

FUNKCJONALIZOWANE CHIRALNE MAKROCYKLE I KLATKI MOLEKULARNE

STRESZCZENIE

Synteza chiralnych makrocykli oraz kowalencyjnych klatek organicznych o dobrze zdefiniowanej strukturze i specyficznych właściwościach jest jednym z wiodących zadań współczesnej chemii organicznej i supramolekularnej. Reakcje cyklokondensacji pomiędzy chiralnymi dipodalnymi aminami a di- lub tripodalnymi aldehydami, opracowane w Pracowni Stereochemii Organicznej, pozwalają na otrzymanie poliiiminowych makrocykli i kowalencyjnych klatek molekularnych z praktycznie ilościowymi wydajnościami.

Zmiana charakteru łącznika aromatycznego i/lub aminowego znacząco wpływa na właściwości takie jak: rozpuszczalność, upakowanie w kryształy, a tym samym na porowatość czy sorpcję otrzymywanego materiału. Wprowadzenie grup *o*-hydroksylowych do pierścienia aromatycznego aldehydu, znacząco zwiększa stabilność chemiczną wiązania iminowego. Ponadto, na stechiometrię produktów wpływają: liczba i położenie grup hydroksylowych w łączniku aromatycznym oraz warunki reakcji.

W niniejszej pracy omówione zostały szczegółowo zagadnienia związane z syntezą i badaniami strukturalnymi funkcjonalizowanych, chiralnych, polihydroksylowych makrocykli i klatek molekularnych.

W wyniku reakcji cyklokondensacji pochodnych aldehydu tereftalowego, zawierających jeden lub dwa podstawniki hydroksylowe lub metoksyłowe sąsiadujące z grupą lub grupami formylowymi, z optycznie czynnymi wicynalnymi diaminami otrzymuje się makrocykle o strukturze trójkąta, których symetria cząsteczki zależy od struktury aldehydu. Zastosowanie racemicznej diaminy skutkuje otrzymaniem racemicznej mieszaniny homochiralnych trianglimin. *Utlenione* triangliminy agregują w kolumny, w większości przypadków, z inkluzją cząsteczek rozpuszczalnika.

Chiralne triangliminy oraz ich funkcjonalizowane pochodne stanowią unikalną klasę związków makrocyklicznych o sztywnej strukturze, dogodną do badań chiralooptycznych, metodami zarówno elektronowego jak i wibracyjnego dichroizmu kołowego. Otrzymane dane eksperymentalne wraz z danymi teoretycznymi z obliczeń metodami DFT, pozwalają na określenie konfiguracji absolutnych badanych związków. Efekty obserwowane na widmach elektronowego i wibracyjnego dichroizmu kołowego zależą od wprowadzonych polarnych auksochromów do szkieletu makrocykla.

Kondensacja pomiędzy dialdehydami bazującymi na szkielecie rezorcyny a optycznie czynnym lub racemicznym *trans*-1,2-diaminocykloheksanem prowadzi do otrzymania nowej klasy

poliiminowych produktów makrocyklicznych nazwanych rezorcynosalenami. Struktura i stechiometria makrocykli kontrolowana jest poprzez dobór rozpuszczalnika do syntezy. Czynnikiem wpływającym na efekt procesu cyklokondensacji są: rozpuszczalność, tautomeria i możliwość sortowania socjalnego na etapie syntezy. Rezorcynosaleny krystalizują jako związki inkluzyjne, w których cząsteczki gościa asocjują w lukach lub kanałach strukturalnych. W kryształach charakteryzujących się dużym stopniem solwatacji, kanały są ze sobą połączone, podobnie jak w zeolitach, umożliwiając potencjalną migrację luźno związanych cząsteczek rozpuszczalników w trzech wymiarach.

Cyklokondensacja trialdehydów, otrzymanych z odpowiednich rezorcynoli, z optycznie czystą wicynalną diaminą prowadzi do otrzymania poliiminowych klatek molekularnych. Obliczenia DFT pozwalają na określenie najbardziej prawdopodobnych struktur otrzymanych polihydroksylowanych klatek molekularnych.