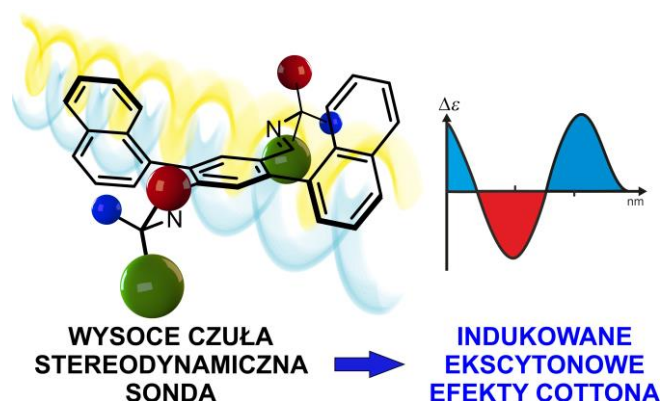


Streszczenie

Chiralność, dotycząca obiektów i makro- i mikroskopowych, stanowi jedno z najbardziej fundamentalnych zjawisk warunkujących chociażby życie na Ziemi. Rezultatem chiralności mikroświata (cząsteczek) jest czynność (aktywność) optyczna substancji będąca skutkiem oddziaływania światła spolaryzowanego z przypadkowo zorientowanymi cząsteczkami chiralnymi. W zależności od energii promieniowania przejawia się ona w skręcalności optycznej (OR) lub dichroizmie kołowym (CD). Zarówno OR, jak i CD pozwalają pozyskać informacje o strukturze (tj. konfiguracji absolutnej i konformacji) związku chiralnego. W przypadku CD warunkiem sine qua non jest obecność odpowiednich grup chromoforowych w strukturze związku. Ich brak znacząco utrudnia lub wręcz uniemożliwia skuteczne wykorzystanie CD w badaniach strukturalnych. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie stereodynamicznej sondy chromoforowej (reportera), która wiążąc się z cząsteczką chiralną (induktorem), tworzy czynny w CD kowalencyjny układ typu induktor–reporter.



Rysunek 0.1. Indukowany dichroizm kołowy w cząsteczce sondy multichromoforowej.

Celem mojej rozprawy doktorskiej było opracowanie multichromoforowych sond i wykorzystanie ich w detekcji chiralności dioli, alkoholi II-rzędowych oraz amin I-rzędowych (Rysunek 3.1). Przed wszystkim zamierzałem wykazać i zrozumieć mechanizm indukcji aktywności optycznej w chiralnych układach typu induktor–reporter. Posłużyłem się komplementarnymi metodami (m.in. spektroskopiami ECD i NMR czy obliczeniami DFT).

W efekcie otrzymałem sondy chromoforowe o zróżnicowanej konstytucji i zakresie spektralnym. Umożliwiają one dogodne badania strukturalne nawet „trudnych” związków chiralnych, a więc takich, które charakteryzują się bardzo małym zróżnicowaniem podstawników centrum stereogenicznego. Prosta synteza oraz nieskomplikowana struktura pochodnych difenylometanu i di(1-naftylo)metanu czyni z nich doskonałe sondy w analizie

strukturalnej chiralnych alkoholi II-rzędowych i dioli. Multichromoforowe pochodne, bazujące na szkielecie aldehydu tereftalowego, okazały się niezwykle czułe nawet na znikome różnice strukturalne w pobliżu centrum stereogenicznego amin I-rzędowych.

Poza opracowanymi sondami chromoforowymi stanowiącymi precyzyjne, wydajne oraz użyteczne narzędzia do badań stereochemicznych istotnym efektem moich badań było zaproponowanie mechanizmów chirogenezy. Wykazałem bowiem, że przeniesienie chiralności od centrum stereogenicznego do osi chiralnej przebiega w sposób efektywny w przypadku induktorów nawet o bardzo małym zróżnicowaniu strukturalnym. To właśnie jest wyróżnikiem opracowanych przeze mnie układów na tle innych sond chromoforowych opisanych w literaturze.