

Kondensacja imin ma ogromne znaczenie dla chemików już od ponad wieku. Reakcja ta jest szeroko stosowana do uzyskiwania nie tylko ogromnych makrocykli, ale także do otrzymywania dużych klatek organicznych o dobrze zdefiniowanych kształtach i rozmiarach. Organiczne klatki iminowe (OICs) i pokrewne makrocykle aminowe zwróciły na siebie uwagę w dziedzinie syntetycznej chemii organicznej ze względu na ich uderzająco piękne struktury oraz cenne zastosowania.

Szeroko zakrojone badania wykazały, że odpowiednio zaprojektowane materiały wyjściowe wykorzystując proces samo-sortowania wraz z efektami elektronowymi, sterycznymi i rozpuszczalnikowymi mają ogromny wpływ na tworzenie się pożądaných struktur, posiadających stosowne funkcje. Takie procedury samo-sortowania/samo-wyboru mają niesamowitą zdolność do kierowania systemem w kierunku utworzenia określonego produktu ze skomplikowanego zestawu obejmującego ogrom równie prawdopodobnych innych możliwych architektur.

Zainteresowanie badawcze w tym obszarze rosło stale od momentu odkrycia organicznych klatek iminowych jako materiałów porowatych. Oprócz porowatości i strukturalnego piękna tych związków, znaczenie OICs polega głównie na ich dobrej rozpuszczalności w powszechnych rozpuszczalnikach organicznych; co ułatwia ich przetwarzanie oraz przygotowanie złożonych materiałów, służących do separacji małych cząsteczek, detekcji, otrzymywania szkieletów nano-cząstek lub jako molekularnych elementów budulcowych do syntezy polimerów. W ciągu ostatnich kilku lat opublikowano sporo badań na temat trójwymiarowych systemów metalosupramolekularnych o trwałym kształcie oraz klatek iminowych zbudowanych z rdzeni di- / trialdehadowych i di- / triaminowych.

Niektóre supramolekularne związki klatkowe wykazują niezwykle właściwości: mogą na przykład stabilizować reaktywne cząsteczki, takie jak biały fosfor pozwalając na „niezwykłe reakcje”, takie jak reakcje Dielsa-Aldera biegnące z nietypową regioselektywnością. Pośród szerokiej gamy istniejących klatek organicznych, struktury oparte na iminach należą do najbardziej atrakcyjnych ze względu na ich łatwe powstawanie, co jest możliwe dzięki prawdziwie dynamicznej naturze wiązań iminowych. Dzięki takiemu charakterowi wiązań iminowych możliwy staje się proces „samo-uzdrawiania” tworzących się cząsteczek, polegający na powstawaniu struktur najbardziej trwałych termodynamicznie. Tego typu związki można również traktować jako molekularne pudełka lub kapsułki, które mają właściwości przechowywania innych mniejszych cząsteczek, umożliwiając nano-reakcje, naśladownictwo enzymów i ukierunkowane dostarczanie np. leków.

Celem naukowym projektu jest synteza i badanie właściwości klatek molekularnych wywodzących się z tetraaldehidów oraz głównie z di- i triamin, dlatego też drugim celem jest synteza odpowiednich tetraaldehidów na skalę preparatywną. Takie klatki molekularne będą badane pod kątem wiązania cząsteczek gości, a także testowane czy kompleksują jony metali, co jest kolejnym celem projektu. Należy podkreślić, że na chwilę obecną istnieje niewiele przykładów takich związków klatkowych. Przyczyną jest prawdopodobnie niedostępność komercyjna oraz trudna synteza prekursorów tetraaldehadowych. Rzadkość takich struktur stanowiła powód do podjęcia tych badań.

Preparatyka klatek molekularnych obejmie dwie metody. 1) Bezpośrednia kondensacja tetraaldehidów ze związkami poliaminowymi prowadzona w zmiennych warunkach (rozpuszczalnik, temperatura oraz szkielet) dostarczy klatki poliiminowe, które zostaną zredukowane do odpowiednich pochodnych aminowych. 2) Synteza etapowa polegać będzie na ekspansji tetraaldehidów do pierwszorzędowych tetraamin przy użyciu zabezpieczonych grup Boc związków diaminowych lub triaminowych, po której nastąpi redukcja wiązań iminowych i odbezpieczenie grup Boc. Takie podejście zapewni otrzymanie rozszerzonych tetraamin. Następna kondensacja takiego rozszerzonego prekursora z inną cząsteczką tetraaldehidu i redukcja powinny dać pożądaną klatkę aminową.

Szpecially interesują nas chiralne klatki iminowe oraz aminowe, które będą badane pod kątem ich podstawowych właściwości, rozpoznawania molekularnego (i/lub chiralnego), jako materiały porowate lub do wykrywania szkodliwych zanieczyszczeń organicznych. Ostatnim celem projektu jest podjęcie prób kompleksowania związków klatkowych z jonami metali. Mamy nadzieję uzyskać różne wielojądrowe kompleksy posiadające ciekawe właściwości magnetyczne, luminescencyjne lub redoks. W tej chwili trudno jest przewidzieć dokładne właściwości i potencjalne zastosowanie nieistniejących jeszcze związków klatkowych, należy jednak podkreślić, że takie struktury wciąż są publikowane w „topowych czasopismach”.