

# Streszczenie

Niniejsza, przedłożona rozprawa doktorska pt. „Samoasocjacja kapsuł supramolekularnych w opartych o dynamiczne wiązania iminowe oraz  $\beta$ -diketonowe” przedstawia kompleksowe badania z pogranicza chemii materiałowej oraz fundamentalnej chemii supramolekularnej. Chemia supramolekularna, określana jako „chemia poza cząsteczką”, stanowi jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki, czerpiąc inspirację z natury do tworzenia złożonych, funkcjonalnych architektur molekularnych. Jej fundamentem są oddziaływania niekowalencyjne, które dzięki efektowi kooperatywnemu umożliwiają spontaniczne formowanie się złożonych, uporządkowanych, trójwymiarowych struktur w procesie samoorganizacji. Celem badań prowadzonych w trakcie przewodu doktorskiego, a podsumowanych w ramach niniejszej pracy, było na zbadanie dwóch kluczowych aspektów tej dziedziny. Pierwszy cel dotyczył projektowania, syntezy i charakterystyki nowej generacji metalosupramolekularnych kompleksów  $\beta$ -diketonowych o cyklicznej budowie z ukierunkowaniem na ich potencjał katalityczny. Drugi cel badawczy, realizowany w ramach Dynamicznej Chemii Kowalencyjnej (DCC), skupiał się na fundamentalnym zjawisku samosortowania komponentów podczas syntezy dynamicznych klatek poliiminowych, aby zrozumieć, jakie cechy strukturalne bloków budulcowych determinują selektywność w tworzeniu złożonych, trójwymiarowych kapsuł.

W ramach realizacji pierwszego celu badawczego, prace rozpoczęto od szczegółowej analizy chemii koordynacyjnej prostego, niesymetrycznego liganda  $\beta$ -diketonowego (bpmH), aby zrozumieć i przezwyciężyć potencjalne problemy, takie jak niekontrolowana oligomeryzacja i złożona izomeria. Badania te wykazały, że chociaż ligand ten nie zapobiega w pełni oligomeryzacji, to tworzenie izomerów w roztworze ma głównie charakter statystyczny, co stanowiło kluczowy fundament pod dalsze prace nad bardziej złożonymi i zaawansowanymi strukturami. W kolejnym kroku opracowano wydajną, dwuetapową strategię syntezy z wykorzystaniem trójramiennego liganda ( $H_3L$ ). Poprzez precyzyjną kontrolę stechiometrii, w pierwszym etapie otrzymano dimeryczne metalocykle typu  $[M_2(HL)_2]$  z jonami Cu(II) oraz Pd(II), posiadające dodatkowo wolne, reaktywne ramie funkcyjne. Następnie, w reakcji z nadmiarem jonów metalu, przeprowadzono ich kontrolowaną polimeryzację. O ile w przypadku miedzi(II) proces prowadził do nierozpuszczalnego produktu, o tyle reakcja z palladem(II) zakończyła się sukcesem, dając w pełni scharakteryzowany, rozpuszczalny polimer metalosupramolekularny  $[Pd_3L_2]_n$ . Zwieńczeniem tej części badań było porównanie aktywności katalitycznej obu kompleksów palladowych w reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura. Udowodniono, że polimer  $[Pd_3L_2]_n$  jest znacznie wydajniejszym katalizatorem, zapewniając wydajności średnio o 10-20% wyższe w porównaniu do swojego cyklicznego prekursora. Lepsze, efektywniejsze właściwości katalityczne polimeru na podstawie analizy dosępných danych przypisano większej liczbie dostępnych miejsc aktywnych oraz tzw. „efektowi stężenia lokalnego”.

Drugi, równoległy filar rozprawy poświęcony został badaniom fundamentalnych zasad rządzących procesem samoorganizacji z wykorzystaniem Dynamicznej Chemii Kowalencyjnej. Prace te, prowadzone w układach czysto organicznych, skupiły się na zjawisku samosortowania komponentów podczas tworzenia trójwymiarowych poliiminowych klatek (kryptandów). W serii eksperymentów kompetycyjnych, w których jedna triamina reagowała ze złożoną mieszaniną różnych dialdehydów, zaobserwowano niezwykle wysoki stopień

selektywności. W zdecydowanej większości przypadków system spontanicznie wybierał jeden, najbardziej uprzywilejowany, dopasowany komponent, budując wyłącznie jeden, czysty (homoleptyczny) produkt klatkowy. Co ważne, w żadnym z badanych układów nie zaobserwowano tworzenia się klatek mieszanych (heteroleptycznych). Systematyczne badania pozwoliły na ustalenie ścisłej hierarchii preferencji oraz sformułowanie reguł strukturalnych rządzących tym procesem. Wykazano, że o wyniku sortowania decydują cechy molekularne bloków budulcowych: najbardziej uprzywilejowane są sztywne, w pełni sprzężone komponenty zawierające heteroatom, podczas gdy elastyczność oraz zaburzenia w układzie sprzężonym znacząco obniżają wydajność danego komponentu w procesie samosortowania. Ponadto, udowodniono, że obserwowane preferencje wynikają z osiągnięcia przez układ prawdziwej równowagi termodynamicznej, demonstrując możliwość przeprowadzenia kontrolowanej transformacji typu „klatka-w-klatkę”, w której mniej stabilna struktura w obecności bardziej faworyzowanych komponentów spontanicznie reorganizuje się poprzez wymianę bloków budulcowych w termodynamicznie najstabilniejszy produkt.

Podsumowując, niniejsza rozprawa doktorska w sposób kompleksowy łączy chemię materiałową z badaniami fundamentalnymi nad samoorganizacją. W ramach zrealizowanych prac nie tylko otrzymano nowe, funkcjonalne materiały o podwyższonej aktywności katalitycznej, ale również dogłębnie zbadano i sformułowano reguły rządzące procesem selektywnego samosortowania komponentów w zaprojektowanych dynamicznych bibliotekach kombinatorycznych, przyczyniając się do rozwoju obu tych dynamicznie rozwijających się dziedzin chemii. Wyniki badań nad kompleksami  $\beta$ -diketonowymi otwierają nowe możliwości w projektowaniu polimerycznych katalizatorów, podczas gdy prace nad klatkami iminowymi stanowią istotny wkład w zrozumienie fundamentalnych zasad sterowania złożonymi procesami samoasocjacji, co jest kluczowe dla tworzenia zaawansowanych materiałów adaptacyjnych i systemów inspirowanych naturą.