

Mikołaj Zgorzelak

## CHIRALNE POLIIMINOWE MAKROCYKLE ZAWIERAJĄCE FRAGMENT ANTRACENU

### Streszczenie

Od czasu pionierskich odkryć Ružički chemia i zastosowanie związków makrocyklicznych, zarówno pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego, stanowią intensywnie eksploatowane obszary badań, limitowane głównie dostępnością odpowiednich związków. W przeciwieństwie do reakcji kontrolowanych kinetyką i prowadzących do inertnych związków, zazwyczaj z niskimi wydajnościami, makrocyklizacje bazujące na komplementarności geometrycznej substratów i kontroli termodynamicznej pozwalają na ilościową syntezę stało-kształtnych makrocykli i klatek molekularnych. Od początku XXI wieku w naszej grupie prowadzone są badania chiralnych makrocykli iminowych na bazie (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-diaminocykloheksanu i aromatycznych dialdehydów.

O ile pochodne aldehydu tere- i izoftalowego są dobrze rozpoznane, to chiralne makrocykle poliiminowe zawierające fragmenty antracenu są praktycznie nieznanymi. Generalnie, znane przypadki syntezy makrocykli z fragmentem (fragmentami) antracenu charakteryzuje niska wydajność. Jednakże związki tego typu, zarówno chiralne jak i achiralne, stanowią interesujące obiekty badań ze względu na szereg istotnych cech strukturalnych i fizykochemicznych, takich jak: duża powierzchnia aromatyczna, wysoka wydajność kwantowa fluorescencji i możliwość reakcji z tlenem singletowym.

W przedstawionej pracy moja uwaga skupiła się na opracowaniu metody syntezy chiralnych makrocykli na bazie (1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-diaminocykloheksanu i aromatycznych dialdehydów zawierających fragmenty 9,10-difenyloantracenu. Uzyskane w początkowej fazie badań makrocykle heksaiminowe charakteryzowały się występowaniem zawady sterycznej, spowodowanej bliskim usytuowaniem trzech fragmentów antracenu. Wykazałem, że zwiększenie zawady sterycznej, poprzez funkcjonalizację fragmentów antracenu grupami *tert*-butyłowymi, skutkuje powstawaniem nietypowych makrocykli oktaaminowych o kształcie kwadratu. Celem ukierunkowania syntezy na zdefiniowane produkty, opracowałem metodę selektywnego tworzenia makrocykli oktaaminowych z użyciem rozpuszczalnika jako templatu. Wykazałem, że analogi heksa- oraz oktaaminowe otrzymanych wcześniej poliimin można sfunkcjonalizować. Dużo uwagi poświęcone zostało możliwości odwracalnego wiązania tlenu singletowego przez makrocykle z utworzeniem odpowiednich endonadtlenków.

Dla wybranych makrocykli przeprowadziłem analizę dynamiki konformacyjnej co pozwoliło wykazać i scharakteryzować diastereoizomery konformacyjne obecne w roztworach niesymetrycznie podstawionych pochodnych 9,10-difenyloantracenu.

Badania prowadzone przeze mnie stanowią pierwszy krok w stronę aplikacji makrocykli jako nośników tlenu singletowego, co może być wykorzystane, np.: w syntezie asymetrycznej.