

Chiralne salenowe układy molekularne i supramolekularne

Odwracalna reakcja iminowania, bazująca na koncepcji dynamicznej chemii wiązań kowalencyjnych (ang. *Dynamic Covalent Chemistry*), stanowi użyteczną metodę syntezy związków o dużych pierścieniach z predysponowanych substratów. Jeżeli substratami są chiralne, enancjomerycznie czyste diaminy, efektem reakcji są optycznie czynne makrocykle i organiczne klatki molekularne o interesujących i modyfikowalnych właściwościach.

Chiralne makrocykle oraz klatki molekularne otrzymywane z (1*R*,2*R*)-lub (1*S*,2*S*)-diaminocykloheksanu oraz różnych aromatycznych dialdehydów, znajdują liczne zastosowania np. jako ligandy lub selektory zdolne do wysoce wyspecjalizowanego rozpoznawania małych cząsteczek organicznych.

Kaliksaleny są to związki makrocykliczne, charakteryzujące się unikalną kombinacją funkcjonalności w obrębie tej samej cząsteczki. Związki te otrzymywane są z optycznie czynnych wicynalnych diamin, np.: *trans*-1,2-diaminocykloheksanu oraz pochodnych aldehydu 2-hydroksyizoftalowego. Dla zaledwie kilku opublikowanych przedstawicieli tej klasy związków zostały wykazane właściwości rozpoznania molekularnego chiralnych kwasów karboksylowych i właściwości katalityczne.

Klatki molekularne otrzymywane z wicynalnych diamin, o nietypowej symetrii *T* wykazują zdolność do selektywnej enkapsulacji, czyli wiązania wewnątrz klatki jonów lub cząsteczek obojętnych strukturalnie dopasowanych do wewnętrznej luki. Ponadto udowodniono, że organiczne klatki molekularne otrzymywane z wicynalnych diamin i aldehydu trimezowego są materiałami porowatymi, charakteryzującymi się dużą powierzchnią właściwą oraz są zdolne do sorpcji gazów. Ich właściwości materiałowe dorównują dedykowanym do tego zeolitom i MOFom (ang. *metal-organic frameworks*).

Badania prowadzone w ramach mojej pracy doktorskiej bazują na dwóch filarach – syntezie nowych chiralnych cyklicznych i policyklicznych związków salenowych, oraz badaniach strukturalnych otrzymanych związków, zarówno na poziomie molekularnym, jak i supramolekularnym.

Reakcja cyklokondensacji pomiędzy enancjomerycznie czystym *trans*-(1*R*,2*R*)-diaminocykloheksanem a pochodnymi aldehydu 2-hydroksyizoftalowego i aldehydu 2-hydroksytrimezowego pozwala na otrzymanie nowej klasy związków makrocyklicznych będących makro i policyklicznymi związkami salenowymi. Ich struktura będzie determinowana wpływem sterującym grupy OH oraz, w przypadku kaliksalenów, obecnością objętościowego podstawnika R w pierścieniu aromatycznym.

Modyfikacja podstawnika R w pierścieniu aromatycznym już na poziomie substratu, poprzez funkcjonalizację odpowiednich pochodnych aldehydu 2-hydroksyizoftalowego, pozwala wymusić na cząsteczce konkretne właściwości. Przykładowo wprowadzenie dużych, aromatycznych fragmentów, o właściwościach hydrofobowych, może sprawiać, że otrzymane przeze mnie związki charakteryzować się będą zróżnicowaną dynamiką molekularną i zdolnością do tworzenia architektur supramolekularnych. Podobną zdolność może wywołać zastosowanie fragmentów zawierających w strukturze syntony supramolekularne.

Otrzymane superstruktury miałyby docelowo mieć charakter klatek supramolekularnych, zdolnych do wiązania małych cząsteczek organicznych lub sorpcji gazów.

Wykorzystanie aldehydu 2-hydroksytrimezowego w syntezie salenowych klatek molekularnych skutkuje obniżeniem symetrii i zmianą właściwości organicznych iminowych klatek molekularnych. Taka modyfikacja oraz dodatkowa funkcjonalizacja pierścienia aromatycznego mogą skutkować zmianą właściwości materiałowych tego typu związków np. powierzchni właściwej, porowatości, czy zdolności sorpcyjnych.

Dotychczas otrzymane przeze mnie związki salenowe charakteryzowały się różnymi strukturami, co przekłada się na tworzenie przez nie różnorodnych układów supramolekularnych. Aby dobrze poznać strukturę nowych kaliksalenów oraz salenowych klatek molekularnych konieczne jest zastosowanie komplementarnych metod pozwalających na pełną analizę ich struktury i właściwości. Zastosowanie standardowych technik typu NMR, FT-IR, (HR)MS oraz ECD było konieczne, aby określić strukturę otrzymanych związków. Ponadto, dla niektórych przypadków zastosowana była analiza powierzchni właściwej oraz analiza rentgenograficzna, zarówno dla monokryształów jak i dla proszków. Wszystkie wykorzystane techniki były dodatkowo uzupełnione obliczeniami teoretycznymi. Połączenie metod pozwoliło na poznanie struktury otrzymanych klatek i jednocześnie wskazuje na ich duży potencjał jako nowych materiałów porowatych.

Ważne było również określenie, czy kaliksaleny, a zwłaszcza te, bogate w syntony supramolekularne mogą tworzyć agregaty w każdej z faz, ze szczególnym uwzględnieniem roztworu. W tym celu wykorzystane były techniki typu DOSY NMR oraz metody chiralooptyczne, wspierane przez obliczenia teoretyczne.

Wykazałam także, czy i w jaki sposób zastosowanie mieszaniny racemicznej *trans*-1,2-diaminocykloheksanu lub wykorzystanie równomolowej mieszaniny aldehydów w syntezie kaliksalenów wpływa na strukturę molekularną i supramolekularną. W tym przypadku jedną z podstawowych technik była rentgenografia (analiza rentgenowska była przeprowadzona przez dr Agnieszkę Janiak).