

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

„Funkcja blokująca grupy trytylowej w układach supramolekularnych tworzonych przez chiralne amidy kwasu tryfenylooctowego”

Praca doktorska przedstawia wyniki badań 40 struktur krystalicznych chiralnych pochodnych amidu kwasu tryfenylooctowego, które podzielone zostały na trzy grupy: chiralne monotrytyloacetamidy, chiralne bis(trityloacetamidy) oraz *N*-trytyloacetyloaminokwasy i związki pokrewne. Badane związki otrzymane zostały w Pracowni Stereochemii Organicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu kierowanej przez dr. hab. Marcina Kwita, profesora UAM. Przedmiotem studiów było zjawisko blokowania przez podstawnik trytylowy funkcji protonodonorowej sąsiadującej z nim grupy N-H i wpływ tego zjawiska na oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe i tworzenie agregatów supramolekularnych. Wyłączenie ugrupowania N-H z możliwości tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych ogranicza oddziaływania między cząsteczkami do wiązań typu C-H \cdots O i C-H \cdots π i oddziaływań dyspersyjnych i powoduje wzrost rozpuszczalności amidów w rozpuszczalnikach niepolarnych. Jeżeli cząsteczki posiadają inne silne grupy protonodonorowe, jak ma to miejsce w grupie *N*-trytyloacetyloaminokwasów, przesłanianie funkcji N-H przez fragment trytylowy skutkuje zmniejszeniem wymiarowości agregatów supramolekularnych tworzonych z udziałem wiązań wodorowych. Analiza dużej liczby zgromadzonych danych strukturalnych pozwoliła na określenie warunków, w jakich może nastąpić zniesienie blokady grupy N-H. Może to nastąpić w wyniku inkluzji do kryształów bis(trityloacetamidów) cząsteczek zawierających silnie protonoakceptorowe grupy funkcyjne oraz w warunkach oddalenia fragmentu trytylowego od funkcji amidowej. Prowadzi to jednak do zauważalnej deformacji trytylowego śmigła. Przedmiotem badań była również możliwość przekazywania informacji z centrum stereogenicznego do receptora trytylowego w ramach jednej cząsteczki. Najprawdopodobniej informacja przekazywana jest poprzez słabe wiązania wodorowe typu C-H \cdots O oraz oddziaływania między parami dipoli C-H i O=C w położeniu 1,3. Choć obecność śmigieł trytylowych o przeciwnej skrętności w kryształach jednego enancjomeru może sugerować brak korelacji pomiędzy konfiguracją centrum stereogenicznego a helikalnością układu trytylowego, to jednak istnieją przesłanki do twierdzenia, że tylko jeden rodzaj helikalności jest energetycznie uprzywilejowany i że w kryształach te różnice są przewyżczone przez siły upakowania. Zaobserwowano, że charakter i rozmiar podstawników w centrum stereogenicznym wpływa na skrętność trytylowego śmigła, natomiast podstawnik metylowy przy amidowym atomie azotu powoduje deformację tego śmigła. Wskazano cechy typowe dla sposobu asocjacji w kryształach chiralnych cząsteczek trytyloacetamidów, pozbawionych możliwości tworzenia silnych wiązań wodorowych. Należą do nich zwielokrotnienie liczby cząsteczek niezależnych, niska gęstość kryształów i związane z tym występowanie luk strukturalnych oraz brak zaangażowania ugrupowania N-H w tworzenie agregatów supramolekularnych. Podobną analizę przeprowadzono dla pochodnych aminokwasowych, które asocjują za pomocą silnych wiązań wodorowych. Kryształy tej grupy bardziej efektywnie realizują zasadę gęstego upakowania i nie wykazują tendencji do tworzenia luk strukturalnych. Dopiero w grupie *N*-trytyloacetyloaminoamidów, których cząsteczki zawierają duże alkilowe podstawniki w centrum stereogenicznym, ponownie dają o sobie znać trudności z efektywnym wykorzystaniem przestrzeni w kryształach przez jego składniki. W toku prac nad pochodnymi bis(trityloacetamidowymi) odkryta została nowa klasa związków inkluzyjnych charakteryzujących się obecnością dwóch grup trytylowych przyłączonych do sztywnego szkieletu alicyklicznego. Scharakteryzowano rodzaj luk strukturalnych mieszczących cząsteczki rozpuszczalnika i określono typ cząsteczek rozpuszczalnika zdolnych wbudować się do sieci gospodarza. Analizie poddano również charakter oddziaływań między cząsteczkami gościa i gospodarza.