

# “Samoorganizacja wybranych amfifilowych kaliks[4]arenów i kaliks[6]arenów w ciele stałym – badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach”

Aleksander Shkurenko

Promotor: prof. dr hab. Kinga Suwińska

## STRESZCZENIE

Efekt hydrofobowy odgrywa kluczową rolę w funkcjonowaniu żywych organizmów: w powstawaniu trzeciorzędowej struktury białek, tworzeniu kompleksów ligand-białko i białko-białko, tworzeniu miceli, membran, itp. Efekt hydrofobowy jest też powszechnie wykorzystywany w chemii związków powierzchniowoczynnych i chemii kopolimerów blokowych do racjonalnego projektowania układów supramolekularnych i rozpoznawania molekularnego, np. do transportu leków i projektowaniu czujników. Jednakże w dziedzinie inżynierii krystalicznej przewidywalność efektu hydrofobowego pozostaje ciągle mało zbadanym zagadnieniem.

Celem niniejszej pracy było wykazanie, że nawet pozornie niepolarne O-alkilowane kaliks[4]areny i kaliks[6]areny w kryształach molekularnych zachowują się jak mikrostruktury obserwowane w roztworach związków powierzchniowo czynnych i kopolimerów. Jako związki modelowe zostały wybrane trzy klasy O-alkilowanych kaliks[n]arenów ( $n = 4$  i  $6$ ): niepodstawione na górnym obrzeżu (możliwość między-molekularnych oddziaływań  $C-H \cdots \pi$  i  $\pi-\pi$ ), *para-tert*-butylokaliks[n]areny (powstawanie oddziaływań  $\pi-\pi$  jest zablokowane), *para*-nitrokaliks[n]areny (bardziej polarne cząsteczki z dodatkową możliwością tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych  $C-H \cdots O$ ). W pracy została przeanalizowana samoorganizacja powyższych kaliksarenów w 27 strukturach krystalicznych.

Analiza strukturalna badanych związków oraz trzydziestu pięciu innych związków o podobnej budowie zdeponowanych w Cambridge Structural Database wykazuje podział na wyraźne alifatyczne i aromatyczne regiony w kryształach tych związków. Z topologicznej analizy powierzchni między tymi regionami wynika, że topologia struktury krystalicznej zależy od stosunku pomiędzy objętościami aromatycznych i alifatycznych fragmentów cząsteczki.

Struktury krystaliczne O-alkilowanych kaliks[4]arenów w konformacji stożka z krótkimi łańcuchami alkilowymi  $[HC[4]OC_n$  ( $n = 3$  i  $4$ ),  $tBuC[4]OC_n$  ( $n = 3$  i  $4$ ) i  $NO_2C[4]OC_n$  ( $n = 2-8$ )] wykazują topologię *dwuciągłą*. Dla struktur krystalicznych  $HC[4]OC_n$  ( $n = 7-14$ ) i  $NO_2C[4]OC_n$  ( $n = 12-14$ ), właściwa jest topologia *warstwowa*. Dla  $tBuC[4]OC_n$  z liczbą atomów węgla w łańcuchach alkilowych większych niż 4, zaobserwowano dwa szeregi homologiczne: topologia *odwróconych perforowanych warstw* występuje dla nieparzystych  $n$  (5, 9 i 11) oraz topologia *odwróconej taśmy* dla parzystych  $n$  (6, 8, 12 i 14).

Zmiana konformacji kaliks[4]arenu może wywołać zmianę topologii. Największą grupą kaliks[4]arenów które przyjmują konformacje inne niż stożkowa jest  $tBuC[4]OC_n$  (częściowy stożek) dla  $n = 1-8$ . Struktury krystaliczne wszystkich  $tBuC[4]OC_n$  (częściowy stożek) wykazują topologię *odwróconej perforowanej warstwy*.

W przypadku kaliks[6]arenów do tej pory znanych jest tylko 7 struktur. Ich topologia silnie zależy od obecności cząsteczek rozpuszczalnika w kryształach oraz od konformacji kaliks[6]arenu. Jedyną wspólną cechą tych struktur jest częściowa autoinkluzja grupy (grup) metylowej lub metylenowej do luki kaliks[6]arenu.

Pozornie niepolarne O-alkilowane kaliks[4]areny i kaliks[6]areny wykazują amfifilowe zachowania w ciele stałym. Analiza stosunku objętości części hydrofobowej do całkowitej objętości cząsteczki jest pożytecznym narzędziem do zrozumienia krystalochemii związków amfifilowych i zapewnia możliwość racjonalnego projektowania kryształów o 0-, 1-, 2- lub 3-wymiarowym rozkładzie domen pożądanego rodzaju, co ma znaczenie w projektowaniu, np. półprzewodników organicznych.