

Warsaw, 27.01.2026

Autor rozprawy doktorskiej: **Kateryna Kravets**

Promotor: **dr hab. Oksana Danylyuk, prof. IChF PAN**

Temat rozprawy doktorskiej: **Host–guest complexes and assemblies based on calix[*n*]arenes: structural diversity and transformations.**

Streszczenie

p-Sulfonatokaliks[*n*]areny oraz ich kompleksy gość–gospodarz są intensywnie badane jako układy supramolekularne, m.in. w dostarczaniu leków, czujnikach molekularnych, katalizie, oraz inżynierii krystalicznej protein. Ich atrakcyjność wynika z dobrej rozpuszczalności w wodzie, giętkości konformacyjnej i niskiej toksyczności. W kontekście inżynierii krystalicznej, liczne grupy sulfonowe osadzone na obrzeżu makrocyklicznym sprzyjają wiązaniom wodorowym (jako ich akceptory) i oddziaływaniom elektrostatycznym, prowadząc do złożonych struktur supramolekularnych. Obecność luk makrocyklicznych potencjalnie umożliwia projektowanie materiałów porowatych. Pomimo znacznych postępów w chemii supramolekularnej *p*-sulfonatokaliks[*n*]arenów, wiele aspektów ich kompleksowania i krystalizacji pozostaje słabo poznanych. Powodem trudności skutecznego projektowania czy przewidywania struktury kompleksów kaliks[*n*]arenów jest ich wysoka giętkość konformacyjna (zwłaszcza większych homologów), jak i wysoka wrażliwość na warunki krystalizacji.

Celem przedstawianej rozprawy jest ustalenie, jak wielkość, giętkość konformacyjna oraz przeciw-jony cząsteczek gospodarza, wraz z funkcjonalizacją cząsteczek gościa, wpływają na strukturę kompleksów *p*-sulfonatokaliks[*n*]arenów. W badaniach przebiegu krystalizacji uwzględniono też wpływ składu rozpuszczalnika. Jako cząsteczki gości wybrano liczne pochodne benzamidyny (tworzące kierunkowe wiązania wodorowe), oraz cząsteczki bez klasycznych donorów wiązań wodorowych, jak pillar[*n*]pirydyny i berberyna. Charakterystyka strukturalna opierała się na metodzie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, wspieranej rentgenowską dyfrakcją proszkową, analizą termiczną, i spektroskopią NMR w roztworze.

Badania strukturalne pokazały, że we wszystkich kompleksach kaliks[*n*]arenów z pochodnymi benzamidyny dominują wiązania wodorowe *N*–*H*⋯*O* dodatkowo wspomagane ładunkiem. Wykazano, że większe cząsteczki kaliks[6]arenów i kaliks[8]arenów tworzą *pseudo*-

wnęki czy rowki na powierzchni, umożliwiając inkluzję wielu gości, kompleksowanie płytkie („powierzchniowe”), czy ansamble potrójne gość–gospodarz–rozpuszczalnik. Przeciw-jony (np. jony sodu) mogą wpływać na stechiometrię i strukturę supramolekularną kompleksów, wbudowując się do sieci krystalicznej. Zaobserwowano konkurencję gość–rozpuszczalnik w stosunku do luki makrocyclicznej kaliks[*n*]arenu, a także wykazano możliwość drastycznej zmiany sposobu kompleksowania poprzez modyfikacje rozpuszczalnika. Chociaż wiele kompleksów na bazie kaliks[*n*]arenów traci krystaliczność pod czas utraty cząsteczek rozpuszczalnika z sieci krystalicznej, wybrane struktury są stabilne, a nawet wykazują przemiany strukturalne typu z kryształu-do-kryształu, co wskazuje na ich potencjał w materiałach porowatych. Wyniki te stanowią podstawy dla bardziej precyzyjnego projektowania kryształów i układów supramolekularnych na bazie kaliks[*n*]arenów, oraz podkreślają ich wartość jako elementów budulcowych w chemii supramolekularnej i inżynierii krystalicznej.