

STRESZCZENIE ROZPRAWY

Przedstawiona dysertacja jest omówieniem i podsumowaniem spójnego cyklu czterech publikacji naukowych opisujących syntezę materiałów hybrydowych oraz związków (krzemio)organicznych. Ich zdolności jonowymiennie, a także przemiany fizykochemiczne towarzyszące tym procesom, zostały przeanalizowane pod kątem selektywności jako jednego z podstawowych terminów charakterystycznych dla chemii supramolekularnej.

W ramach publikacji **P1** otrzymano trzy materiały krzemionkowe funkcjonalizowane na powierzchni łańcuchami zakończonymi resztą trimetyloglicynamidową (w postaci chlorku). W wyniku analogicznej syntezy uzyskano też trzy substancje chemiczne o strukturze podobnej do łańcuchów bocznych sorbentu jonowymiennego, a następnie porównano efektywność wymiany anionu chlorkowego na anion dichromianowy(VI) - znaną trującą o właściwościach rakotwórczych i produkt uboczny m.in. w przemyśle metalurgicznym. Mimo prostoty funkcji organicznych zaobserwowano nie tylko bardzo wysoki (>94%) stopień ekstrakcji do fazy stałej anionu dichromianowego, ale też jego wyraźne przeniesienie do fazy organicznej (acetonitryl) przez ligandy. Ze względu na fakt, że ładunek ma kluczowe znaczenie dla siły wiązania jonowego (w uproszczeniu, zgodnie z prawem Coulomba, jest proporcjonalna do iloczynu ładunków jonów), zdecydowano o rozszerzeniu badań na szereg innych jedno- i dwuujemnych anionów w celu odnalezienia mniej oczywistych trendów selektywności w ich wzajemnej wymianie.

W pracy **P2** poszukiwano odpowiedzi na bardziej elementarne pytanie: czy immobilizacja grup organicznych może stanowić substytut ich preorganizacji w receptorze jonowym? Kompleksy niecyklicznych „gospodarzy” - podandów - z reguły stają się znacznie bardziej trwałe gdy ich ramiona zostają zorientowane w przestrzeni w sposób komplementarny do „gościa” - np. poprzez zastosowanie w syntezie dużych, sterycznie wymagających grup lub fragmentów hamujących rotację (jak np. płaski pierścień). Ciasne upakowanie na powierzchni ciała stałego w hybrydowym sorbencie w teorii może pełnić taką samą rolę - choć nie było pewne, czy taka immobilizacja okaże się porównywalnie korzystna. Wyniki badań bezsprzecznie ukazały selektywność wymienników jonowych zawierających resztę glicynamidową względem: azotanu(V) spośród anionów jednoujemnych i, ponownie, dichromianu(VI) spośród dwuujemnych. Jednakże różnice te były znacząco wyższe w eksperymentach typu PTC z ligandami organicznymi niż dla materiałów, a w obrębie tych ostatnich - dla anionów jednoujemnych niż dwuujemnych. Jest to zdecydowany dowód na to, że ciasno upakowane grupy jonowe na powierzchni stałej imitują dużą, polikationową cząsteczkę - co jeszcze bardziej niweluje wpływ potencjalnych drugorzędowych, słabszych oddziaływań, które mogłyby sprzyjać wyraźniejszej selektywności. Za duże osiągnięcie publikacji **P2** można uznać wykrycie wyraźnych zmian przesunięć na widmach ^1H NMR prostych, kationowych cząsteczek w obecności tylko niektórych spośród badanych anionów- mimo zastosowania jako rozpuszczalnika D_2O . Co istotne, zmiany te nie tylko dotyczyły tych samych anionów, które były wcześniej selektywnie ekstrahowane do fazy organicznej, ale różnice w reakcjach pozwoliły na określenie odmiennych miejsc w

cząsteczce, w których azotan(V) i dichromian(VI) wywierają na nią największy wpływ.

Kolejnym krokiem, opisanym w publikacji **P3**, była ocena czy zaobserwowane wcześniej trendy selektywności utrzymają się dla nowootrzymanyh, bardziej mobilnych i skomplikowanych dipodandów krzemoorganicznych - zakończonych innymi funkcjami kationowymi. Ze względu na reaktywność trzech związków o charakterze soli pirydyniowych (i ich analogów osadzonych na krzemionce,) oraz tendencję do precipitacji dwóch związków guanidyniowych w obecności anionów CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, musiano zastosować ograniczony i zmodyfikowany zestaw przeciwjonów (octan, benzoesan, azotan(V), askorbinian, siarczan(VI), szczawian). Tym razem wyniki były mniej jednoznaczne, choć bezsprzecznie największe różnice zaobserwowano pomiędzy grupami substancji (inny typ funkcji obdarzonej trwałym ładunkiem). Efektywności sorbentów również były mniej zadowalające, szczególnie pod kątem selektywności. Wyjątkiem okazała się wybitnie wydajna ekstrakcja azotanu(V) do fazy chloroformowej przez mniej skomplikowany z dipodandów o charakterze soli bis(guanidyniowej). Próba przeprowadzenia badań NMR, analogicznych jak w pracy **P2**, zakończyła się niespodziewanym wytrąceniem azotanu(V) 1,3-bis(3-guanidyniopropylo)-tetrametylodisiloksanu. Bardzo niska rozpuszczalność tej soli w wodzie i jej pozorna krystaliczność były na tyle nietypowe (ze względu na siloksanowy charakter ligandu, niesprzyjający unieruchomieniu cząsteczek w sieci krystalicznej), by zdeterminować dalszy kierunek badań.

W pracy **P4**, zamykającej cykl publikacyjny, zrezygnowano z syntezy materiałów hybrydowych na rzecz dokładniejszej analizy dipodandów krzemoorganicznych zawierających ugrupowania guanidyniowe oraz amidowe. Podjęte próby korelacji struktury kationu (opartej o jeden z aminokwasów: glicynę, β -alaninę, kwas γ -aminobutanowy oraz L-prolinę), znanych z literatury właściwości anionów oraz rozpuszczalności (i formy) uzyskanych soli pozwoliło na wysnucie szeregu wniosków na temat selektywności i siły wiązania dla różnych par jonów. Wyniki badań nad separacją faz, wsparte porównawczą analizą widm (NMR, FT-IR) pozwoliły wytypować azotan(V), benzoesan i chromian(VI) jako wiążące się z kationami bis(guanidyniowymi) i strukturyzujące je w znacznie wyższym stopniu, niż można by przypuszczać na podstawie ich umiejscowienia w szeregu Hofmeistera, na skali hydro-lipofilowości czy przez pryzmat względnej gęstości elektronowej. Szczególnym przypadkiem okazał się benzoesan: wysoka krystaliczność jednej z soli pozwoliła na przeprowadzenie badań krystalograficznych. Ujawniły one synergię silnych oddziaływań o charakterze mostków solnych (kation guanidyniowy - anion karboksylanowy) oraz efektu hydrofobowego (posegregowanie struktury krystalicznej na obszary hydrofilowe i hydrofobowe). Działając wspólnie, umożliwiły one unieruchomienie cząsteczek disiloksanu w wysoce uporządkowaną sieć.

Całokształt zaprezentowanych badań wyraźnie sugeruje wciąż niedostateczne poznanie elementarnych zasad, decydujących o indywidualnych preferencjach jonów organicznych względem partnerów. Ukazuje też mnogość sposobów w jaki te (mniej lub bardziej specyficzne) interakcje wpływają na powstające asocjaty w roztworze, oraz odsepa-

rowujące się z roztworu, jonowe fazy skondensowane (nie tylko stałe i krystaliczne). I choć kilka z takich selektywnych połączeń zostało opisanych jako efekt publikacji stanowiących podstawę niniejszej rozprawy (potwierdzając tym samym niektóre z jej istotniejszych założeń), inne pytania z gatunku badań podstawowych dotyczące istoty wiązania jonowego nadal pozostają bez odpowiedzi. W obliczu coraz silniejszego rozwoju chemii supramolekularnej (obejmującej już nie tylko receptory i kompleksy, ale też żele, polimery i stałe materiały oparte na niekowalencyjnych oddziaływaniach), jolomika - nowa, dopiero formująca się, interdyscyplinarna dziedzina nauki - oferuje przejęcie na siebie kłopotliwego pod względem klasyfikacji wiązania jonowego, rozpoznając jego wyjątkowe miejsce pośród interakcji międzycząsteczkowych. Niniejsza rozprawa, choć z założenia miała oferować supramolekularne spojrzenie na wiązanie jonowe, za pomocą badań nad ośmioma materiałami hybrydowymi i dwunastoma podandami (krzemo)organicznymi dostarcza nowych dowodów na zasadność tego wyróżnienia.