

Autor: mgr Barbara Leśniewska
Promotor: prof. dr hab. Kinga Suwińska

Samoorganizacja *para*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów i wybranych amin aromatycznych w kryształach heteromolekularnych: badania strukturalne

Chemia supramolekularna to interdyscyplinarna dziedzina nauki, która zajmuje się projektowaniem, tworzeniem i badaniem układów chemicznych złożonych z mniejszych elementów połączonych niekowalencyjnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Jednym z jej zadań jest poszukiwanie receptorów molekularnych oraz zdobywanie wiedzy na temat rozpoznawania molekularnego, które polega na utworzeniu selektywnego wiązania pomiędzy cząsteczką receptora a cząsteczką substratu, w wyniku czego powstaje kompleks gość-gospodarz. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące budowy połączeń inkluzyjnych *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów ($n = 4, 6, 8$). Jako potencjalne cząsteczki gościa wybrano aminy aromatyczne, takie jak 4,4'-bipirydyna, 1,2-bis(4-pirydylo)-etan, 1,3-bis(4-pirydylo)-propan i 1,10-fenantrolina. Struktury wyizolowanych w formie monokrystalicznej kompleksów gość-gospodarz oznaczano techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Przeprowadzono analizę oddziaływań międzycząsteczkowych oraz określono sposób organizacji jonów i cząsteczek w sieci krystalicznej.

p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny ($n = 4, 6, 8$) wykazują dużą zdolność do wchodzenia w interakcje z w/w aminami aromatycznymi. Uzyskane układy supramolekularne są solami organicznymi utworzonymi ze zdeprotonowanych cząsteczek kaliksarenów oraz protonowanych cząsteczek gościa. Aniony receptorowe tworzą z substratami kompleksy inkluzyjne głównie poprzez oddziaływania $\pi-\pi$, C-H $\cdots\pi$ lub N-H $\cdots\pi$. Otrzymano nowe, nieopisywane dotąd, konformacje anionu *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu oraz wykazano, że może on znacznie zmieniać swoją konformację w zależności od rodzaju oraz ilości kompleksowanych kationów. W otrzymanych kompleksach zaobserwowano występowanie mechanizmu wymuszonego dopasowania w przypadkach, gdy substrat wymusza zmiany konformacyjne receptora oraz mechanizm wzajemnego wymuszonego dopasowania, gdy dochodzi do wzajemnego dopasowania się cząsteczek gospodarza i gościa.

Jony oraz cząsteczki, wchodzące w skład opisanych związków supramolekularnych, biorą udział w tworzeniu różnorodnych motywów strukturalnych takich jak: dimery, trimery, tetrametry, nieskończone stosy, kapsułki, kolumny, wstęgi, polimeryczne łańcuchy, kanały. Otrzymane związki supramolekularne charakteryzują się różnorodnym upakowaniem sieci krystalicznych oraz topologiami, od dwuwarstw prostych, stopniowanych oraz typu „zig-

zag”, przez upakowanie kolumnowe aż do trójwymiarowych sieci wzajemnie przecinających się kanałów. Zachodzi zależność, że im większe różnice występują pomiędzy molekularnymi konformacjami kaliksarenów, tym większe różnice obserwowane są w samoorganizacji tworzonych przez nie związków supramolekularnych, w powstających motywach strukturalnych oraz w upakowaniu składników kryształu.

Na przykładzie otrzymanych związków supramolekularnych można stwierdzić, że układy *p*-sulfonowany kaliks[*n*]aren/amina aromatyczna są zdolne do spontanicznego generowania dobrze zdefiniowanych, zorganizowanych supramolekularnych architektur. Otrzymane wyniki dowodzą strukturalną różnorodność tych układów, ukazują ogromne bogactwo chemii supramolekularnej, oraz wykazują, że związki te spełniają rolę obiecujących „cegiełek” do konstruowania kolejnych supramolekularnych architektur o wysokiej złożoności. Uzyskane informacje o strukturach krystalicznych kompleksów *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów z aminami aromatycznymi mogą wnieść istotny wkład dla rozwoju chemii supramolekularnej i inżynierii krystalicznej – dziedziny, która zajmuje się otrzymywaniem zaplanowanych struktur krystalicznych o przewidzianych z góry właściwościach, a także dla chemii materiałów, mającej na celu otrzymywanie nowych materiałów funkcjonalnych.