

STUDIUM VYUŽITÍ NĚKTERÝCH *N*-DONOROVÝCH LIGANDŮ A JEJICH KOMPLEXŮ S IONTY PŘECHODNÝCH KOVŮ

RADEK CIBULKA^a, EVA SVOBODOVÁ^a,
BURKHARD KÖNIG^b, JIŘÍ LUDVÍK^c,
FRANTIŠEK HAMPL^a a FRANTIŠEK LIŠKA^{a,d}

^a Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Ústav organické chemie, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, 93040 Regensburg (Německo), ^c Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^d Katedra chemie a didaktiky chemie, Pedagogická fakulta UK, M. D. Rettigové 4, 116 39 Praha 1
cibulka@vscht.cz

Došlo 14.8.06, přepracováno 15.4.07, přijato 14.7.07.

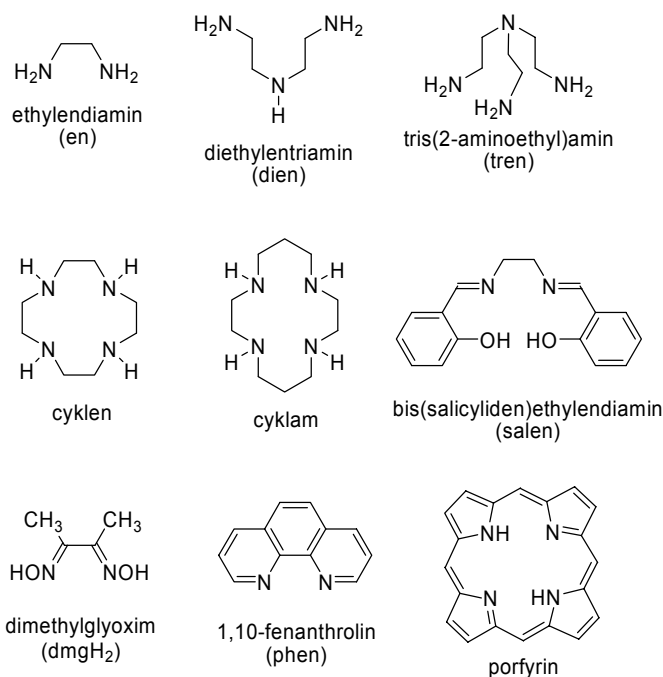
Klíčová slova: *N*-donorové ligandy, oximy, cyklen, přechodné kovy, hydrolytické katalyzátory, micelární katalýza, polarografie, kapalná membrána, transport iontů kovů, flavin, fotooxidace

Obsah

- Úvod
- Pyridinové oximy a jejich deriváty
 - Hydrolytické katalyzátory na bázi komplexů pyridinových oximů
 - Využití pyridinových oximů jako ligandů pro transport iontů kovů přes kapalnou membránu
- Fotoaktivní systémy s cyklenovým vazebným místem
- Závěr

1. Úvod

Jednu z největších skupin organických ligandů tvoří sloučeniny, které se koordinují k iontu kovu prostřednictvím atomu dusíku¹. Donorový atom dusíku je v ligandech (obr. 1) obsažen nejčastěji ve formě aminoskupiny (jako např. v amoniaku, ethylendiaminu, diethylentriaminu, tris(2-aminoethyl)aminu nebo v makrocyclických aminech, jako jsou cyklen, cyklam apod.), iminoskupiny (např. v bis(salicyliden)ethylendiaminu), (hydroxyimino) skupiny (např. v dimethylglyoximu známém jako Čugajevovo činidlo) nebo jako součást heterocyklu (např. v 2,2'-bipyridinu, 1,10-fenanthrolinu nebo porfyrinech). Využití *N*-donorových ligandů zasahuje do různých odvětví che-



Obr. 1. Přehled různých typů *N*-donorových ligandů

mie²: využívají se jako analytická či extrakční činidla nebo jako stavební bloky v supramolekulární chemii, při konstrukci homogenních katalyzátorů a modelů metaloenzymů. Řada *N*-donorových ligandů se rovněž přímo zúčastňuje chemických dějů v organismech; mezi významné přírodní *N*-donorové ligandy patří některé aminokyseliny (např. histidin), porfyriny či báze nukleových kyselin. V této přehledné práci jsme se pokusili na příkladu námi studovaných *N*-donorových ligandů, tj. pyridinových oximů³ a derivátů cyklenu, ukázat možnosti jejich využití v homogenní katalýze, při extrakci iontů kovů a v enzymových modelech.

2. Pyridinové oximy a jejich deriváty

Asi nejčastěji studovanými ligandy ze skupiny pyridinových oximů jsou pyridin-2-karbaldoxim (*I*), fenyl (pyridin-2-yl)ketoxim (*II*) a methyl(pyridin-2-yl)ketoxim (*IIIa*), které jsou buď komerčně dostupné (*I* a *II*) nebo snadno připravitelné z dostupné karbonylové sloučeniny (v případě *IIIa*). Tyto bidentární ligandy a jejich deriváty tvoří s většinou iontů přechodných kovů cheláty (schéma 1), nejčastěji^{4–8} se stechiometrií *M* : *L* = 1 : 1, 1 : 2 a 1 : 3 (*L* = pyridinový oxim). Díky vysoké stabilitě některých komplexů byly pyridinové oximy studovány jako potenciální analytická činidla pro spektrofotometrické stanovení přechodných kovů (*M*^{nt} = Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Co²⁺, Au³⁺). Mezi nově publikované aplikace patří využití palladiových komplexů pyridinových oximů (*M*²⁺ = Pd²⁺) jako dostupných katalyzátorů Suzuki-Miyaurových reakcí halogenarenů s arylboronovými kyselinami^{9,10}. V naší skupině jsme se zabývali především využitím derivátů pyridinových oximů jako ligandů pro přípravu metalomicelárních hydrolytických katalyzátorů a studiem jejich využití k selektivním extrakcím iontů kovů z vodných roztoků do organických rozpouštědel.

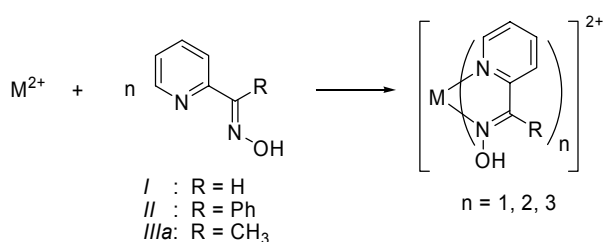


Schéma 1. Tvorba chelátů pyridinových oximů

2.1. Hydrolytické katalyzátory na bázi komplexů pyridinových oximů

V posledních třiceti letech byla navržena a testována celá řada komplexů iontů kovů s organickými ligandy jako základ systémů pro urychlení hydrolyzy esterů^{11–14}. Mechanismus jejich působení představuje analogii dějů probíhajících v hydrolytických metaloenzymech. Koordinací

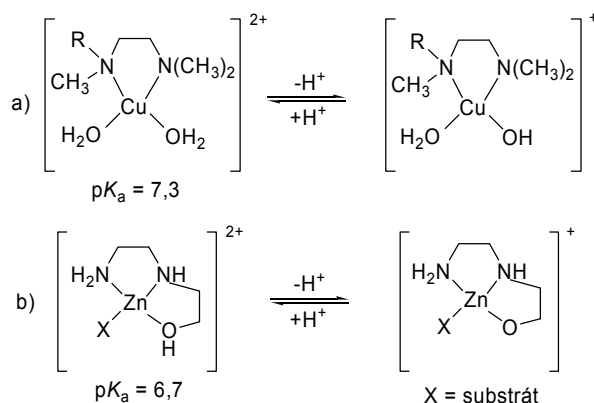


Schéma 2. Příklady aktivace nukleofilní skupiny koordinací

k iontu kovu se zvyšuje kyselost ionizovatelné skupiny, nejčastěji vody nebo hydroxyskupiny. Tím je i při fyziologickém pH zabezpečena dostatečná koncentrace deprotonované formy, která je nukleofilem atakujícím molekulu substrátu. Jako příklad může být uvedeno snížení *pK_a* molekuly vody koordinací k Cu²⁺ iontům v měďnatém komplexu ethylendiaminu¹⁵ (schéma 2a, R = CH₃), nebo zvýšení kyselosti hydroxyskupiny¹⁶ kovalentně vázané k ligandu (schéma 2b) v důsledku její koordinace k Zn²⁺. Velká pozornost byla věnována také hydrolytickým katalyzátorům založeným na metalomicelárních systémech, které vznikají nejčastěji zabudováním lipofilního komplexu (viz schéma 2a, R = lipofilní alkyl¹⁷) do micely tenzidu, např. hexadecyltrimethylamonium-bromidu (CTAB). V těchto systémech se hydrolyza urychluje v porovnání s reakcemi v homogenním vodném roztoku díky tzv. micelární katalýze, která spočívá především ve zvýšení koncentrace obou reaktantů, lipofilního komplexu a lipofilního substrátu, v malém objemu micely¹⁸. Hlavními cíli studia metalokatalyzátorů je pochopení mechanismu hydrolyz katalyzovaných metaloenzymů a také potenciální praktické aplikace, např. účinná likvidace toxických fosfátů a fosfonátů, jako jsou např. bojové látky sarin, soman, VX nebo pesticid paraoxon.

Koordinací oximové skupiny k iontům kovů se rovněž snižuje její *pK_a* o několik řádů^{6,7,19}. Toto zvýšení kyselosti způsobuje, že při neutrálním pH se koordinovaná (hydroxyimino)skupina vyskytuje převážně ve své deprotonované formě, která je díky tzv. α-efektu²⁰ sousedního dusíkového atomu účinným nukleofilem schopným štěpit esterovou funkci. Zvýšení kyselosti (hydroxyimino) skupiny v důsledku její koordinace k iontu kovu (schéma 3a) představuje analogii aktivace oximové funkce účinkem elektronakceptorního substituentu, jako je tomu např. u kvarterních pyridinových aldoximů²⁰ (schéma 3b). Tyto sloučeniny, jako 2-[(hydroxyimino)methyl]-1-methylpyridinium-jodid (2-PAM), jsou schopné účinně štěpit fosfoesterové vazby, a proto se klinicky používají jako reaktivátory acetylcholinesterasy²¹ (AChE) inhibované fosfory-

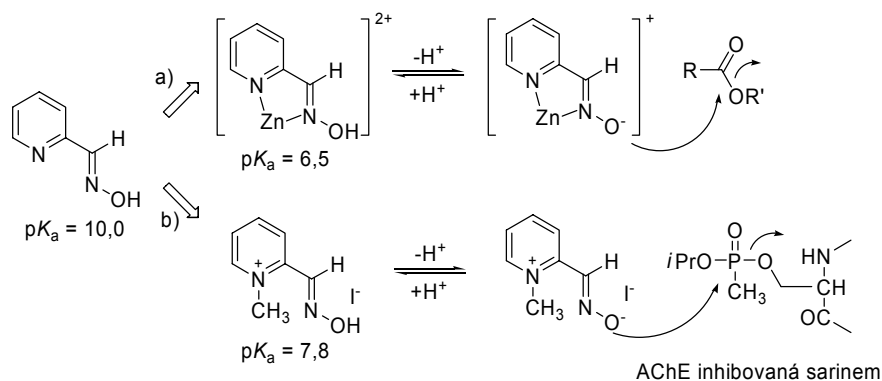


Schéma 3. Aktivace oximové skupiny pro atak esterové funkce; a) koordinací, b) přítomností elektronakceptorní skupiny

Tabulka I

Relativní rychlost štěpení^a 4-nitrofenyl-hexanoátu (PNPH) v přítomnosti ligandů *IIIe*, *IVd*, *Vb* a jejich komplexů s ionty kovů v micelách CTAB; $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 6,3

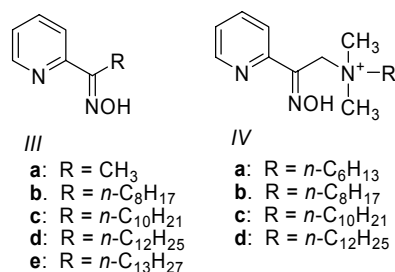
Ligand	M^{2+}				
	---	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
<i>IIIe</i>	18	2	810	12	210
<i>IVd</i>	9300	240	600	120	8900
<i>Vb</i>	34	7	97	12	33

^a $c(\text{oxim}) = c(\text{M}^{2+}) = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $c(\text{CTAB}) = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $c(\text{PNPH}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $k_0 = 3,75 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (rychlostní konstanta hydrolyzy PNPH v pufovaném roztoku CTAB)

lací či fosfonylací.

V naší laboratoři byla připravena série lipofilních alkyl(pyridin-2-yl)ketoximů *IIIb–IIIe*. Jejich komplexy s ionty přechodných kovů zabudované v micelách hexadecyltrimethylamonium-bromidu (CTAB) urychlovaly hydrolyzu 4-nitrofenyl-hexanoátu (PNPH) až o několik řádů v porovnání s reakcí v samotném CTAB²², jak je uvedeno v tabulce I na příkladu oximu *IIIe* (4-nitrofenylestery alkanových kyselin a kyseliny fosforečné jsou obvykle využívány při testování účinnosti hydrolytických katalyzátorů^{13,23}).

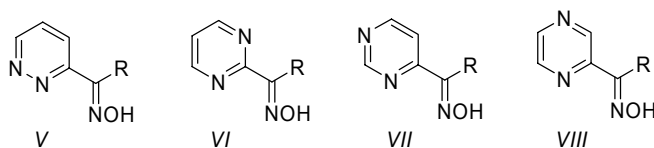
Limitujícím faktorem u lipofilních alkyl(pyridin-2-yl)ketoximů *IIIb–IIIe* je však jejich relativně nízká rozpustnost v micelách CTAB. Pro zvýšení rozpustnosti jsme proto do postranního řetězce alkyl(pyridin-2-yl)ketoximů zavedli kvarterní amoniovou skupinu. Vzniklé kvarterní amoniové soli *IV* reprezentují ligandové tenzidy, které jsou schopné při dostatečné délce alkylového řetězce ($\text{R} > \text{C}_{10}\text{H}_{21}$) tvořit samy micely a navíc díky zachovanému ligandovému seskupení koordinují ionty kovů²⁴. Při studiu



hydrolyzy PNPH v metalomicelárních systémech obsahujících komplexy ligandů *IV* jsme však překvapivě pozorovali snížení hydrolytické účinnosti oximů *IV* (viz např. tabulka I) účinkem koordinace k iontu kovu. Tento fakt lze vysvětlit protichůdnými důsledky koordinace na reaktivitu oximové skupiny. Koordinace sice zvyšuje kyselost oximové skupiny, a tím i koncentraci nukleofilního oximového iontu, na druhé straně však snižuje jeho nukleofilitu. Kyselost ketoximů *IV* je již dostatečně zvýšena přítomností kvarterní amoniové skupiny a koordinace k iontu kovu tak způsobuje především snižování jejich nukleofility²⁴.

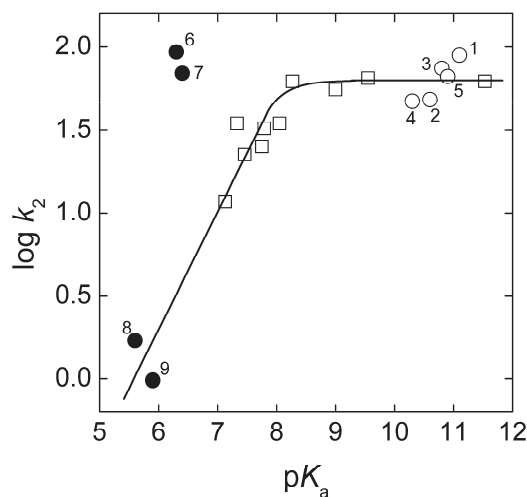
Problematika vlivu koordinace na reaktivitu oximové skupiny byla studována²⁵ u lipofilního dodecyl(pyridin-2-yl)ketoximu (*IIIId*) a série diazinových ketoximů *Vb–VIIIb*. Zavedení druhého dusíku do heteroaromatického kruhu představuje možnost jemného ladění koordinační schopnosti oximových ligandů a tudíž i hydrolytické účinnosti jejich komplexů. Micelární prostředí však komplikuje studium vlastností komplexů. Proto jsme zároveň studovali vztah struktury a reaktivity u komplexů nelipofilních homologů *Va–VIIIa* ($\text{R} = \text{CH}_3$), které lze pro jejich vyšší rozpustnost studovat rovněž v homogenním vodném prostředí²⁵.

Zjistili jsme, že jak hydrolytická účinnost hydrofilních ketoximů *IIIa* a *Va–VIIIa* v homogenních vodných roztocích, tak účinnost jejich lipofilních homologů v micelárním prostředí silně závisí na použitém ligandu i na iontu kovu. Zatímco Ni^{2+} a Zn^{2+} komplexy oximů *III*,



pro vzorce V - VIII : a: R = CH₃, b: R = *n*-C₁₂H₂₅

VI a VII urychlují hydrolyzu 4-nitrofenyl-alkanoátů o dva řády oproti reakci prováděné v samotném CTAB, účinnost ostatních komplexů je velmi nízká²⁵ (příklady viz tabulka I). Rozdíly v reaktivitě, někdy až řádové, však byly pozorovány rovněž mezi komplexy Ni²⁺ a Zn²⁺, zvláště pak v homogenním vodném prostředí. Dále jsme zjistili, že jak v řadě komplexů Ni²⁺, tak v sérii komplexů Zn²⁺ hraje nejdůležitější roli jejich stabilita²⁶. Překvapivě však zinečnaté komplexy vykazovaly řádově vyšší účinnost než komplexy nikelnaté, přestože jsou o 3–4 řády méně stabilní²⁶. Vysvětlení jsme našli při studiu protichůdných faktorů ovlivňujících reaktivitu koordinovaných oximů vůči esterům: kyselosti koordinované oximové skupiny a nukleofility její deprotonované formy, vyjádřené rychlostní konstantou druhého řádu reakce oximátu se substrátem. Jak koordinace k Zn²⁺ iontům, tak koordinace k Ni²⁺ iontům zvyšuje kyselost oximové skupiny natolik, že při neutrálním pH (pH při modelových reakcích) se vyskytuje prak-



Obr. 2. Bronstedův graf pro reakci oximátového iontu s 4-nitrofenyl-acetátem (PNPA) ve vodných roztocích o různém pH. Křivka znázorňuje závislost pro nekoordinované oximy; její tvar stejně tak jako body (prázdné čtverečky) jsou převzaty z literatury²⁰. Body vyznačené kroužky představují námi naměřená data. Jednotlivá čísla označují oximy (prázdné kroužky) či jejich komplexy (plné kroužky): IIIa (1), Va (2), VIa (3), VIIa (4), VIIIa (5), Zn²⁺-IIIa (6), Zn²⁺-VIa (7), Ni²⁺-IIIa (8), Ni²⁺-VIa (9)

ticky výhradně v deprotonované formě. Koordinace k Ni²⁺ iontům však snižuje nukleofilitu koordinovaného oximátu až o dva řády, zatímco u komplexů Zn²⁺ zůstává na úrovni nekoordinovaného oximátového iontu (obr. 2).

V prostředí kationických micel je však pozorovaná účinnost komplexů Zn²⁺ výrazně nižší v porovnání s homogenními vodnými roztoky, a to i přes příspěvek micelární katalýzy. Tato skutečnost je důsledkem nízké rovnovážné koncentrace komplexu vyplývající z jeho nižší stability v kationických micelách, kde se uplatňuje elektrostatické odpuzování mezi kladně nabitým iontem kovu a povrchem micely.

Nukleofilita oximátového iontu je dána elektronovou hustotou na (hydroxyimino)skupině. Obecně lze elektronovou hustotu jakékoliv skupiny kvantifikovat jejím redukčním potenciálem. Zabývali jsme se proto redukcemi oximů a jejich komplexů na rtuťové kapkové elektrodě. Pyridinové a diazinové oximy se redukují v širokém intervalu pH čtyřelektronovým dějem na příslušný amin²⁷ (schéma 4). Jak se však redukují komplexy oximů? Obecně mohou komplexy při redukcí přijímat elektrony prostřednictvím iontu kovu nebo prostřednictvím ligandu²⁸. Při studiu mechanismu redukce komplexů oximů IIIa a Va–VIIIa s ionty Ni²⁺, Cu²⁺ a Zn²⁺ ve vodných roztocích pomocí *dc*-polarografie jsme pozorovali oba tyto mechanismy²⁹. Zatímco komplexy Ni²⁺ se redukují prostřednictvím oximové skupiny (podobně jako nekoordinovaný, protonovaný ligand), v Cu²⁺ komplexech se redukuje ion kovu. Komplexy Zn²⁺ nevykazovaly žádnou novou vlnu redukce komplexu (byly pozorovány pouze vlny redukce nekomplexovaného iontu kovu a volného ligandu), což je způsobeno jejich nízkou stabilitou²⁶. Vzhledem k odlišnému mechanismu redukce komplexů ketoximů IIIa a Va–VIIIa jsme nemohli provést přímou korelaci mezi změřenými redukčními potenciály a pozorovanou hydrolytickou aktivitou. U komplexů Ni²⁺ jsme využili *dc*-polarografie pro studium komplexačních rovnováh ve vodných roztocích²⁶.

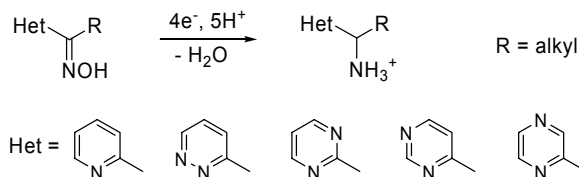


Schéma 4. Elektrochemická redukce pyridinových a diazinových oximů na rtuťové elektrodě

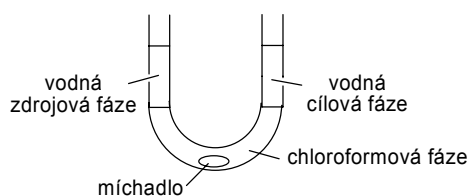
2.2. Využití pyridinových oximů jako ligandů pro transport iontů kovů přes kapalnou membránu

Studium transportu iontů kovů přes kapalnou membránu s využitím lipofilních ligandů představuje jeden z účinných způsobů testování jejich schopnosti extrahovat ionty kovů z vodných roztoků do organických rozpouštědel³⁰. Pro tyto účely jsou nejčastěji využívány kapalně membrány typu BLM (*bulk liquid membrane*). Při uspořádání BLM jsou obvykle dvě vodné vrstvy (zdrojová a cílová fáze) odděleny kapalnou membránou tvořenou roztokem lipofilního ligandu v organickém rozpouštědle. Nejčastější uspořádání představuje U-trubice, která má v obou ramenech vodné fáze a ve spojujícím oblouku chloroformovou fázi (obr. 3). Mezi dosud testovanými extrakčními činidly najdeme řadu *N*-donorových ligandů³¹; jde často o lipofilní analoga cykluenu, cyklamů, 2,2'-bipyridinu či fenantrolinu (viz obr. 1), které byly testovány jako extraktanty iontů přechodných kovů. V současné době je v popředí zájmu především studium selektivních extrakcí iontů kovů z jejich směsí. Potenciální praktické aplikace směřují k recyklování drahých kovů, izolaci a separaci radionuklidů, či zpracování odpadních vod³⁰.

Při přípravě micelárních roztoků komplexů oximů *III* a *IV* jsme pozorovali rozdílnou rychlost tvorby komplexů v závislosti na iontu kovu^{22,24}. Zatímco Cu^{2+} komplexy se tvořily okamžitě a komplexy Co^{2+} po deseti minutách, vznik Ni^{2+} komplexů trval několik hodin. Rozhraní mezi vodnou a micelární pseudofází, kde dochází ke koordinaci v micelle zabudovaného lipofilního ligandu k iontu kovu ve vodné fázi, představuje analogii rozhraní mezi vodnou a organickou fází při extrakcích. Proto jsme se rozhodli otestovat látky *IV* jako ligandy pro selektivní extrakce iontů kovů z vodné fáze do organických rozpouštědel.

K testování účinnosti našich ligandů bylo využito rozhraní typu BLM. Při experimentech bylo pufrům udržováno v zdrojové fázi vyšší pH než v cílové. Toto uspořádání zabezpečuje kompenzaci transportu iontů kovu ze zdrojové do cílové fáze zpětným transportem protonů (schéma 5), což umožňuje transport kovu proti koncentračnímu gradientu.

Úvodní experimenty s ligandy *IV* ukázaly, že s rostoucí lipofilitou ligandů vzrůstá rychlost transportu Cu^{2+} iontů. Naopak rychlost transportu Ni^{2+} iontů s rostoucí lipofilitou klesala³². Ligand *IX* (obr. 4) se dvěma lipofilními alkylovými řetězci ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$) transporto-



Obr. 3. Uspořádání fází v U-trubici sloužící jako model kapalně membrány

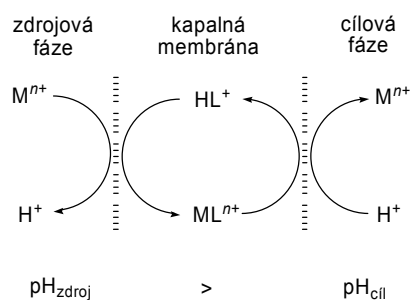
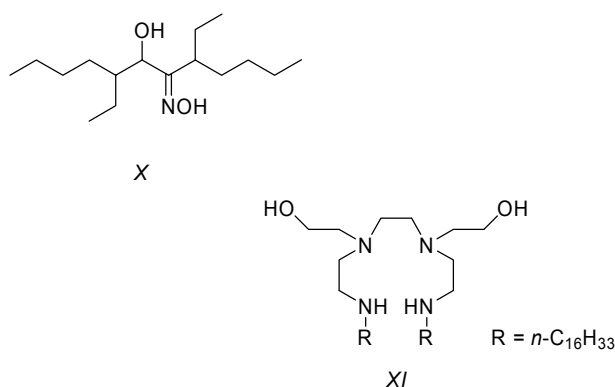


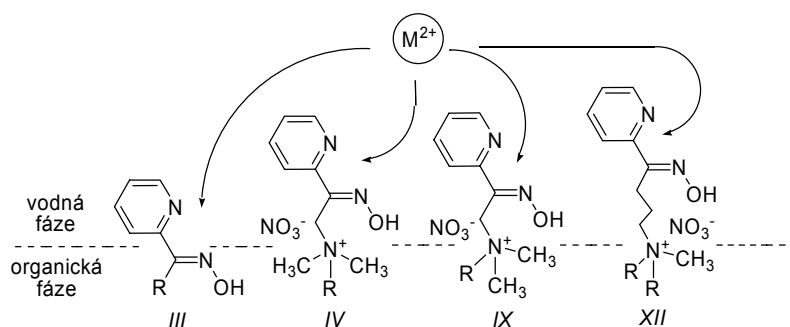
Schéma 5. Mechanismus transportu iontů přes kapalnou membránu s využitím protonovatelných ligandů (L)

val již selektivně Cu^{2+} ionty a jeho účinnost byla dokonce výrazně vyšší než účinnost průmyslového extraktantu *X* (LIX 63) a srovnatelná s účinkem ligandu *XI*, který patří mezi nejlepší extraktanty pro Cu^{2+} ionty³³.

Po získání těchto nadějných výsledků jsme se u tohoto strukturního typu ligandů zaměřili na studium vztahu struktury a účinnosti při transportu Ni^{2+} a Cu^{2+} iontů. K tomuto účelu byla připravena série ligandů *IV*, *IX* a *XII* s proměnným počtem a délkou hydrofobních alkylových řetězců v amoniovém seskupení a s různou délkou řetězce spojujícího amoniovou skupinu s chelatotvorným seskupením, která ovlivňuje hloubku zanoření chelatotvorného seskupení do vodné fáze (viz obr. 4). Ukázalo se, že žádný z připravených ligandů se dvěma alkylovými skupinami netransportuje Ni^{2+} ionty. Tyto ligandy však naopak přes kapalnou membránu účinně přenášejí Cu^{2+} ionty. Jejich účinnost závisela jak na délce alkylových skupin, tak na délce spojovacího řetězce. Nejúčinnější byly ligandy *XII* s trimethylenovou spojkou, což je v souladu s předpokladem, že delší (a tudíž volnější) spojovací řetězec umožňuje snazší navázání iontu kovu na rozhraní vodné a organické fáze³⁴.

Ligandy *IV*, *IX* a *XII* reprezentují nový typ ligandů s kovalentně vázanou nabitou skupinou a jsou účinnější pro transport Cu^{2+} v porovnání s ligandy *III* bez náboje³⁴. Přítomnost kationtové skupiny pozitivně ovlivňuje extrakční schopnosti ligandu, neboť zřejmě napomáhá jeho adsorpci na fázovém rozhraní spojené se správnou orientací, čímž je usnadněna koordinace. Z hlediska potenciálních



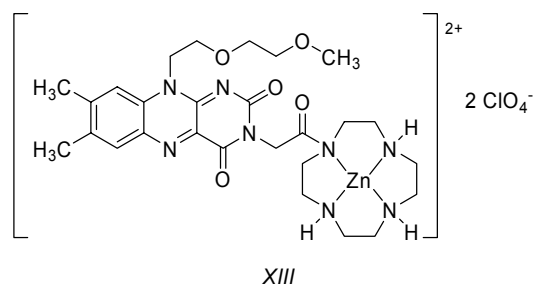
Obr. 4. Idealizované uspořádání ligandů *III*, *IV*, *IX* a *XII* na rozhraní vodná/organická fáze

aplikací je významné, že ligandy *IX* a *XII* transportují rovněž ionty Pd^{2+} (cit. ^{32,34}).

3. Fotoaktivní systémy s cyklenovým vazebným místem

Reverzibilní vazba substrátu na volné koordinační místo iontu kovu ve stabilních komplexech představuje další možnou aplikaci *N*-donorových ligandů. Tento způsob aktivace substrátu je ostatně využíván ve většině metaloenzymů³⁵. Vhodným vazebným centrem pro konstrukci modelů metaloenzymů a jiných umělých systémů jsou komplexy makrocyclických aminů s různými ionty kovů³⁶. Výhodou těchto komplexů je kromě jejich vysoké stability³⁷ také skutečnost, že koordinovaný kov většinou disponuje volným místem pro reverzibilní navázání substrátu. Příkladem takového vazebného centra je komplex cykvenu se zinečnatými ionty, který je schopen vázat jak anionty, tak neutrální molekuly³⁶, např. fosfáty, anionty imidů, alkoholy nebo vodu (obr. 5).

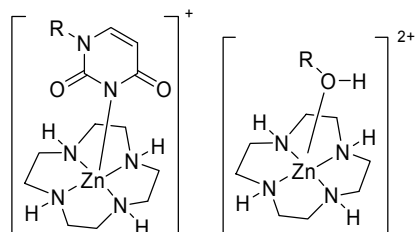
Vazebných schopností komplexu cykvenu se Zn^{2+} ionty jsme využili při konstrukci supramolekulárního senzibilizátoru *XIII* založeného na flavinu³⁸. Flavinová část molekuly *XIII* představuje chromofor, který po ozáření viditelným světlem ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) přechází do excitovaného stavu a stává se velmi silným oxidačním činidlem v porovnání se základním stavem³⁹. Excitovaný flavin může snadno přijímat elektrony elektronově bohatého



substrátu mechanismem fotoindukovaného přenosu elektronů⁴⁰ (*photoinduced electron transfer* – PET). Komplex Zn^{2+} -cyklen funguje jako vazebné místo pro substrát. Výhodou tohoto systému je intramolekulární průběh přenosu elektronů mezi excitovaným flavinem a substrátem vázaným reverzibilní koordinační vazbou k cyklenové jednotce. Přestože studiu fotoindukovaného přenosu elektronů v nekovalentních systémech je věnována velká pozornost, dosud je známo jen několik málo příkladů podobných typů senzibilizátorů^{41–43}. U většiny dosud známých systémů pro senzibilizaci či fotokatalýzu využívajících fotoindukovaného přenosu elektronů jde o přenos intermolekulární.

Jako modelová reakce pro testování fotomediátoru *XIII* byla zvolena fotooxidace 4-methoxybenzylalkoholu na odpovídající aldehyd³⁸. Reakce byla testována jak v organickém rozpouštědle (acetonitril), tak ve vodě. Bylo prokázáno, že po ozáření viditelným světlem látka *XIII* v oxidované formě (*XIII*_{ox}) účinně oxiduje 4-methoxybenzylalkohol na odpovídající aldehyd s kvantovým výtěžkem dosahujícím hodnoty až 0,4. Flavin *XIII* touto reakcí přechází na redukovanou formu (*XIII*_{red}). K reakci postačuje pouze katalytické množství fotomediátoru *XIII*, který je v katalytickém cyklu reoxidován vzdušným kyslíkem (schéma 6). Účinnost intramolekulární fotooxidace látkou *XIII* byla 30× vyšší než účinnost intermolekulárního procesu probíhajícího v přítomnosti flavinového derivátu bez vazebného místa.

Fotomediátor *XIII* byl rovněž testován jako ve vodě rozpustný model fotolyasy⁴⁴, flavoenzymu, který u některých organismů zabezpečuje štěpení dimerů thyminu v molekulách DNA⁴⁵ vznikajících nežádoucím účinkem ultrafialového záření (schéma 7) a opravuje tak její poško-

Obr. 5. Příklady navázání aniontu a neutrální molekuly ke komplexu Zn^{2+} -cyklen

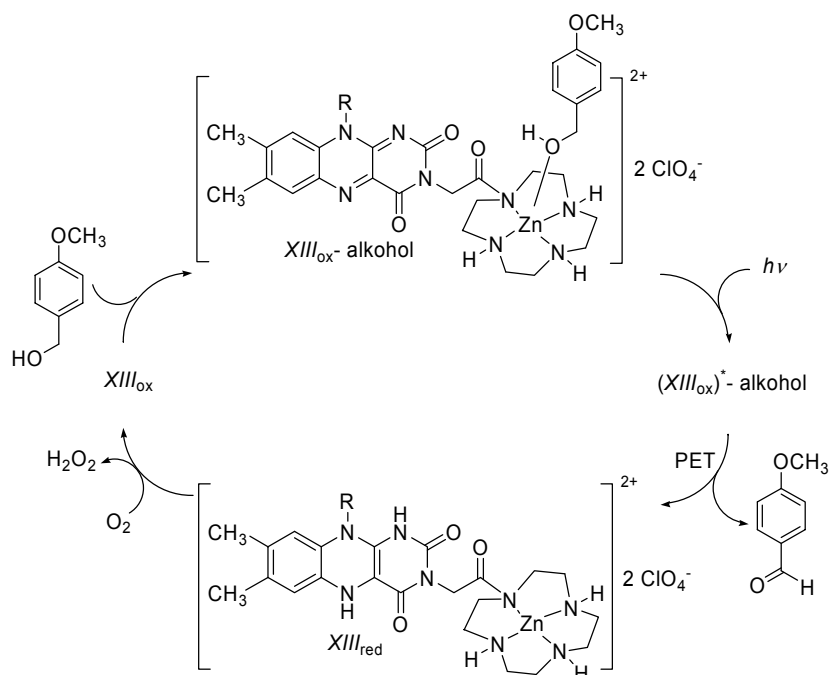


Schéma 6. Katalytický cyklus fotooxidace alkoholu kyslíkem senzibilizované flavinem XIII

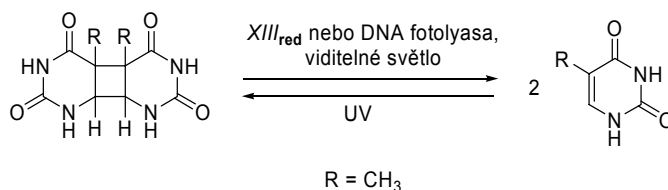


Schéma 7. Štěpení a vznik dimeru thyminu

zení. Štěpení dimeru je iniciováno přenosem elektronu z redukováného excitovaného flavinu (Fl_{red}) na dimer vázaný k cyklenové jednotce. V našem modelu byl fotomediátor XIII redukován dithioničtanem a po ozáření viditelným zářením štěpil modelový dimer rychleji než flavin bez vazebného místa⁴⁴. Doposud známé úspěšné modely fotolyas obsahovaly kovalentní vazbu mezi flavinovou částí a pyrimidinovým dimerem^{46–47}.

4. Závěr

Uvedené příklady ilustrují možné využití některých *N*-donorových ligandů v různých oblastech chemie. Ve většině případů jde o analogii mechanismů uplatňujících se v metaloenzymech, ve kterých hraje koordinace k iontům kovů důležitou roli při aktivaci substrátů nebo při aktivaci reaktivních funkčních skupin³⁵.

LITERATURA

1. Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M.: *Advanced Inorganic Chemistry*, str. 347–379. 6. vydání. John Wiley, New York 1999.
2. Nejnovější aplikace byly uvedeny na konferenci “Nitrogen ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis”: *J. Organomet. Chem.* 690, 1871 (2005).
3. Cibulka R., Hampl F., Liška F.: *Chem. Listy* 92, 469 (1998).
4. Chakravorty A.: *Coord. Chem. Rev.* 13, 1 (1974).
5. Riggle K., Linde-Kernell T., Schlemper E. O.: *J. Coord. Chem.* 25, 117 (1992).
6. Orama M., Saarinen H., Korvenranta J.: *Acta Chem. Scand.* 43, 407 (1989).
7. Orama M., Saarinen H., Korvenranta J.: *J. Coord. Chem.* 22, 183 (1990).

8. Beckett R., Hoskins B. F.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 291.
9. Solodenko W., Brochwitz C., Wartchow R., Hashem A., Dawood K. M., Vaultier M., Kirschning A.: *Mol. Diversity* 9, 333 (2005).
10. Dawood K. M., Kirschning A.: *Tetrahedron* 61, 12121 (2005).
11. Ridder A. M., Kellogg R. M., v knize: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Murakami Y., ed.), svazek 4, str. 394 - 408. Elsevier Science, Oxford 1996.
12. Chin J.: *Acc. Chem. Res.* 24, 145 (1991).
13. Feiters M. C., v knize: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Reinholdt D. N., ed.), svazek 10, 321-328. Elsevier Science, Oxford 1996.
14. Suh J.: *Acc. Chem. Res.* 25, 273 (1992).
15. Sigman D. S., Jorgensen C. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1724 (1972).
16. Scrimin P., Ghirlanda G., Tecilla P., Moss R. A.: *Langmuir* 12, 6235 (1996).
17. Menger F. M., Gan L. H., Johnson E., Durst D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 109, 2800 (1987).
18. Scrimin P., Tecilla P., Tonellato U., Bunton C. A.: *Colloids Surf., A* 144, 71 (1998).
19. Breslow R., Chipman D.: *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4195 (1965).
20. Terrier F., MacCormack P., Kizilian E., Hallé J. C., Demerseman P., Guir F., Lion C.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1991, 153.
21. Bedford C. D., Harris R. W., Howd R. A., Miller A., Nolen H. W., Kenley R. A.: *J. Med. Chem.* 27, 1431 (1984).
22. Hampl F., Liška F., Mancin F., Tecilla P., Tonellato U.: *Langmuir* 15, 405 (1999).
23. Breslow R., Singh S.: *Bioorg. Chem.* 16, 408 (1988).
24. Cibulka R., Dvořák D., Hampl F., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 62, 1342 (1997).
25. Cibulka R., Hampl F., Martinů T., Mazáč J., Totevová S., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1159 (1999).
26. Cibulka R.: *Chem. Listy* 95, 809 (2001).
27. Cibulka R., Liška F., Ludvík J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 1630 (2000).
28. Vlček A. A.: *Prog. Inorg. Chem.* 5, 211 (1963).
29. Cibulka R., Čiřáková I., Ondráček J., Liška F., Ludvík J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 170 (2001).
30. Araki T., Tsekube H.: *Liquid Membranes. Theory and Applications*. ACS, Washington 1997.
31. DeJong F., Visser H. C., v knize: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Reinhold D. N., ed.), díl 10, kapitola 2. Elsevier Sci, New York 1996.
32. Cibulka R., Hampl F., Šmidrkal J., Liška F.: *Tetrahedron Lett.* 40, 6849 (1999).
33. Menger F. M., Jeng-Jong L.: *J. Org. Chem.* 58, 1909 (1993).
34. Svobodová E., Cibulka R., Hampl F., Šmidrkal J., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 70, 441 (2005).
35. Lippard S. J.: *Principles of Bioinorganic Chemistry*. University Science Book, Mill Valley 1994.
36. Klinke R. R., König B.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 121.
37. Kodama M., Kimura E.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 2269.
38. Cibulka R., Vasold R., König B.: *Chem. Eur. J.* 10, 6223 (2004).
39. *Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes* (F. Müller, ed.). CRC, Boca Raton 1991.
40. Ward M. D.: *Chem. Soc. Rev.* 26, 365 (1997).
41. Henning H.: *Coord. Chem. Rev.* 182, 101 (1999).
42. Balzani V., Borigelletti F., De Cola L.: *Top. Curr. Chem.* 158, 31 (1990).
43. Svoboda J., König B.: *Chem. Rev.* 106, 5413 (2006).
44. Wiest O., Harrison C. B., Saettel N. J., Cibulka R., Sax M., König B.: *J. Org. Chem.* 69, 8183 (2004).
45. Heelis P. F., Hartman R. F., Rose S. D.: *Chem. Soc. Rev.* 1995, 289.
46. Friedel M. G., Cichon M. K., Carell T.: *Org. Biomol. Chem.* 3, 1937 (2005).
47. Epple R., Wallenborn E.-U., Carell T.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7440 (1997).

R. Cibulka^a, E. Svobodová^a, B. König^b, J. Ludvík^c, F. Hampl^a, and F. Liška^{a,d} (^a *Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic*, ^b *Department of Organic Chemistry, University of Regensburg, Germany*, ^c *J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Prague, Czech Republic*, ^d *Department of Chemistry and Chemistry Didactics, Pedagogical Faculty, Charles University, Prague*): **Study of Applications of Some N-Donor Ligands and Their Transition Metal Ion Complexes**

Purpose of Review

This review shows the diversity of applications of some N-donor ligands (pyridine and diazine ketoximes and cyclen derivatives), investigated by the authors in the last ten years. Special attention has been paid to (i) metallomimetic hydrolytic catalysts based on metal ion complexes of lipophilic alkyl pyridin-2-yl ketoximes and diazine ketoximes with transition metal ions comicellized with hexadecyltrimethylammonium bromide, (ii) alkyl pyridin-2-yl ketoximes with quaternary ammonium groups in side chains as metal ion carriers through liquid membranes, and (iii) design and testing of a new supramolecular sensitizer based on a flavin-Zn²⁺-cyclen conjugate.

Findings

The stability of the complexes of pyridine and diazine ketoximes with Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions and nucleophilicity of the coordinated oximate group are crucial parameters influencing the efficiency of the complexes in hydrolysis of alkanoates. Zn²⁺ complexes are the most reactive in aqueous solutions since coordination of Zn²⁺ does not decrease nucleophilicity of oximate anions. On the other hand, the observed efficiency of the Zn²⁺ complexes in cationic micelles is lower in comparison with their solutions due to lower stability, which is a conse-

quence of electrostatic repulsion between the positively charged micelle and metal cation. The Ni^{2+} complexes are most reactive in micellar solutions.

Alkyl pyridin-2-yl ketoximes with quaternary ammonium groups in alkyl chains are a new type of metal ion carriers suitable for Cu^{2+} and Pd^{2+} ; they do not extract Ni^{2+} and Co^{2+} . The introduction of the cationic group into the extractants increases their selectivity and facilitates the metal ion transport. The efficiency and selectivity of metal ion transport mediated by ligand surfactants depends predominantly on their structure and lipophilicity.

Upon irradiation with visible light, the flavin- Zn^{2+} -cyclen conjugate efficiently oxidizes 4-methoxybenzyl alcohol to the corresponding aldehyde with the quantum yield up to 0.4. In the presence of air, the resulting reduced

flavin is reoxidized, and so catalytic amounts are sufficient for the alcohol conversion. The mechanism of the oxidation is based on photoinduced electron transfer from the coordinated benzyl alcohol to the flavin chromophore. In fact, the flavin- Zn^{2+} -cyclen system is a supramolecular sensitizer of alcohol oxidation with oxygen. The conjugate also cleaves a thymine dimer model thus mimicking natural photolyase.

Conclusions

Potential applications of some *N*-donor ligands are shown. In most cases, the above systems are analogous to metalloenzymes where metal ion coordination plays an important role in substrate binding and in the activation of reactive functional groups.

VŠCHT Praha přijme do Centrálních laboratoří technika/čku

Požadavky:

- ukončené středoškolské vzdělání, nejlépe chemického směru,
- znalost práce na PC.

Náplň práce:

- zabezpečení chodu laboratoře hmotnostní spektrometrie po technické i administrativní stránce,
- pomoc při servisních měřeních (zaučíme).

Nabízíme:

- příležitost k osobnímu rozvoji,
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (šest týdnů dovolené, pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

Nástup:

- 1. 12. 2007
- na dobu určitou (zatím 1 rok)

Kontakt:

- Ing. Ivan Viden, CSc., tel. 220 443 812, e-mail: ivan.viden@vscht.cz ,
- Ing. Richard Hrabal, CSc., tel. 220 443 805, e-mail: richard.hrabal@vscht.cz