

Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Paulina Szulc

Dyscyplina naukowa: Nauki Chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Właściwości i potencjalne zastosowania azobenzokoron:
hydroksyazobenzokorony

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Properties and potential applications of azobenzocrowns:
hydroxyazobenzocrowns

Promotor

podpis

dr hab. inż. Ewa Wagner-Wysiecka, prof. PG

OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Paulina Szulc

Ja, niżej podpisany(a), oświadczam, iż jestem świadomy(a), że zgodnie z przepisem art. 27 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2021 poz. 1062), uczelnia może korzystać z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:
Właściwości i potencjalne zastosowania azobenzokoron: hydroksyazobenzokorony do prowadzenia badań naukowych lub w celach dydaktycznych.¹

Świadomy(a) odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.2021.478 t.j.), a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem dr hab. inż. Ewą Wagner-Wysiecką, prof. PG.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami, zgodnie z przepisem art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

Ja, niżej podpisany(a), wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej.

Gdańsk, dnia

.....
podpis doktoranta

¹ Art. 27. 1. Instytucje oświatowe oraz podmioty, o których mowa w art. 7 ust. 1 pkt 1, 2 i 4–8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, mogą na potrzeby zilustrowania treści przekazywanych w celach dydaktycznych lub w celu prowadzenia działalności naukowej korzystać z rozpowszechnionych utworów w oryginale i w tłumaczeniu oraz zwielokrotnić w tym celu rozpowszechnione drobne utwory lub fragmenty większych utworów.

2. W przypadku publicznego udostępniania utworów w taki sposób, aby każdy mógł mieć do nich dostęp w miejscu i czasie przez siebie wybranym korzystanie, o którym mowa w ust. 1, jest dozwolone wyłącznie dla ograniczonego kręgu osób uczących się, nauczających lub prowadzących badania naukowe, zidentyfikowanych przez podmioty wymienione w ust. 1.

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: mgr inż. Paulina Szulc

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Właściwości i potencjalne zastosowania azobenzokoron: hydroksyazobenzokorony

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Properties and potential applications of azobenzocrowns: hydroxyazobenzocrowns

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Ewa Wagner-Wysiecka, prof. PG

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: chemia supramolekularna, związki makrocykliczne, azobenzokorony, hydroksyazobenzokorony, azoksybenzokorony, czujniki optyczne, fluorescencja, wydajność kwantowa

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: supramolecular chemistry, macrocyclic compound, azobenzocrown, hydroxyazobenzocrown, azoxybenzocrown, optical sensors, fluorescence, quantum yield

Streszczenie rozprawy w języku polskim: W rozprawie doktorskiej przedstawiono właściwości oraz metody syntezy azobenzokoron oraz hydroksyazobenzokoron. Opisano również zastosowanie związków makrocyklicznych jako chromojonoforów w czujnikach optycznych.

W ramach pracy zbadano wpływ pH, rozpuszczalników oraz obecności jonów na równowagę tautomeryczną wybranych hydroksyazobenzokoron. Zbadano również równowagę kompleksowania jonów metali przez te związki oraz sprawdzono ich użyteczność jako materiał sensorowy. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że 19-członowa *para*-hydroksyazobenzokorona z dwoma podstawnikami fenyłowymi kompleksuje m.in. jony glinu. Badania nad optodami na bazie porowatego szkła modyfikowanego polistyrenem z zastosowaniem tego związku jako chromojonoforu potwierdziły ich czułość na obecność tych jonów w roztworze wodnym.

Po raz pierwszy scharakteryzowano także właściwości fluorescencyjne *para*-hydroksyazobenzokoron. Wyznaczono wartości wydajności kwantowych oraz wartości stałej Sterna-Volmera dla szeregu tych związków oraz określono zależność między strukturą a właściwościami fluorescencyjnymi.

Opisano również nową metodę otrzymywania azobenzokoron z wykorzystaniem tlenu manganu(IV) jako utleniacza. Określono najbardziej optymalne warunki tego typu reakcji i otrzymano na tej drodze nowy związek: 19-członową azobenzokoronę z dwoma podstawnikami *tert*-oktyłowymi.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: The doctoral dissertation presents the properties and synthesis of azobenzocrowns and hydroxyazobenzocrowns. Properties and potential application of macrocyclic compound as chromoionophore in optical sensor was described.

As part of the work the influence of pH, solvents and the presence of ions on the tautomeric equilibrium of hydroxyazobenzocrown was study. The equilibrium of metal ion complexation by this compound was also investigated and their usefulness as a sensor material was verified. The conducted research allowed to conclude that the 19-membered *para*-hydroxyazobenzocrown with two phenyl substituents forms complexes with aluminium ions. Studies on optodes based on porous glass modified with polystyrene, using this compound as a chromoionophore, confirmed their sensitivity to the presence of these ions in aqueous solution.

The fluorescence properties of *para*-hydroxyazobenzocrowns were also characterised for the first time. Quantum yields and Stern-Volmer constant values were determined for a series of these compounds and the relationship between structure and fluorescence properties was determined.

A new method for obtaining of azobenzocrowns using manganese(IV) oxide as an oxidant is also described. The optimal conditions for this type of reaction were determined and a new compound was obtained by this route: 19-membered azobenzocrown with two *tert*-octyl substituents.

Składam serdeczne podziękowania:

Pani dr hab. inż. Ewie Wagner-Wysieckiej, prof. PG
za cenne uwagi przekazywane w dużym spokoju,
za ogromne wsparcie podczas pisania tej pracy,
anielską cierpliwość oraz
możliwość rozwoju na wielu płaszczyznach

Pani Prof. Dr hab. inż. Elżbiecie Luboch
za nieocenioną pomoc, cenne wskazówki
oraz liczne, owocne dyskusje.

Wszystkim współpracownikom z Katedry
Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych
za życzliwość, wspaniałą atmosferę oraz okazywaną pomoc.

Mojej Rodzinie i przyjaciołom,
za wsparcie i wiarę we mnie.

Moim rodzicom,
za wspieranie mnie w trudnych momentach,
za wiarę we mnie oraz ciągłą motywację.
Bez Was nie byłoby to możliwe.

Spis treści

Wykaz skrótów.....	8
1. Wprowadzenie	9
2. Część teoretyczna	11
2.1. Azobenzokorony	11
2.1.1. Otrzymywanie azobenzokoron	12
2.1.2. Właściwości azobenzokoron	15
2.2. Hydroksyazobenzokorony.....	23
2.2.1. Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron	23
2.2.2. Właściwości hydroksyazobenzokoron.....	34
2.3. Czujniki optyczne.....	45
2.3.1. Budowa i działanie czujników optycznych.....	45
2.3.2. Przykłady czujników optycznych i ich zastosowania.....	47
2.3.3. Metody detekcji	55
3. Cel badań	61
4. Część doświadczalna.....	65
4.1. Aparatura i odczynniki.....	65
4.2. Metodyka badań	66
4.2.1. Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów	66
4.2.2. Wyznaczanie wydajności kwantowej hydroksyazobenzokoron.....	68
4.2.3. Wyznaczanie momentów dipolowych hydroksyazobenzokoron.....	69
4.2.4. Badania kolorymetryczne optod	70
4.3. Badanie równowagi tautomerycznej hydroksyazobenzokoron	71
4.4. Badanie właściwości kwasowo-zasadowych hydroksyazobenzokoron.....	77
4.5. Badanie zdolności kompleksowania jonów metali przez hydroksyazobenzokorony	85
4.5.1. Spektroskopia UV-Vis	85
4.5.2. Spektroskopia emisyjna	102
4.5.3. Spektroskopia NMR	107
4.6. Badanie wydajności kwantowej hydroksyazobenzokoron	112
4.7. Momenty dipolowe hydroksyazobenzokoron	117

4.8. Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych	118
5. Część syntetyczna – synteza azobenzokoron.....	126
5.1. Badania wstępne	126
5.2. Otrzymywanie 13-członowej azobenzokorony 13-Azo	128
5.3. Otrzymywanie 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami tert-oktylowymi ...	131
6. Wnioski.....	133
7. Podsumowanie	139
Dokumentacja własnych prac badawczych.....	140
Bibliografia.....	142
Spis rysunków.....	147
Spis tabel.....	158
Wzory chemiczne omawianych związków makrocyclicznych	159

WYKAZ SKRÓTÓW

λ	– długość fali [nm]
K	– stała trwałości kompleksu
Azo	– azobenzokorona
Azo-O	– azoksybenzokorona
Ch-h	– forma chinono-hydrazonowa
Az	– forma azofenolowa
ISE	– elektroda jonoselektywna
A	– absorbancja
c_A	– stężenie liganda
c_B	– stężenie soli metalu
ϵ	– molowy współczynnik absorpcji
a	– nachylenie prostej
b	– punkt przecięcia prostej z osią rzędnych
F_{int}	– intensywność fluorescencji
K _{sv}	– stała Sterna-Volmera
Q	– stężenie wygaszacza
Φ	– wydajność kwantowa
NMR	– magnetyczny rezonans jądrowy
TLC	– chromatografia cienkowarstwowa
FTIR	– spektroskopia fourierowska w podczerwieni
NPOE	– eter <i>orto</i> -nitrofenylowo-oktylowy
THF	– tetrahydrofuran
DMF	– dimetyloformamid
ACN	– acetonitryl
DMSO	– dimetylosulfotlenek
TBAOH	– wodorotlenek <i>tetra-n</i> -butyloamoniowy
TosOH	– kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy
MeOH	– metanol
DCM	– dichlorometan

1. WPROWADZENIE

Chemia supramolekularna to obecnie jedna z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin chemii. Została zdefiniowana przez Jean-Marie Lehna jako „chemistry beyond the molecule”, czyli w tłumaczeniu, jako „chemia ponad cząsteczką”. Według Lehna chemia supramolekularna „ma na celu projektowanie i wdrażanie funkcjonalnych układów chemicznych opartych na składnikach molekularnych utrzymywanych razem przez niekowalencyjne siły międzycząsteczkowe” [1]. Można zatem stwierdzić, że dziedzina ta dotyczy wszelkich interakcji między atomami lub cząsteczkami, innych niż wiązania kowalencyjne. Wśród niekowalencyjnych oddziaływań, stanowiących podstawę tworzenia układów typu gość-gospodarz, można wyróżnić m.in. oddziaływania: wodorowe, typu dipol-dipol i jon-dipol [1,2,3]. Rozwój chemii supramolekularnej spowodował konieczność aktualizacji definicji tej dziedziny jako „badanie oraz możliwość sterowania informacją molekularną” [4]. Informacja ta działa w procesach rozpoznawania molekularnego i jest przechowywana na poziomie molekularnym w strukturze cząsteczek, które tworzą układy supramolekularne.

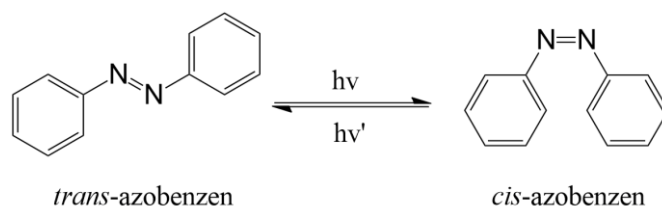
Za początek chemii supramolekularnej można uznać rok 1967, kiedy to Charles Pedersen odkrył etery koronowe, mogące tworzyć kompleksy z kationami metali I i II grupy układu okresowego. Badania nad tymi związkami kontynuował Donald Cram, który zdefiniował pojęcia takie jak: gospodarz (cząsteczka organiczna lub jon, który posiada miejsce wiążące), gość (dowolna cząsteczka lub jon, która łączy się z miejscem wiążącym gospodarza), kompleks (struktura składająca się z dwóch lub więcej cząsteczek lub jonów połączonych za pomocą sił elektrostatycznych innych niż wiązania kowalencyjne lub jonowe) [5]. Charles Pedersen, razem z Donaldem Cramem oraz Jean-Marie Lehnem otrzymali w 1987 roku Nagrodę Nobla za „wkład w rozwój i badanie cząsteczek, które dzięki swej strukturze oddziałują w sposób wysoce selektywny z innymi cząsteczkami” [6]. Chemia supramolekularna jest interdyscyplinarną dziedziną nauki. Badane związki makrocycliczne są głównie związkami organicznymi, a więc mamy do czynienia z chemią organiczną. Chemia fizyczna i analityczna umożliwia badanie właściwości tych związków, a inżynieria materiałowa zajmuje się poszukiwaniem dla nich potencjalnych zastosowań [1,3,7].

Wśród międzycząsteczkowych połączeń, intensywnie badanych w ostatnich latach, można wyróżnić kompleksy typu gość-gospodarz. Kompleksy te, dzięki posiadanym właściwościom, mają zastosowania m.in. w chemii, biologii oraz medycynie. Badania nad rozpoznaniem mechanizmu tworzenia tego typu kompleksów oraz nad ich budową umożliwiły syntezę związków, które mają właściwości zbliżone do enzymów. Odkrycie mechanizmów oraz naśladowanie procesów, które zachodzą w organizmach żywych doprowadziły do powstania chemii supramolekularnej i stanowią o ciągłym jej rozwoju [3,4].

W kompleksach typu gość-gospodarz, gospodarzem jest zwykle duża cząsteczka, mająca w budowie lukę molekularną, mogącą pomieścić gościa – który może być kationem, anionem lub złożoną cząsteczką [3,4]. Badanie oddziaływań takich cząsteczek z jonami metali ma ogromne znaczenie w chemii analitycznej, zajmującej się m.in. szybką analizą jakościową. W analizie tej stosowane są m.in. chromojonofory czy fluorojonofory. Cząsteczki te zawierają w swojej budowie

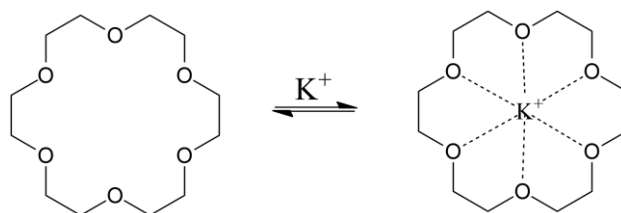
część jonoforową, która jest odpowiedzialna za kompleksowanie jonów oraz część chromoforową, która generuje sygnał optyczny (np. zmiana barwy) [8,9]. lub fluoroforową, odpowiedzialną za fluorescencję cząsteczki [10].

Jednym z chromoforów najczęściej wyprowadzanych do układów supramolekularnych jest fragment azobenzenu. Składa się on z grupy azowej łączącej dwa pierścienie fenyłowe (rys. 1.1.). Związek ten może występować w postaci izomeru *cis* oraz bardziej stabilnego izomeru *trans*. Przejście z jednego izomeru do drugiego może nastąpić, np. pod wpływem światła o określonej długości fali [11-14]. Ze względu na możliwość kontrolowania izomeryzacji *cis-trans* oraz właściwości foto- i elektroaktywne, pochodne azobenzenu mają również szczególne znaczenie w rozwoju m.in. nanomateriałów, fotoprzełączników czy pojemników molekularnych [15-18].



Rys. 1.1. Izomery geometryczne azobenzenu [14]

Jednymi z najlepiej poznanych, a jednocześnie najprostszych makrocyklicznych jonoforów są etery koronowe. To właśnie ich otrzymanie określane jest jako początek chemii supramolekularnej. Ze względu na często dość skomplikowaną strukturę tych związków zdecydowano, że nomenklatura tych cząsteczek będzie następująca: m-korona-n, gdzie m - to suma atomów, a n - to liczba heteroatomów w pierścieniu, np. tlenu [1,19,20]. Etery koronowe są ligandami dla szeregu kationów m.in. metali I i II grupy, tworząc kompleksy typu gość-gospodarz. Układy te powstają przy udziale słabych oddziaływań jon-dipol. Etery koronowe mogą wykazywać wysoką selektywność względem konkretnego kationu, dla przykładu, 18-korona-6 charakteryzuje się wysokim powinowactwem do kationów potasu (rys. 1.2.), a 15-korona-5 do kationów sodu [21].



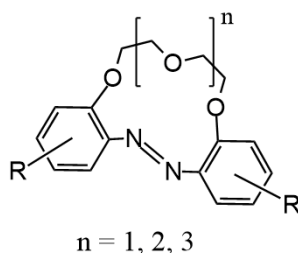
Rys. 1.2. Kompleksowanie kationu potasu przez 18-koronę-6 [21]

W zespole Biernata z Politechniki Gdańskiej otrzymany został szereg związków makrocyklicznych, zawierających w swojej budowie, oprócz fragmentu oligoeterowego, również fragment azobenzenu. Są to tzw. azobenzokorony oraz ich pochodne, np. hydroksyazobenzokorony [m.in. 22-28]. Azobenzokorony były również otrzymane i zbadane, nieco wcześniej, w zespole japońskich naukowców [29,30]. Badania nad tymi związkami makrocyklicznymi dotyczą m.in. ich zastosowania w elektrodach jonoselektywnych, tworzonych przez nie kompleksów z jonami metali oraz określenia ich potencjalnego zastosowania jako chromojonofory w czujnikach optycznych.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Azobenzokorony

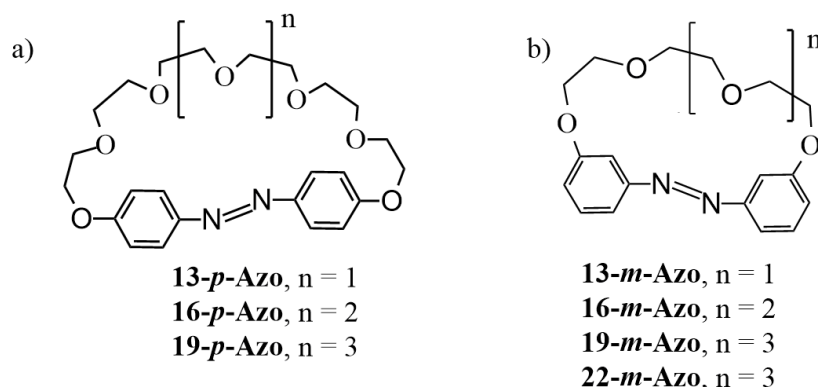
Azobenzokorony, o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku 2.1. to pochodne azobenzenu połączone łańcuchem oligoeterowym najczęściej w pozycjach 2,2' (*orto*-azobenzokorony, dalej nazywane azobenzokoronami), otrzymane po raz pierwszy w zespole Shigi, Takagi i Ueno w 1980 roku [29]. Cząsteczki te posiadają właściwości charakterystyczne zarówno dla azobenzenu i jego pochodnych, jak i eterów koronowych.



Rys. 2.1. Ogólny wzór ogólny azobenzokoron (tu: izomer *trans*)

Fragment azobenzenu, a dokładniej grupa azowa pełni rolę chromofora. Nadaje cząsteczce barwę poprzez absorbowanie światła widzialnego. Wiązanie podwójne -N=N- w grupie azowej łączącej pierścienie benzenowe powoduje również, że cząsteczka może występować w formie dwóch izomerów: *trans* oraz *cis*. Łańcuch oligoeterowy, czyli fragment eteru koronowego, wraz z grupą azową, jest odpowiedzialny za kompleksowanie jonów metali przy pomocy słabych oddziaływań jon-dipol. Tworzenie kompleksów może powodować zmianę barwy cząsteczki. Dzięki tym właściwościom azobenzokorony są chromojonoforami.

Oprócz azobenzokoron, w których łańcuch oligoeterowy jest połączony z fragmentem azobenzenu w pozycjach 2,2' [29,30], otrzymane zostały również cząsteczki połączone w pozycjach 4,4' (*para*-azobenzokorony) [31] oraz 3,3' (*meta*-azobenzokorony) [32], przedstawione na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Azobenzokorony, w których łańcuch oligoeterowy jest połączony z azobenzenem w pozycjach: a) 4,4' [31], b) 3,3' [32]



Azobenzokorony

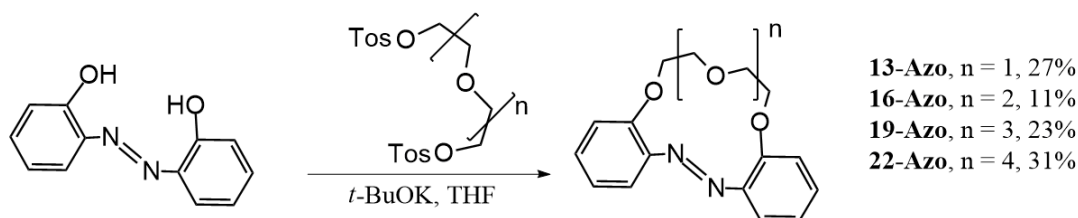
Otrzymywanie azobenzokoron

2.1.1. Otrzymywanie azobenzokoron

Azobenzokorony zostały po raz pierwszy otrzymane przez zespół japońskich naukowców (Shigę, Nakamurę oraz Ueno) w 1980 roku. Kilka lat później te same związki zostały otrzymane, inną metodą, przez zespół Biernata z Politechniki Gdańskiej. Poniżej przedstawione zostały metody otrzymywania azobenzokoron.

- Metoda syntezy *orto*-azobenzokoron, typu Williamsona, opracowana w zespole Shigi, Takagi, Nakamura i Ueno [29,30]

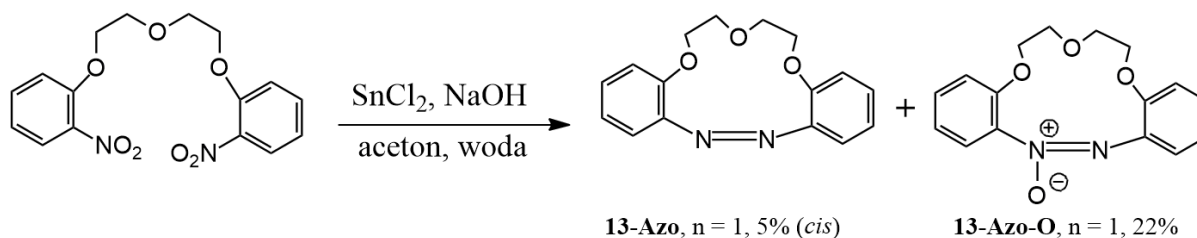
Japoński zespół opracował metodę syntezy wykorzystującą reakcję Williamsona, w której 2,2'-dihydroksyazobenzen poddawany jest alkiłowaniu ditosyloksyeterami lub dichloroeterami w obecności silnej zasady (rys. 2.3.). Jako rozpuszczalnik zastosowano THF, a zasadą najczęściej był *tert*-butanolan potasu. Tą metodą otrzymano niepodstawione 13-, 16-, 19- oraz 22-członowe azobenzokorony. Wydajność reakcji wynosiła od 11% do 31%.



Rys. 2.3. Metoda syntezy azobenzokoron opracowana przez japoński zespół [29,30]

- Metoda syntezy *orto*-azobenzokoron, redukcyjna makrocyklizacja, opracowana w zespole Biernata [22-25,33,34]

Na początku lat 90. Zespół Biernata, na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, opracował redukcyjną metodę syntezy azoksybenzokoron, której dodatkowym produktem były również azobenzokorony (rys. 2.4.). W metodzie tej substratem był dinitropodand a jako czynnik redukujący wykorzystano cyniny. Z ich udziałem bis(2-nitrofenoksy)-oligo(oksaalkany) były redukowane do azobenzokoron. Jako rozpuszczalnik w reakcji stosowano mieszaninę acetonu z wodą. Wydajność z jaką otrzymano azobenzokoronę **13-Azo** była niewielka (ok. 5%), dlatego prowadzono dalsze badania w zespole mające na celu opracowanie optymalnej metody syntezy tych związków [22,22a].

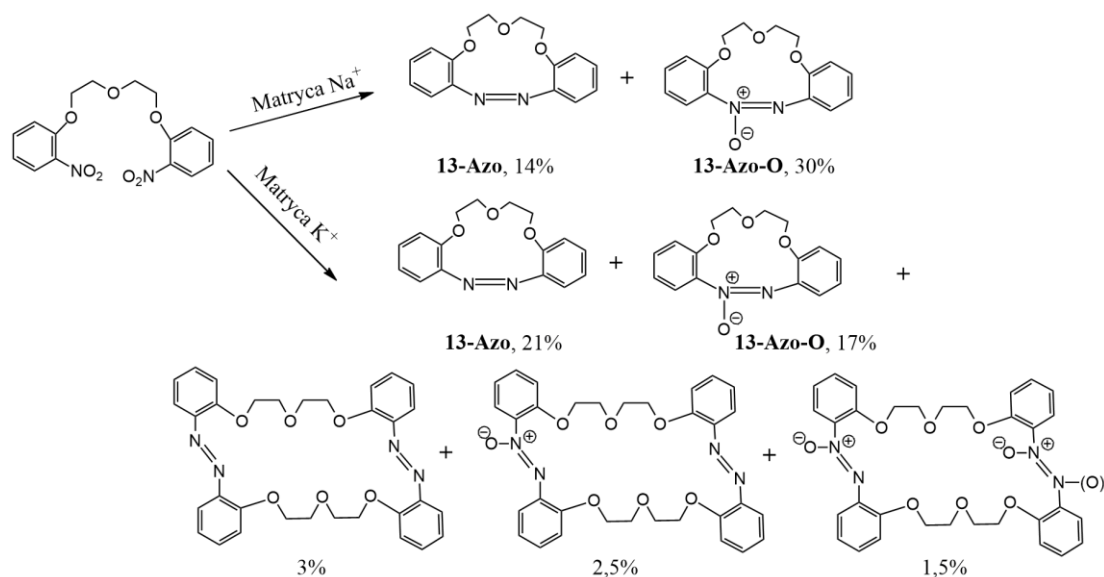


Rys. 2.4. Metoda syntezy azoksybenzokoron oraz azobenzokoron opracowana w zespole Biernata [22,22a]

Azobenzokorony

Otrzymywanie azobenzokoron

Największym problemem w przypadku tej metody była izolacja pożądanego produktu ze złożonej mieszaniny poreakcyjnej. Zauważono jednak, że na wydajność powstania danego produktu wpływa obecny w mieszaninie reakcyjnej kation metalu pochodzący od wodorotlenku. Jest to tzw. efekt matrycowy, gdzie na przebieg reakcji wpływa użyty kation metalu. Np. w reakcji redukcji dinitropodandu zmiana wodorotlenku sodu na wodorotlenek potasu powoduje zwiększenie udziału azobenzokorony **13-Azo** w stosunku do azoksybenzokorony **13-Azo-O**, ale także przyczynia się do powstania dimerycznych produktów ubocznych, np. makrocykli o 26-członowym pierścieniu (rys. 2.5.) [35,36]. Wykorzystanie tzw. efektu matrycowego przyczyniło się do wzrostu wydajności syntezy związku **13-Azo** z 5% do 21%.



Rys. 2.5. Wpływ rodzaju kationu na wydajność produktów otrzymanych metodą redukcji dinitropodandów [35,36]

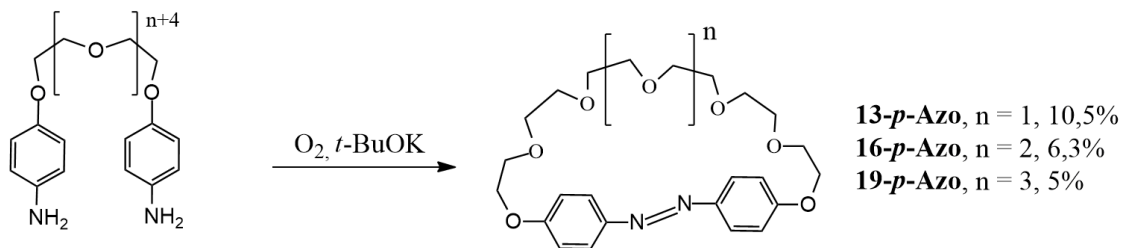
Metodą redukcijną z wykorzystaniem dinitropodandów otrzymano szereg azobenzokoron o różnej wielkości pierścienia, głównie 13-, 16- oraz 19-członowe makrocykle, różniących się podstawnikami oraz miejscem ich podstawienia w pierścieniach benzenowych [22-25,33-36].

- Utleniająca metoda syntezy *para*-azobenzokoron opracowana przez zespół Shinkai [31]

Zespół Shinkai opracował utleniającą metodę otrzymywania azobenzokoron (rys. 2.6.) [31]. W celu otrzymania związków makrocyklicznych diaminopodandy utleniane były w strumieniu tlenu w obecności *tert*-butanolanu potasu w DMSO. Produktami reakcji były azobenzokorony, w których azobenzen połączony jest łańcuchem oligoeterowym w pozycjach 4,4'. Wydajność reakcji wynosiła 5-10%, w zależności od wielkości makropierścienia. W przeciwieństwie do poprzednio opisanych metod, gdzie produktami były *orto*-azobenzokorony, w tej metodzie otrzymane zostały niepodstawione *para*-azobenzokorony, zawierające w łańcuchu oligoeterowym 7, 8 lub 9 atomów tlenu.

Azobenzokorony

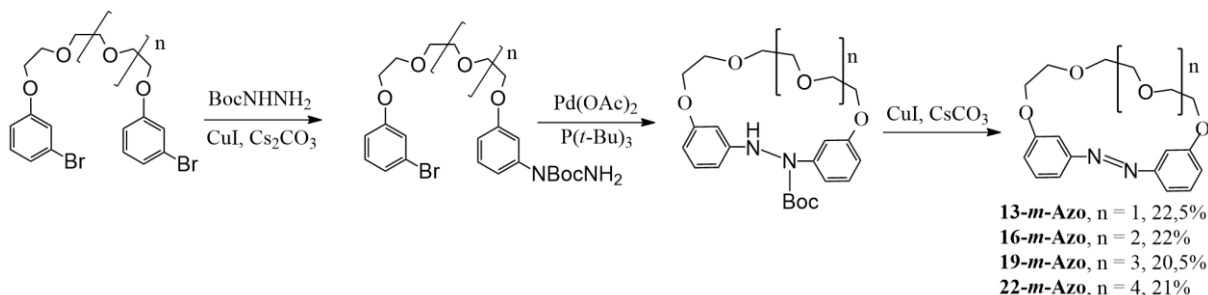
Otrzymywanie azobenzokoron



Rys. 2.6. Metoda syntezy azobenzokoron opracowana przez zespół Shinkai [31]

- Metoda syntezy *meta*-azobenzokoron opracowana przez Kima i innych [32]

Kim i inni opracowali metodę syntezy azobenzokoron wychodząc z bis(*m*-bromofenylo)eteru (rys. 2.7.) [32]. Substrat ten sprzęgano z podstawioną hydrazyną w obecności jodku miedzi(I) jako katalizatora. Jako rozpuszczalnik użyto DMF. Otrzymany produkt poddano wewnątrzcząsteczkowym reakcjom sprzęgania, katalizowanym przez pallad, w warunkach dużego rozcieńczenia w toluenie. Otrzymane hydrazydy utleniają za pomocą jodku miedzi(I) i otrzymano azobenzokorony, w których łańcuch oligoeterowy łączył pierścienie benzenowe w pozycjach 3,3'. Otrzymano makrocykle o różnej wielkości makropierścienia z wydajnościami wynoszącymi 21-22%.

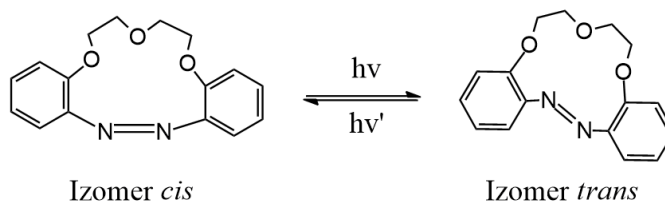


Rys. 2.7. Metoda syntezy azobenzokoron opracowana przez Kima i innych [32]

Wymienione wyżej metody służą do otrzymania różnego rodzaju azobenzokoron, w których łańcuch oligoeterowy jest połączony z fragmentem azobenzenu w pozycjach 2,2', 3,3' lub 4,4'. Jedyne w przypadku *ortho*-azobenzokoron syntezą zajęły się, niemal równocześnie, dwa zespoły, opracowując zupełnie różne metody. Początkowe wydajności otrzymane przez zespół Shigi były wyższe niż te w zespole Biernata, jednak Japończycy nie izolowali izomerów *cis* i *trans* azobenzokoron, otrzymując ich mieszaninę. Zespół ten otrzymał również jedynie niepodstawione azobenzokorony. Zespół Biernata początkowo otrzymywał azobenzokorony z niewielką wydajnością (ok. 7%), jednak w wyniku dalszych badań nad azobenzokoronami uzyskiwane były wydajności rzędu 30%. Ważne jest również, że izolowano zarówno izomery *cis* jak i izomery *trans*, co ze względu na ich różne właściwości jest niezwykle ważne. W zespole Biernata, poza niepodstawionymi azobenzokoronami, otrzymano również szereg podstawionych związków, m.in. z podstawnikami *tert*-butylowymi oraz *tert*-oktylowymi w pierścieniach benzenowych.

2.1.2. Właściwości azobenzokoron

Jak wspomniano wcześniej, azobenzokorony, dzięki obecności grupy azowej, mogą występować w postaci dwóch izomerów: *cis* oraz *trans* (rys.2.8.) [23,24,35-38]. Przejście z jednego do drugiego izomeru jest odwracalne i, podobnie jak dla azobenzenu, zachodzi pod wpływem naświetlania światłem o różnej długości fali w zależności od pochodnej. Izomer *cis* jest bardziej stabilny w świetle UV, zaś izomer *trans* w świetle widzialnym. Stwierdzono, że im mniejszy makropierścień azobenzokorony, tym większa stabilność izomeru *cis*. W przypadku większego makropierścienia dominujący jest izomer *trans*, a izomer *cis*, po pewnym czasie, samorzutnie przechodzi w formę *trans*. Izomeryzacja ta jest odwracalna i może być wykorzystywana do konstrukcji przełączników molekularnych, czujników optycznych oraz molekularnych pamięci optycznych [15-18].



Rys. 2.8. Izomery *cis* i *trans* 13-członowej azobenzokorony: **13-Azo**

Tahara i inni [39] przeprowadzili eksperyment, w którym naświetlali 16- oraz 19-członową azobenzokoronę naprzemiennie światłem UV oraz światłem widzialnym. Stwierdzili, że izomeryzacja ta jest odwracalna, a nawet 10-krotne powtarzanie procesu nie powoduje degradacji związku. Proces izomeryzacji był prowadzony i kontrolowany przez kilkadziesiąt minut i już po ok. 20 minutach otrzymywano „czysty” izomer. Izomeryzację przeprowadzano również w obecności jonów magnezu, wapnia, strontu oraz baru. Zauważono, że obecność kationu przyspiesza izomeryzację z *cis* do *trans* aż dwukrotnie. Jest to spowodowane tym, że azobenzokorony w formie *cis* tworzą dużo słabsze kompleksy niż w formie *trans*. Jony metalu zachowują się więc jak katalizatory izomeryzacji *cis*→*trans*.

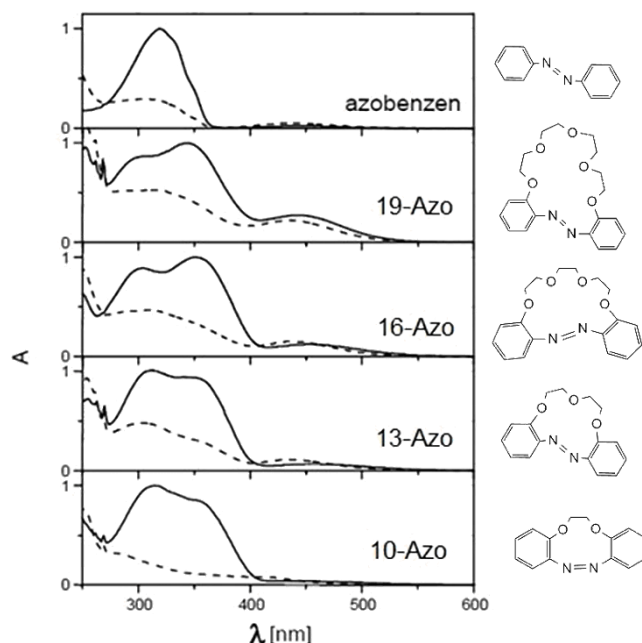
Izolacja obu izomerów azobenzokoron jest możliwa m.in. dzięki różnej temperaturze topnienia oraz rozpuszczalności. Izomery *cis* mają wyższe temperatury topnienia niż izomery *trans*, charakteryzując się jednocześnie mniejszą rozpuszczalnością. Rozpuszczenie izomeru *trans* w różnych rozpuszczalnikach najczęściej powoduje krystalizację izomeru *cis* [35]. Izolacja poszczególnych izomerów jest również możliwa dzięki różnicy w sile kompleksowania kationów metali. Trwałe kompleksy z jonami metali tworzy izomer *trans*, zaś dla izomeru *cis* zaobserwowano tworzenie się słabych kompleksów. Zastosowanie żeli krzemionkowych impregnowanych solami, np. sodu, umożliwia chromatograficzne rozdzielenie związków: azoksybenzokoron oraz izomerów *cis* i *trans* azobenzokoron [40]. Wykorzystując kolumnę do HPLC wypełnioną takim żelem krzemionkowym, wraz ze wzrastającą polarnością eluentów wymywano kolejno: azoksykoronę, *cis*-azobenzokoronę oraz *trans*-azobenzokoronę. Oznacza to, że polarność tych związków rośnie w kolejności azoksybenzokorona, *cis*-azobenzokorona i *trans*-azobenzokorona [40].

Czyste izomery *cis* i *trans* azobenzokoron można odróżnić m.in. na podstawie widm absorpcyjnych lub ^1H NMR. Na rysunku 2.9. przedstawione zostały widma absorpcyjne izomerów *cis*

Azobenzokorony

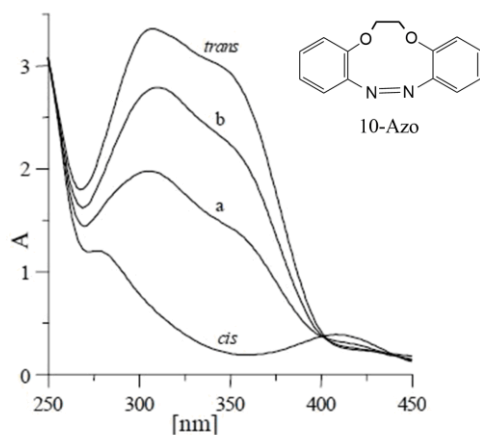
Właściwości azobenzokoron

i *trans* azobenzokoron o różnej wielkości makropierścienia oraz, dla porównania, azobenzenu. Widma azobenzokoron o różnej wielkości makropierścienia są podobne, jednak w przeciwieństwie do azobenzenu, można zaobserwować dwa wyraźne pasma w zakresie 300-400 nm. Widmo izomeru *trans* charakteryzuje się wyższymi wartościami molowych współczynników absorpcji oraz maksimum absorpcji przy wyższych długościach fali niż widmo izomeru *cis*. [35,41].



Rys. 2.9. Widma absorpcyjne azobenzenu oraz azobenzokoron o różnej wielkości makropierścienia, — izomer *trans*, - - - izomer *cis* [35,41]

Na rysunku 2.10. przedstawione zostało widmo absorpcyjne izomerów *cis* i *trans* oraz ich mieszanin dla 10-członowej azobenzokorony: **10-Azo** [37]. Izomer *cis* ma przesunięte hipsokromowo maksimum absorpcji w stosunku do izomeru *trans*. Dany izomer można zidentyfikować na podstawie maksimum absorpcji. Dla izomeru *cis* maksimum absorpcji znajduje się przy ok. 270 nm a dla izomeru *trans* – ok. 320 nm.

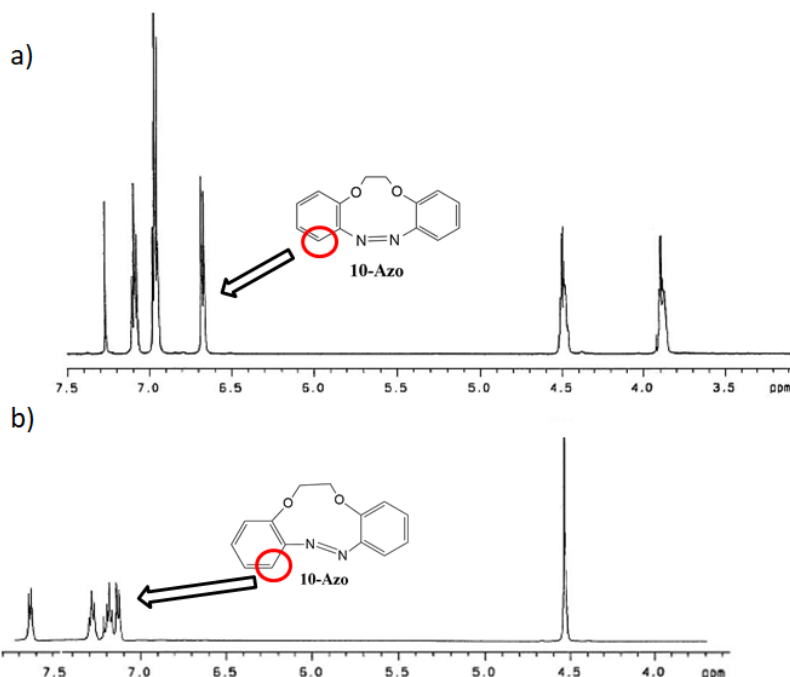


Rys. 2.10. Widma absorpcyjne izomerów *cis* i *trans*, oraz ich mieszanin 10-członowej azobenzokorony: **10-Azo**; a – mieszanina 70% *cis*, 30% *trans*, b – mieszanina 30% *cis*, 70% *trans* [37]

Azobenzokorony

Właściwości azobenzokoron

Na podstawie widm absorpcyjnych problematyczne może być wyznaczenie procentowego udziału izomerów w przypadku ich mieszaniny. Można zauważyć, że im wyższa absorbancja oraz im większe przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji, tym większy udział izomeru *trans*, jednak udział procentowy izomerów jest niemożliwy do wyznaczenia na podstawie tylko tych widm. W takim przypadku pomocne są widma ^1H NMR. Identyfikację izomerów można przeprowadzić na podstawie przesunięć chemicznych m.in. sygnałów protonów aromatycznych w pozycji *orto* do grupy azowej. Dla izomeru *cis* wartość ta wynosi 6,67 ppm, zaś dla izomeru *trans* 7,72 ppm (rys. 2.11.) [37]. Można zatem stwierdzić, że wartości te są zdecydowanie wyższe dla izomeru *trans*.

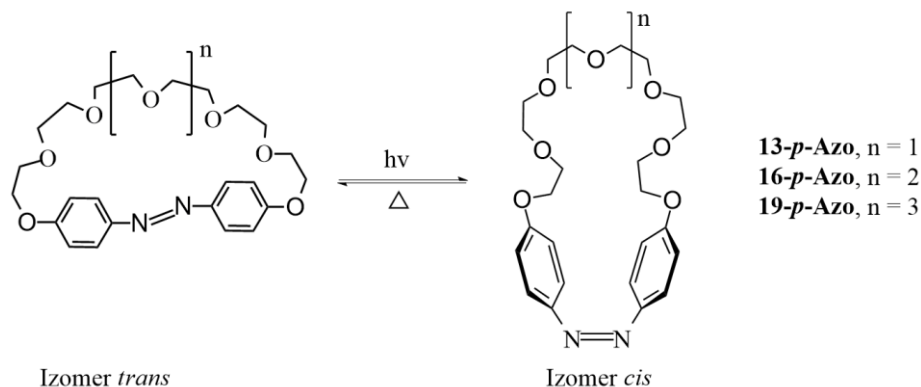


Rys. 2.11. Widma ^1H NMR 10-członowej azobenzokorony **10-Azo** a) izomer *cis*, b) izomer *trans* [37]

Para-azobenzokorony otrzymane przez zespół Shinkai [31] również występują w postaci dwóch izomerów (rys. 2.12.): *cis* i *trans*. W przypadku tych związków to izomer *cis* kompleksuje kationy metali, natomiast dla izomeru *trans* nie zostało to zaobserwowane. Spowodowane to jest kształtem luki molekularnej. Izomer *trans* posiada znacznie mniejszą i wydłużoną lukę w porównaniu do izomeru *cis*, tworzącą lukę podobną do prostych eterów koronowych. Z tego względu izomer *trans* nie posiada zdolności kompleksowania jonów metali, a *para*-azobenzokorony nazywane są związkami „all or nothing” – „wszystko albo nic”. Dla *para*-azobenzokoron, tak jak w przypadku *orto*-azobenzokoron, izomeryzacja jest procesem odwracalnym. Izomer *trans* przechodzi w formę *cis* pod wpływem promieniowania UV już w ciągu 30 sekund. Termiczna izomeryzacja formy *cis* w formę *trans* zachodzi w ciemności, w temperaturze 30°C, jednak ta zmiana zachodzi dłużej, bo wymaga ok. 1 dnia. Formę *trans* można również uzyskać naświetlając izomer *cis* lampą wolframową o długości fali ok. 460 nm. Taka przemiana zachodzi znacznie szybciej, bo już w ciągu 2 minut [31].

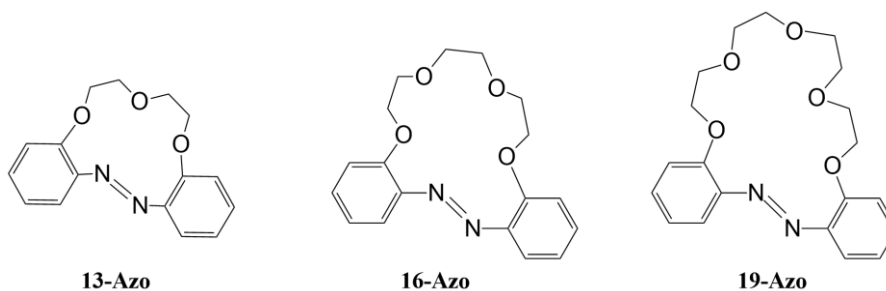
Azobenzokorony

Właściwości azobenzokoron



Rys. 2.12. Izomeryzacja *para*-azobenzokoron [31]

Jedną z najważniejszych właściwości azobenzokoron jest zdolność kompleksowania kationów metali I i II grupy układu okresowego. Selektywność kompleksowania zależy od wielkości makropierścienia (długości łańcucha oligoeterowego), rodzaju i liczby podstawników oraz miejsca ich podstawienia w pierścieniach benzenowych. Zbadano zdolność tworzenia kompleksów z jonami metali I i II grupy przez azobenzokorony: **13-Azo**, **16-Azo** oraz **19-Azo** (rys. 2.13) [13,30,39].



Rys. 2.13. Azobenzokorony: **13-Azo**, **16-Azo** oraz **19-Azo** w formie *trans*

13-członowa azobenzokorona **13-Azo** w acetonitrylu kompleksuje jony litu, jednak nie zaobserwowano tworzenia kompleksów z innymi jonami metali I i II grupy układu okresowego. 16- oraz 19-członowa azobenzokorona, charakteryzują się większą luką molekularną, dzięki czemu tworzą kompleksy nie tylko z jonami litu, ale również z innymi kationami metali I i II grupy układu okresowego, jak jony sodu, potasu, magnezu, wapnia, strontu oraz baru. Stałe trwałości kompleksów ($\log K$) azobenzokoron z jonami metali zostały przedstawione w tabeli 2.1. W przypadku *orto*-azobenzokoron to izomer *trans* kompleksuje kationy metali [14,30,39], czyli inaczej niż w przypadku *para*-azobenzokoron, które tworzą kompleksy w formie *cis* [31]. Na podstawie danych zawartych w tabeli stwierdzono, że w przypadku kompleksów z jonami metali I grupy im większy makropierścień azobenzokoron, tym niższa wartość stałej trwałości kompleksu. Wyjątek stanowią wartości dla kompleksu z jonami potasu. Wyższe wartości stałych trwałości kompleksu oznaczają większe powinowactwo względem danego jonu, co jest związane m.in. z komplementarnością rozmiaru luki molekularnej związku makrocyclicznego oraz rozmiaru jonu. Oznacza to, że wraz ze wzrostem makropierścienia, zmniejsza się powinowactwo względem jonu litu. W przypadku kompleksów z jonami metali II grupy układu okresowego im większy makropierścień, tym wyższe wartości stałej trwałości kompleksu. Wyjątkiem są wartości wyznaczone dla kompleksów z jonem magnezu.

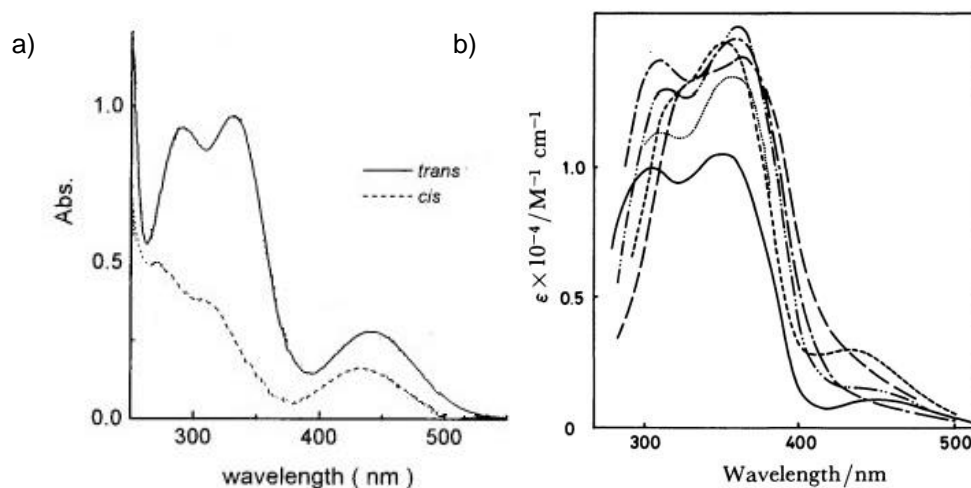
Azobenzokorony

Właściwości azobenzokoron

Tabela 2.1. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) azobenzokoron: **13-Azo**, **16-Azo** oraz **19-Azo** z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu [14,30,39]

Związek	logK w acetonitrylu						
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
13-Azo	4,10	-	-	-	-	-	-
16-Azo	4,00	3,69	3,15	5,00	5,15	4,91	4,61
19-Azo	3,41	3,43	3,37	<3,00	6,90	7,13	6,67

Na rysunku 2.14. przedstawione zostały widma absorpcyjne 16-członowej azobenzokorony **16-Azo** zarejestrowane dla wolnego liganda oraz widma w obecności soli litowców i berylowców w acetonitrylu [30,39]. Na podstawie widm izomerów *cis* i *trans* na rysunku 2.14a można stwierdzić, że widmo wolnego liganda widoczne na rysunku 2.14.b odpowiada izomerowi *trans*. Tahara i inni zbadali tworzenie kompleksów z jonami metali I i II grupy układu okresowego przez oba izomery. W przypadku izomeru *trans* obecność soli metali powoduje wzrost absorpcji oraz niewielkie bathochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. Dla izomeru *cis* obecność jonów metali II grupy spowodowała niewielkie zmiany w widmie absorpcyjnym, co może świadczyć o słabej zdolności do tworzenia kompleksów przez ten izomer.



Rys. 2.14. Widmo absorpcyjne a) poszczególnych izomerów 16-członowej azobenzokorony: **16-Azo**, b) — 16-członowej azobenzokorony ($c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) oraz jej kompleksów z chloranami(VII) ($c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$): --- litu, -••- sodu, ••• potasu, -- wapnia, -•- baru w acetonitrylu [30,39]

Shiga i inni stwierdzili [30], że kompleksowanie jonów metali zachodzi jedynie przy udziale atomów tlenu w łańcuchu polieterowym. Sądzono początkowo, że wolne pary elektronowe atomu azotu w grupie azowej są skierowane na zewnątrz makrocyklu i nie mogą uczestniczyć w tworzeniu kompleksów. Uznali oni, że grupa azowa nie wpływa korzystnie na stabilizację kompleksu i dlatego stałe trwałości kompleksów azobenzokoron z kationami metali są niższe niż te dla eterów koronowych. W tabeli 2.2. przedstawiono porównanie wartości stałych trwałości kompleksów 16-członowej azobenzokorony (**16-Azo**) oraz 18-korony-6 z kationami metali I grupy [30,42]. Niższe wartości stałych trwałości kompleksów mogą świadczyć o niższym powinowactwie **16-Azo** do tworzenia kompleksów z badanymi jonami w porównaniu do **18-korony-6**.

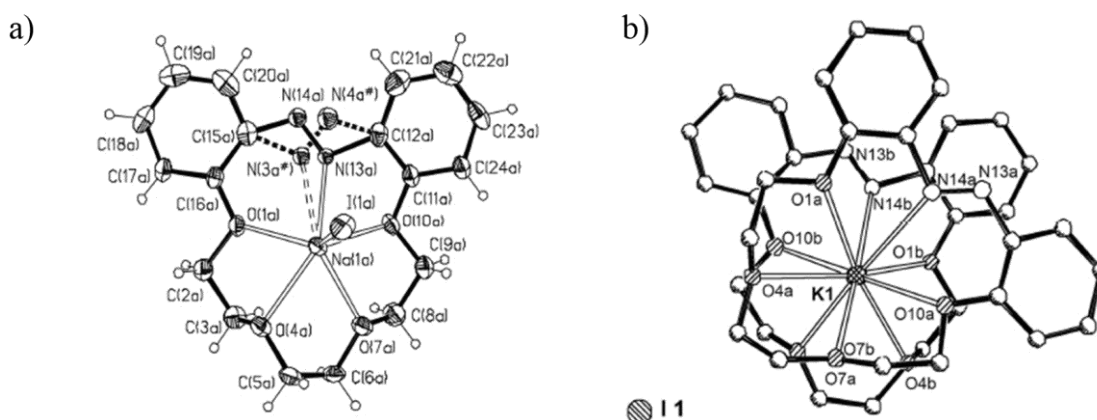
Azobenzokorony

Właściwości azobenzokoron

Tabela 2.2. Wartości stałych trwałości kompleksów (logK) 16-członowej azobenzokorony (**16-Azo**) oraz 18-korony-6 z kationami metali I grupy w acetonitrylu [30,42]

Związek	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
18-korona-6	-	4,80	5,70
16-Azo	4,0	3,69	3,15

Wyżej przedstawioną teorię Shigi i in. zweryfikowali badacze z zespołu Biernata. Stwierdzono, że badane przez nich azobenzokorony tworzą z kationami metali I grupy układu okresowego kompleksy o stechiometrii 1:1 lub 1:2 (gość:gospodarz), czyli, w drugim przypadku, kompleksy typu kanapkowego (sandwich). Otrzymano m.in. kompleksy 16-członowej azobenzokorony: **16-Azo** z jodkiem sodu oraz jodkiem potasu i zbadano je metodą rentgenograficzną. Na rysunku 2.15. przedstawiono uzyskane struktury krystaliczne. Autorzy stwierdzili, że makrocykl ten tworzy kompleksy w postaci izomeru *trans*, a stechiometria kompleksu w przypadku kationu sodu wynosi 1:1, zaś w przypadku jonu potasu 1:2 (gość:gospodarz) [23,43]. Analiza otrzymanych struktur dla stanu stałego wykazała, że w kompleksowaniu biorą udział nie tylko atomy tlenu z łańcucha oligoeterowego, jak twierdzili Shiga i inni [30], ale również atom azotu z grupy azowej. Stwierdzono, że w przypadku izomeru *trans*, wolne pary elektronowe na jednym z atomów azotu grupy azowej skierowane są do wnętrza makrocyklu, co umożliwia udział grupy azowej w tworzeniu kompleksu.

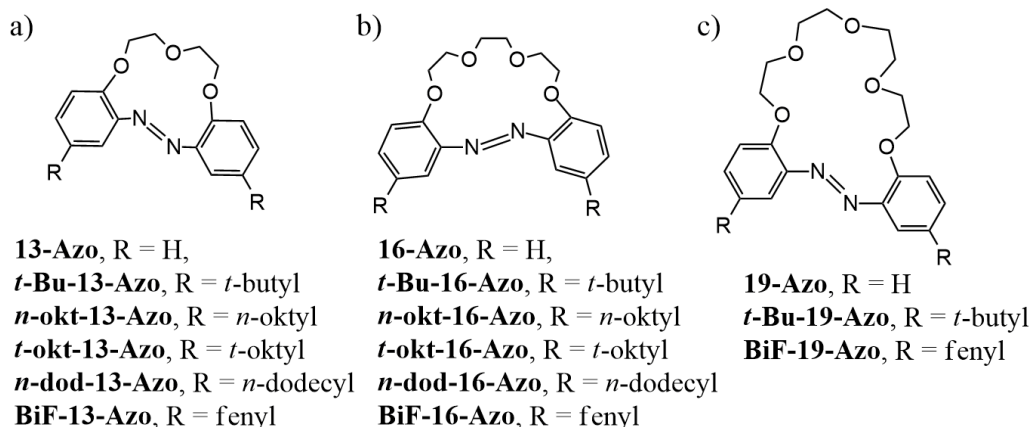


Rys. 2.15. Struktury krystaliczne kompleksów 16-członowej azobenzokorony: **16-Azo** z: a) jodkiem sodu, b) jodkiem potasu [43]

W zespole Biernata otrzymano oraz zbadano szereg pochodnych azobenzokoron o różnej wielkości makropierścienia oraz zawierających różne podstawniki w pierścieniach benzenowych (rys. 2.16.) [22-25,33,34]. Otrzymane makrocykle zawierały m.in. podstawniki alkilowe lub aryłowe w pozycji *para* do łańcucha polieterowego oraz w pozycji *meta* do grupy azowej, a głównym celem ich wprowadzenia było zwiększenie lipofilowości azobenzokoron. Dzięki temu podstawione azobenzokorony miały charakter amfifilowy (charakter hydrofilowy azobenzokoronom nadają m.in. atomy tlenu łańcucha polieterowego).

Azobenzokorony

Właściwości azobenzokoron

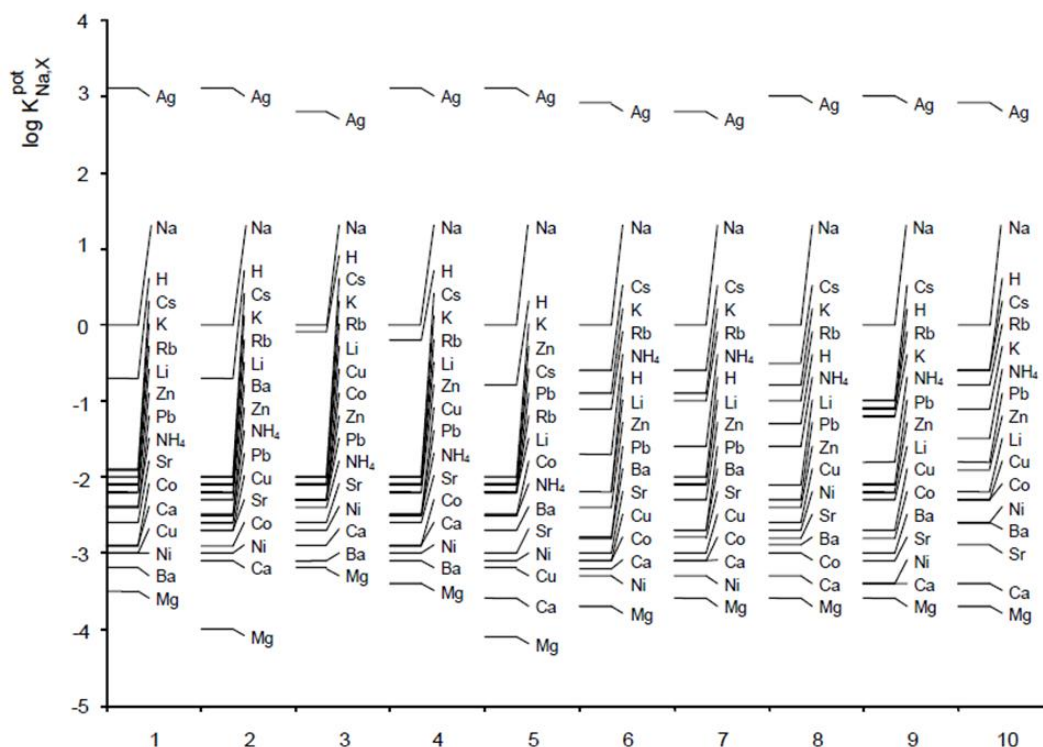
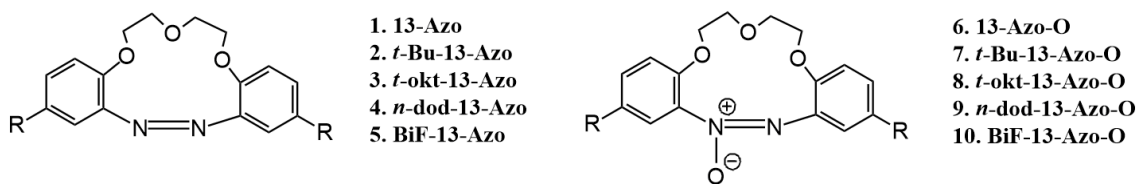


Rys. 2.16. Wybrane pochodne azobenzokoron otrzymane w zespole Biernata: a) 13-członowe, b) 16-członowe, c) 19-członowe [22-25,33,34]

Przedstawione na rysunku 2.16. azobenzokorony o różnej lipofilowości zostały przebadane jako jonofory w kationoczułych membranowych elektrodach jonoselektywnych (ISE). ISE to popularne czujniki potencjometryczne, wykorzystywane względnie szeroko m.in. ze względu na ich prostą konstrukcję oraz łatwość przeprowadzenia pomiaru. Cechą charakterystyczną tego typu elektrod jest obecność membrany, której jednym ze składników jest lipofilowy związek – jonofor, który wiąże jony i transportuje je przez membranę [44]. Na rysunku 2.17. podano wartości potencjometrycznych współczynników selektywności ($\log K_{Na,X}^{Pot}$) elektrod zawierających w membranie 13-członowe azobenzokorony oraz azoksybenzokorony [14,25,33]. Elektrody zawierające 13-członowe azobenzokorony w membranie są niezwykle czułe na kationy sodu i cechują się wysoką selektywnością. Jako jonofory w elektrodach badano również azoksybenzokorony, jednak te charakteryzowały się mniej korzystnymi współczynnikami selektywności w porównaniu z odpowiednimi azobenzokoronami. Obecność podstawników alkilowych oraz aryłowych w pierścieniach benzenowych 13-członowych azobenzokoron zwiększa ich lipofilowość, jednak nie zaobserwowano znaczących zmian selektywności dla tych związków w porównaniu do niepodstawionego makrocyklu. Stwierdzono jednak, że zastosowanie takich związków w ISE korzystnie wpływa na trwałość elektrody. Badania nad ISE, zawierających azobenzokorony jako jonofory, wykazały, że elektrody te charakteryzują się krótkim czasem odpowiedzi i stabilnym potencjałem.

Azobenzokorony

Właściwości azobenzokoron



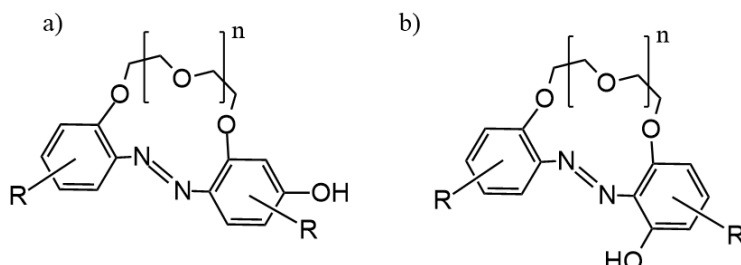
Rys. 2.17. Wartości potencjometrycznych współczynników selektywności elektrod zawierających 13-członowe azobenzokorony i azoksybenzokorony jako jonofory [14,25,33]

ISE, w których jako jonofor użyte zostały 16-członowe azobenzokorony, charakteryzowały się selektywnością na jony potasu [24]. Dla elektrod z udziałem tych związków jako jonoforów najlepsze parametry selektywności osiągnięto dla pochodnych zawierających podstawniki dodecylowe oraz fenylowe w pozycji *para* w stosunku do łańcucha oligoeterowego, czyli inaczej niż dla 13-członowych związków. Przeprowadzone badania wykazały, że do przygotowania ISE można użyć zarówno izomeru *trans*, jak i *cis* badanych azobenzokoron (rys. 2.16), pomimo że to izomer *trans* uczestniczy w kompleksowaniu jonów. Jednak wykorzystując w elektrodzie izomer *cis* czas kondycjonowania elektrody należało wydłużyć do ok. dwóch dni, co wiązało się z ustaleniem stanu równowagi między dwoma izomerami w membranie.

19-członowe azobenzokorony również zostały przebadane jako potencjalne jonofory w ISE. Wstępne badania tych związków w roztworze wykazały czułość na jony talu i to względem tych jonów badano selektywność elektrod ISE. Lepszą odpowiedź elektrod stwierdzono jedynie w obecności jonów srebra(I). Tal jest bardzo toksycznym pierwiastkiem i może w organizmie zastępować kationy potasu, co może powodować dezaktywację niektórych enzymów. Dlatego też takie elektrody mogą mieć duże znaczenie w badaniach próbek biologicznych [34].

2.2. Hydroksyazobenzokoron

Hydroksyazobenzokoronami nazwano funkcjonalizowane pochodne azobenzokoron zawierające w pierścieniu benzenowym grupę hydroksylową. Hydroksyazobenzokoron zostały po raz pierwszy zsyntezowane przez Luboch w 2002 roku [25]. Grupa hydroksylowa może być zlokalizowana zarówno w pozycji *para* jak i *orto* w stosunku do grupy azowej (rys. 2.18.).



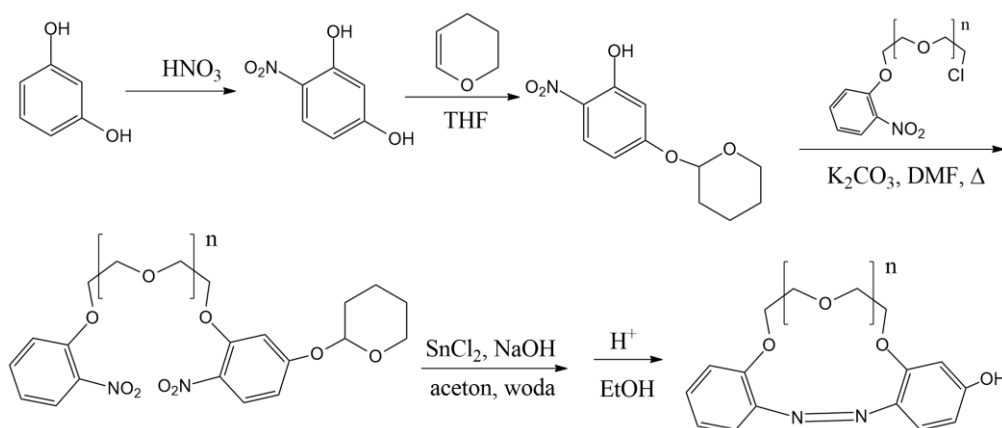
Rys. 2.18. Wzór ogólny a) *para*-hydroksyazobenzokoron, b) *orto*-hydroksyazobenzokoron, $n = 1,2,3$

2.2.1. Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

Poniżej wymienione metody syntezy hydroksyazobenzokoron zostały opracowane w zespole Biernata i Luboch z Politechniki Gdańskiej.

- Metoda cyninowa [25,26,45]

W syntezie tej, przedstawionej na rysunku 2.19., jako substrat został użyty 1,3-dihydroksybenzen (rezorcynol). Na skutek reakcji z wcześniej otrzymanym podandem otrzymany został dinitropodand z chronioną grupą hydroksylową (poprzez użycie 3,4-dihydropiranu). Związek ten następnie poddano reakcji redukcyjnej makrocyklizacji. Wydajność takiej reakcji zależy od wielkości makropierścienia i wynosi 10-16%. Tą metodą otrzymane zostały hydroksyazobenzokoron, w których grupa hydroksylowa zlokalizowana jest w położeniu *para* do grupy azowej.



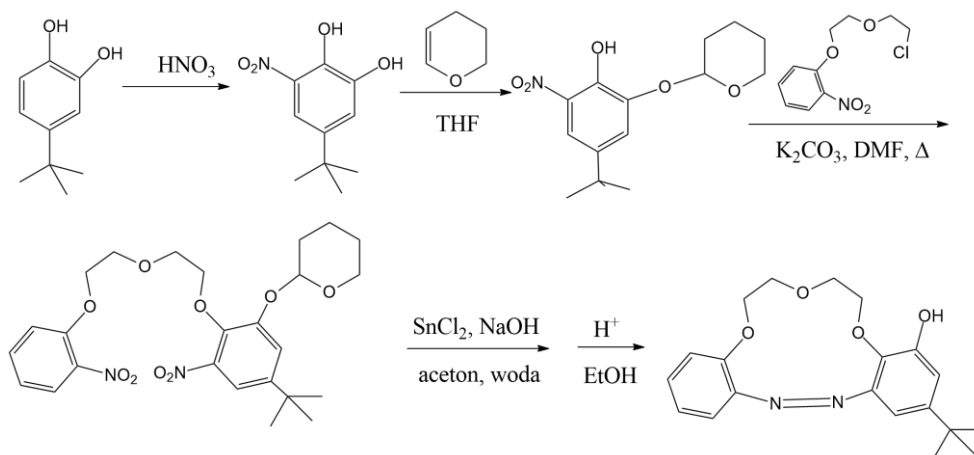
Rys. 2.19. Synteza hydroksyazobenzokoron metodą cyninową, $n = 1,2,3$ [25,26,45]

Metoda ta umożliwiła również otrzymanie hydroksyazobenzokoron z podstawnikami w pierścieniu benzenowym. Różni się jedynie użytym substratem. Zamiast rezorcynolu użyty został pirokatechol (1,2-dihydroksybenzen). Na rysunku 2.20. przedstawiona została synteza mono podstawionej 13-członowej hydroksyazobenzokoron z podstawnikiem *tert*-butylowym: **t-Bu-13-m-OH**

Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

[25,26]. W tej reakcji otrzymano hydroksyazobenzokoronę, w której grupa hydroksylowa zlokalizowana jest w pozycji *meta* do grupy azowej z wydajnością równą 10%.



Rys. 2.20. Synteza monopodstawionej hydroksyazobenzokorony **t-Bu-13-m-OH** z grupą hydroksylową w pozycji *meta* do grupy azowej, metodą cyninową [25,26]

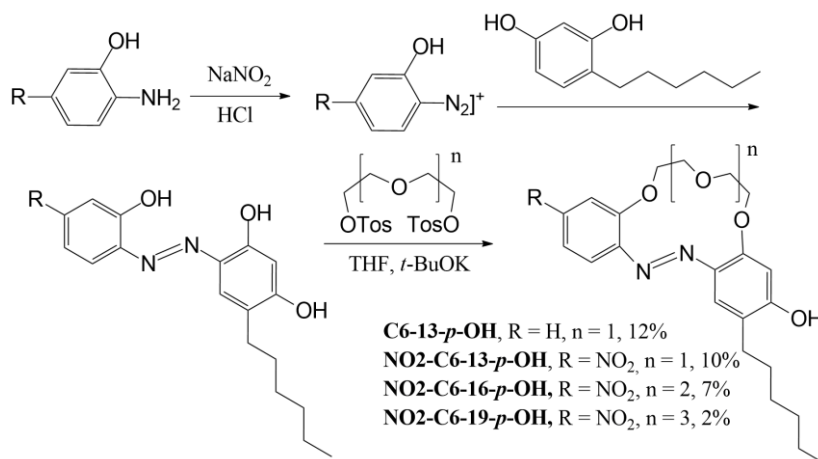
Na podstawie wyżej opisanych reakcji otrzymywania hydroksyazobenzokoron można zauważyć, że położenie grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym końcowego produktu zależy od użytego substratu. Z 1,3 dihydroksybenzenu otrzymuje się jako produkt *para*-hydroksyazobenzokoronę, a z 1,2-dihydroksybenzenu - *meta*-hydroksyazobenzokoronę. Obecność dodatkowego podstawnika w substracie powoduje również otrzymanie monopodstawionej hydroksyazobenzokorony. Wadą metody jest konieczność stosowania grupy ochronnej, co w połączeniu ze stosunkowo niewielkimi wydajnościami, sprawiło, że poszukiwano innych, wydajniejszych metod otrzymywania hydroksyazobenzokoron.

- Otrzymanie pochodnych 4-heksylorzorcynolu – metoda typu Williamsona [46,47]

W reakcji tej, przedstawionej na rysunku 2.21. substratami są: 2-aminofenol lub 2-amino-5-nitro-fenol oraz 4-heksylorzorcynol. Reakcja polega na sprzęganiu soli diazoniowej otrzymanej z odpowiedniego aminofenolu z 4-hydroksyrezorcynolem. Otrzymany związek reaguje z ditylanem w wyniku czego otrzymywana jest odpowiednia hydroksyazobenzokorona z wydajnościami 2-12% (im większy makropierścień, tym niższa wydajność). Wydajności reakcji nie są spektakularne, ale zastosowana metoda pozwala na otrzymywanie związków makrocyklicznych bez stosowania grup ochronnych. Osiąga się to poprzez zastosowanie substratu, w którym obecność podstawnika alkilowego, odgrywającego rolę zawady sterycznej, zmniejsza reaktywność sąsiadującej grupy hydroksylowej w ostatnim etapie syntezy.

Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

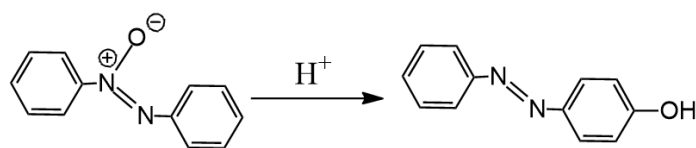


Rys. 2.21. Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron: **C6-13-*p*-OH**, **NO₂-C6-13-*p*-OH**, **NO₂-C6-16-*p*-OH** oraz **NO₂-C6-19-*p*-OH** - pochodnych 4-heksylorzorcynolu [46,47]

Wszystkie wyżej wymienione metody umożliwiają otrzymanie hydroksyazobenzokoron z grupą hydroksylową w pozycji *para* (oraz *meta* w przypadku monopodstawionego związku zawierającego podstawnik *tert*-butylowy w pierścieniu benzenowym) do grupy azowej. Metoda cyninowa umożliwia otrzymanie hydroksyazobenzokoron niepodstawionych oraz zawierających podstawniki w pierścieniu benzenowym. Metoda typu Williamsona, z wykorzystaniem pochodnej rezorcynolu, ze względu na użyty substrat umożliwia otrzymanie jedynie podstawionej hydroksyazobenzokorony. W przypadku obu metod wydajności reakcji są porównywalne i wynoszą ok. 10%. Jednak związki o większym makropierścieniu, jak w przypadku związku **NO₂-C6-19-*p*-OH** otrzymywane są wydajnością 2%. Można więc zauważyć, że synteza tego typu związków, mimo ich względnie prostej budowy chemicznej, jest wymagająca i często mało efektywna. Dlatego poszukiwano innych, bardziej dogodnych, zapewniających większą wydajność metod.

Wykazano, że hydroksyazobenzokorony można również otrzymać na drodze przegrupowania azoksyzwiązków. Zilustrowano je poniżej na przykładzie przegrupowań azoksybenzenu.

- Przegrupowanie Wallacha



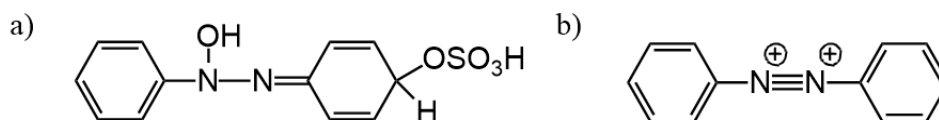
Rys. 2.22. Przegrupowanie Wallacha [48]

Reakcja znana jako przegrupowanie Wallacha (rys. 2.22.) została opisana w 1880 roku przez Wallacha i Belli. Odkryli oni, że pod wpływem kwasu azoksybenzen przegrupowuje się do *para*-hydroksyazobenzenu [48]. Struktura głównego produktu zależy od wielu czynników, m.in. temperatury, stężenia kwasu siarkowego oraz rodzaju i miejsca lokalizacji podstawników w pierścieniu aromatycznym. Do przegrupowania można użyć wiele kwasów, w tym kwasy Lewisa oraz superkwasy, jednak stwierdzono, że największą wydajność otrzymuje się w obecności kwasu siarkowego(VI) [49]. Obecność jonów w roztworze kwasu siarkowego zmienia się wraz ze zmianą

Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

stężenia. Przy stężeniu ok. 70% w roztworze kwasu obecne są jony HSO_4^- oraz H_3O^+ . Wraz ze wzrostem stężenia kwasu, wzrasta ilość jonów H_3O^+ , których stężenie osiąga maksimum przy ok. 85%. Dalszy wzrost stężenia kwasu powoduje zmniejszenie zawartości jonów oraz zwiększenie niezdisocjowanego kwasu w roztworze. Dlatego też stężenie kwasu siarkowego decyduje o szybkości reakcji jak i mechanizmie jej przebiegu. Stwierdzono, że w przypadku, kiedy stężenie kwasu siarkowego jest nie większe niż 75% powstaje forma chinoidowa. W przypadku stosowania kwasu o stężeniu większym niż 80% w reakcji uczestniczy forma dikationowa (rys 2.23.) [50].

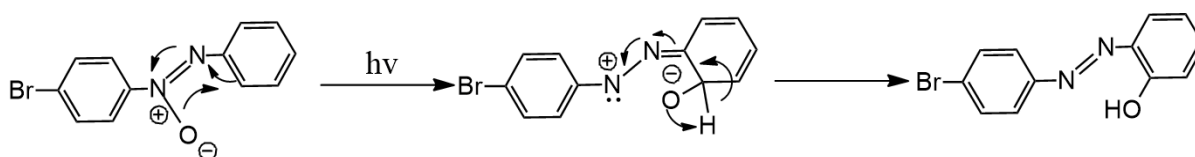


Rys. 2.23. Formy azoksybenzenu a) chinoidowa, b) dikationowa - możliwe produkty pośrednie w przegrupowaniu Wallacha [50,51]

Mechanizm przegrupowania Wallacha wciąż nie został dokładnie poznany, ale udowodniono, że teoria, według której atom tlenu połączony z atomem azotu w grupie azoksy migruje w pozycję *para* pierścienia aromatycznego jest niepoprawna [51]. W wyniku badań mechanizmu reakcji z użyciem kwasu siarkowego znakowanego izotopem ^{18}O potwierdzono, że przegrupowanie Wallacha jest reakcją międzycząsteczkową [52]. Przegrupowanie to zachodzi wieloetapowo: w pierwszym etapie, w którym otrzymuje się formę dikationową azoksybenzenu, udział biorą dwie cząsteczki kwasu (o stężeniu większym niż 80%). Następnie, do pierścienia benzenowego, przyłącza się jon wodorosiarczanowy. W ostatnim etapie, w wyniku hydrolizy, powstaje pożądaný produkt przegrupowania - hydroksyazobenzen. W przypadku użycia kwasu siarkowego o stężeniu mniejszym niż 80% mechanizm jest inny. Proton przyłącza się do atomu tlenu, w wyniku czego powstaje forma chinoidowa azoksybenzenu, która ulega sprotonowaniu, dając jako produkt pochodną azową. Następnie do pierścienia przyłącza się jon wodorosiarczanowy, który w ostatnim etapie ulega hydrolizie, dając hydroksyazobenzen [53].

- Przegrupowanie fotochemiczne

Mechanizm przegrupowania fotochemicznego został zbadany m.in. przez Badger'a i Buttery'ego [54]. Reakcję przegrupowania przeprowadzali z wykorzystaniem niesymetrycznie podstawionego w pierścieniu benzenowym azoksyzwiązku (rys. 2.24.). Stwierdzili oni, że powstanie hydroksyazobenzenu umożliwia wewnątrzcząsteczkowa migracja atomu tlenu z grupy azoksy do bardziej odległego pierścienia aromatycznego. W odróżnieniu do przegrupowania Wallacha, w przegrupowaniu fotochemicznym głównym produktem jest *orto*-hydroksyazobenzen.



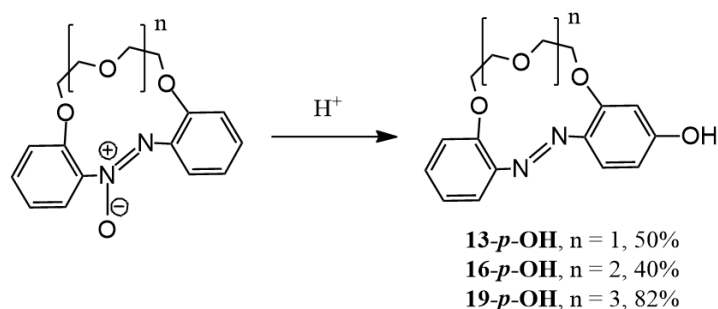
Rys. 2.24. Fotochemiczne przegrupowanie niesymetrycznie podstawionego azoksyzwiązku [54]

Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

W wyniku obu wymienionych wyżej przegrupowań z azoksyazobenzenu można otrzymać hydroksyazobenzen. Główną różnicę stanowi finalny produkt przegrupowania. W wyniku przegrupowania Wallacha głównym produktem jest *para*-hydroksyazobenzen, a w wyniku przegrupowania fotochemicznego – *orto*-hydroksyazobenzen. Zaletą tych przegrupowań jest to, że można w ich wyniku otrzymać niepodstawione oraz podstawione związki, w zależności od użytego substratu.

Przegrupowanie analogiczne do przegrupowania Wallacha zostało wykorzystane przez Luboch w 2008 roku celem otrzymania hydroksyazobenzokoron (rys. 2.25.) [55]. Synteza azoksyzwiązków, użytych jako substraty, została opracowana w zespole w latach 90., gdzie związki te były drugim produktem w syntezie azobenzokoron [22-24,33]. 13- 16- oraz 19-członowe niepodstawione makrocycliczne azoksyzwiązki zostały poddane działaniu kwasu siarkowego w etanolu, na skutek czego otrzymane zostały hydroksyazobenzokorony. Zgodnie z wyżej opisanym przegrupowaniem Wallacha głównym produktem były izomery *para* hydroksyazobenzokoron. Wydajności takiego przegrupowania, przebiegającego w określonych warunkach, wynosiły 50%, 40% oraz 82% odpowiednio dla związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH** oraz **19-*p*-OH**.

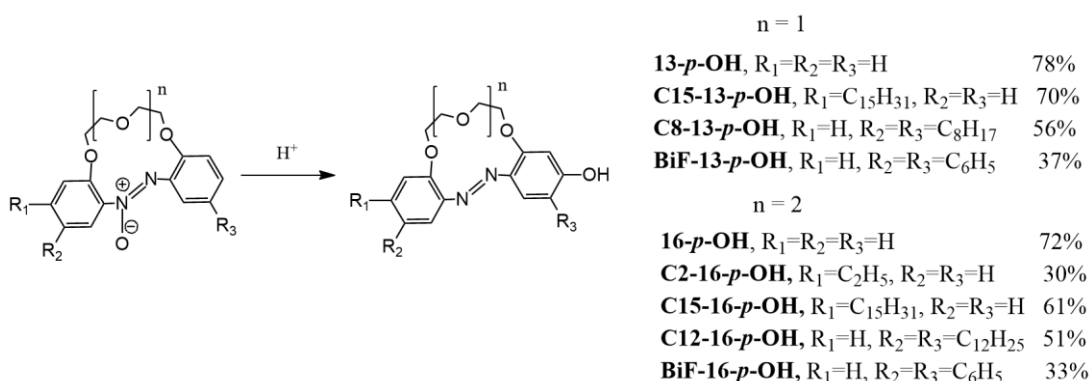


Rys. 2.25. Przegrupowanie analogiczne do przegrupowania Wallacha dla makrocyclicznych azoksyzwiązków [55,56]

Metodą analogiczną do przegrupowania Wallacha otrzymany został również szereg hydroksyazobenzokoron, z podstawnikami alkilowymi oraz aryłowymi, znajdującymi się w jednym lub w obu pierścieniach benzenowych (rys. 2.26.). Pochodne te różniły się również lokalizacją podstawników – w pozycji *para* lub *meta* w stosunku do łańcucha polieterowego. Zmiana warunków reakcji, m.in. użycie DMF jako rozpuszczalnika zamiast etanolu oraz wykorzystanie 92% kwasu siarkowego(VI) zamiast 95% wpłynęły na wzrost wydajności przegrupowania z 50% do 78% dla związku **13-*p*-OH** oraz z 40% do 72% dla **16-*p*-OH**. Wydajności dla związków z podstawnikami alkilowymi wynosiły od 30 do 70%, zaś dla tych z podstawnikami aryłowymi 33-37%.

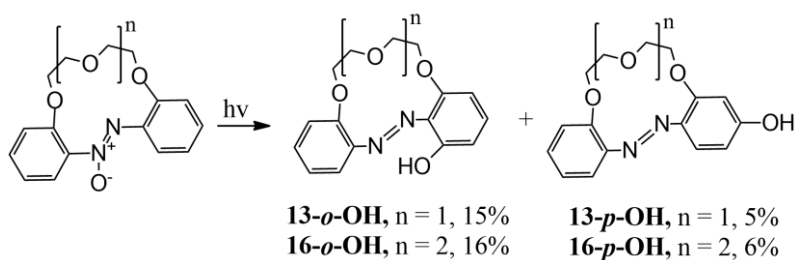
Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron



Rys. 2.26. Przegrupowanie analogiczne do przegrupowania Wallacha dla makrocyklicznych, podstawionych w pierścieniach benzenowych, azoksyzwiązków wraz z wydajnościami [27,55]

W 2013 roku, w zespole Luboch, 13- oraz 16-członowe hydroksyazobenzokorony: **13-*p*-OH** oraz **16-*p*-OH** zostały po raz pierwszy otrzymane inną metodą, na drodze przegrupowania fotochemicznego azoksybenzokoron (rys. 2.27.) [27]. Pilotażową reakcję prowadzono w toluenie przez 3h w warunkach naświetlania światłem ultrafioletowym (365 nm). Stwierdzono, że w odróżnieniu od reakcji analogicznej do przegrupowania Wallacha powstają także związki makrocykliczne, w których grupa hydroksylowa podstawiona jest w pozycji *orto* w stosunku do grupy azowej.

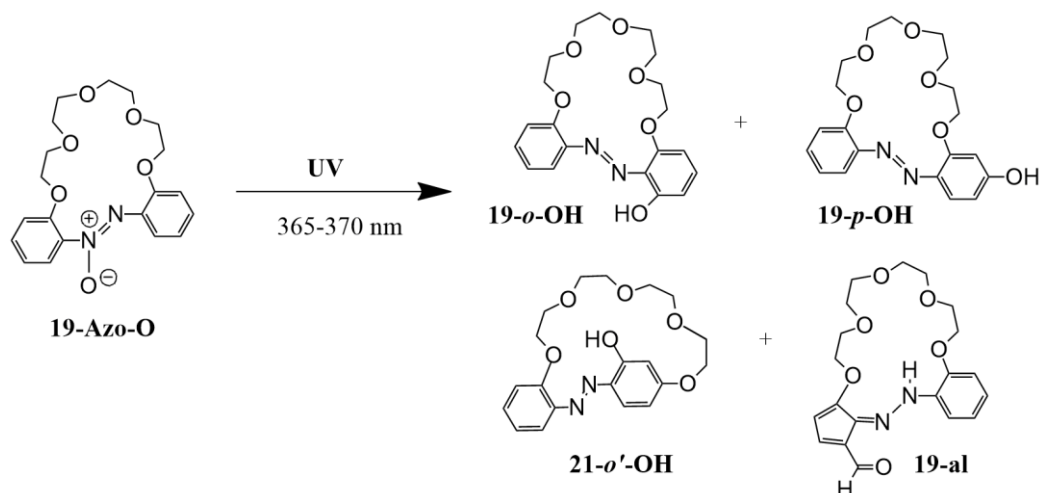


Rys. 2.27. Przegrupowanie fotochemiczne 13- oraz 16-członowej azoksybenzokorony [27]

Zespół Luboch badał także produkty przegrupowania fotochemicznego 19-członowej niepodstawionej azoksybenzokorony: **19-Azo-O** (rys. 2.28.). Szczegółowe badania pozwoliły na wyizolowanie z mieszaniny poreakcyjnej, poza izomerami *para*- oraz *orto*-hydroksyazobenzokorony, również innego związku makrocyklicznego, zidentyfikowanego jako 21-członowa hydroksyazobenzokorona: **21-*o*'-OH** (izomer *orto*'). W mieszaninie reakcyjnej stwierdzono także obecność innego produktu, którego budowę ustalono w oparciu o badania rentgenostrukturalne. Wykazano, że jest to 19-członowy makrocykl z jednym pierścieniem benzenowym i jednym 5-członowym pierścieniem aromatycznym podstawionym grupą aldehydową (**19-al**) [56].

Hydroksyazobenzokorony

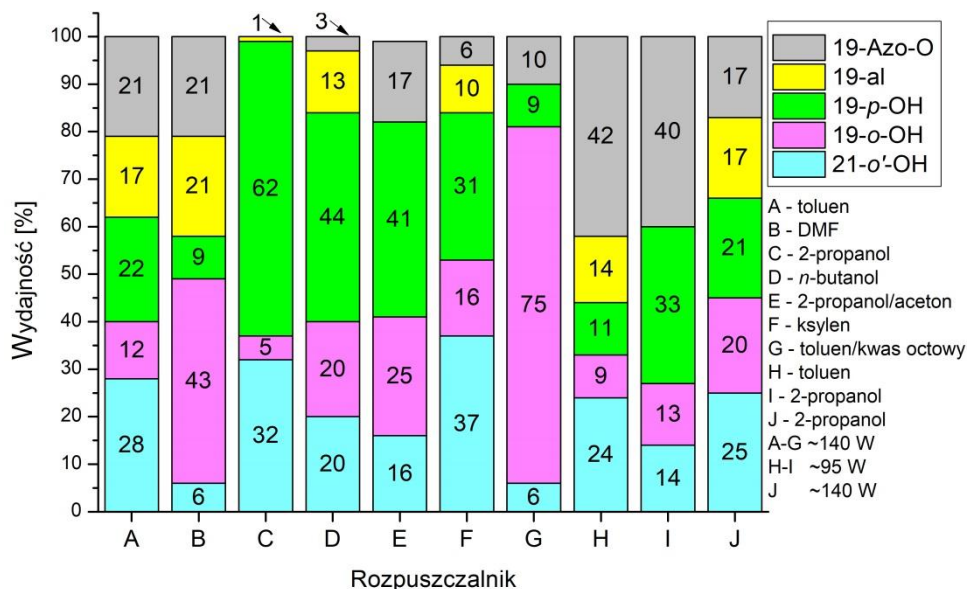
Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron



Rys. 2.28. Przegrupowanie fotochemiczne 19-członowej azoksybenzokorony [56]

W celu ustalenia wpływu warunków prowadzenia procesu na rodzaj i ilość powstających produktów przegrupowanie fotochemiczne 19-członowej azoksybenzokorony prowadzono w reaktorze UV w kilku rozpuszczalnikach o różnych właściwościach. Mieszaninę reakcyjną naświetlano przez ok. 75 minut, a jej temperatura wzrastała do ok. 70°C. Na wykresie przedstawionym na rysunku 2.29. przedstawiono wydajności otrzymywania produktów w zależności od użytego rozpuszczalnika. Największą (ponad 90%) konwersję azoksybenzokorony zaobserwowano w czterech z użytych rozpuszczalników i można je uszeregować w kolejności (od największej konwersji): 2-propanol>n-butanol>ksylen>mieszanina toluenu z kwasem octowym.

Przegrupowanie prowadzono w reaktorze z diodami UV o długości fali 365-370 nm i mocy 140 W. Dwie reakcje (H-I) prowadzono w reaktorze o mocy 95 W [56].



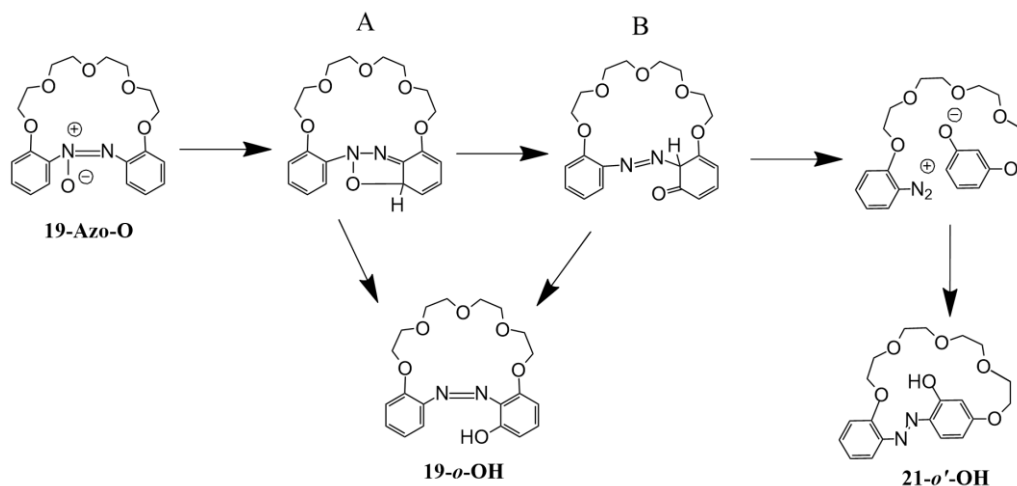
Rys. 2.29. Wydajności otrzymanych produktów przegrupowania 19-członowej azoksybenzokorony w zależności od rozpuszczalnika [56]

Prowadzenie przegrupowania 19-członowej azoksybenzokorony: **19-Azo-O** w różnych warunkach umożliwia otrzymanie z większą wydajnością konkretnego produktu. Na podstawie

Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

rysunku 2.29. można wywnioskować, że izomer *para* 19-członowej hydroksyazobenzokorony (**19-*p*-OH**), z najwyższą wydajnością powstaje w 2-propanolu (33%), zaś w DMF oraz mieszaninie toluenu z kwasem z najniższą (9%). Są to jednak niższe wartości niż te osiągnięte podczas przegrupowania analogicznego do przegrupowania Wallacha, gdzie izomer *para* powstaje z 82% wydajnością. Izomer *orto* (**19-*o*-OH**) z najwyższą wydajnością (75%) powstaje w mieszaninie toluenu z kwasem octowym, a związek *orto'* (**21-*o'*-OH**) w ksylenie (37%). Dla aldehydu wydajności są najniższe. Jego stosunkowo największe ilości powstają w reakcji prowadzonej w DMF (21%) [56].



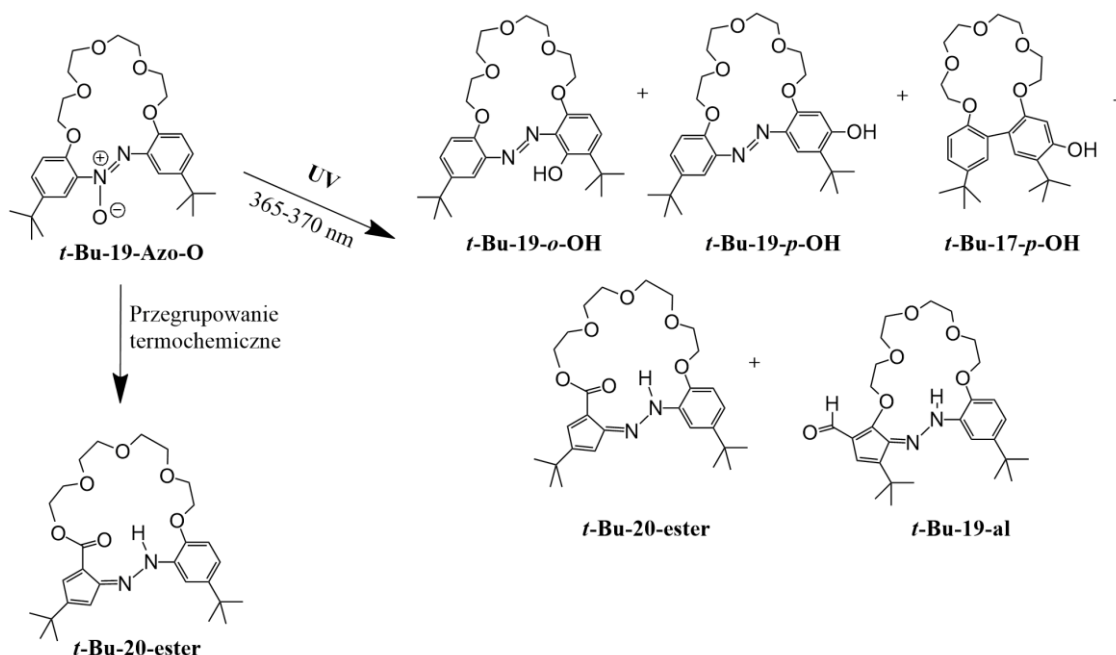
Rys. 2.30. Prawdopodobny mechanizm powstawania związków **19-*o*-OH** oraz **21-*o'*-OH** z azoksybenzokorony **19-Azo-O** [56]

Na rysunku 2.30. przedstawiono proponowany mechanizm powstania związków **19-*o*-OH** oraz **21-*o'*-OH**. Mechanizm ten został zaproponowany na podstawie mechanizmu fotochemicznego przegrupowania opisanego w literaturze. Związek pośredni A, zaproponowany przez Lewisa i Reissa [57-60], w łatwy sposób powinien ulegać przegrupowaniu do izomeru *orto*. Według Bunce [58], migracja protonu prowadzi do powstania pośredniego związku B, który również przegrupowuje się do tego izomeru. Prawdopodobne jest to, że obecność zasady sprzyja powstaniu związku pośredniego A. Brak zasady prowadzi do powstania kationu diazoniowego ze związku pośredniego B, który następnie przegrupowuje się do izomeru *orto'*. Nietypowy produkt, jakim jest aldehyd **19-*al***, powstaje prawdopodobnie na skutek alternatywnej przemiany produktu pośredniego A, w wyniku kontrakcji 6-członowego pierścienia. W literaturze [61] zostało opisane tworzenie pod wpływem światła UV ketopochodnych 5-członowych pierścieni aromatycznych, jednak tworzone były z chlorofenoli. Dokładny mechanizm otrzymywania pochodnej aldehydowej z azoksybenzokorony nie jest jeszcze znany.

Dalsze prace, dotyczące otrzymywania hydroksyazobenzokoron, w zespole Luboch skupiały się na badaniach przegrupowań 19-członowej azoksybenzokorony z dwoma podstawnikami *tert*-butylowymi (***t*-Bu-19-Azo-O**) [62]. Na rysunku 2.31. przedstawiono schemat tych przegrupowań – fotochemicznego oraz termochemicznego. W wyniku przegrupowania fotochemicznego z azoksy związku otrzymane zostały izomery *orto* (***t*-Bu-19-*o*-OH**) i *para* (***t*-Bu-19-*p*-OH**) hydroksyazobenzokorony oraz aldehyd (***t*-Bu-19-*al***) i ester (***t*-Bu-20-*ester***). Z mieszaniny poreakcyjnej został

Hydroksyazobenzokorony Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

wyzolowany jeszcze jeden, bezbarwny produkt: 17-członowy makrocykl bez grupy azowej (**t-Bu-17-p-OH**).

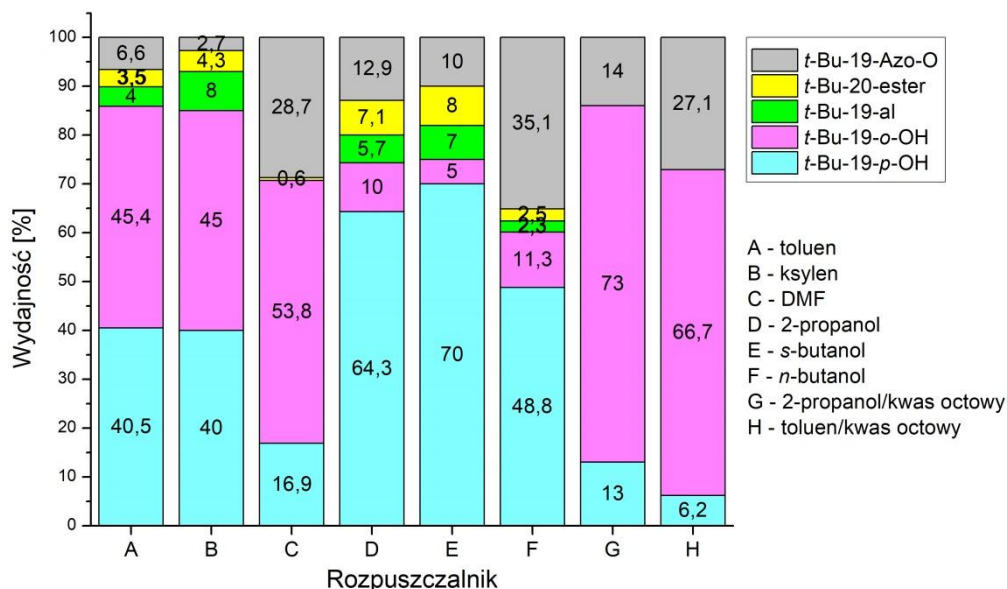


Rys. 2.31. Przegrupowanie fotochemiczne i termochemiczne azoksybenzokorony **t-Bu-19-Azo-O** [62]

Przegrupowanie fotochemiczne 19-członowej azoksybenzokorony z dwoma podstawnikami *tert*-butylowymi: **t-Bu-19-Azo-O**, tak jak w przypadku niepodstawionej azoksybenzokorony, prowadzono w kilku rozpuszczalnikach o różnych właściwościach. Wydajności, z jakimi otrzymano produkty przedstawiono na rysunku 2.32. Najwyższą konwersję azoksyzwiązku osiągnięto w ksylenie, a najniższą w *n*-butanolu. W obecności kwasu octowego nie obserwowano powstania aldehydu oraz estru, jednak wzrosła ilość powstającego w warunkach reakcji izomeru *orto* **t-Bu-19-o-OH**. Bezbarwny 17-członowy makrocykl powstawał głównie w wyniku reakcji prowadzonej w toluenie, z wydajnością ok. 4-5%. Izomer *para* **t-Bu-19-p-OH** z najwyższą wydajnością powstał w reakcji prowadzonej w *s*-butanolu (70%). Powstawaniu aldehydu **t-Bu-19-al**. sprzyjał ksylen oraz *s*-butanol, a estru **t-Bu-20-ester** – *n*-butanol oraz *s*-butanol.

Hydroksyazobenzokorony

Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron

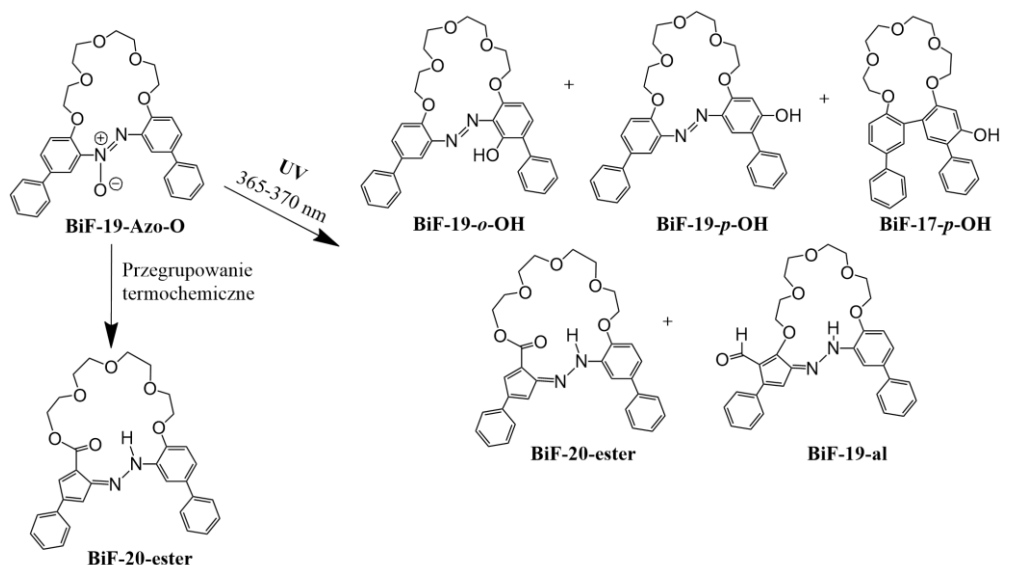


Rys. 2.32. Wydajności otrzymanych produktów fotochemicznego przegrupowania azoksybenzokorony **t-Bu-19-Azo-O**, w zależności od użytego rozpuszczalnika [62]

19-członową azoksybenzokoronę **t-Bu-19-Azo-O** poddano również przegrupowaniu termochemicznemu – bez dostępu światła. W wyniku tego przegrupowania jedynym wyizolowanym produktem był 20-członowy ester (**t-Bu-20-ester**). Wydajność powstawania estru zależy od użytego rozpuszczalnika i temperatury. Najwyższą wydajność – 68% osiągnięto dla reakcji prowadzonej w DMF. Przegrupowanie przeprowadzono również bez obecności rozpuszczalnika – w tym przypadku wydajność wynosiła 82%. W obu przypadkach reakcje prowadziło przez 3 godziny, w 160°C (bez rozpuszczalnika), lub w 150°C (w DMF). Prowadzenie reakcji w toluenie w 80°C przez 2h nie prowadziło do powstania estru [62].

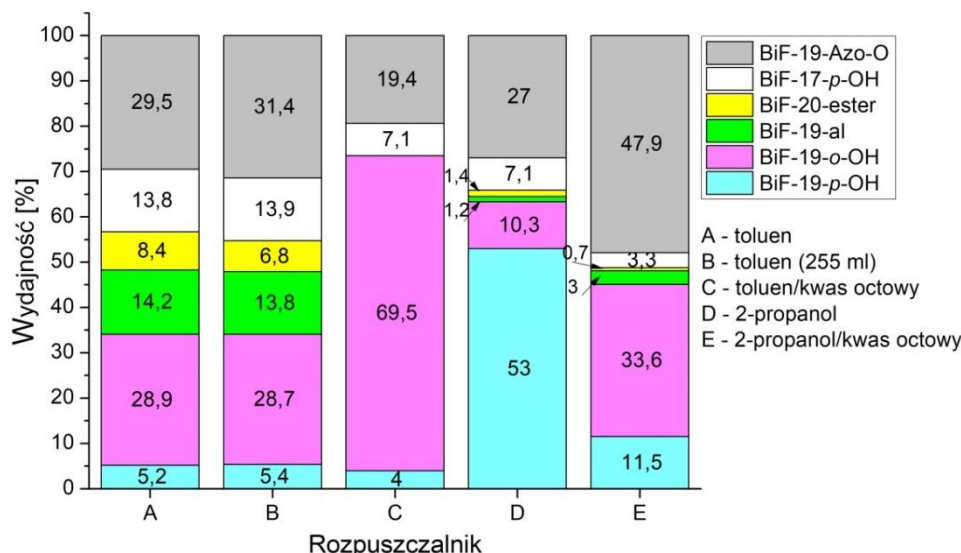
Kolejne prace prowadzone w zespole Luboch skupiały się na badaniu przebiegu przegrupowania 19-członowej azoksybenzokorony z dwoma podstawnikami fenylowymi **BiF-19-Azo-O** (rys. 2.33) [28]. Otrzymane produkty były analogiczne jak w przypadku przegrupowania związku z dwoma podstawnikami *tert*-butylowymi.

Hydroksyazobenzokoron Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron



Rys. 2.33. Przegrupowanie fotochemiczne i termochemiczne azoksybenzokoron **BiF-19-Azo-O** [28]

Wydajności, z jakimi otrzymano produkty przegrupowania **BiF-19-Azo-O** przedstawiono na rysunku 2.34. Najwyższą konwersję azoksyzwiązku osiągnięto w 2-propanolu, a najniższą w mieszaninie 2-propanolu z kwasem octowym. Bezbarwny 17-członowy makrocykl z największą wydajnością (ok. 14%) powstał w reakcji prowadzonej w toluenie. Izomer *para* z najwyższą wydajnością powstał w reakcji prowadzonej w 2-propanolu (53%), a izomer *orto* w mieszaninie toluenu z kwasem octowym (69,5%). Większe ilości aldehydu oraz estru powstały w toluenie oraz jego mieszaninie z kwasem octowym. 20-członowy ester powstał również w wyniku przegrupowania termochemicznego z wydajnością 88%.



Rys. 2.34. Wydajności otrzymanych produktów fotochemicznego przegrupowania azoksybenzokoron **BiF-19-Azo-O**, w zależności od użytego rozpuszczalnika [28]

Oba opisane typy przegrupowania, czyli analogiczne do przegrupowania Wallacha oraz fotochemiczne prowadzą do otrzymania hydroksyazobenzokoron. Otrzymywane mogą być związki z różną wielkością makropierścienia, mogą być to niepodstawione pochodne lub mogą zawierać

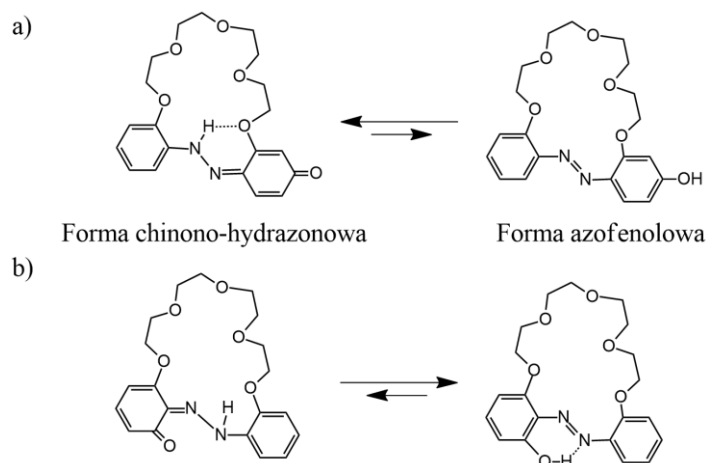


Hydroksyazobenzokoron Właściwości hydroksyazobenzokoron

podstawniki w pierścieniach benzenowych. Znaczącą różnicą obu przegrupowań jest główny produkt: w przypadku przegrupowania analogicznego do przegrupowania Wallacha jest nim *para*-hydroksyazobenzokorona. W przypadku przegrupowania fotochemicznego otrzymywany jest szereg produktów, a produkt główny zależy od warunków przegrupowania. Zazwyczaj jednak głównym produktem jest *orto*-hydroksyazobenzokorona. Poza wymienionymi tautomerami *orto* i *para* hydroksyazobenzokoron można otrzymać również ester, aldehyd oraz bezbarwny, 17-członowy związek. Przegrupowanie fotochemiczne prowadzi więc do otrzymania szeregu związków makrocyclicznych, których synteza w konwencjonalnych warunkach prowadzenia reakcji mogłaby być zdecydowanie trudniejsza.

2.2.2. Właściwości hydroksyazobenzokoron

Obecność grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym hydroksyazobenzokoron, w pozycji *para* lub *orto* względem grupy azowej, powoduje, że związki te mogą występować w dwóch formach tautomerycznych: chinono-hydrazonowej (Ch-h) oraz azofenolowej (Az) [25-28,46,55,63-66]. Jak wykazano, tautomeria ta zależy od pozycji grupy OH względem grupy azowej, a także m.in. od wielkości makropierścienia. W przypadku *para*-hydroksyazobenzokoron, im mniejszy makropierścień, tym większa tendencja do występowania związku w formie chinono-hydrazonowej. Może być to spowodowane silniejszym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Badania prowadzone nad tymi związkami (zarówno w roztworze jak i w formie stałej) dowiodły, że izomer *para* występuje głównie w formie chinono-hydrazonowej, zaś izomer *orto* w formie azofenolowej. Na rysunku 2.35. przedstawiona została równowaga tautomeryczna izomerów *para*- oraz *orto*- 19-członowych hydroksyazobenzokoron. Forma, w jakiej występują te izomery stabilizowana jest przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. W przypadku izomeru *para* wiązanie wodorowe powstaje pomiędzy atomem tlenu z łańcucha oligoeterowego a atomem wodoru przy atomie azotu. Obecność wiązania wodorowego skutkuje powstaniem sześcioczłonowego pierścienia, co może stabilizować tę formę [46,47]. W przypadku izomeru *orto* sześcioczłonowy pierścień powstaje w wyniku obecności wiązania wodorowego pomiędzy atomem wodoru z grupy hydroksylowej a atomem azotu z grupy azowej.

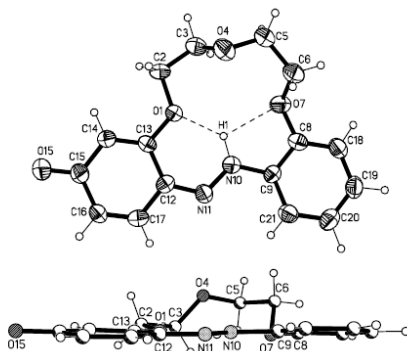


Rys. 2.35. Równowaga tautomeryczna 19-członowych hydroksyazobenzokoron dla izomeru a) *para*, b) *orto*

Hydroksyazobenzokorony

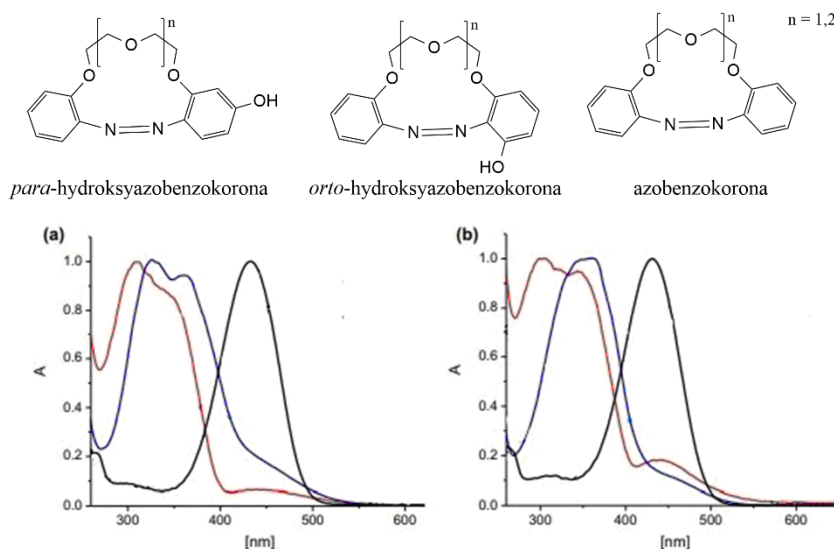
Właściwości hydroksyazobenzokoron

Na rysunku 2.36. przedstawiono strukturę krystaliczną izomeru *para* 13-członowej hydroksyazobenzokorony: **13-*p*-OH** [64]. Struktura ta potwierdza, że związek **13-*p*-OH** krystalizuje w formie chinono-hydrazonewej.



Rys. 2.36. Struktura krystaliczna **13-*p*-OH** [64]

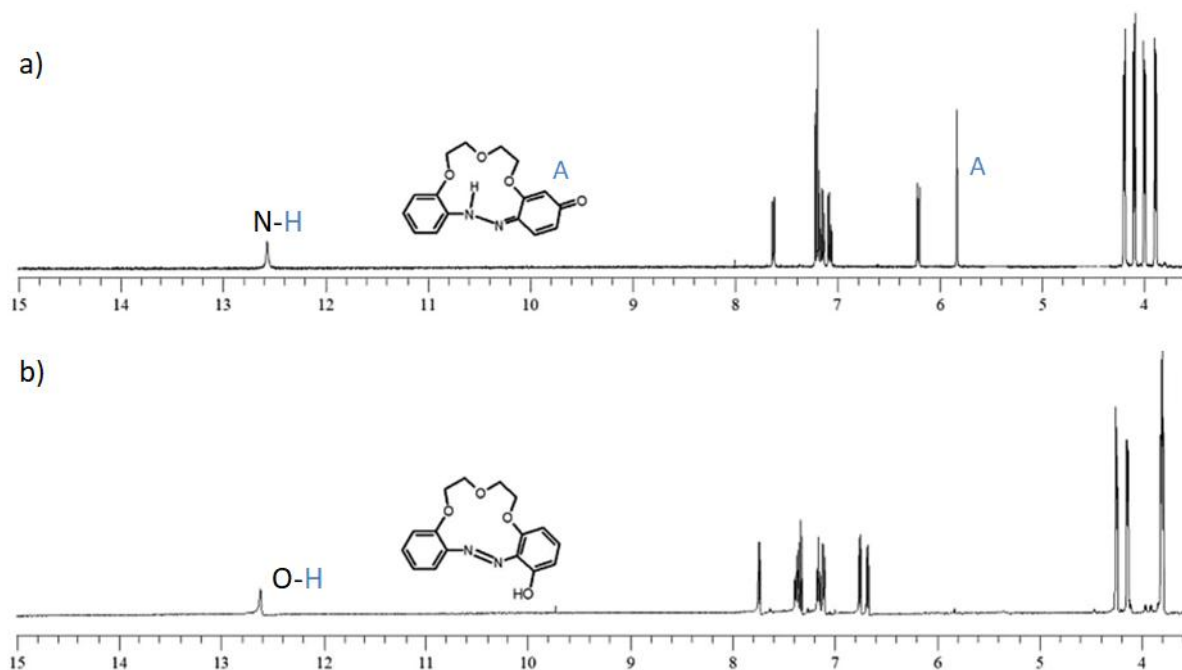
Na rysunku 2.37. przedstawione zostało porównanie widm absorpcyjnych niepodstawionych 13- oraz 16-członowych izomerów *orto*- i *para*-hydroksyazobenzokoron oraz azobenzokorony o tej samej wielkości makropierścienia w acetonitrylu [27]. Można zauważyć, że maksimum absorpcji w widmie dla izomerów *para* jest przesunięte batochromowo (o ok. 100 nm) w porównaniu do widma azobenzokoron oraz izomerów *orto*. Maksimum absorpcji dla izomerów *para* znajduje się przy ok. 450 nm, co jest charakterystyczne dla formy chinono-hydrazonewej. Maksimum absorpcji w widmie izomerów *orto* również jest przesunięte batochromowo (o ok. 20 nm) w porównaniu do położenia maksimum w widmach azobenzokoron, co jest spowodowane obecnością grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym. Podobny kształt widma tego izomeru oraz widm azobenzokoron wskazuje, że związek ten występuje w formie azofenolowej. Maksimum absorpcji dla izomerów *orto*-hydroksyazobenzokoron znajduje się przy ok. 350 nm, co jest charakterystyczne dla formy azofenolowej, absorbującej przy mniejszych wartościach długości fali niż formy chinono-hydrazonewe.



Rys. 2.37. Widma absorpcyjne a) 13-członowych, b) 16-członowych: azobenzokoron (czerwony), *para*-hydroksyazobenzokoron (czarny) oraz *orto*-hydroksyazobenzokoron (niebieski) w acetonitrylu [27]

Hydroksyazobenzokoron Właściwości hydroksyazobenzokoron

Formy tautomeryczne *orto*- oraz *para*-hydroksyazobenzokoron potwierdzają również widma ^1H NMR. Na rysunku 2.38. przedstawione są widma ^1H NMR formy chinono-hydrazonowej związku **13-*p*-OH** oraz formy azofenolowej związku **13-*o*-OH** [27]. O obecności formy chinono-hydrazonowej świadczą dwa sygnały przy ok. 6 ppm – charakterystyczne dla protonów z sześciocłonowego, niearomatycznego pierścienia.



Rys. 2.38. Widma ^1H NMR formy a) chinono-hydrazonowej związku **13-*p*-OH** b) azofenolowej związku **13-*o*-OH** w acetonitrylu- d_3 [27]

Równowaga tautomeryczna hydroksyazobenzokoron zależy nie tylko od wielkości makropierścienia, ale również od rozpuszczalnika. W tabeli 2.4. przedstawiony został udział procentowy poszczególnych form dla związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH** oraz **19-*p*-OH** w zależności od rozpuszczalnika [56].

Tabela 2.3. Udział tautomerów: azofenolowego (Az) oraz chinono-hydrazonowego (Ch-h) związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH** oraz **19-*p*-OH** w zależności od rozpuszczalnika (na podstawie widm ^1H NMR, $C_{\text{makrocycyku}} \sim 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) [56]

Związek	Chloroform	Acetonitryl	Aceton	DMSO
13-<i>p</i>-OH	Ch-h	Ch-h	Ch-h	70% Ch-h, 30% Az
16-<i>p</i>-OH	Ch-h	Ch-h	Ch-h	Az
19-<i>p</i>-OH	40% Ch-h, 60% Az	25% Ch-h, 75% Az	45% Ch-h, 55% Az	Az

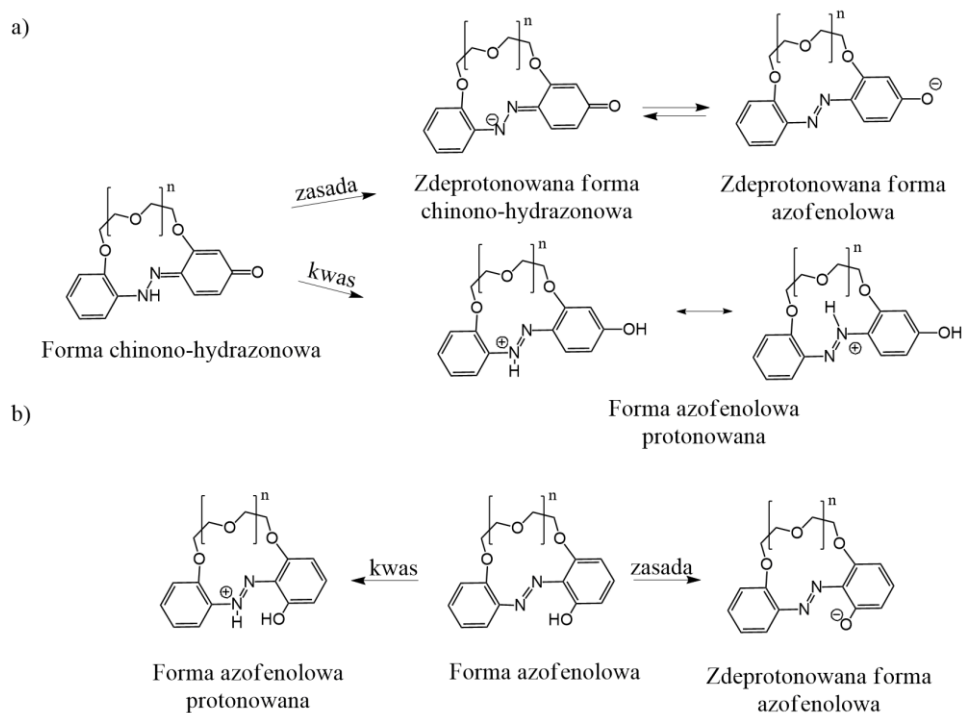
Można zauważyć, że w większości rozpuszczalników dominującą formą dla izomeru *para* jest forma chinono-hydrazonowa. Wyjątkiem jest związek **19-*p*-OH**, dla którego dominującą jest forma azofenolowa we wszystkich badanych rozpuszczalnikach. W przypadku roztworu w DMSO forma azofenolowa jest jedyną zaobserwowaną formą dla tego związku. Ta forma jest też dominująca w acetonitrylu. Oba rozpuszczalniki są aprotyczne i polarne, co prawdopodobnie sprzyja stabilizacji formy azofenolowej poprzez tworzenie wiązania wodorowego z grupą hydroksylową. W stanie stałym

Hydroksyazobenzokorony

Właściwości hydroksyazobenzokoron

izomery *para* hydroksyazobenzokoron występują w formie chinono-hydrazonowej, co potwierdziły wyniki analizy rentgenostrukturalnej [25,56,65].

Innym czynnikiem mającym wpływ na równowagę tautomeryczną hydroksyazobenzokoron jest pH (rys. 2.39.). Na podstawie widm ^1H NMR stwierdzono, że w kwaśnym środowisku związki te występują w protonowanej formie azofenolowej, a w zasadowym - w zdeprotonowanej formie azofenolowej, będącej w równowadze ze zdeprotonowaną formą chinono-hydrazonową. Podobnie jest dla izomeru *orto*, z tym, że w środowisku zasadowym istnieją one tylko w zdeprotonowanej formie azofenolowej [28,56,63].



Rys. 2.39. Równowaga tautomeryczna izomerów: a) *para*, b) *orto* hydroksyazobenzokoron w zależności od pH, $n = 1, 2, 3$ [28,56,63]

Hydroksyazobenzokorony, podobnie jak azobenzokorony, mają zdolność tworzenia kompleksów z jonami metali I i II grupy układu okresowego [25-28,46,55,63-66]. Zostały zbadane właściwości kompleksujące 13- oraz 16- członowych hydroksyazobenzokoron: **13-*p*-OH** oraz **16-*p*-OH**. Wykazano, że **13-*p*-OH** w acetonitrylu spośród jonów metali I grupy kompleksuje jedynie kationy litu. Ponadto wartości stałych trwałości kompleksów ($\log K$) wyznaczone zostały w zasadowym pH, wynoszącym ok. 9. W przypadku **16-*p*-OH** w acetonitrylu zaobserwowano zdolność tego związku do kompleksowania zarówno jonów metali I, jak i metali II grupy układu okresowego. W obecności jonów potasu nie zaobserwowano zmian w widmie absorpcyjnym. Analizując widma ^1H NMR stwierdzono, że **16-*p*-OH** tworzy z jonami metali kompleksy w formie azofenolowej. Świadczy o tym m.in. zanik sygnału przy ok. 6 ppm, charakterystycznego dla formy chinono-hydrazonowej. Wywnioskowano, że obecność jonów metali wpływa na równowagę tautomeryczną hydroksyazobenzokoron. W tabeli 2.5. przedstawiono wyznaczone wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) z jonami metali I grupy układu okresowego dla związków **13-*p*-OH** oraz **16-*p*-OH** w acetonitrylu. Na podstawie tych danych

Hydroksyazobenzokoron

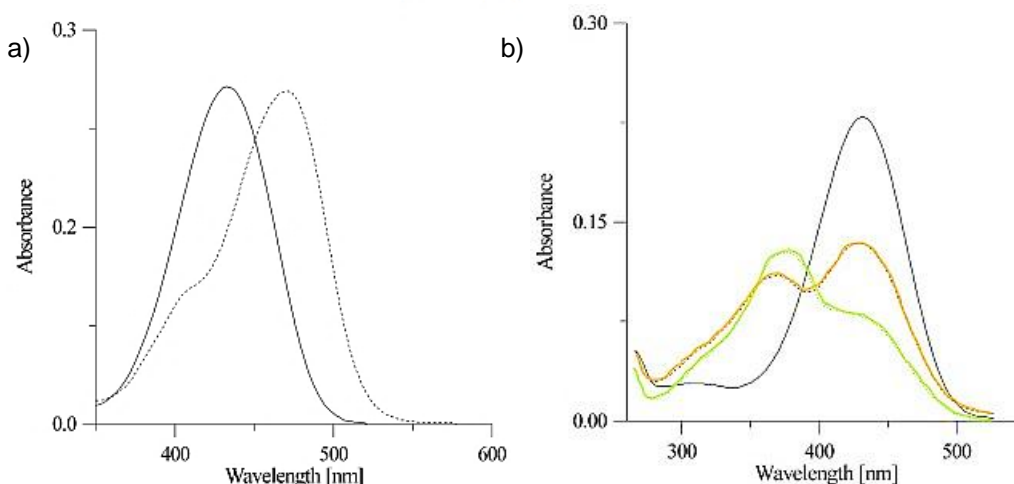
Właściwości hydroksyazobenzokoron

można stwierdzić, że stałe trwałości kompleksów hydroksyazobenzokoron z jonami metali są tym większe, im większy jest makropierścień hydroksyazobenzokoron [25,26,35], co w znacznym stopniu koreluje z rozmiarem kompleksowanych jonów metali. Dla **13-p-OH** scharakteryzowano także tworzenie kompleksów z jonami metali II grupy układu okresowego. Wartości odpowiednich stałych trwałości dla azobenzokoron **13-AZB** nie są znane. Pozostałe wartości stałych trwałości kompleksów dla obu hydroksyazobenzokoron są porównywalne do tych uzyskanych dla azobenzokoron. Jedynie w przypadku kompleksów z jonami litu wyższe wartości uzyskano dla azobenzokoron.

Tabela 2.4. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów o stechiometrii 1:1 związków **13-p-OH** oraz **16-p-OH** z jonami metali I i II grupy w acetonitrylu [25,26,35]

Związek	logK (w acetonitrylu)						
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
13-p-OH	3,23	-	-	3,30	4,21	-	3,0
16-p-OH	3,61	3,79	-	5,13	4,6	>5	4,6

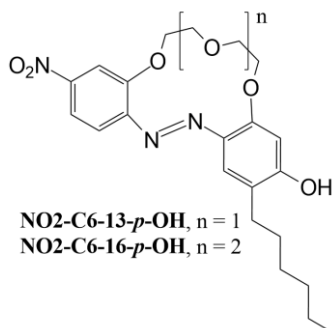
Na rysunku 2.40. przedstawione zostały widma absorpcyjne związków **13-p-OH** oraz **16-p-OH** w obecności jonów litu oraz sodu (w przypadku **16-p-OH**). Oba związki w acetonitrylu występują w formie chinono-hydrazonowej, z maksimum absorpcji przy ok. 450 nm. Potwierdzają to także widma ¹H NMR tego związku. Miareczkowanie spektrofotometryczne roztworu związku **13-p-OH** roztworem soli litu (przy pH~9, w obecności trietyloaminy) powoduje, wywołane tworzeniem kompleksu, bathochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. W obecności jonów litu w acetonitrylu powstają prawdopodobnie dwa kompleksy, w różnych formach tautomerycznych, o czym świadczą dwa pasma – przy ok. 350 oraz 450 nm. Obecność trietyloaminy i doprowadzenie roztworu do pH ok. 9 powoduje, że równowaga przesuwana się w kierunku kompleksu utworzonego przez zjonizowaną formę chinono-hydrazonową. Dla **16-p-OH** w obecności jonów litu i sodu obserwuje się hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji, co wskazuje na to, że równowaga tautomeryczna w procesie kompleksowania jonów metali przesunięta jest w stronę formy azofenolowej [25].



Rys. 2.40. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku a) **13-p-OH** ($c = 7,33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, pH~9, w obecności chloranu(VII) litu ($c = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) oraz b) **16-p-OH** ($c = 6,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$) w obecności chloranu(VII) litu (pomarańczowa linia, $c = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) i sodu (zielona linia, $c = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu [25]

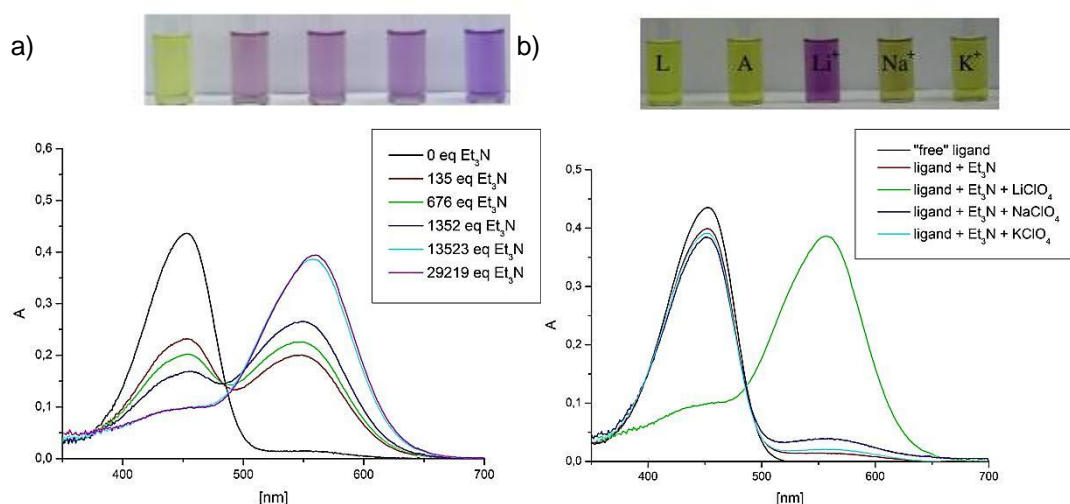
Hydroksyazobenzokorony Właściwości hydroksyazobenzokoron

Wpływ obecności trietyloaminy na kompleksowanie jonów metali jest szczególnie widoczny dla hydroksyazobenzokoron będących pochodnymi 4-heksylrezorcynolu, zawierających również grupę nitrową w pierścieniu benzenowym niepodstawionym grupą hydroksylową: **NO₂-C6-13-*p*-OH** oraz **NO₂-C6-16-*p*-OH** (rys. 2.41.) [46].



Rys. 2.41. Wzory *para*-hydroksyazobenzokoron, pochodnych 4-heksylrezorcynolu: **NO₂-C6-13-*p*-OH** oraz **NO₂-C6-16-*p*-OH**

Dla związku **NO₂-C6-13-*p*-OH** w obecności soli metali I grupy układu okresowego zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu zaobserwowano jedynie w obecności soli litu. Sprawdzono, jak obecność trietyloaminy wpłynie na kompleksowanie tych jonów. Zarejestrowano widma absorpcyjne **NO₂-C6-13-*p*-OH** w obecności 500-krotnego nadmiaru soli litu i przy różnym nadmiarze trietyloaminy (rys. 2.42.a). Obserwuje się w tych warunkach duże batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji – z 450 do 550 nm, co wiąże się ze zmianą barwy roztworu z żółtej na fioletową (rys. 2.42.a). Na rysunku 2.42b przedstawiono widmo zarejestrowane dla **NO₂-C6-13-*p*-OH** w obecności 4000-krotnego nadmiaru trietyloaminy oraz 500-krotnego nadmiaru soli litu, sodu oraz potasu. Zmianę w widmie można zauważyć jedynie w obecności soli litu, czyli tak samo jak w neutralnym acetonitrylu. Obserwuje się znaczne batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji (o ok. 150 nm), co wiąże się ze zmianą barwy roztworu z żółtej na fioletową [46].

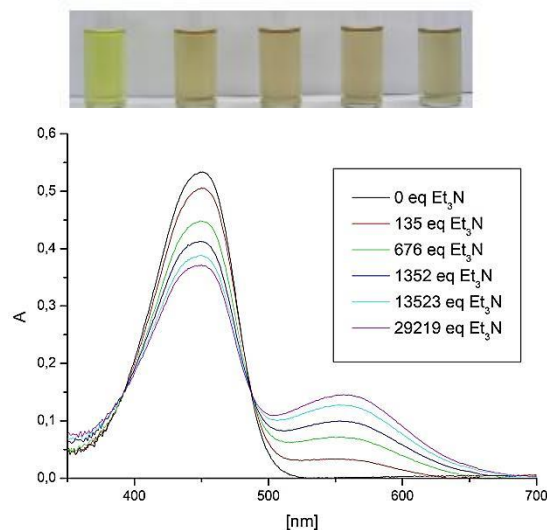


Rys. 2.42. Zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu związku **NO₂-C6-13-*p*-OH** ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) a) w obecności 500-krotnego nadmiaru soli litu podczas miareczkowanie trietyloaminą, b) w obecności 4000-krotnego nadmiaru trietyloaminy oraz 500-krotnego nadmiaru soli litu, sodu oraz potasu; powyżej widm zmiany barwy roztworów [46]

Hydroksyazobenzokorony

Właściwości hydroksyazobenzokoron

Dla roztworu związku **NO₂-C6-16-*p*-OH** w acetonitrylu zmiany w widmie w obecności soli litu, sodu oraz potasu, podobnie jak dla **NO₂-C6-13-*p*-OH**, były niewielkie [46]. Dlatego również dla tego związku badany był wpływ trietyloaminy na kompleksowanie jonów metali. Na rysunku 2.43. pokazano wpływ ilości tej aminy na zmiany w widmie absorpcyjnym **NO₂-C6-16-*p*-OH**. Dla 16-członowego związku trietyloamina ma większy wpływ na widmo absorpcyjne w porównaniu z mniejszym makrocyklem, dla którego nawet 1000-krotny nadmiar aminy nie wpływał na przebieg widma. Stwierdzono, że obecność trietyloaminy w roztworze **NO₂-C6-16-*p*-OH** prawdopodobnie powoduje powstanie zdeprotonowanej formy chinono-hydrazonowej.

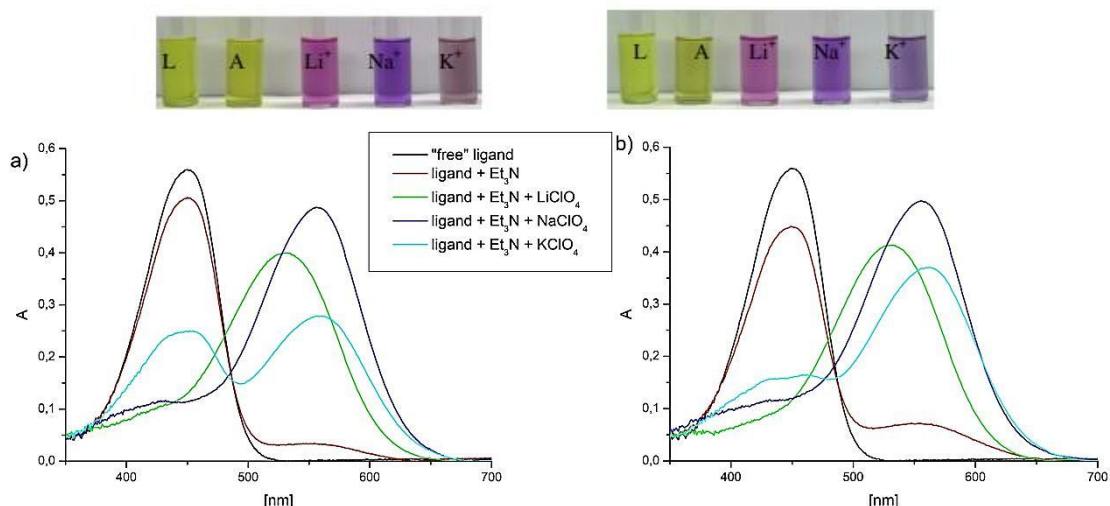


Rys. 2.43. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **NO₂-C6-16-*p*-OH** ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem trietyloaminy w acetonitrylu [46]

Na rysunku 2.44. przedstawiono zmiany w widmie absorpcyjnym **NO₂-C6-16-*p*-OH** w obecności 500-krotnego nadmiaru soli litu, sodu oraz potasu oraz 140- lub 1400-krotnego nadmiaru trietyloaminy [46]. Obserwowane jest batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji o 80, 106 oraz 112 nm odpowiednio dla kompleksów litu, sodu i potasu. Obserwowana jest przy tym zmiana barwy roztworu z żółtej na fioletową. Zwiększenie ilości trietyloaminy nie wpływa na zmianę widma w obecności litu i sodu, ani na barwę ich roztworu. Wpływa jednak na zmianę widma w obecności soli potasu, zmieniając przy tym barwę roztworu na bardziej intensywny fiolet.

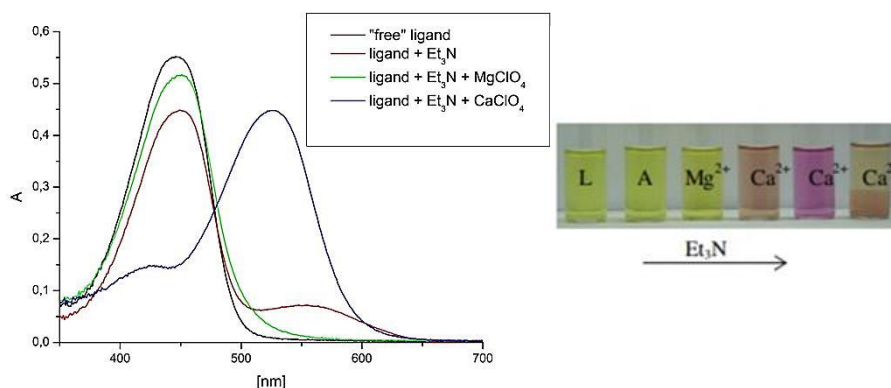
Hydroksyazobenzokorony

Właściwości hydroksyazobenzokoron



Rys. 2.44. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **NO₂-C6-16-*p*-OH** ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 500-krotnego nadmiaru soli litu, sodu i potasu oraz a) 140-krotnego nadmiaru trietyloaminy, b) 1400-krotnego nadmiaru trietyloaminy w acetonitrylu, nad widmami zmiany barwy roztworów [46]

Dla obu związków: **NO₂-C6-13-*p*-OH** oraz **NO₂-C6-16-*p*-OH** zbadano również wpływ jonów metali II grupy układu okresowego, tj. magnezu i wapnia w obecności trietyloaminy [46]. Duży nadmiar trietyloaminy powoduje powstanie oraz wytrącenie się wodorotlenków tych metali z roztworu. Na rysunku 2.45. przedstawiono widmo absorpcyjne **NO₂-C6-16-*p*-OH**, zarejestrowane w obecności 25-krotnego nadmiaru trietyloaminy oraz 500-krotnego nadmiaru soli magnezu oraz wapnia. W obecności soli magnezu nie zaobserwowano większych zmian. W obecności jonów wapnia zmiany te są większe - obserwuje się bathochromowe przesunięcie maksimum absorpcji (o ok. 74 nm), co wiąże się ze zmianą barwy roztworu z żółtej na czerwoną. Dodatek większej ilości trietyloaminy (140-krotny nadmiar) powoduje zmianę barwy roztworu na purpurową. Jeszcze większa ilość trietyloaminy powoduje już wytrącenie z roztworu osadu.



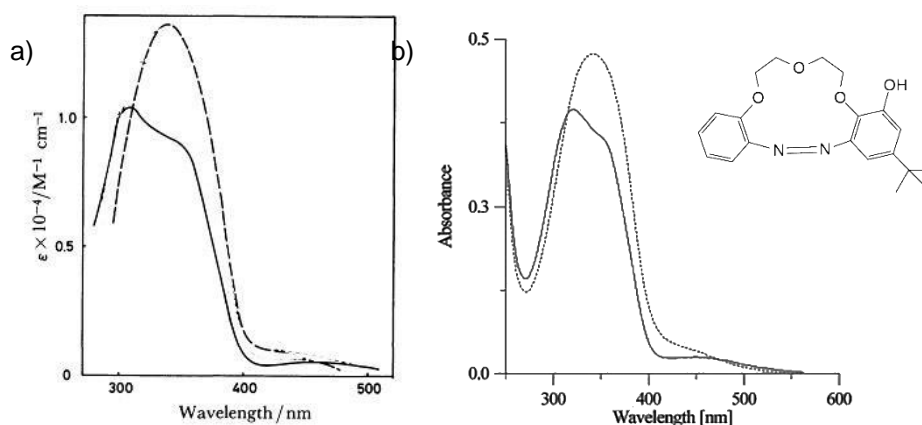
Rys. 2.45. Zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu związku **NO₂-C6-16-*p*-OH** ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 25-krotnego nadmiaru trietyloaminy oraz 500-krotnego nadmiaru soli magnezu lub wapnia wraz ze zmianą barwy roztworów [46]

W zespole Biernata i Luboch otrzymana została 13-członowa hydroksyazobenzokorona z podstawnikiem *tert*-butylowym oraz grupą hydroksylową w pozycji *meta* do grupy azowej (**t-Bu-13-*m*-OH**) [25]. Na rysunku 2.46. przedstawione zostało porównanie widma absorpcyjnego tego związku z widmem niepodstawionej 13-członowej azobenzokorony: **13-Azo** [25,30]. Można zauważyć, że

Hydroksyazobenzokorony

Właściwości hydroksyazobenzokoron

widma dla tych związków nieznacznie się różnią. Oba związki mają maksimum absorpcji przy ok. 330 nm. Badana hydroksyazobenzokorona, podobnie jak azobenzokorona, kompleksuje jony litu. Również porównując pasmo absorpcyjne dla powstałego kompleksu obu związków można zauważyć bathochromowe przesunięcie o ok. 50 nm. Można zatem stwierdzić, że obecność grupy hydroksylowej w pozycji *meta* do grupy azowej nieznacznie wpływa na zmianę widma absorpcyjnego. Podobne zmiany na widmie absorpcyjnym zaobserwowano dla związku **13-o-OH** występującego w formie azofenolowej (rys. 2.37), a więc związek **t-Bu-13-m-OH** również występuje w tej formie.



Rys. 2.46. Widmo absorpcyjne a) — 13-członowej azobenzokorony: **13-Azo** ($c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) oraz - - - **13-Azo** w obecności soli litu ($c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), b) — **t-Bu-13-m-OH** ($c = 5,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) oraz - - - **t-Bu-13-m-OH** w obecności soli litu ($c = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu [25,30]

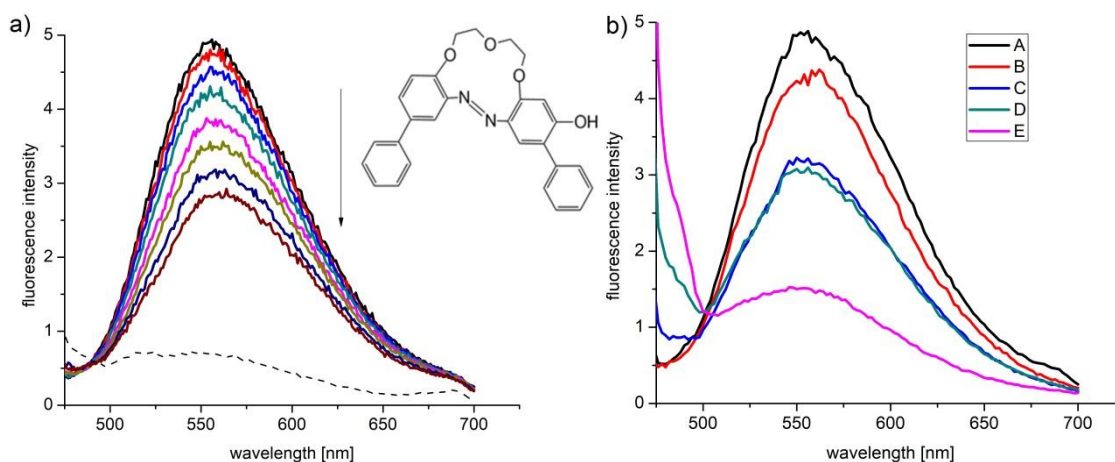
Para-hydroksyazobenzokorony mogą występować w formie chinono-hydrazonewej, dzięki czemu posiadają właściwości fluorescencyjne, co szczególnie je wyróżnia wśród innych związków zawierających grupę azową. Fluorescencji nie wykazują ani cykliczne, ani acykliczne izomery *trans* związków azowych [67]. Niewielkie właściwości fluorescencyjne można jednak zaobserwować dla izomerów *cis* tej grupy związków [68,69] oraz związków w formie sprotonowanej [67,68]. Fluorescencję wykazują jednak związki azowe posiadające grupę hydroksylową, co wiąże się z występowaniem tych związków w dwóch formach tautomerycznych: azofenolowej oraz chinono-hydrazonewej. To właśnie ta druga forma odpowiada za ich fluorescencję [66-68]. W tej formie występują także omawiane *para*-hydroksyazobenzokorony.

Zbadano właściwości fluorescencyjne 13-członowej *para*-hydroksyazobenzokorony z dwoma podstawnikami fenyłowymi (**BiF-13-p-OH**) [65]. Związek ten, podobnie jak inne 13-członowe makrocycykle, selektywnie tworzy kompleksy z jonami litu. Na rysunku 2.47a. przedstawione zostało widmo emisyjne tego związku, zarejestrowane podczas miareczkowania roztworem soli litu w acetonitrylu. Można zauważyć, że sole litu powodują wygaszanie fluorescencji związku **BiF-13-p-OH**. Maksimum emisji dla tego związku wynosi 560 nm. Zbadano również wpływ trietyloaminy oraz nadmiaru jonów sodu na wygaszanie fluorescencji tego związku (rys. 2.47.b). Stwierdzono dużą selektywność kompleksowania jonów litu, nawet w obecności dużego nadmiaru jonów sodu (970-krotny nadmiar). Obecność trietyloaminy powoduje, że jony litu w większym stopniu wygaszają fluorescencję **BiF-13-p-OH** niż w acetonitrylu. Stała Sterna-Volmera, odzwierciedlająca wygaszanie fluorescencji wynosi ok. 20 dla jonów litu, w obecności trietyloaminy stała ta dla jonów litu wynosi już

Hydroksyazobenzokorony

Właściwości hydroksyazobenzokoron

220. Dla jonów sodu stała ta wynosi ok. 20 niezależnie od środowiska. Można to wytłumaczyć selektywnym tworzeniem kompleksu związku **BiF-13-*p*-OH** z jonami litu. Luka molekularna tej hydroksyazobenzokorony jest prawdopodobnie za mała by efektywnie kompleksować jony sodu. Wygaszanie fluorescencji przez jony litu tłumaczy się przez tworzenie kompleksu w zjonizowanej formie chinono-hydrazonewej, która nie wykazuje fluorescencji. Powstawanie tej formy potwierdziła także analiza widm $^1\text{H NMR}$, w których obserwuje się m.in. zanik sygnału protonu $-\text{NH}$.

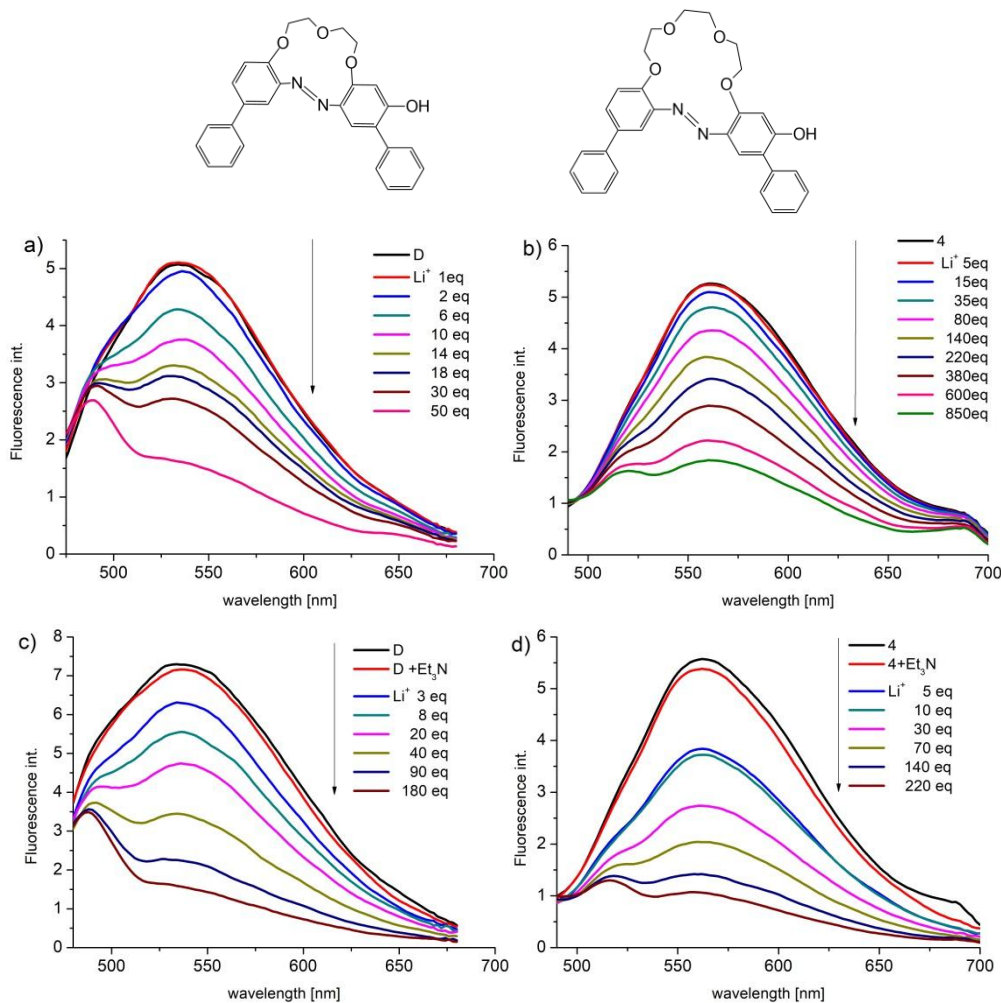


Rys. 2.47. Widmo emisyjne zarejestrowane w acetonitrylu a) podczas miareczkowania związku **BiF-13-*p*-OH** ($c = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) roztworem soli litu ($c = 0-5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), linia przerywana: widmo zarejestrowane po dodaniu dodatkowo roztworu trietyloaminy ($c = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), b) dla roztworu liganda (A), liganda z 24-krotnym nadmiarem trietyloaminy (B), liganda z 33-krotnym nadmiarem trietyloaminy i 970-krotnym nadmiarem soli sodu (C) z kolejną porcją trietyloaminy (D) z dodatkiem 97-krotnego nadmiaru soli litu (E) [65]

Analogiczne badania przeprowadzono dla 16-członowej *para*-hydroksyazobenzokorony z dwoma podstawnikami fenyłowymi (**BiF-16-*p*-OH**) [65]. Intensywność fluorescencji dla tego związku zmniejszała się w obecności jonów litu, ale również w obecności jonów sodu. Wiąże się to z większą luką molekularną makrocyklu w porównaniu ze związkiem **BiF-13-*p*-OH**, mogącą zmieścić większe jony. Badano również, jak na wygaszanie fluorescencji przez kationy metali wpływa obecność trietyloaminy. Otrzymane wyniki porównano z tymi otrzymanymi dla niepodstawionego makrocyklu (**16-*p*-OH**). Na rysunku 2.48. przedstawiono widma emisyjne zarejestrowane dla tych związków podczas miareczkowania solą litu w acetonitrylu, również z dodatkiem trietyloaminy. Można zauważyć, że tak jak w przypadku związku **BiF-13-*p*-OH**, jony litu powodują wygaszanie fluorescencji i wygaszanie to zachodzi przy mniejszej ilości soli litu w obecności trietyloaminy. W przypadku związku **16-*p*-OH** obecność trietyloaminy nie wpływa tak istotnie na wygaszanie fluorescencji przez jony litu. Stała Sterna-Volmera dla związku **BiF-16-*p*-OH** w obecności jonów litu wynosi ok. 400 w neutralnym acetonitrylu oraz ok. 2300 w zasadowym acetonitrylu; dla związku **16-*p*-OH** stałe te wynoszą odpowiednio ~ 1500 oraz ~ 1600 . Podobną zależność obserwowano w obecności jonów sodu. Można zatem stwierdzić, że obecność podstawników fenyłowych w cząsteczce hydroksyazobenzokorony powoduje, że jony metali mają mniejszy wpływ na wygaszanie fluorescencji w porównaniu do niepodstawionego makrocyklu w acetonitrylu. W środowisku zasadowym efekt wygaszania fluorescencji jest większy dla funkcjonalizowanej pochodnej.

Hydroksyazobenzokorony

Właściwości hydroksyazobenzokoron



Rys. 2.48. Widma emisyjne zarejestrowane w acetonitrylu dla: a) związku **16-p-OH** ($c = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0-1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), b) związku **BiF-16-p-OH** ($c = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0-5,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), c) związku **16-p-OH** ($c = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0-2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) przy $\text{pH} \sim 10,5$, d) związku **BiF-16-p-OH** ($c = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0-1,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) przy $\text{pH} \sim 10,5$; długość fali emisji oraz wzbudzenia dla związku **BiF-16-p-OH** wynoszą odpowiednio 580 nm oraz 450 nm, dla związku **16-p-OH**: 452 nm, 432 nm [65]

Hydroksyazobenzokorony, jako pochodne azobenzokoron, mają zdolność do kompleksowania jonów metali. Wykazano, że na właściwości chromojonoforowe tej grupy związków wpływa, poza wielkością makropierścienia, położenie podstawnika hydroksylowego oraz obecność podstawników w pierścieniach benzenowych. Obecność grupy hydroksylowej powoduje również, że związki te mogą występować w dwóch formach tautomerycznych o odmiennych właściwościach: formie azofenolowej oraz chinono-hydrazonowej. Równowaga tautomeryczna hydroksyazobenzokoron zależy od wielkości makropierścienia, położenia grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym, pH środowiska, rozpuszczalnika oraz obecności jonów metali. Ponadto, hydroksyazobenzokorony mogą występować w formie chinono-hydrazonowej wykazującej fluorescencję, co odróżnia je od innych związków azowych. Na podstawie opisanych właściwości hydroksyazobenzokoron można przypuszczać, że związki te mogą być przydatne jako warstwy receptorowe w chemicznych czujnikach optycznych.

2.3. Czujniki optyczne

Chemia supramolekularna ma istotne znaczenie w chemii analitycznej. Makrocykliczne związki (m.in. wcześniej opisane azobenzokorony i hydroksyazobenzokorony), tworzące kompleksy typu gość-gospodarz mogą mieć ogromne znaczenie w rozpoznaniu molekularnym [71]. Od lat badacze poszukują, z powodzeniem, zastosowań dla tych związków. Jednym z szeroko opisywanych zastosowań związków makrocyklicznych są czujniki chemiczne. Słownik Webstera definiuje czujnik jako „urządzenie mechaniczne czułe na światło, temperaturę, poziom promieniowania itp., które przesyła sygnał do przyrządu pomiarowego” [72]. Czujnik można również zdefiniować jako urządzenie dokonujące pomiaru [71]. W chemii supramolekularnej projektowane są czujniki chemiczne, w których w warstwie receptorowej znajduje się receptor (gospodarz) oddziałujący z analitem (gościem), w wyniku czego wytwarza wykrywalną zmianę danego sygnału. Czujnik chemiczny, wykazujący czułość np. na określony jon, powinien się charakteryzować m.in.:

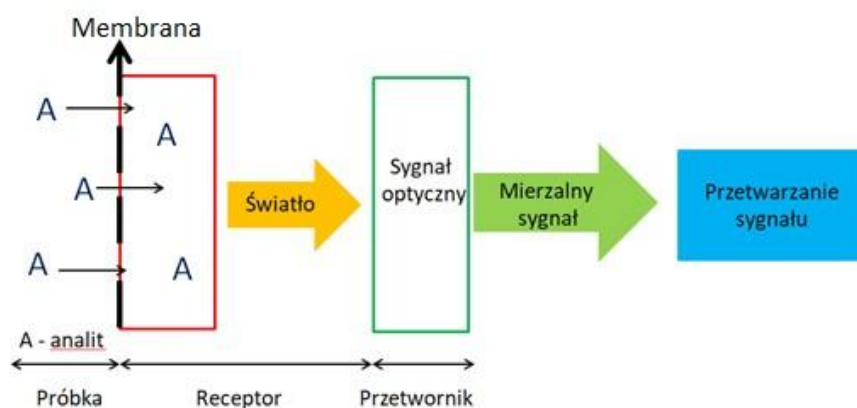
- wysoką selektywnością, czyli wykrywaniem konkretnego jonu, nawet w obecności innych jonów;
- czułością, czyli wykrywaniem konkretnego jonu przy jego niskim stężeniu;
- inertnością, czyli nie powinien wchodzić w reakcje z innymi analitami;
- długim czasem użytkowania, czujnik po wykryciu analitu poddawany jest regeneracji, dzięki czemu ponownie może być wykorzystany do pomiaru;
- krótkim czasem odpowiedzi [73].

Czujniki chemiczne określane są jako „zminiaturyzowane urządzenia, mogące dostarczać w czasie rzeczywistym informacje o obecności określonych jonów lub związków w próbkach, nawet tych złożonych” [74,75]. Jednym z przykładów czujników chemicznych są chemiczne czujniki optyczne, w których do generowania sygnału analitycznego wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne. Oddziaływanie tego promieniowania z analitem jest oceniane na podstawie zmiany określonego parametru optycznego i jest związane ze stężeniem analitu [76]. Parametrem tym może być na przykład zmiana barwy lub intensywności fluorescencji.

2.3.1. Budowa i działanie czujników optycznych

Działanie czujników optycznych może opierać się na różnych zjawiskach, m.in. zmianie absorpcji czy fluorescencji, obejmujących różne rejony widma promieniowania elektromagnetycznego, m.in. światła widzialnego czy podczerwieni. Umożliwia to pomiar nie tylko natężenia światła, ale także innych właściwości, takich jak współczynnik załamania światła, rozproszenie i dyfrakcja [76].

Zazwyczaj optyczny czujnik chemiczny składa się z warstwy rozpoznawania chemicznego, np. receptora, sprzężonej z elementem przetwornikowym. Receptor reaguje na konkretny parametr, m.in. pH czy stężenie danego analitu i generuje sygnał optyczny. Sygnał ten trafia do przetwornika, który przetwarza go na użyteczną analitycznie formę. Przykładowy schemat działania czujnika optycznego został przedstawiony na rysunku 2.49. [76].



Rys. 2.49. Budowa chemicznego czujnika optycznego [76]

Warstwę receptorową w czujnikach optycznych może stanowić:

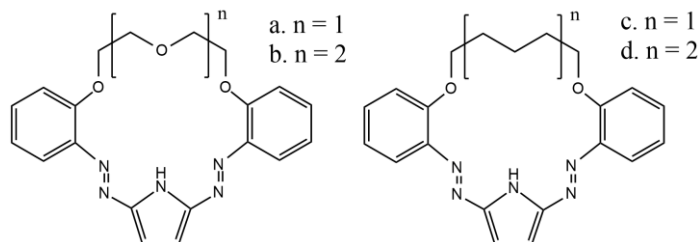
- jonofor, który odpowiada za kompleksowanie analitu wraz ze wskaźnikiem odpowiadającym za zmianę parametru optycznego,
- chromojonofor – cząsteczka, która zarówno kompleksuje dany analit, jak i zmienia parametr optyczny, np. barwę
- fluorojonofor – cząsteczka, która kompleksuje dany analit, a generowanym parametrem optycznym jest zmiana intensywności fluorescencji [8].

Aktualnie naukowcy, badający właściwości związków będących chromojonoforami, szukają dla nich zastosowań m.in. w czujnikach optycznych. Czujniki takie mogą powstać wskutek unieruchomienia chromojonoforu na powierzchni podłoża lub mogą powstać na bazie membrany, w której wszystkie składniki zawarte są w jednorodnej warstwie czujnikowej [77]. Jako klasyczne i jedne z pierwszych czujników optycznych można wymienić na przykład czujniki do pomiaru pH na bazie szkła pokrytego wskaźnikiem [78] czy membrany lipidowe otrzymane metodą filmu Langmuira-Blodgett (technika ta umożliwia osadzenie warstw z powierzchni cieczy na stałym podłożu) [79]. Matrycami czujników optycznych mogą być wszelkiego rodzaju materiały, w których możliwe jest unieruchomienie receptora molekularnego, np. płytki do TLC z krzemionką czy tlenkiem glinu na powierzchni, czy nawet podłoża papierowe. Wytwarzane są również membrany, gdzie matrycą jest polimer, np. polichlorek winylu czy trioctan celulozy. Takie układy stanowią analogi elektrod jonoselektywnych, z tą różnicą, że parametrem mierzonym nie jest zmiana potencjału, a zmiana właściwości optycznych np. absorpcji warstwy czujnikowej, wywołana obecnością analitu. Wybrane przykłady takich rozwiązań przedstawiono w rozdziale 2.3.2.

2.3.2. Przykłady czujników optycznych i ich zastosowania

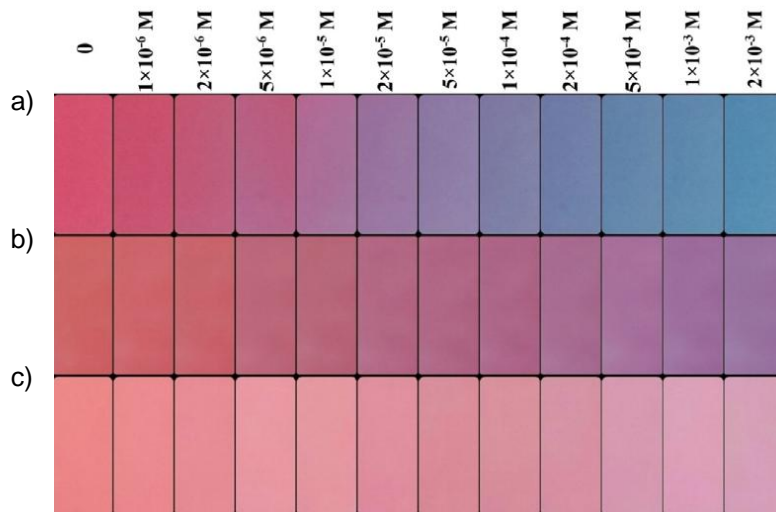
Otrzymywanie i badanie właściwości czujników optycznych, wykorzystujących koncepcję rozpoznania molekularnego, opierających się na osiągnięciach chemii gość-gospodarz, jest jednym z najbardziej aktualnych tematów chemii supramolekularnej. Poniżej przedstawiono przykłady takich układów z wykorzystaniem różnych rozwiązań.

- Optoda z matrycą polimerową - trioctanem celulozy do wykrywania jonów ołowiu [80]



Rys. 2.50. Związki makrocykliczne z pirolem w makropierścieniu - chromojonofory jonu ołowiu [65]

Związki makrocykliczne przedstawione na rysunku 2.50. selektywnie kompleksują jony ołowiu(II) w acetonitrylu oraz także mieszaninie tego rozpuszczalnika z wodą. 21-członowe pochodne z łańcuchem oligoeterowym (związki b i d) z sukcesem zostały zastosowane jako jonofory w elektrodach jonoselektywnych czułych na jony ołowiu [81]. Grupa tych makrocyklicznych pochodnych została przetestowana jako chromojonofory również w warstwach receptorowych czujników optycznych - membranach na bazie trioctanu celulozy (rys. 2.51) [80].



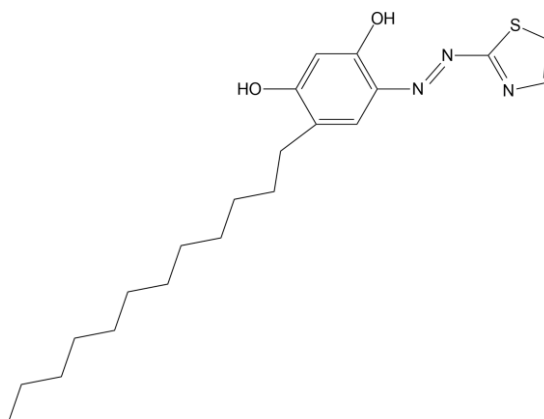
Rys. 2.51. Zmiany barwy membran z trioctanu celulozy w obecności roztworu soli ołowiu o danym stężeniu; membrana ze związkiem (rys. 2.50) a) a, b) c) d) [80,82]

Badano wpływ m.in. wielkości makropierścienia oraz liczby atomów tlenu w makrocyklu na zdolność generowania sygnału optycznego w obecności jonów ołowiu. Odpowiedź barwną optod badano także jako zależność od ilości chromojonoforu, ilości i rodzaju plastyfikatora (m.in. NPOE (eter *orto*-nitrofenyloowo-oktylowy) czy TEG (glikol trietylenowy)). Jako najlepszy plastyfikator wyselekcjonowano glikol trietylenowy i takie membrany zostały szczegółowo zbadane

z uwzględnieniem różnych jego ilości oraz wpływu obecności soli lipofilowej (tetrakis(4-chlorofenyloboranu) potasu) na generowany sygnał optyczny. Na podstawie otrzymanych wyników określono granicę wykrywalności równą $1,2 \cdot 10^{-8}$ mol/dm³ jonów Pb²⁺ dla membrany ze związkiem **a** (rys. 2.50) (czas odpowiedzi 7 minut). Dla związku **b** (rys. 2.50) było to $1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ (czas odpowiedzi 3 minuty), a dla związku **d** (rys. 2.50) $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ (czas odpowiedzi 3 minuty). Wykazano również, że takie membrany można regenerować m.in. w kwasie azotowym(V), kwasie solnym czy EDTA, przy czym najlepsze wyniki uzyskano dla 0,1 mol/dm³ kwasu azotowego(V), w obecności którego membrany uległy regeneracji nawet po 30 s. Membrany te mogą być użyte do analizy próbek wodnych i mogą być konkurencją dla innych metod analitycznych, m.in. AAS.

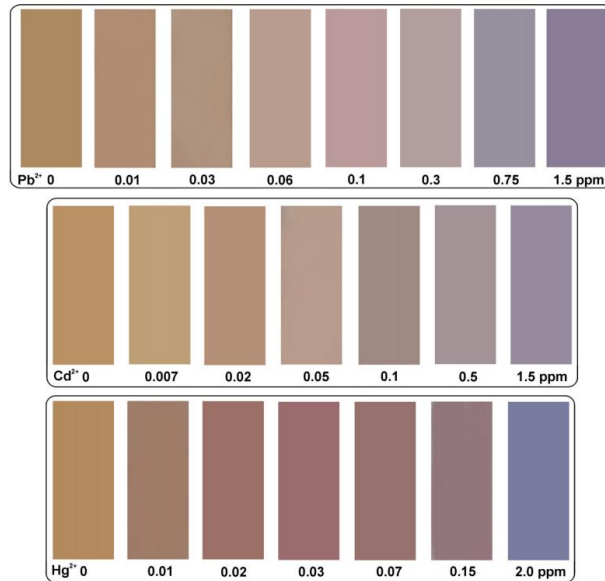
- Czujnik optyczny z matrycą polimerową - polichlorkiem winylu, do wykrywania jonów metali ciężkich [83]

Prabhakaran i inni otrzymali optody na bazie polichlorku winylu z wykorzystaniem komercyjnie dostępnego, acyklicznego chromojonoforu (rys. 2.52.)



Rys. 2.52. Chromojonofor użyty w optodzie do wykrywania jonów metali ciężkich [83]

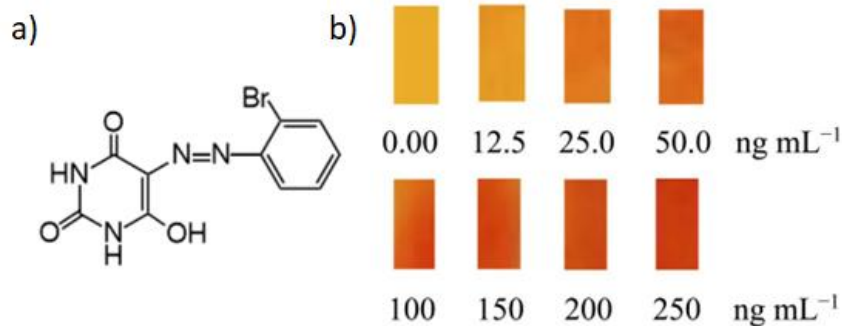
Optody na bazie polichlorku winylu zostały wykonane poprzez nałożenie na jego powierzchnię kolejnych monowarstw zawierających mieszaninę chromojonoforu oraz surfaktantów. Na rysunku 2.53. przedstawiono zmiany barwy tak otrzymanych optod w obecności jonów ołowiu(II), kadmu(II) oraz rtęci(II). Zaobserwowano zmianę barwy z pomarańczowej na niebiesko-fioletową [83]. Najmniejsze stężenia jonów, przy których można zaobserwować zmianę barwy optody to: $0,031 \mu\text{mol/dm}^3$ dla jonów Cd²⁺, $0,025 \mu\text{mol/dm}^3$ dla jonów Pb²⁺ oraz $0,034 \mu\text{mol/dm}^3$ dla jonów Hg²⁺. Optody te można zregenerować i użyć je ponownie, aż do czterech cykli. Sensory, jak postulują autorzy, mogą służyć do wykrywania jonów w próbkach wodnych i mogą mieć zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i w laboratoriach badawczych.



Rys. 2.53. Zmiana barwy optody na bazie polichlorku winylu z chromojonoforem (rys. 2.52) w obecności jonów ołowiu(II), kadmu(II) oraz rtęci(II) [83]

- Czujnik optyczny z matrycą polimerową – polimetakrylanem metylu (PMMA) do wykrywania jonów gadolinu [84]

Moustafa i inni wykonali optody składające się z jonoforu 5-(2'-bromofenyloazo)-6-hydroksy pirymidyno-2,4-dionu (rys. 2.54.a), plastyfikatora NPOE oraz PMMA jako matrycy polimerowej [84].



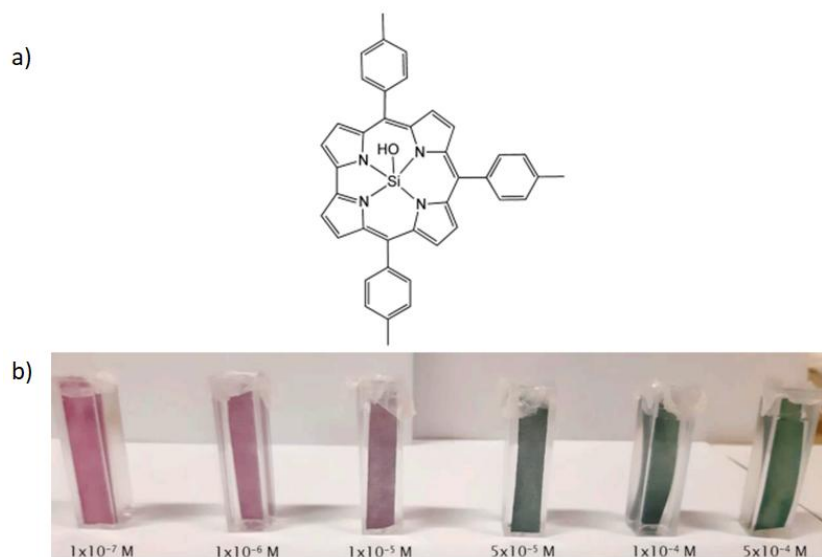
Rys. 2.54. a) Jonofor 5-(2'-bromofenyloazo)-6-hydroksy pirymidyno-2,4-dion, b) zmiany barwy optod otrzymanych przez Mustafa i in. w obecności jonów gadolinu [84]

Optody z matrycą z PMMA zostały otrzymane poprzez rozpuszczenie wszystkich składników w THF i wylanie roztworu do szklanej formy. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymaną membranę pocięto na mniejsze fragmenty. Otrzymane optody wykorzystano do wykrywania jonów gadolinu w roztworach wodnych. Na rysunku 2.54b. przedstawiono zmiany barwy tych optod w zależności od stężenia gadolinu. Barwa optody zmienia się z żółtej na pomarańczowo-czerwoną. Granicę wykrywalności oszacowano na 1,47 ng mL⁻¹, a czas odpowiedzi wynosi 15 minut. Optodę można zregenerować w ciągu 10 minut poprzez jej zanurzenie w 0,02-molowym roztworze kwasu azotowego(V). Zmianę barwy optod sprawdzano przy różnym pH, najkorzystniejszą odpowiedź otrzymano przy pH równym 7,5. Sprawdzone również jaki wpływ na odpowiedź optody ma obecność

innych jonów w próbce, m.in. Th^{4+} , Nd^{3+} , Fe^{3+} , F^- , I^- , NO_3^- oraz CO_3^{2-} . Stwierdzono, że jedynie jony fluorkowe mają negatywny wpływ na odpowiedź optody. Ich obecność w analizowanych próbkach można jednak usunąć poprzez dodanie chlorku glinu. Moustafa i in. stwierdzili, że otrzymane przez nich optody mogą posłużyć do wykrywania jonów gadolinu w próbkach modelowych oraz naturalnych takich jak wody rzeczne, gleby, osady czy próbki biologiczne, jak np. mocz [84].

- Czujnik optyczny z chusteczkami do prania jako matryca do wykrywania jonów fluorkowych [85]

Caroleo i inni otrzymali materiał czujnikowy do wykrywania jonów fluorkowych w roztworach wodnych [85]. W tym celu zastosowali jonofor SiTTC(OH) (kompleks (hydroksy) [5,10,15-tritolilokorrolato]krzemu) (rys. 2.55a) oraz wymiennicz jonowy: chlorek tetradodecyloamoniowy w etanolu. W otrzymanej mieszaninie zanurzono komercyjnie dostępne chusteczki do prania wyłapujące kolor. Po wysuszeniu materiału otrzymano optody do wykrywania jonów fluorkowych.

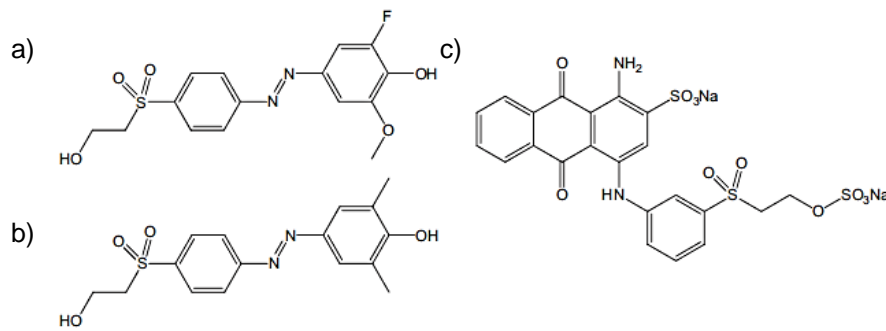


Rys. 2.55. a) Jonofor SiTTC(OH), b) zmiany barwy optod otrzymanych przez Caroleo i in. w obecności jonów fluorkowych [85]

Na rys. 2.55b. przedstawiono zmianę barwy optody, z różowej na zieloną, w obecności jonów fluorkowych [85]. Analizowane roztwory miały pH w zakresie 7,3 – 7,5. Granicę wykrywalności oszacowano na $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, a czas odpowiedzi wynosi 10 minut. Sprawdzone również przydatność optody do wykrywania innych jonów, tj. Cl^- , Br^- , COO^- , NO_2^- , jednak w ich obecności nie zaobserwowano zmiany barwy. Stwierdzono, że czujnik ten może być wykorzystywany do analizy obecności jonów fluorkowych w naturalnych źródłach wody w czasie rzeczywistym.

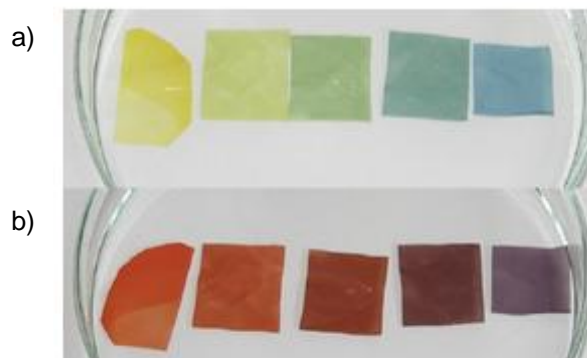
- Czujnik optyczny z materiałem celulozowym oraz patyczkami bawełnianymi jako matryca, wrażliwy na zmianę pH [86]

Mohr oraz Muller [86] otrzymali proste czujniki optyczne do badania pH roztworu z wykorzystaniem materiału celulozowego oraz bawełnianych patyczków kosmetycznych. Jako substancje czułe na zmianę pH wykorzystali związki przedstawione na rysunku 2.56a i b z dodatkiem niebieskiego barwnika – błękitu brylantowego (rys. 2.56c.).



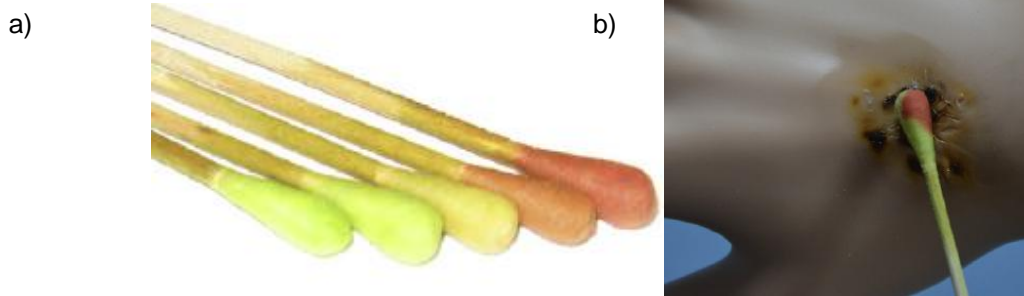
Rys. 2.56. Związki czułe na zmianę pH: a) GJM-492, b) GJM-503 i c) wskaźnik – błękit brylantowy R [86]

Dodatek barwnika miał na celu zmianę barwy możliwą do zaobserwowania przez ludzkie oko. Sprawdzono jak stosunek wagowy tego indykatora do barwnika wpłynie na zmianę barwy materiału celulozowego w danym środowisku. Na rysunku 2.57. pokazana jest zmiana barwy takiego materiału (ze związkiem GJM-492) w środowisku kwaśnym oraz zasadowym. Można zauważyć, że w środowisku kwaśnym zwiększona ilość barwnika powoduje zmianę barwy z żółtej, przez zieloną do niebieskiej. W środowisku zasadowym barwa zmienia się od czerwonej do fioletowej [86].



Rys. 2.57. Zmiana barwy materiału celulozowego zawierającego mieszaninę związku GJM-492 oraz niebieskiego barwnika (rys. 2.56c.) w środowisku a) kwaśnym, b) zasadowym z różnym stosunkiem wagowym wskaźnika do barwnika, od lewej: 1:0, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 [86]

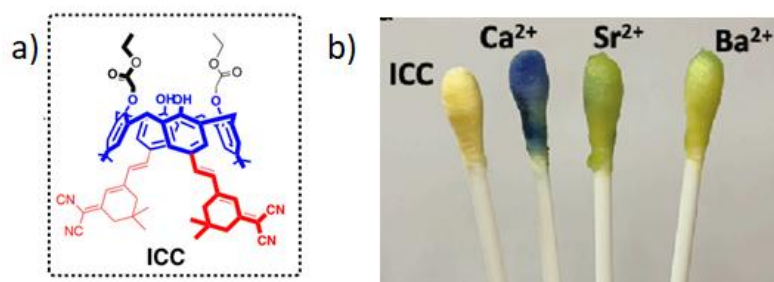
Do konstrukcji materiału czujnikowego do wykrywania zmian pH zaproponowano układ oparty na mieszaninie związku GJM-503 z niebieskim barwnikiem [86]. Ogólnodostępne, komercyjne bawełniane patyczki kosmetyczne zostały nasączone roztworem tej mieszaniny, wskutek czego zmieniały barwę z zielonej (przy pH ok. 5) na czerwoną (przy pH powyżej 8). Jak zaproponowano, patyczki takie mogą służyć m.in. do badania pH otwartej rany (rys. 2.58.). Obniżone pH hamuje rozwój bakterii zaś podwyższone sprzyja ich namnażaniu. Kiedy patyczek użyty do zbadania rany zmienia barwę na czerwoną, oznacza to że rana ma odczyn zasadowy i konieczna jest interwencja lekarza.



Rys. 2.58. a) Bawełniane patyczki kosmetyczne nasączone roztworem związku GJM-503 i niebieskiego barwnika z lewej: przy pH kwaśnym, z prawej: przy pH zasadowym, b) badanie odczynu rany takim patyczkiem – czerwona barwa patyczka świadczy o tym, że badana rana ma pH zasadowe [86]

- Czujnik optyczny z wykorzystaniem bawełnianych patyczków kosmetycznych do wykrywania jonów wapnia [87]

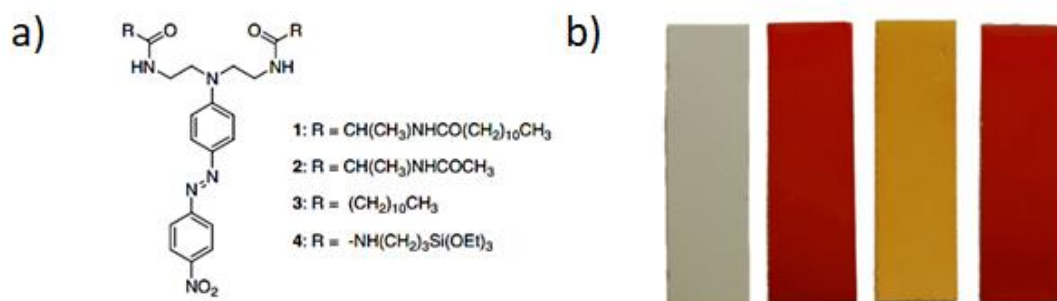
Erdemir i in. zastosowali makrocycliczny związek ICC - pochodna kaliks[4]arenu (rys. 2.59a) jako receptor molekularny do konstrukcji warstw receptorowych czułych na obecność jonów metali. Aplikacyjny charakter badań został poprzedzony badaniami właściwości kompleksujących tego związku w roztworze. Wykazano, że roztwór tego związku w DMSO zmienia barwę w obecności jonów metali, sprawdzono m.in. Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} . Największą zmianę barwy zaobserwowano w obecności jonów wapnia (z żółtej na niebieską), zaś w obecności jonów strontu oraz baru zaobserwowano zmianę barwy z żółtej na zieloną. Obecność pozostałych badanych jonów nie wpływała istotnie na zmianę barwy roztworu związku ICC. Selektywna odpowiedź na wybrane jony metali stała się inspiracją do przygotowania prostych materiałów jonoczułych z wykorzystaniem bawełnianych patyczków kosmetycznych. Badana była odpowiedź barwna nasączonych roztworem związku ICC patyczków na obecność wodnych roztworów soli wapnia, strontu oraz baru (rys. 2.59b.). Zauważono znaczną zmianę barwy w obecności jonów wapnia, analogicznie jak w badaniach roztworu związku ICC, czyli zmianę z barwy żółtej na niebieską. W obecności jonów strontu oraz baru zaobserwowano zmianę barwy z żółtej na zieloną [87].



Rys. 2.59. a) Chromojonofor ICC do wykrywania jonów wapnia, b) patyczki bawełniane nasączone roztworem ICC i zmiana ich barwy w obecności jonów wapnia, strontu oraz baru [87]

- Czujnik optyczny z płytką z żelem krzemionkowym do TLC jako matrycą [88]

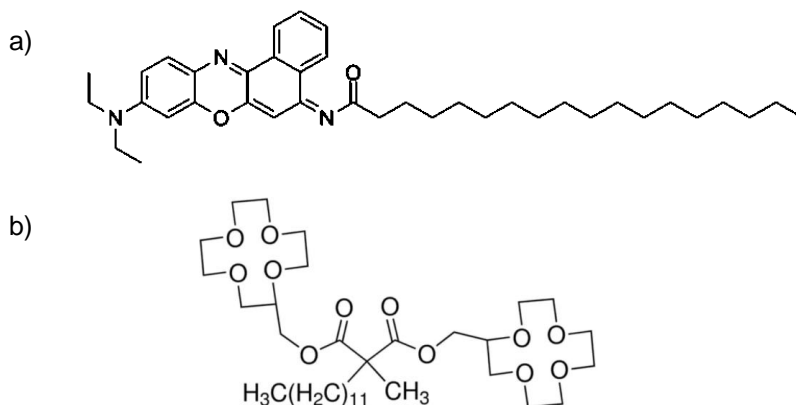
Jako podłoże do przygotowania warstwy czujnika optycznego można wykorzystać także inne materiały komercyjne, takie jak np. płytki do TLC. Lee i in. otrzymali cztery acykliczne związki chromojonoforowe (rys. 2.60a.), a dla ich roztworów w acetonitrylu zbadali odpowiedź barwną na obecność jonów metali. Stwierdzili, że roztwory te zmieniają barwę z pomarańczowo-czerwonej na jasnożółtą w obecności jonów miedzi(II) w acetonitrylu. Sprawdzili również roztwory soli innych metali (m.in. Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}), jednak nie stwierdzili zmiany barwy w obecności żadnego innego jonu. Do otrzymania optody wybrali związek **4** (rys. 2.60a.). Warstwę receptorową stanowiła aluminiowa płytka z żelem krzemionkowym nasączona roztworem związku **4** (rys. 2.60a.). Tak otrzymane płytki miały kolor czerwony. Po zanurzeniu w roztworze soli miedzi(II) kolor płytki zmienił się na jasnożółty (rys. 2.60b.), zaś po zanurzeniu w roztworach innych badanych soli metali nie obserwowano zmian barwy [88].



Rys. 2.60. a) Acykliczne chromojonofory b) zmiana barwy płytki z żelem krzemionkowym, od lewej: płytka komercyjna, płytka nasączona roztworem związku **4**, płytka (z zaadsorbowanym związkiem **4**) po zanurzeniu w roztworze soli miedzi(II), płytka (z zaadsorbowanym związkiem **4**) po zanurzeniu w mieszaninie roztworów soli Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} [88]

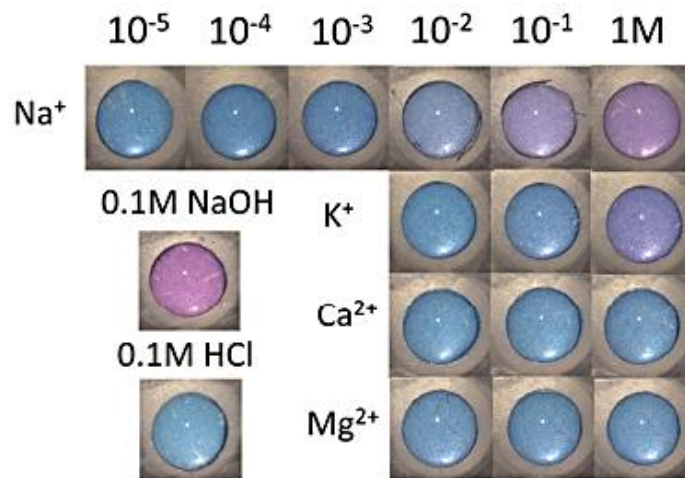
- Optody do wykrywania jonów sodu oraz potasu z folią z poliestru jako matryca [89]

Szybkie wykrywanie jonów biologicznie istotnych ma ogromne znaczenie dla rozwoju diagnostyki medycznej. Zhang i in. otrzymali m.in. optody do wykrywania jonów sodu wykorzystując dostępne komercyjnie: chromojonofor oraz pochodną zawierającą reszty 12-korony-4 jako jonofor sodowy (rys. 2.61.).



Rys. 2.61. a) Chromojonofor I, b) jonofor sodowy VI

Do otrzymania optod techniką druku "inkjet" wykorzystano folię z poliestru, na powierzchni której nadrukowano krople mieszaniny składającej się z chromojonoforu I, jonoforu sodowego VI (rys. 2.61.) oraz soli lipofilowej, rozpuszczonych w cykloheksanonie. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymane optody wykorzystano jako materiały czułe na obecność jonów sodu. Na rysunku 2.62. przedstawiono zmianę barwy otrzymanej optody w obecności tych jonów oraz jonów wapnia i magnezu. Można zauważyć, że największe zmiany barwy nastąpiły w obecności jonów sodu, zaś w obecności jonów wapnia i magnezu nie zaobserwowano żadnych zmian. Autorzy wykazali, że tak otrzymane optody mogą mieć zastosowanie do wykrywania jonów sodu w próbkach ludzkiego potu [89].

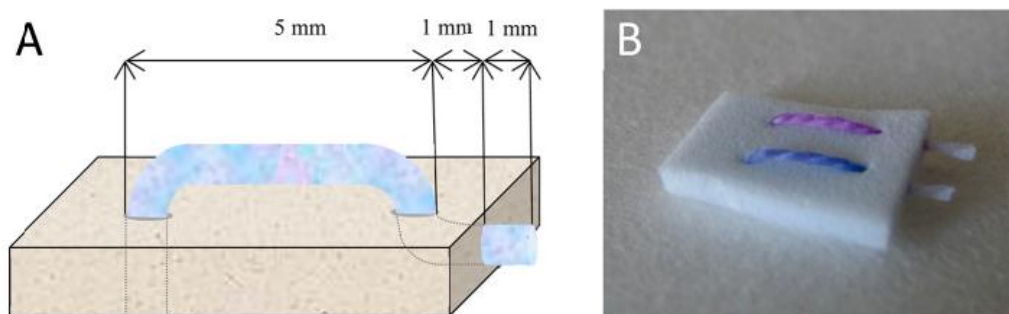


Rys. 2.62. Zmiany barwy optody w obecności jonów sodu, potasu, wapnia oraz magnezu oraz w obecności 0,1-molowych roztworów NaOH i HCl [89]

- Optoda z matrycą w formie bawełnianej nitki do wykrywania jonów potasu [90]

Innym trendem obserwowanym w literaturze jest wykorzystanie jako materiału do konstrukcji czujników optycznych na przykład nici bawełnianych. Materiał ten jest ogólnodostępny, a więc wykonanie takiej optody jest stosunkowo proste.

Zespół Erenasa [90] otrzymał prostą optodę do wykrywania jonów potasu z wykorzystaniem zwykłej bawełnianej nici nasączonej mieszaniną polichloroku winylu, dibenzo-18-korony-6 (jonofor jonów potasu), plastyfikatora NPOE, soli lipofilowej oraz lipofilowego błękitu nilu w tetrahydrofuranie. Tak otrzymane nici umieszczono w polimerowej piance otrzymując optody do wykrywania jonów potasu. Na rysunku 2.63. przedstawiono taką optodę i jej zmianę barwy w obecności jonów potasu. Wykazano, że optoda ta umożliwia wykrywanie jonów potasu w zakresie $2,4 \cdot 10^{-5} - 0,95 \text{ mol/dm}^3$. Taki czujnik może być wykorzystany do analizy próbek środowiskowych oraz biologicznych [90].



Rys. 2.63. Optoda do wykrywania jonów potasu: a) schemat optody, b) zmiana barwy optody w obecności jonów potasu, z niebieskiej na fioletową [90]

2.3.3. Metody detekcji

Otrzymanie czujników optycznych jest pierwszym etapem badania zastosowań chromojonoforów do wykrywania jonów. Kolejnym jest analiza otrzymanych wyników. Istotnym parametrem jest zmiana barwy czujnika w obecności danego jonu. Jednym ze sposobów analizy zmiany barwy jest użycie spektrofotometru i analiza zmian widm absorpcyjnych rejestrowanych dla optody w obecności roztworu danego analitu. Zmiana absorbancji w zależności od stężenia analitu umożliwia otrzymanie krzywej kalibracyjnej oraz zastosowanie optody do testów jakościowych i ilościowych w próbkach o nieznanym stężeniu. Jednak metoda spektrofotometryczna nie nadaje się do badań wszystkich optod. Optody na bazie polimerów, np. trioctanu celulozy [80] nadają się idealnie, ponieważ są one przepuszczalne dla promieniowania widzialnego i są trwałe w roztworze wodnym. O użyteczności proponowanych materiałów czujnikowych decyduje czas życia optody oraz jej trwałość wynikająca między innymi z efektywności unieruchomienia receptora molekularnego w danym materiale. Oznacza to dobranie odpowiedniego (chromo)jonoforu, który nie będzie wymywał się z membrany. Materiały czujnikowe innego rodzaju, np. te na bazie płytek z żelem krzemionkowym czy na patyczkach bawełnianych nie nadają się do analizy metodą spektroskopii transmisyjnej. W takim przypadku można wykorzystać spektrofotometrię w trybie odbiciowym lub też, co stanowi istotne uproszczenie pod względem wykorzystywanej aparatury, do oceny stężenia analitu można wykorzystać analizę cyfrową barwy. W tym celu można posłużyć się aparatem fotograficznym, nawet takim w smartfonie czy innym urządzeniu mobilnym. Jednak warunkiem ograniczającym i determinującym zastosowanie jest odpowiednia procedura akwizycji obrazów, a mówiąc wprost m.in. wykonywanie dla celów danej analizy zdjęć w ustalonych warunkach (w tym samym miejscu, w takim samym świetle oraz najlepiej takim samym aparatem). Umożliwia to porównywanie otrzymywanych wyników i zapewnia ich powtarzalność.

a) Modele barw

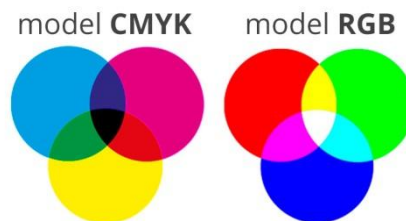
W grafice cyfrowej do opisu kolorów na analizowanym obrazie wykorzystywane są modele barw. Modele te to matematyczny sposób opisanie barwy i dzięki nim barwę możemy opisać w inny sposób niż poprzez podanie jej widma absorpcyjnego. Każdy model opisuje własną przestrzeń barw oraz własny zakres kolorów. Istnieje kilka modeli barw, m.in.:

- Model RGB [91,92]

Jeden z prostszych modeli barw opisywany jest współrzędnymi RGB (R – czerwony, G – zielony, B – niebieski). Model ten oparty jest na ludzkim postrzeganiu kolorów i polega na tym, że niemal wszystkie barwy można uzyskać mieszając ze sobą w odpowiednich proporcjach te trzy barwy. Jest to model addytywny. Jego zastosowanie znajduje się m.in. w systemach elektronicznych, tj. w ekranach monitorów i telewizorów. Analizując dany obraz dostajemy wartości tych trzech barw, które przyjmują wartości od 0 do 255.

- Model CMYK [92]

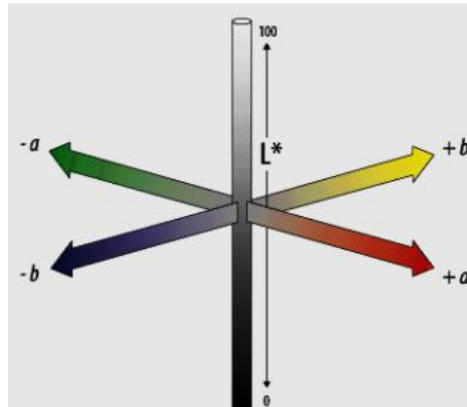
Jest to model subtraktywny, używany głównie do opisu farb drukarskich, opierający się na czterech podstawowych barwach: C – cyjan, M – magenta, Y – żółty, K – czarny. Pozostałe barwy otrzymuje się nie poprzez zmieszanie ze sobą w różnych proporcjach czterech podstawowych barw, lecz w wyniku nakładania ich warstwami. Kolor czarny jest dodany do podstawowych barw CMY, ponieważ poprzez złożenie tych trzech podstawowych barw nie otrzymuje się koloru czarnego, tylko ciemnobrunatny. Porównanie modeli RGB oraz CMYK przedstawiono na rysunku 2.64.



Rys. 2.64. Modele barw CMYK oraz RGB [93]

- Model CIE $L^*a^*b^*$ [92]

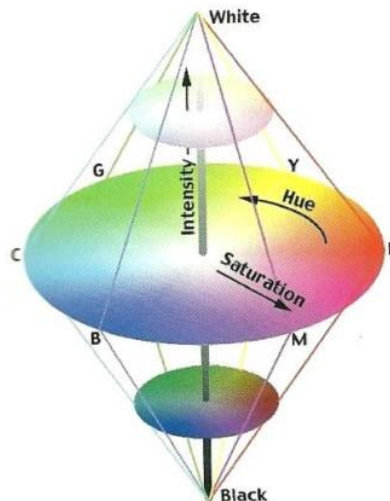
Model ten określa kolor w zależności od jego położenia w przestrzeni barw. Jego składowe to: L^* – jasność barwy ($L = 0$ to czarny a $L = 100$ to biały), a^* – nasycenie (wartości dodatnie to kolor czerwony, wartości ujemne kolor zielony), b^* - odcień (wartości dodatnie to kolor żółty, a ujemne to niebieski). Na rysunku 2.65. przedstawiono schemat modelu CIE $L^*a^*b^*$ [92].



Rys. 2.65. Model CIE $L^*a^*b^*$ [92]

- Model HSI (odcien – nasycenie – intensywność) [92]

Jest to model oparty na idei ludzkiego układu wzrokowego. Wykorzystuje on współrzędne cylindryczne do reprezentacji punktów RGB. W modelu tym H (Hue) odnosi się do odcienia, który mierzy czystość barwy, S (Saturation) wskazuje na nasycenie (stopień bieli zawartej w określonym kolorze), a I (Intensity) to intensywność. Na rysunku 2.66. przedstawiono model HSI.



Rys. 2.66. Model barwy HSI [94]

b) Przykładowe programy do analizy barwy

Analizę kolorymetryczną obrazu wykonuje się korzystając z odpowiedniego oprogramowania na komputer lub aplikację na telefonie. Takie programy mogą być płatne lub ogólnodostępne. Wybierając fragment analizowanego obrazu można otrzymać wartości barwy w jednym z wymienionych wyżej modeli. Jednymi z najczęściej wykorzystywanych programów są:

- ImageJ [95]

Jest to niekomercyjne oprogramowanie na komputer PC. Program ten służy do analizy barwy wg modelu RGB. Po wgraniu zdjęcia, które ma być analizowane należy wybrać opcję „RGB measurement” otrzymując wartości dla barw RGB oraz wartość koloru analizowanego obrazu.

- Color analysis [96]

Jest to niekomercyjna aplikacja na smartfony. Wystarczy w aplikacji wgrać analizowany obraz i wyświetli się indeks barwy wg modelu RGB.

- Adobe Photoshop CS2 [97]

Komercyjne oprogramowanie na komputer PC, które umożliwi analizę obrazu i umożliwi analizę wartości barwy wg modelu RGB.

c) Przykładowe metody przedstawienia otrzymanych wyników

Poniżej przedstawione zostaną sposoby interpretacji wyników, które są tylko przykładami możliwości jakie daje cyfrowa analiza barwy obrazu. Wartości barwy można przedstawić na wiele innych sposobów, jednak główną zasadą najczęściej jest znalezienie liniowej zależności zmian barwy od stężenia analitu. Jest to warunek determinujący zastosowanie danego układu w analityce. W ostatnim czasie pojawiają się jednak podejścia, w których proponuje się inne rozwiązania, w przypadku gdy badana zależność sygnału od stężenia nie jest liniowa [m.in. 98].

- Wykres zależności zmiany barwy od stężenia lub logarytmu ze stężenia [80]

Zmianę barwy otrzymanych warstw receptorowych analizowano za pomocą oprogramowania ImageJ, a otrzymane wartości barw wg modelu RGB przedstawiono w formie wykresu przedstawionego na rysunku 2.67. Zmianę barwy oblicza się wg wzoru:

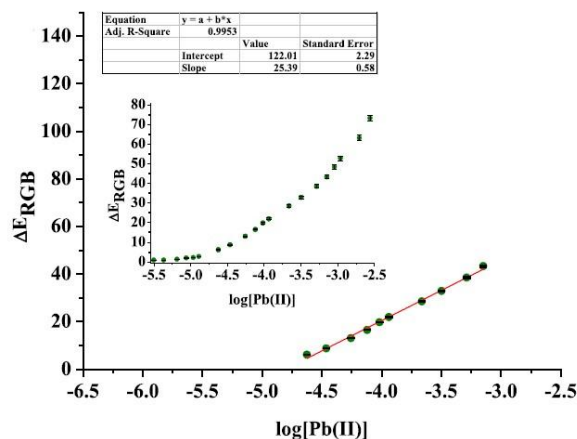
$$\Delta E_{RGB} = \sqrt{(R - R_0)^2 + (G - G_0)^2 + (B - B_0)^2}$$

Gdzie:

R, R₀ – wartość barwy czerwonej dla próbki analizowanej i odniesienia,

G, G₀ – wartość barwy zielonej dla próbki analizowanej i odniesienia,

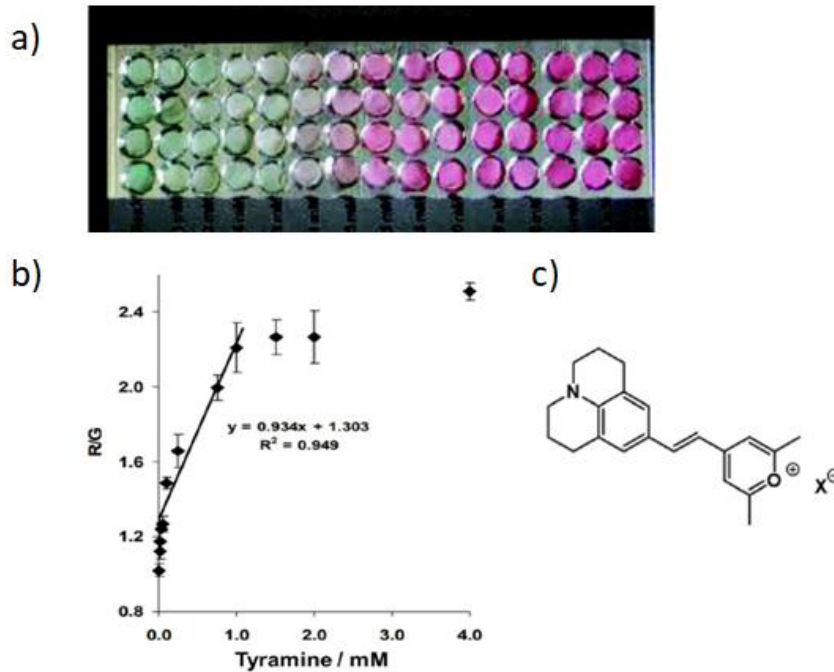
B, B₀ – wartość barwy niebieskiej dla próbki analizowanej i odniesienia.



Rys. 2.67. Przykładowy wykres zależności zmiany barwy od logarytmu ze stężenia jonów ołowiu(II) [80]

- Wykres zależności stosunku wartości barwy czerwonej do zielonej od stężenia molowego [99]

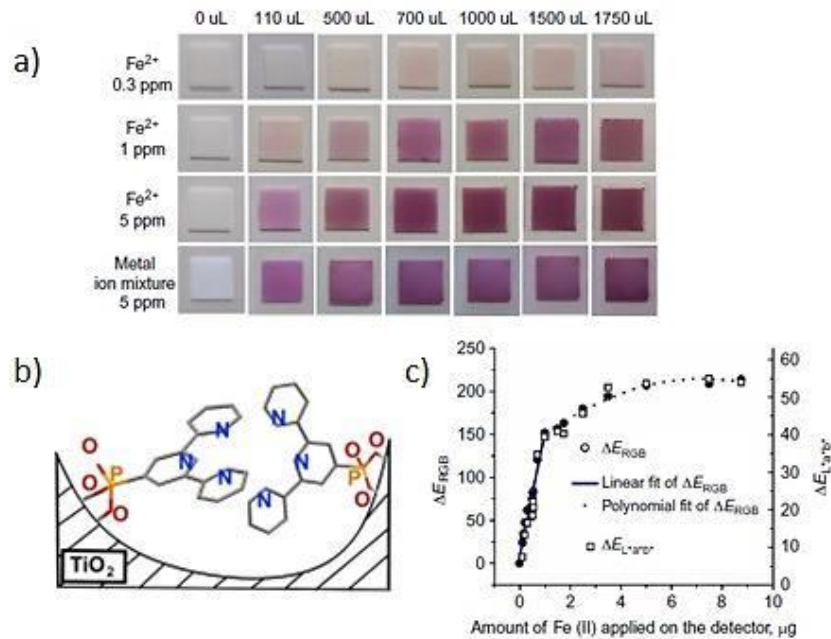
Takie podejście zastosowali Wolfbeis i współpracownicy dla optod z matrycą z akrylonitrylu i solą piryliową (rys. 2.68c), związkem, który zmienia barwę w obecności tyraminy. Zdjęcia optod po zanurzeniu w roztworach tyraminy analizowano i określono ich wartości RGB. Otrzymane wyniki przedstawiono na wykresie zależności stosunku wartości barwy czerwonej do zielonej od stężenia molowego tyraminy. Sposób interpretacji wyników otrzymanych przez zespół Wolfbeisa przedstawiono na rysunku 2.68. [99].



Rys. 2.68. a) Zmiana barwy optody otrzymanej przez zespół Wolfbeisa w obecności tyraminy, b) wykres zależności stosunku wartości barwy czerwonej do zielonej od stężenia molowego tyraminy, c) sól piryliowa, barwnik reagujący z tyraminą [99]

- Wykres zależności zmiany barwy (w RGB oraz $L^*a^*b^*$) od zawartości analitu wyrażonej w jednostkach masy [100]

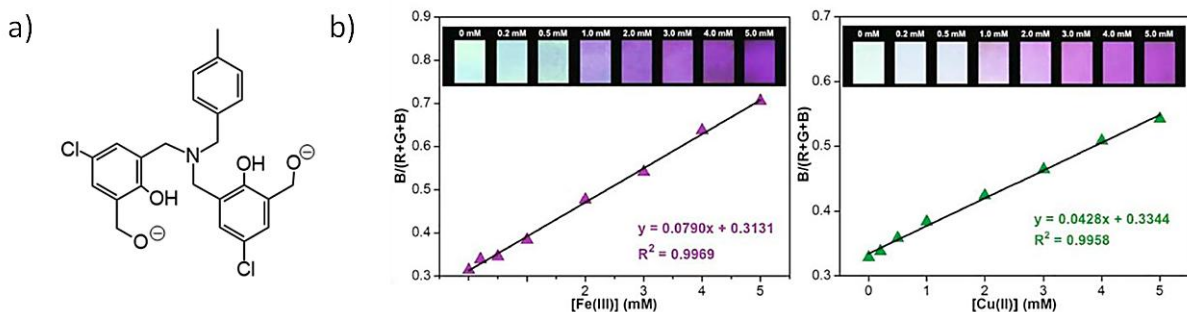
Dla optod na bazie tlenku tytanu(IV), z powierzchnią modyfikowaną kwasem 2,2',6',2"-terpirydino-4'-fosfonowym, które zmieniają barwę w obecności jonów żelaza(II), mierzono wartość sygnału w skali RGB oraz $L^*a^*b^*$. Otrzymane wyniki przedstawiono na wykresie zależności zmiany barwy w przeliczeniu na zawartość wykrywanego jonu wyrażoną w jednostkach masy (μg). Na rysunku 2.69. przedstawione zmiany barwy optod oraz wykres z otrzymanymi wynikami [100].



Rys. 2.69. a) Zmiana barwy optod w obecności jonów żelaza, b) powierzchnia tlenku tytanu modyfikowanego kwasem 2,2',6',2''-terpirydino-4'-fosfonowym, c) wykres zależności zmiany barwy (w RGB oraz L*a*b*) od zawartości analitu wyrażonej w jednostkach masy [100]

- Wykres zależności B/(R+G+B) od stężenia analitu [101]

Ten sposób przedstawiania wyników zaproponowano dla optody na bazie papierowych sączków laboratoryjnych. Nasączono je roztworem związku – *N*-połączonego dialdehydu salicylowego H₂Q_{j1} (rys. 2.70a), zmieniającego barwę w obecności jonów żelaza(III) oraz miedzi(II), a następnie wysuszone. Dla tak otrzymanych materiałów zmierzono zmianę barwy generowaną obecnością tych jonów. Otrzymane wyniki analizy obrazu w skali RGB przedstawiono na wykresie zależności B/(R+G+B) od stężenia analitu (rys. 2.70.) [101].



Rys. 2.70. a) *N*-połączony dialdehyd salicylowy H₂Q_{j1}, b) wykres zależności B/(R+G+B) od stężenia analitu [101]

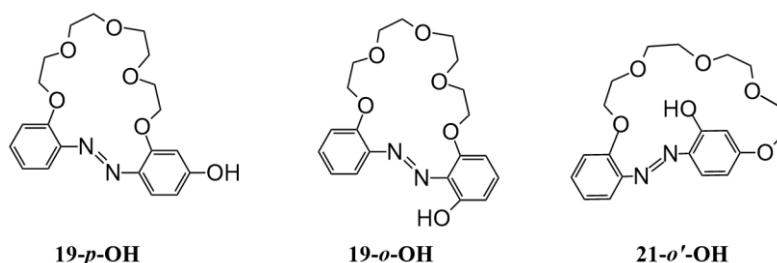
3. CEL BADAŃ

W zespole Katedry Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej od kilkudziesięciu lat prowadzone są prace dotyczące chemii związków makrocyclicznych, zapoczątkowane przez Profesora Jana F. Biernata, a kontynuowane następnie przez Profesor Elżbietę Luboch oraz dr hab. inż. Ewę Wagner-Wysiecką. Są to badania, które dotyczą m.in. syntezy i badania właściwości azobenzokoron oraz, w ostatnim czasie, szczególnie intensywnie, ich pochodnych - hydroksyazobenzokoron. W zespole otrzymano do tej pory szereg pochodnych tych związków, na drodze reakcji chemicznej oraz przegrupowań: analogicznego do przegrupowania Wallacha i przegrupowania fotochemicznego [25-27,45,46,63,65,66]. Zostały zbadane właściwości, również kompleksujące, 13- oraz 16-członowych hydroksyazobenzokoron. Ostatnie prace w zespole dotyczyły przegrupowania fotochemicznego 19-członowych azoksybenzokoron oraz zbadania właściwości produktów tego przegrupowania. Pomimo otrzymania i zbadania szeregu pochodnych azobenzokoron, w zespole nie były prowadzone prace dotyczące ich zastosowania w czujnikach optycznych. Natomiast azobenzokorony, jak wspominałam w części teoretycznej, znalazły zastosowanie jako jonofory w membranowych elektrodach jonoselektywnych czułych na jony sodu oraz potasu. Hydroksyazobenzokorony, które wykazują, zauważalną gołym okiem, zmianę barwy w obecności jonów metali, mogłyby mieć potencjalne zastosowanie jako chromojonofory w czujnikach optycznych. Do tej pory związki te były badane jako chromojonofory jedynie w roztworach.

Głównym celem badań realizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej była szczegółowa charakterystyka hydroksyazobenzokoron, uwzględniająca m.in. badanie równowagi tautomerycznej tych związków oraz wpływu środowiska (rozpuszczalnik, pH, obecność jonów metali) na położenie tej równowagi. Przeprowadzone badania miały na celu określenie możliwości zastosowań tych związków jako chromojonoforów w warstwach receptorowych czujników optycznych.

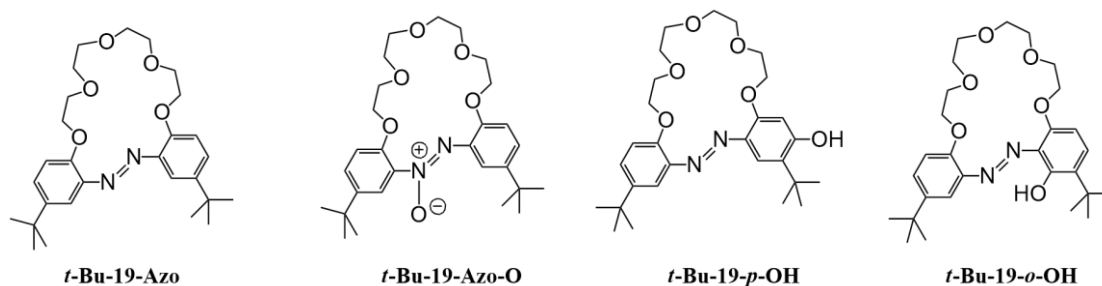
Biorąc pod uwagę znaczną liczbę związków, stanowiących obiekt badań, pracę badawczą podzieliłam na kilka etapów:

1) Zbadanie właściwości produktów przegrupowania analogicznego do przegrupowania Wallacha oraz przegrupowania fotochemicznego niepodstawionej, 19-członowej azoksybenzokorony **19-Azo-O**. Produkty te to 19-członowe: *para*-hydroksyazobenzokorona (**19-*p*-OH**), *orto*-hydroksyazobenzokorona (**19-*o*-OH**) oraz 21-członowa *orto'*-hydroksyazobenzokorona (**21-*o'*-OH**) (rys. 3.1.) [56].



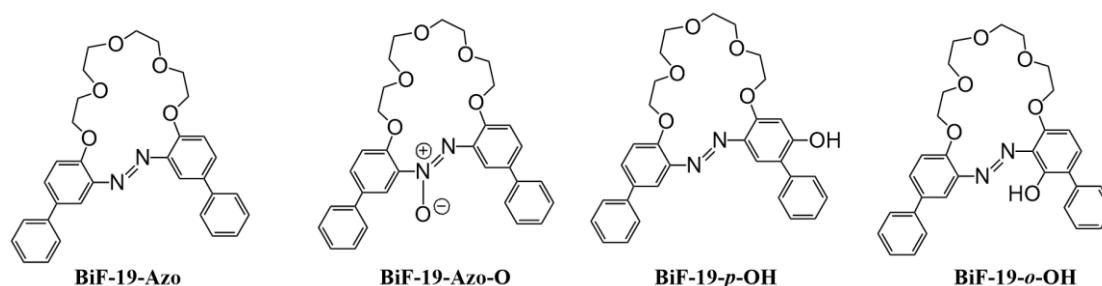
Rys. 3.1. Badane związki makrocycliczne będące produktami przegrupowania fotochemicznego 19-członowej azoksybenzokorony **19-Azo-O**, 19-członowe: *para*-hydroksyazobenzokorona (**19-*p*-OH**), *orto*-hydroksyazobenzokorona (**19-*o*-OH**) oraz 21-członowa *orto'*-hydroksyazobenzokorona (**21-*o'*-OH**) [56]

2) Zbadanie właściwości 19-członowej azobenzokorony (**t-Bu-19-Azo**) i azoksybenzokorony (**t-Bu-19-Azo-O**) z dwoma podstawnikami *tert*-butylowymi oraz produktów przegrupowania tej azoksybenzokorony, 19-członowych: *para*-hydroksyazobenzokorony (**t-Bu-19-p-OH**) oraz *orto*-hydroksyazobenzokorony (**t-Bu-19-o-OH**) (rys. 3.2.) [62].



Rys. 3.2. Badane związki makrocykliczne: 19-członowa azobenzokorona (**t-Bu-19-Azo**) oraz azoksybenzokorona (**t-Bu-19-Azo-O**) z dwoma podstawnikami *tert*-butylowymi oraz związki będące produktami przegrupowania fotochemicznego tej azoksybenzokorony, 19-członowe: *para*-hydroksyazobenzokorona (**t-Bu-19-p-OH**) oraz *orto*-hydroksyazobenzokorona (**t-Bu-19-o-OH**) [62]

3) Zbadanie właściwości 19-członowej azobenzokorony (**BiF-19-Azo**) i azoksybenzokorony (**BiF-19-Azo-O**) z dwoma podstawnikami fenyłowymi oraz produktów przegrupowania tej azoksybenzokorony: 19-członowych: *para*-hydroksyazobenzokorony (**BiF-19-p-OH**) oraz *orto*-hydroksyazobenzokorony (**BiF-19-o-OH**) (rys. 3.3.) [28].



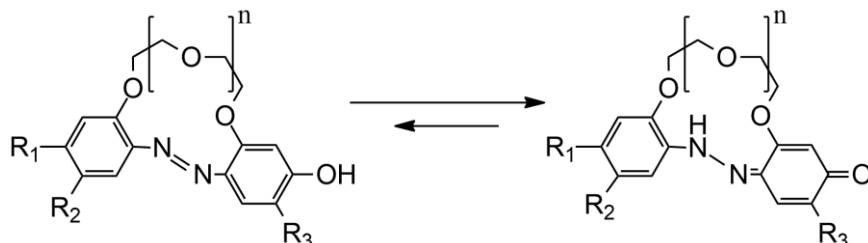
Rys. 3.3. Badane związki makrocykliczne: 19-członowa azobenzokorona (**BiF-19-Azo**) i azoksybenzokorona (**BiF-19-Azo-O**) z dwoma podstawnikami fenyłowymi oraz związki będące produktami przegrupowania fotochemicznego tej azoksybenzokorony, 19-członowe: *para*-hydroksyazobenzokorona (**BiF-19-p-OH**) oraz *orto*-hydroksyazobenzokorona (**BiF-19-o-OH**) [28]

Właściwości kompleksujące związków przedstawionych w etapach 1-3 z jonami metali I i II grupy układu okresowego oraz ich właściwości kwasowo-zasadowe badałam w acetonitrylu, by móc porównać otrzymane przeze mnie wyniki z rezultatami prac wcześniej prowadzonych w zespole w tym rozpuszczalniku. Badania te prowadziłam z wykorzystaniem spektrofotometrii absorpcyjnej UV-VIS, spektrofluorymetrii oraz spektroskopii ^1H NMR. Oceniałam w ten sposób przydatność tych związków jako chromojonoforów w czujnikach optycznych.

Wyżej wymienione azobenzokorony (**t-Bu-19-Azo** oraz **BiF-19-Azo**) nie były dotychczas badane jako chromojonofory w roztworze. Związki te, jak już wspomniałam w części teoretycznej, mogą istnieć w formie izomerów geometrycznych *cis* i *trans*, o różnym powinowactwie do jonów metali. Dlatego też w badaniach uwzględniłam wpływ jonów metali na równowagę geometryczną *trans*↔*cis* tych związków.

Cel badań

4) Uwzględniając fakt, że 13-, 16- oraz 19-członowe *para*-hydroksyazobenzokorony występują w większości rozpuszczalników w formie chinono-hydrazonej cechującej się fluorescencją, a obecność podstawników w pierścieniach aromatycznych i ich rodzaj może mieć wpływ na właściwości fluorescencyjne hydroksyazobenzokoron, za czwarty etap prowadzonych badań przyjąłam scharakteryzowanie otrzymanych wcześniej w zespole Luboch [27,46,47,56,62] pochodnych hydroksyazobenzokoron (rys. 3.4.) jako fluoroforów.



Rys. 3.4. Wzór ogólny *para*-hydroksyazobenzokoron badanych w 4 etapie badań; $n = 1 - 3$

W tabeli 3.1 przedstawiłam wykaz badanych związków. Wzory chemiczne związków opisane skrótami zamieszczone są dodatkowo w załączniku na końcu pracy. Obiektem badań były *para*-hydroksyazobenzokorony o różnej wielkości makropierścienia i zróżnicowanej lokalizacji oraz liczbie podstawników. Za cel badań przyjąłam oszacowanie wartości ważnego parametru, jakim jest wydajność kwantowa oraz momenty dipolowe w stanie podstawowym oraz wzbudzonym. Takie badania dla tej grupy związków nie były do tej pory prowadzone.

Tabela 3.1. Wykaz *para*-hydroksyazobenzokoron badanych w 4 etapie badań

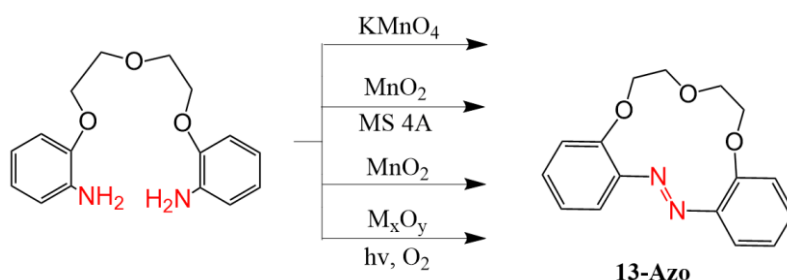
Skrót związku	Wielkość makropierścienia, n	Podstawnik R_1	Podstawnik R_2	Podstawnik R_3
13-<i>p</i>-OH	1	H	H	H
16-<i>p</i>-OH	2	H	H	H
19-<i>p</i>-OH	3	H	H	H
<i>t</i>-Bu-13-<i>p</i>-OH	1	H	<i>t</i> -butylowy	<i>t</i> -butylowy
<i>t</i>-Bu-16-<i>p</i>-OH	2	H	<i>t</i> -butylowy	<i>t</i> -butylowy
<i>t</i>-Bu-19-<i>p</i>-OH	3	H	<i>t</i> -butylowy	<i>t</i> -butylowy
Bif-13-<i>p</i>-OH	1	H	fenyłowy	fenyłowy
Bif-16-<i>p</i>-OH	2	H	fenyłowy	fenyłowy
Bif-19-<i>p</i>-OH	3	H	fenyłowy	fenyłowy
NO₂-C₆-13-<i>p</i>-OH	1	nitrowy	H	alkilowy, -C ₆ H ₁₃
NO₂-C₆-16-<i>p</i>-OH	2	nitrowy	H	alkilowy, -C ₆ H ₁₃
NO₂-C₆-19-<i>p</i>-OH	3	nitrowy	H	alkilowy, -C ₆ H ₁₃

5) Podjęcie prób zastosowania hydroksyazobenzokoron jako chromojonoforów w warstwach receptorowych czujników optycznych. Założyłam otrzymanie i zbadanie właściwości receptorowej warstwy czujnika optycznego (optody) czułego na kationy metali, w której chromojonofor stanowić miały pochodne hydroksyazobenzokoron. Dla tej grupy związków takie badania nie były wcześniej prowadzone w zespole. Ta część badań wymagała nie tylko wyboru odpowiedniego chromojonoforu, ale także wyboru sposobu unieruchomienia w warstwie receptorowej o określonych właściwościach.

Cel badań

Obejmowało to także wyselekcjonowanie odpowiedniego materiału, w którym chromojonofor miałby być unieruchomiony.

6) Opracowanie nowej, alternatywnej do znanych, metody otrzymywania azobenzokoron (związków w których azobenzen połączony jest łańcuchem oligoeterowym w pozycjach 2,2'). Do tej pory związki te były otrzymywane głównie, chociaż nie tylko, na drodze redukcyjnej makrocyklizacji dinitropodandów [22-24]. Za cel postawiłam sobie określenie, czy metody utleniające mogą stanowić efektywną drogę syntezy azobenzokoron, przy zastosowaniu jako substratów odpowiednich diaminopodandów. Z przeglądu literaturowego wynika, że do tej pory tylko *para*-azobenzokorony (4,4'-podstawione pierścienie benzenowe) zostały otrzymane w wyniku utleniającej reakcji, jedynie raz, przez zespół Shinkai [31]. Związki te otrzymano jednak z niewielką wydajnością (ok. 10%). Na podstawie przeglądu literaturowego [102-112] obejmującego metody otrzymywania azobenzenu na drodze utleniania aniliny, postanowiłam przeprowadzić analogiczne eksperymenty w celu określenia czy możliwe jest otrzymanie taką metodą związków makrocyklicznych. Jako modelowy związek makrocykliczny do wstępnych badań wybrałam 13-członową azobenzokoronę **13-Azo**, która miałaby być otrzymana z odpowiedniej diaminy (rys. 3.5). Założyłam przeprowadzenie reakcji z zastosowaniem różnych odczynników utleniających, badając wpływ parametrów prowadzenia reakcji (rodzaj rozpuszczalnika, temperatura, wpływ promieniowania ultrafioletowego) na powstawanie związku makrocyklicznego.



Rys. 3.5. Proponowane utleniające metody otrzymywania 13-członowej azobenzokorony

Celem prac było wyselekcjonowanie najbardziej obiecującej metody otrzymywania azobenzokoron na drodze utleniającej, biorąc pod uwagę m.in. wydajność otrzymywanego produktu makrocyklicznego, a także zastosowanie zaproponowanej metody do otrzymania nowej makrocyklicznej pochodnej.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Aparatura i odczynniki

Do badań spektrofotometrycznych wykorzystywałam spektrofotometr Unicam UV-300 z oprogramowaniem VISIONpro. Do rejestrowania widm fluorescencyjnych wykorzystywałam spektrofluorometr AMINCO-Bowman Series 2 z oprogramowaniem AB2. Pomiary prowadziłam w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej 1 cm. Widma FTIR rejestrowałam z wykorzystaniem spektrometru Thermo Scientific Nicolet iS10 w trybie transmisyjnym oraz odbiciowym (przystawka ATR z kryształem diamentowym) z oprogramowaniem Omnic. Widma ^1H NMR (spektrometr Varian Unity Inova 500, 500 MHz) zostały zarejestrowane w Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego znajdującego się na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej.

Proces kompleksowania kationów metali badałam przy użyciu chloranów(VII) metali I i II grupy (Sigma-Aldrich): $\text{NaClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), KClO_4 ($\geq 99\%$), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\leq 100\%$), $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ($\leq 100\%$), $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (97%). Badanie właściwości kwasowo-zasadowych prowadziłam przy użyciu monohydratu kwasu *p*-toluenosulfonowego (POCH, 100%) oraz 30-hydratu wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (Sigma-Aldrich, 98%). Rozpuszczalniki użyte do przygotowania roztworów pochodziły z firmy Merck, Sigma-Aldrich oraz POCH i były o czystości spektralnej lub najwyższej dostępnej komercyjnie czystości. Do badań w środowisku wodnym wykorzystywałam wodę dejonizowaną (przewodność $< 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, HydroLab Polska).

Do syntezy użyłam odczynniki głównie z firmy Sigma-Aldrich. Wykorzystywałam rozpuszczalniki z firmy POCh o czystość analitycznej. Postęp reakcji śledziłam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC stosując płytki aluminiowe pokryte żelazem krzemionkowym 60F₂₅₄ firmy MERCK. Mieszaniny reakcyjne naświetlałam światłem ultrafioletowym w prototypowym reaktorze UV skonstruowanym przez Dariusza Wysieckiego we współpracy z firmą Enviklim Polska. Reaktor zaopatrzony jest w 3 układy diod UVA (2×UV-D6565-4LED, 40 W i 1×UV-D6565-15LED, 150 W, $\lambda = 365\text{-}370 \text{ nm}$).

Do otrzymania warstw receptorowych czujników optycznych zastosowałam szkło porowate modyfikowane polistyrenem (wielkość cząstek 0,075-0,125 μm) firmy Corning. W badaniach procesu rozpoznawania jonów w roztworach wodnych używałam roztworu kwasu azotowego(V) oraz następujących soli metali (czystość podano w nawiasach): NaNO_3 ($\geq 99,8\%$), KNO_3 ($\geq 99,8\%$), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,0\%$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,0\%$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,0\%$), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,0\%$) z firmy POCH, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,5\%$) z firmy Merck oraz $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($\geq 99,0\%$, Alfa Aesar). pH roztworów wodnych mierzyłam za pomocą pH-metru CPC-511 z elektrodą szklaną EPS-1. Zdjęcia do analizy kolorymetrycznej optod wykonywałam smartfonem Samsung Galaxy A8 Plus używając mini studio fotograficzne o wymiarach 23×23×23 cm z oświetleniem LED (PULUZ, Photography Light Box, Shenzhen Puluz Technology Limited).

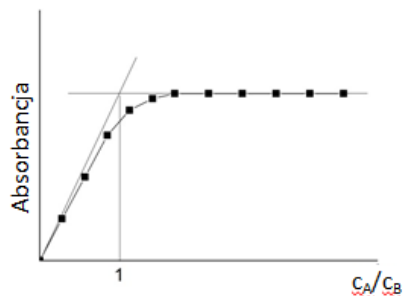
4.2. Metodyka badań

4.2.1. Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów

Roztwory badanych związków miareczkowałam roztworami soli metali I i II grupy w acetonitrylu, rejestrując widma absorpcyjne oraz emisyjne. Na podstawie serii eksperymentów wyznaczyłam stałe trwałości tworzących się w warunkach miareczkowania kompleksów. Poniżej przedstawiłam podstawy teoretyczne metody wyznaczania składu i stałej trwałości kompleksu, a także stałej Sterna-Volmera (określającej wrażliwość fluoroforu, w tym przypadku eteru koronowego, na obecność substancji wygaszającej fluorescencję, w tym przypadku soli metali I i II grupy). Stosując metody spektroskopowe scharakteryzowałam także właściwości kwasowo-zasadowe badanych makrocyclicznych związków.

- Spektroskopia UV-Vis

Skład tworzących się kompleksów (stechiometrię) wyznaczałam metodą stosunku molowego [113] wykorzystując dane spektralne z miareczkowania spektrofotometrycznego. W tym celu sporządziłam wykres zależności zmian absorbancji od stosunku stężeń zmieniającego się składnika (soli metalu) do stężenia związku makrocyclicznego (uwzględniając rozcieńczenie jego roztworu wynikające z postępu miareczkowania) (rys. 4.1.). W przypadku, gdy w układzie powstaje tylko jeden kompleks, wartość absorbancji rośnie liniowo, następnie wykres zakrzywia się, aż w końcu osiąga stałą wartość.



Rys. 4.1. Wyznaczanie stechiometrii kompleksu metodą stosunku molowego. Na rysunku przedstawiono krzywą odpowiadającą tworzeniu się kompleksu o stechiometrii 1:1

Stałe trwałości kompleksów o stechiometrii 1:1 wyznaczałam korzystając z oprogramowania OPIUM [114] oraz dodatkowo z równania Benesi-Hildebranda (4.1) [115]:

$$\frac{c_A}{A} = \frac{1}{K_c^{AB} \epsilon_\lambda^{AB}} \frac{1}{c_B} + \frac{1}{\epsilon_\lambda^{AB}} \quad (4.1)$$

Gdzie:

c_A – stężenie składnika o stałym stężeniu [mol/dm^3], w niniejszej pracy stężenie związku makrocyclicznego,

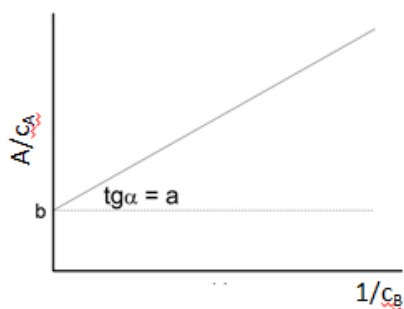
c_B – stężenie składnika o zmieniającym się stężeniu [mol/dm^3], w niniejszej pracy stężenie soli,

AB – oznaczenie kompleksu,

A – absorbancja [-],

K – stała trwałości [dm^3/mol],

ε – molowy współczynnik absorpcji kompleksu (AB), wyznaczony z równania 4.3 [$\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$],



Rys. 4.2. Wykres zależności $\frac{A}{c_A} = f\left(\frac{1}{c_B}\right)$ ilustrujący graficzny sposób wyznaczania stałej trwałości metodą Benesi-Hildebranda

Stałą trwałości kompleksu wyznaczałam metodą graficzną na podstawie równania Benesi-Hildebranda. W tym celu sporządzałam wykres zależności stosunku absorbancji do stężenia liganda od stężenia kationu podniesionego do potęgi -1 (rys. 4.2.). Wartości stałych trwałości obliczałam ze wzoru 4.2 [113].

$$K = \frac{1}{\varepsilon \cdot a} \quad (4.2)$$

Gdzie:

K – stała trwałości [dm^3/mol],

ε – molowy współczynnik absorpcji kompleksu, wyznaczony z równania 4.3 [$\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$],

a – nachylenie prostej.

$$\varepsilon = \frac{1}{b} \quad (4.3)$$

Gdzie:

b – punkt przecięcia prostej z osią rzędnych [-].

Dla każdego badanego układu badania wykonałam trzykrotnie.

Wyniki porównywałam z wartościami otrzymanymi z zastosowaniem oprogramowania OPIUM [114].

- Spektroskopia emisyjna

Stałą Sterna-Volmera wyznaczyłam metodą graficzną, korzystając z równania 4.4 [10].

$$Ksv = \frac{F_0}{F} - \frac{1}{Q} \quad (4.4)$$

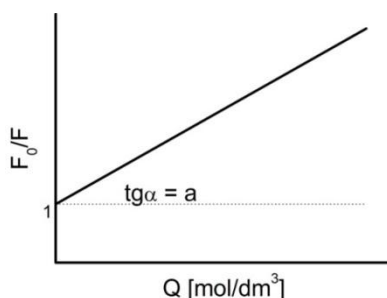
Gdzie:

Ksv – stała Sterna-Volmera,

F_0, F – intensywność fluorescencji odpowiednio wolnego liganda i roztworu liganda w obecności soli metalu,

Q – stężenie wygaszacza (soli metalu) [mol/dm^3].

W celu wyznaczenia stałej Sterna-Volmera sporządziłam wykres $\frac{F_0}{F} = f(Q)$ (rys. 4.3). Wartość stałej Sterna-Volmera była równa wartości nachylenia tej krzywej.



Rys. 4.3. Wykres ilustrujący graficzny sposób wyznaczania stałej Sterna-Volmera

Z pomiarów spektrofluorymetrycznych wyznaczałam także wartości stałych trwałości tworzących się kompleksów oraz wartości stałych równowagi kwasowo-zasadowej korzystając z równania 4.5.

$$\frac{F_0}{F-F_0} = \left[\frac{a}{b-a} \right] \left[\frac{1}{KQ} + 1 \right] \quad (4.5)$$

Wartości stałych równowagi dla układów, w których obserwowałam podczas miareczkowania wzrost intensywności fluorescencji, wyznaczałam z równania Benesi-Hildebranda. Aby wyznaczyć stałą trwałości kompleksu w przypadku wygaszania fluorescencji sporządzałam wykres $\frac{F_0}{F-F_0} = f\left(\frac{1}{Q}\right)$. Stała trwałości była równa stosunkowi punktu przecięcia krzywej z osią y do nachylenia tej prostej ($K = \frac{b}{a}$). W przypadku wzrostu intensywności fluorescencji sporządzałam wykres zależności $\frac{c_t}{F} = f\left(\frac{1}{Q}\right)$. Stała trwałości w tym przypadku była równa stosunkowi punktu przecięcia krzywej z osią y do nachylenia tej prostej ($K = \frac{b}{a}$).

4.2.2. Wyznaczanie wydajności kwantowej hydroksyazobenzokoron

Oszacowanie wartości wydajności kwantowej polegało na [116,117]:

- doborze wzorców tak, aby widma absorpcyjne oraz emisyjne wzorca pokrywały się z widmami badanych związków,
- rejestracji widm absorpcyjnych hydroksyazobenzokoron i wzorców, w takich warunkach, aby wartość absorbancji nie wynosiła więcej niż 0,2; pomiar przeprowadzałam dla 4 różnych stężeń roztworów,
- rejestracji widm emisyjnych wzorców i badanych związków (przy takich samych parametrach pomiaru, tj. długość fali wzbudzenia i emisji dla wzorców i badanych związków),
- obliczenie wydajności kwantowej z następującego wzoru 4.6

$$\Phi_x = \frac{a_x}{a_s} \cdot \Phi_s, \text{ gdzie:} \quad (4.6)$$

s, x – odpowiednio wzorzec, próbka,

Φ – wydajność kwantowa,

a – nachylenie prostej wykresu $A = f(I)$, gdzie:

A – absorbancja

I – zintegrowana intensywność widma emisji, powierzchnia pod widmem emisji.

4.2.3. Wyznaczanie momentów dipolowych hydroksyazobenzokoron

Momenty dipolowe w stanie podstawowym i wzbudzonym oszacowałam metodą solwatochromową [118-121]. Do obliczeń wykorzystałam różnicę (wzór 4.7) oraz sumę (wzór 4.8) przesunięć maksimum absorpcji i emisji oraz funkcji polarnośći rozpuszczalnika (wzory 4.9 oraz 4.10).

$$v_a - v_f = m_1 f(\epsilon_r, n) + const \quad (4.7)$$

$$v_a + v_f = -m_2 [f(\epsilon_r, n) + 2g(n)] + const \quad (4.8)$$

$$f(\epsilon_r, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2} \left(\frac{\epsilon_r-1}{\epsilon_r+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \quad (4.9)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \left(\frac{n^4-1}{(n^2+2)^2} \right) \quad (4.10)$$

Gdzie:

n – współczynnik załamania światła rozpuszczalnika,

ϵ_r – względna przenikalność rozpuszczalnika [F/m].

Wykresy wykonane na podstawie wzorów 4.7 oraz 4.8 umożliwiają otrzymanie parametrów m_1 (wzór 4.11) oraz m_2 (wzór 4.12):

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (4.11)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (4.12)$$

Gdzie:

h – stała Plancka [J·s],

c – prędkość światła w próżni 299792458 [m/s],

μ_e – moment dipolowy w stanie wzbudzonym [D],

μ_g – moment dipolowy w stanie podstawowym [D],

a – promień wnęki Onsagera [Å].

Promień wnęki Onsagera wyznaczono na podstawie wzoru 4.13 [122]:

$$V_{vdW} = \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (4.13)$$

Gdzie:

V_{vdW} – objętość van der Waalsa, wyznaczona na podstawie wzoru 4.14:

$$V_{vdW} = \sum(\text{udziały wszystkich atomów}) - 5.92 N_B - 14.7 R_A - 3.8 R_{NA} \quad (4.14)$$

Gdzie:

N_B - liczba wiązań,

R_A - liczba pierścieni aromatycznych,

R_{NA} - liczba pierścieni niearomatycznych.

Jeżeli całkowita liczba atomów w cząsteczce wynosi N , to liczbę wiązań N_B można obliczyć ze wzoru 4.15:

$$N_B = N - 1 + R_A + R_{NA} \quad (4.15)$$

Na podstawie powyższych wzorów wyznaczyłam momenty dipolowe hydroksyazobenzokoron w stanie podstawowym (μ_g) oraz wzbudzonym (μ_e) ze wzorów 4.17 oraz 4.18:

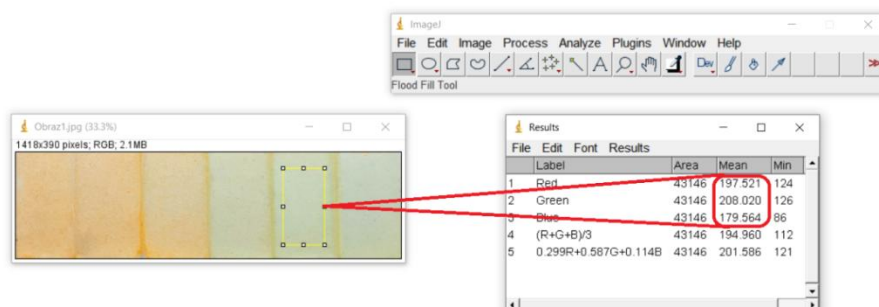
$$\mu_g = \frac{|m_2 - m_1|}{2} \left(\frac{hca^3}{2m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.16)$$

$$\mu_e = \frac{|m_1 + m_2|}{|m_2 - m_1|} \left(\frac{hca^3}{2m_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

Otrzymane wartości momentów dipolowych podawane są w jednostce esu cm. Przeliczenie jednostek: $1D = 1 \times 10^{-18}$ esu cm, $1 \text{ esu} = 1 \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.2.4. Badania kolorymetryczne optod

Badania kolorymetryczne optod przeprowadziłam analizując zmianę ich barwy spowodowaną obecnością jonów. Otrzymane optody zanurzałam w roztworach soli o danym stężeniu, a po odparowaniu roztworu z powierzchni optody wykonywałam ich zdjęcia. Zdjęcia przycinałam tak, aby do analizy barwy uwzględnić tylko zanurzony w roztworze fragment optody. Do analizy barwy zdjęć użyłam programu ImageJ [95], z którego uzyskałam wartości barwy w skali RGB (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Zasada działania programu ImageJ, wykorzystywanego do określania wartości RGB obrazu [95]

Na podstawie otrzymanych wartości RGB obliczyłam zmianę barwy stanowiącą odpowiedź materiału na obecność jonów metali w roztworze korzystając ze wzoru 4.6. [80]. Otrzymane wyniki przedstawiałam jako wykresy zależności zmiany barwy ΔE_{RGB} od logarytmu ze stężenia jonów metali w roztworze:

$$\Delta E_{RGB} = \sqrt{(R - R_0)^2 + (G - G_0)^2 + (B - B_0)^2} \quad (4.6)$$

Gdzie:

R, R_0 – wartość barwy czerwonej dla próbki analizowanej i odniesienia,

G, G_0 – wartość barwy zielonej dla próbki analizowanej i odniesienia,,

B, B_0 – wartość barwy niebieskiej dla próbki analizowanej i odniesienia

Granice wykrywalności wyznaczyłam korzystając ze wzoru 4.7 [80]:

$$LOD = \frac{3\sigma - b}{a} \quad (4.7)$$

Gdzie:

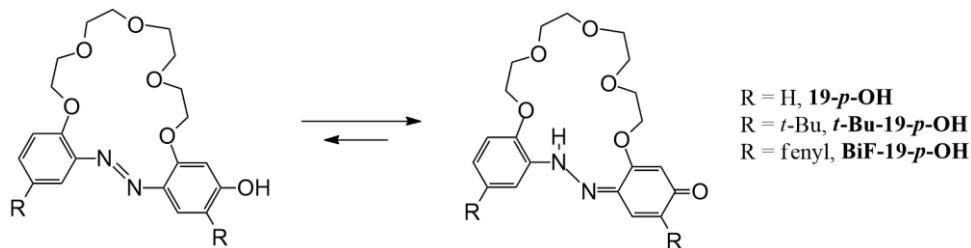
σ – odchylenie standardowe ślepej próby,

a – nachylenie krzywej $\Delta E_{RGB} = f(c)$,

b – punkt przecięcia z osią y dla krzywej $\Delta E_{RGB} = f(c)$.

4.3. Badanie równowagi tautomerycznej hydroksyazobenzokoron

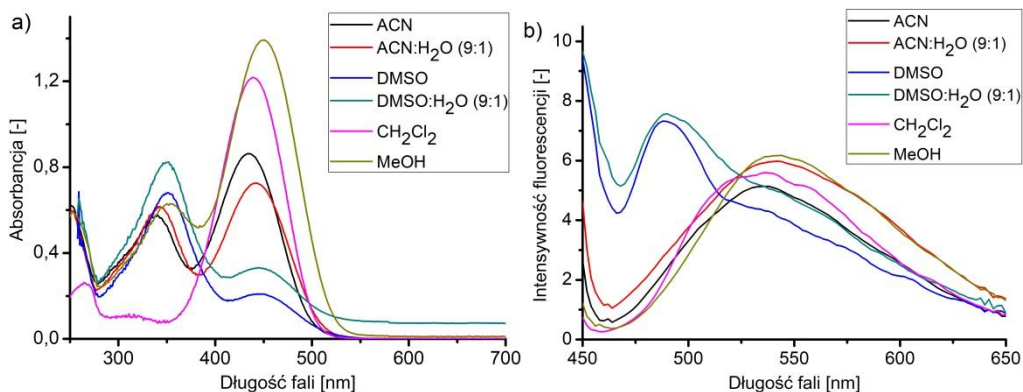
Jak wspomniałam wcześniej, hydroksyazobenzokorony, z powodu obecności grupy hydroksylowej w pierścieniu aromatycznym występują w dwóch formach tautomerycznych: w formie azofenolowej (Az) oraz chinono-hydrazonej (Ch-h). Badania z udziałem *para*-hydroksyazobenzokoron o 13- oraz 16-członowym makropierścieniu wykazały, że związki te występują głównie w formie chinono-hydrazonej. Stwierdzono również, że na równowagę tautomeryczną wpływa rozpuszczalnik. Badalam równowagę tautomeryczną 19-członowych *para*-hydroksyazobenzokoron oznaczonych jako: **19-*p*-OH**, ***t*-Bu-19-*p*-OH** oraz **BiF-19-*p*-OH** (rys. 4.5.) w różnych rozpuszczalnikach. W tym celu rejestrowałam odpowiednie widma absorpcyjne, emisyjne oraz ^1H NMR.



Rys. 4.5. Równowaga tautomeryczna 19-członowych *para*-hydroksyazobenzokoron

- **19-*p*-OH**

Na rysunku 4.6. przedstawiłam widma absorpcyjne oraz emisyjne związku **19-*p*-OH** w różnych rozpuszczalnikach, tj. acetonitrylu, mieszaninie acetonitrylu z wodą (9:1), DMSO, mieszaninie DMSO z wodą (9:1), dichlorometanie oraz metanolu.



Rys. 4.6. Porównanie widm a) absorpcyjnego b) emisyjnego związku **19-*p*-OH** ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w różnych rozpuszczalnikach

W widmie absorpcyjnym pasmo charakterystyczne dla formy chinono-hydrazonej obserwuje się przy ok. 440 nm, zaś dla formy azofenolowej przy ok. 345 nm. Jak wykazałam, położenie maksimum absorpcji i wartość molowego współczynnika absorpcji zależą od rodzaju rozpuszczalnika, co przedstawiłam w tabeli 4.1. Maksimum emisji formy chinono-hydrazonej znajduje się przy ok. 540 nm. Z porównania widm absorpcyjnych i emisyjnych zauważyłam, że w polarnym aprotycznym DMSO równowaga tautomeryczna związku **19-*p*-OH** jest przesunięta

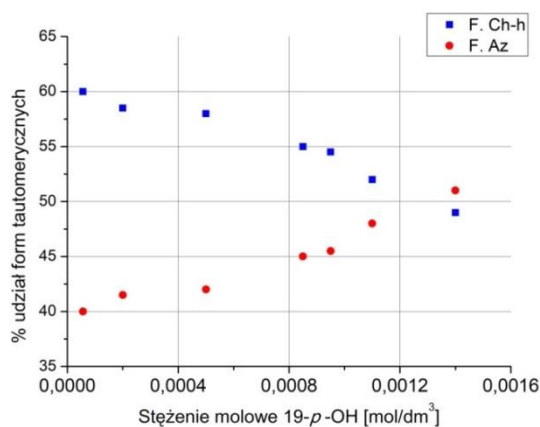
w stronę formy azofenolowej - najprawdopodobniej zjonizowanej. Natomiast w dichlorometanie oraz metanolu dominującą jest forma chinono-hydrazonowa.

Tabela 4.1. Wybrane właściwości spektroskopowe związku **19-p-OH** na podstawie widma absorpcyjnego oraz emisyjnego w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik		ACN	ACN:woda [#]	DMSO	DMSO:woda [#]	Dichlorometan	Metanol
Widmo absorpcyjne: λ_{\max} , nm (ϵ [dm ³ /mol·cm])	f. Az	340 (1,0·10 ⁴)	341 (1,2·10 ⁴)	351 (1,3·10 ⁴)	350 (1,6·10 ⁴)	- -	353 (1,2·10 ⁴)
	f. Ch-h	435 (1,6·10 ⁴)	442 (1,4·10 ⁴)	449 (4,0·10 ³)	446 (6,3·10 ³)	439 (2,3·10 ⁴)	450 (2,6·10 ⁴)
Widmo emisyjne: λ_{\max} , nm		537	543	488	489	538	542
Przesunięcie Stokes'a [nm]		102	101	39	43	99	92
Udział formy chinono-hydrazonowej [%]**		60	55	24	29	93	69

- mieszanina 9:1 (v/v); * długość fali emisji, długość fali wzbudzenia odpowiada maksimum absorpcji w widmie absorpcyjnym; ** na podstawie wartości absorbancji przy maksimum absorpcji dla obu form tautomerycznych na widmie absorpcyjnym (rys. 4.6a.)

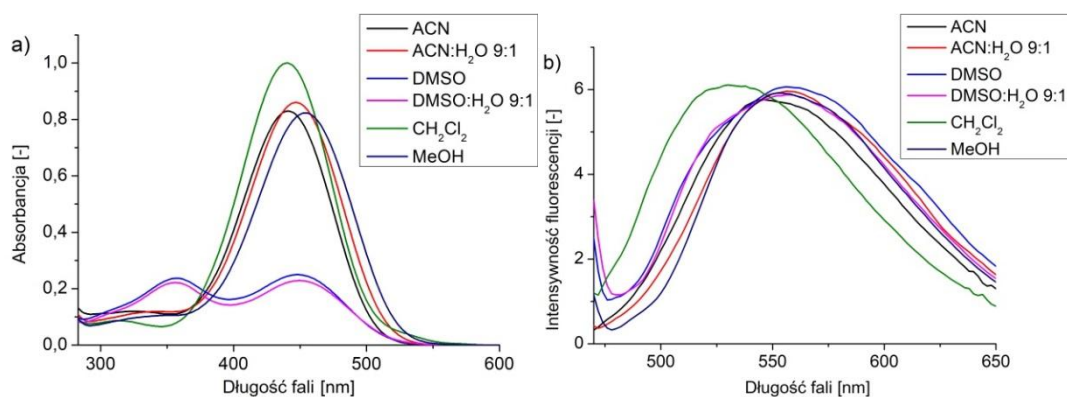
Sprawdziłam również, czy na procentowy udział poszczególnych form tautomerycznych *para*-hydroksyazobenzokoron wpływa stężenie roztworu tych związków. Na rysunku 4.7. przedstawiłam wykres zależności udziału obu form tautomerycznych od stężenia roztworów związku **19-p-OH** w acetonitrylu. Stwierdziłam, że wraz ze wzrostem stężenia znacznie wzrasta udział formy azofenolowej. Może być to spowodowane mniejszą mocą wiązania wodorowego stabilizującego formę chinono-hydrazonową w roztworze o większym stężeniu.



Rys. 4.7. Procentowy udział form tautomerycznych związku **19-p-OH** w zależności od stężenia w acetonitrylu; forma chinono-hydrazonowa: F. Ch-h, forma azofenolowa: F. Az

- **t-Bu-19-p-OH**

W przypadku związku **t-Bu-19-p-OH** rodzaj rozpuszczalnika również, podobnie jak w przypadku **19-p-OH**, wpływa na równowagę tautomeryczną. Na rysunku 4.8. przedstawiłam widma absorpcyjne oraz emisyjne tego związku zarejestrowane w różnych rozpuszczalnikach.



Rys. 4.8. Porównanie widm a) absorpcyjnego b) emisyjnego związku **t-Bu-19-p-OH** ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w różnych rozpuszczalnikach

W dichlorometanie związek **t-Bu-19-p-OH** występuje jedynie w formie chinono-hydrazonowej, o czym świadczy brak pasma przy ok. 350 nm w widmie absorpcyjnym. W acetonitrylu, jego mieszaninie z wodą oraz metanolu dominująca jest forma chinono-hydrazonowa (ponad 85%). Znaczny udział formy azofenolowej ($\lambda = \sim 360 \text{ nm}$) zaobserwowałam głównie w DMSO oraz jego mieszaninie z wodą w stosunku 9:1. Położenie maksimum emisji formy chinono-hydrazonowej w widmie związku **t-Bu-19-p-OH** znajduje się przy ok. 550 nm dla wszystkich badanych rozpuszczalników, wyjątek stanowi dichlorometan, dla którego maksimum emisji obserwuje się przy 530 nm. Położenia maksimum pasm absorpcji i emisji oraz wartość molowego współczynnika absorpcji w zależności od rodzaju rozpuszczalnika, zestawiałam w tabeli 4.2.

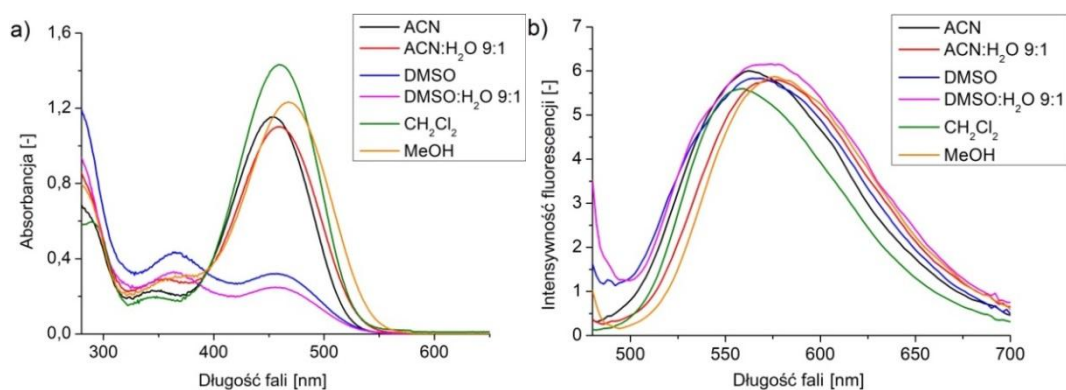
Tabela 4.2. Wybrane właściwości spektroskopowe związku **t-Bu-19-p-OH** na podstawie widma absorpcyjnego oraz emisyjnego w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik		ACN	ACN:woda [#]	DMSO	DMSO:woda [#]	Dichlorometan	Metanol
Widmo absorpcyjne: λ_{max} , nm ϵ [$\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$]	f. Az	329 ($4,6 \cdot 10^4$)	333 ($4,5 \cdot 10^4$)	358 ($1,1 \cdot 10^4$)	356 ($1,2 \cdot 10^4$)	-	344 ($4,0 \cdot 10^4$)
	f. Ch-h	442 ($2,6 \cdot 10^5$)	446 ($3,0 \cdot 10^5$)	448 ($1,0 \cdot 10^4$)	449 ($1,1 \cdot 10^4$)	440 ($5,28 \cdot 10^5$)	454 ($3,2 \cdot 10^5$)
Widmo emisyjne: * λ_{max} , nm		550	550	560	560	530	550
Przesunięcie Stokes'a [nm]		108	104	112	111	110	96
Udział formy chinono-hydrazonowej [%]**		85	88	52	51	100	89

- mieszanina 9:1 (v/v); * długość fali emisji, długość fali wzbudzenia odpowiada maksimum absorpcji na widmie absorpcyjnym; ** na podstawie wartości absorbancji przy maksimum absorpcji dla obu form tautomerycznych na widmie absorpcyjnym (rys. 4.8a.)

• BiF-19-p-OH

Dla związku **BiF-19-p-OH**, tak jak dla innych wcześniej opisanych *para*-hydroksyazobenzokoron: **19-p-OH** oraz **t-Bu-19-p-OH**, dominującą formą jest forma chinono-hydrazonowa w niemal wszystkich rozpuszczalnikach. Na rysunku 4.9. przedstawiłam widma absorpcyjne oraz emisyjne roztworu związku **BiF-19-p-OH** w różnych rozpuszczalnikach.



Rys. 4.9. Porównanie widm a) absorpcyjnego b) emisyjnego związku **BiF-19-p-OH** ($c = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w różnych rozpuszczalnikach

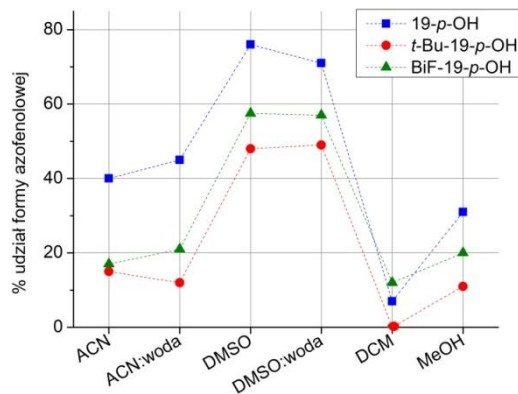
Przewagę formy azofenolowej (ponad 50%) zaobserwowałam w DMSO oraz w mieszaninie DMSO z wodą w stosunku 9:1. Rodzaj rozpuszczalnika nie wpływa znacząco na położenie maksimum emisji. Zestawienie maksimum pasm absorpcji i wartość molowego współczynnika w zależności od rodzaju rozpuszczalnika, podałam w tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Wybrane właściwości spektroskopowe na podstawie widma absorpcyjnego oraz emisyjnego związku **BiF-19-p-OH** w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik		ACN	ACN:woda [#]	DMSO	DMSO:woda [#]	Dichlorometan	Metanol
Widmo absorpcyjne: λ_{max} , nm ϵ [$\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$]	f. Az	344 ($5,7 \cdot 10^3$)	359 ($7,3 \cdot 10^3$)	365 ($1,1 \cdot 10^4$)	364 ($8,2 \cdot 10^3$)	346 ($4,9 \cdot 10^3$)	378 ($7,8 \cdot 10^3$)
	f. Ch-h	453 ($2,9 \cdot 10^4$)	460 ($2,7 \cdot 10^4$)	457 ($7,9 \cdot 10^3$)	456 ($6,2 \cdot 10^3$)	459 ($3,6 \cdot 10^4$)	468 ($3,1 \cdot 10^4$)
Widmo emisyjne: * λ_{max} , nm		562	578	568	574	556	576
Przesunięcie Stokes'a [nm]		109	118	111	118	97	108
Udział formy chinono-hydrazonej [%]**		83	79	42,5	43	88	80

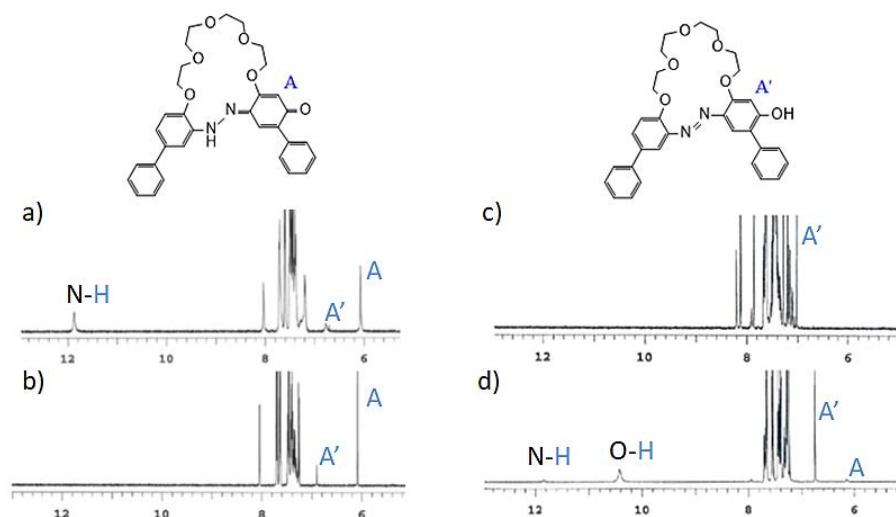
- mieszanina 9:1 (v/v); * długość fali emisji, długość fali wzbudzenia odpowiada maksimum absorpcji na widmie absorpcyjnym; ** na podstawie wartości absorbancji przy maksimum absorpcji dla obu form tautomerycznych na widmie absorpcyjnym (rys. 4.9a.)

Porównując zbadane przez mnie 19-członowe *para*-hydroksyazobenzokorony stwierdziłam, że podstawniki w pierścieniu aromatycznym mają znaczący wpływ na równowagę tautomeryczną. Na rysunku 4.10. przedstawiłam udział procentowy formy azofenolowej w zależności od rozpuszczalnika wyznaczony na podstawie widm absorpcyjnych dla trzech badanych związków: **19-p-OH**, **t-Bu-19-p-OH** oraz **BiF-19-p-OH**. Związek **19-p-OH** charakteryzuje się większym udziałem formy azofenolowej w porównaniu do pozostałych związków. Obecność podstawników *tert*-butylowych oraz fenylowych powoduje zmniejszenie udziału procentowego tej formy, na co może mieć wpływ zawada steryczna powodowana obecnością podstawników w pozycji *orto* w stosunku do grupy hydroksylowej. Dla związków **t-Bu-19-p-OH** oraz **BiF-19-p-OH** to forma chinono-hydrazonewa jest dominująca w niemal wszystkich rozpuszczalnikach. Wyjątkiem jest polarny aprotyczny rozpuszczalnik jakim jest DMSO, w którym to forma azofenolowa jest dominująca. Ponadto DMSO jest rozpuszczalnikiem, który stanowi akceptor wiązania wodorowego, co można więc wiązać ze stabilizacją formy azofenolowej stanowiącej potencjalny donor wiązania wodorowego.



Rys. 4.10. Procentowy udział formy azofenolowej badanych *para*-hydroksyazobenzokoron: **19-p-OH**, **t-Bu-19-p-OH** oraz **BiF-19-p-OH** (stężenie $\sim 10^{-5}$ mol/dm³) w zależności od rozpuszczalnika wyznaczony na podstawie widm absorpcyjnych

Poza spektroskopią absorpcyjną oraz emisyjną do badania równowagi tautomerycznej *para*-hydroksyazobenzokoron przydatna jest również spektroskopia ¹H NMR. Na podstawie widm NMR, tak jak widm absorpcyjnych, można wyznaczyć procentowy udział poszczególnych form. Na rys.4.11. przedstawiłam widma ¹H NMR związku **BiF-19-p-OH** w różnych rozpuszczalnikach: acetonitrylu, acetonie, chloroformie oraz DMSO. Procentowy udział obu form tautomerycznych tego związku można wyznaczyć na podstawie intensywności sygnałów, m.in. protonu z pierścienia benzenowego zawierającego podstawnik hydroksylowy. Dla formy chinono-hydrazonewej sygnał dla tego protonu znajduje się przy ok. 6 ppm, zaś dla formy azofenolowej przy ok. 6,8 ppm. O obecności poszczególnych form tautomerycznych świadczy również obecność sygnału protonu N-H przy ok. 12 ppm oraz protonu O-H przy ok. 10 ppm. Na podstawie widm ¹H NMR (rys. 4.11.) stwierdziłam, że związek **BiF-19-p-OH** w chloroformie istnieje jedynie w formie azofenolowej, a w pozostałych rozpuszczalnikach zaobserwowałam mieszaninę obu tautomerów. W acetonitrylu oraz acetonie zaobserwowałam, że dominującą formą jest forma chinono-hydrazonewa, a w DMSO forma azofenolowa.



Rys. 4.11. Widma ¹H NMR związku **BiF-19-p-OH** w różnych deuterowanych rozpuszczalnikach: a) acetonitrylu, b) acetonie, c) chloroformie oraz d) DMSO

W tabeli 4.4. przedstawiłam procentowy udział formy azofenolowej badanych związków (rys. 4.5.): **19-*p*-OH**, ***t*-Bu-19-*p*-OH** oraz **BiF-19-*p*-OH**. Porównując te dane z danymi otrzymanymi na podstawie widm absorpcyjnych można zauważyć, że przy wyższych stężeniach dla niepodstawionej *para*-hydroksyazobenzokorony **19-*p*-OH** równowaga tautomeryczna przesunięta jest w stronę formy azofenolowej we wszystkich wykorzystywanych rozpuszczalnikach. Obecność podstawników fenylowych oraz *tert*-butylowych w pierścieniach benzenowych wpływa na to, że dominującą jest forma chinono-hydrazonowa w większości rozpuszczalników, poza DMSO oraz chloroformem w przypadku związku **BiF-19-*p*-OH**. DMSO, jako polarny aprotyczny rozpuszczalnik stabilizuje formę azofenolową poprzez tworzenie międzycząsteczkowego wiązania wodorowego z grupą –OH [48]. Inne polarne aprotyczne rozpuszczalniki: acetonitryl oraz aceton również stabilizują formę azofenolową związku **19-*p*-OH**. W przypadku związków: ***t*-Bu-19-*p*-OH** oraz **BiF-19-*p*-OH** aprotyczne, polarne rozpuszczalniki, jakimi są acetonitryl oraz aceton powodują kierowanie równowagi tautomerycznej w stronę bardziej polarnego tautomeru chinono-hydrazonowego. Niepolarny oraz aprotyczny rozpuszczalnik jakim jest chloroform, stabilizuje formę azofenolową dla niemal wszystkich badanych *para*-hydroksyazobenzokoron (poza związkiem ***t*-Bu-19-*p*-OH**).

Tabela 4.4. Procentowy udział formy azofenolowej badanych *para*-hydroksyazobenzokoron w zależności od rozpuszczalnika, określony na podstawie widm ¹H NMR (stężenie ~10⁻² mol/dm³)

Związek	ACN	Aceton	DMSO	Chloroform
19-<i>p</i>-OH	75%	55%	100%	60%
<i>t</i>-Bu-19-<i>p</i>-OH	10%	0%	80%	40%
BiF-19-<i>p</i>-OH	23%	19%	88%	100%

Sprawdziłam również, jak rodzaj rozpuszczalnika wpływa na równowagę tautomeryczną związków **19-*o*-OH** oraz **21-*o'*-OH**. W tabeli 4.5. przedstawiłam porównanie położenia maksimum absorpcji w rozpuszczalnikach o różnych właściwościach na podstawie zarejestrowanych widm. Zauważyłam, że dla tych związków rodzaj rozpuszczalnika nie wpływa na położenie maksimum absorpcji. We wszystkich badanych rozpuszczalnikach te związki występują w formie azofenolowej.

Tabela 4.5. Położenie maksimum absorpcji oraz molowy współczynnik absorpcji [dm³/(mol·cm)] związków **19-*o*-OH** oraz **21-*o'*-OH** w różnych rozpuszczalnikach

Związek	ACN	ACN:woda [#]	DMSO	DMSO:woda [#]	Dichlorometan	Metanol
19-<i>o</i>-OH	363 (1,5·10 ⁴)	361 (1,3·10 ⁴)	366 (1,4·10 ⁴)	366 (1,3·10 ⁴)	360 (1,1·10 ⁴)	362 (0,8·10 ⁴)
21-<i>o'</i>-OH	395 (1,0·10 ⁴)	394 (0,9·10 ⁴)	402 (1,0·10 ⁴)	402 (1,0·10 ⁴)	402 (0,9·10 ⁴)	395 (1,1·10 ⁴)

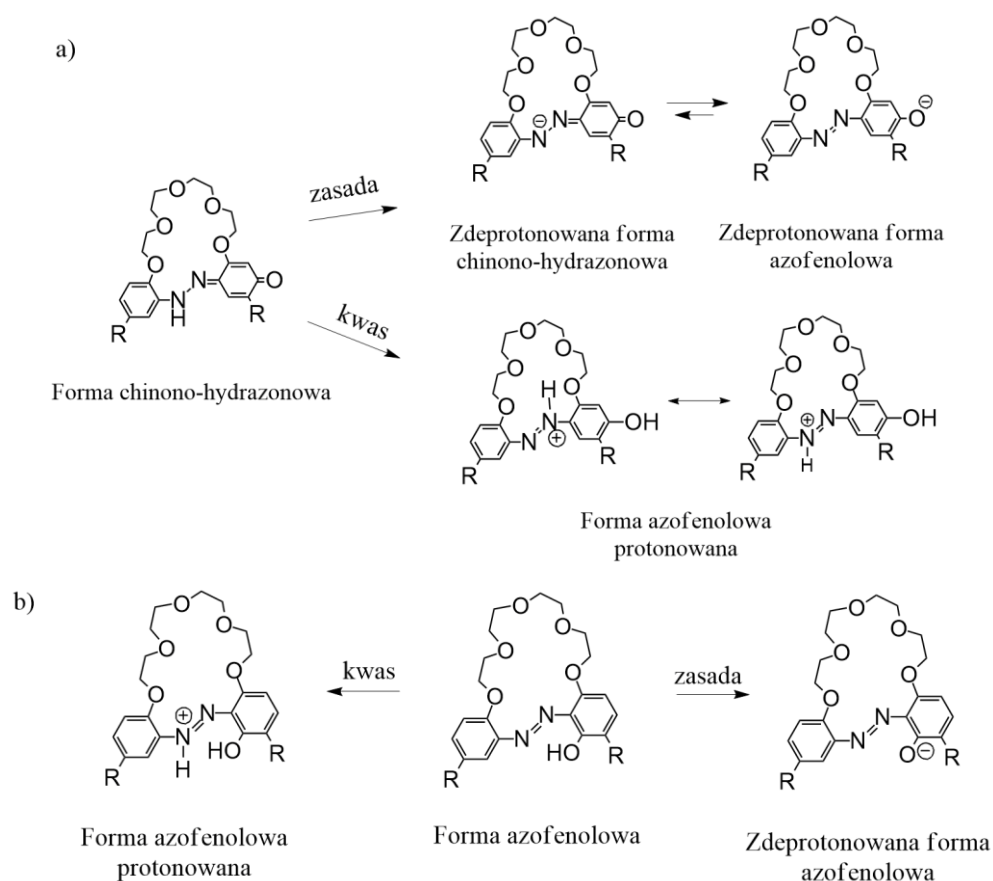
- mieszanina 9:1 (v/v)

W przypadku pozostałych *orto*-hydroksyazobenzokoron: ***t*-Bu-19-*o*-OH** oraz **BiF-19-*o*-OH** również nie zaobserwowałam znaczącego wpływu rozpuszczalników na równowagę tautomeryczną. We wszystkich badanych rozpuszczalnikach związki te występują w formie azofenolowej niezależnie od stężenia, o czym świadczy maksimum absorpcji przy ok. 350 nm.

4.4. Badanie właściwości kwasowo-zasadowych hydroksyazobenzokoron

Na zmianę położenia równowagi tautomerycznej hydroksyazobenzokoron może wpływać środowisko rozpuszczalnika oraz także pH prowadzące do ich protonowania lub deprotonowania. Właściwości kwasowo-zasadowe i wpływ środowiska na równowagę tautomeryczną analizowanych związków badałam za pomocą spektroskopii absorpcyjnej UV-VIS, spektroskopii emisyjnej oraz spektroskopii ^1H NMR. Widma absorpcyjne oraz emisyjne rejestrowałam w acetonitrylu w obecności kwasu *para*-toluenosulfonowego (TosOH) oraz wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH).

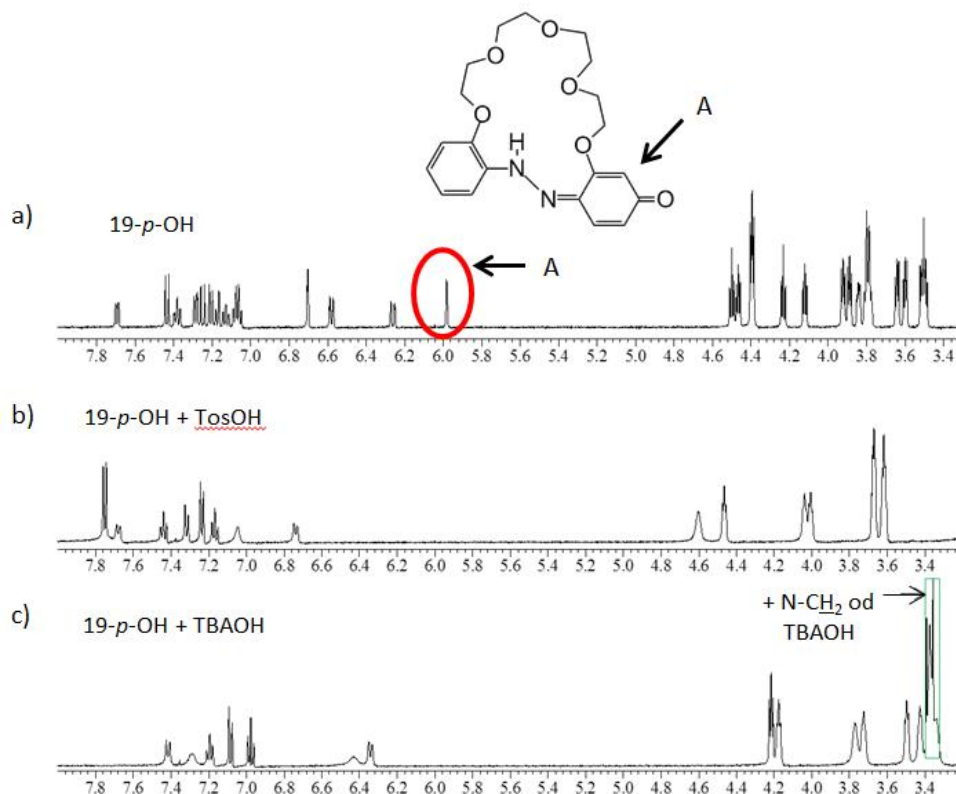
Na rysunku 4.12. przedstawiłam równowagę tautomeryczną *para*- oraz *orto*-hydroksyazobenzokoron w zależności od pH środowiska. Oba izomery: *para*- oraz *orto*-hydroksyazobenzokoron w obecności kwasu istnieją w protonowanej formie azofenolowej, a w obecności zasady w zdeprotonowanej formie azofenolowej. Dla *para*-hydroksyazobenzokoron zdeprotonowana forma azofenolowa istnieje w równowadze ze zdeprotonowaną formą chinono-hydrazonową.



Rys. 4.12. Równowaga tautomeryczna badanych hydroksyazobenzokoron: a) izomerów *para*, b) izomerów *orto* w zależności od pH środowiska, R = H lub *t*-Bu lub fenyl

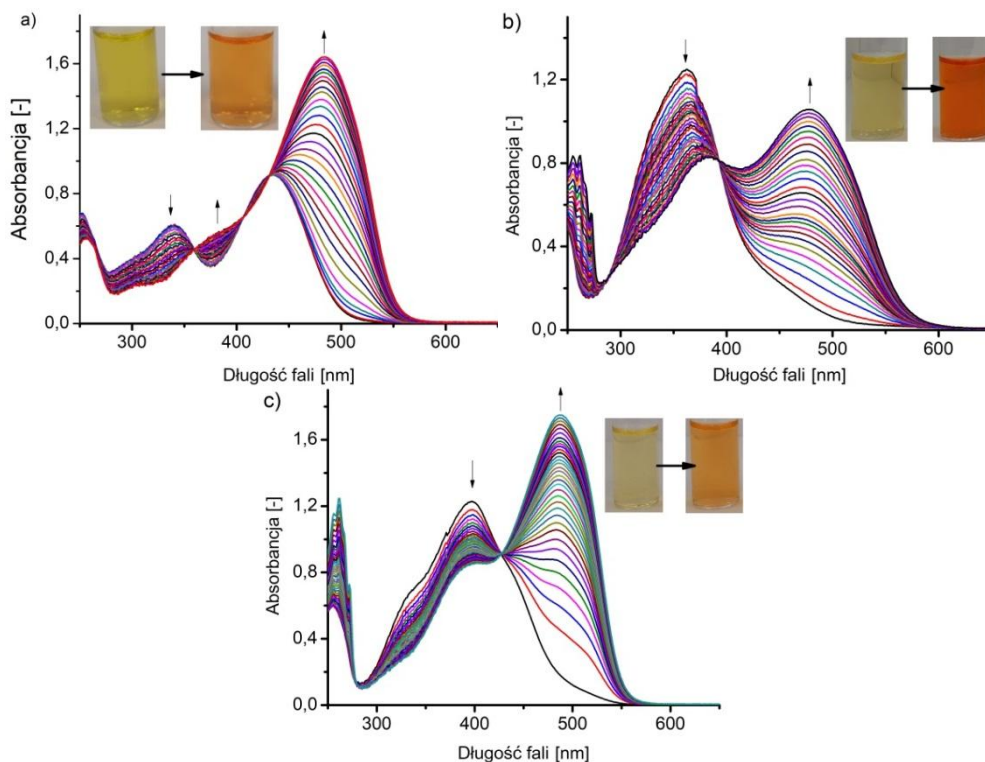
Dla potwierdzenia powyższej tezy zarejestrowałam widma ^1H NMR omawianych związków makrocyklicznych w obecności kwasu *para*-toluenosulfonowego oraz wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego. Jako przykład, na rysunku 4.13. przedstawiłam widma zarejestrowane dla związku **19-*p*-OH** w obecności tego kwasu lub zasady. W obecności kwasu nie zaobserwowałam sygnału

charakterystycznego dla formy chinono-hydrazonej (przy ok. 6 ppm), co wraz z przesunięciem sygnałów protonów aromatycznych oraz sygnałów protonów łańcucha oligoeterowego w stronę mniejszych wartości ppm wskazuje, że związki te w środowisku kwasowym istnieją w zjonizowanej formie azofenolowej. W obecności zasady sygnał ten jest przesunięty do ok. 6,3 ppm, a sygnały protonów aromatycznych wskazujące na udział jednego tautomeru przesunięte są w stronę większych wartości ppm. Zmienia się także układ sygnałów protonów pochodzących od grup CH₂ łańcucha oligoeterowego. Świadczy to o istnieniu w warunkach pomiaru zdeprotonowanej formy chinono-hydrazonej.



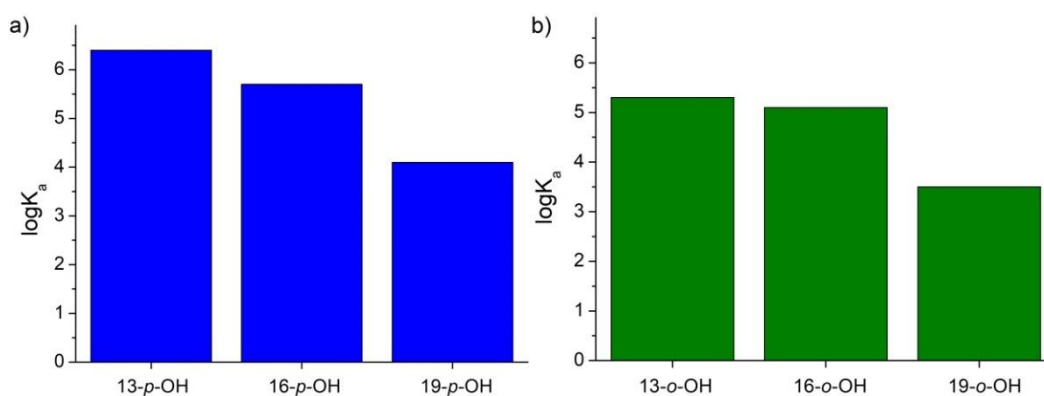
Rys. 4.13. Widma ¹H NMR związku **19-p-OH** a) w acetonie, b) w obecności kwasu *para*-toluenosulfonowego, c) w obecności wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego, zarejestrowane w acetonie-d₆

Aby zbadać wpływ obecności kwasu na równowagę tautomeryczną hydroksyazobenzokoron wykorzystałam również spektroskopię absorpcyjną. W tym celu rejestrowałam widma absorpcyjne podczas miareczkowania roztworów związków **19-p-OH**, **19-o-OH** oraz **21-o'-OH** roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego w acetonitrylu. Na zarejestrowanych widmach zaobserwowałam powstawanie nowego pasma przesuniętego batochromowo względem głównego pasma absorpcji hydroksyazobenzokorony (rys. 4.14), co wiąże się ze zmianą barwy roztworu z żółtej/pomarańczowej na czerwoną. Przesunięcia te wynoszą, 51, 116 oraz 64 nm, odpowiednio dla związków **19-p-OH**, **19-o-OH** oraz **21-o'-OH**. Analiza widm wskazuje, że w warunkach miareczkowania równowaga tautomeryczna przesuwa się w kierunku protonowanej formy azofenolowej. Dobrze zaznaczone punkty izobestyczne wskazują na jeden układ w stanie równowagi.



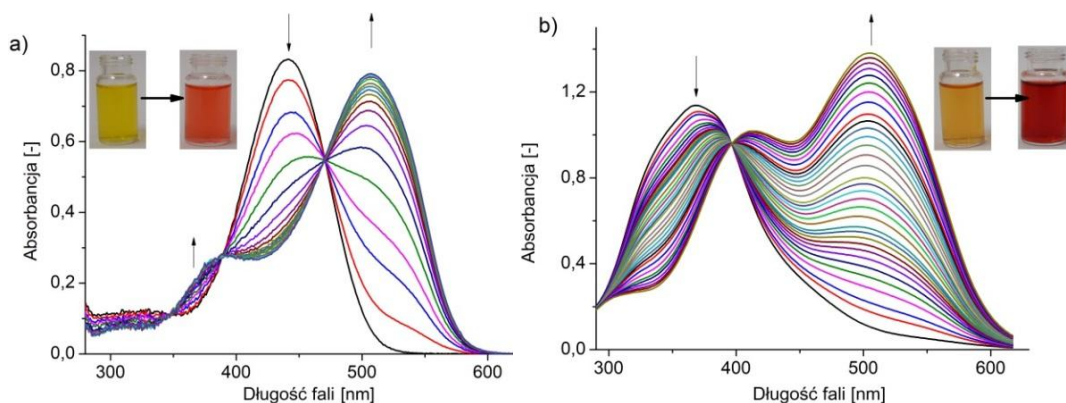
Rys. 4.14. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania kwasem *para*-toluenosulfonowym (TosOH) oraz zmiana barwy roztworu hydroksyazobenzokoron w obecności kwasu dla: a) związku **19-*p*-OH** ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) związku **19-*o*-OH** ($c = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) związku **21-*o'*-OH** ($c = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

Porównanie stałych równowagi w układzie korona-kwas ($\log K_a$) uzyskanych z miareczkowania spektrofotometrycznego UV-VIS potwierdziło, obserwowany wcześniej [27], trend dla izomerów *para*- oraz *orto*-hydroksyazobenzokoron o różnej wielkości pierścienia makrocyklicznego: stałe te są wyższe dla izomerów *para* (rys. 4.15) niż dla izomerycznych związków zawierających grupę hydroksylową w położeniu *orto* w stosunku do grupy azowej. Można również zaobserwować wyraźny trend: im większy pierścień makrocykliczny, tym wartości stałych równowagi są niższe. Stała równowagi korona-kwas dla związku **21-*o'*-OH** ($\log K_a = 3,5 \pm 0,03$) jest porównywalna z wartością dla związku **19-*o*-OH**.



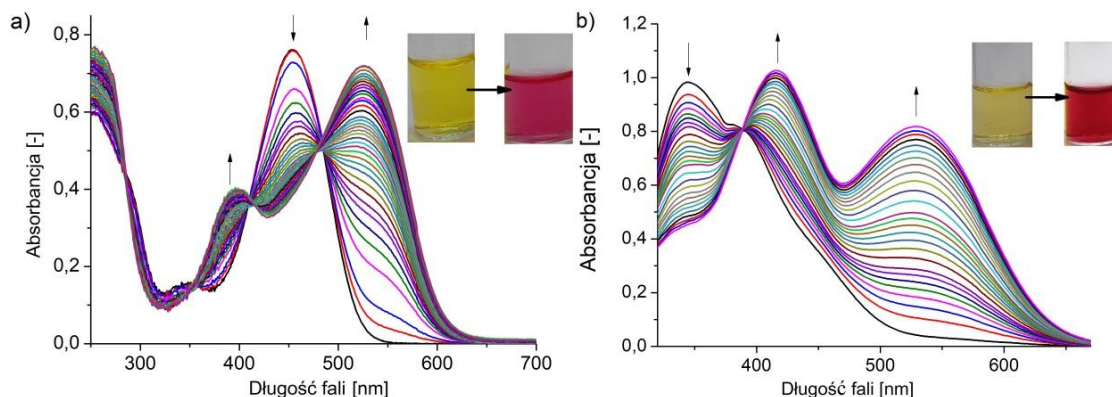
Rys. 4.15. Porównanie wartości stałych równowagi w układzie korona-kwas $\log K_a$, uzyskanych z widm absorpcyjnych, z 13- oraz 16-członowymi hydroksyazobenzokoronami dla a) związku **19-*p*-OH**, b) związku **19-*o*-OH** [27]

Wpływ środowiska kwasowego na równowagę tautomeryczną badałam również dla pochodnych 19-członowych hydroksyazobenzokoron, zawierających podstawniki *tert*-butylowe oraz fenyłowe w pierścieniach benzenowych. Podczas miareczkowania roztworu związków **t-Bu-19-p-OH** oraz **t-Bu-19-o-OH** roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego (rys. 4.16.) zaobserwowałam przesunięte batochromowe (o ok. 60 nm dla związku **t-Bu-19-p-OH** i ok.150 nm dla związku **t-Bu-19-o-OH**), nowopowstałe pasmo, odpowiadające protonowanej formie azofenolowej. Wiąże się to ze zmianą barwy z żółtej na pomarańczowo-czerwoną dla izomeru *para* oraz z żółtej na czerwoną dla izomeru *orto*.



Rys. 4.16. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego (TosOH): a) związku **t-Bu-19-p-OH** ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, b) związku **t-Bu-19-o-OH** ($c = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

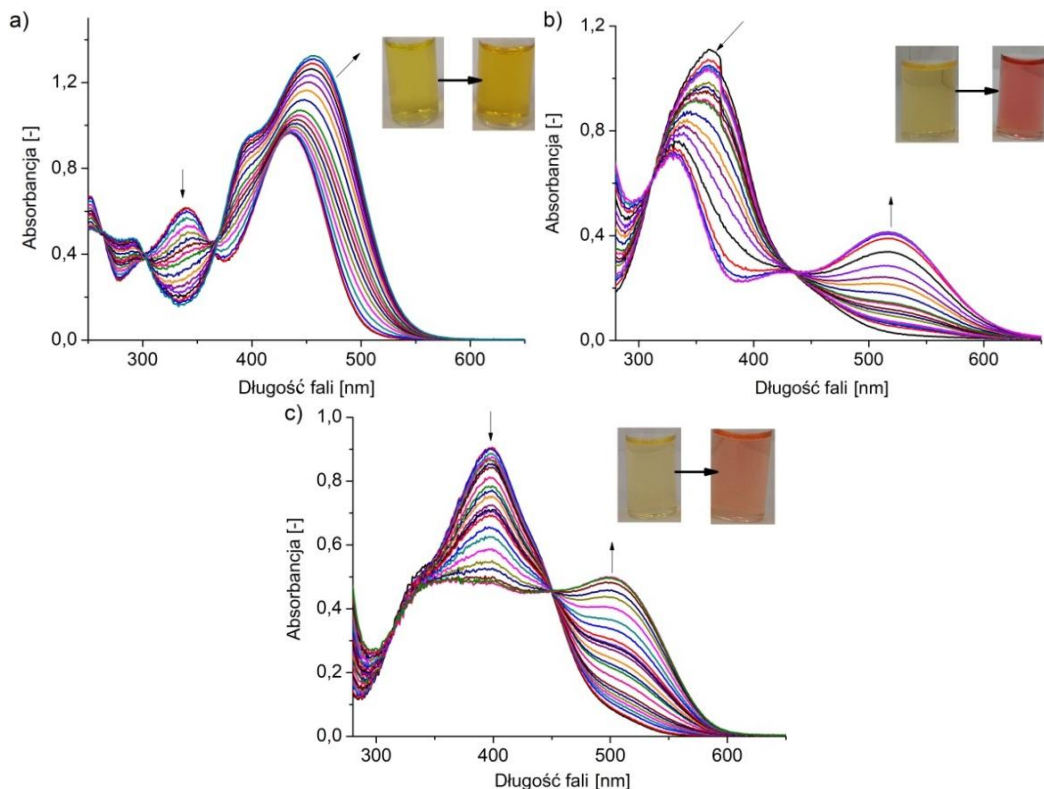
Dla 19-członowych hydroksyazobenzokoron z podstawnikami fenyłowymi zaobserwowałam przesunięcie batochromowe pasm wynoszące 72 nm dla obu izomerów (rys. 4.17.). Ponadto, dla związku **BiF-19-o-OH** zaobserwowałam powstanie nowego pasma przy ok. 550 nm. Związana z tym jest zmiana barwy roztworu tego związku z żółtej na purpurową.



Rys. 4.17. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego (TosOH): a) związku **BiF-19-p-OH** ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, b) związku **BiF-19-o-OH** ($c = 6,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

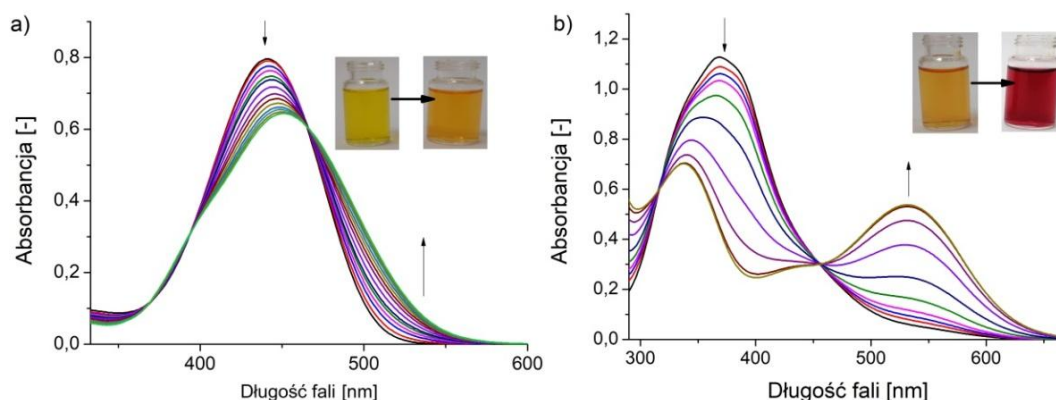
Analiza widm ^1H NMR (rys. 4.13.) wykazała, że 19-członowe hydroksyazobenzokorony w obecności zasady istnieją w zdeprotonowanej formie chinono-hydrazonej, będącej w równowadze ze zdeprotonowaną formą azofenolową. Sprawdziłam jak zasada wpływa na widma absorpcyjne tych związków. Miareczkowanie roztworów niepodstawionych 19-członowych

hydroksyazobenzokoron: **19-*p*-OH**, **19-*o*-OH** oraz **21-*o'*-OH** wodorotlenkiem *tetra-n*-butyloamoniowym w acetonitrylu skutkuje zauważalnymi zmianami w widmie absorpcyjnym (rys. 4.18.), co związane jest z dobrze widocznymi zmianami barwy z żółtej na różową/pomarańczową. Najbardziej widoczne jest to dla związku **19-*o*-OH**, charakteryzującego się największym przesunięciem batochromowym (ok. 150 nm) pomiędzy formą azofenolową a formą zjonizowaną.



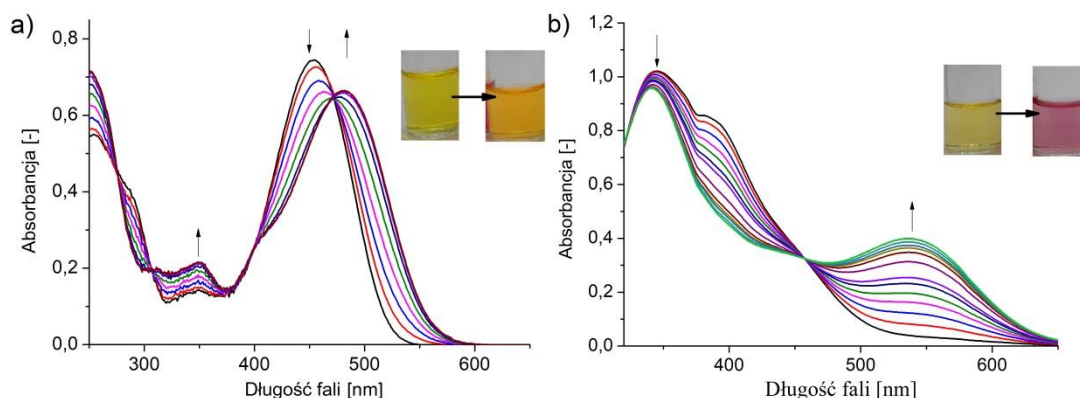
Rys. 4.18. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH) a) związku **19-*p*-OH** ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, b) związku **19-*o*-OH** ($c = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, c) związku **21-*o'*-OH** ($c = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

Następnie wpływ środowiska zasadowego na równowagę tautomeryczną badałam dla pochodnych 19-członowych hydroksyazobenzokoron, zawierających podstawniki *tert*-butylowe oraz fenyłowe w pierścieniach benzenowych. Miareczkowanie roztworów 19-członowych hydroksyazobenzokoron z podstawnikami *tert*-butylowymi wodorotlenkiem *tetra-n*-butyloamoniowym w acetonitrylu powoduje podobne zmiany w widmie absorpcyjnym (rys. 4.19.), jak w przypadku niepodstawionych związków **19-*p*-OH** oraz **19-*o*-OH**, czego konsekwencją są zmiany barwy roztworów, dobrze obserwowane w przypadku związku ***t*-Bu-19-*o*-OH**. Pasma absorpcji „wolnej” korony ulega przesunięciu batochromowemu. Bardziej widoczne jest to dla widma zarejestrowanego dla związku ***t*-Bu-19-*o*-OH**, które charakteryzuje się większym przesunięciem batochromowym (ok. 160 nm) niż widmo związku ***t*-Bu-19-*p*-OH** (ok. 10 nm). Nowe pasmo odpowiada zdeprotonowanej formie chinono-hydrazonej.



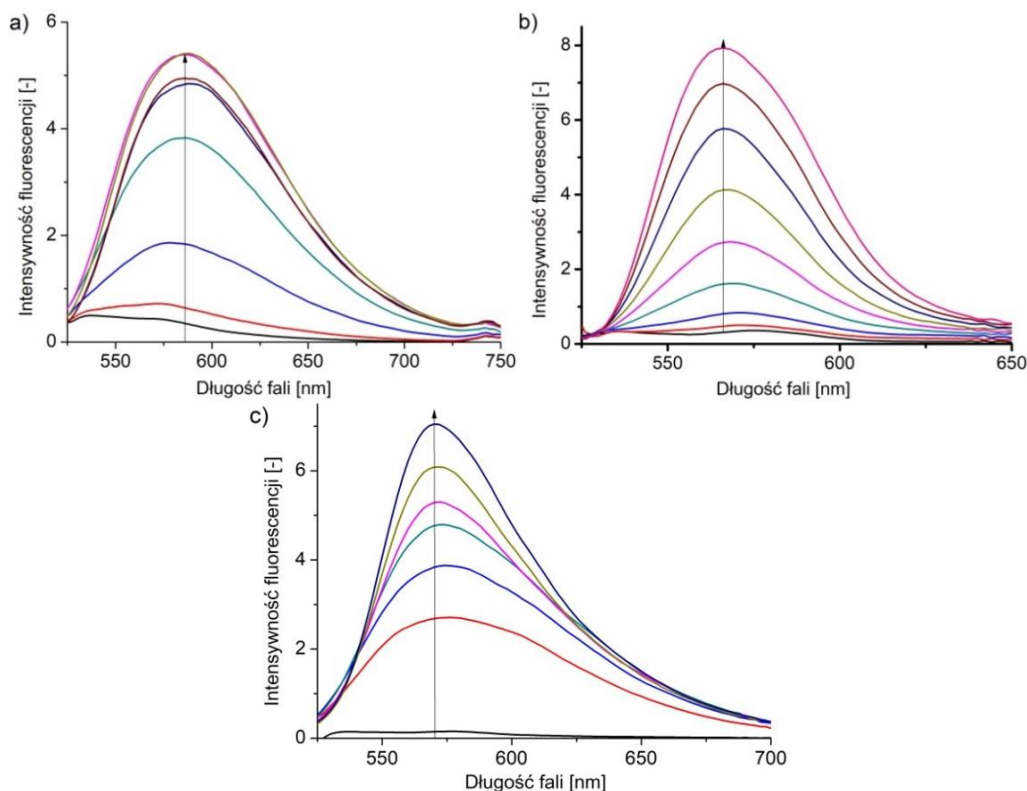
Rys. 4.19. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH) a) związku **t-Bu-19-p-OH** ($c = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 8,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) związku **t-Bu-19-o-OH** ($c = 6,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

Dla 19-członowych hydroksyazobenzokoron z podstawnikami fenylowymi: **BiF-19-p-OH** oraz **BiF-19-o-OH** (rys. 4.20) zaobserwowałam zmiany podobne do poprzednio badanych związków. Pasma absorpcji w widmie absorpcyjnym zarejestrowanym dla związku **BiF-19-p-OH** uległo przesunięciu batochromowemu o ok. 25 nm. Dla związku **BiF-19-o-OH** zaobserwowałam powstanie nowego pasma, odpowiadającego zdeprotonowanej formie azofenolowej, przesuniętego batochromowo o ok. 200 nm. Związana z tym jest zmiana barwy roztworu tych związków, odpowiednio, z żółtej na pomarańczową oraz z żółtej na purpurową.



Rys. 4.20. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH): a) związku **BiF-19-p-OH** ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) związku **BiF-19-o-OH** ($c = 6,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

Właściwości kwasowo-zasadowe hydroksyazobenzokoron badałam również za pomocą spektroskopii emisyjnej. W przypadku tych związków jedynie forma chinono-hydrazonowa wykazuje fluorescencję. Jak wspomniałam w części teoretycznej, jest to właściwość która wyróżnia te związki wśród innych związków azowych, nie wykazujących fluorescencji [67-70]. Badania nad tymi związkami wykazały, że również protonowane formy azofenolowe hydroksyazobenzokoron wykazują fluorescencję [65]. Na rysunku 4.21. przedstawiłam zmiany w widmach emisyjnych podczas miareczkowania związków **19-p-OH**, **19-o-OH** oraz **21-o'-OH** roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego.

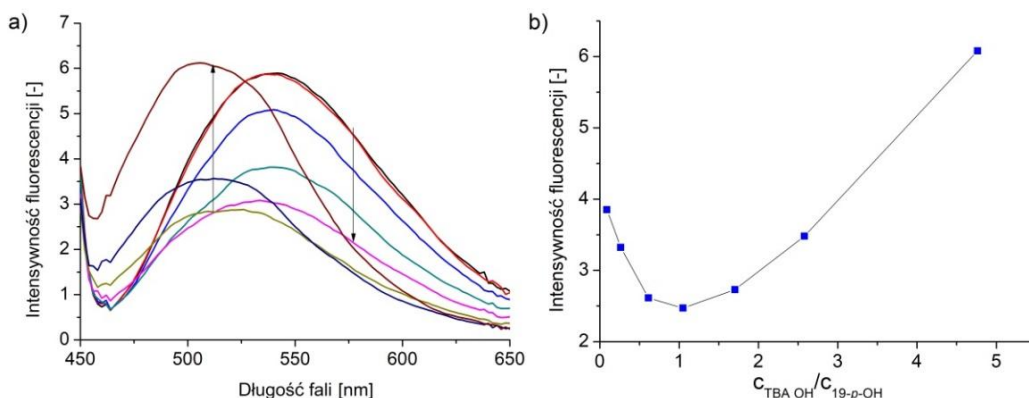


Rys. 4.21. Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego
 a) związku **19-*p*-OH** ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$
 b) związku **19-*o*-OH** ($c = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$
 c) związku **21-*o'*-OH** ($c = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$ w acetonitrylu

Wartości stałych równowagi w układzie korona-kwas ($\log K_a$) uzyskane z dwóch niezależnych pomiarów fluorescencji wynoszą $4,08 \pm 0,05$, $3,50 \pm 0,25$ i $4,14 \pm 0,06$ odpowiednio dla związków **19-*p*-OH**, **19-*o*-OH** oraz **21-*o'*-OH**. Wartości te są porównywalne ze stałymi uzyskanymi z pomiarów absorpcyjnych, jednak stwierdzono różnicę dla związku **21-*o'*-OH**, dla którego stała równowagi w układzie korona-kwas, uzyskana z pomiarów UV-VIS, jest znacznie niższa. Różnica ta wynika prawdopodobnie z innej energii związków w stanie wzbudzonym niż podstawowym.

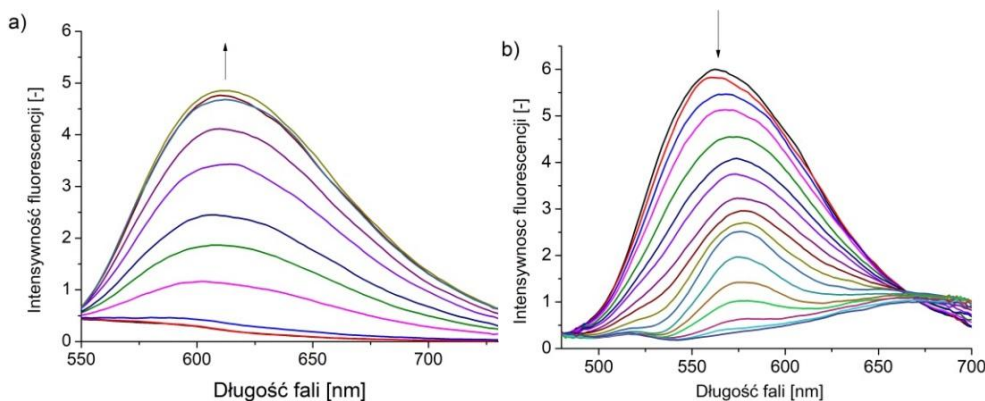
Roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego miareczkowałam roztwór **19-*p*-OH** w acetonitrylu. Obecność zasady powoduje wygaszanie fluorescencji (rys. 4.22a.), aż do uzyskania równego stosunku molowego korony do zasady. Wzrost stężenia zasady powoduje hipsokromowe przesunięcie maksimum fluorescencji, a następnie obserwuje się wzrost intensywności fluorescencji spowodowane deprotonowaniem związku **19-*p*-OH**. Nowe pasmo emisji przy ok. 500 nm odpowiada deprotonowanej formie chinono-hydrazonowej związku **19-*p*-OH**. Minimum przy wartości bliskiej 1 na otrzymanym wykresie stosunku molowego (rys. 4.22b) świadczy o stopniowym deprotonowaniu korony co powoduje obserwowane zmiany w widmie emisyjnym. Stała równowagi $\log K_b = 3,98 \pm 0,11$, uzyskana z pomiarów fluorescencji jest zbliżona do wartości uzyskanej z widm absorpcyjnych UV-Vis, oszacowana jako $\log K_b = 3,68 \pm 0,08$.





Rys. 4.22. a) Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania związku **19-p-OH** ($c = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego ($c = 0-2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, $\lambda_{\text{ex}} = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$, b) wykres zależności stosunku molowego wodorotlenku do związku **19-p-OH** od intensywności fluorescencji dla $\lambda = 500 \text{ nm}$

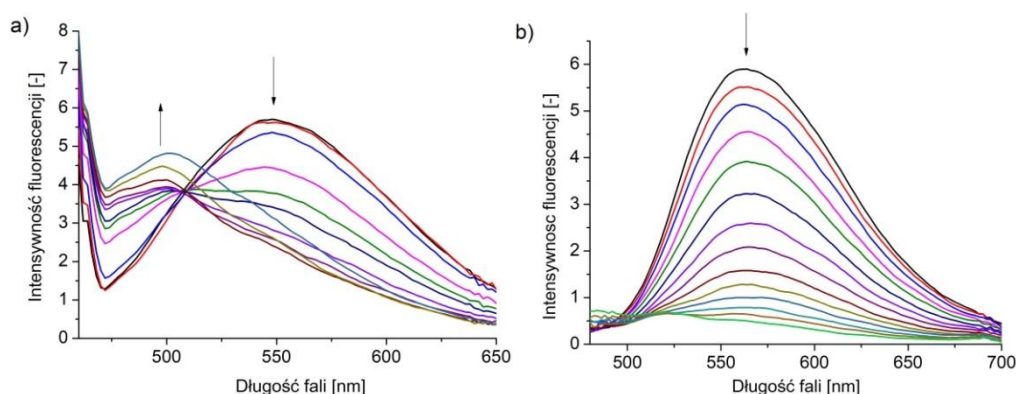
Zmianę intensywności fluorescencji w obecności kwasu i zasady badałam również dla związków **t-Bu-19-p-OH** oraz **BiF-19-p-OH** (rys. 4.23. i 4.24.). Podczas miareczkowania roztworu związku **t-Bu-19-p-OH** roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego intensywność fluorescencji rośnie. Jest to efektem zmiany równowagi tautomerycznej w układzie, która przesuwają się w stronę protonowanej formy azofenolowej. Maksimum emisji protonowanej formy azofenolowej w porównaniu do nieprotonowanej formy chinono-hydrazonowej związku **t-Bu-19-p-OH** jest przesunięte batochromowo o 50 nm. Podczas miareczkowania roztworu związku **BiF-19-p-OH** kwasem *para*-toluenosulfonowym intensywność fluorescencji maleje. W trakcie miareczkowania maksimum emisji ulega batochromowemu przesunięciu o ok. 20 nm. Ze wszystkich badanych izomerów *para*-hydroksyazobenzokoron jedynie dla tego związku fluorescencja w obecności kwasu malała. Może być to spowodowane tym, że obecność podstawników fenylowych w strukturze związku **BiF-19-p-OH** sprawia, że forma chinono-hydrazonowa tego związku wykazuje większą fluorescencję niż jego sprotonowana forma azofenolowa, a kwas w warunkach pomiaru działa jako wygaszacz fluorescencji.



Rys. 4.23. Zmiany w widmie emisyjnym związku a) **t-Bu-19-p-OH** ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{Tos OH}} = 0 - 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 508 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$, b) **BiF-19-p-OH** ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{Tos OH}} = 0 - 8,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$, podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego w acetonitrylu

Miareczkowanie roztworu związku **t-Bu-19-p-OH** roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego powoduje wygaszanie fluorescencji, aż do uzyskania 20-krotnego nadmiaru wodorotlenku względem związku **t-Bu-19-p-OH**. Wzrost stężenia wodorotlenku powoduje

hipsochromowe przesunięcie maksimum fluorescencji, a następnie obserwuje się stopniowy wzrost intensywności fluorescencji. Nowe pasmo przy ok. 500 nm odpowiada najprawdopodobniej zdeprotonowanej formie chinono-hydrazonowej. Obserwowane zmiany są podobne do tych dla związku **19-*p*-OH**. Miareczkowanie roztworu związku **BiF-19-*p*-OH** roztworem wodorotlenku również powoduje wygaszanie fluorescencji, nie obserwowałam jednak powstawania nowego pasma przesuniętego hipsochromowo. To w połączeniu z informacjami uzyskanymi z miareczkowania spektrofotometrycznego kwasem *para*-toluenosulfonowym wskazuje na istotny wpływ podstawników fenylowych na właściwości kwasowo-zasadowe 19-członowych hydroksyazobenzokoron. Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania związków **t-Bu-19-*p*-OH** oraz **BiF-19-*p*-OH** roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego przedstawiłam na rysunku 4.24.



Rys. 4.24. Zmiany w widmie emisyjnym związku a) **t-Bu-19-*p*-OH** ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$, b) **BiF-19-*p*-OH** ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{Tos OH}} = 0 - 6,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$, podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego w acetonitrylu

4.5. Badanie zdolności kompleksowania jonów metali przez hydroksyazobenzokorony

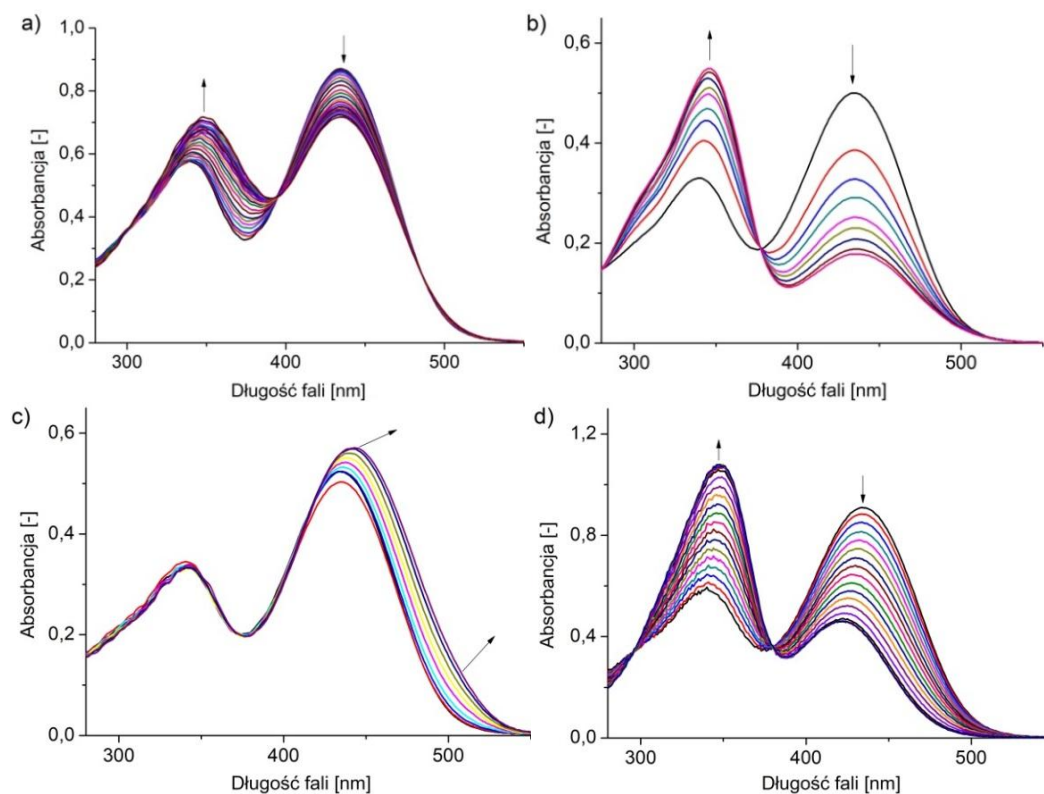
Kompleksowanie kationów metali I i II grupy układu okresowego przez 19-członowe hydroksyazobenzokorony będące produktami przegrupowania fotochemicznego 19-członowych azoksybenzokoron badałam metodami spektroskopowymi stosując jako rozpuszczalnik głównie acetonitryl. Stwierdziłam, że obecność jonów metali nie ma wpływu na widma absorpcyjne w układzie zawierającym wodę (mieszanka acetonitrylu z wodą 9:1). Dodatkowo, biorąc pod uwagę wyniki uzyskane wcześniej dla analogów hydroksyazobenzokoron o mniejszym makropierścieniu [25-27,45,46,63,65,66], przeprowadziłam również badania w obecności trietyloaminy oraz TBAOH.

4.5.1. Spektroskopia UV-Vis

- **19-*p*-OH**

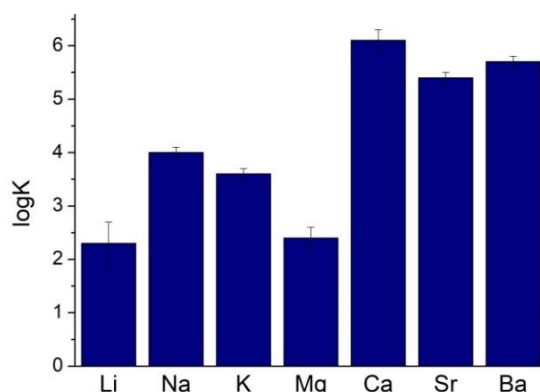
Dla roztworu związku **19-*p*-OH** zmiany w widmie absorpcyjnym (acetonitryl) obserwowałam w obecności chloranów(VII) metali I grupy, tj. litu, sodu i potasu i chloranów(VIII) metali II grupy: magnezu, wapnia, strontu i baru. Zaobserwowałam, że podczas miareczkowania spektrofotometrycznego następuje zmniejszenie intensywności pasma absorpcji przy 434 nm, które odpowiada formie chinono-hydrazonowej, przy jednoczesnym wzroście intensywności pasma przy 340 nm (postać azofenolowa). Stwierdziłam, że izomer *para* tworzy z kationami metali kompleks

w formie azofenolowej, a maksimum absorpcji przesuwa się hipsochromowo. Wyjątki stanowią zmiany obserwowane podczas miareczkowania chloranami(VII) litu oraz magnezu. Dla tych przypadków zaobserwowałam zmiany w widmach odpowiadające tworzeniu się kompleksu w formie chinono-hydrazonowej, przy czym miareczkowanie solą magnezu to jedyny przypadek dla omawianego związku, gdy w acetonitrylu obserwuje się istotne batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. Na rysunku 4.25. przedstawiłam zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-p-OH** podczas miareczkowania wybranymi solami metali.



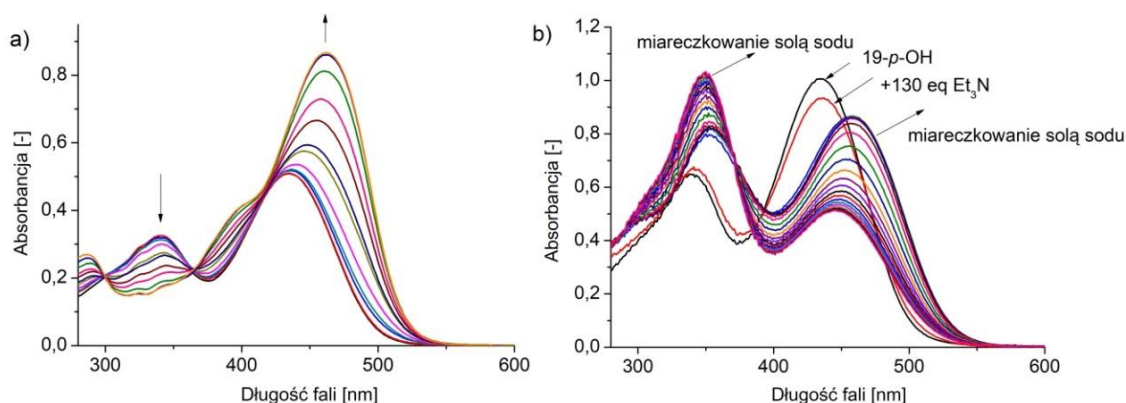
Rys. 4.25. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-p-OH** podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) litu ($c = 0-5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{19-p-OH} = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) sodu ($c = 0-1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$); $c_{19-p-OH} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) magnezu ($c = 0-2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{19-p-OH} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, d) wapnia ($c = 0-8,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{19-p-OH} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

Najwyższe wartości stałej trwałości kompleksu ($\log K$) w acetonitrylu uzyskałam dla kompleksu z jonami sodu spośród kationów metali I grupy i dla wapnia wśród kationów metali II grupy. Porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **19-p-OH** z kationami metali I i II grupy przedstawiłam na rysunku 4.26.



Rys. 4.26. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku **19-p-OH** z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu

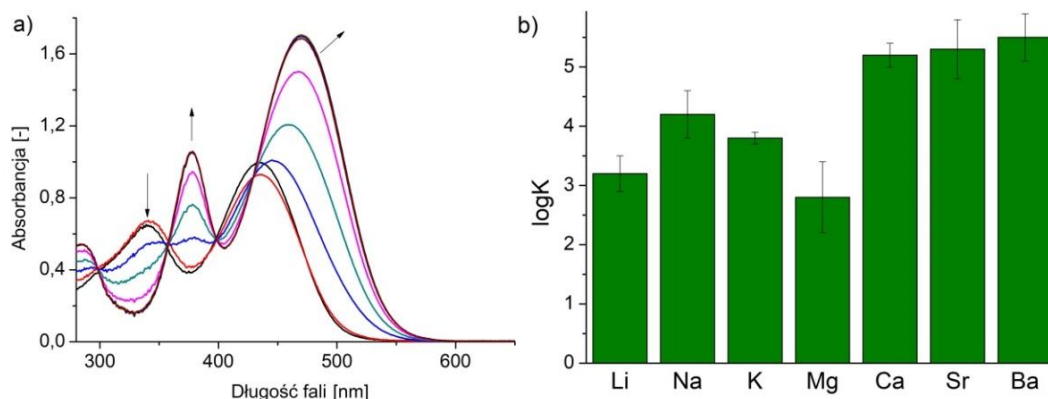
We wcześniejszych badaniach hydroksyazobenzokoron [25-27,45,46,63,65,66] wykazano, że w „zasadowym” acetonitrylu (w obecności trietyloaminy, Et_3N) związki te mogą tworzyć kompleksy z chloranami(VII) metali w zjonizowanej formie chinono-hydrazonej, o czym świadczy m.in. batochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji. W przypadku miareczkowania związku **19-p-OH** solami metali I grupy jedynie w przypadku soli litu (rys. 4.27a.) zaobserwowałam znaczące przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji (ok. 30 nm). Zauważyłam, że podczas miareczkowania prowadzonego w zasadowym acetonitrylu widma absorpcyjne zmieniają się w czasie trwania eksperymentu. W ciągu 20 minut od dodania soli, układ wraca do postaci nieskompleksowanej. Dlatego też stałą trwałości kompleksu z jonami litu można podać jedynie jako wartość oszacowaną, $\log K \sim 3$. W przypadku soli sodu w obecności 130-krotnego nadmiaru Et_3N zaobserwowałam batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji przy ok. 450 nm (rys. 4.27b) oraz równocześnie zmiany w obrębie pasma w rejonie 340 nm. Podczas miareczkowania solami sodu i potasu nie zaobserwowałam tak znaczących zmian w czasie, jak w przypadku soli litu. Wyznaczone, oszacowane stałe trwałości kompleksów (1:1) w acetonitrylu wynoszą, odpowiednio dla jonów sodu i potasu, $\log K \sim 4,2 \pm 0,4$ oraz $3,8 \pm 0,09$.



Rys. 4.27. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-p-OH** podczas miareczkowania chloranem (VII) a) litu ($c = 0-6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $c_{19-p-OH} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), b) sodu ($c = 0-1,75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, $c_{19-p-OH} = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 130-krotnego nadmiaru Et_3N w acetonitrylu

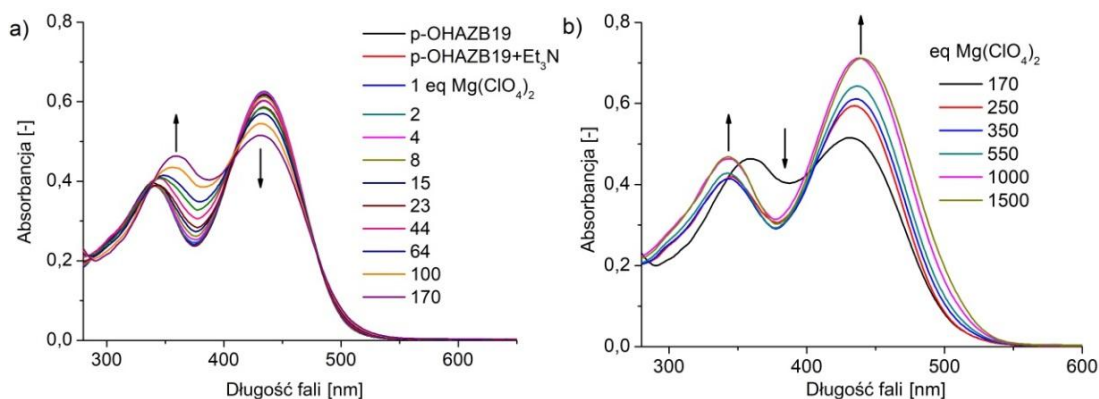
W przypadku miareczkowania roztworu związku **19-p-OH** chloranami(VII) wapnia, strontu i baru w zasadowym acetonitrylu (130-krotny nadmiar Et_3N) również obserwuje się batochromowe

przesunięcie pasma absorpcji obserwowanego przy ok. 434 nm w widmach hydroksyazobenzokoron. Na rysunku 4.28. przedstawiłam zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania chloranem(VII) baru. W przeciwieństwie do widm absorpcyjnych zarejestrowanych w obecności soli sodu i potasu obserwuje się bardziej znaczący wzrost intensywności pasma przy ok. 435 nm oraz odmienny przebieg pasm w rejonie 380 nm. W przypadku tworzenia kompleksu związku **19-p-OH** z jonami litu oraz jonami metali II grupy, zaobserwowałam zmiany spektralne w widmach w czasie prowadzenia eksperymentu, dlatego wyznaczone wartości stałych trwałości kompleksów (rys. 4.28b) należy traktować jako szacunkowe.



Rys. 4.28. a) Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-p-OH** ($c = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania spektrofotometrycznego chloranem(VII) baru ($c = 0-1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 130-krotnego nadmiaru Et_3N , b) stałe trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **19-p-OH** z jonami metali I i II grupy układu okresowego w zasadowym (Et_3N) acetonitrylu

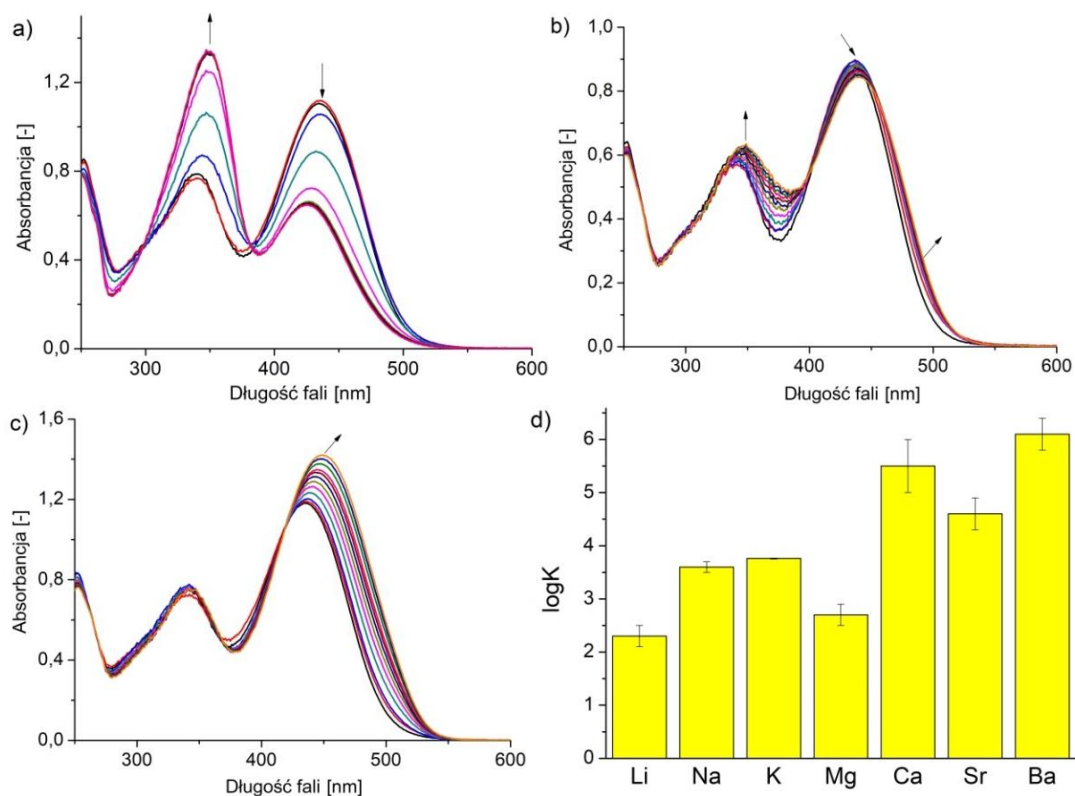
W przypadku jonów magnezu zmiany w widmie absorpcyjnym są bardziej zależne od stężenia soli niż w przypadku pozostałych metali II grupy (rys. 4.29). Duży nadmiar soli magnezu powoduje wzrost intensywności pasma absorpcji przy ok. 450 nm. Spowodowane jest to wzrostem ilości formy chinono-hydrazonowej związku **19-p-OH** w roztworze związane z kompleksowaniem jonu. Oszacowana wartość stałej trwałości kompleksu związku **19-p-OH** z chloranem(VII) magnezu jest najniższa wśród kompleksów z kationami metali II grupy: $\log K \sim 2,8 \pm 0,6$.



Rys. 4.29. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-p-OH** ($c = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania chloranem(VII) magnezu w obecności 130-krotnego nadmiaru Et_3N , a) $c_{\text{Mg}^{2+}} = 0-6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, b) dalsze miareczkowanie tej samej próbki, $c_{\text{Mg}^{2+}} = 6,1 \cdot 10^{-3}-3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$



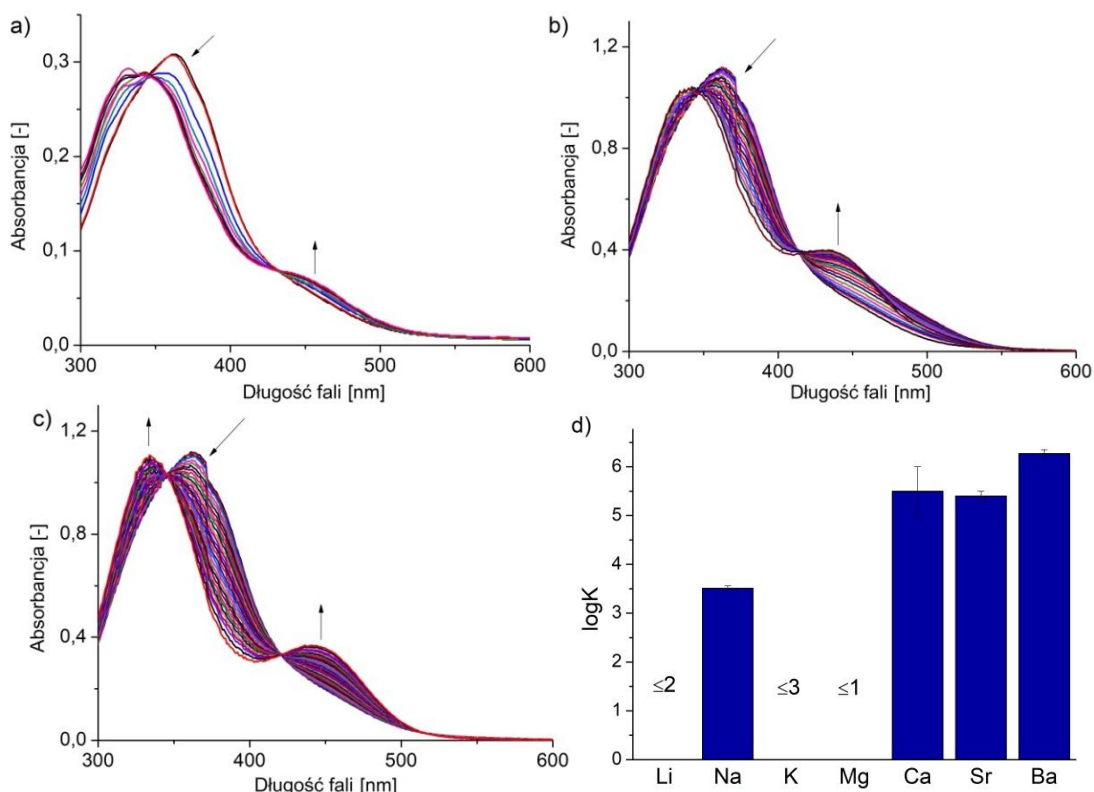
Zbadałam również wpływ silniejszej zasady organicznej niż trietyloamina, tj. wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego na kompleksowanie kationów metali przez związek **19-p-OH**. W obecności 10-krotnego nadmiaru TBAOH (większa ilość daje zmiany spektralne wskazujące na proces deprotonowania korony) zmiany podczas miareczkowania są podobne do tych pokazanych na rysunku 4.30a. dla chloranu(VII) wapnia. Zaobserwowałam wzrost intensywności pasma absorpcji, charakterystycznego dla formy azofenolowej (~340 nm) i zmniejszenie intensywności pasma przypisanego formie chinono-hydrazonowej (~435 nm) bez znacznego przesunięcia maksimum absorpcji. Miareczkowanie chloranem(VII) litu (rys. 4.30b) oraz magnezu (rys. 4.30c) daje odmienne zmiany niż dla pozostałych soli (tak jak w przypadku neutralnego acetonitrylu). Na podstawie widma zarejestrowanego podczas miareczkowania solą litu można założyć, że w kompleksie z jonami litu istnieją w stanie równowagi obie formy tautomeryczne: azofenolowa oraz chinono-hydrazonowa. Podczas miareczkowania solą magnezu równowaga tautomeryczna przesuwana jest w stronę formy chinono-hydrazonowej. Wartości stałych kompleksów związku **19-p-OH** z chloranami(VII) metali w zasadowym acetonitrylu (TBAOH) przedstawiłam na rysunku 4.30d. Można zauważyć wzrost wartości stałej trwałości kompleksu korelujący ze wzrostem rozmiaru promienia jonowego jonu metalu. Jedynie w przypadku kompleksu z jonami strontu trend ten nie zostaje zachowany.



Rys. 4.30. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-p-OH** w obecności 10-krotnego nadmiaru TBAOH podczas miareczkowanie chloranem(VII) a) wapnia ($c = 0-3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-p-OH} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) litu ($c = 0-5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-p-OH} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) magnezu ($c = 0-3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-p-OH} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, d) wartości stałych trwałości kompleksu związku **19-p-OH** z chloranami(VII) metali w zasadowym (TBAOH) acetonitrylu

• **19-o-OH**

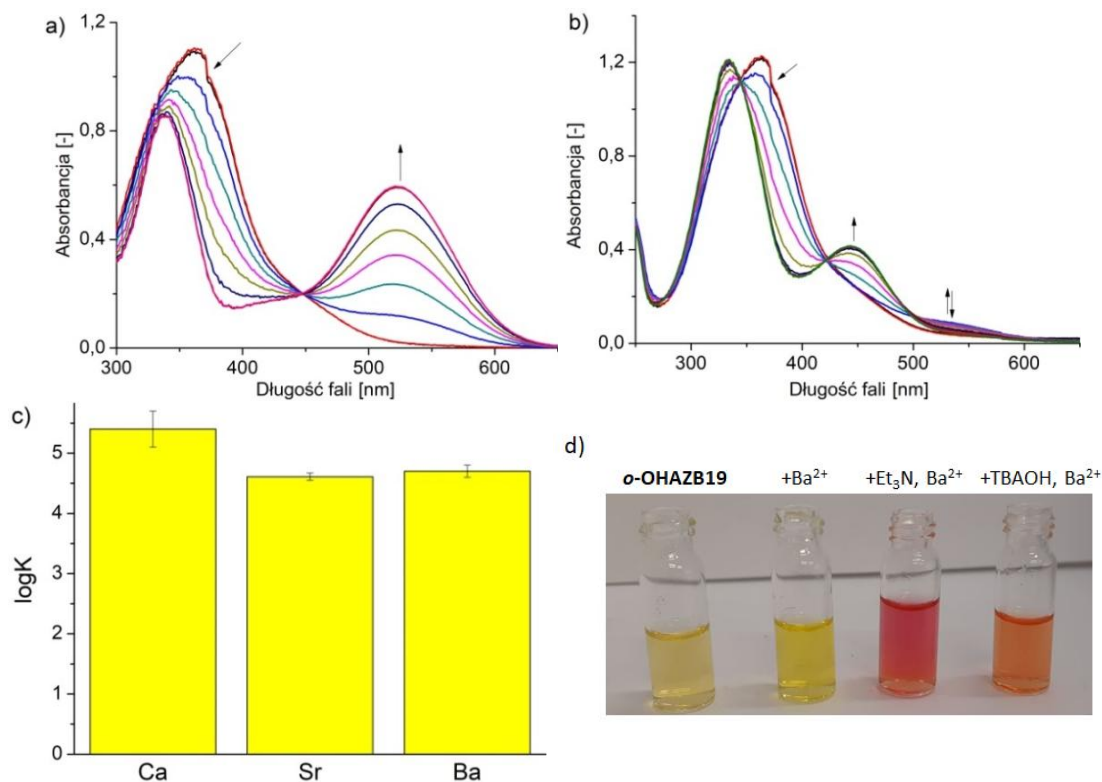
Tworzenie kompleksów przez związek **19-o-OH** z kationami metali badałam w analogiczny sposób, jak dla związku **19-p-OH**. Na podstawie analizy widma absorpcyjnego (oraz widma ^1H NMR) stwierdziłam, że w roztworze istnieje jedynie forma azofenolowa związku **19-o-OH**, o czym świadczy maksimum absorpcji przy ok. 350 nm (oraz brak sygnału przy ok. 6 ppm w widmie ^1H NMR). W acetonitrylu obserwowałam zmiany w widmie absorpcyjnym w obecności wszystkich badanych chloranów(VII) metali, charakteryzujące się wzrostem intensywności pasma przy 450 nm i przesunięciem hipsochromowym pasma absorpcji dla nieskompleksowanej korony przy ok. 363 nm. Obecność soli: wapnia, strontu i baru powoduje bardziej znaczące zmiany spektralne niż kationy metali I grupy układu okresowego i soli magnezu. Przykładowe widma absorpcyjne pokazałam na rysunku 4.31.a-c. Wartości stałych trwałości kompleksu związku **19-o-OH** z jonami przedstawiłam na rysunku 4.31d. W przypadku soli metali I grupy jedynie w przypadku kompleksu z jonem sodu można wyznaczyć wiarygodną wartość stałej trwałości, ze względu na niewielkie zmiany w widmie podczas miareczkowania roztworu związku **19-o-OH** chloranem(VII) litu oraz potasu. Najwyższą wartość stałej trwałości kompleksu (1:1) w acetonitrylu otrzymałam dla soli baru ($\log K \sim 6,3 \pm 0,08$).



Rys. 4.31. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-o-OH** w acetonitrylu podczas miareczkowania spektrofotometrycznego chloranem(VII) a) potasu ($c = 0-3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-o-OH} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) magnezu ($c = 0-3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-o-OH} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) baru ($c = 0-2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-o-OH} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, d) porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **19-o-OH** z chloranami(VII) metali w acetonitrylu

W obecności trietyloaminy obserwowałam większe zmiany niż w acetonitrylu, tj. większe bathochromowe przesunięcie maksimum absorpcji dla kompleksów z jonami wapnia (+71 nm), strontu

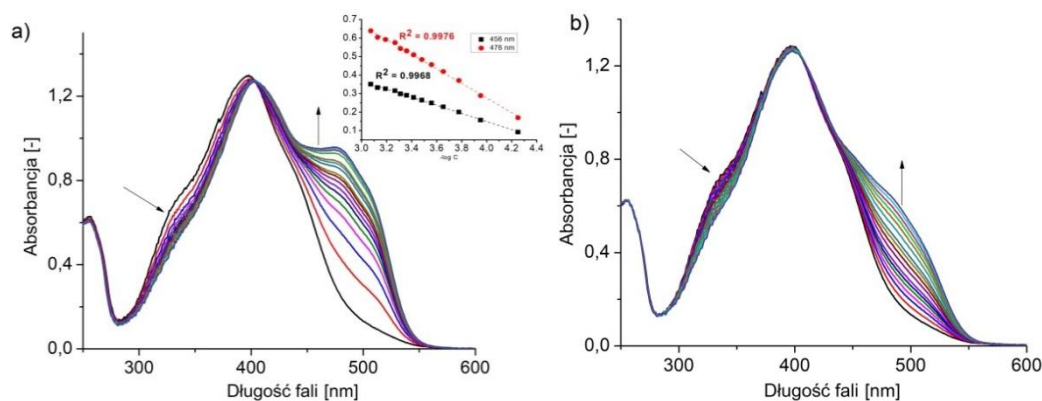
(+75 nm) i baru (+80 nm, rys. 4.32a), co znajduje odzwierciedlenie w obserwowanej zmianie barwy roztworów z żółtej na pomarańczowo-różową (rys. 4.32d). Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworu związku **19-o-OH** chloranami(VII) metali I grupy układu okresowego zmiany w widmach absorpcyjnych są niewielkie, ale obserwowalne. Podczas miareczkowania w zasadowym acetonitrylu (Et_3N) badane układy cechowały się zróżnicowaną trwałością w warunkach pomiaru, tj. obserwowaliśmy powrót do formy nieskompleksowanej w warunkach trwania eksperymentu, a w przypadku kompleksowania jonów metali II grupy następowało to znacznie szybciej niż dla jonów metali I grupy układu okresowego. Miareczkowanie związku **19-o-OH** chloranami(VII) metali w obecności 3-krotnego nadmiaru wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego powoduje zmiany jedynie w widmach absorpcyjnych rejestrowanych w obecności soli metali II grupy układu okresowego, oprócz magnezu. Na rysunku 4.32b. przedstawiłam zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworu związku **19-o-OH** chloranem(VII) baru. Zaobserwowałam powstawanie nowego pasma przy ok. 450 nm co wiąże się ze zmianą barwy z żółtej na pomarańczową (rys. 4.32d). Wartości stałych trwałości kompleksu ($\log K$) dla kompleksów (1:1) związku **19-o-OH** z jonami wapnia, strontu i baru przedstawiłam na rysunku 4.32c. Wartości te są mniejsze niż te wyznaczone w acetonitrylu.



Rys. 4.32. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **19-o-OH** podczas miareczkowania chloranem(VII) a) baru ($c = 0-1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-o-OH} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w obecności 130-krotnego nadmiaru Et_3N , b) baru ($c = 0-3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), $c_{19-o-OH} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w obecności 3-krotnego nadmiaru TBAOH, c) wartości stałych trwałości kompleksu związku **19-o-OH** z chloranami(VII) metali w obecności 3-krotnego nadmiaru TBAOH, d) zmiany barwy roztworu związku **19-o-OH** w acetonitrylu, w obecności soli baru w acetonitrylu, z dodatkiem trietyloaminy oraz TBAOH

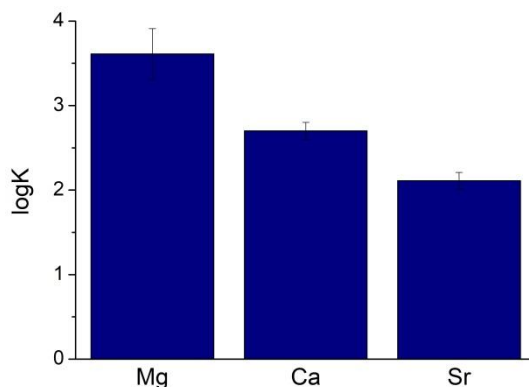
• **21-o'-OH**

Właściwości kompleksujące zbadalam również dla związku posiadającego większy makropierścień od pozostałych związków, czyli dla **21-o'-OH**, kolejnego produktu przegrupowania fotochemicznego 19-członowej azoksybenzokorony. Związek ten, w przeciwieństwie do dwóch poprzednio opisywanych 19-członowych makrocycyli, zawiera grupę hydroksylową skierowaną do wnętrza pierścienia makrocyclicznego. Można więc oczekiwać, że jej zdolność kompleksowania jonów będzie odmienna niż związków **19-p-OH** oraz **19-o-OH**. Spośród badanych soli metali jedynie w obecności soli metali II grupy układu okresowego obserwowałam zmiany w widmach absorpcyjnych. Najciekawszą i najbardziej selektywną odpowiedź względem innych jonów zaobserwowałam w obecności jonów magnezu (rys. 4.33a), o czym świadczy zmiana barwy z żółtej na pomarańczową. Zmiana absorbancji wraz ze wzrostem stężenia soli magnezu daje zależność liniową $\Delta A = f(\log c)$, gdzie ΔA – różnica pomiędzy wartością absorbancji dla danego stężenia a wartością absorbancji dla wolnego liganda (rys. 4.33a). Dla porównania na rysunku 4.33b przedstawiłam zmiany absorbancji w wyniku miareczkowania roztworu związku **21-o'-OH** roztworem chloranu(VII) wapnia.



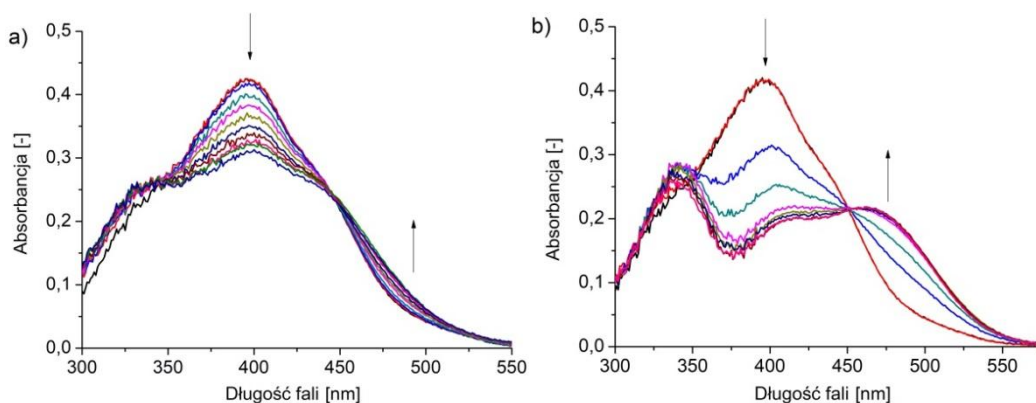
Rys. 4.33. Zmiany w widmach absorpcyjnych związku **21-o'-OH** ($c = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania chloranem(VII) a) magnezu ($c = 0- 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) b) strontu ($c = 0- 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)

Najwyższą wartość stałej trwałości kompleksu uzyskałam dla kompleksu związku **21-o'-OH** z jonami magnezu. Trend wartości stałych trwałości kompleksu (rys. 4.34) pokazuje możliwy związek pomiędzy wielkością jonu a wielkością luki molekularnej: najwyższe powinowactwo stwierdziłam dla najmniejszego kationu magnezu. Selektyność jonów magnezu w stosunku do wapnia i strontu wynosi odpowiednio 1,3 i 1,6 (wyrażone jako stosunek wartości stałych trwałości). Selektyność ta, wyznaczona podczas badań w roztworze, jest obiecująca i może oznaczać przydatność związku **21-o'-OH** jako chromojonoforu w optodach optycznych do wykrywania jonów magnezu. Wymagałoby to jednak dalszych prac – wykonania optod oraz zbadania ich odpowiedzi na jony magnezu, również w obecności innych jonów, m.in. wapnia.



Rys. 4.34. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksu (1:1) związku **21-o'-OH** z jonami metali grupy II w acetonitrylu

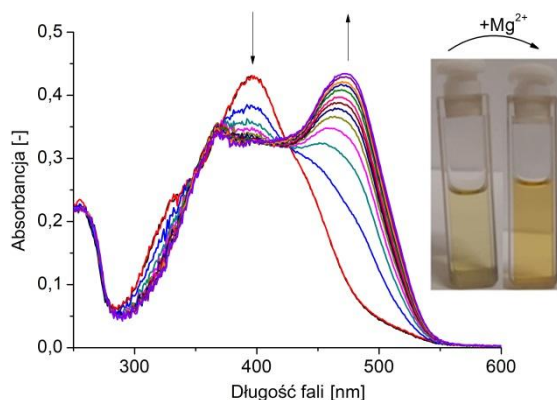
Podczas miareczkowania związku **21-o'-OH** solami metali I grupy w acetonitrylu w obecności 130-krotnego nadmiaru Et_3N nie zaobserwowałam żadnych zmian. Podczas miareczkowania solą magnezu zaobserwowałam nieznaczne bathochromowe przesunięcie maksimum absorpcji (rys. 4.35a) zaś solami wapnia, strontu i baru - hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji oraz pojawienie się nowego pasma (ok. 480 nm). Widma jednak zmieniają się w trakcie eksperymentu, co wskazuje na zmianę równowagi w warunkach pomiaru. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania związku **21-o'-OH** chloranem(VII) baru przedstawiłam na rysunku 4.35b. Ze względu na niewielkie zmiany w widmach absorpcyjnych wyznaczenie stałych trwałości kompleksów, tworzonych w zasadowym acetonitrylu, nie było możliwe.



Rys. 4.35. Zmiany w widmach absorpcyjnych związku **21-o'-OH** ($c = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 130-krotnego nadmiaru trietyloaminy podczas miareczkowania chloranem(VII) a) magnezu ($c = 0- 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) baru ($c = 0- 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$)

Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworu związku **21-o'-OH** solami metali I grupy układu okresowego w obecności silniejszej zasady, tj. wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego, obserwowałam nieznaczne przesunięcie bathochromowe maksimum absorpcji oraz pojawienie się nowego pasma przy ok. 500 nm. W przypadku chloranów(VII) metali II grupy układu okresowego zmiany w widmie również są niewielkie i nie było możliwości wyznaczenie wartości stałych trwałości kompleksów. Jedynie miareczkowanie roztworu związku **21-o'-OH** chloranem(VII) magnezu powoduje znaczące zmiany w widmie absorpcyjnym (rys. 4.36). Zaobserwowałam pojawienie się względnie silnego pasma przy ok. 500 nm, co znajduje odzwierciedlenie w zmianie

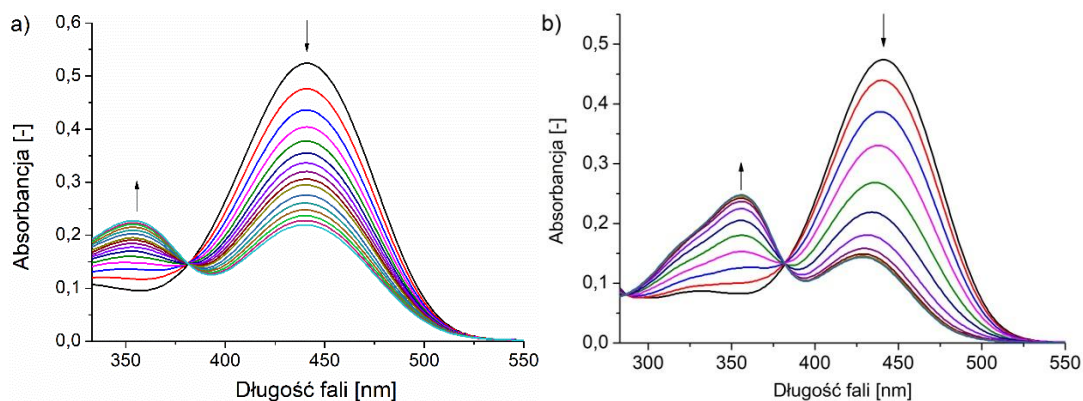
barwy z białej na ciemnożółtą. Stała trwałości kompleksu związku **21-o'-OH** z jonami magnezu w obecności TBAOH wynosi $\log K \sim 4,3 \pm 0,6$.



Rys. 4.36. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **21-o'-OH** ($c = 4,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności równomolowej ilości wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego chloranem(VII) magnezu ($c = 0 - 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) oraz zmiana barwy roztworu związku **21-o'-OH** w obecności chloranu(VII) magnezu

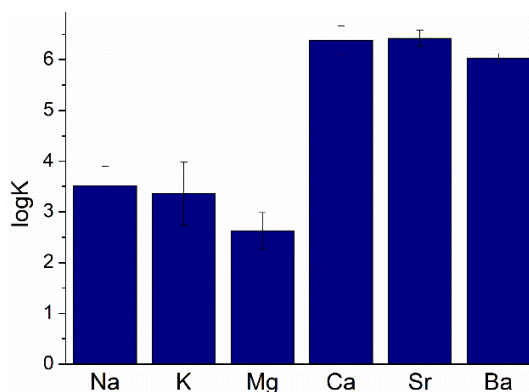
- **t-Bu-19-p-OH**

Kompleksowanie jonów litowców oraz berylowców zbadalam również dla związku **t-Bu-19-p-OH**. Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego zaobserwowałam zmniejszenie intensywności pasma absorpcji przy 442 nm, które odpowiada formie chinono-hydrazonewej, przy jednoczesnym wzroście intensywności pasma przy ok. 350 nm (postać azofenolowa). Poprzez analogię do wcześniej badanych hydroksyazobenzokoron można wywnioskować, że związek **t-Bu-19-p-OH** tworzy z kationami metali kompleksy w formie azofenolowej, o czym świadczy hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. Na rysunku 4.37. przedstawiłam zmiany w widmie absorpcyjnym związku **t-Bu-19-p-OH** podczas miareczkowania solami metali na przykładzie miareczkowania chloranem(VII) sodu (rys. 4.37a) oraz chloranem(VII) wapnia (rys. 4.37b).



Rys. 4.37. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **t-Bu-19-p-OH** podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{t-Bu-19-p-OH}} = 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) wapnia ($c = 0-2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{t-Bu-19-p-OH}} = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu

Na rysunku 4.38. przedstawiłam wyznaczone wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **t-Bu-19-p-OH** z kationami metali I i II grupy układu okresowego. Najwyższą wartość spośród kompleksów tworzonych z jonami metali I grupy uzyskałam dla jonu sodu a wśród soli metali II grupy układu okresowego - dla wapnia. Wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) z jonami metali II grupy maleją w kolejności Ca~Sr>Ba.

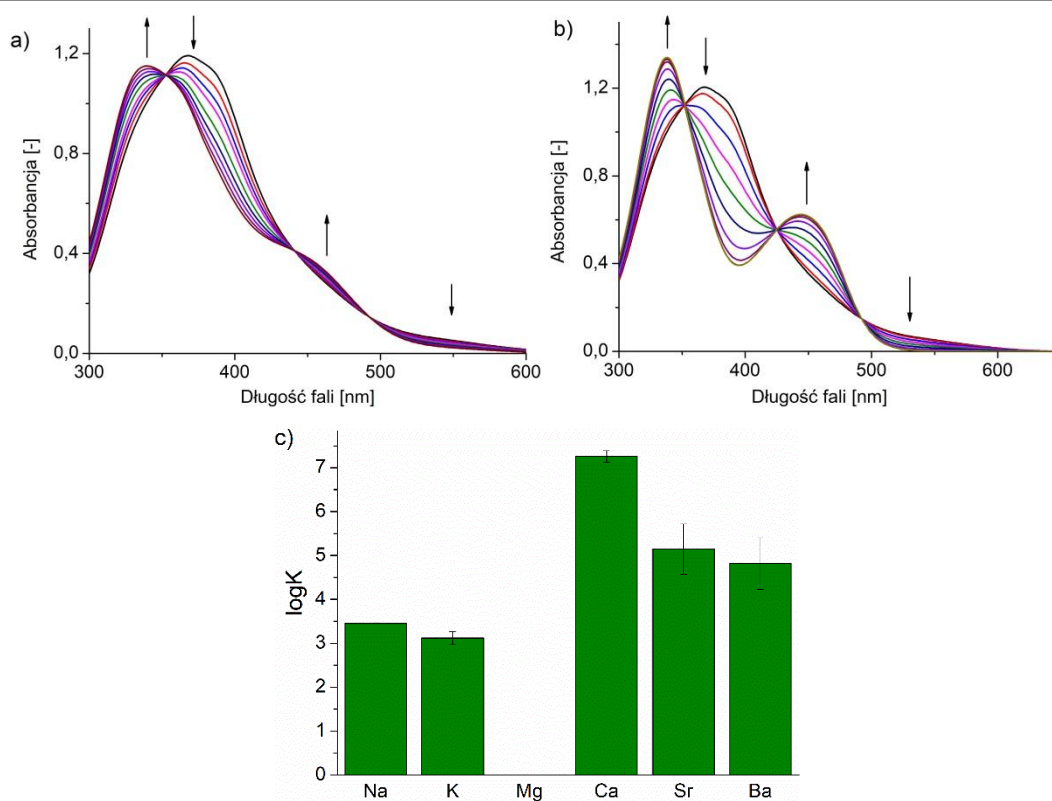


Rys. 4.38. Wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **t-Bu-19-p-OH** z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu

- **t-Bu-19-o-OH**

Tworzenie kompleksów przez związek **t-Bu-19-o-OH** z kationami metali badałam w analogiczny sposób, jak dla wcześniej omawianych związków. Na podstawie analizy widma absorpcyjnego stwierdziłam, że związek ten występuje w acetonitrylu jedynie w formie azofenolowej, podobnie jak pozostałe *orto*-hydroksyazobenzokorony. Tworzeniu kompleksów z jonami litowców oraz berylowców towarzyszy hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji (o ok. 30 nm), co wiąże się ze zmianą barwy z żółtej na jasnożółtą. Pojawia się również nowe pasmo absorpcji o niewielkiej intensywności przy 444 nm. Obecność soli wapnia, strontu oraz baru powoduje bardziej znaczące zmiany spektralne niż sole metali I grupy układu okresowego. Przykładowe widma absorpcyjne przedstawiłam na rysunku 4.39. Porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **t-Bu-19-o-OH** z chloranami(VII) metali I i II grupy układu okresowego przedstawiłam na rysunku 4.39c. Wartości stałych trwałości kompleksów z jonami litu oraz magnezu nie były możliwe do wyznaczenia w warunkach pomiaru ze względu na bardzo małe zmiany spektralne. Porównując wartości uzyskane dla kompleksów z jonami metali I grupy układu okresowego wartość to ta z jonami sodu jest nieco wyższa niż z jonami potasu. Porównanie wartości stałych trwałości kompleksów z jonami metali II grupy wskazuje na rosnący trend w szeregu Ba~Sr<Ca.

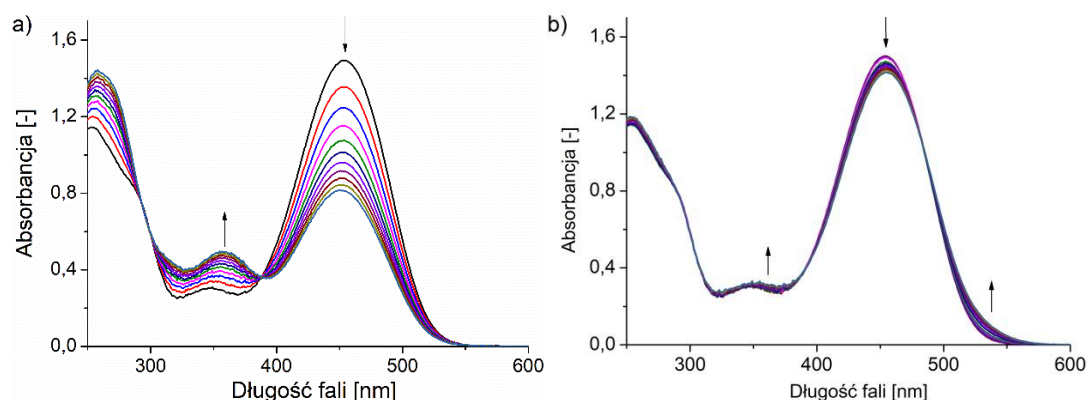
Badanie zdolności kompleksowania jonów metali przez hydroksyazobenzokoronę
Spektroskopia UV-Vis



Rys. 4.39. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **t-Bu-19-o-OH** ($c = 7,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0,5,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) strontu ($c = 0,1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, c) wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **t-Bu-19-o-OH** z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu

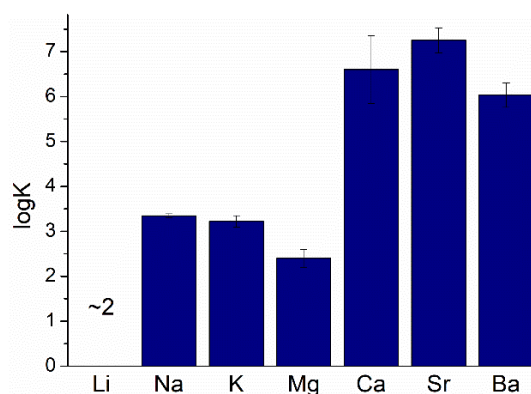
• **BiF-19-p-OH**

Zbadałam również właściwości kompleksujące związku **BiF-19-p-OH**. Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego obserwowałam podobne zmiany, jak dla pozostałych 19-członowych *para*-hydroksyazobenzokoron: następuje zmniejszenie intensywności pasma absorpcji przy 453 nm, przy jednoczesnym wzroście intensywności pasma przy 344 nm, co oznacza kompleksowanie jonów metali w formie azofenolowej. W przypadku miareczkowania spektrofotometrycznego solą magnezu zaobserwowałam powstanie nowego pasma przy ok. 550 nm, co skutkuje niewielką zmianą barwy roztworu z żółtej na pomarańczową. Stwierdziłam, że w przypadku tego jonu kompleksowanie zachodzi w inny sposób niż w przypadku pozostałych jonów. Na rysunku 4.40. przedstawiłam zmiany w widmie absorpcyjnym związku **BiF-19-p-OH** podczas miareczkowania solami metali w acetonitrylu na przykładzie miareczkowania chloranem(VII) sodu (rys. 4.40a) oraz chloranem(VII) magnezu (rys. 4.40b).



Rys. 4.40. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **BiF-19-p-OH** ($4,34 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-6,11 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³), b) magnezu ($c = 0-2,40 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³) w acetonitrylu

Na rysunku 4.41. przedstawiłam wyznaczone wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **BiF-19-p-OH** z jonami metali I i II grupy układu okresowego. W obecności soli litu zmiany na widmie absorpcyjnym były zbyt małe, przez co wyznaczoną wartość stałej należy traktować jako oszacowaną. Wśród kationów metali I grupy, tj. sodu i potasu można zauważyć, że wartości stałych trwałości kompleksu są porównywalne - dla kompleksu z jonami sodu jest ona niewiele wyższa niż dla kompleksu z jonami potasu. W przypadku kompleksów z jonami metali II grupy układu okresowego najniższą wartość otrzymałam dla kompleksu z jonem magnezu, zaś najwyższą dla jonu strontu.

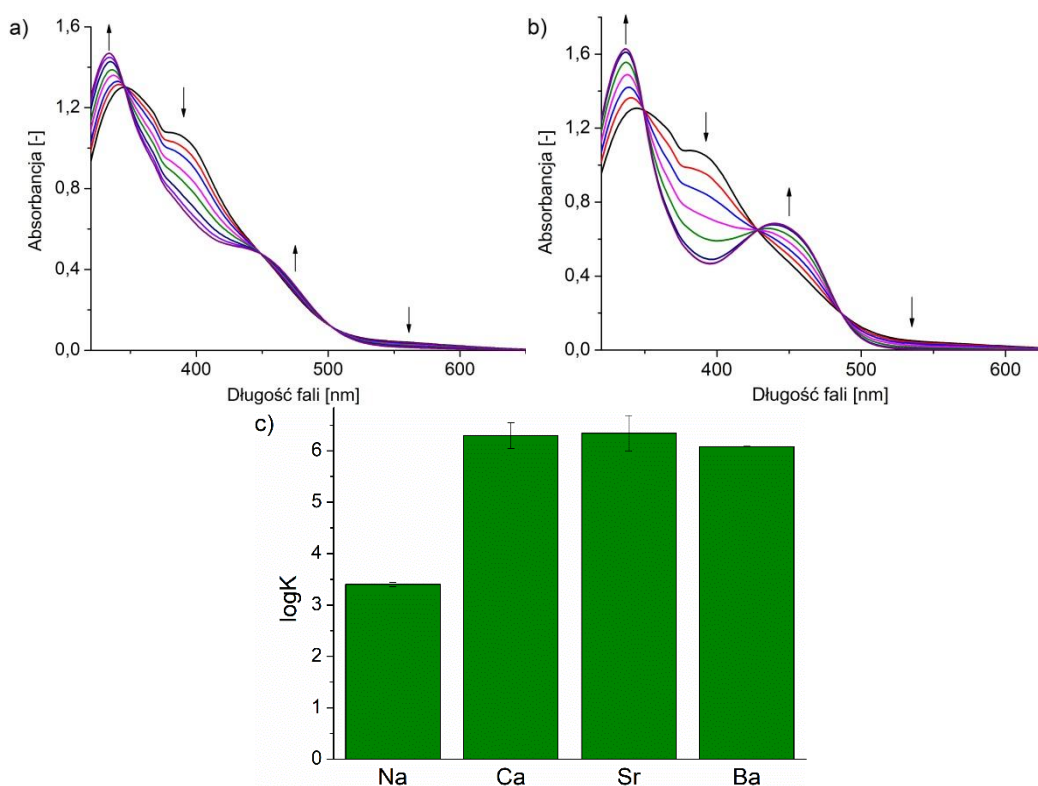


Rys. 4.41. Porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **BiF-19-p-OH** z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu

- **BiF-19-o-OH**

Związek **BiF-19-o-OH**, tak jak inne badane przeze mnie *orto*-hydroksyazobenzokorony, występuje w acetonitrylu jedynie w formie azofenolowej. Tworzenie kompleksu skutkuje hipsochromowym przesunięciem maksimum absorpcji (o ok. 10 nm), co wiąże się ze zmianą barwy z żółtej na jasnożółtą. Pojawia się również nowe pasmo o niewielkiej intensywności przy 440 nm. Na rysunku 4.42 przedstawiłam przykładowe widma absorpcyjne. Na rysunku 4.42c. przedstawiłam zestawienie wyznaczonych wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **BiF-19-o-OH** z jonami metali I i II grupy układu okresowego. Zmiany w widmach UV-Vis podczas miareczkowania chloranami(VII) litu, potasu oraz magnezu były zbyt małe, żeby można wyznaczyć wartość stałej

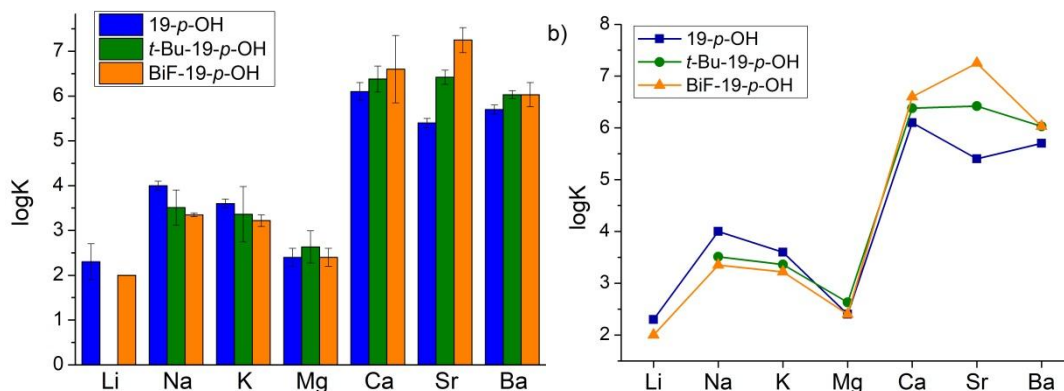
kompleksowania w warunkach prowadzenia eksperymentu. W przypadku kompleksów z jonami metali II grupy układu okresowego najniższą wartość otrzymałam dla kompleksu z jonem baru, zaś najwyższą dla jonu strontu, jakkolwiek wartości stałych trwałości kompleksów z jonami berylowców są porównywalne.



Rys. 4.42. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku **BiF-19-o-OH** ($c = 9,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), b) wapnia ($c = 0-1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, c) porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1) związku **BiF-19-o-OH** z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu

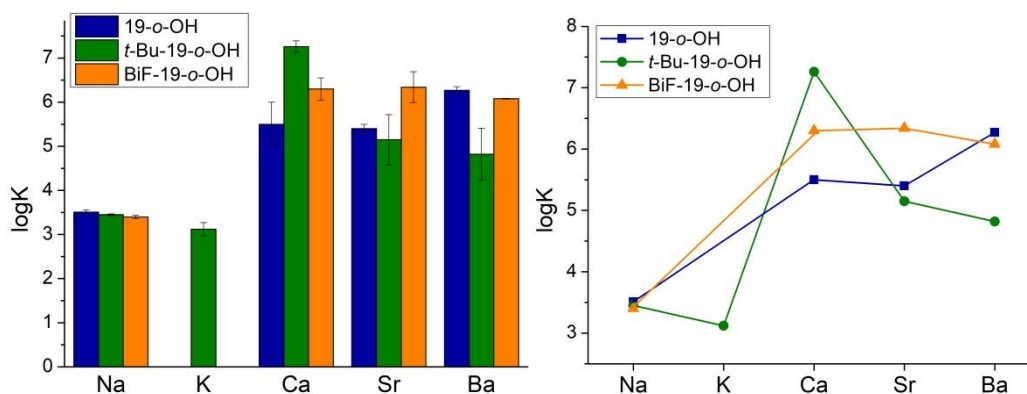
Na rysunku 4.43. przedstawiłam porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów 1:1 wyznaczonych dla badanych 19-członowych *para*-hydroksyazobenzokoron w acetonitrylu. W przypadku kompleksów z jonami metali I grupy układu okresowego można zauważyć, że wartości te maleją w kolejności **19-p-OH** > **t-Bu-19-p-OH** > **BiF-19-p-OH**. Stwierdziłam, że obecność podstawników w pierścieniach aromatycznych powoduje spadek wartości stałej trwałości kompleksów z jonami metali I grupy. Wartości te są najwyższe dla jonów sodu a najniższe dla jonów litu dla wszystkich badanych związków. Dla kompleksów z jonami metali II grupy układu okresowego rezultaty są już inne. Najniższe wartości uzyskałam dla niepodstawionego związku, a najwyższe dla związku z podstawnikami fenyłowymi (wyjątkiem jest kompleks z jonem magnezu). Najniższe wartości uzyskałam dla kompleksów z jonem magnezu, jednak może być to związane z tym, że *para*-hydroksyazobenzokorony tworzą z tym jonem kompleksy w formie chinono-hydrazonowej. Z pozostałymi jonami kompleksy tworzone są w formie azofenolowej. Może być to również spowodowane mniejszym powinowactwem badanych związków w stosunku do jonów magnezu w porównaniu do innych jonów berylowców. Obecność podstawników w pierścieniach benzenowych

wpływa również na rozmiar luki molekularnej związku makrocyclicznego, co może być także przyczyną zróżnicowania powinowactwa do jonów metali dla badanych pochodnych.



Rys. 4.43. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) wyznaczonych dla związków 19-*p*-OH, *t*-Bu-19-*p*-OH oraz BiF-19-*p*-OH z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu

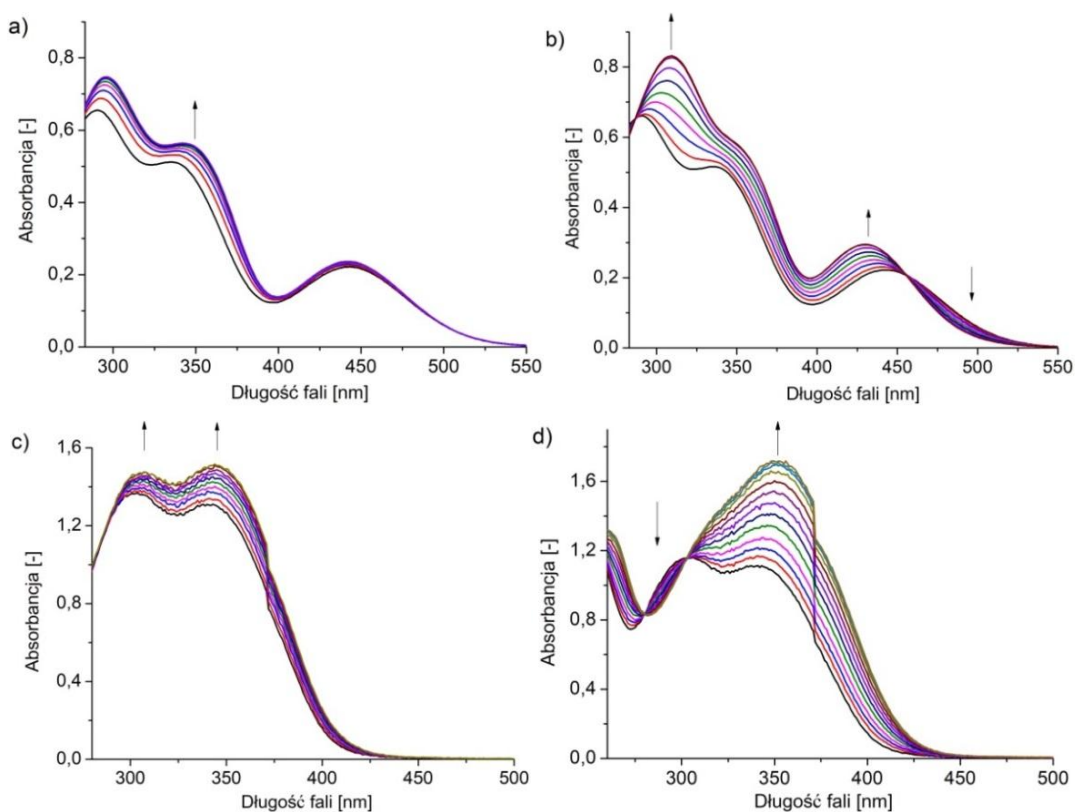
Na rysunku 4.44. przedstawiłam porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) wyznaczonych dla badanych 19-członowych *orto*-hydroksyazobenzokoron. W przypadku kompleksów z jonami metali I grupy układu okresowego dla wszystkich związków wyznaczyłam tylko wartości stałej dla kompleksu z jonami sodu, dla pozostałych jonów zaobserwowałam niewielkie zmiany w widmach absorpcyjnych, co uniemożliwiło wyznaczenie tej wartości. Są to wartości porównywalne, jednak można zauważyć niewielkie różnice co można powiązać z malejącym trendem w kolejności 19-*o*-OH > *t*-Bu-19-*o*-OH > BiF-19-*o*-OH. Dla kompleksów z jonami metali II grupy układu okresowego najwyższą wartość stałej trwałości uzyskałam dla kompleksu związku *t*-Bu-19-*o*-OH z jonami wapnia. Stwierdziłam selektywność tego związku w stosunku do jonów wapnia względem pozostałych jonów. Dla jonów strontu i baru stałe wyznaczone dla związku *t*-Bu-19-*o*-OH są najniższe spośród badanych *orto*-hydroksyazobenzokoron. Obecność podstawników *tert*-butylowych w związku *t*-Bu-19-*o*-OH, w przeciwieństwie do pozostałych badanych *orto*-hydroksyazobenzokoron powoduje powinowactwo w stosunku do jonów wapnia względem pozostałych jonów, związane prawdopodobnie z rozmiarem luki molekularnej.



Rys. 4.44. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) wyznaczonych dla związków 19-*o*-OH, *t*-Bu-19-*o*-OH oraz BiF-19-*o*-OH z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu

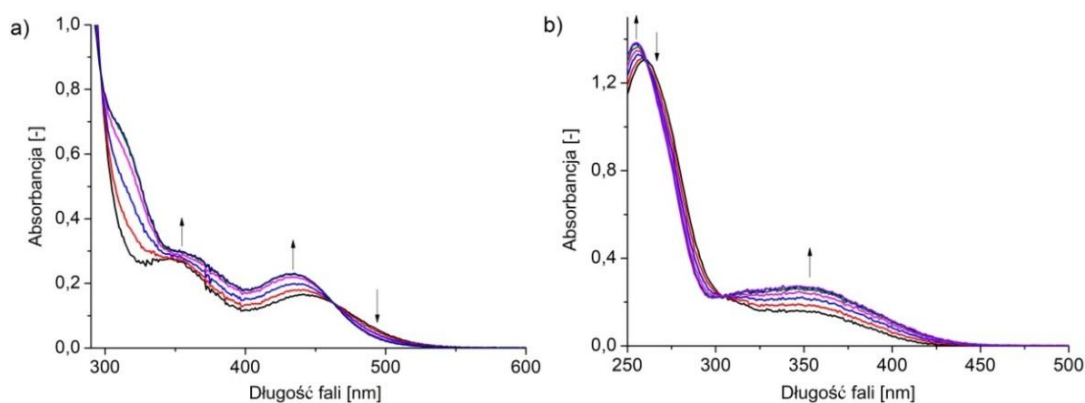
- Azobenzokorony oraz azoksybenzokorony

Właściwości kompleksujące zbadalam również dla 19-członowych podstawionych azobenzokoron (**t-Bu-19-Azo**, **BiF-19-Azo**) oraz azoksybenzokoron (**t-Bu-19-Azo-O**, **BiF-19-Azo-O**) celem porównania do badanych hydroksyazobenzokoron. Badania takie nie były do tej pory prowadzone. Podczas miareczkowania roztworu związku **t-Bu-19-Azo** chloranami(VII) metali I grupy, zilustrowanym na przykładzie soli sodu (rys. 4.45a), w acetonitrylu można zaobserwować niewielkie zwiększenie intensywności pasm absorpcji. Nieco większe zmiany obserwovalam dla soli metali II grupy układu okresowego, na przykładzie soli wapnia (rys. 4.45b), to jest zwiększenie intensywności pasm przy ok. 325 oraz 470 nm oraz zanik pasma przy ok. 500 nm. Podobne zmiany obserwovalam podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworu związku **t-Bu-19-Azo-O** solami metali I grupy układu okresowego w acetonitrylu. W widmie, na przykładzie miareczkowania chloranem(VII) sodu (rys. 4.45c), można zaobserwować niewielkie zwiększenie intensywności pasm absorpcji. W przypadku soli metali II grupy układu okresowego, na przykładzie soli wapnia (rys. 4.45d), intensywność głównego pasma absorpcji ulega znacznemu zwiększeniu, a pasmo przy ok. 350 nm ulega niewielkiemu batochromowemu przesunięciu. Nie obserwuje się istotnych przesunięć pasm absorpcji będących skutkiem tworzenia kompleksów.



Rys. 4.45. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku a) **t-Bu-19-Azo** ($c = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) sodu ($c = 0-3,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) **t-Bu-19-Azo** ($c = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0-5,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), c) **t-Bu-19-Azo-O** ($c = 2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) sodu ($c = 0-5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), d) **t-Bu-19-Azo-O** ($c = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0-2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu

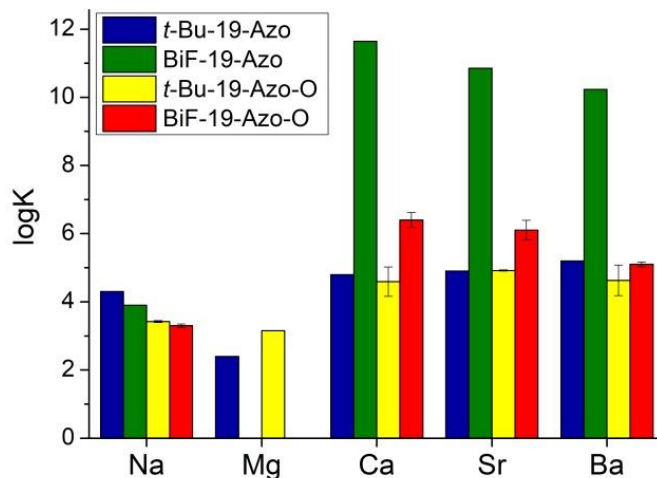
W trakcie miareczkowania spektrofotometrycznego roztworu związku **BiF-19-Azo** w acetonitrylu solami metali II grupy układu okresowego, zilustrowanym na przykładzie soli wapnia (rys. 4.46a) można zaobserwować niewielkie zwiększenie intensywności pasm absorpcji przy ok. 350 oraz 450 nm. Pasma przy ok. 450 nm ulega przesunięciu hipsochromowemu o ok. 10 nm, co powoduje obserwowane podwyższenie barwy roztworu. Podobne pod względem jakościowym zmiany w obecności soli metali obserwowałam podczas miareczkowania roztworu związku **BiF-19-Azo-O** roztworami chloranów(VII) metali I grupy układu okresowego w acetonitrylu. W widmie absorpcyjnym, zilustrowanym tutaj na przykładzie miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia (rys. 4.46b), można zaobserwować niewielkie zwiększenie intensywności pasm absorpcji przy ok. 350 nm. Nie obserwuje się istotnych przesunięć pasm absorpcji będących skutkiem tworzenia kompleksów. Stanowi to znaczną analogię do badanych wcześniej w innych zespołach azobenzokoron [29, 30]



Rys. 4.46. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku a) **BiF-19-Azo** ($c = 7,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0 - 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), b) **BiF-19-Azo-O** ($c = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0 - 4,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu

Na rysunku 4.47. przedstawiłam porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów związków **t-Bu-19-Azo**, **t-Bu-19-Azo-O**, **BiF-19-Azo** oraz **BiF-19-Azo-O** z kationami metali I i II grupy układu okresowego. W przypadku kationów litu, potasu oraz magnezu nie było możliwe wyznaczenie odpowiednich wartości stałych trwałości kompleksów dla większości związków ze względu na pomijalnie małe zmiany w widmach absorpcyjnych. W przypadku kompleksów z jonami sodu stwierdziłam, że wyższymi wartościami stałej trwałości charakteryzują się kompleksy tworzone przez azobenzokorony w porównaniu do azoksybenzokoron, co koreluje z wynikami uzyskanymi dla analogów 13-członowych [40]. Ponadto wyższe wartości otrzymałam dla związków zawierających podstawniki *tert*-butylowe co może wskazywać na korzystny wpływ dużych podstawników na rozmiar luki molekularnej, sprzyjający kompleksowaniu jonów sodu (wartość jest wyższa niż dla niepodstawionej 19-członowej azobenzokorony **19-Azo** [30,39]. W przypadku chloranów(VII) metali II grupy układu okresowego największe stałe trwałości otrzymałam dla związku **BiF-19-Azo**. Jest to spowodowane inną, nie odnotowaną do tej pory stechiometrią kompleksu. Podczas gdy dla innych badanych związków stechiometria wynosi 1:1, dla związku **BiF-19-Azo** najlepsze dopasowanie uzyskałam dla modelu 2:1 (ligand:kation). Co ciekawe, zarówno dla niepodstawionej 19-członowej azobenzokorony [30,39], jak i dla makrocyklu z dwoma podstawnikami *tert*-butylowymi [63]

stechiometria ta wynosi 1:1. Podobnie jak dla innych badanych do tej pory azobenzokoron. Również w przypadku azoksybenzokorony podstawniki fenyłowe powodują, że stałe trwałości kompleksów z jonami berylowców są wyższe w porównaniu do związku **t-Bu-19-Azo-O**, co świadczy o znaczącym wpływie podstawników fenyłowych na kompleksowanie jonów metali.



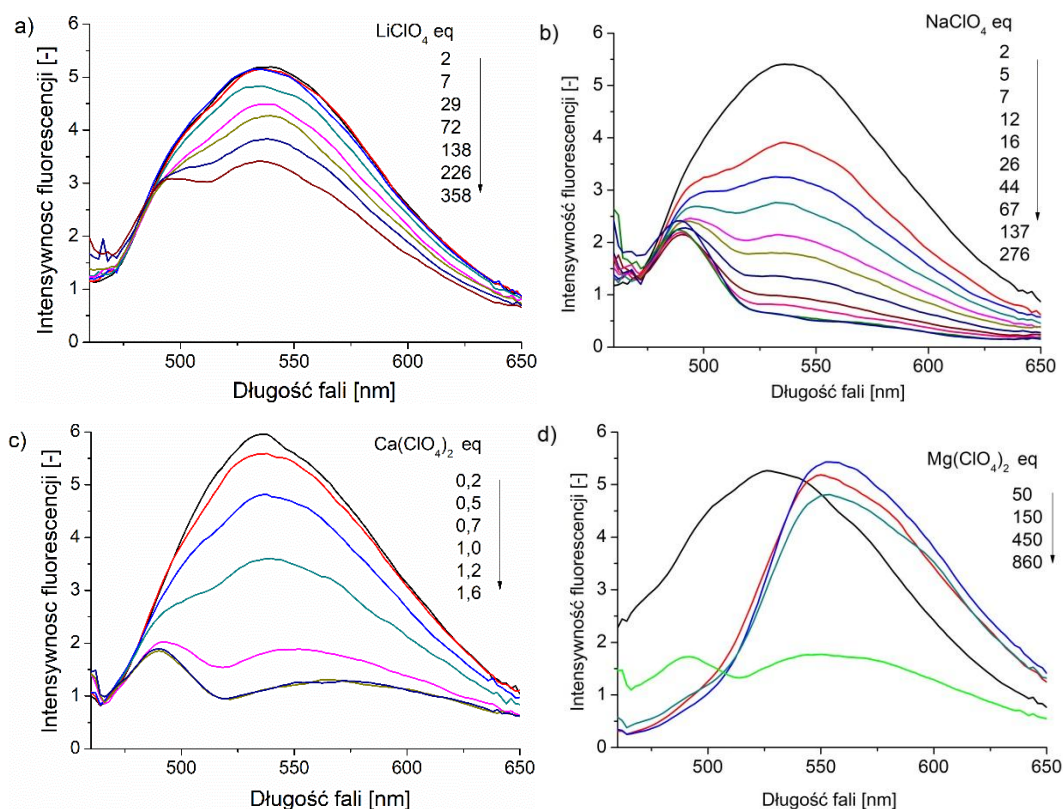
Rys. 4.47. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów 1:1 (2:1 ligand:kation dla związku **BiF-19-Azo** z jonami metali II grupy) związków **t-Bu-19-Azo**, **t-Bu-19-Azo-O**, **BiF-19-Azo** oraz **BiF-19-Azo-O** z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu

4.5.2. Spektroskopia emisyjna

- **19-p-OH**

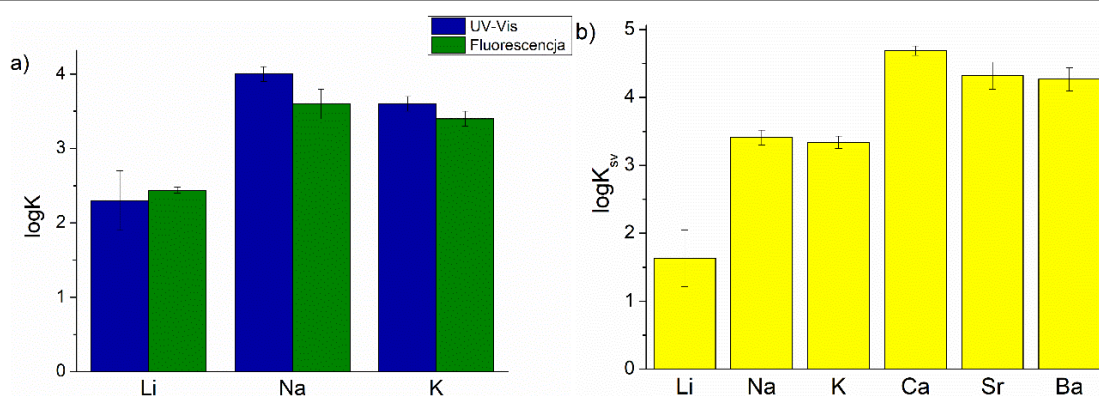
Wśród badanych związków jedynie *para*-hydroksyazobenzokorony istnieją w formie chinonohydrazonowej, wykazującej fluorescencję. Zbadalam wpływ kationów metali I i II grupy układu okresowego na widmo emisyjne roztworu związku **19-p-OH**. Podczas miareczkowania roztworu tego związku solami metali I i II grupy następuje spadek intensywności fluorescencji. Wyjątkiem jest jon magnezu, dla którego wygaszanie fluorescencji poprzedzone jest wzrostem intensywności przy niższym stężeniu soli magnezu na początku miareczkowania. Dla tego jonu również w widmach absorpcyjnych obserwowałam odmienny niż dla pozostałych chloranów(VII) przebieg. W pozostałych przypadkach charakterystyczne w widmach emisyjnych jest pojawianie się nowego pasma przy ok. 490 nm – mniej lub bardziej wyraźne, w zależności od soli – przy dużym nadmiarze soli metalu w stosunku do liganda, charakterystyczne dla zjonizowanej formy azofenolowej. Zmiany widm emisji zarejestrowane podczas miareczkowania chloranami(VII) metali w obojętnym acetonitrylu przedstawiłam na rysunku 4.48.

Badanie zdolności kompleksowania jonów metali przez hydroksyazobenzokoronę
Spektroskopia emisyjna



Rys. 4.48. Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania związku **19-p-OH** ($\lambda_{ex} = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 536 \text{ nm}$) roztworem chloranu(VII) a) litu, $c_{19-p-OH} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) sodu $c_{19-p-OH} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) wapnia $c_{19-p-OH} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, d) magnezu $c_{19-p-OH} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

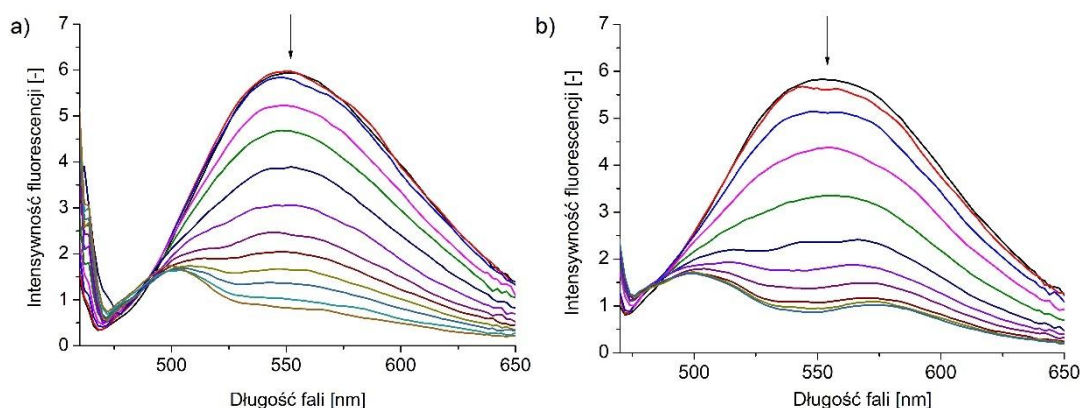
Z widm emisyjnych, tak samo jak z widm absorpcyjnych można wyznaczyć wartości stałych trwałości kompleksów. Na rysunku 4.49a przedstawiłam porównanie tych stałych dla kompleksów z jonami metali I grupy, wyznaczonych na podstawie widm absorpcyjnych i emisyjnych. Można zauważyć niewielkie różnice, wynikające z innej energii związków w stanie podstawowym oraz wzbudzonym. Stopień wygaszania fluorescencji związku **19-p-OH** przez jony metali I grupy obrazują wartości stałej Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$). Stopień wygaszania fluorescencji zależy jest od rodzaju jonu. Na rysunku 4.49b przedstawiłam wartości stałych Sterna-Volmera wyznaczone dla związku **19-p-OH**. Można zauważyć, że największy wpływ na wygaszanie fluorescencji mają jony sodu i wapnia. Tendencję można uporządkować: $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ i $\text{Ca} > \text{Sr} \sim \text{Ba}$. Stałe trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1), wyznaczone na podstawie pomiaru fluorescencji, należy traktować jako oszacowane, mimo, że są zbliżone do tych, wyznaczonych na podstawie widm absorpcyjnych. Wynika to z małej powtarzalności uzyskiwanych wyników nawet w kilku seriach pomiarowych, co być może należałoby wiązać ze specyfiką badanego układu.



Rys. 4.49. a) Porównanie stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1), związku **19-p-OH** z jonami metali I grupy wyznaczone z widm absorpcyjnych oraz emisyjnych, b) wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) związku **19-p-OH** z jonami metali I i II grupy

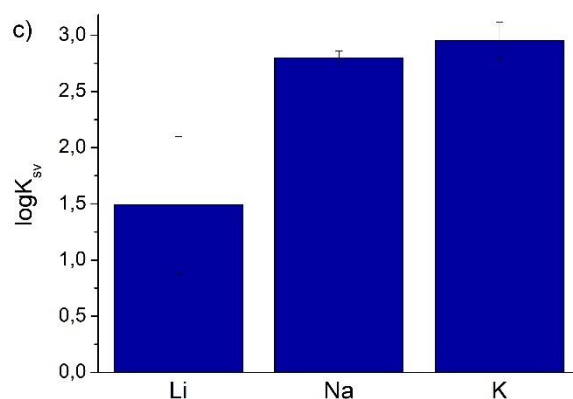
- **t-Bu-19-p-OH**

Podczas miareczkowania spektrofluometrycznego roztworu związku **t-Bu-19-p-OH** chloranami(VII) metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu również następuje spadek intensywności fluorescencji. Widma emisyjne zarejestrowane podczas miareczkowania związku **t-Bu-19-p-OH** chloranami(VII) metali I i II grupy przedstawiłam na rysunku 4.50. na przykładzie miareczkowania solami sodu i baru.



Rys. 4.50. Zmiany w widmie emisyjnym związku **t-Bu-19-p-OH** podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; $C_{\text{t-Bu-19-p-OH}} = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), b) baru ($c = 0-5,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; $C_{\text{t-Bu-19-p-OH}} = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, $\lambda_{ex} = 442 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$

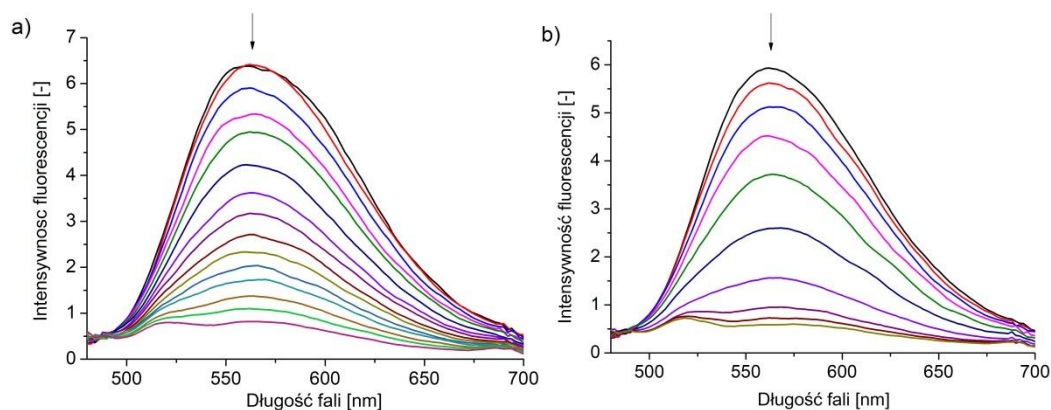
Na rysunku 4.51. przedstawiłam wyznaczone wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) dla związku **t-Bu-19-p-OH** w obecności soli metali I grupy układu okresowego jako wygaszaczy fluorescencji. Można zauważyć, że wartości te maleją w kolejności $K > Na > Li$, co oznacza, że jony potasu mają największy wpływ na wygaszanie fluorescencji związku **t-Bu-19-p-OH**. Jest to trend odmienny od tego obserwowanego dla związku **19-p-OH**, dla którego to jony sodu miały największy wpływ na wygaszanie fluorescencji.



Rys. 4.51. Oszacowane wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) związku **t-Bu-19-p-OH** z kationami metali I grupy w acetonitrylu

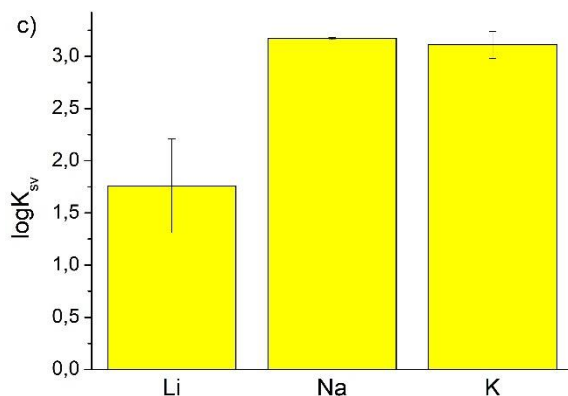
- **Bif-19-p-OH**

Podczas miareczkowania roztworu związku **BiF-19-p-OH** chloranami(VII) metali I i II grupy układu okresowego, tak jak dla innych badanych i opisanych wyżej hydroksyazobenzokoron, obserwowałam spadek intensywności fluorescencji. Widma emisyjne zarejestrowane podczas miareczkowania związku **BiF-19-p-OH** chloranami(VII) metali I i II grupy przedstawiłam na rysunku 4.52. na przykładzie miareczkowania roztworami chloranów(VII) sodu i wapnia.



Rys. 4.52. Zmiany w widmie emisyjnym związku **BiF-19-p-OH** podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), $c_{\text{BiF-19-p-OH}} = 4,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) wapnia ($c = 0-5,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), $c_{\text{BiF-19-p-OH}} = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$,

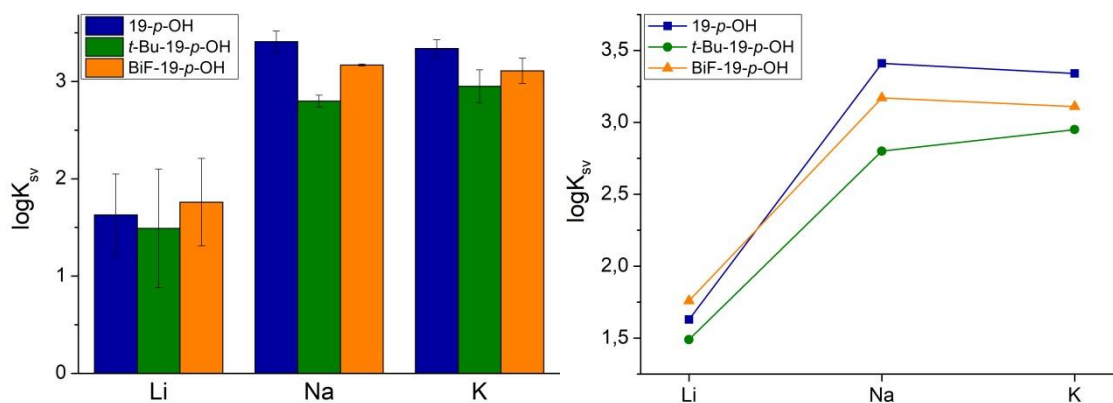
Na rysunku 4.53. przedstawiłam wartości stałej Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$). Wartości te maleją w kolejności $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$, co zgadza się z trendem obserwowanym dla związku **19-p-OH**. Oznacza to, że największy wpływ na wygaszanie fluorescencji związku **BiF-19-p-OH** mają jony sodu, a najmniejsze jony litu.



Rys. 4.53. Oszacowane wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) dla związku **BiF-19-p-OH** z kationami litowców w acetonitrylu

Na rysunku 4.54. przedstawiłam porównanie wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) z jonami metali I grupy układu okresowego dla badanych *para*-hydroksyazobenzokoron. Najmniejsze wartości tego parametru uzyskałam prowadząc eksperymenty z solą litu. Chlorany(VII) sodu oraz potasu w większym stopniu wygaszają fluorescencję 19-członowych *para*-hydroksyazobenzokoron. Można to wiązać z komplementarnością rozmiaru luki molekularnej badanych związków makrocyclicznych oraz jonów metali.

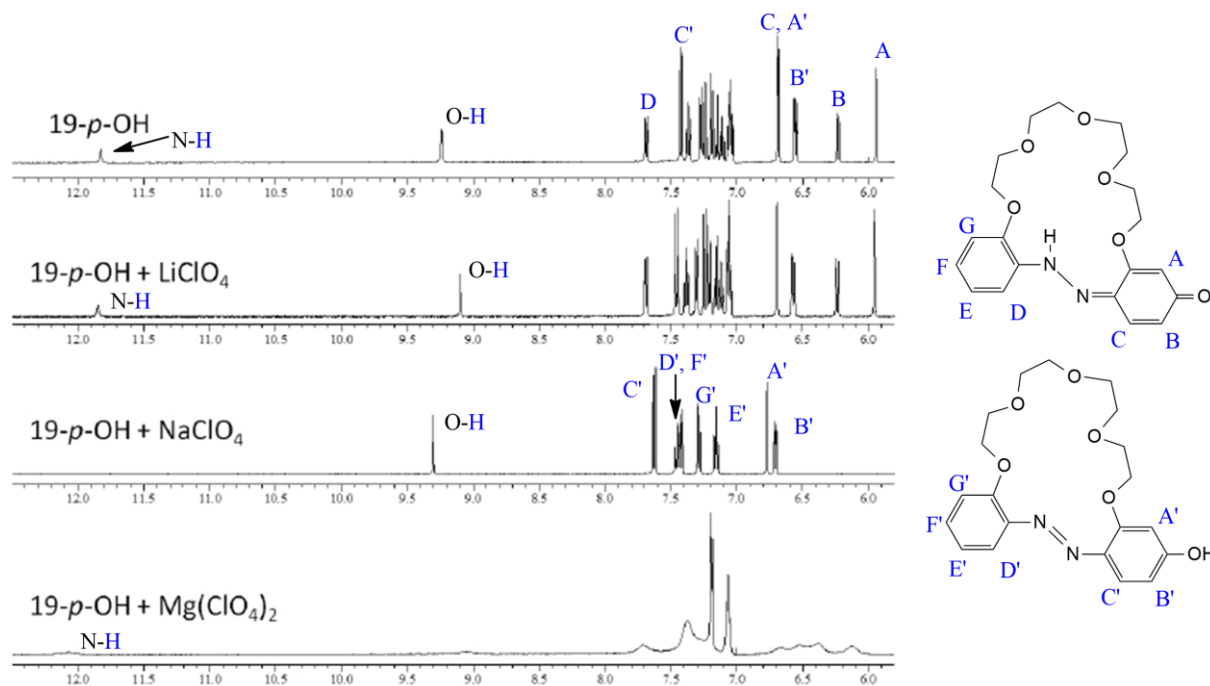
Najniższe wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) w obecności jonów litowców jako wygaszaczy wśród badanych 19-członowych hydroksyazobenzokoron otrzymałam dla niepodstawionej pochodnej **19-p-OH**. Obserwowany trend wartości stałych Sterna-Volmera w znacznym stopniu koreluje to z wartościami stałych trwałości kompleksów i świadczyć może o dostępności centrów koordynacji w badanych związkach makrocyclicznych, modulowaną poprzez zmianę geometrii luki molekularnej będącej efektem podstawników w pierścieniach benzenowych.



Rys. 4.54. Porównanie wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{sv}$) wyznaczonych dla związków **19-p-OH**, **t-Bu-19-p-OH** oraz **BiF-19-p-OH** z kationami litowców w acetonitrylu

4.5.3. Spektroskopia NMR

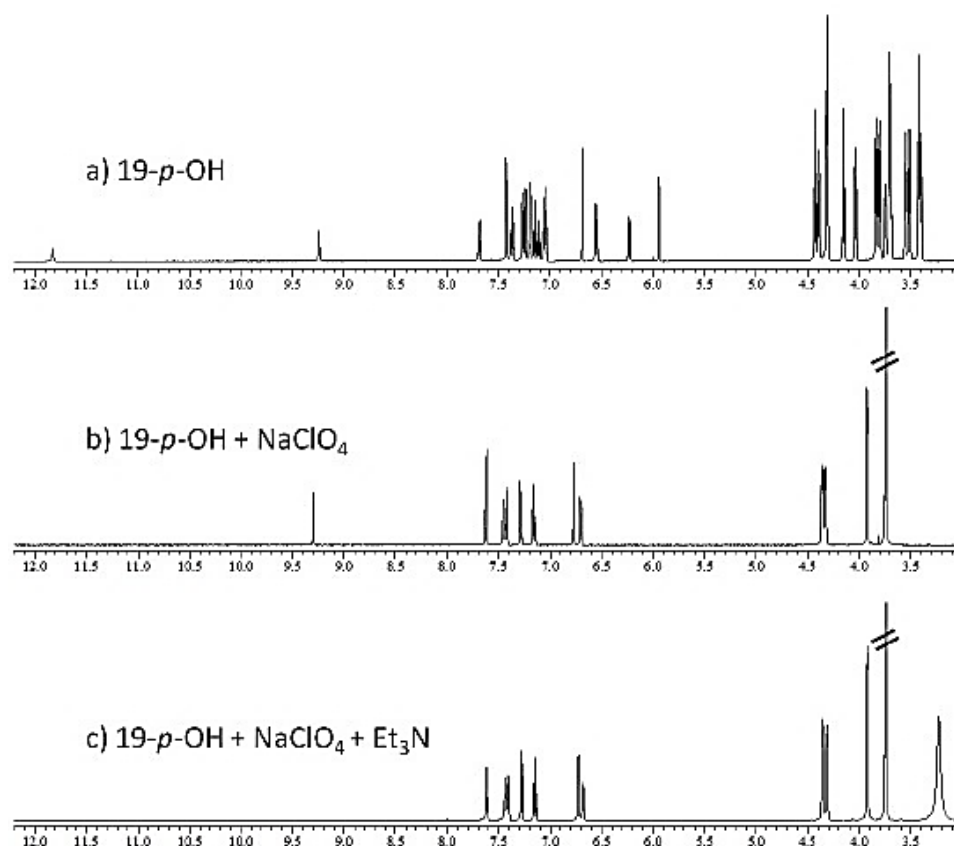
Kompleksowanie jonów metali przez hydroksyazobenzokorony badałam również metodą spektroskopii protonowego rezonansu magnetycznego ^1H NMR. Na rysunku 4.55. przedstawiłam widma ^1H NMR zarejestrowane dla związku **19-p-OH** w obecności chloranów(VII) litu, sodu oraz magnezu w acetonie- d_6 . Sygnał przy ok. 11,8 ppm odpowiada protonowi -NH , charakterystycznemu dla formy chinono-hydrazonewej, a sygnał przy ok. 9 ppm odpowiada protonowi -OH formy azofenolowej, są to najbardziej charakterystyczne sygnały dla obu form tautomerycznych. W przypadku widma zarejestrowanego w obecności soli litu obserwuje się oba sygnały, co świadczy o występowaniu obu tautomerów w roztworze. Obecność sygnału przy 9 ppm i zanik sygnału przy 11 ppm na widmie zarejestrowanym w obecności soli sodu wskazuje na tworzenie kompleksu z tymi jonami w formie azofenolowej. Takie same zmiany zaobserwowałam w obecności chloranów(VII) litowców oraz berylowców. W przypadku kompleksu z jonami magnezu mamy sytuację odwrotną. Zanika sygnał przy ok. 9 ppm, a pozostaje widoczny sygnał charakterystyczny dla formy chinono-hydrazonewej, który ulega przesunięciu do ok. 12,2 ppm. **19-p-OH** tworzy zatem kompleksy z jonami magnezu w formie chinono-hydrazonewej. Na widmie widoczne są również zdekształtowane sygnały pozostałych protonów, co może być związane z szybkimi procesami wymiany i/lub koordynacją przez dwa tautomery w roztworze. Z tego powodu jednoznaczne przypisanie sygnałów odpowiednim protonom nie jest możliwe na podstawie przedstawionego widma.



Rys. 4.55. Widma ^1H NMR zarejestrowane dla związku **19-p-OH** ($c = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) z chloranem(VII) litu, sodu oraz magnezu w acetonie- d_6

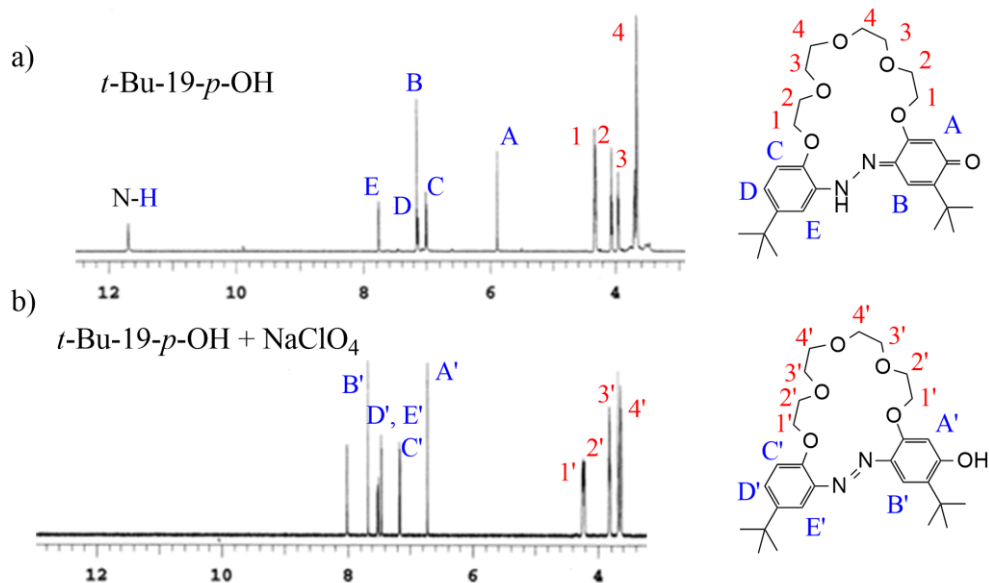
Na rysunku 4.56. przedstawiłam widma zarejestrowane dla związku **19-p-OH** w obecności chloranu(VII) sodu z i bez dodatku trietyloaminy w acetonitrylu- d_3 . Analiza widma zarejestrowanego w obecności nadmiaru trietyloaminy wskazuje, że związek **19-p-OH** w zasadowym roztworze tworzy

kompleksy z jonami sodu w zjonizowanej formie azofenolowej. Świadczy o tym zanik sygnału przy ok. 9 ppm odpowiadający sygnałowi protonu grupy hydroksylowej.



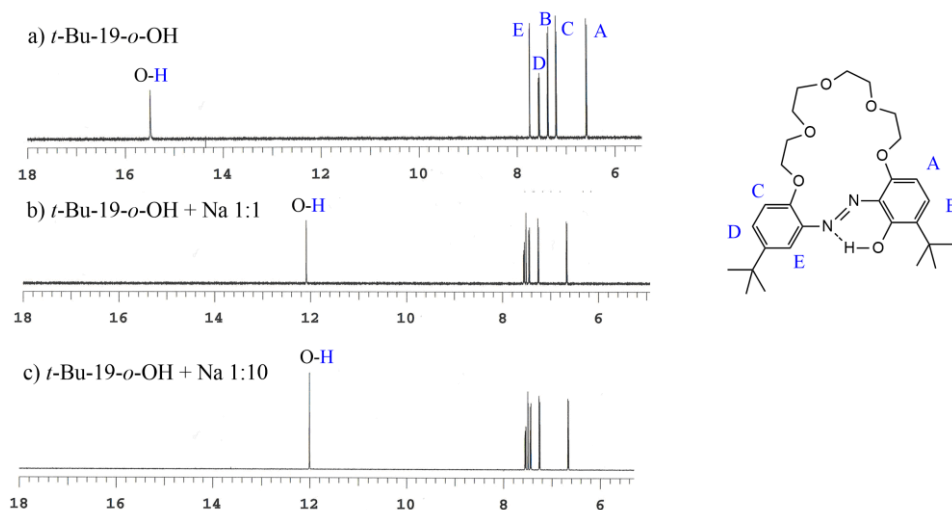
Rys. 4.56. Widma ¹H NMR zarejestrowane dla związku **19-p-OH** ($c = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) z chloranem(VII) sodu (równomolowa ilość) oraz z dodatkiem trietyloaminy w acetonitrylu-d₃

Na rysunku 4.57. przedstawiłam widmo ¹H NMR związku **t-Bu-19-p-OH** w acetonitrylu-d₃ oraz widmo tego związku zarejestrowanego w obecności 10-krotnego nadmiaru chloranu(VII) sodu. Tak, jak w przypadku związku **19-p-OH**, związek ten tworzy kompleks w formie azofenolowej. Świadczy o tym m.in. zanik sygnałów protonów przy ok. 12 oraz 6 ppm, charakterystycznych dla formy chinono-hydrazonowej.



Rys. 4.57. Widma ^1H NMR zarejestrowane w acetonitrylu- d_3 dla a) związku **t-Bu-19-p-OH** oraz b) związku **t-Bu-19-p-OH** w obecności 10-krotnego nadmiaru chloranu(VII) sodu

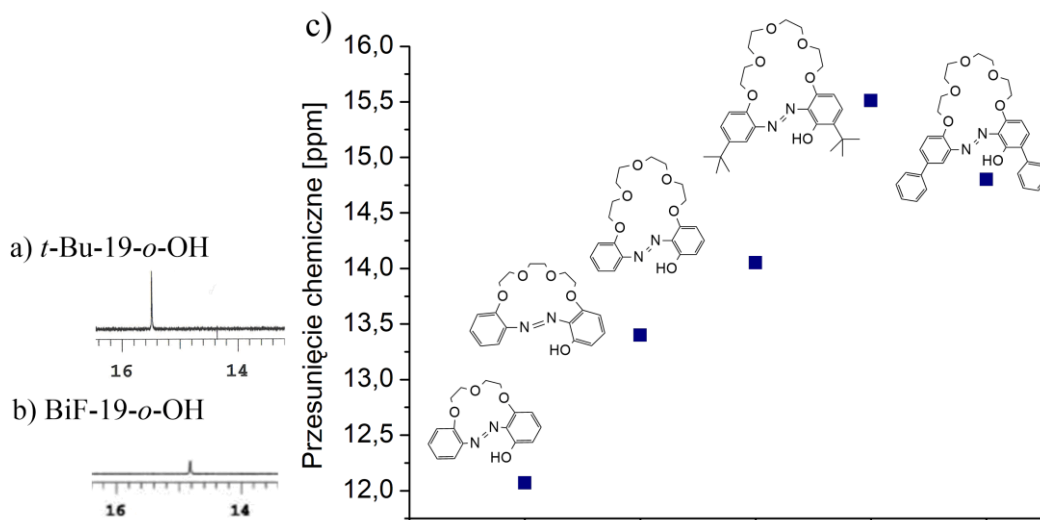
Na rysunku 4.58. przedstawiłam widma ^1H NMR związku **t-Bu-19-o-OH** zarejestrowane w acetonitrylu, z równomolową ilością chloranu(VII) sodu oraz jego 10-krotnym nadmiarem. Analiza widma wskazuje, że związek ten istnieje w formie azofenolowej. Sygnał dla protonu O-H znajduje się przy 15,5 ppm. Tak wysoka wartość świadczy o silnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym. Obecność chloranu(VII) sodu nie powoduje zmiany równowagi tautomerycznej. Zaobserwowałam jednak duże przesunięcie sygnału protonu z grupy OH z ok. 15,5 ppm do 12 ppm. Przesunięcie sygnału w stronę niższych wartości ppm świadczy o wpływie jonów sodu na siłę wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Tworzenie kompleksów przez *ortho*-hydroksyazobenzokoronę **t-Bu-19-o-OH** z jonami metali powoduje zmniejszenie siły tego wiązania. Może być to spowodowane m.in. udziałem atomu azotu przy kompleksowaniu jonów metali.



Rys. 4.58. Widma ^1H NMR zarejestrowane w acetonitrylu- d_3 dla a) związku **t-Bu-19-o-OH**, b) związku **t-Bu-19-o-OH** z równomolową ilością chloranu(VII) sodu oraz c) z 10-krotnym nadmiarem chloranu(VII) sodu

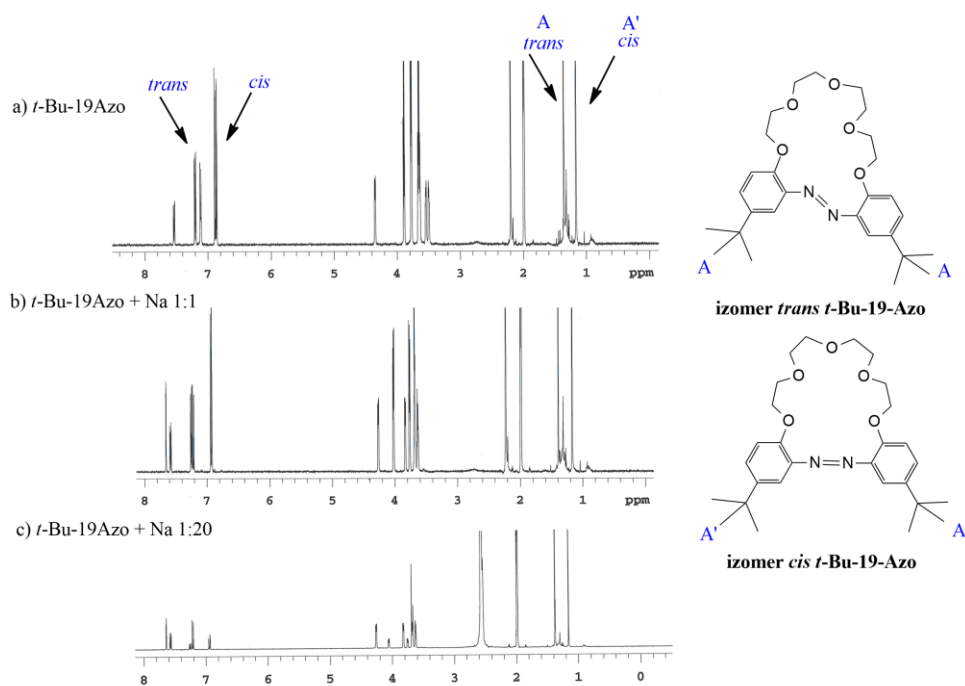
Sprawdziłam czy siła wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego *ortho*-hydroksyazobenzokoron zależy od wielkości makropierścienia oraz podstawników. Na rysunku 4.59c. przedstawiłam wykres zależności wartości przesunięcia sygnału protonu O-H dla *ortho*-hydroksyazobenzokoron. Stwierdziłam, że im większy makropierścień, tym większe przesunięcie sygnału protonu O-H w stronę mniejszych wartości pola, a tym samym silniejsze wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. W przypadku 19-członowych *ortho*-hydroksyazobenzokoron najwyższym przesunięciem sygnału protonu O-H [ppm] charakteryzuje się związek **t-Bu-19-o-OH**, a najniższym niepodstawiony związek **19-o-OH**. Na rysunku 4.59a i b przedstawiłam położenie sygnału protonu O-H dla związków **t-Bu-19-o-OH** oraz **BiF-19-o-OH**. Można zatem stwierdzić, że w przypadku *ortho*-hydroksyazobenzokoron obecność podstawników wpływa na zwiększenie siły wiązania wodorowego.

Ciekawe jest to, że dla *ortho*-hydroksyazobenzokoron siła wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy grupą OH a atomem azotu z grupy azowej rośnie wraz ze wzrostem wielkości makropierścienia, a dla *para*-hydroksyazobenzokoron, w których wiązanie to istnieje pomiędzy tlenem z łańcucha eterowego a atomem wodoru połączonym z atomem azotu, obserwuje się odwrotny trend.



Rys. 4.59. Położenie sygnału protonu O-H dla związku a) **t-Bu-19-o-OH**, b) **BiF-19-o-OH**, c) zależność położenia sygnału protonu grupy OH od wielkości makropierścienia *ortho*-hydroksyazobenzokoron w acetonitrylu- d_3

Spektroskopię ^1H NMR stosowałam również do zbadania procentowego udziału izomerów *cis* i *trans* w roztworach azobenzokoron **t-Bu-19-Azo** oraz **BiF-19-Azo**. Z wykorzystaniem tej metody analizowałam również wpływ obecności jonów na izomeryzację tych związków. Na rysunku 4.60. przedstawiłam widmo związku **t-Bu-19-Azo** zarejestrowane w acetonitrylu, z równomolową ilością chloranu(VII) sodu oraz jego 20-krotnym nadmiarem. Obecność chloranu(VII) sodu powoduje przesunięcie sygnałów oraz zwiększenie stosunku izomeru *trans* do *cis*. Jest to spowodowane tym, że azobenzokoron z jonami metali tworzą kompleksy w postaci izomeru *trans*.



Rys. 4.60. Widma ^1H NMR zarejestrowane w acetonitrylu- d_3 dla a) związku ***t*-Bu-19-Azo**, b) związku ***t*-Bu-19-Azo** z równomolową ilością chloranu(VII) sodu oraz c) z 10-krotnym nadmiarem chloranu(VII) sodu

W tabeli 4.6. przedstawiłam udział izomerów *cis* i *trans* dla związków ***t*-Bu-19-Azo**, **BiF-19-Azo** oraz niepodstawionej azobenzokorony **19-Azo** w zależności od ilości chloranu(VII) sodu. Zauważyłam, że w acetonitrylu, w warunkach rejestracji widma dla wszystkich związków dominujący jest izomer *cis*. Kompleksowanie jonów sodu powoduje zmianę udziału obu izomerów. W przypadku związków **19-Azo** oraz ***t*-Bu-19-Azo** w obecności 10-krotnego nadmiaru chloranu(VII) sodu dominującym izomerem jest izomer *trans*. W przypadku związku **BiF-19-Azo** przy takim nadmiarze soli wzrasta udział procentowy izomeru *trans*, jednak dominującym izomerem w dalszym ciągu jest izomer *cis*. Wzrost udziału izomeru *trans* w obecności jonów metali, związany z tworzeniem kompleksów przez azobenzokorony, koreluje w znacznym stopniu z danymi literaturowymi [29,30,39].

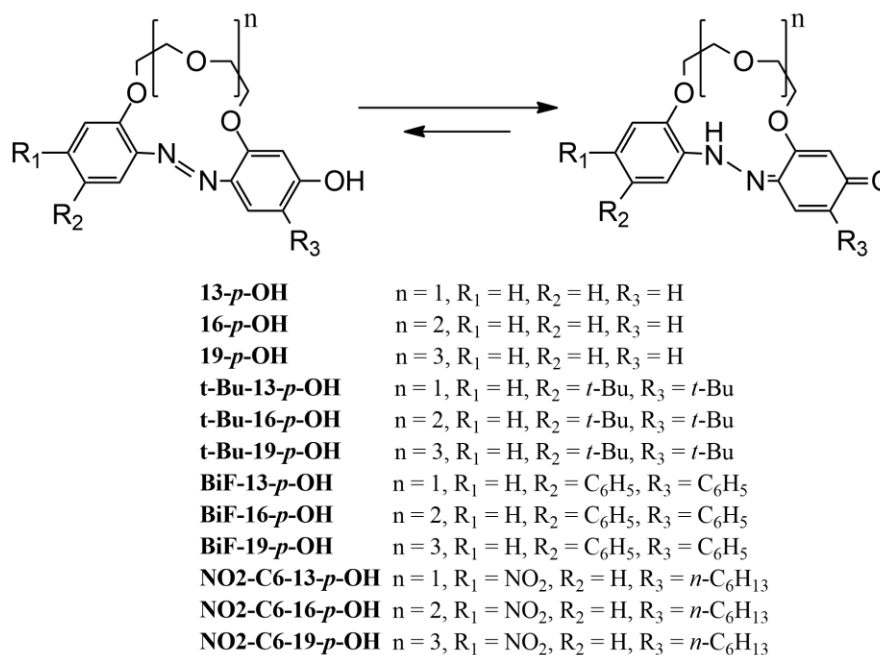
Tabela 4.6. Wpływ obecności jonów sodu na procentowy udział izomerów *cis* i *trans* dla związków **19-Azo**, ***t*-Bu-19-Azo** oraz **BiF-19-Azo** w acetonitrylu

Związek	Izomer	W acetonitrylu*	Równomolowa ilość soli sodu	10-krotny nadmiar soli sodu
19-Azo	<i>cis</i>	78	68	42
	<i>trans</i>	22	32	58
<i>t</i>-Bu-19-Azo	<i>cis</i>	65	63	31
	<i>trans</i>	35	37	69
BiF-19-Azo	<i>cis</i>	87	78	69
	<i>trans</i>	13	22	31

*widma rejestrowane bezpośrednio po rozpuszczeniu próbki

4.6. Badanie wydajności kwantowej hydroksyazobenzokoron

Jak wykazałam wcześniej (tabela 4.1., 4.2., 4.3.), hydroksyazobenzokorony charakteryzują się względnie dużymi wartościami przesunięcia Stokesa w porównaniu do innych typowych związków fluoroforowych, takich jak np. fluoresceina, a więc mogą mieć potencjalne zastosowanie w technikach obrazowania medycznego [123-125]. Poza przesunięciem Stokesa innym ważnym parametrem określającym przydatność fluoroforów do obrazowania medycznego jest wydajność kwantowa. Dotychczas dla hydroksyazobenzokoron wydajność kwantowa nie została wyznaczona, dlatego podjęłam się tego zadania. Na rysunku 4.61. przedstawiłam wzór ogólny hydroksyazobenzokoron otrzymanych w zespole Luboch [27,46,47,56,62], dla których wyznaczyłam te wartości.



Rys. 4.61. Wzór ogólny badanych *para*-hydroksyazobenzokoron oraz ich oznaczenia

Wartości wydajności kwantowej Φ badanych hydroksyazobenzokoron szacowałam stosując metodę porównawczą z substancją wzorcową, którą należy tak dobrać, aby jej widmo emisyjne pokrywało się z widmem emisyjnym badanej substancji. W tabeli. 4.7. przedstawiłam przykładowe substancje wzorcowe wraz z ich właściwościami spektroskopowymi [126,127]. Do badań wydajności kwantowej *para*-hydroksyazobenzokoron (rys. 4.61) wybrałam fluoresceinę, ponieważ pasmo jej emisji pokrywa się z pasmem emisji hydroksyazobenzokoron. Roztwór fluoresceiny przygotowałam w 0,1-molowym roztworze wodorotlenku sodu. Literaturowa wartość wydajności kwantowej dla fluoresceiny wynosi 0,95 [128], a wartość przesunięcia Stokesa 30 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 520$ nm).

Badanie wydajności kwantowej hydroksyazobenzokoron

Tabela 4.7. Wybrane właściwości spektroskopowe przykładowych wzorców używanych do badania wydajności kwantowej

Wzorzec	Rozpuszczalnik	λ_{ex} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ
Fluoresceina	NaOH (0,1 mol/dm ³)	490	520	0,95 [126]
Siarczan chininy	H ₂ SO ₄ (0,05 mol/dm ³)	350	450	0,60 [127]
Rodamina 6G	EtOH	530	550	0,95 [127]
Fiolet kryzlowy	MeOH	610	620	0,57 [127]

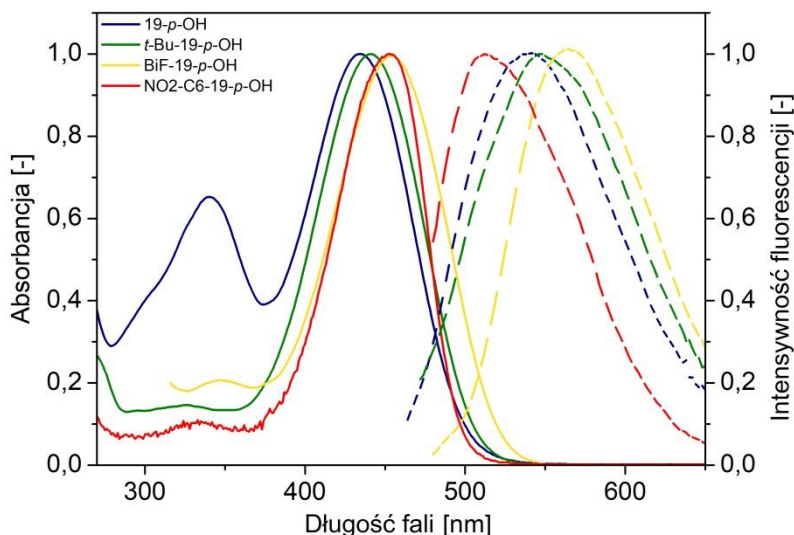
W tabeli 4.8. przedstawiłam, podsumowująco, właściwości spektroskopowe *para*-hydroksyazobenzokoron, azobenzenu oraz *para*-hydroksyazobenzenu, tj. maksimum absorpcji, wartość molowego współczynnika absorpcji, położenie maksimum emisji, obliczone wartości wydajności kwantowej oraz przesunięcie Stokesa. Część z tych danych została zawarta we wcześniejszych rozdziałach pracy, jednak dla celów porównawczych dane te przedstawiam ponownie w tabeli 4.8. Wykazałam, że podstawniki oraz wielkość makropierścienia mają wpływ na właściwości spektroskopowe.

Tabela 4.8. Charakterystyka spektralna badanych *para*-hydroksyazobenzokoron

Związek	Pasmo $n \rightarrow \pi^*$ ϵ [dm ³ ·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	λ_{max} (F)	Φ	Przesunięcie Stokesa [nm]	Przesunięcie Stokes'a [cm ⁻¹]
13-<i>p</i>-OH	432 (2,31·10 ⁴)	526	0,158	94	4137
16-<i>p</i>-OH	432 (2,05·10 ⁴)	534	0,138	102	4422
19-<i>p</i>-OH	434 (1,60·10 ⁴)	536	0,128	102	4385
<i>t</i>-Bu-13-<i>p</i>-OH	438 (8,09·10 ³)	540	0,151	102	4313
<i>t</i>-Bu-16-<i>p</i>-OH	438 (1,92·10 ⁴)	544	0,147	108	4449
<i>t</i>-Bu-19-<i>p</i>-OH	442 (3,19·10 ⁴)	546	0,146	104	4309
Bif-13-<i>p</i>-OH	450 (3,20·10 ⁴)	556	0,195	106	4237
Bif-16-<i>p</i>-OH	448 (2,60·10 ⁴)	560	0,186	112	4464
Bif-19-<i>p</i>-OH	453 (2,87·10 ⁴)	562	0,183	111	4281
NO₂-C₆-13-<i>p</i>-OH	452 (3,20·10 ⁴)	514	0,146	62	2669
NO₂-C₆-16-<i>p</i>-OH	450 (3,65·10 ⁴)	514	0,128	64	2767
NO₂-C₆-19-<i>p</i>-OH	452 (9,32·10 ³)	512	0,122	60	2593
Azobenzen [128]	316 (2,24·10 ⁴)	nd	nd	nd	nd
<i>para</i> -hydroksyazobenzen [67]	345 (2,04·10 ⁴)	390	nd	55	3344

Na rysunku 4.62. przedstawiłam przebieg widm absorpcyjnych oraz emisyjnych na przykładzie 19-członowych związków: **19-*p*-OH**, ***t*-Bu-19-*p*-OH**, **Bif-19-*p*-OH** oraz **NO₂-C₆-19-*p*-OH**. Można zaobserwować zróżnicowanie przesunięć pasm emisji względem pasm absorpcji dla związków o tej samej wielkości makropierścienia, co można wiązać z efektem obecności podstawników

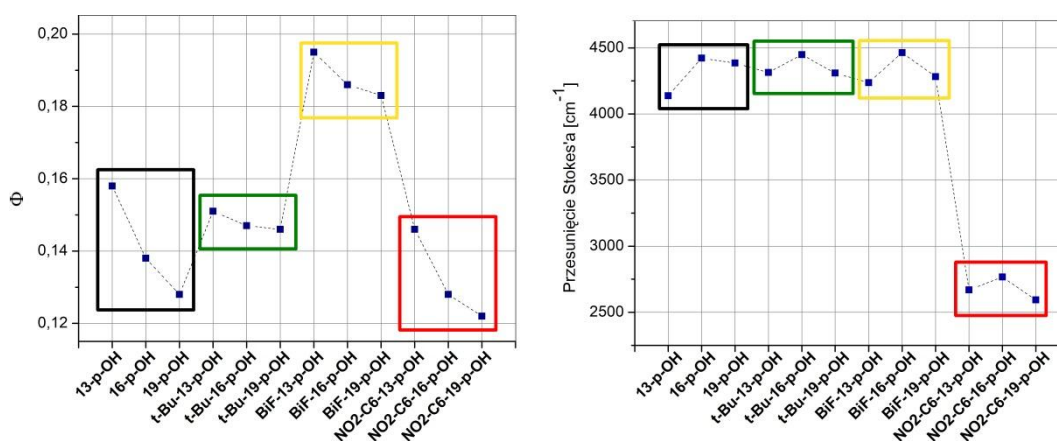
w pierścieniach benzenowych. Batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji dla hydroksyazobenzokorony **Bif-19-*p*-OH** w porównaniu z widmem absorpcyjnym związku **19-*p*-OH** prawdopodobnie spowodowane jest wpływem podstawników fenylowych, które powodują, że struktura związku jest bardziej płaska. Dla związku ***t*-Bu-19-*p*-OH** z elektronodonorowymi podstawnikami *tert*-butylowymi przesunięcie to nie jest już tak duże, co można wiązać z naruszeniem płaskości struktury. W przypadku związku **NO2-C6-19-*p*-OH** na położenie maksimum absorpcji wpływa obecność elektronoakceptorowej grupy nitrowej.



Rys. 4.62. Znormalizowane widma absorpcyjne oraz emisyjne związków **19-*p*-OH**, ***t*-Bu-19-*p*-OH**, **Bif-19-*p*-OH** oraz **NO2-C6-19-*p*-OH** w acetonitrylu

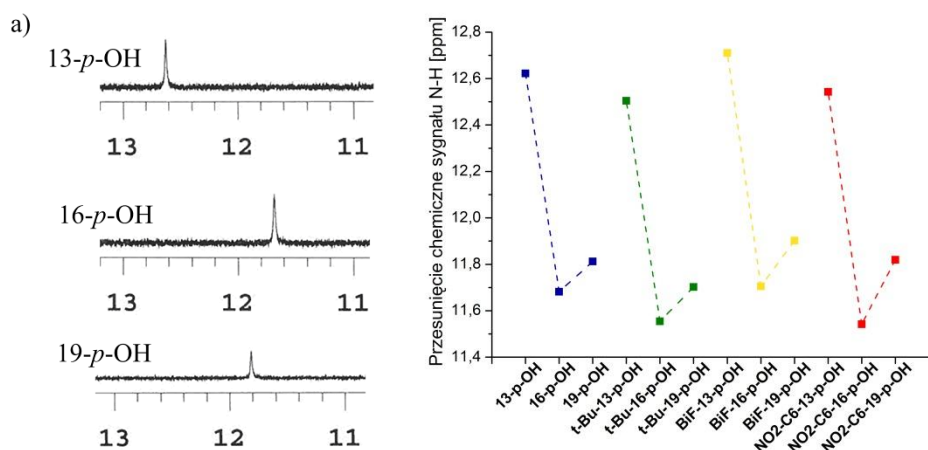
Na rysunku 4.63. przedstawiłam wykresy z porównaniem wartości wydajności kwantowej oraz przesunięć Stokes'a dla badanych hydroksyazobenzokoron (rys. 4.61). Zauważyłam interesujący trend w przesunięciach Stokes'a: największa wartość tego parametru występuje dla 16-członowych makrocykli (**16-*p*-OH**, ***t*-Bu-16-*p*-OH**, **Bif-16-*p*-OH** oraz **NO2-C6-16-*p*-OH**), niezależnie od rodzaju podstawników. Może być to spowodowane zmianą elastyczności cząsteczki związanej z długością łańcucha polieterowego, co może wpływać na planarność cząsteczek. Najniższym przesunięciem Stokes'a charakteryzują się makrocykle (**NO2-C6-13-*p*-OH**, **NO2-C6-16-*p*-OH**, **NO2-C6-19-*p*-OH**) zawierające grupę nitrową wyciągającą elektrony. Inną interesującą zależność stwierdziłam dla wartości wydajności kwantowej. Głównym czynnikiem wpływającym na jej wartości jest wielkość makropierścienia. Porównując wartości wydajności kwantowej niepodstawionych *para*-hydroksyazobenzokoron (**13-*p*-OH**, **16-*p*-OH**, **19-*p*-OH**) stwierdziłam, że wartość ta maleje wraz ze wzrostem rozmiaru makropierścienia. Zauważalne jest to dla wszystkich badanych makrocykli, niezależnie od rodzaju podstawników. Poza wielkością makropierścienia na wartość wydajności kwantowej wpływa również rodzaj podstawnika. Wpływ podstawników na właściwości fluorescencyjne fluoroforów był szeroko opisany w literaturze [129-133]. Podstawniki elektronodonorowe powodują zwiększenie intensywności fluorescencji. Można to zaobserwować w przypadku związków ***t*-Bu-13-*p*-OH**, ***t*-Bu-16-*p*-OH** oraz ***t*-Bu-19-*p*-OH** zawierających podstawniki *tert*-butylowe, dla których obserwuje się zwiększenie wartości wydajności kwantowej w porównaniu do niepodstawionych związków (**13-*p*-**

OH, 16-*p*-OH, 19-*p*-OH). Wyjątek stanowi 13-członowy makrocykl, jednak może to być spowodowane obecnością dwóch dużych podstawników alkilowych wpływających na geometrię cząsteczki, co zmniejsza intensywność fluorescencji. Inne podstawniki elektrodonorowe, takie jak podstawniki fenylove w związkach (**Bif-13-*p*-OH, Bif-16-*p*-OH** oraz **Bif-19-*p*-OH**) mają znaczny wpływ na zwiększenie wartości wydajności kwantowej. Może być to spowodowane obecnością większej liczby sprzężonych wiązań podwójnych oraz większą planarnością cząsteczek w porównaniu do niepodstawionych związków **13-*p*-OH, 16-*p*-OH, 19-*p*-OH**. Związki **NO₂-C₆-13-*p*-OH, NO₂-C₆-16-*p*-OH** oraz **NO₂-C₆-19-*p*-OH** posiadają zarówno elektronodonorową grupę: 6-członowy łańcuch alkilowy jak i elektronoakceptorową: grupę nitrową. Grupy elektronoakceptorowe powodują zmniejszenie fluorescencji związków fluoroforowych. Pomimo tego, że podstawniki elektrodonorowe powodują wzrost fluorescencji, to efekt elektrodonorowy grupy alkilowej jest niewielki [133]. Dodatkowo 6-członowy łańcuch wpływa na geometrię cząsteczki, przez co cząsteczka może być mniej płaska w porównaniu do niepodstawionych związków (**13-*p*-OH, 16-*p*-OH, 19-*p*-OH**). Oba te czynniki powodują, że dla związków **NO₂-C₆-13-*p*-OH, NO₂-C₆-16-*p*-OH** oraz **NO₂-C₆-19-*p*-OH** uzyskałam najniższe wartości wydajności kwantowych. Związki te charakteryzują się również najniższymi wartościami przesunięcia Stokes'a.



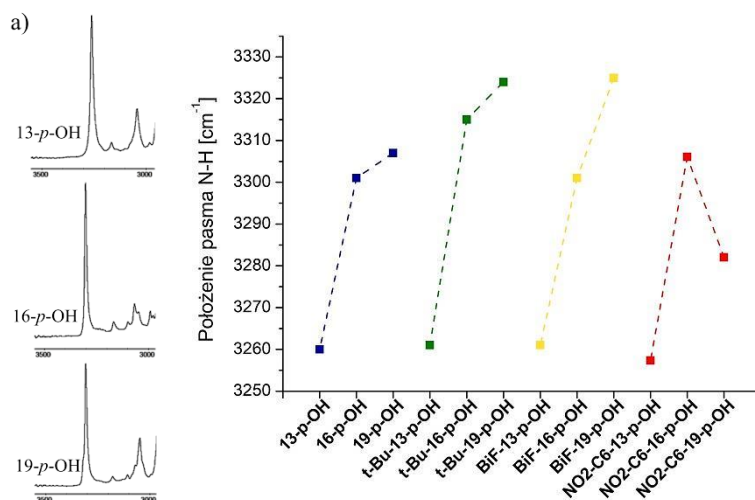
Rys. 4.63. a) Wydajność kwantowa, b) przesunięcia Stokes'a badanych hydroksyazobenzokoron

Na rysunku 4.64. przedstawiłam przesunięcia sygnału protonu N-H dla niepodstawionych hydroksyazobenzokoron (**13-*p*-OH, 16-*p*-OH, 19-*p*-OH**) na widmach ¹H NMR oraz wykres przedstawiający wartości tych przesunięć dla wszystkich badanych związków (rys. 4.61.). Zauważyłam, że im mniejszy makropierścień, tym silniejsze wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy atomem tlenu z łańcucha alkilowego a atomem wodoru połączonym z atomem azotu grupy azowej, a co za tym idzie większe przesunięcie sygnału dla protonu N-H w widmie ¹H NMR. Na podstawie rysunku 4.64b. zauważyłam, że zgadza się to dla 13- oraz 16-członowych związków. 19-członowe związki mają wyższe przesunięcie niż 16-członowe związki. Może to być spowodowane wpływem długiego łańcucha eterowego na zwiększenie elastyczności cząsteczki 19-członowych związków, co skutkuje zwiększeniem siły wiązania wodorowego.



Rys. 4.64. a) Przesunięcie chemiczne sygnału protonu N-H w widmach ¹H NMR związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH**, **19-*p*-OH**, b) wykres zależności wartości przesunięcia sygnału protonu N-H w widmach ¹H NMR dla badanych *para*-hydroksyazobenzokoron

Innym odzwierciedleniem siły wiązania wodorowego może być położenie pasma drgań rozciągających grupy N-H w widmach IR. Na rysunku 4.65. przedstawiłam wartości liczby falowej dla grupy N-H dla związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH**, **19-*p*-OH** na widmie IR oraz wykres przedstawiający te wartości dla wszystkich badanych związków. W przypadku widm FTIR im niższe wartości liczby falowej, tym silniejsze wiązanie wodorowe. Najniższymi wartościami położenia pasma grupy N-H charakteryzują się 13-członowe związki. I tak jak w przypadku widm ¹H NMR, tak i na widmach IR można zaobserwować niższe wartości liczby falowej dla grupy N-H dla 19-członowych związków w porównaniu do 16-członowych związków.



Rys. 4.65. a) Położenie pasma N-H w widmie IR (ATR) związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH**, **19-*p*-OH**, b) wykres zależności położenia pasma N-H w widmie IR dla badanych *para*-hydroksyazobenzokoron

Można więc wywnioskować, na podstawie powyższych danych, że właściwości fluorescencyjne badanego szeregu hydroksyazobenzokoron związane są także z mocą wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

4.7. Momenty dipolowe hydroksyazobenzokoron

Dla badanych *para*-hydroksyazobenzokoron (rys. 4.61.) wyznaczyłam również momenty dipolowe w stanie podstawowym oraz wzbudzonym korzystając z metody solwatochromowej. Otrzymane wyniki przedstawiłam w tabeli 4.9. Obliczenia wykonałam dla roztworów wszystkich badanych związków w czterech wybranych rozpuszczalnikach: acetonitrylu, metanolu, dichlorometanie oraz DMSO.

Tabela 4.9. Wyznaczone momenty dipolowe w stanie podstawowym (μ_g) oraz wzbudzonym (μ_e) badanych *para*-hydroksyazobenzokoron (rys. 4.61.)

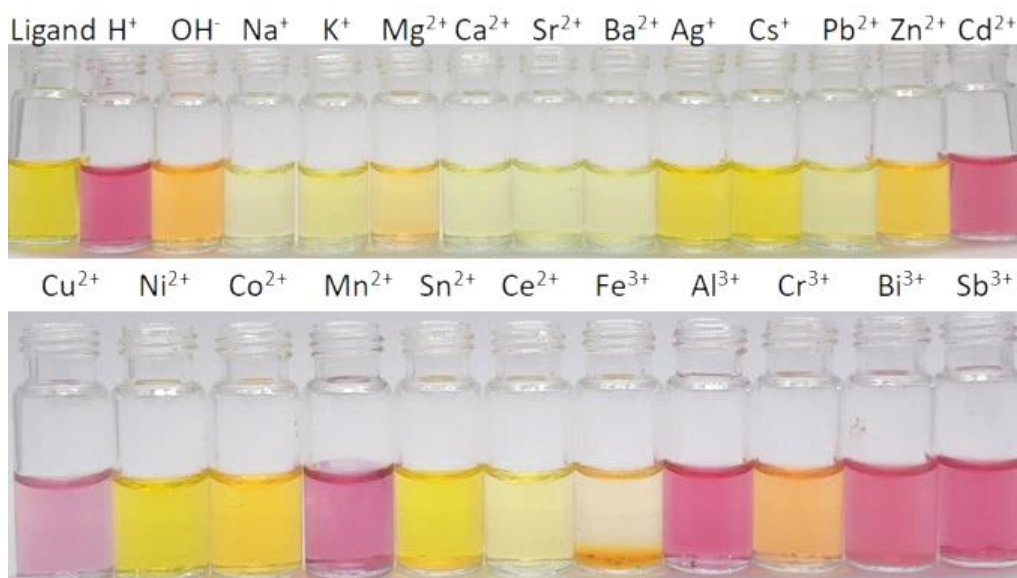
Związek	μ_g [D]	μ_e [D]
13-<i>p</i>-OH	8,777282	9,583766
16-<i>p</i>-OH	11,09308	12,07912
19-<i>p</i>-OH	14,90898	16,17347
<i>t</i>-Bu-13-<i>p</i>-OH	9,073923	8,432456
<i>t</i>-Bu-16-<i>p</i>-OH	9,032568	8,520222
<i>t</i>-Bu-19-<i>p</i>-OH	7,513275	3,748086
Bif-13-<i>p</i>-OH	10,5335	10,81205
Bif-16-<i>p</i>-OH	12,40957	12,72387
Bif-19-<i>p</i>-OH	2,800573	1,776847
NO₂-C₆-13-<i>p</i>-OH	7,118161	7,642841
NO₂-C₆-16-<i>p</i>-OH	8,819575	10,15249
NO₂-C₆-19-<i>p</i>-OH	8,314595	10,01181

Na podstawie otrzymanych wyników zaobserwowałam pewną zależność w wartościach momentu dipolowego w stanie wzbudzonym. Wartości te rosną wraz ze wzrostem wielkości makropierścienia dla niepodstawionych *para*-hydroksyazobenzokoron (**13-*p*-OH**, **16-*p*-OH**, **19-*p*-OH**). W przypadku związków zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych, największe wartości momentu dipolowego w stanie wzbudzonym zaobserwowałam dla 16-członowych makrocykli. Dla fluoroforów najczęściej moment dipolowy w stanie wzbudzonym jest wyższy niż w stanie podstawowym, co zaobserwowałam dla związków **13-*p*-OH**, **16-*p*-OH**, **19-*p*-OH** oraz **NO₂-C₆-13-*p*-OH**, **NO₂-C₆-16-*p*-OH**, **NO₂-C₆-19-*p*-OH**, a w mniejszym stopniu dla **Bif-13-*p*-OH** oraz **Bif-16-*p*-OH**. Dla związków ***t*-Bu-13-*p*-OH**, ***t*-Bu-16-*p*-OH**, ***t*-Bu-19-*p*-OH** oraz **Bif-19-*p*-OH** moment dipolowy w stanie podstawowym jest większy niż w stanie wzbudzonym. Może być to spowodowane tym, że rozkład ładunków w stanie wzbudzonym jest bardziej symetryczny w porównaniu ze stanem podstawowym lub może być związany z czynnikiem geometrii cząsteczki spowodowanym obecnością podstawników i elastycznością makropierścienia w przypadku związków 19-członowych. Niższa wartość momentu dipolowego w stanie wzbudzonym nie jest obserwowana często, jednak w niektórych przypadkach została odnotowana w literaturze, m.in. dla pironiny B [134] lub ketonów [135,136].

4.8. Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych

Przeprowadziłam również badania mające na celu sprawdzenie możliwości zastosowania hydroksyazobenzokoron jako chromojonoforów w warstwie receptorowej czujników optycznych. Sprawdzałam pod tym kątem zarówno związek **19-p-OH**, jak i **t-Bu-19-p-OH**. Wykonałam różnego rodzaju optody chemiczne, których skład został opracowany m.in. w naszym zespole: optody na bazie trioctanu celulozy [80,82], polichlorku winylu [80,137] oraz „testów paskowych”, czyli płytki do TLC z żelem krzemionkowym, tlenkiem glinu czy celulozą oraz sączi z włókna szklanego nasączone roztworem badanych związków. Niestety wszystkie te materiały czujnikowe, używane do wykrywania jonów metali w roztworach wodnych, nie wykazywały zmiany barwy. Było to prawdopodobnie spowodowane hydrofilowym charakterem zastosowanych podłoży oraz możliwą konkurencyjnością wody z jonami metali o miejsce wiążące w unieruchomionym na stałym podłożu ligandzie. Pomimo niepowodzeń wykorzystania związków **19-p-OH** oraz **t-Bu-19-p-OH** jako chromojonoforów w optodach chemicznych sprawdziłam przydatność związku **BiF-19-p-OH** w warstwie receptorowej czujników optycznych.

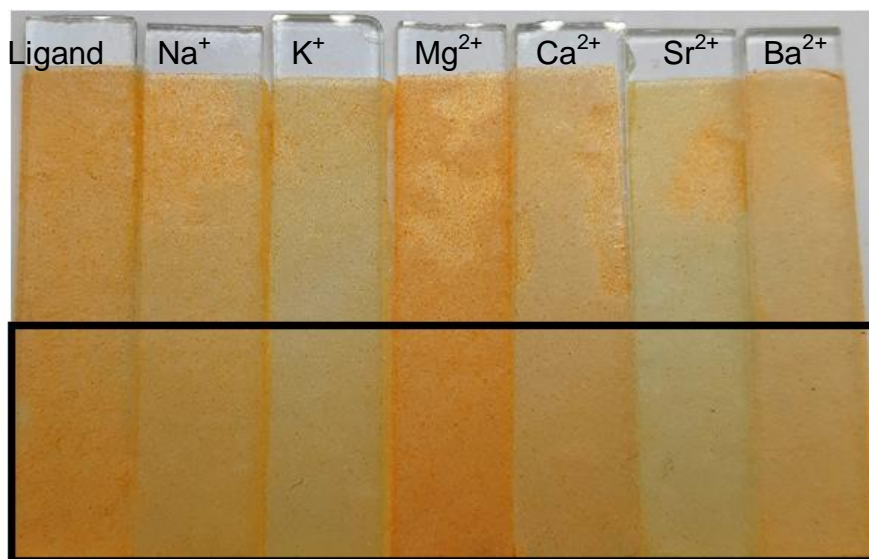
Aby sprawdzić, czy związek **BiF-19-p-OH** może być użyty jako chromojonofor w czujnikach optycznych, sprawdziłam, czy selektywnie kompleksuje dany jon metalu. W tym celu zbadalam, jakościowo, zmianę barwy roztworu **BiF-19-p-OH** w obecności azotanów(V) metali (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ag, Cs, Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Sn, Fe, Al, Cr, Bi, Sb) w acetonitrylu (rys. 4.66.). Zaobserwowałam podwyższenie barwy w obecności większości azotanów metali I i II grupy oraz w obecności soli ołowiu. Intensywne, purpurowe barwy roztworu w obecności niektórych jonów spowodowane są kwasowością soli tych metali. Na podstawie uzyskanych wyników do badań właściwości optod na bazie tego związku wybrałam sole metali I i II grupy oraz sole ołowiu i glinu.



Rys. 4.66. Zmiana barwy roztworu związku **BiF-19-p-OH** ($4,8 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³) w obecności nadmiaru azotanów(V) metali w acetonitrylu

Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych

Jak wspomniałam wcześniej, badane przeze mnie optody z hydroksyazobenzokoronami w warstwie receptorowej oraz m.in. z trioctanem celulozy czy polichlorkiem winylu okazały się mało obiecujące. Z tego względu do otrzymania warstw receptorowych czujników optycznych na bazie związku **BiF-19-p-OH** wybrałam szkło porowate modyfikowane polistyrenem jako matrycę polimerową. Optody te przygotowałam zgodnie z metodą stosowaną w naszym zespole [138]. 1g porowatego szkła potraktowałam 3 ml roztworu związku **BiF-19-p-OH** ($c_m = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu i po dokładnym wymieszaniu pozostawiłam fiolkę z tym roztworem pod wyciągiem do odparowania rozpuszczalnika. Materiał z zaadsorbowanym chromojonoforem unieruchomiłam na powierzchni płytek szklanych o wymiarach 0,9 x 4,5 cm przy użyciu dwustronnej taśmy kauczukowej. Tak przygotowane warstwy receptorowe czujnika optycznego zanurzyłam w roztworach azotanów(V) sodu, potasu, magnezu, wapnia, strontu oraz baru o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Zmianę barwy optod (rys. 4.67.) obserwowałam po wyjęciu ich z roztworów soli i odparowaniu rozpuszczalnika z ich powierzchni w strumieniu suchego powietrza. W przypadku kontaktu materiału z większością badanych soli, obserwowałam podwyższenie barwy optody. Jedynie w przypadku azotanu(V) magnezu zaobserwowałam niewielkie pogłębienie barwy, jednak zmiany te nie były spektakularne. Obserwowane zmiany są analogiczne do tych które zaobserwowałam w roztworze w acetonitrylu. Tworzenie kompleksów przez związek **BiF-19-p-OH** z jonami metali I i II grupy (poza magnezem) prowadziło do hipsochromowego przesunięcia maksimum absorpcji, co odpowiada zmianom barwy obserwowanym dla badanych optod.

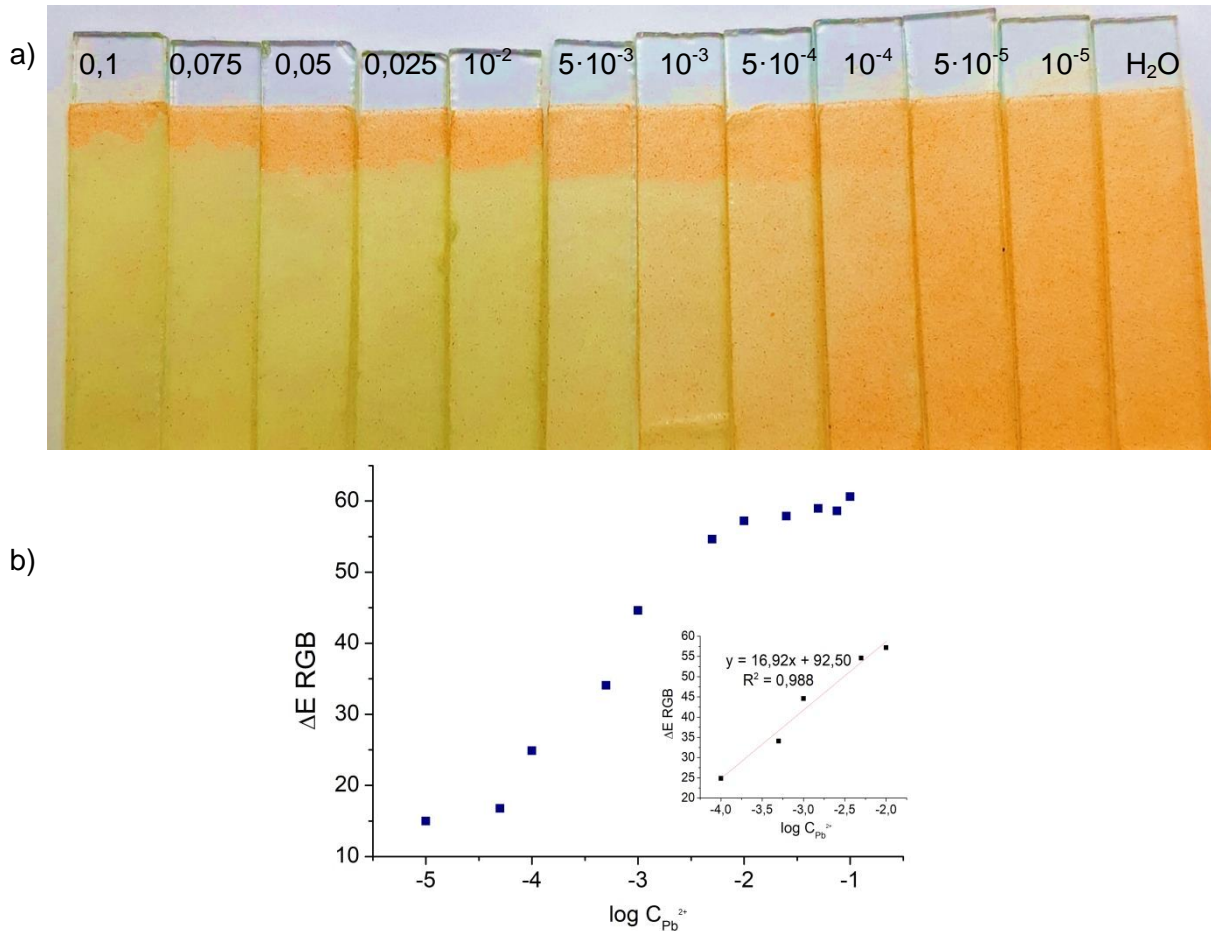


Rys. 4.67. Zmiana barwy optody na bazie szkła porowatego ze związkiem **BiF-19-p-OH** po zanurzeniu w $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworach azotanów(VII) metali (pH ok. 6); skład optody: 0,85 mg związku **BiF-19-p-OH** na 1 g szkła porowatego

Na podstawie uzyskanych wyników z badań jakościowych (rys. 4.66), do szczegółowych badań właściwości optod na bazie związku **BiF-19-p-OH** wybrałam również sole ołowiu i glinu. W tym celu przygotowałam serię roztworów azotanów(V) ołowiu oraz glinu o różnych stężeniach (w zakresie 10^{-1} – 10^{-5} mol/dm^3) określając jednocześnie ich pH, mając na uwadze możliwą hydrolizę soli. Optody, po zanurzeniu w roztworze azotanu(V) ołowiu zostały wysuszone w strumieniu gorącego powietrza,

Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych

a zdjęcia tak otrzymanych optod (rys. 4.68a) poddałam obróbce i cyfrowej analizie barwy. Wyniki przedstawiłam w postaci wykresu zależności zmiany barwy od logarytmu ze stężenia roztworu soli (rys. 4.68b).

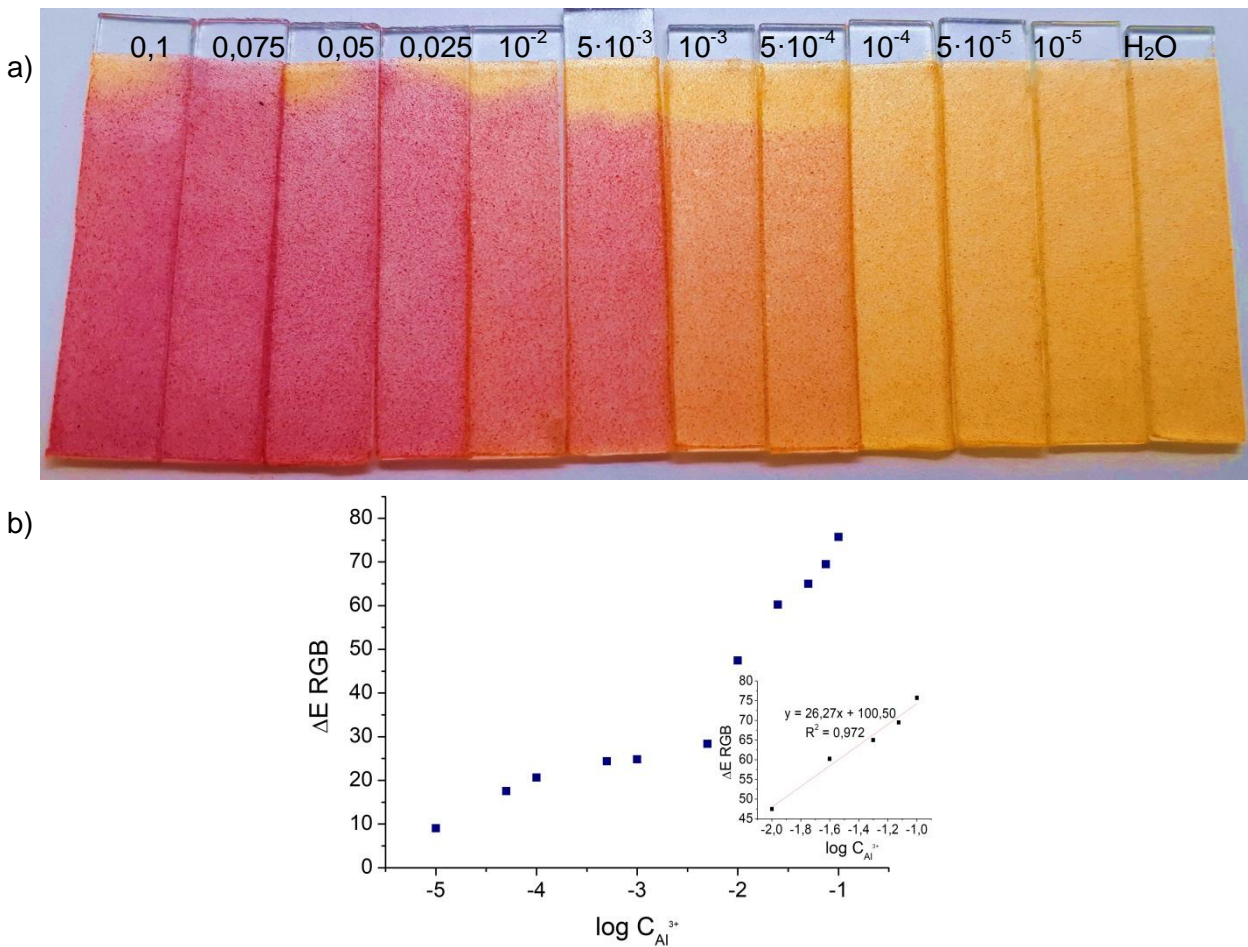


Rys. 4.68. a) Zmiana barwy badanej optody po zanurzeniu w roztworach azotanu(V) ołowiu o danym stężeniu, pH = 4-6, b) wykres zależności zmiany barwy optody ΔE_{RGB} od logarytmu ze stężenia molowego roztworu azotanu(V) ołowiu, na mniejszym wykresie zakres liniowej odpowiedzi

Na podstawie rysunku 4.68a stwierdziłam, że barwa optody zmienia się w zakresie stężenia $0,1 - 10^{-4}$ mol/dm³ roztworu azotanu(V) ołowiu. Liniową zależność wyznaczoną na podstawie rysunku 4.68b. zaobserwowałam w zakresie stężeń $10^{-2} - 10^{-4}$ mol/dm³.

Po sprawdzeniu odpowiedzi optod na obecność jonów ołowiu sprawdziłam odpowiedź optod na bazie związku **BiF-19-p-OH** na obecność jonów glinu (pH = 3,2-5,6). Zdjęcia tak otrzymanych optod oraz wykres zależności zmiany barwy od logarytmu ze stężenia roztworu soli przedstawiłam na rysunku 4.69.

Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych

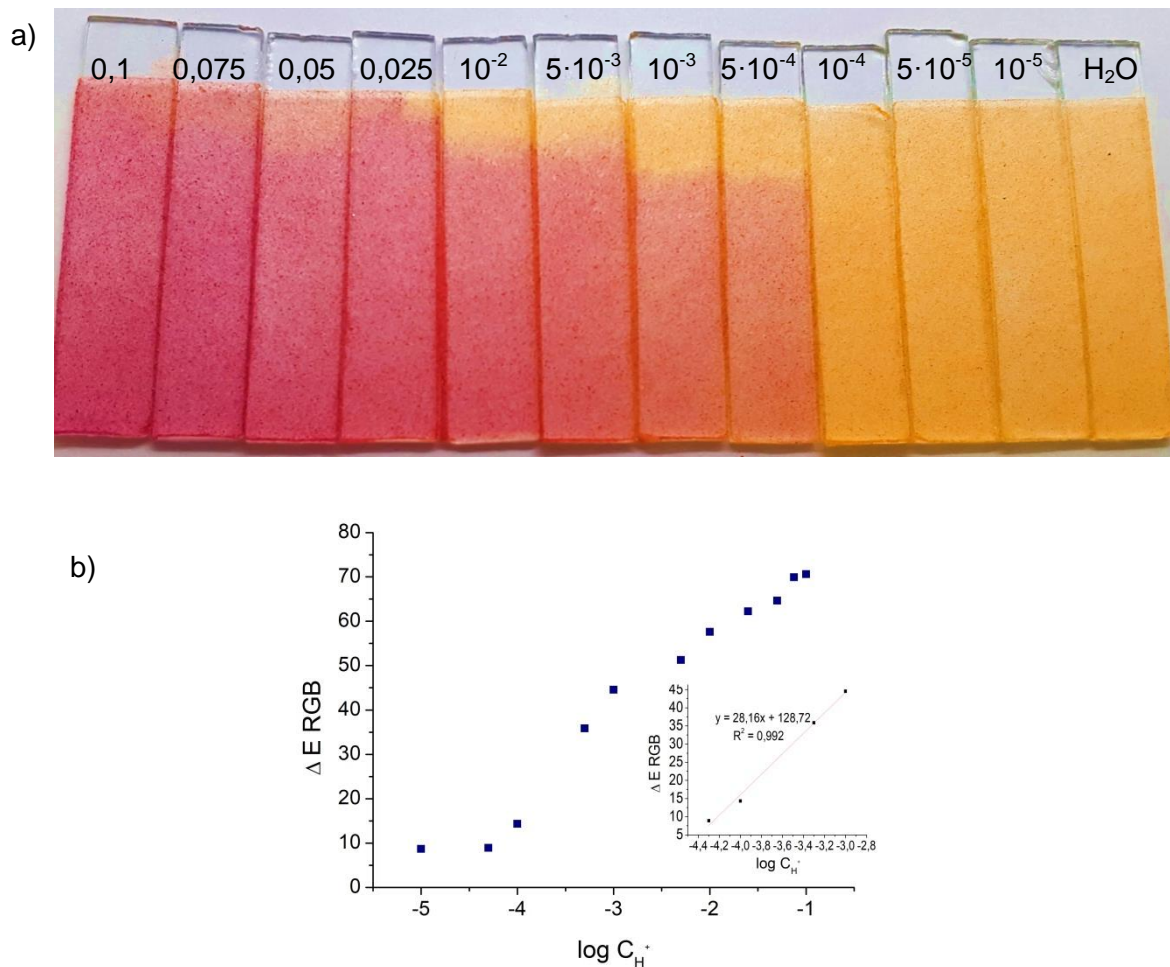


Rys. 4.69. a) Zmiana barwy badanej optody po zanurzeniu w roztworach azotanu(V) glinu o danym stężeniu, pH = 3,2-5,6, b) wykres zależności zmiany barwy optody ΔE_{RGB} od logarytmu ze stężenia molowego roztworu azotanu(V) glinu, na mniejszym wykresie zakres liniowej odpowiedzi

Na podstawie rysunku 4.69a stwierdziłam, że barwa optody zmienia się w zakresie stężenia $0,1 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ roztworu azotanu(V) glinu. Liniową zależność wyznaczoną na podstawie rysunku 4.69b. zaobserwowałam w zakresie stężeń $0,1 - 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$.

Ze względu na podobną zmianę barwy roztworu związku **BiF-19-p-OH** w obecności kwasu oraz azotanu(V) glinu, odpowiedź barwną otrzymanych materiałów czujnikowych zbadałam również po ich kontakcie z roztworem kwasu azotowego(V). Uzyskane wyniki przedstawiłam na rysunku 4.70.

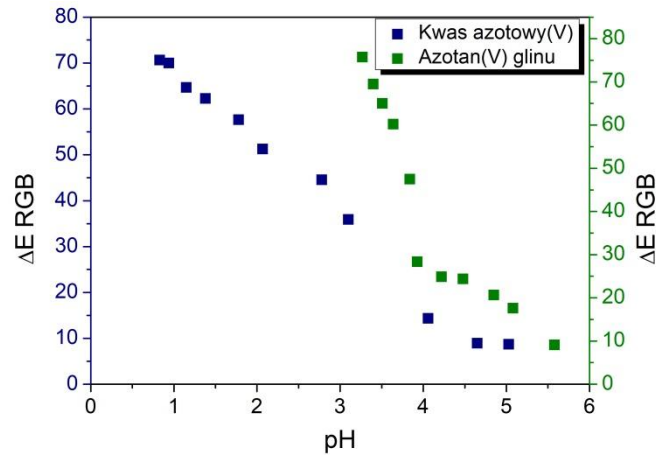
Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych



Rys. 4.70. a) Zmiana barwy badanej optody po zanurzeniu w roztworach kwasu azotowego(V) o danym stężeniu, pH = 1-5, b) wykres zależności zmiany barwy optody ΔE_{RGB} od logarytmu ze stężenia molowego roztworu kwasu azotowego(V), na mniejszym wykresie zakres liniowej odpowiedzi

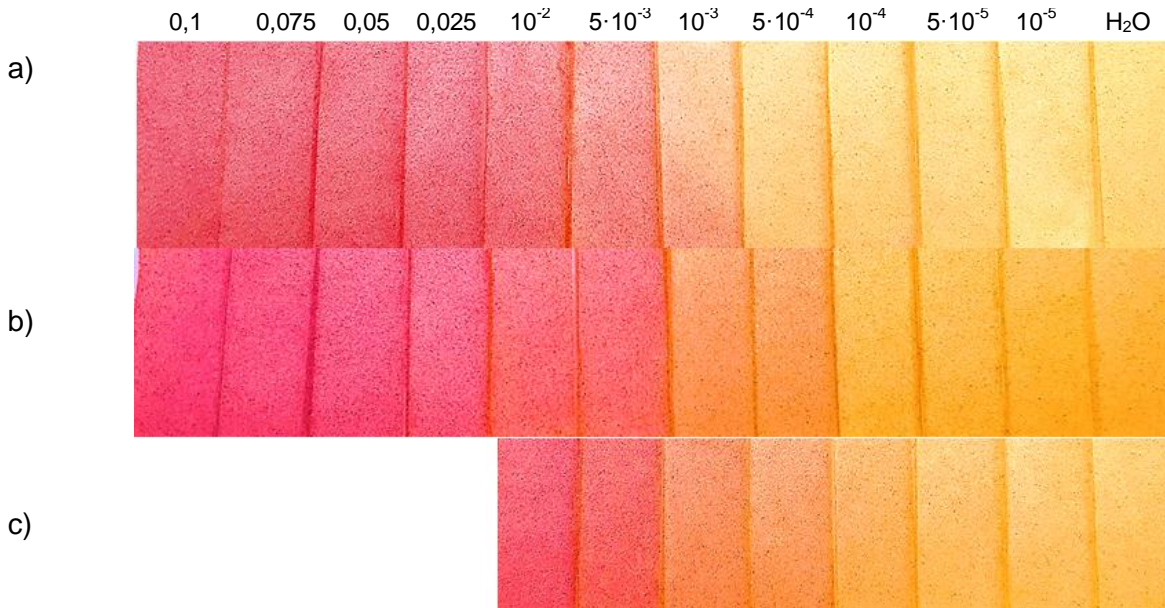
Na podstawie rysunku 4.70a stwierdziłam, że barwa optody zmienia się w zakresie stężenia $0,1 - 5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ roztworu kwasu azotowego(V). Na podstawie rysunku 4.70. liniową zależność wyznaczyłam w zakresie stężeń $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³.

Uzyskanie podobnych wyników dla kwasu azotowego(V) oraz azotanu(V) glinu wymagało stwierdzenia czy zmiana barwy spowodowana jest obecnością jonów glinu czy jest efektem zmiany pH tych roztworów wynikających z hydrolizy soli. Na rysunku 4.71. przedstawiłam wykres zależności zmiany barwy optody od pH roztworów kwasu oraz soli glinu.



Rys. 4.71. Wykres zależności zmiany barwy optydy (ΔE_{RGB}) od pH roztworów kwasu azotowego(V) oraz azotanu(V) glinu

Analizując zdjęcia na rysunku 4.69a oraz rysunku 4.70a zaobserwowałam zmiany barwy dla kwasu oraz dla jonów glinu do tej samej wartości stężenia, tj. 10^{-4} mol/dm³. Analizując wykres na rysunku 4.71. stwierdziłam, że zmiany w obecności jonów glinu są zauważalne przy wyższym pH niż dla kwasu. Założyłam, że obserwowana odpowiedź barwna jest generowana obecnością jonów glinu. W tym celu przeprowadziłam badanie odpowiedzi barwnej materiałów czujnikowych na obecność jonów glinu w warunkach ustalonego pH: 3 oraz 4 (poprzez dodanie do nich kwasu lub zasady). Na rysunku 4.72. przedstawiłam otrzymane wyniki.

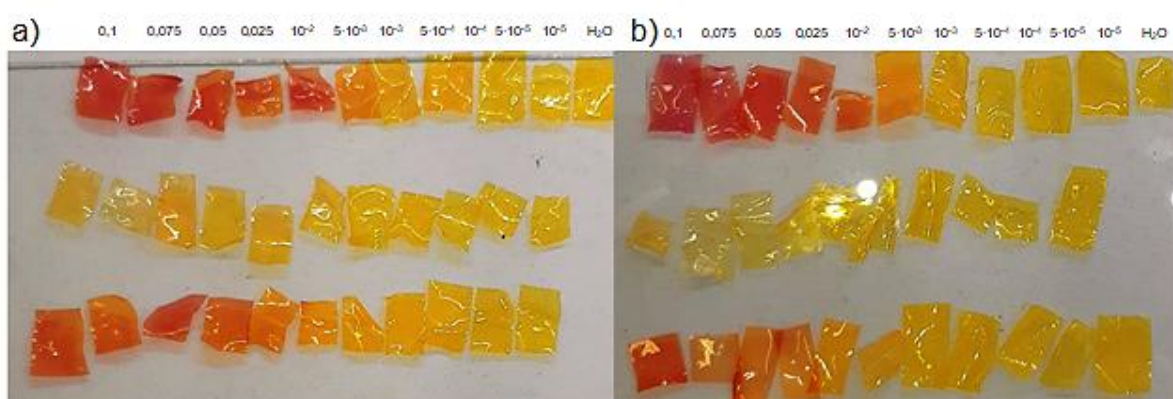


Rys. 4.72. Zmiany barwy optod po zanurzeniu w roztworach azotanu(V) glinu a) przy różnym pH roztworu soli, b) przy pH = 3, c) przy pH = 4

Analizując zdjęcia przedstawione na rysunku 4.72 zaobserwowałam, że zmiany barwy optod są takie same, niezależnie od pH roztworu azotanu(V) glinu. Stwierdziłam, że zmiany te są spowodowane obecnością jonów glinu, a nie kwaśnym odczynem tych roztworów. Wyznaczyłam

również granicę wykrywalności (LOD) jonów glinu dla pH 3 oraz 4. Dla roztworów o pH 3 LOD wynosi $4,85 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, a dla pH 4 LOD jest równe $1,54 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³.

Przygotowałam również membrany ze związkiem **BiF-19-p-OH** na bazie trioctanu celulozy. Wykonanie takiej membrany polegało na rozpuszczeniu 1 mg związku **BiF-19-p-OH**, 250 mg trioctanu celulozy, 150 µl glikolu trietylenowego w 6 ml dichlorometanu. Druga membrana na bazie trioctanu celulozy zawierała dodatkowo 1 mg soli lipofilowej tetrakis(4-chlorofenyloboranu) potasu. Po rozpuszczeniu wszystkich składników mieszaninę wylałam na szalkę Petriego i zostawiłam do odparowania rozpuszczalnika. Otrzymaną membranę pocięłam na mniejsze kawałki i zanurzyłam w roztworach kwasu azotowego(V) oraz azotanów(V) glinu i ołowiu. Na rysunku 4.73. przedstawiłam tak wykonane membrany i zmianę ich barwy w obecności kwasu azotowego(V) oraz azotanów(V) glinu i ołowiu.



Rys. 4.73. Membrany na bazie trioctanu celulozy ze związkiem **BiF-19-p-OH** jako chromojonoforem a) z solą lipofilową, b) bez soli lipofilowej, po zanurzeniu w roztworach kwasu i soli a następnie wysuszeniu powierzchni w strumieniu powietrza. Kolejno od góry: kwasu azotowego(V), azotanu(V) ołowiu, azotanu(V) glinu, stężenia roztworów kolejno od lewej: 0,1, 0,075, 0,05, 0,025, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} mol/dm³

Na podstawie rysunku 4.73. stwierdziłam, że membrany na bazie trioctanu celulozy zmieniają barwę w obecności badanych roztworów. W przypadku azotanu(V) glinu większe zmiany zaobserwowałam dla membran z solą lipofilową, dla kwasu azotowego(V) oraz azotanu(V) ołowiu większe zmiany zaobserwowałam dla membran bez soli lipofilowej. Niestety tak wykonane membrany zmieniają barwę dopiero po odparowaniu z ich powierzchni roztworu, w którym zostały zanurzone. Z tego powodu membrany te można traktować, jako materiały czujnikowe jednorazowego użytku. Zmiana ich właściwości mechanicznych po odparowaniu roztworu powoduje, że analiza kolorymetryczna jest znacznie utrudniona tj. nie jest możliwy odpowiednio dokładny odczyt indeksu barwy.

Wyniki uzyskane podczas badania optod ze szkłem porowatym modyfikowanym polistyrenem jako matrycą polimerową wykazały, po raz pierwszy, możliwość skutecznego unieruchomienia *para*-hydroksyazobenzokoron w warstwie receptorowej czujnika optycznego. Czujniki tego typu mogą mieć duże znaczenie w badaniu próbek biologicznych oraz środowiskowych, a szczególnie optody do wykrywania jonów glinu. Pierwiastek ten jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków stosowanych obecnie w żywności [139], lekach, np. w środkach zubożniających sok żołądkowy [140]

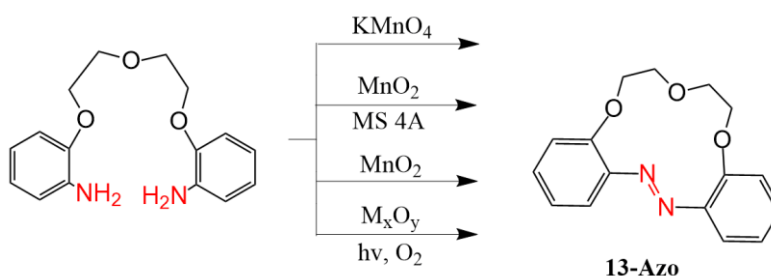
Próby zastosowania hydroksyazobenzokoron jako warstw receptorowych w czujnikach optycznych

lub jako koagulant w uzdatnianiu wody [141]. Udowodniono również, że nadmierny poziom glinu w organizmie może powodować choroby neurologiczne, takie jak choroba Alzheimera [142], oraz może wpływać na stan kości [143,144]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ustaliła maksymalny poziom zanieczyszczeń (MCL) glinu w napojach jako $7,4 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ [145].

5. CZĘŚĆ SYNTETYCZNA – SYNTEZA AZOBENZOKORON

Azobenzokorony były dotychczas otrzymywane głównie na drodze redukcyjnej makrocyklizacji dinitropodandów [22-24]. Dlatego za jeden z celów pracy postawiłam sobie zbadanie możliwości otrzymywania azobenzokoron na drodze utleniającej, w której substratem byłyby diaminopodandy. Jako związek modelowy do pilotażowych badań wybrałam 13-członową azobenzokoronę – **13-Azo** (rys. 5.1.) otrzymaną wcześniej m.in. na drodze redukcyjnej makrocyklizacji, przez co dysponowałam odpowiednim związkiem wzorcowym. Jako utleniacz wykorzystałam:

- tlenek manganu(IV),
- tlenek manganu(IV) w obecności sit molekularnych 4A (MS 4A),
- manganian(VII) potasu,
- tlenki metali (cynku, molibdenu) i strumień powietrza.



Rys. 5.1. Wybrane utleniające metody syntezy 13-członowej azobenzokorony (**13-Azo**)

5.1. Badania wstępne

- Tlenek manganu(IV) jako utleniacz

Reakcję tą prowadziłam na podstawie badań Wheelera i innych [102], którzy opisali otrzymywanie azobenzenu z ok. 90% wydajnością w reakcji utleniania aniliny tlenkiem manganu(IV).

W celu otrzymania azobenzokorony, mieszaninę 50 mg diaminopodandu i 1 g tlenku manganu(IV) mieszałam przez 5 h w 50 ml:

- toluenu w 40°C,
- toluenu w 111°C (temperatura wrzenia rozpuszczalnika),
- metanolu w 40°C.

Wszystkie te reakcje jednocześnie były przeprowadzane w reaktorze UV, przy zadanej temperaturze ok. 40°C (temperatura roztworu wynosiła do 75°C). Po ok. 5 h postęp reakcji określiłam stosując chromatografię cienkowarstwową w układzie żel krzemionkowy (faza stacjonarna) oraz chloroform:metanol 20:1 (faza ruchoma), stosując jako wzorzec 13-członową azobenzokoronę: **13-Azo**. Jako metodę detekcji stosowałam światło ultrafioletowe oraz, dodatkowo, wizualizowałam chromatogramy, stosując jako wywoływacz roztwór ninhydryny. Ninhydryna jest wskaźnikiem chemicznym, który wykrywa aminokwasy oraz aminy pierwszorzędowe, tworząc z nimi barwne związki [146]. W przypadku wykrywania używanego przeze mnie, jako substratu, diaminopodandu obserwowałam różowe zabarwienie.

Część syntetyczna – synteza azobenzokoron Badania wstępne

W wyniku reakcji przeprowadzonej w toluenie w temperaturze 40°C otrzymany został oczekiwany produkt – 13-członowa azobenzokorona. Stwierdziłam, że w wyniku tej reakcji, prowadzonej bez udziału promieniowania UV (poza światłem dziennym), powstaje więcej produktów, których nie identyfikowałam. W wyniku reakcji prowadzonej z udziałem promieniowania UV w reaktorze w przewodzie uzyskuje się azobenzokoronę w formie *cis*. Można to wytłumaczyć tym, że w świetle UV forma *cis* jest bardziej stabilna niż forma *trans*. W wyniku reakcji prowadzonej bez udziału promieniowania UV w przewodzie jest forma *trans*. Po wywołaniu płytki ninhydryną zaobserwowałam różową plamę w mieszaninie poreakcyjnej, co świadczy o niepełnej konwersji substratu.

W wyniku reakcji przeprowadzonej w toluenie w 111°C, czyli w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (w przypadku reakcji w reaktorze UV temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągała ok. 70°C), także otrzymany został oczekiwany produkt – 13-członowa azobenzokorona. Analizując płytki TLC zaobserwowałam mniej plam w mieszaninie poreakcyjnej niż w przypadku płytek dla reakcji prowadzonych w 40°C. Stosunek formy *cis* i *trans* jest taki sam, jak w reakcji prowadzonej w 40°C – więcej (jakościowo) formy *cis* zaobserwowałam dla reakcji prowadzonej w reaktorze UV. Po wywołaniu płytek ninhydryną nie zaobserwowałam różowej plamy dla mieszaniny reakcyjnej, świadczy o tym, znacznym przereagowaniu substratu. Można zatem stwierdzić, że w przypadku reakcji prowadzonej w toluenie temperatura, w jakiej prowadzona jest reakcja ma istotne znaczenie.

- Tlenek manganu(IV) w obecności sit molekularnych

Kolejną reakcję przeprowadziłam na podstawie badań Hirano i innych [103], którzy opisali wykorzystanie tlenku manganu(IV) w obecności sit molekularnych 4A jako czynnika utleniającego.

W przeprowadzonej przeze mnie reakcji 30 mg diaminopodandu, 0,87 g tlenku manganu(IV) oraz 0,5 g sit molekularnych 4A mieszałam przez 3 h w heksanie w ok. 70°C oraz, jednocześnie, przy zadanej temperaturze 40°C w warunkach naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym (temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągała ok. 70°C). Wstępne wyniki wykazały, że związek **13-Azo** powstaje z większą wydajnością w reakcji prowadzonej bez promieniowania UV. W przypadku obu reakcji (z i bez promieniowania UV) w mieszaninie reakcyjnej pozostała część substratu, a więc nie przereagował on w 100%. W porównaniu do reakcji prowadzonych bez obecności sit molekularnych wydajność reakcji, szacowana jakościowo na podstawie obrazu chromatograficznego TLC, jest niższa.

- Manganian(VII) potasu jako utleniacz

Kolejna prowadzona przeze mnie reakcja opracowana została na podstawie badań Nouredin i innych [106], którzy opisali utleniającą metodę syntezy azobenzenu, gdzie czynnikiem utleniającym był manganian(VII) potasu zaadsorbowany na powierzchni pięciowodnego siarczanu(VI) miedzi(II).

W przeprowadzonej przeze mnie reakcji 30 mg diaminopodandu i 0,1 g manganianu(VII) potasu mieszałam przez 48 h w dichlorometanie w temperaturze pokojowej. W mieszaninie poreakcyjnej znajdował się oczekiwany produkt, jednak obserwowałam również nieprzereagowany substrat.

- Utlenianie tlenkami metali

Ostatnią zastosowaną przeze mnie metodą była ta opublikowana przez zespół Karunakarana, który opisał syntezę azobenzenu, gdzie jako czynnik utleniający zostały wykorzystane tlenki metali (ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , CdO , Al_2O_3 , V_2O_5 lub Fe_2O_3) i strumień powietrza [107-112].

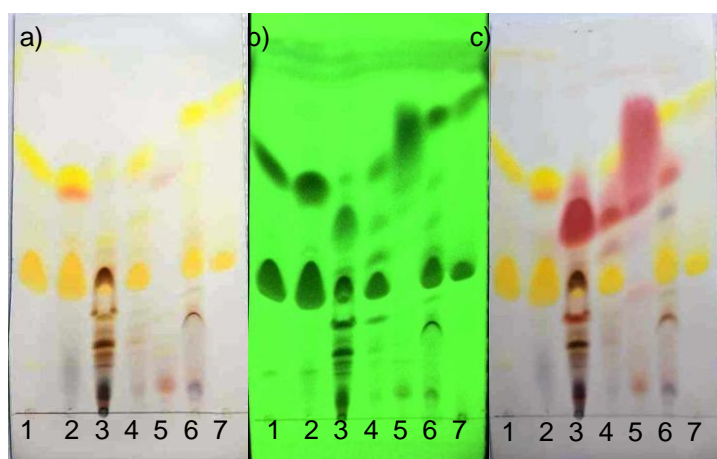
Reakcję tą prowadziłam w reaktorze z promieniowaniem UV, a jako tlenki metali użyłam tlenek cynku lub tlenek molibdenu. Reakcja prowadzona była w kolbie kwarcowej, a strumień powietrza doprowadzany był przez rurkę przy pomocy pompy powietrza. Strumień powietrza jednocześnie umożliwiał mieszanie roztworu. W reakcji mieszaninę 50 mg diaminopodandu i 1 g odpowiedniego tlenku naświetlałam przez 2 h w reaktorze ultrafioletowym. Analiza TLC mieszaniny poreakcyjnej wykazała, że znajduje się w niej duża ilość substratu, a 13-członowa azobenzokorona powstała z bardzo niewielką wydajnością. Reakcje te wykonywałam również bez wykorzystania jednego z czynników utleniających, tj. bez tlenku metalu, bez strumienia powietrza lub bez naświetlania światłem ultrafioletowym (reakcja prowadzona w ciemności). Uzyskane wyniki wykazały, że brak jednego z wyżej wymienionych czynników powoduje, że azobenzokorona nie powstaje w ogóle. Uznałam jednak, że dalsze badania nad tą syntezą nie będą wykonywane ze względu na niewielką wydajność reakcji opisaną w pozycjach literaturowych [107-112] oraz potwierdzoną przeze mnie dla związku makrocyclicznego, 13-członowej azobenzokorony, podczas wykonywanych przeze mnie pilotażowych syntez.

Do dalszych badań wybrałam najbardziej obiecującą metodę utleniania z wykorzystaniem tlenku manganu(IV) jako utleniacza. Prowadzone przeze mnie badania dotyczyły ustalenia optymalnych - dla powstawania z największą wydajnością 13-członowej azobenzokorony - warunków prowadzenia reakcji tj. doboru rozpuszczalnika, temperatury, czasu oraz ilości tlenku manganu.

5.2. Otrzymywanie 13-członowej azobenzokorony 13-Azo

Podczas wstępnych badań dotyczących utleniania diaminopodandu tlenkiem manganu(IV) najlepsze wyniki osiągnęłam prowadząc reakcję w toluenie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Postanowiłam sprawdzić, jaki będzie wynik reakcji prowadzonych w innych rozpuszczalnikach. W tym celu sprawdziłam: toluen, mieszaninę toluenu z kwasem octowym (10 μ l kwasu na 15 ml toluenu), propan-2-ol, dichlorometan, metanol oraz acetonityl. W reakcji użyłam 30 mg diaminopodandu oraz 500 mg tlenku manganu(IV) – 57-krotny molowy nadmiar tlenku. Wszystkie reakcje prowadziłam w temperaturach wrzenia rozpuszczalników przez 8h. Po tym czasie postęp reakcji sprawdzałam wykorzystując chromatografię cienkowarstwową TLC. Na rysunku 5.2. przedstawiłam chromatogramy TLC mieszanin poreakcyjnych dla wszystkich rozpuszczalników. Jako metodę detekcji użyłam światła ultrafioletowego, ponadto wizualizowałam chromatogramy stosując jako wywoływacz roztwór ninhydryny (różowa barwa plam dla związków zawierających grupy aminowe). Jako wzorzec zastosowałam wcześniej otrzymaną, metodą redukcyjną, 13-członową azobenzokoronę **13-Azo** (górną, żółtą plamę, odpowiada izomerowi *cis*, dolną, pomarańczową, izomerowi *trans*).

Część syntetyczna – synteza azobenzokoron
Otrzymywanie 13-członowej azobenzokorony 13-Azo

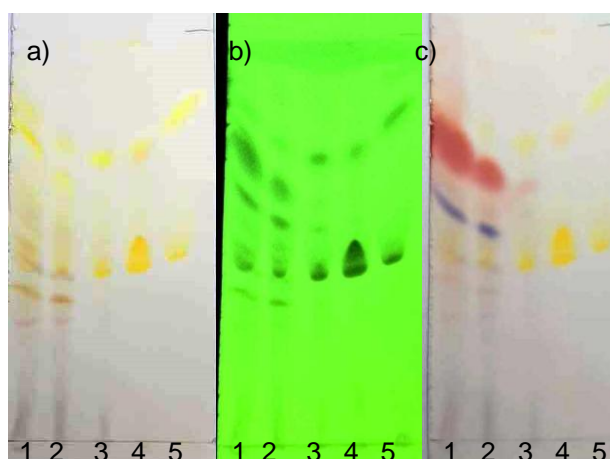


Rys. 5.2. Płytki TLC mieszanin poreakcyjnych dla reakcji utleniania diaminopodandu a) bezpośrednio po reakcji, b) bezpośrednio po reakcji, płytka w świetle UV, c) po spryskaniu płytki ninhydriną; faza ruchoma: chloroform : metanol 20:1; od lewej reakcja prowadzona w: 1) toluenie, 2) toluenie z kwasem octowym, 3) propan-2-olu, 4) dichlorometanie, 5) metanolu, 6) acetonitrylu. Plama z prawej (7) odpowiada wzorcowi: 13-członowej azobenzokoronie

Na podstawie chromatogramów na rysunku 5.2. można zauważyć, że **13-Azo** została otrzymana niemal we wszystkich rozpuszczalnikach, poza metanolem, o czym świadczy brak plam odpowiadających wzorcowi. W przypadku propan-2-olu otrzymane zostały również liczne inne produkty. Różowa plama, widoczna po wywołaniu płytki ninhydriną, świadczy o obecności substratu w mieszaninach poreakcyjnych w propan-2-olu, dichlorometanie, metanolu oraz acetonitrylu. Oznacza to, że w tych rozpuszczalnikach substrat nie uległ przereagowaniu w 100%. W przypadku mieszaniny toluenu z kwasem octowym w mieszaninie poreakcyjnej nie wykryłam substratu, jednak widoczna jest czerwona plama odpowiadająca innemu produktowi, którego nie identyfikowałam. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdziłam, że najlepszym rozpuszczalnikiem do otrzymywania azobenzokoron metodą utleniającą będzie toluen.

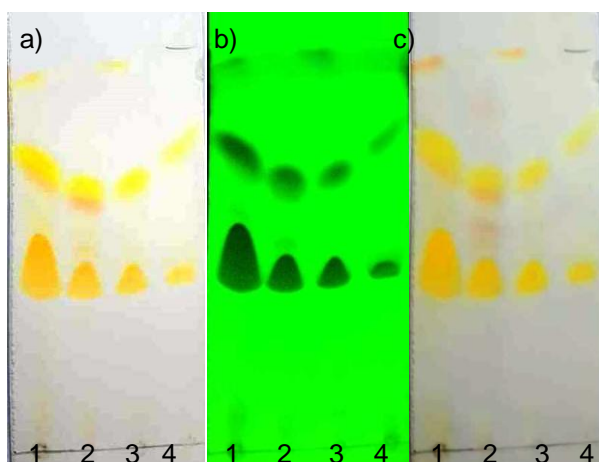
W kolejnym etapie sprawdziłam, jak na reakcję wpływa różna ilość tlenu manganu(IV). W tym celu przeprowadziłam reakcję używając 30 mg diaminopodandu oraz tlenek manganu w ilości 50 mg, 100 mg, 250 mg oraz 500 mg, co odpowiada 6-, 12-, 30- oraz 57-krotnemu nadmiarowi tlenu w stosunku do diaminopodandu. Reakcję prowadziłam w toluenie w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 8 h. Na rysunku 5.3. przedstawiłam chromatogramy TLC otrzymanych mieszanin poreakcyjnych. Można zauważyć, że jedynie w obecności 57-krotnego nadmiaru tlenu manganu(IV) **13-Azo** jest jedynym otrzymanym produktem. Brak różowej plamy na płycie po wywołaniu jej ninhydriną świadczy o braku obecności aminy w mieszaninie poreakcyjnej. W przypadku pozostałych reakcji plama od aminy jest widoczna. Dlatego do dalszych badań wybrałam 57-krotny nadmiar tlenu manganu(IV).

Część syntetyczna – synteza azobenzokoron
Otrzymywanie 13-członowej azobenzokorony 13-Azo



Rys. 5.3. Płytki TLC mieszanin poreakcyjnych dla reakcji utleniania diaminopodandu a) bezpośrednio po reakcji, b) bezpośrednio po reakcji pod lampą UV, c) po spryskaniu płytki ninhydryną; faza ruchoma: chloroform : metanol 20:1; od lewej reakcja prowadzona w obecności tlenku manganu(IV) o masie: 1) 50 mg, 2) 100 mg, 3) 250 mg, 4) 500 mg, plama z prawej (5) odpowiada wzorcowi: **13-Azo**

Sprawdziłam również wpływ temperatury na przebieg reakcji. W tym celu prowadziłam reakcje w temperaturze: 50°C, 80°C oraz 110°C. Na podstawie chromatogramów przedstawionych na rysunku 5.4. można zauważyć, że najlepszą temperaturą do prowadzenia tego typu reakcji jest 110°C, czyli temperatura wrzenia rozpuszczalnika. W przypadku pozostałych temperatur na płytce widoczne są też inne plamy, a dla 80°C na płytce, po wywołaniu jej ninhydryną, widoczna jest różowa plama, odpowiadająca aminie.



Rys. 5.4. Płytki TLC mieszanin poreakcyjnych dla reakcji utleniania diaminopodandu a) bezpośrednio po reakcji, b) bezpośrednio po reakcji pod lampą UV, c) po spryskaniu płytki ninhydryną; faza ruchoma: chloroform : metanol 20:1; od lewej reakcja prowadzona w temperaturze: 1) 50°C, 2) 80°C, 3) 110°C plama z prawej (4) odpowiada wzorcowi: **13-Azo**

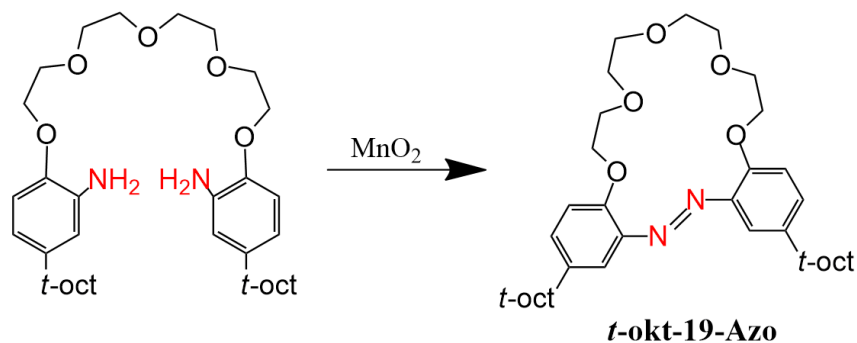
Sprawdziłam również wpływ światła UV na przebieg utleniania diaminopodandu. 100 mg diaminopodandu mieszałam z 500 mg tlenku manganu(IV) w 50 ml toluenu. Reakcję prowadziłam w reaktorze UV, przy zadanej temperaturze ok. 40°C (temperatura mieszaniny reakcyjnej osiągała ~70°C). Stwierdziłam, że światło UV nie wpływa znacząco na przebieg reakcji. Jediną zaobserwowaną różnicą jest większy udział formy *cis* w mieszaninie poreakcyjnej. Spowodowane to jest tym, że forma *cis* jest bardziej stabilna w świetle UV.

Część syntetyczna – synteza azobenzokoron
Otrzymywanie 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami tert-oktylowymi

W ostatnim etapie sprawdziłam, jak na przebieg reakcji wpływa czas jej prowadzenia. W tym celu przeprowadziłam reakcję, w której mieszałam 102 mg diaminopodandu oraz 500 mg tlenku manganu(IV) w 50 ml toluenu. Reakcję prowadziłam w 110°C przez 8 h. Przebieg reakcji sprawdzałam, pobierając co godzinę próbkę i wykonując płytki TLC. Stwierdziłam, że diamina przereagowała w 100% po upływie 8h. Mieszaninę poreakcyjną przesączałam, a osad przemyłam toluenem, dichlorometanem oraz acetonem do uzyskania bezbarwnego przesącza. Otrzymałam 26 mg 13-członowej azobenzokorony, **13-Azo**, z wydajnością 26%.

5.3. Otrzymywanie 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami tert-oktylowymi

Zoptymalizowaną utleniającą metodę otrzymywania azobenzokoron postanowiłam wypróbować do otrzymania nowego, nieopisanego w literaturze związku: 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami *tert*-oktylowymi – **t-okt-19-Azo**. Schemat reakcji przedstawiłam na rysunku 5.5.



Rys. 5.5. Nowa, utleniająca metoda otrzymywania 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami *tert*-oktylowymi – **t-okt-19-Azo**

200 mg diaminopodandu, 1,7 g tlenku manganu(IV) w 50 ml toluenu ogrzewałam przez 8 h w temperaturze 110°C. Po wystudzeniu, mieszaninę poreakcyjną przesączałam, a osad przemyłam toluenem, dichlorometanem oraz acetonem do uzyskania bezbarwnego przesącza. Przesącz odparowałam i otrzymałam osad o masie 66,3 mg. W mieszaninie poreakcyjnej, poza oczekiwanym związkiem **t-okt-19-Azo** znajdowało się kilka innych produktów, dlatego rozdzieliłam produkty za pomocą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej. W tym celu otrzymany po reakcji osad rozpuściłam w niewielkiej ilości dichlorometanu i naniosłam na płyty z żelem krzemionkowym. Chromatogram rozwinęłam w układzie chloroform:metanol 20:1. Otrzymałam 9,12 mg (wydajność 4,5%) izomeru *trans* **t-okt-19-Azo** oraz 1,61 mg (wydajność 0,8%) izomeru *cis* **t-okt-19-Azo**.

Reakcję przeprowadziłam również w większej objętości toluenu (200 ml toluenu, 30 mg diaminopodandu, 250 mg tlenku manganu(IV)), aby sprawdzić, czy większe rozcieńczenie wpłynie na przebieg reakcji. W mieszaninie poreakcyjnej znajdowała się taka sama liczba produktów, jak w przypadku mniejszej objętości rozpuszczalnika.

Część syntetyczna – synteza azobenzokoron
Otrzymywanie 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami tert-oktylowymi

Sprawdziłam, jak na wydajność reakcji wpłynie użycie benzenu, zamiast toluenu, tak jak zostało opisane przez Wheelera [102]. W tym celu 93,14 mg diaminopodandu z dwoma podstawnikami *tert*-oktylowymi wymieszałam z 1 g tlenkiem manganu(IV). Reakcję prowadziłam w 200 ml benzenu w 80°C przez 8h. Skład mieszaniny poreakcyjnej sprawdziłam za pomocą chromatografii TLC. W przeciwieństwie do reakcji wyżej opisanej, w mieszaninie poreakcyjnej znajdował się tylko oczekiwany produkt. Otrzymałam 9,25 mg oleistego związku **t-*okt*-19-Azo**, z wydajnością 10%.

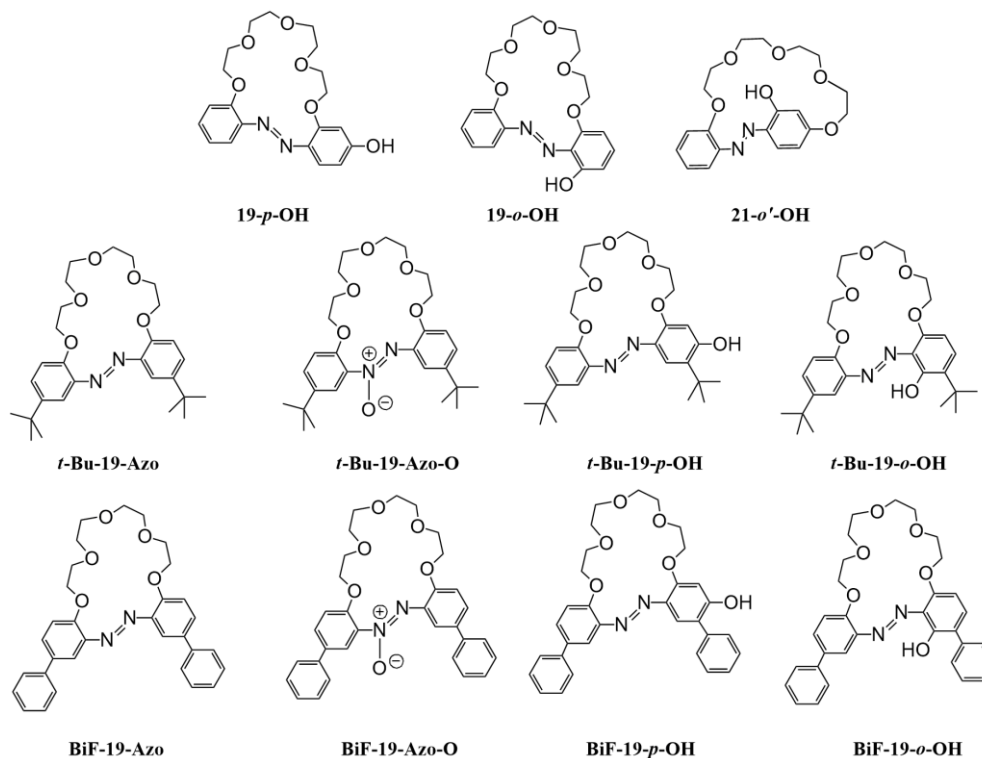
TLC (żel krzemionkowy): $R_f = 0,47$ (*trans*), 0,63 (*cis*) (chloroform:metanol, 10:1).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): izomer *trans*: 0,76 (9H, s); 1,39 (6H, s); 1,76 (2H, s); 3,43-3,45 (2H, m); 3,59-3,62 (2H, m); 3,69-3,74 (4H, m); 3,85-3,90 (4H, m); 3,96 (2H, t, $J = 5\text{ Hz}$); 4,33 (2H, t, $J = 5\text{ Hz}$); 6,76 (1H, d, $J = 8,8\text{ Hz}$); 6,85 (1H, d, $J = 2\text{ Hz}$); 6,99 (1H, d, $J = 8,8\text{ Hz}$); 7,10 (1H, dd, $J_1 = 8,3\text{ Hz}$, $J_2 = 2,4\text{ Hz}$); 7,38 (1H, dd, $J_1 = 8,8\text{ Hz}$, $J_2 = 2,4\text{ Hz}$); 7,44 (1H, d, $J = 2,4\text{ Hz}$)

FTIR (film, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2949, 2867, 1603, 11497, 1464, 1394, 1284, 1252, 1126, 1039, 922, 888, 809, 653, 539$.

6. WNIOSKI

Moje badania skupiły się na scharakteryzowaniu związków makrocyklicznych: azobenzokoron oraz ich pochodnych: hydroksyazobenzokoron, ze szczególnym uwzględnieniem 19-członowych hydroksyazobenzokoron (rys 6.1). Opisałam również zastosowanie związków makrocyklicznych jako chromojonoforów w czujnikach optycznych.



Rys. 6.1. Badane przeze mnie 19-członowe związki makrocykliczne: hydroksyazobenzokorony, azobenzokorony oraz azoksybenzokorony

Na podstawie przeprowadzonych badań mogę stwierdzić, że:

- Rodzaj rozpuszczalnika ma wpływ na równowagę tautomeryczną *para*-hydroksyazobenzokoron: **19-p-OH**, **t-Bu-19-p-OH** oraz **BiF-19-p-OH**. W acetonitrylu, mieszaninie acetonitrylu z wodą 9:1, dichlorometanie oraz metanolu związki te występują głównie w formie chinono-hydrazonej. W DMSO oraz mieszaninie DMSO z wodą w stosunku 9:1 dominującą formą jest forma azofenolowa. Stosunek obu form zmienia się wraz ze zmianą stężenia roztworów tych związków. Dla większości związków im wyższe stężenie tym większy udział formy azofenolowej. W przypadku badanych *orto*-hydroksyazobenzokoron **19-o-OH**, **t-Bu-19-o-OH** oraz **BiF-19-o-OH**, stwierdziłam, że związki te istnieją w formie azofenolowej niezależnie od stężenia i rodzaju rozpuszczalnika.
- Na równowagę tautomeryczną *p*-hydroksyazobenzokoron wpływa również pH środowiska. Analiza zarejestrowanych widm absorpcyjnych UV-Vis oraz widm ^1H NMR pozwoliła stwierdzić, że w obecności kwasu związki te występują w protonowanej formie azofenolowej, zaś w obecności wodorotlenku w zdeprotonowanej formie azofenolowej.

- Badane hydroksyazobenzokorony mają zdolność kompleksowania jonów metali w acetonitrylu. Podczas analizy widm absorpcyjnych UV-Vis zarejestrowanych podczas miareczkowania spektrofotometrycznego badanych *para*-hydroksyazobenzokoron solami metali I i II grupy układu okresowego stwierdziłam, że związki te tworzą z kationami metali kompleksy o stechiometrii 1:1 w formie azofenolowej, a maksimum absorpcji przesunęło się hipsochromowo. Wyjątkiem są jony litu i magnezu dla związku **19-*p*-OH** oraz jony magnezu dla związków ***t*-Bu-19-*p*-OH** oraz **BiF-19-*p*-OH**. Zaobserwowałam dla nich tworzenie kompleksu w formie chinono-hydrazonowej, przy czym podczas miareczkowania solą magnezu można zaobserwować na widmie batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji.
- Miareczkowanie roztworu związku **19-*p*-OH** solami metali I i II grupy układu okresowego w obecności 130-krotnego nadmiaru trietyloaminy powodowało batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji tworzącego się kompleksu. Stwierdziłam jednak, że charakterystyka spektralna układu zmienia się w rzeczywistym czasie prowadzenia eksperymentu, a więc po pewnym czasie układ wraca do postaci nieskompleksowanej, dlatego wyznaczone stałe trwałości należy traktować jako szacunkowe.
- Badane *orto*-hydroksyazobenzokorony: **19-*o*-OH**, ***t*-Bu-19-*o*-OH** oraz **BiF-19-*o*-OH**, w acetonitrylu istnieją jedynie w formie azofenolowej. W acetonitrylu obserwowałam zmiany w widmach absorpcyjnych dla wszystkich badanych chloranów(VII) metali, charakteryzujące się pojawieniem się pasma przy 450 nm, odpowiadającego tworzącemu się kompleksowi oraz przesunięciem hipsochromowym pasma absorpcyjnego dla nieskompleksowanej korony przy ok. 350 nm. Związki te tworzą z jonami metali kompleksy o stechiometrii 1:1.
- W obecności trietyloaminy dla związku **19-*o*-OH** można zaobserwować większe zmiany niż w acetonitrylu, tj. większe batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji dla wapnia, strontu i baru, co potwierdza zmiana barwy roztworu z żółtej na fioletową. Wiąże się to prawdopodobnie z częściową jonizacją cząsteczki w zasadowych warunkach. Wszystkie układy, w których była stosowana trietyloamina jako zasada, okazały się mniej lub bardziej niestabilne w trakcie pomiaru.
- Miareczkowanie związku **19-*o*-OH** chloranami(VII) metali w obecności 3-krotnego nadmiaru wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego powoduje zmiany jedynie w widmach dla soli metali II grupy, oprócz magnezu.
- W przypadku związku **21-*o*'-OH** spośród badanych soli metali jedynie w obecności soli metali II grupy można zaobserwować zmiany w widmach absorpcyjnych. Najciekawszą i najbardziej selektywną odpowiedź zaobserwowałam w obecności jonów magnezu, związaną także ze zmianą barwy z żółtej na pomarańczową.
- Podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworu związku **21-*o*'-OH** solami metali I grupy układu okresowego w acetonitrylu w obecności 130-krotnego nadmiaru Et₃N nie obserwowałam żadnych zmian spektralnych. W przypadku soli magnezu zaobserwowałam nieznaczne batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. Podczas miareczkowania solami wapnia, strontu i baru zaobserwowałam hipsochromowe przesunięcie maksimum absorpcji oraz



pojawienie się nowego pasma (ok. 480 nm). Zmiany spektralne nie są jednak trwałe w czasie rzeczywistym prowadzenia eksperymentu.

- Podczas miareczkowania roztworu związku **21-o'-OH** solami metali I i II grupy układu okresowego w obecności silniejszej zasady, tj. wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego obserwowałam niewielkie zmiany w widmie absorpcyjnym. Można zaobserwować nieznaczne przesunięcie batochromowe maksimum absorpcji oraz pojawienie się nowego pasma (ok. 500 nm). Jedynie miareczkowanie roztworu związku **21-o'-OH** chloranem(VII) magnezu powoduje bardziej znaczące zmiany w widmie absorpcyjnym. Można zauważyć pojawienie się silnego pasma przy ok. 500 nm co widoczne jest jako zmiana barwy roztworu z żółtej na ciemnożółtą. A więc związek **21-o'-OH** daje selektywną odpowiedź na jony magnezu (w porównaniu z pozostałymi badanymi berylowcami) w acetonitrylu oraz w acetonitrylu w obecności wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego.
- Podczas miareczkowania roztworów azobenzokoron: **t-Bu-19-Azo** i **BiF-19-Azo** oraz azoksybenzokoron: **t-Bu-19-Azo-O** i **BiF-19-Azo-O** solami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu obserwowałam niewielkie zmiany na widmach absorpcyjnych.
- W tabeli 6.1. przedstawiłam, podsumowując, wyznaczone stałe trwałości kompleksów badanych związków z jonami metali I i II grupy.

Tabela 6.1. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) badanych hydroksyazobenzokoron z jonami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu

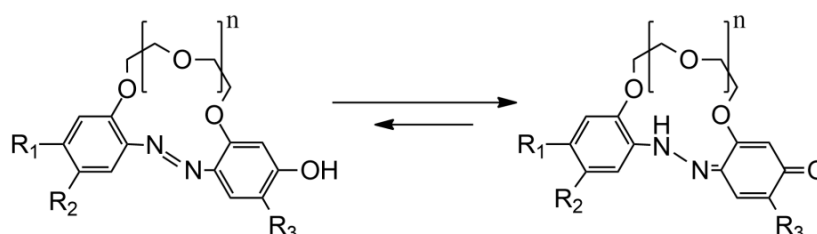
Związek	Chloran(VII) metalu						
	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba
19-p-OH	2,3±0,4	4,0±0,1	3,6±0,1	2,4±0,2	6,1±0,2	5,4±0,1	5,7±0,1
19-o-OH	≤2	3,51±0,05	≤3	≤1	5,5±0,5	5,4±0,1	6,27±0,08
21-o'-OH	-	-	-	3,6±0,3	2,7±0,1	2,1±0,1	≤2
t-Bu-19-p-OH	-	3,51±0,39	3,36±0,62	2,63±0,36	6,38±0,29	6,42±0,16	6,03±0,09
t-Bu-19-o-OH	-	3,45±0,02	3,12±0,15	-	7,26±0,13	5,15±0,57	4,82±0,59
BiF-19-p-OH	~2	3,35±0,04	3,22±0,13	2,40±0,20	6,60±0,75	7,25±0,28	6,03±0,27
BiF-19-o-OH	-	3,40±0,04	-	-	6,30±0,25	6,34±0,35	6,08±0,01

-zbyt małe zmiany w widmie absorpcyjnym, aby było możliwe wyznaczenie stałej trwałości kompleksu

- Wykazałam, że protonowane formy 19- oraz 21-członowych hydroksyazobenzokoron charakteryzują się fluorescencją. Miareczkowanie spektrofluorymetryczne roztworów *para*-hydroksyazobenzokoron: **19-p-OH**, **t-Bu-19-p-OH**, **BiF-19-p-OH** oraz związków **19-o-OH** i **21-o'-OH** kwasem *para*-toluenosulfonowym powoduje wzrost intensywności fluorescencji. Miareczkowanie tych związków roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego w acetonitrylu powoduje wygaszanie fluorescencji, aż do uzyskania równego stosunku molowego korony do zasady. Wzrost stężenia zasady powoduje hipsochromowe przesunięcie maksimum fluorescencji, a następnie obserwuje się wzrost fluorescencji.
- Azobenzokorony istnieją jako izomery *cis* oraz *trans*. Zaobserwowałam, że dla badanych azobenzokoron **t-Bu-19-Azo** oraz **BiF-19-Azo** w acetonitrylu dominującym izomerem jest izomer *cis*. Jednak w obecności jonów metali na skutek ich kompleksowania zwiększa się udział izomeru

trans. Jest to wynik zgodny z założeniami. Takie badania wcześniej były wykonywane z wykorzystaniem azobenzokoron o mniejszym makropierścieniu [37].

- *Para*-hydroksyazobenzokorony istnieją w formie chinono-hydrazonewej, wykazującej fluorescencję. Analizując zarejestrowane widma emisyjne badanych związków podczas miareczkowania ich roztworów solami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu stwierdziłam, że jony tych metali powodują wygaszanie fluorescencji (poza chloranem(VII) magnezu, w obecności którego nie obserwowałam istotnych zmian w widmach emisyjnych).



13-<i>p</i>-OH	$n = 1, R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H$
16-<i>p</i>-OH	$n = 2, R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H$
19-<i>p</i>-OH	$n = 3, R_1 = H, R_2 = H, R_3 = H$
<i>t</i>-Bu-13-<i>p</i>-OH	$n = 1, R_1 = H, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = t\text{-Bu}$
<i>t</i>-Bu-16-<i>p</i>-OH	$n = 2, R_1 = H, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = t\text{-Bu}$
<i>t</i>-Bu-19-<i>p</i>-OH	$n = 3, R_1 = H, R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = t\text{-Bu}$
BiF-13-<i>p</i>-OH	$n = 1, R_1 = H, R_2 = C_6H_5, R_3 = C_6H_5$
BiF-16-<i>p</i>-OH	$n = 2, R_1 = H, R_2 = C_6H_5, R_3 = C_6H_5$
BiF-19-<i>p</i>-OH	$n = 3, R_1 = H, R_2 = C_6H_5, R_3 = C_6H_5$
NO₂-C₆-13-<i>p</i>-OH	$n = 1, R_1 = NO_2, R_2 = H, R_3 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
NO₂-C₆-16-<i>p</i>-OH	$n = 2, R_1 = NO_2, R_2 = H, R_3 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$
NO₂-C₆-19-<i>p</i>-OH	$n = 3, R_1 = NO_2, R_2 = H, R_3 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

Rys. 6.2. *Para*-hydroksyazobenzokorony, dla których wyznaczyłam wartości wydajności kwantowej oraz momentów dipolowych

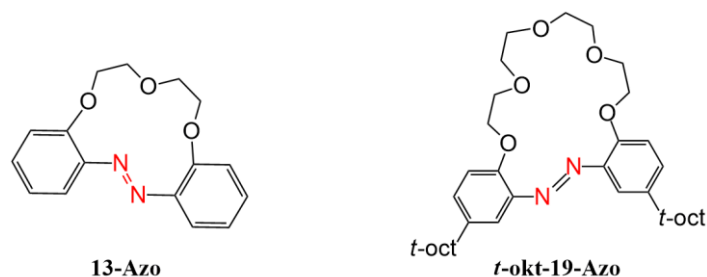
- Dla hydroksyazobenzokoron przedstawionych na rysunku 6.2. wyznaczyłam wartości wydajności kwantowych przedstawione w tabeli 6.2. Stwierdziłam, że im mniejszy makropierścień tym wyższa wartość wydajności kwantowej. Wykazałam również wpływ podstawników w pierścieniu benzenowym na wartość wydajności kwantowej. Związki zawierające podstawnik fenylowy wykazują najwyższą wartość wydajności kwantowej, co jest spowodowane bardziej płaską strukturą cząsteczki. Związki zawierające grupę nitrową oraz resztę *n*-heksylową charakteryzują się najniższą wydajnością kwantową, co spowodowane jest m.in. obecnością podstawnika elektronoakceptorowego, jakim jest grupa nitrowa. Dla związków tych obserwuje się także najmniejsze przesunięcie Stokesa, co odróżnia je od innych związków fluoroforowych jak np. fluoresceina. Związki te mogą więc znaleźć zastosowanie w obrazowaniu medycznym.
- Dla badanych *para*-hydroksyazobenzokoron (rys. 6.2.) wyznaczyłam wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym oraz wzbudzonym (tabela 6.2.). Wykazałam, że polarność tych związków zależy nie tylko od obecności podstawników w pierścieniach benzenowych, ale również od wielkości makropierścienia.

Tabela 6.2. Wyznaczone wartości wydajności kwantowej oraz momentów dipolowych w stanie podstawowym oraz wzbudzonym dla badanych *para*-hydroksyazobenzokoron (rys. 6.2.)

Związek	Φ	μ_g [D]	μ_e [D]
13-<i>p</i>-OH	0,158	8,777282	9,583766
16-<i>p</i>-OH	0,138	11,09308	12,07912
19-<i>p</i>-OH	0,128	14,90898	16,17347
<i>t</i>-Bu-13-<i>p</i>-OH	0,151	9,073923	8,432456
<i>t</i>-Bu-16-<i>p</i>-OH	0,147	9,032568	8,520222
<i>t</i>-Bu-19-<i>p</i>-OH	0,146	7,513275	3,748086
Bif-13-<i>p</i>-OH	0,195	10,5335	10,81205
Bif-16-<i>p</i>-OH	0,186	12,40957	12,72387
Bif-19-<i>p</i>-OH	0,183	2,800573	1,776847
NO₂-C₆-13-<i>p</i>-OH	0,146	7,118161	7,642841
NO₂-C₆-16-<i>p</i>-OH	0,128	8,819575	10,15249
NO₂-C₆-19-<i>p</i>-OH	0,122	8,314595	10,01181

- Pilotażowo zastosowałam związek **BiF-19-*p*-OH** jako chromojonofor w warstwach receptorowych czujników optycznych. Sprawdzałam pod tym kątem również związki **19-*p*-OH** oraz ***t*-Bu-19-*p*-OH**, jednak przygotowane przeze mnie optody, na bazie trioctanu celulozy, polichlorku winylu oraz materiały wykonane z płytek do TLC z żelem krzemionkowym, tlenkiem glinu czy celulozą oraz z wykorzystaniem sączków z włókna szklanego nie wykazywały zmiany barwy w obecności jonów metali. Badania tego typu były przeprowadzone po raz pierwszy dla tej grupy związków i mają znaczenie dla przyszłych aktualnych prac prowadzonych w zespole.
- Otrzymałam optody na bazie porowatego szkła modyfikowanego polistyrenem ze związkiem **BiF-19-*p*-OH**. Optody te wykazują zmianę barwy w obecności kwasu oraz jonów ołowiu(II) i glinu. Wykazałam, że zwłaszcza wyniki otrzymane w obecności jonów glinu mogą być obiecujące w badaniu próbek biologicznych oraz środowiskowych, ze względu na to, że nadmierna ilość glinu w organizmie może powodować choroby neurologiczne, takie jak, np. choroba Alzheimerera.
- Wykazałam, że zmiany barwy optody w obecności jonów glinu spowodowane są obecnością jonów glinu a nie pH roztworu. Zmianę barwy optod można zaobserwować niezależnie od pH roztworów soli glinu. Wyzaczyłam granicę wykrywalności (LOD) jonów glinu dla pH 3 oraz 4. Dla roztworów o pH 3 LOD wynosi $4,85 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, a dla pH 4 LOD jest równe $1,54 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³.
- Otrzymałam również optody na bazie trioctanu celulozy ze związkiem **BiF-19-*p*-OH**. Optody te zmieniają barwę w obecności kwasu oraz jonów ołowiu(II) i glinu. Zmianę barwy można zaobserwować dopiero po odparowaniu z powierzchni optody roztworu. Z tego powodu membrany te można traktować jako materiały czujnikowe jednorazowego użytku. Zmiana ich właściwości mechanicznych po odparowaniu roztworu powoduje, że analiza kolorymetryczna jest znacznie utrudniona, a otrzymane wyniki należy traktować jako wyniki jakościowe.

W części syntetycznej opisałam nową metodę otrzymywania azobenzokoron. Metodę tą opracowałam stosując jako substancję wzorcową prostą 13-członową azobenzokoronę, **13-Azo** (rys. 6.3).



Rys. 6.3. Azobenzokorony otrzymane nową, utleniającą metodą syntezy

Stwierdziłam, że związek ten może być otrzymany na drodze utleniania odpowiedniego diaminopodandu. Jako czynniki utleniające wykorzystałam tlenek manganu(IV), tlenek manganu w obecności sit molekularnych 4A, manganian(VII) potasu oraz tlenki metali ze strumieniem powietrza. Wszystkie reakcje prowadzone były również w reaktorze ultrafioletowym (poza ostatnią reakcją, prowadzoną jedynie w reaktorze UV). Ze wstępnych badań wynika, że najlepszym utleniaczem jest tlenek manganu(IV) a obecność światła UV wpływa jedynie na zwiększenie ilości izomeru *cis* w stosunku do izomeru *trans*.

W przypadku reakcji z tlenkiem manganu(IV) jako utleniaczem sprawdziłam wpływ rozpuszczalnika, temperatury oraz ilości tlenku manganu(IV) na wydajność reakcji. Najlepszą wydajność (szacunek jakościowy na podstawie analizy chromatogramów TLC) otrzymałam w reakcji prowadzonej w toluenie, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (111°C) z 57-krotnym nadmiarem tlenku manganu(IV). Wydajność reakcji wyniosła 26%.

Metodę tą wykorzystałam do otrzymania nieopisanego w literaturze 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami *tert*-oktylowymi: **t-okt-19-Azo** (rys. 6.3). Otrzymałam izomer *trans* **t-okt-19-Azo** z wydajnością 4,5% oraz izomer *cis* **t-okt-19-Azo** z wydajnością 0,8%. W wyniku tej reakcji otrzymane zostały również inne produkty, które na tym etapie badań nie były identyfikowane. Przeprowadziłam reakcję otrzymywania **t-okt-19-Azo** w innym rozpuszczalniku: benzenie zamiast toluenu. Efektem było otrzymanie związku **t-okt-19-Azo** z wydajnością 10%.

7. PODSUMOWANIE

W ramach pracy doktorskiej zrealizowałam wszystkie postawione cele, opisane w punkcie 3 -„cel badań”. Wyniki opisane w niniejszej pracy zostały, w większości, opublikowane w uznanych czasopismach o międzynarodowym zasięgu. Publikacje, których jestem współautorem wymieniłam w kolejnym rozdziale.

Zbadałam właściwości kompleksujące wszystkich opisanych hydroksyazobenzokoron oraz ich równowagę tautomeryczną. Wyzaczyłam również wydajność kwantową dla szeregu hydroksyazobenzokoron otrzymanych w zespole Luboch [27,46,47,56,62]. Te wartości nie były wcześniej wyznaczone w zespole. Wykazałam zależność pomiędzy strukturą a wartością wydajności kwantowej. Wyznaczenie tej wartości może być ważne w kontekście przydatności hydroksyazobenzokoron do obrazowania medycznego. Jednak takie zastosowanie tych związków z pewnością wymaga dalszych, ukierunkowanych na ten cel badań.

Innym, istotnym parametrem wyznaczonym przeze mnie są wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym oraz wzbudzonym dla hydroksyazobenzokoron. Te wartości do tej pory nie były wyznaczone dla tego typu związków.

Opracowałam również nową, utleniającą metodę otrzymywania azobenzokoron. Utleniająca metoda została opisana w literaturze tylko raz, w roku 1983 przez japońskich naukowców [31], dla analogów badanych przeze mnie azobenzokoron. Wydajności reakcji opracowanej przeze mnie wynoszą powyżej 10%, a więc wartości wyższe niż te uzyskane przez japońskich naukowców. Nie mniej jednak droga utleniająca w porównaniu z redukcyjną makrocyclizacją wydaje się na tym etapie badań zdecydowanie mniej korzystna.

Jednym z największych wyzwań było otrzymanie warstw receptorowych czujników optycznych z wykorzystaniem badanych przeze mnie hydroksyazobenzokoron jako chromojonoforów. Związki tego typu są badane w naszym zespole od roku 2002, kiedy to zostały zsyntezowane po raz pierwszy [25]. Odkąd rozpoczęłam badania nad hydroksyazobenzokoronami postawiłam sobie za cel zastosowanie tych związków do konstrukcji czujników chemicznych. Sprawdzałam pod tym kątem opisane w tej pracy *para*-hydroksyazobenzokorony oraz inne, wcześniej otrzymane w zespole związki. Przygotowałam różnego rodzaju optody, których skład został opracowany m.in. w naszym zespole: optody na bazie trioctanu celulozy, polichloroku winylu, skrobi oraz zwykłych „testów paskowych”, czyli płytki do TLC z żelom krzemionkowym, tlenkiem glinu czy celulozą oraz sączi z włókna szklanego nasączone roztworem badanych związków. Ze względu na hydrofilowy charakter hydroksyazobenzokoron żaden z wykonanych czujników nie zmieniał barwy w obecności jonów metali. Dopiero zastosowanie związku **BiF-19-*p*-OH** jako chromojonoforu w optodzie na bazie porowatego szkła modyfikowanego polistyrenem okazało się sukcesem. Ważne może być udane zastosowanie tego typu czujników optycznych do wykrywania jonów glinu. Może to mieć szczególne znaczenie do badania próbek środowiskowych i biologicznych.

DOKUMENTACJA WŁASNYCH PRAC BADAWCZYCH

Poniżej przedstawiłam wykaz prac zrealizowanych w trakcie Studium Doktoranckiego.

Publikacje:

Tematyka wszystkich wymienionych niżej publikacji jest ściśle związana z realizowaną pracą doktorską.

- 1) Wagner-Wysiecka E., Szulc P., Luboch E., Chojnacki J., Szwarz-Karabyka K., Łukasik N., Murawski M., Kosno M., *Photochemical rearrangement of a 19-membered azoxybenzocrown: products and their properties*, ChemPlusChem, 85, 2020, 2067-2083. <https://doi.org/10.1002/cplu.202000474>. (IF₂₀₂₀ 2,863; 100 pkt wg listy ministerialnej).
- 2) Wagner-Wysiecka E., Szulc P., Luboch E., Chojnacki J., Sowiński P., Szwarz-Karabyka K., *Products of photo- and thermochemical rearrangement of 19-membered di-tert-butyl-azoxybenzocrown*, Molecules, 27, 2022, 1835-1863. <https://doi.org/10.3390/molecules27061835>. (IF₂₀₂₂ 4,927; 140 pkt wg listy ministerialnej).
- 3) Wagner-Wysiecka E., Szulc P., Luboch E., Chojnacki J., Laskowska D., Miklaszewska P., Sowiński P., *Do phenyl substituents affect the properties of azobenzocrown derivatives?*, ChemPlusChem, 88, 2023, e202300175. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300175>. (IF₂₀₂₃ 3,4; 100 pkt wg listy ministerialnej).
- 4) Szulc P., Luboch E., Okuniewski A., Wagner-Wysiecka E., *Fluorescence of p-hydroxyazobenzocrowns - tautomeric equilibrium*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc, 308, 2024, e123721. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.123721>. (IF₂₀₂₃ 4,831; 140 pkt wg listy ministerialnej).

Konferencje:

- 1) Szulc P., Luboch E., Wagner-Wysiecka E., *Właściwości fluorescencyjne hydroksyazobenzokoron*, 62. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6.09.2019 r., prezentacja w formie posteru
- 2) Szulc P., Luboch E., Wagner-Wysiecka E., *Nowe hydroksyazobenzokorony – struktura a właściwości*, 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-17.09.2021 r., prezentacja ustna
- 3) Luboch E., Murawski M., Szulc P., Wagner-Wysiecka E., Łukasik N., Kosno M., Chojnacki J., *Fotochemiczne przegrupowanie o,o'-azoksybenzo-19-korony-6*, 62. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6.09.2019 r., prezentacja w formie posteru
- 4) Miklaszewska P., Żelechowska P., Szulc P., Luboch E., Wagner-Wysiecka E., *Produkty foto- oraz termochemicznych przegrupowań 19-członowych azoksybenzokoron z podstawnikami tert-oktylowymi oraz ich właściwości chromojonoforowe*, 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 18-22.09.2023 r., prezentacja w formie posteru

Działalność uczelniana:

- 1) Bałtycki Festiwal Nauki 2019 - przygotowanie i uczestnictwo w imprezach: "Magiczny świat barw i luminescencji", "Nie taka chemia straszna, jak ją malują - warsztaty dla młodych chemików"
- 2) Współautorstwo grantu URANIUM SUPPORTING COOPERATION WITH HIGH SCHOOLS pt. „Chemia bez granic – warsztaty fizyko-chemiczne dla uczniów szkół średnich”. Nr grantu 14/2022/IDUB/III.3/Ur. W ramach grantu opracowałam materiały dydaktyczne oraz prowadziłam zajęcia laboratoryjne z uczniami szkoły średniej.
- 3) Udział w Dniach Otwartych PG 19.03.2021r., przygotowanie materiałów i prezentacja on-line pt. „Prezentacja Katedry Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych” - autorzy: Szulc P., Galiński B., Zuzanna Z., Mariusz W.
- 4) Udział w Dniach Otwartych PG 22.03.2022r., przygotowanie materiałów i prezentacja on-line pt. „Od związków chemicznych do materiałów optycznych i ich zastosowań” - autorzy: Szulc P., Galiński B.

Wnioski grantowe:

- 1) Złożenie wniosku o grant w konkursie PRELUDIUM 20, tytuł projektu: *Utleniająca makrocyklizacja diaminopodandów - metoda otrzymywania azo(ksy)benzokoron i charakterystyka produktów reakcji*, wniosek nie uzyskał finansowania

Aktywność inna

- 1) 26. Międzynarodowe Targi Bursztynu, Biżuterii i Kamieni Jubilerskich Amberif 2019 – wolontariat, udział jako członek komitetu organizacyjnego Seminarium Naukowego o Bursztynie "Bursztyn bałtycki (sukcynit) - intrygująca żywica"
- 2) 20. Międzynarodowe Targi Bursztynu i Biżuterii Ambermart 2019 - Laboratorium Bursztynu - udział w pracach Laboratorium Bursztynu, przy ocenie jakości wyrobów jubilerskich i surowca.
- 3) 27. Międzynarodowe Targi Bursztynu, Biżuterii i Kamieni Jubilerskich Amberif 2020 – Laboratorium Bursztynu - udział w pracach Laboratorium Bursztynu, przy ocenie jakości wyrobów jubilerskich i surowca.
- 4) Amberif Autumn 2022 – Laboratorium Bursztynu - udział w pracach Laboratorium Bursztynu przy ocenie jakości wyrobów jubilerskich i surowca.
- 5) Nadzór i koordynacja nad pracami wydawniczymi albumu „*Bursztyn bałtycki. Natura. Historia. Kultura.*” MSB, Gdańsk, 2023. Współautorka rozdziału: “*Bursztyn , bursztyn bałtycki (sukcynit) – wybrane właściwości i klasyfikacja*”, Wagner-Wysiecka E., Siudak M., Szulc P.
- 6) Współautorka dwóch artykułów w magazynie jubilerskim Japan Precious wydanych w 2023 roku: Wagner-Wysiecka E., Siudak M., Szulc P., *Reliable scientific expert opinion is valuable information – it is about the activities of the International Amber Association’s Amber Laboratory oraz Exhibiton of the winner of the IAA awards in the 2022*

BIBLIOGRAFIA

- [1] Steed J.W., Atwood J.L., *Supramolecular Chemistry, Third edition*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2022.
- [2] Steed J.W., Turner D.R., Wallance K.J., *Core concepts in supramolecular chemistry and nanotechnology*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2007.
- [3] Schroeder G., Łęska B., *Chemia supramolekularna*, Wiad. Chem., 1997, 227-249.
- [4] Lehn J.M., *Supramolecular chemistry: where from? Where to?*, Chem. Soc. Rev., 46, 2017, 2378–2379.
- [5] Kyba E.P., Helgeson R.C., Madan K., Gokel G.W., Tarnowski T.L., Moore S.S., Cram D.J., *Host-Guest Complexation. 1. Concept and Illustration*, J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 2564-2571.
- [6] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/ [data dostępu: 18.07.2023r.].
- [7] Schroeder G., *Kompleksy typu gość-gospodarz*, Betagraf, Poznań, 2003.
- [8] Michalska A., Maksimuk K., *Jonoselektywne sensory potencjometryczne i optyczne – podobne materiały konstrukcyjne, różne możliwości analityczne*, Wiad. Chem., 69, 2015, 688-699.
- [9] Takagi M., Nakamura H., Ueno K., *A Novel Colorimetric Reagent for Potassium Based on Crown Ether Complex Formation*, Anal. Lett., 10, 1977, 1115-1122.
- [10] Lakowicz J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Nowy Jork, 2006.
- [11] Christie R., *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Londyn, 2015.
- [12] Kumar G.S., *Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design*, CRC Press, Lancaster, 1992.
- [13] Diau E.W.-G., *New trans-to-cis photoisomerization mechanism of azobenzene on the $s_1(n, \pi^*)$ surface*, J. Phys. Chem. A, 108, 2004, 950-956.
- [14] Luboch E., Bilewicz R., Kowalczyk M., Wagner-Wysiecka E., Biernat J.F., *Azo Macrocyclic Compound, Advances in Supramolecular Chemistry*, Vol. 9. (ED. G.W. Gokel) South Miami: Cerberus Press 2003, 71-162.
- [15] Wagner-Wysiecka E., Łukasik N., Biernat J.F., Luboch E., *Azo group(s) in selected macrocyclic compounds*, J. Incl. Phenom, 90, 2018, 189-257.
- [16] Mehrparvar S., Scheller Z.N., Wolper C., Haberhauer G., *Design of azobenzene beyond simple on-off behavior*, J. Am. Chem. Soc., 47, 2021, 19856-19864.
- [17] Beharry A.A., Woolley G.A., *Azobenzene photoswitches for biomolecules*, Chem. Soc. Rev. 40, 2011, 4422–4437.
- [18] Adam A., Mehrparvar S., Haberhauer G., *An azobenzene container showing a definite folding – synthesis and structural investigation*, Beilstein J. Org. Chem., 15, 2019, 1534-1544.
- [19] Pedersen C.J., *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*, J. Am. Chem. Soc., 89, 1967, 7017-7036.
- [20] Pedersen C.J., *The discovery of crown ether (Noble Lecture)*, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 27, 1988, 1021-1027.
- [21] Gokel G.W., Barbour L., *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Elsevier, Oxford, 2017.
- [22] Biernat J.F., Luboch E., Simonov Y.A., Dvorkin A.A., Muszalska E., Bilewicz R., *Synthesis, X-ray structure and electrochemical properties of a new crown ether with a cis azo unit in the macrocycle*, *Tetrahedron*, 48, 1992, 4399-4406. a) Biernat J.F., Luboch E., Cygan A., *New macrocycles containing the azoxy subunit and their properties*, J. Coord. Chem., 27, 1992, 215-217.
- [23] Skwierawska A., Luboch E., Biernat J.F., Kravtsov V.Ch., Simonov Y.A., Dvorkin A.A., Bel'skii V.K., *Stereochemistry of 16-membered azo- and azoxycrown ethers. Structures of their sandwich potassium iodide complexes*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 31, 1998, 71-86.
- [24] Luboch E., Biernat J.F., Simonov Y.A., Dvorkin A.A., *Synthesis and electrode properties of 16-membered azo- and azoxycrown ethers. Structure of tribenzo-16-azocrown-6*, *Tetrahedron*, 54, 1998, 4977-4990.
- [25] Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Biernat J.F., *Chromogenic azocrown ethers with peripheral alkyl, alkoxy, hydroxy or dimethylamino group*, J. Supramol. Chem., 2, 2002, 279-291.
- [26] Wagner-Wysiecka E., Luboch E., Biernat J.F., *Chromionophores with chromophores as integral part(s) of the macrocycle in crown ethers*, J. Incl. Phenom., 41, 2001, 19-22.
- [27] Szarmach M., Wagner-Wysiecka E., Luboch E., *Rearrangement of azoxybenzocrowns into chromophoric hydroxyazobenzocrowns and the use of hydroxyazobenzocrowns for the synthesis of ionophoric biscrown compounds*, *Tetrahedron*, 69, 2013, 10893-10905.
- [28] Wagner-Wysiecka E., Szulc P., Luboch E., Chojnacki J., Laskowska D., Miklaszewska P., Sowiński P., *Do phenyl substituents affect the properties of azobenzocrown derivatives?*, *ChemPlusChem*, 88, 2023, e202300175.
- [29] Shiga M., Takagi M., Ueno K., *Azo-crown ethers. The dyes with azo group directly involved in the crown ether skeleton*, Chem. Lett., 9, 1980, 1021-1022.
- [30] Shiga M., Nakamura H., Takagi M., Ueno K., *Synthesis of azobenzo-crown ethers and their complexation behavior with metal ions*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1984, 412-415.

- [31] Shinkai S., Minami T., Kusano Y., Manabe O., *Photoresponsive crown ethers. 8. Azobenzophane-type switched-on crown ethers which exhibit an all-or-nothing change in ion-binding ability*, J. Am. Chem. Soc., 105, 1983, 1851-1856.
- [32] Kim H.Y., Lee W.J., Hong S.C., Cho C.G., *Synthesis of azobenzene tethered with polyether unit at the meta-positions*, Bull. Korean Chem. Soc., 28, 2007, 1821-1823.
- [33] Luboch E., Biernat J.F., Muszalska E., Bilewicz R., *13-Membered crown ethers with azo or azoxy unit in the macrocycle - synthesis, membrane electrodes, voltammetry and Langmuir monolayers*, Supramol. Chem., 5, 1995, 201-210.
- [34] Skwierawska A., Biernat J.F., Kravtsov V.Ch., *Synthesis and electrode properties of 19-membered azo- and azoxycrown ethers. Structure of dibenzo-19-azocrown-7*, Tetrahedron, 62, 2006, 149-154.
- [35] Luboch E., *Materiały sensorowe o makrocyklicznej budowie. Synteza benzokoron oraz azobenzokoron. Zależność: struktura a właściwości jonoforowe*, Zeszyty naukowe PG, Chemia 54, Gdańsk, 2007.
- [36] Luboch E., Biernat J.F., Dvorkin A.A., Simonov Yu A., *13- and 26-membered crown ethers with azo and azoxy subunits in the macrocycle. Template effect in reductive macrocyclization. X-ray structure of 26-membered crown ether with two azoxy subunits*, Pol. J. Chem., 70, 1996, 202-210.
- [37] Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Kravtsov V.Ch., Kessler V., *Characterization of small azocrown ether stereoisomers*, Pol. J. Chem., 77, 2003, 189-196.
- [38] Fonari M.S., Luboch E., Collas A., Bukrej A., Blockhuys F., Biernat J.F., *Molecular structures of two E-azobenzocrown ethers*, J. Mol. Struct., 892, 2008, 195-199.
- [39] Tahara R., Morozumi T., Nakamura H., Shimomura M., *Photoisomerization of azobenzocrown ethers. Effect of complexation of alkaline earth metal ions*, J. Phys. Chem. B, 101, 1997, 7736-7743.
- [40] Biernat J.F., Cygan A., Luboch E., Simonov Yu.A., Dvorkin A.A., *13-membered crown ether with an azoxy subunit in the macrocycle: Synthesis and X-ray structure*, J. Incl. Phenom., 16, 1993, 209-218.
- [41] Janus K., Sworakowski J., *Photochromism of crown ethers with incorporated azobenzene moiety*, J. Phys. Chem. B, 109, 2005, 93-101.
- [42] Gokel G.W., Leevy W.M., Weber M.E., *Crown ethers: sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models*, Chem. Rev., 104, 2004, 2723-2750.
- [43] Luboch E., Biernat J.F., Simonov Y.A., Kravtsov V.Ch., Belskii V.K., *Structures of NaI complexes of 16-membered azo- and azoxycrown ethers. Correlation of crystal structure and carrier-doped membrane electrode selectivity*, Supramol. Chem., 11, 1999, 109-118.
- [44] Cygański A. *Metody elektroanalityczne*, WNT, Warszawa, 1995.
- [45] Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Poleska-Muchlado Z., Kravtsov V.Ch., *Synthesis and properties of azobenzocrown ethers with π -electron donor, or π -electron donor and π -electron acceptor group(s) on benzene ring(s)*, Tetrahedron, 61, 2005, 10738-10747.
- [46] Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., *4-Hexylresorcinol-derived hydroxyazobenzocrown ethers as chromoionophores*, Tetrahedron, 65, 2009, 10671-10678.
- [47] Szulc P., Luboch E., Okuniewski A., Wagner-Wysiecka E., *Fluorescence of p-hydroxyazobenzocrowns-tautomeric equilibrium effect*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 308, 2024, e123721.
- [48] Wallach O., Belli L., *Ber. Ueber die Umwandlung von Azoxybenzol in Oxyazobenzol*, Dtsch. Chem. Ges., 13, 1880, 525-527.
- [49] Ball P., Nicholls C.H., *Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds – a review*, Dyes Pigm., 3, 1982, 5-26.
- [50] Olah G.A., Dunne K., Kelly D.P., Mo Y.K., *Stable carbocations. CXXIX. Mechanism of the benzidine and Wallach rearrangements based on direct observation of dicationic reaction intermediates and related model compounds*, J. Am. Chem. Soc., 94, 1972, 7438-7447.
- [51] Buncel E., *Catalysis in strongly acidic media and the wallach rearrangement*, Acc. Chem. Res., 8, 1975, 132-139.
- [52] Lalitha A., Pithumani K., Srinivasan C., *Thermal and photochemical Wallach rearrangement of azoxybenzene in zeolite cages*, J. Mol. Catal. A: Chem., 160, 2000, 429-435.
- [53] Cox R.A., Buncel E., *Wallach rearrangement mechanisms for hexamethylazoxybenzene. General acid catalysis in strongly acidic solutions*, J. Am. Chem. Soc., 97, 1975, 1871-1874.
- [54] Badger G.M., Buttery R.G., *Aromatic azo-compounds. Part VI. The action of light on azoxy-compounds*, J. Chem. Soc., 1954, 2243-2245.
- [55] Luboch E., *The Wallach rearrangement as a method for the synthesis of functionalized azobenzocrown ethers*, Pol. J. Chem., 82, 2008, 1315-1318.
- [56] Wagner-Wysiecka E., Szulc P., Luboch E., Chojnacki J., Szwarz-Karabyka K., Łukasik N., Murawski M., Kosno M., *Photochemical rearrangement of a 19-membered azoxybenzocrown: products and their properties*, ChemPlusChem, 85, 2020, 2067-2083.
- [57] Lewis G.E., Reiss J.A., *Photochemical reactions of azo compounds. VIII. Photochemical rearrangement of 2,2'-dimethylazoxybenzene*, Aust. J. Chem., 19, 1966, 1887-1895.
- [58] Bunce N.J., *On the involvement of diazonium ions in the photorearrangement of azoxybenzene*, Can. J. Chem., 55, 1977, 383-392.
- [59] Albin A., Fasani E., Moroni M., Pietra S., *The photochemistry of some methoxy and dimethylamino derivatives of azoxybenzene*, J. Org. Chem., 51, 1986, 88-92.

- [60] Shine H., Subotkowski W., Gruszecka E., *The photo-Wallach rearrangement. Heavy-atom kinetic isotope effects and mechanism*, Can. J. Chem., 64, 1986, 1108–1115.
- [61] Boule P.P., Guyon C., Lemaireboule J., *Photochemistry and environment IV- Photochemical behaviour of monochlorophenols in dilute aqueous solution*, Chemosphere, 11, 1982, 1179–1188.
- [62] Wagner-Wysiecka E., Szulc P., Luboch E., Chojnacki J., Sowiński P., Szwarc-Karabyka K., *Products of photo- and thermochemical rearrangement of 19-membered di-tert-butyl-azoxybenzocrown*, Molecules, 27, 2022, 1835–1863.
- [63] Szarmach M., Wagner-Wysiecka E., Fonari M.S., Luboch E., *Bis(azobenzocrown ether)s—synthesis and ionophoric properties*, Tetrahedron, 68, 2012, 507–515.
- [64] Luboch E., Kravtsov V.Ch., *Molecular structures and supramolecular architectures of two chromogenic 13-membered azobenzocrown ethers with a peripheral hydroxyl group in the benzene ring*, J. Mol. Struct., 699, 2004, 9–15.
- [65] Wagner-Wysiecka E., Szarmach M., Chojnacki J., Łukasik N., Luboch E., *Cation sensing by diphenyl-azobenzocrowns*, J. Photochem. Photobiol. A, 333, 2017, 220–232.
- [66] Wagner-Wysiecka E., Rzymowski T., Szarmach M., Fonari M.S., Luboch E., *Functionalized azobenzocrown ethers as sensor materials - The synthesis and ion binding properties*, Sens. Actuators B Chem., 177, 2013, 913–923.
- [67] Rau H., *Spectroscopic properties of organic azo compounds*, Angew. Chem. Int. Ed., 12, 1973, 224–235.
- [68] Zacharias P.S., Ameerunisha S., Korupolu S.R., *Photoinduced fluorescence changes on E-Z isomerisation in azobenzene derivatives*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, 1998, 2055–2059.
- [69] Hosgor E., Akdag A., *Synthesis of azobenzene - containing macrocycles exhibiting unexpected fluorescence*, Chem. Pap., 76, 2022, 3891–3898.
- [70] Gabor G. Fischer E., *Tautomerism and geometrical isomerism in arylazophenols and naphthols. Part II. 2-Phenylazo-3-naphthol. The effect of internal hydrogen bonds on photoisomerization. Part I*, J. Phys. Chem., 66, 1962, 2478–2481.
- [71] Anslyn E.V., *Supramolecular analytical chemistry*, J. Org. Chem., 72, 2007, 687–699.
- [72] *Webster's Unabridged Dictionary, 2nd ed.*; Random House, New York, 1998.
- [73] You L., Zha D., Anslyn E.V., *Recent advances in supramolecular analytical chemistry using optical sensing*, Chem. Rev., 115, 2015, 7840–7892.
- [74] Cammann G.G., Guilbault E.A., Hal H., Kellner R., Wolfbeis O.S., *Cambridge Workshop on Chemical Sensors and Biosensors*, Cambridge University Press, New York, 1996.
- [75] McDonagh C., Burke C.S., MacCraith B.D., *Optical chemical sensors*, Chem. Rev., 108, 2008, 400–422.
- [76] Lobnik A., Turel M., Urek S.K., *Optical Chemical Sensors: Design and Applications w: Advances in chemical sensors*, ed. Wang W., InTech, Rijeka, 2012.
- [77] Seiler K., Simon W., *Principles and mechanisms of ion-selective optodes*, Sens. Actuators B, 6, 1992, 295–298.
- [78] Offenbacher H., Wolfbeis O.S., Furlinger E., *Fluorescence optical sensors for continuous determination of near-neutral pH values*, Sens. Actuators B, 9, 1986, 73–84.
- [79] Schaffar B.P.H., Wolfbeis O.S., *A calcium-selective optode based on fluorimetric measurement of membrane potential*, Anal. Chim. Acta, 217, 1989, 1–9.
- [80] Galiński B., Wagner-Wysiecka E., *Pyrrrole bearing diazocrowns: Selective chromoionophores for lead(II) optical sensing*, Sens. Actuators B Chem., 361, 2022, e131678.
- [81] Luboch E., Wagner-Wysiecka E., Fainerman-Melnikova M., Lindoy L.F., Biernat J.F., *Pyrrrole azocrown ethers. Synthesis, complexation, selective lead transport and ion-selective membrane electrode studies*, Supram. Chem., 18, 2006, 593–601.
- [82] Galiński B., Luboch E., Chojnacki J., Wagner-Wysiecka E., *Novel diazocrowns with pyrrrole residue as lead(ii)colorimetric probes*, Materials, 23, 2021, e7239.
- [83] Prabhakaran D., Nanjo H., Matsunaga H., *Naked eye sensor on polyvinyl chloride platform of chromoionophore molecular assemblies: A smart way for the colorimetric sensing of toxic metal ions*, Anal. Chim. Acta, 601, 2007, 108–117.
- [84] Moustafa E.M.I., Amin A.S., Darwish E.R., *Optical chemical sensor of Gd(III) based on 5-(2'-bromophenyl-azo)-6-hydroxypyrimidine-2,4-dione immobilized on poly(methyl methacrylate) and 2-nitrophenyloctylether matrix*, RSC Adv., 12, 2022, 26090–26098.
- [85] Caroleo F., Magna G., Nardis S., Catini A., Allegra V., Natale C.D., Paolesse R., *Silicon corrole functionalized color catcher strips for fluoride ion detection*, Chem. Eng. J. Adv., 14, 2023, 100478–100486.
- [86] Mohr R.J., Muller H., *Tailoring colour changes of optical sensor materials by combining indicator and inert dyes and their use in sensor layers, textiles and non-wovens*, Sens. Actuators B Chem., 206, 2015, 788–793.
- [87] Erdemir S., Kocyigit O., Malkondu S., *Optical and quantitative detection of Ca²⁺ ion by an calix[4]arene-isophorone incorporated fluorometric and colorimetric probe*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 425, 2022, e113713.

- [88] Lee S.J., Lee S.S., Jeong I.Y., Lee J.Y., Jung J.H., *Azobenzene coupled chromogenic receptors for the selective detection of copper(II) and its application as a chemosensor kit*, *Tetrahedron Lett.*, 48, 2007, 393-396.
- [89] Zhang Q., Wang X., Decker V., Meyerhoff M.E., *Plasticizer-free thin-film sodium-selective optodes inkjet-printed on transparent plastic for sweat analysis*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 2020, 25616-25624.
- [90] Erenas M.M., de Orbe-Paya I., Capitan-Vallvey L.F., *Surface modified thread-based microfluidic analytical device for selective potassium analysis*, *Anal. Chem.*, 88, 2016, 5331-5337.
- [91] <http://www.algorytm.org/modele-barw/model-rgb.html> [data dostępu: 19.07.2023r.]
- [92] Ibraheem N.A., Hasan M.M., Khan R.Z., Mishra P.K., *Understanding color models: a review*, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, 2, 2012, 265-275.
- [93] <https://zebradruk.pl/blog/cmyk-a-rgb/> [data dostępu: 19.07.2023r.]
- [94] Blotta E., Bouchet A., Ballarin V., Pastore J., *Enhancement of medical images in HSI color space*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 332, 2011, 012041.
- [95] <https://imagej.nih.gov/ij/> [data dostępu: 19.07.2023r.]
- [96] <https://play.google.com/store/apps/details?id=com.leizersoft.coloranalysis> [data dostępu: 19.07.2023r.]
- [97] <https://www.adobe.com/pl/products/photoshop.html> [data dostępu: 19.07.2023r.]
- [98] Oka S., Sueyoshi K., Endo T., Hisamoto H., *Nanoemulsion-based silver ion-selective optode based on colorimetrically silver ion-responsive ionic liquid-based dye*, *Anal. Sci.*, 32, 2023, 1249-1256.
- [99] Steiner M., Meier R.J., Duerkop A., Wolfbeis O.S., *Chromogenic sensing of biogenic amines using a chameleon probe and the red-green-blue readout of digital camera images*, *Anal. Chem.*, 82, 2010, 8402-8405.
- [100] Laschuk N.O., Ebralidze I.I., Quaranta S., Kerr S.T.W., Egan J.G., Gillis S., Gaspari F., Latini A., Zenkina O.V., *Rational design of a material for rapid colorimetric Fe²⁺ detection*, *Mater. Des.*, 107, 2016, 18-25.
- [101] Shen Y.-J., Zhang K., *A bifunctional optical probe based on ESIPT-triggered disalicylaldehyde with ratiometric detection of iron and copper ions*, *Polyhedron*, 193, 2021, e114883.
- [102] Wheeler O.H., Gonzalez D., *Oxidation of primary aromatic amines with manganese dioxide*, *Tetrahedron*, 20, 1964, 189-193.
- [103] Hirano M., Yakabe S., Chikamori H., Clark J.H., Morimoto T., *Oxidation by chemical manganese dioxide. Part 3. Oxidation of benzylic and allylic alcohols, hydroxyarenes and aminoarenes*, *J. Chem. Res.*, 1, 1998, 770-771.
- [104] Takeda Y., Okumura S., Minakata S., *Oxidative dimerization of aromatic amines using tBuOI: entry to unsymmetric aromatic azo compounds*, *Angew. Chem.*, 124, 2012, 7924-7928.
- [105] Farhadi S., Zaringhadam P., *Photo-assisted oxidation of anilines and other primary aromatic amines to azo compounds using mercury(II) oxide as a photo-oxidant*, *Acta Chim. Slov.*, 54, 2007, 647-653.
- [106] Noureldin N.A., Bellegarde J.W., *A novel method. The synthesis of ketones and azobenzenes using supported permanganate*, *Synthesis*, 6, 1999, 939-942.
- [107] Karunakaran C., Senthilvelan S., *Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light*, *Catal. Commun.*, 6, 2005, 159-165.
- [108] Karunakaran C., Senthilvelan S., Karuthapandian S., *TiO₂-photocatalyzed oxidation of aniline*, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 172, 2005, 207-213.
- [109] Karunakaran C., Senthilvelan S., *Vanadia-catalyzed solar photooxidation of aniline*, *J. Colloid Interface Sci.*, 289, 2005, 466-471.
- [110] Karunakaran C., Senthilvelan S., Karuthapandian S., *Solar photooxidation of aniline on ZnO surfaces*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 89, 2005, 391-402.
- [111] Karunakaran C., Senthilvelan S., *Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline*, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 233, 2005, 1-8.
- [112] Karunakaran C., Senthilvelan S., *Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline*, *Electrochem. Commun.*, 8, 2006, 95-101.
- [113] Inczedy J., *Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa, 1979.
- [114] <http://opium.sourceforge.net/> [data dostępu: 07.09.2019r.]
- [115] Benesi H., Hildebrand J., *A spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons*, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 2703-2707.
- [116] Renschler C.L., Harrah L.A., *Determination of quantum yields of fluorescence by optimizing the fluorescence intensity*, *Anal. Chem.*, 55, 1983, 798-800.
- [117] Ishida H., Bünzli J.-C., Beeby A., *Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.*, 88, 2016, 701-711.
- [118] Belay A., Libnedengel E., Kim H.K., Hwang Y.-H., *Effects of solvent polarity on the absorption and fluorescence spectra of chlorogenic acid and caffeic acid compounds: determination of the dipole moments*, *Luminescence*, 31, 2016, 118-126.
- [119] Raikar U.S., Renuka C.G., Nadaf Y.F., Mulimani B.G., Karguppikar A.M., Soudagar M.K., *Solvent effects on the absorption and fluorescence spectra of coumarins 6 and 7 molecules: Determination of*

ground and excited state dipole moment, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 65, 2006, 673-677.

- [120] Mukhopadhyay A., Maka V. K., Moorthy J. N., *Remarkable influence of 'phane effect' on the excited-state properties of cofacially-oriented coumarins*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 2017, 4785-4767.
- [121] Mohammad-Jafari P., Akbarzadeh A., Salamat-Ahangari R., Pourhassan-Moghaddam M., Jamshidi-Ghaleh K., *Solvent effect on the absorption and emission spectra of carbon dots: evaluation of ground and excited state dipole moment*, *BMC Chemistry*, 15, 2021, 53.
- [122] Zhao Y.H., Abraham M.H., Zissimos A.M., *Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds*, *J. Org. Chem.*, 68, 2003, 7368-7373.
- [123] Ren T.B., Xu W., Zhang W., Zhang X.X., Wang Z.Y., Xiang Z., Yuan L., Zhang X.B., *A general method to increase Stokes shift by introducing alternating vibronic structures*, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 2018, 7716-7722.
- [124] Gao Z., Hao Y., Zheng M., Chen Y., *A fluorescent dye with large Stokes shift and high stability: synthesis and application to live cell imaging*, *RSC Adv.*, 7, 2017, 7604-7609.
- [125] Hayashi Y., Obata N., Tamaru M., Yamaguchi S., Matsuo Y., Saeki A., Seki S., Kureishi Y., Saito S., Yamaguchi S., Shinokubo H., *Facile synthesis of biphenyl-fused BODIPY and its property*, *Org. Lett.*, 14, 2012, 866-869.
- [126] Brannon J.H., Madge D., *Absolute quantum yield determination by thermal blooming. Fluorescein*, *J. Phys. Chem.* 82, 1978, 705-709.
- [127] Brouwer A.M., *Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.*, 83, 2011, 2213-2228.
- [128] Premakumari J., Roy G.A.G., Prabhu A.A.M., Venkatesh G., Subramanian V.K., Rajendiran N., *Effect of solvents and pH on β -cyclodextrin inclusion of 2,4-dihydroxyazobenzene and 4-hydroxyazobenzene*, *J. Solution Chem.*, 40, 2011, 327-347.
- [129] Yoshino J., Furuta A., Kambe T., Itoi H., Kano N., Kawashima T., Ito Y., Asashima M., *Intensely fluorescent azobenzenes: synthesis, crystal structures, effects of substituents, and application to fluorescent vital stain*, *Chem. Eur. J.*, 16, 2010, 5026 - 5035.
- [130] Aysha T., Luňák Jr. S., Lyčka A., Hrdina R., *Synthesis, absorption and fluorescence of hydrazone colorants based on pyrrolinone esters*, *Dyes Pigm.*, 91, 2011, 170-176.
- [131] Alsoghier H.M., Abdellah M., Rageh H.M., Salman H.M.A., Selim M.A., Santos M.A., Ibrahim S.A., *NMR spectroscopic investigation of benzothiazolylacetone nitrile azo dyes: CR7 substitution effect and semiempirical study*, *Results Chem.*, 3, 2021, e100088.
- [132] Elrobby S.A., Aloufi K.H., Aziz S.G., Jedidi A., Hassan W.I., Osman O.I., *Substituent effect on the intramolecular hydrogen bond and the proton transfer process in pyrimidine azo dye: A computational study*, *Results Chem.* 6, 2023, e101034.
- [133] Williams R.T., Bridges J.W., *Fluorescence of solutions: A review*, *J. Clin. Pathol.*, 17, 1964, 371-394.
- [134] Acemiođlu B., Onganer Y., *Determination of ground- and excited-state dipole moments of pyronin B using the solvatochromic method and quantum-chemical calculations*, *Acta Phys. Pol. A*, 138, 2020, 546-553.
- [135] Ito M., Inuzuka K., Imanish S., *Effect of solvent on n- π^* absorption spectra of ketones*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1960, 1317-1322.
- [136] Abe T., *The dipole moment and polarizability in the n- π^* excited state of acetone from spectral solvent shifts*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 1966, 936-939.
- [137] Szulc P., *Chromogeniczne materiały czujnikowe - makrocykliczne związki heterocykliczne: pochodne podstawionego imidazolu*, Praca dyplomowa, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2018. Promotor: E. Wagner-Wysiecka.
- [138] Galiński B., Chojnacki J., Szwarc-Karabyka K., Małkowski A., Sopol D., Zwolińska A., Wagner-Wysiecka E., *Chromogenic azomacrocycles with imidazole residue: structure vs. properties*, *Dyes Pigm.*, 219, 2023, e111610.
- [139] Sonogo E., Di Filippo P., Riccardi C., Pomata D., Banno A., Simonetti G., Buiarelli F., *Occurrence and migration study of chemicals from baking paper and aluminium foil*, *Food Chem.*, 409, 2023, e135260.
- [140] Pegu K.D., *Pharmacology of antacids*, *South Afr. J. Anaesth. Analg.*, 26, 2020, 133-136.
- [141] Krupińska I., *Aluminium drinking water treatment residuals and their toxic impact on human health*, *Molecules*, 25, 2020, e641.
- [142] Dey M., Singh R.K., *Neurotoxic effects of aluminium exposure as a potential risk factor for Alzheimer's disease*, *Pharmacol. Rep.*, 74, 2022, 439-450.
- [143] Boyce B.F., Elder H.Y., Elliot H.L., Fogelman I., Fell G.S., Junor B.J., Beastall G., Boyle I.T., *Hypercalcaemic osteomalacia due to aluminium toxicity*, *Lancet*, 320, 1982, 1009-1013.
- [144] Klein G.L., *Aluminum toxicity to bone: A multisystem effect?*, *Osteoporos Sarcopenia*, 5, 2019, 2-5.
- [145] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, Geneva, 2011, p.301
- [146] West R., *Siegfried Ruhemann and the discovery of ninhydrin*, *J. Chem. Educ.*, 42, 1965, 386-388.

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1. Izomery geometryczne azobenzenu [14].....	10
Rys. 1.2. Kompleksowanie kationu potasu przez 18-koronę-6 [21].....	10
Rys. 2.1. Ogólny wzór ogólny azobenzokoron (tu: izomer <i>trans</i>).....	11
Rys. 2.2. Azobenzokorony, w których łańcuch oligoeterowy jest połączony z azobenzenem w pozycjach: a) 4,4' [31], b) 3,3' [32].....	11
Rys. 2.3. Metoda syntezy azobenzokoron opracowana przez japoński zespół [29,30].....	12
Rys. 2.4. Metoda syntezy azoksybenzokoron oraz azobenzokoron opracowana w zespole Biernata [22,22a]	12
Rys. 2.5. Wpływ rodzaju kationu na wydajność produktów otrzymanych metodą redukcji dinitropodandów [35,36].....	13
Rys. 2.6. Metoda syntezy azobenzokoron opracowana przez zespół Shinkai [31].....	14
Rys. 2.7. Metoda syntezy azobenzokoron opracowana przez Kima i innych [32].....	14
Rys. 2.8. Izomery <i>cis</i> i <i>trans</i> 13-członowej azobenzokorony: 13-Azo.....	15
Rys. 2.9. Widma absorpcyjne azobenzenu oraz azobenzokoron o różnej wielkości makropierścienia, — izomer <i>trans</i> , - - - izomer <i>cis</i> [35,41].....	16
Rys. 2.10. Widma absorpcyjne izomerów <i>cis</i> i <i>trans</i> , oraz ich mieszanin 10-członowej azobenzokorony:10-Azo; a – mieszanina 70% <i>cis</i> , 30% <i>trans</i> , b – mieszanina 30% <i>cis</i> , 70% <i>trans</i> [37]	16
Rys. 2.11. Widma ¹ H NMR 10-członowej azobenzokorony 10-Azo a) izomer <i>cis</i> , b) izomer <i>trans</i> [37].....	17
Rys. 2.12. Izomeryzacja <i>para</i> -azobenzokoron [31]	18
Rys. 2.13. Azobenzokorony: 13-Azo, 16-Azo oraz 19-Azo w formie <i>trans</i>	18
Rys. 2.14. Widmo absorpcyjne a) poszczególnych izomerów 16-członowej azobenzokorony:16-Azo, b) — 16-członowej azobenzokorony ($c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) oraz jej kompleksów z chloranami(VII) ($c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$): --- litu, -••- sodu, ••• potasu, -- wapnia, -•- baru w acetonitrylu [30,39]	19
Rys. 2.15. Struktury krystaliczne kompleksów 16-członowej azobenzokorony: 16-Azo z: a) jodkiem sodu, b) jodkiem potasu [43]	20
Rys. 2.16. Wybrane pochodne azobenzokoron otrzymane w zespole Biernata: a) 13-członowe, b) 16-członowe, c) 19-członowe [22-25,33,34].....	21
Rys. 2.17. Wartości potencjometrycznych współczynników selektywności elektrod zawierających 13-członowe azobenzokorony i azoksybenzokorony jako jonofory [14,25,33].....	22
Rys. 2.18. Wzór ogólny a) <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron, b) <i>orto</i> -hydroksyazobenzokoron, $n = 1,2,3$	23
Rys. 2.19. Synteza hydroksyazobenzokoron metodą cyninową, $n = 1,2,3$ [25,26,45]	23
Rys. 2.20. Synteza monopodstawionej hydroksyazobenzokorony <i>t</i> -Bu-13- <i>m</i> -OH z grupą hydroksylową w pozycji <i>meta</i> do grupy azowej, metodą cyninową [25,26]	24
Rys. 2.21. Otrzymywanie hydroksyazobenzokoron: C6-13- <i>p</i> -OH, NO2-C6-13- <i>p</i> -OH, NO2-C6-16- <i>p</i> -OH oraz NO2-C6-19- <i>p</i> -OH - pochodnych 4-heksylozorcynolu [46,47].....	25
Rys. 2.22. Przegrupowanie Wallacha [48]	25

Rys. 2.23. Formy azoksybenzenu a) chinoidowa, b) dikationowa - możliwe produkty pośrednie w przegrupowaniu Wallacha [50,51]	26
Rys. 2.24. Fotochemiczne przegrupowanie niesymetrycznie podstawionego azoksyzwiązku [54]	26
Rys. 2.25. Przegrupowanie analogiczne do przegrupowania Wallacha dla makrocyclicznych azoksyzwiązków [55,56].....	27
Rys. 2.26. Przegrupowanie analogiczne do przegrupowania Wallacha dla makrocyclicznych, podstawionych w pierścieniach benzenowych, azoksyzwiązków wraz z wydajnościami [27,55]	28
Rys. 2.27. Przegrupowanie fotochemiczne 13- oraz 16-członowej azoksybenzokorony [27].....	28
Rys. 2.28. Przegrupowanie fotochemiczne 19-członowej azoksybenzokorony [56]	29
Rys. 2.29. Wydajności otrzymanych produktów przegrupowania 19-członowej azoksybenzokorony w zależności od rozpuszczalnika [56].....	29
Rys. 2.30. Prawdopodobny mechanizm powstawania związków 19- <i>o</i> -OH oraz 21- <i>o'</i> -OH z azoksybenzokorony 19-Azo-O [56].....	30
Rys. 2.31. Przegrupowanie fotochemiczne i termochemiczne azoksybenzokorony <i>t</i> -Bu-19-Azo-O [62]	31
Rys. 2.32. Wydajności otrzymanych produktów fotochemicznego przegrupowania azoksybenzokorony <i>t</i> -Bu-19-Azo-O, w zależności od użytego rozpuszczalnika [62].....	32
Rys. 2.33. Przegrupowanie fotochemiczne i termochemiczne azoksybenzokorony BiF-19-Azo-O [28]	33
Rys. 2.34. Wydajności otrzymanych produktów fotochemicznego przegrupowania azoksybenzokorony BiF-19-Azo-O, w zależności od użytego rozpuszczalnika [28].....	33
Rys. 2.35. Równowaga tautomeryczna 19-członowych hydroksyazobenzokoron dla izomeru a) <i>para</i> , b) <i>orto</i>	34
Rys. 2.36. Struktura krystaliczna 13- <i>p</i> -OH [64]	35
Rys. 2.37. Widma absorpcyjne a) 13-członowych, b) 16-członowych: azobenzokoron (czerwony), <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron (czarny) oraz <i>orto</i> -hydroksyazobenzokoron (niebieski) w acetonitrylu [27]	35
Rys. 2.38. Widma ¹ H NMR formy a) chinono-hydrazonej związku 13- <i>p</i> -OH b) azofenolowej związku 13- <i>o</i> -OH w acetonitrylu- <i>d</i> ₃ [27].....	36
Rys. 2.39. Równowaga tautomeryczna izomerów: a) <i>para</i> , b) <i>orto</i> hydroksyazobenzokoron w zależności od pH, n = 1,2,3 [28,56,63].....	37
Rys. 2.40. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku a) 13- <i>p</i> -OH (c = 7,33·10 ⁻⁶ mol/dm ³), pH~9, w obecności chloranu(VII) litu (c = 4,3·10 ⁻³ mol/dm ³) oraz b) 16- <i>p</i> -OH (c = 6,98·10 ⁻⁶ mol/dm ³) w obecności chloranu(VII) litu (pomarańczowa linia, c = 2,1·10 ⁻³ mol/dm ³) i sodu (zielona linia, c = 2,39·10 ⁻³ mol/dm ³) w acetonitrylu [25]	38
Rys. 2.41. Wzory <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron, pochodnych 4-heksylozorcynolu: NO ₂ -C6-13- <i>p</i> -OH oraz NO ₂ -C6-16- <i>p</i> -OH.....	39
Rys. 2.42. Zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu związku NO ₂ -C6-13- <i>p</i> -OH (c = 1,75·10 ⁻⁵ mol/dm ³) a) w obecności 500-krotnego nadmiaru soli litu podczas miareczkowanie trietyloaminą, b) w	



obecności 4000-krotnego nadmiaru trietyloaminy oraz 500-krotnego nadmiaru soli litu, sodu oraz potasu; powyżej widm zmiany barwy roztworów [46]	39
Rys. 2.43. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{-16-}p\text{-OH}$ ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem trietyloaminy w acetonitrylu [46].....	40
Rys. 2.44. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{-16-}p\text{-OH}$ ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 500-krotnego nadmiaru soli litu, sodu i potasu oraz a) 140-krotnego nadmiaru trietyloaminy, b) 1400-krotnego nadmiaru trietyloaminy w acetonitrylu, nad widmami zmiany barwy roztworów [46]	41
Rys. 2.45. Zmiany w widmie absorpcyjnym w acetonitrylu związku $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{-16-}p\text{-OH}$ ($c = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 25-krotnego nadmiaru trietyloaminy oraz 500-krotnego nadmiaru soli magnezu lub wapnia wraz ze zmianą barwy roztworów [46].....	41
Rys. 2.46. Widmo absorpcyjne a) — 13-członowej azobenzokorony: 13-Azo ($c = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) oraz - - - 13-Azo w obecności soli litu ($c = 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), b) — $t\text{-Bu-13-}m\text{-OH}$ ($c = 5,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) oraz - - - $t\text{-Bu-13-}m\text{-OH}$ w obecności soli litu ($c = 2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu [25,30].....	42
Rys. 2.47. Widmo emisyjne zarejestrowane w acetonitrylu a) podczas miareczkowania związku $\text{BiF-13-}p\text{-OH}$ ($c = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) roztworem soli litu ($c = 0\text{-}5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), linia przerywana: widmo zarejestrowane po dodaniu dodatkowo roztworu trietyloaminy ($c = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$), b) dla roztworu liganda (A), liganda z 24-krotnym nadmiarem trietyloaminy (B), liganda z 33-krotnym nadmiarem trietyloaminy i 970-krotnym nadmiarem soli sodu (C) z kolejną porcją trietyloaminy (D) z dodatkiem 97-krotnego nadmiaru soli litu (E) [65]	43
Rys. 2.48. Widma emisyjne zarejestrowane w acetonitrylu dla: a) związku $16\text{-}p\text{-OH}$ ($c = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0\text{-}1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), b) związku $\text{BiF-16-}p\text{-OH}$ ($c = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0\text{-}5,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), c) związku $16\text{-}p\text{-OH}$ ($c = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0\text{-}2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) przy $\text{pH} \sim 10,5$, d) związku $\text{BiF-16-}p\text{-OH}$ ($c = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania solą litu ($c = 0\text{-}1,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) przy $\text{pH} \sim 10,5$; długość fali emisji oraz wzbudzenia dla związku $\text{BiF-16-}p\text{-OH}$ wynoszą odpowiednio 580 nm oraz 450 nm, dla związku $16\text{-}p\text{-OH}$: 452 nm, 432 nm [65].....	44
Rys. 2.49. Budowa chemicznego czujnika optycznego [76]	46
Rys. 2.50. Związki makrocykliczne z pirolem w makropierścieniu - chromojonofory jonu ołowiu [65] ..	47
Rys. 2.51. Zmiany barwy membran z trioctanu celulozy w obecności roztworu soli ołowiu o danym stężeniu; membrana ze związkiem (rys. 2.50) a) a, b) c, c) d [80,82]	47
Rys. 2.52. Chromojonofor użyty w optodzie do wykrywania jonów metali ciężkich [83].....	48
Rys. 2.53. Zmiana barwy optody na bazie polichloroku winylu z chromojonoforem (rys. 2.52) w obecności jonów ołowiu(II), kadmu(II) oraz rtęci(II) [83]	49
Rys. 2.54. a) Jonofor 5-(2'-bromofenyloazo)-6-hydroksy pirymidyno-2,4-dion, b) zmiany barwy optod otrzymanych przez Mustafa i in. w obecności jonów gadolinu [84]	49
Rys. 2.55. a) Jonofor SiTTC(OH) , b) zmiany barwy optod otrzymanych przez Caroleo i in. w obecności jonów fluorkowych [85].....	50
Rys. 2.56. Związki czułe na zmianę pH: a) GJM-492, b) GJM-503 i c) wskaźnik – błękit brylantowy R [86].....	51



Rys. 2.57. Zmiana barwy materiału celulozowego zawierającego mieszaninę związku GJM-492 oraz niebieskiego barwnika (rys. 2.56c.) w środowisku a) kwaśnym, b) zasadowym z różnym stosunkiem wagowym wskaźnika do barwnika, od lewej: 1:0, 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 [86].....	51
Rys. 2.58. a) Bawełniane patyczki kosmetyczne nasączone roztworem związku GJM-503 i niebieskiego barwnika z lewej: przy pH kwaśnym, z prawej: przy pH zasadowym, b) badanie odczynu rany takim patyczkiem – czerwona barwa patyczka świadczy o tym, że badana rana ma pH zasadowe [86].....	52
Rys. 2.59. a) Chromojonofor ICC do wykrywania jonów wapnia, b) patyczki bawełniane nasączone roztworem ICC i zmiana ich barwy w obecności jonów wapnia, strontu oraz baru [87]	52
Rys. 2.60. a) Acykliczne chromojonofory b) zmiana barwy płytki z żelazem krzemionkowym, od lewej: płytka komercyjna, płytka nasączona roztworem związku 4, płytka (z zaadsorbowanym związkiem 4) po zanurzeniu w roztworze soli miedzi(II), płytka (z zaadsorbowanym związkiem 4) po zanurzeniu w mieszaninie roztworów soli Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} [88].....	53
Rys. 2.61. a) Chromojonofor I, b) jonofor sodowy VI.....	53
Rys. 2.62. Zmiany barwy optody w obecności jonów sodu, potasu, wapnia oraz magnezu oraz w obecności 0,1-molowych roztworów NaOH i HCl [89]	54
Rys. 2.63. Optoda do wykrywania jonów potasu: a) schemat optody, b) zmiana barwy optody w obecności jonów potasu, z niebieskiej na fioletową [90].....	55
Rys. 2.64. Modele barw CMYK oraz RGB [93].....	56
Rys. 2.65. Model CIE $L^*a^*b^*$ [92].....	57
Rys. 2.66. Model barwy HSI [94]	57
Rys. 2.67. Przykładowy wykres zależności zmiany barwy od logarytmu ze stężenia jonów ołowiu(II) [80].....	58
Rys. 2.68. a) Zmiana barwy optody otrzymanej przez zespół Wolfbeisa w obecności tyraminy, b) wykres zależności stosunku wartości barwy czerwonej do zielonej od stężenia molowego tyraminy, c) sól piryliowa, barwnik reagujący z tyraminą [99]	59
Rys. 2.69. a) Zmiana barwy optod w obecności jonów żelaza, b) powierzchnia tlenku tytanu modyfikowanego kwasem 2,2',6',2"-terpirydino-4'-fosfonowym, c) wykres zależności zmiany barwy (w RGB oraz $L^*a^*b^*$) od zawartości analitu wyrażonej w jednostkach masy [100].....	60
Rys. 2.70. a) <i>N</i> -połączony dialdehyd salicylowy H_2Q_{11} , b) wykres zależności $B/(R+G+B)$ od stężenia analitu [101].....	60
Rys. 3.1. Badane związki makrocykliczne będące produktami przegrupowania fotochemicznego 19-członowej azoksybenzokorony 19-Azo-O, 19-członowe: <i>para</i> -hydroksyazobenzokorona (19- <i>p</i> -OH), <i>orto</i> -hydroksyazobenzokorona (19- <i>o</i> -OH) oraz 21-członowa <i>orto'</i> -hydroksyazobenzokorona (21- <i>o'</i> -OH) [56].....	61
Rys. 3.2. Badane związki makrocykliczne: 19-członowa azobenzokorona (<i>t</i> -Bu-19-Azo) oraz azoksybenzokorona (<i>t</i> -Bu-19-Azo-O) z dwoma podstawnikami <i>tert</i> -butylowymi oraz związki będące produktami przegrupowania fotochemicznego tej azoksybenzokorony, 19-członowe: <i>para</i> -hydroksyazobenzokorona (<i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH) oraz <i>orto</i> -hydroksyazobenzokorona (<i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH) [62]...	62

Rys. 3.3. Badane związki makrocykliczne: 19-członowa azobenzokorona (Bif-19-Azo) i azoksybenzokorona (Bif-19-Azo-O) z dwoma podstawnikami fenyłowymi oraz związki będące produktami przegrupowania fotochemicznego tej azoksybenzokorony, 19-członowe: <i>para</i> -hydroksyazobenzokorona (Bif-19- <i>p</i> -OH) oraz <i>orto</i> -hydroksyazobenzokorona (Bif-19- <i>o</i> -OH) [28].....	62
Rys. 3.4. Wzór ogólny <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron badanych w 4 etapie badań; n = 1 - 3.....	63
Rys. 3.5. Proponowane utleniające metody otrzymywania 13-członowej azobenzokorony	64
Rys. 4.1. Wyznaczanie stechiometrii kompleksu metodą stosunku molowego. Na rysunku przedstawiono krzywą odpowiadającą tworzeniu się kompleksu o stechiometrii 1:1.....	66
Rys. 4.2. Wykres zależności $A/cA = f(1/cB)$ ilustrujący graficzny sposób wyznaczania stałej trwałości metodą Benesi-Hildebranda	67
Rys. 4.3. Wykres ilustrujący graficzny sposób wyznaczania stałej Sterna-Volmera	68
Rys. 4.4. Zasada działania programu ImageJ, wykorzystywanego do określania wartości RGB obrazu [95].....	70
Rys. 4.5. Równowaga tautomeryczna 19-członowych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron.....	71
Rys. 4.6. Porównanie widm a) absorpcyjnego b) emisyjnego związku 19- <i>p</i> -OH ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w różnych rozpuszczalnikach	71
Rys. 4.7. Procentowy udział form tautomerycznych związku 19- <i>p</i> -OH w zależności od stężenia w acetonitrylu; forma chinono-hydrazonowa: F. Ch-h, forma azofenolowa: F. Az.....	72
Rys. 4.8. Porównanie widm a) absorpcyjnego b) emisyjnego związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w różnych rozpuszczalnikach	73
Rys. 4.9. Porównanie widm a) absorpcyjnego b) emisyjnego związku BiF-19- <i>p</i> -OH ($c = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w różnych rozpuszczalnikach	74
Rys. 4.10. Procentowy udział formy azofenolowej badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron: 19- <i>p</i> -OH, <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH oraz BiF-19- <i>p</i> -OH (stężenie $\sim 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w zależności od rozpuszczalnika wyznaczony na podstawie widm absorpcyjnych	75
Rys. 4.11. Widma ^1H NMR związku BiF-19- <i>p</i> -OH w różnych deuterowanych rozpuszczalnikach: a) acetonitrylu, b) acetonie, c) chloroformie oraz d) DMSO	75
Rys. 4.12. Równowaga tautomeryczna badanych hydroksyazobenzokoron: a) izomerów <i>para</i> , b) izomerów <i>orto</i> w zależności od pH środowiska, R = H lub <i>t</i> -Bu lub fenyl	77
Rys. 4.13. Widma ^1H NMR związku 19- <i>p</i> -OH a) w acetonie, b) w obecności kwasu <i>para</i> -toluenosulfonowego, c) w obecności wodorotlenku <i>tetra-n</i> -butyloamoniowego, zarejestrowane w acetonie- d_6	78
Rys. 4.14. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania kwasem <i>para</i> -toluenosulfonowym (TosOH) oraz zmiana barwy roztworu hydroksyazobenzokoron w obecności kwasu dla: a) związku 19- <i>p</i> -OH ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) związku 19- <i>o</i> -OH ($c = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) związku 21- <i>o'</i> -OH ($c = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu	79

- Rys. 4.15. Porównanie wartości stałych równowagi w układzie korona-kwas $\log K_a$, uzyskanych z widm absorpcyjnych, z 13- oraz 16-członowymi hydroksyazobenzokoronami dla a) związku 19-*p*-OH, b) związku 19-*o*-OH [27].....79
- Rys. 4.16. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego (TosOH): a) związku *t*-Bu-19-*p*-OH ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-5,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, b) związku *t*-Bu-19-*o*-OH ($c = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu80
- Rys. 4.17. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego (TosOH): a) związku BiF-19-*p*-OH ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, b) związku BiF-19-*o*-OH ($c = 6,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu80
- Rys. 4.18. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH) a) związku 19-*p*-OH ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, b) związku 19-*o*-OH ($c = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, c) związku 21-*o'*-OH ($c = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu.....81
- Rys. 4.19. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH) a) związku *t*-Bu-19-*p*-OH ($c = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-8,14 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) związku *t*-Bu-19-*o*-OH ($c = 6,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0-1,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu82
- Rys. 4.20. Zmiany w widmie absorpcyjnym podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego (TBAOH): a) związku BiF-19-*p*-OH ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) związku BiF-19-*o*-OH ($c = 6,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu82
- Rys. 4.21. Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego a) związku 19-*p*-OH ($c = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$ b) związku 19-*o*-OH ($c = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$ c) związku 21-*o'*-OH ($c = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0-2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$ w acetonitrylu83
- Rys. 4.22. a) Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania związku 19-*p*-OH ($c = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) roztworem wodorotlenku *tetra-n*-butyloamoniowego ($c = 0-2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, $\lambda_{\text{ex}} = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$, b) wykres zależności stosunku molowego wodorotlenku do związku 19-*p*-OH od intensywności fluorescencji dla $\lambda = 500 \text{ nm}$ 84
- Rys. 4.23. Zmiany w widmie emisyjnym związku a) *t*-Bu-19-*p*-OH ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0 - 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 508 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 600 \text{ nm}$, b) BiF-19-*p*-OH ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0 - 8,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$, podczas miareczkowania roztworem kwasu *para*-toluenosulfonowego w acetonitrylu.....84
- Rys. 4.24. Zmiany w widmie emisyjnym związku a) *t*-Bu-19-*p*-OH ($c = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TBAOH}} = 0 - 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$, b) BiF-19-*p*-OH ($c = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{\text{TosOH}} = 0 -$

6,19·10 ⁻⁴ mol/dm ³ , λ _{ex} = 454 nm, λ _{em} = 566 nm, podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku <i>tetra-n</i> -butyloamoniowego w acetonitrylu.....	85
Rys. 4.25. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>p</i> -OH podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) litu (c = 0-5,9·10 ⁻³ mol/dm ³); c _{19-<i>p</i>-OH} = 5,6·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , b) sodu (c = 0-1,9·10 ⁻⁴ mol/dm ³); c _{19-<i>p</i>-OH} = 3,6·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , c) magnezu (c = 0-2,0·10 ⁻³ mol/dm ³); c _{19-<i>p</i>-OH} = 3,4·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , d) wapnia (c = 0-8,6·10 ⁻⁵ mol/dm ³); c _{19-<i>p</i>-OH} = 5,2·10 ⁻⁵ mol/dm ³ w acetonitrylu.....	86
Rys. 4.26. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku 19- <i>p</i> -OH z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu.....	87
Rys. 4.27. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>p</i> -OH podczas miareczkowania chloranem (VII) a) litu (c = 0- 6,3·10 ⁻³ mol/dm ³), c _{19-<i>p</i>-OH} = 3,4·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , b) sodu (c = 0- 1,75·10 ⁻² mol/dm ³), c _{19-<i>p</i>-OH} = 5,83·10 ⁻⁵ mol/dm ³ w obecności 130-krotnego nadmiaru Et ₃ N w acetonitrylu.....	87
Rys. 4.28. a) Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>p</i> -OH (c = 5,8·10 ⁻⁵ mol/dm ³) podczas miareczkowania spektrofotometrycznego chloranem(VII) baru (c = 0- 1,2·10 ⁻⁴ mol/dm ³) w obecności 130-krotnego nadmiaru Et ₃ N, b) stałe trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku 19- <i>p</i> -OH z jonami metali I i II grupy układu okresowego w zasadowym (Et ₃ N) acetonitrylu.....	88
Rys. 4.29. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>p</i> -OH (c = 3,9·10 ⁻⁵ mol/dm ³) podczas miareczkowania chloranem(VII) magnezu w obecności 130-krotnego nadmiaru Et ₃ N, a) c _{Mg²⁺} = 0- 6,1·10 ⁻³ mol/dm ³ , b) dalsze miareczkowanie tej samej próbki, c _{Mg²⁺} = 6,1·10 ⁻³ - 3,7·10 ⁻² mol/dm ³	88
Rys. 4.30. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>p</i> -OH w obecności 10-krotnego nadmiaru TBAOH podczas miareczkowanie chloranem(VII) a) wapnia (c = 0- 3,6·10 ⁻⁴ mol/dm ³), c _{19-<i>p</i>-OH} = 5,8·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , b) litu (c = 0- 5,0·10 ⁻³ mol/dm ³), c _{19-<i>p</i>-OH} = 5,2·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , c) magnezu (c = 0- 3,5·10 ⁻³ mol/dm ³), c _{19-<i>p</i>-OH} = 5,8·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , d) wartości stałych trwałości kompleksu związku 19- <i>p</i> -OH z chloranami(VII) metali w zasadowym (TBAOH) acetonitrylu.....	89
Rys. 4.31. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>o</i> -OH w acetonitrylu podczas miareczkowania spektrofotometrycznego chloranem(VII) a) potasu (c = 0- 3,2·10 ⁻³ mol/dm ³), c _{19-<i>o</i>-OH} = 1,7·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , b) magnezu (c = 0- 3,2·10 ⁻² mol/dm ³), c _{19-<i>o</i>-OH} = 7,6·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , c) baru (c = 0- 2,0·10 ⁻³ mol/dm ³), c _{19-<i>o</i>-OH} = 7,6·10 ⁻⁵ mol/dm ³ , d) porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku 19- <i>o</i> -OH z chloranami(VII) metali w acetonitrylu.....	90
Rys. 4.32. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 19- <i>o</i> -OH podczas miareczkowania chloranem(VII) a) baru (c = 0- 1,3·10 ⁻⁴ mol/dm ³), c _{19-<i>o</i>-OH} = 7,5·10 ⁻⁵ mol/dm ³ w obecności 130-krotnego nadmiaru Et ₃ N, b) baru (c = 0- 3,2·10 ⁻² mol/dm ³), c _{19-<i>o</i>-OH} = 7,7·10 ⁻⁵ mol/dm ³ w obecności 3-krotnego nadmiaru TBAOH, c) wartości stałych trwałości kompleksu związku 19- <i>o</i> -OH z chloranami(VII) metali w obecności 3-krotnego nadmiaru TBAOH, d) zmiany barwy roztworu związku 19- <i>o</i> -OH w acetonitrylu, w obecności soli baru w acetonitrylu, z dodatkiem trietyloaminy oraz TBAOH.....	91
Rys. 4.33. Zmiany w widmach absorpcyjnych związku 21- <i>o'</i> -OH (c = 6,5·10 ⁻⁵ mol/dm ³) podczas miareczkowania chloranem(VII) a) magnezu (c = 0- 1,5·10 ⁻³ mol/dm ³) b) strontu (c = 0- 1,1·10 ⁻² mol/dm ³).....	92
Rys. 4.34. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksu (1:1) związku 21- <i>o'</i> -OH z jonami metali grupy II w acetonitrylu.....	93

Rys. 4.35. Zmiany w widmach absorpcyjnych związku 21-o'-OH ($c = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności 130-krotnego nadmiaru trietyloaminy podczas miareczkowania chloranem(VII) a) magnezu ($c = 0 - 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) baru ($c = 0 - 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$).....	93
Rys. 4.36. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku 21-o'-OH ($c = 4,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w obecności równomolowej ilości wodorotlenku <i>tetra-n</i> -butyloamoniowego chloranem(VII) magnezu ($c = 0 - 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) oraz zmiana barwy roztworu związku 21-o'-OH w obecności chloranu(VII) magnezu	94
Rys. 4.37. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0 - 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{t\text{-Bu-19-}p\text{-OH}} = 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) wapnia ($c = 0 - 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{t\text{-Bu-19-}p\text{-OH}} = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu	94
Rys. 4.38. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu	95
Rys. 4.39. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku <i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH ($c = 7,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0 - 5,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) strontu ($c = 0 - 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, c) wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu	96
Rys. 4.40. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku BiF-19- <i>p</i> -OH ($4,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0 - 6,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) magnezu ($c = 0 - 2,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu.....	97
Rys. 4.41. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku BiF-19- <i>p</i> -OH z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu	97
Rys. 4.42. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku BiF-19- <i>o</i> -OH ($c = 9,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0 - 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), b) wapnia ($c = 0 - 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu, c) porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) związku BiF-19- <i>o</i> -OH z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu.....	98
Rys. 4.43. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) wyznaczonych dla związków 19- <i>p</i> -OH, <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH oraz BiF-19- <i>p</i> -OH z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu.....	99
Rys. 4.44. Porównanie wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) wyznaczonych dla związków 19- <i>o</i> -OH, <i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH oraz BiF-19- <i>o</i> -OH z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu.....	99
Rys. 4.45. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku a) <i>t</i> -Bu-19-Azo ($c = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) sodu ($c = 0 - 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), b) <i>t</i> -Bu-19-Azo ($c = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0 - 5,38 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), c) <i>t</i> -Bu-19-Azo-O ($c = 2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) sodu ($c = 0 - 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), d) <i>t</i> -Bu-19-Azo-O ($c = 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0 - 2,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu.....	100
Rys. 4.46. Zmiany w widmie absorpcyjnym związku a) BiF-19-Azo ($c = 7,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania spektrofotometrycznego roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0 - 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$),	

b) BiF-19-Azo-O ($c = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) wapnia ($c = 0 - 4,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$) w acetonitrylu.....	101
Rys. 4.47. Porównanie wartości stałych trwałości ($\log K$) kompleksów 1:1 (2:1 ligand:kation dla związku BiF-19-Azo z jonami metali II grupy) związków <i>t</i> -Bu-19-Azo, <i>t</i> -Bu-19-Azo-O, BiF-19-Azo oraz BiF-19-Azo-O z kationami metali I i II grupy w acetonitrylu	102
Rys. 4.48. Zmiany w widmie emisyjnym podczas miareczkowania związku 19- <i>p</i> -OH ($\lambda_{\text{ex}} = 434 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$) roztworem chloranu(VII) a) litu, $c_{19-p-OH} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) sodu $c_{19-p-OH} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, c) wapnia $c_{19-p-OH} = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, d) magnezu $c_{19-p-OH} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$	103
Rys. 4.49. a) Porównanie stałych trwałości ($\log K$) kompleksów (1:1), związku 19- <i>p</i> -OH z jonami metali I grupy wyznaczone z widm absorpcyjnych oraz emisyjnych, b) wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{\text{sv}}$) związku 19- <i>p</i> -OH z jonami metali I i II grupy.....	104
Rys. 4.50. Zmiany w widmie emisyjnym związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$); $c_{t-Bu-19-p-OH} = 2,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) baru ($c = 0-5,22 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$); $c_{t-Bu-19-p-OH} = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ w acetonitrylu, $\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$	104
Rys. 4.51. Oszacowane wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{\text{sv}}$) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH z kationami metali I grupy w acetonitrylu	105
Rys. 4.52. Zmiany w widmie emisyjnym związku BiF-19- <i>p</i> -OH podczas miareczkowania roztworem chloranu(VII) a) sodu ($c = 0-4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$), $c_{\text{BiF-19-p-OH}} = 4,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, b) wapnia ($c = 0-5,88 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$), $c_{\text{BiF-19-p-OH}} = 2,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $\lambda_{\text{ex}} = 454 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 566 \text{ nm}$,	105
Rys. 4.53. Oszacowane wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{\text{sv}}$) dla związku BiF-19- <i>p</i> -OH z kationami litowców w acetonitrylu.....	106
Rys. 4.54. Porównanie wartości stałych Sterna-Volmera ($\log K_{\text{sv}}$) wyznaczonych dla związków 19- <i>p</i> -OH, <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH oraz BiF-19- <i>p</i> -OH z kationami litowców w acetonitrylu.....	106
Rys. 4.55. Widma ^1H NMR zarejestrowane dla związku 19- <i>p</i> -OH ($c = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) z chloranem(VII) litu, sodu oraz magnezu w acetonie- d_6	107
Rys. 4.56. Widma ^1H NMR zarejestrowane dla związku 19- <i>p</i> -OH ($c = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) z chloranem(VII) sodu (równomolowa ilość) oraz z dodatkiem trietyloaminy w acetonitrylu- d_3	108
Rys. 4.57. Widma ^1H NMR zarejestrowane w acetonitrylu- d_3 dla a) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH oraz b) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH w obecności 10-krotnego nadmiaru chloranu(VII) sodu.....	109
Rys. 4.58. Widma ^1H NMR zarejestrowane w acetonitrylu- d_3 dla a) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH, b) związku <i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH z równomolową ilością chloranu(VII) sodu oraz c) z 10-krotnym nadmiarem chloranu(VII) sodu.....	109
Rys. 4.59. Położenie sygnału protonu O-H dla związku a) <i>t</i> -Bu-19- <i>o</i> -OH, b) BiF-19- <i>o</i> -OH, c) zależność położenia sygnału protonu grupy OH od wielkości makropierścienia <i>orto</i> -hydroksyazobenzokoron w acetonitrylu- d_3	110
Rys. 4.60. Widma ^1H NMR zarejestrowane w acetonitrylu- d_3 dla a) związku <i>t</i> -Bu-19-Azo, b) związku <i>t</i> -Bu-19-Azo z równomolową ilością chloranu(VII) sodu oraz c) z 10-krotnym nadmiarem chloranu(VII) sodu	111
Rys. 4.61. Wzór ogólny badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron oraz ich oznaczenia.....	112

Rys. 4.62. Znormalizowane widma absorpcyjne oraz emisyjne związków 19- <i>p</i> -OH, <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH, BiF-19- <i>p</i> -OH oraz NO ₂ -C ₆ -19- <i>p</i> -OH w acetonitrylu.....	114
Rys. 4.63. a) Wydajność kwantowa, b) przesunięcia Stokes'a badanych hydroksyazobenzokoron...	115
Rys. 4.64. a) Przesunięcie chemiczne sygnału protonu N-H w widmach ¹ H NMR związków 13- <i>p</i> -OH, 16- <i>p</i> -OH, 19- <i>p</i> -OH, b) wykres zależności wartości przesunięcia sygnału protonu N-H w widmach ¹ H NMR dla badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron.....	116
Rys. 4.65. a) Położenie pasma N-H w widmie IR (ATR) związków 13- <i>p</i> -OH, 16- <i>p</i> -OH, 19- <i>p</i> -OH, b) wykres zależności położenia pasma N-H w widmie IR dla badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron.	116
Rys. 4.66. Zmiana barwy roztworu związku BiF-19- <i>p</i> -OH (4,8·10 ⁻⁶ mol/dm ³) w obecności nadmiaru azotanów(V) metali w acetonitrylu	118
Rys. 4.67. Zmiana barwy optody na bazie szkła porowatego ze związkiem BiF-19- <i>p</i> -OH po zanurzeniu w 0,1 mol/dm ³ roztworach azotanów(VII) metali (pH ok. 6); skład optody: 0,85 mg związku BiF-19- <i>p</i> -OH na 1 g szkła porowatego	119
Rys. 4.68. a) Zmiana barwy badanej optody po zanurzeniu w roztworach azotanu(V) ołowiu o danym stężeniu, pH = 4-6, b) wykres zależności zmiany barwy optody ΔE _{RGB} od logarytmu ze stężenia molowego roztworu azotanu(V) ołowiu, na mniejszym wykresie zakres liniowej odpowiedzi.....	120
Rys. 4.69. a) Zmiana barwy badanej optody po zanurzeniu w roztworach azotanu(V) glinu o danym stężeniu, pH = 3,2-5,6, b) wykres zależności zmiany barwy optody ΔE _{RGB} od logarytmu ze stężenia molowego roztworu azotanu(V) glinu, na mniejszym wykresie zakres liniowej odpowiedzi	121
Rys. 4.70. a) Zmiana barwy badanej optody po zanurzeniu w roztworach kwasu azotowego(V) o danym stężeniu, pH = 1-5, b) wykres zależności zmiany barwy optody ΔE _{RGB} od logarytmu ze stężenia molowego roztworu kwasu azotowego(V), na mniejszym wykresie zakres liniowej odpowiedzi	122
Rys. 4.71. Wykres zależności zmiany barwy optody (ΔE RGB) od pH roztworów kwasu azotowego(V) oraz azotanu(V) glinu.....	123
Rys. 4.72. Zmiany barwy optod po zanurzeniu w roztworach azotanu(V) glinu a) przy różnym pH roztworu soli, b) przy pH = 3, c) przy pH = 4	123
Rys. 4.73. Membrany na bazie trioctanu celulozy ze związkiem BiF-19- <i>p</i> -OH jako chromojonoforem a) z solą lipofilową, b) bez soli lipofilowej, po zanurzeniu w roztworach kwasu i soli a następnie wysuszeniu powierzchni w strumieniu powietrza. Kolejno od góry: kwasu azotowego(V), azotanu(V) ołowiu, azotanu(V) glinu, stężenia roztworów kolejno od lewej: 0,1, 0,075, 0,05, 0,025, 10 ⁻² , 5·10 ⁻³ , 10 ⁻³ , 5·10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁴ , 5·10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁵ mol/dm ³	124
Rys. 5.1. Wybrane utleniające metody syntezy 13-członowej azobenzokorony (13-Azo).....	126
Rys. 5.2. Płytki TLC mieszanin poreakcyjnych dla reakcji utleniania diaminopodandu a) bezpośrednio po reakcji, b) bezpośrednio po reakcji, płytka w świetle UV, c) po spryskaniu płytki ninhydryną; faza ruchoma: chloroform : metanol 20:1; od lewej reakcja prowadzona w: 1) toluenie, 2) toluenie z kwasem octowym, 3) propan-2-olu, 4) dichlorometanie, 5) metanolu, 6) acetonitrylu. Plama z prawej (7) odpowiada wzorcowi: 13-członowej azobenzokoronie	129

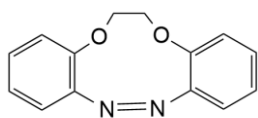
Rys. 5.3. Płytki TLC mieszanin poreakcyjnych dla reakcji utleniania diaminopodandu a) bezpośrednio po reakcji, b) bezpośrednio po reakcji pod lampą UV, c) po spryskaniu płytki ninhydriną; faza ruchoma: chloroform : metanol 20:1; od lewej reakcja prowadzona w obecności tlenku manganu(IV) o masie: 1) 50 mg, 2) 100 mg, 3) 250 mg, 4) 500 mg, plama z prawej (5) odpowiada wzorcowi: 13-Azo	130
Rys. 5.4. Płytki TLC mieszanin poreakcyjnych dla reakcji utleniania diaminopodandu a) bezpośrednio po reakcji, b) bezpośrednio po reakcji pod lampą UV, c) po spryskaniu płytki ninhydriną; faza ruchoma: chloroform : metanol 20:1; od lewej reakcja prowadzona w temperaturze: 1) 50°C, 2) 80°C, 3) 110°C plama z prawej (4) odpowiada wzorcowi: 13-Azo.....	130
Rys. 5.5. Nowa, utleniająca metoda otrzymywania 19-członowej azobenzokorony z dwoma podstawnikami <i>tert</i> -oktylowymi – <i>t</i> -okt-19-Azo	131
Rys. 6.1. Badane przeze mnie 19-członowe związki makrocykliczne: hydroksyazobenzokorony, azobenzokorony oraz azoksybenzokorony.....	133
Rys. 6.2. <i>Para</i> -hydroksyazobenzokorony, dla których wyznaczyłam wartości wydajności kwantowej oraz momentów dipolowych	136
Rys. 6.3. Azobenzokorony otrzymane nową, utleniającą metodą syntezy	138

SPIS TABEL

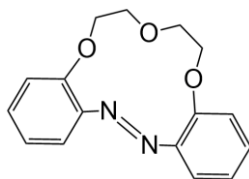
Tabela 2.1. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) azobenzokoron: 13-Azo, 16-Azo oraz 19-Azo z kationami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu [14,30,39].....	19
Tabela 2.2. Wartości stałych trwałości kompleksów (logK) 16-członowej azobenzokorony (16-Azo) oraz 18-korony-6 z kationami metali I grupy w acetonitrylu [30,42].....	20
Tabela 2.3. Udział tautomerów: azofenolowego (Az) oraz chinono-hydrazonowego (Ch-h) związków 13- <i>p</i> -OH, 16- <i>p</i> -OH oraz 19- <i>p</i> -OH w zależności od rozpuszczalnika (na podstawie widm ¹ H NMR, $c_{\text{makrocyklu}} \sim 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) [56].....	36
Tabela 2.4. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów o stechiometrii 1:1 związków 13- <i>p</i> -OH oraz 16- <i>p</i> -OH z jonami metali I i II grupy w acetonitrylu [25,26,35].....	38
Tabela 3.1. Wykaz <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron badanych w 4 etapie badań.....	63
Tabela 4.1. Wybrane właściwości spektroskopowe związku 19- <i>p</i> -OH na podstawie widma absorpcyjnego oraz emisyjnego w różnych rozpuszczalnikach.....	72
Tabela 4.2. Wybrane właściwości spektroskopowe związku <i>t</i> -Bu-19- <i>p</i> -OH na podstawie widma absorpcyjnego oraz emisyjnego w różnych rozpuszczalnikach.....	73
Tabela 4.3. Wybrane właściwości spektroskopowe na podstawie widma absorpcyjnego oraz emisyjnego związku BiF-19- <i>p</i> -OH w różnych rozpuszczalnikach.....	74
Tabela 4.4. Procentowy udział formy azofenolowej badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron w zależności od rozpuszczalnika, określony na podstawie widm ¹ H NMR (stężenie $\sim 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)....	76
Tabela 4.5. Położenie maksimum absorpcji oraz molowy współczynnik absorpcji [$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$] związków 19- <i>o</i> -OH oraz 21- <i>o</i> '-OH w różnych rozpuszczalnikach.....	76
Tabela 4.6. Wpływ obecności jonów sodu na procentowy udział izomerów <i>cis</i> i <i>trans</i> dla związków 19-Azo, <i>t</i> -Bu-19-Azo oraz BiF-19-Azo w acetonitrylu.....	111
Tabela 4.7. Wybrane właściwości spektroskopowe przykładowych wzorców używanych do badania wydajności kwantowej.....	113
Tabela 4.8. Charakterystyka spektralna badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron.....	113
Tabela 4.9. Wyznaczone momenty dipolowe w stanie podstawowym (μ_g) oraz wzbudzonym (μ_e) badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron (rys. 4.61.).....	117
Tabela 6.1. Wartości stałych trwałości (logK) kompleksów (1:1) badanych hydroksyazobenzokoron z jonami metali I i II grupy układu okresowego w acetonitrylu.....	135
Tabela 6.2. Wyznaczone wartości wydajności kwantowej oraz momentów dipolowych w stanie podstawowym oraz wzbudzonym dla badanych <i>para</i> -hydroksyazobenzokoron (rys. 6.2.).....	137

WZORY CHEMICZNE OMAWIANYCH ZWIĄZKÓW MAKROCYKLICZNYCH

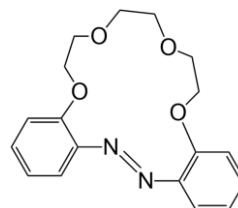
AZOBENZOKORONY



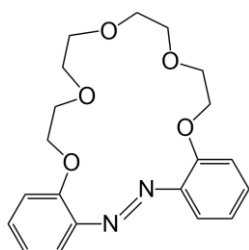
10-Azo



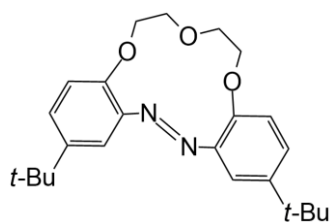
13-Azo



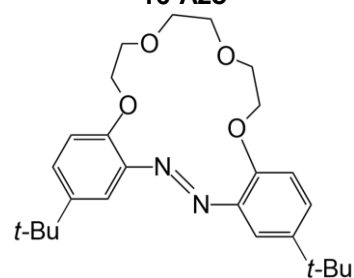
16-Azo



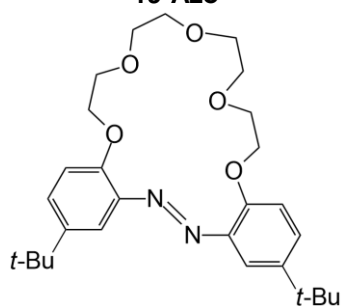
19-Azo



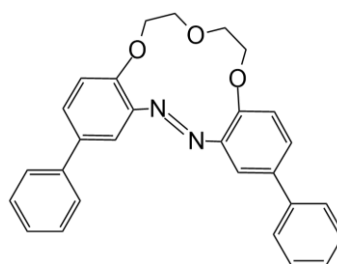
t-Bu-13-Azo



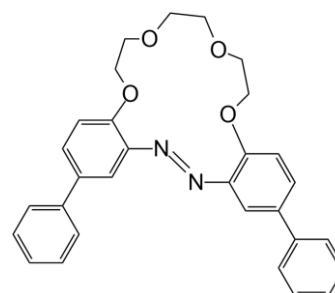
t-Bu-16-Azo



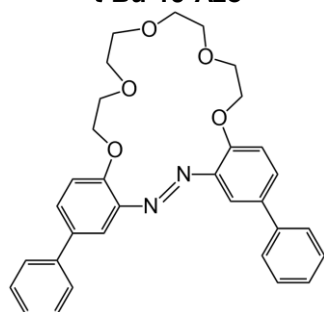
t-Bu-19-Azo



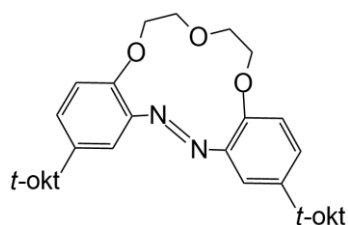
BiF-13-Azo



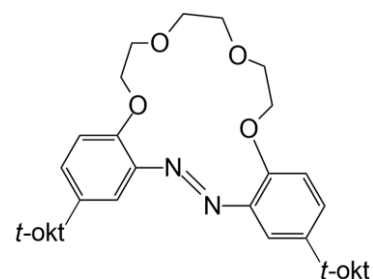
BiF-16-Azo



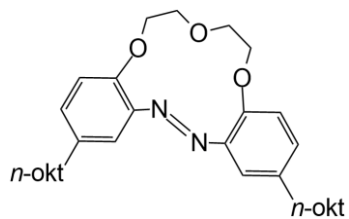
BiF-19-Azo



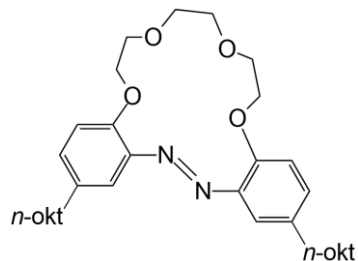
t-okt-13-Azo



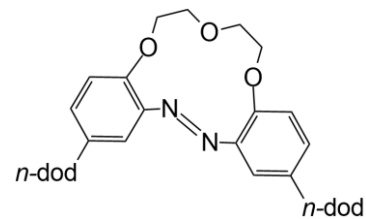
t-okt-16-Azo



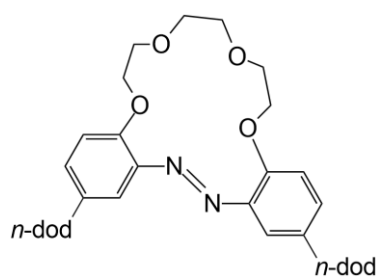
n-okt-13-Azo



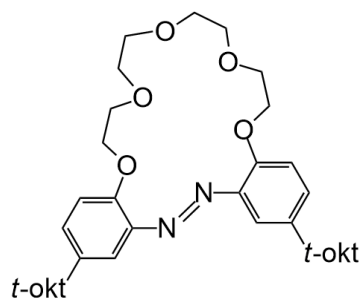
n-okt-16-Azo



n-dod-13-Azo

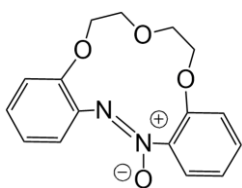


n-dod-16-Azo

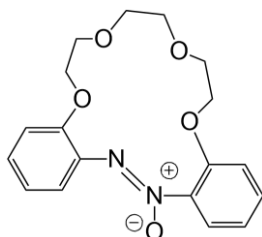


t-okt-19-Azo

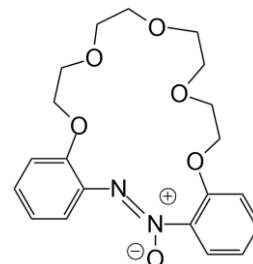
AZOKSYBENZOKORONY



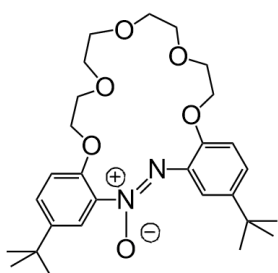
13-Azo-O



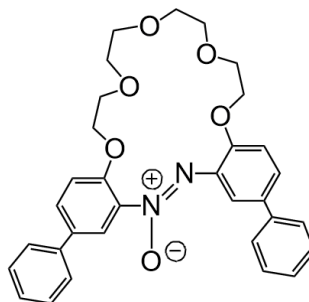
16-Azo-O



19-Azo-O

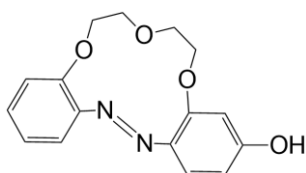


t-Bu-19-Azo-O

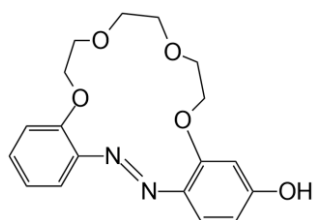


BiF-19-Azo-O

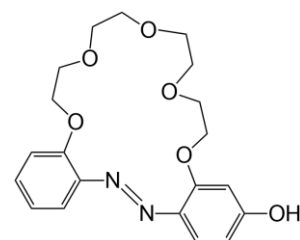
HYDROKSYAZOBENZOKORONY



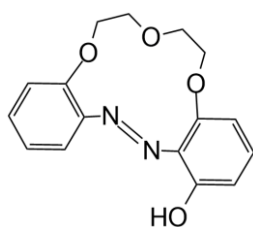
13-p-OH



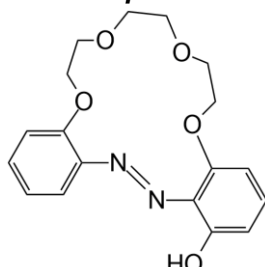
16-p-OH



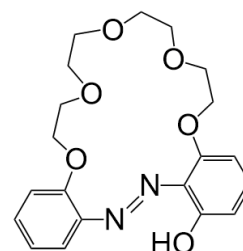
19-p-OH



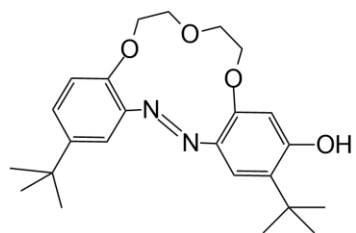
13-o-OH



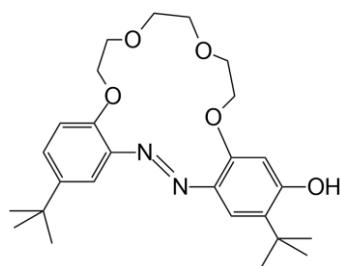
16-o-OH



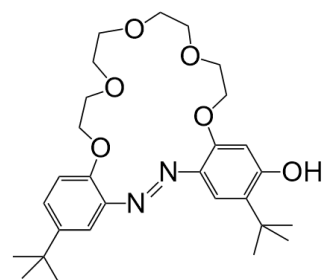
19-o-OH



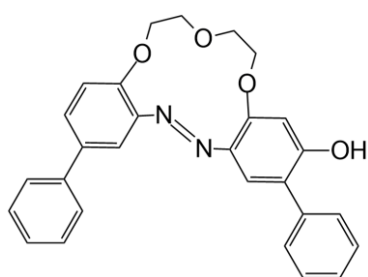
***t*-Bu-13-*p*-OH**



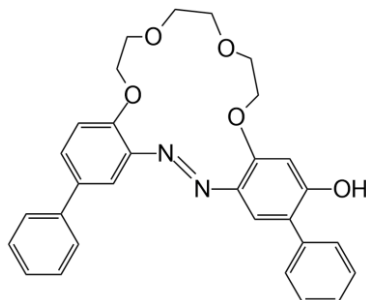
***t*-Bu-16-*p*-OH**



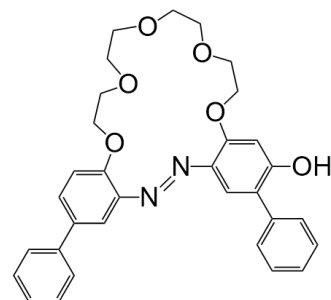
***t*-Bu-19-*p*-OH**



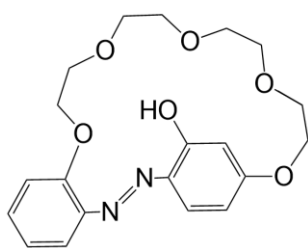
BiF-13-*p*-OH



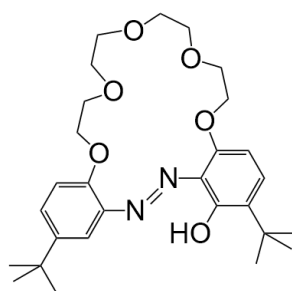
BiF-16-*p*-OH



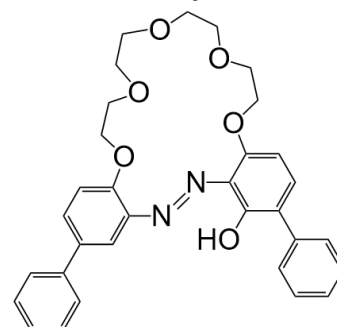
BiF-19-*p*-OH



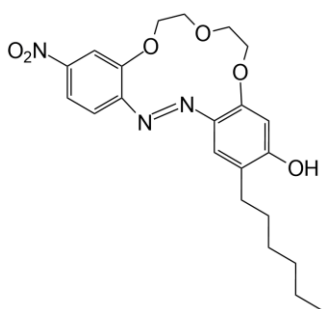
21-*o'*-OH



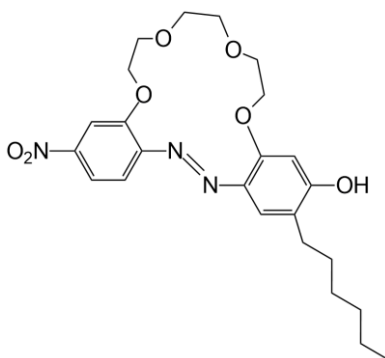
***t*-Bu-19-*o*-OH**



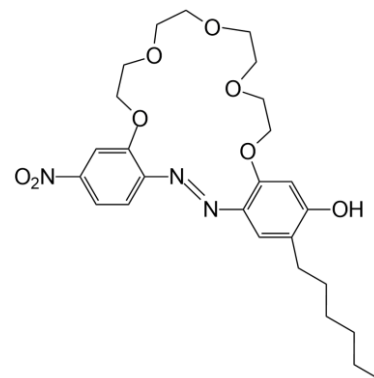
BiF-19-*o*-OH



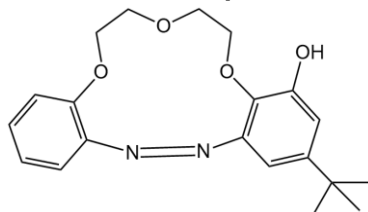
NO₂-C₆-13-*p*-OH



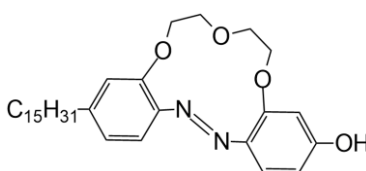
NO₂-C₆-16-*p*-OH



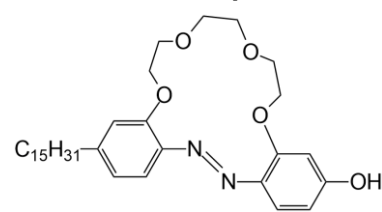
NO₂-C₆-19-*p*-OH



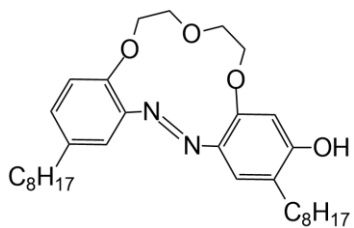
***t*-Bu-13-*m*-OH**



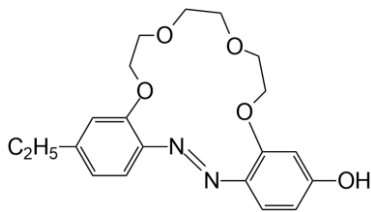
C₁₅-13-*p*-OH



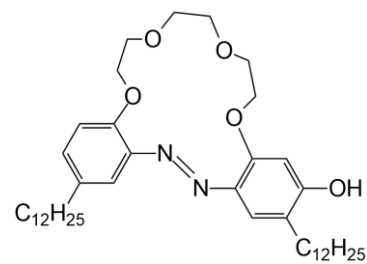
C₁₅-16-*p*-OH



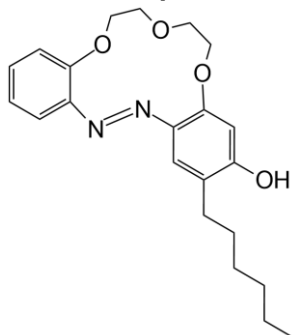
C8-13-p-OH



C2-16-p-OH

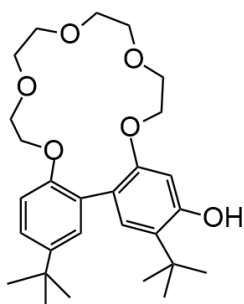


C12-16-p-OH

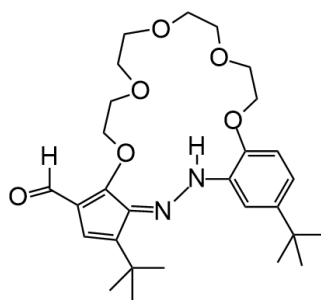


C6-13-p-OH

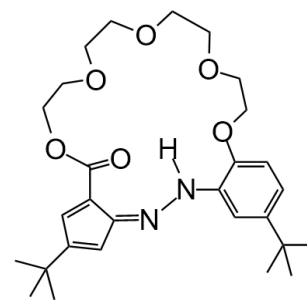
INNE ZWIĄZKI



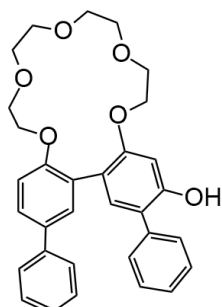
t-Bu-17-p-OH



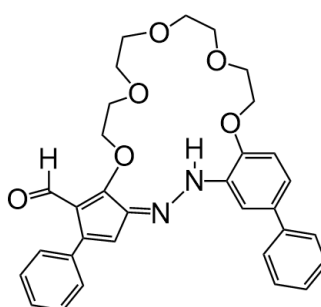
t-Bu-19-al



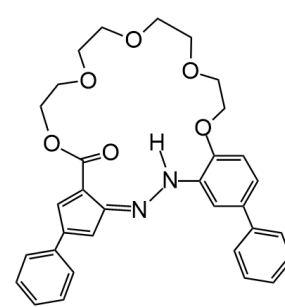
t-Bu-20-ester



BiF-17-p-OH



BiF-19-al



BiF-20-ester