

Autoreferat

dr Agnieszka Janiak

Organiczne związki makrocycliczne jako prekursorzy nowych materiałów porowatych



Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

Spis treści

1.	Dane kontaktowe.....	3
2.	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.....	3
3.	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
4.	Wskazanie osiągnięcia.....	3
	Publikacje wchodzące w skład cyklu.....	4
	Dane scjentometryczne.....	6
5.	Wprowadzenie i cel badań naukowych.....	7
6.	Metodyka badań.....	11
7.	Wyniki badań.....	13
	7.1. Właściwości inkluzyjne i sorpcyjne mostkowanej trianglaminy.....	13
	7.2. Formy porowate triangliminy i ich właściwości termiczne.....	16
	7.3. Motywy supramolekularne w kryształach kaliksalenów.....	19
	7.3.1. Właściwości sorpcyjne kaliksalenów z małymi podstawnikami w pozycjach C5.....	25
	7.4. Dyfuzja cząsteczek gościa w pozornie nieporowatych kryształach tiakaliks[4]arenu.....	27
8.	Podsumowanie.....	30
9.	Literatura.....	31
10.	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych).....	33

1. **Dane kontaktowe:**

dr Agnieszka Janiak (nazwisko rodowe: Plutecka)
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii, Zakład Krystalografii
ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań
tel: +48 61 829 1788, e-mail: agnieszk@amu.edu.pl

2. **Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej**

- **2002 tytuł magistra chemii**, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Tytuł pracy magisterskiej: *Rentgenograficzne badania struktury kryształów zawierających mostkowane układy difenowe.*
Promotor: prof. dr hab. Urszula Rychlewska
- **2008 stopień doktora nauk chemicznych**, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Tytuł rozprawy doktorskiej: *Badania słabych oddziaływań specyficznych i zjawiska inkluzji w kryształach organicznych.*
Promotor: prof. dr hab. Urszula Rychlewska

3. **Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

- **2008 – do chwili obecnej**
Adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Krystalografii.
- **2012 – 2014**
Podoktorski staż naukowy finansowany przez Narodową Fundację Badawczą Republiki Południowej Afryki i realizowany w grupie badawczej prof. Leonarda J. Barboura na Uniwersytecie Stellenbosch.
Tytuł grantu: *Molecular Solids for Gas Sorption*

4. **Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. E Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)**

a) **Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego**

Osiągnięciem naukowym jest cykl dziewięciu publikacji (H1-H9), wydanych w latach 2014-2018, pod tytułem:

Organiczne związki makrocykliczne jako prekursorzy nowych materiałów porowatych.

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

Publikacje wchodzące w skład cyklu zostały zestawione w kolejności omawianej w autoreferacie, a nie zgodnie z rokiem wydania.

H1. A. Janiak,* M. Bardziński, J. Gawroński, U. Rychlewska "From cavities to channels in host:guest complexes of bridged triethylamine and aliphatic alcohols". *Crystal Growth & Design*, **2016**, 16, 2779-2788.

IF₂₀₁₆: 4.055; MNiSW: 40

Mój udział polegał na opracowaniu procedur otrzymywania różnych form krystalicznych mostkowanej triethylaminy, wykonaniu pomiarów dyfrakcji promieni rentgenowskich na otrzymanych monokryształach, określeniu struktur krystalicznych i analizie upakowania cząsteczek w kryształach. Wykonałam serię pomiarów termogravimetrycznych oraz zinterpretowałam uzyskane wyniki. Zaplanowałam badania NMR, które miały na celu określenie zawartości rozpuszczalnika w kryształach inkluzyjnych oraz zastosowałam rentgenografię proszkową do określenia fazy krystalicznej mostkowanej triethylaminy, powstałej po desolvatacji kryształów inkluzyjnych. Brałam udział w opracowaniu koncepcji pracy, dyskusji wyników i w przygotowaniu treści manuskryptu. Byłam również zaangażowana w końcową edycję tekstu publikacji. Jako autor do korespondencji byłam odpowiedzialna za kontakty z redakcją naukową czasopisma i recenzentami.

Swój udział procentowy szacuję na 65%

H2. A. Janiak,* C. Esterhuysen, L. J. Barbour* "A Thermo-Responsive Structural Switch and Colossal Anisotropic Thermal Expansion in a Chiral Organic Solid". *Chemical Communications*, **2018**, 54, 3727-3730.

IF₂₀₁₇: 6.319; MNiSW: 40

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i wykonaniu wszystkich badań w niej zawartych, a mianowicie wykonaniu serii pomiarów wysoko- i niskotemperaturowych oraz interpretacji uzyskanych wyników. Prace te wykonywałam podczas pobytu na stażu naukowym na Uniwersytecie w Stellenbosch. Na tej podstawie napisałam manuskrypt pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Obliczenia teoretyczne, wykonane przez C. Esterhuysen, zostały włączone po otrzymaniu recenzji pracy.

Swój udział procentowy szacuję na 85%.

H3. A. Janiak,* M. Petryk, L. J. Barbour,* M. Kwit* "Readily prepared inclusion forming chiral calixsalens". *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2016**, 14, 669-673.

IF₂₀₁₆: 3.564; MNiSW: 35

Mój udział w powstawaniu pracy polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu tej części badań, które koncentrowały się wokół struktury kryształu. Otrzymałam kryształy badanych związków, przeprowadziłam niskotemperaturowy pomiar intensywności wiązek dyfrakcyjnych, a następnie

opracowałam i zinterpretowałam uzyskane wyniki. Brałam udział w sporządzeniu koncepcji pracy oraz w napisaniu manuskryptu pracy. Byłam również zaangażowana w końcową edycję tekstu publikacji.

Swój udział procentowy szacuję na 45%.

H4. M. Petryk, K. Biniak, **A. Janiak**,* M. Kwit* "Unexpected narcissistic self-sorting at molecular and supramolecular level in racemic chiral calixsalens". *CrystEngComm*, **2016**, 18, 4996-5003.

IF₂₀₁₆: 3.474; MNiSW: 35 **artykuł na zaproszenie**

Mój udział polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu tej części badań, które koncentrowały się wokół struktury kryształu. Dostarczone kryształy posłużyły do przeprowadzenia niskotemperaturowych badań rentgenograficznych. Opracowałam i zinterpretowałam uzyskane wyniki. Na tej podstawie napisałam część publikacji, która opisuje badania w kryształach. Brałam udział w opracowaniu koncepcji pracy oraz byłam zaangażowana w końcową edycję tekstu publikacji.

Swój udział procentowy szacuję na 45%.

H5. M. Petryk, **A. Janiak**,* M. Kwit* "Unexpected formation of tubular architecture by optically active pure organic calixsalen". *CrystEngComm*, **2017**, 19, 5825-5829.

IF₂₀₁₇: 3.474; MNiSW: 35

Mój udział polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu części badań związanych z rentgenowską analizą strukturalną. Otrzymałam kryształy badanego związku, przeprowadziłam niskotemperaturowy pomiar intensywności wiązek dyfrakcyjnych, a następnie opracowałam i zinterpretowałam wyniki. Na tej podstawie napisałam część publikacji, w której zawarte zostały wyniki badań w ciele stałym. Brałam udział w opracowaniu koncepcji pracy oraz byłam zaangażowana w końcową edycję tekstu publikacji.

Swój udział procentowy szacuję na 50%.

H6. M. Petryk, **A. Janiak**, M. Kwit* "Double chiral" new members of calixsalen family". *Tetrahedron Asymmetry*, **2017**, 28, 1373-1383.

IF₂₀₁₇: 2.126; MNiSW: 25 **artykuł na zaproszenie**

Mój udział polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu tej części badań, które dotyczyły struktury kryształu. Na dostarczonych kryształach przeprowadziłam niskotemperaturowy pomiar intensywności wiązek dyfrakcyjnych, a następnie opracowałam i zinterpretowałam wyniki. Na tej podstawie napisałam część publikacji, która opisuje badania w kryształach.

Swój udział procentowy szacuję na 40%.

H7. M. Petryk, **A. Janiak**,* L. J. Barbour, M. Kwit* "Awkwardly-shaped dimers, capsules and tetramers – molecular and supramolecular motifs in C5-arylated chiral calixsalens". *European Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 1916-1923.

IF₂₀₁₇: 2.834; MNiSW: 35

Mój udział polegał na zaplanowaniu i przeprowadzeniu badań dotyczących struktury kryształu. Otrzymałam kryształy dwóch związków z tej serii, wykonałam niskotemperaturowy pomiar intensywności wiązek dyfrakcyjnych łącznie dla trzech form krystalicznych oraz opracowałam i zinterpretowałam wyniki. Napisałam część publikacji, która dotyczy kryształów. Brałam udział w opracowaniu koncepcji pracy oraz byłam zaangażowana w końcową edycję tekstu publikacji. Jako autor do korespondencji byłam odpowiedzialna za korespondencją z redakcją naukową czasopisma i recenzentami.

Swój udział procentowy szacuję na 45%.

H8. A. Janiak,* M. Kwit, L. J. Barbour* "An unexpected relationship between solvent inclusion and gas sorption properties of chiral calixsalens solids". *Supramolecular Chemistry*, **2018**, 30, 479-487.

IF₂₀₁₆: 1.264; MNiSW: 30 **artykuł na zaproszenie**

Mój wkład w powstawanie pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i wykonaniu wszystkich badań zawartych w niniejszej pracy, a mianowicie przeprowadzeniu pomiarów intensywności wiązek dyfrakcyjnych na monokryształach i na materiałach polikrystalicznych oraz pomiarów związanych z sorpcją gazów. Opracowałam i zinterpretowałam uzyskane wyniki. Na tej podstawie napisałam manuskrypt pracy zgodnie z wymogami czasopisma.

Swój udział procentowy szacuję na 90%.

H9. A. Herbert, A. Janiak, P. K. Thallapally,* J. L. Atwood,* L. J. Barbour* "Diffusion of vaporous guests into a seemingly non-porous organic crystal". *Chemical Communications*, **2014**, 50, 15509-15512.

IF₂₀₁₄: 6.834; MNiSW: 40

Mój udział polegał na otrzymaniu przez sublimację kryształów tiakaliks[4]arenu, przeprowadzeniu pomiarów dyfuzyjnych z udziałem HCl i I₂, przeprowadzeniu niskotemperaturowych pomiarów intensywności wiązek dyfrakcyjnych, opracowaniu i interpretacji uzyskanych wyników. Brałam czynny udział w opracowaniu koncepcji pracy oraz w przygotowaniu manuskryptu.

Swój udział procentowy szacuję na 45%.

* autor korespondencyjny

Dane scjentometryczne na dzień 27 czerwca 2018 roku:

Sumaryczny IF czasopism, w których ukazały się wymienione prace wynosi **33.944**

Liczba punktów wg listy MniSW przypisanych czasopismom, w których ukazały się wymienione prace wynosi **315**

Ogólna liczba publikacji, których jestem współautorem: **38**

Liczba publikacji, których jestem współautorem wg Web of Science (WoS): **35**

Index H wg WoS: **10**, Średnia liczba cytowań na publikację: **9.06**

liczba cytowań wg WoS: **317**, liczba cytowań bez autocytowań: **271**

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstawanie publikacji zamieszczono w załączniku 4.

W pracy zawarto wyniki uzyskane podczas realizacji projektów badawczych finansowanych przez NCN (Grant Maestro na lata 2013-2018, UMO-2012/06/A/ST5/00230) oraz NFR (grant nr 80467 realizowany w Republice Południowej Afryki w latach 2012-2014).

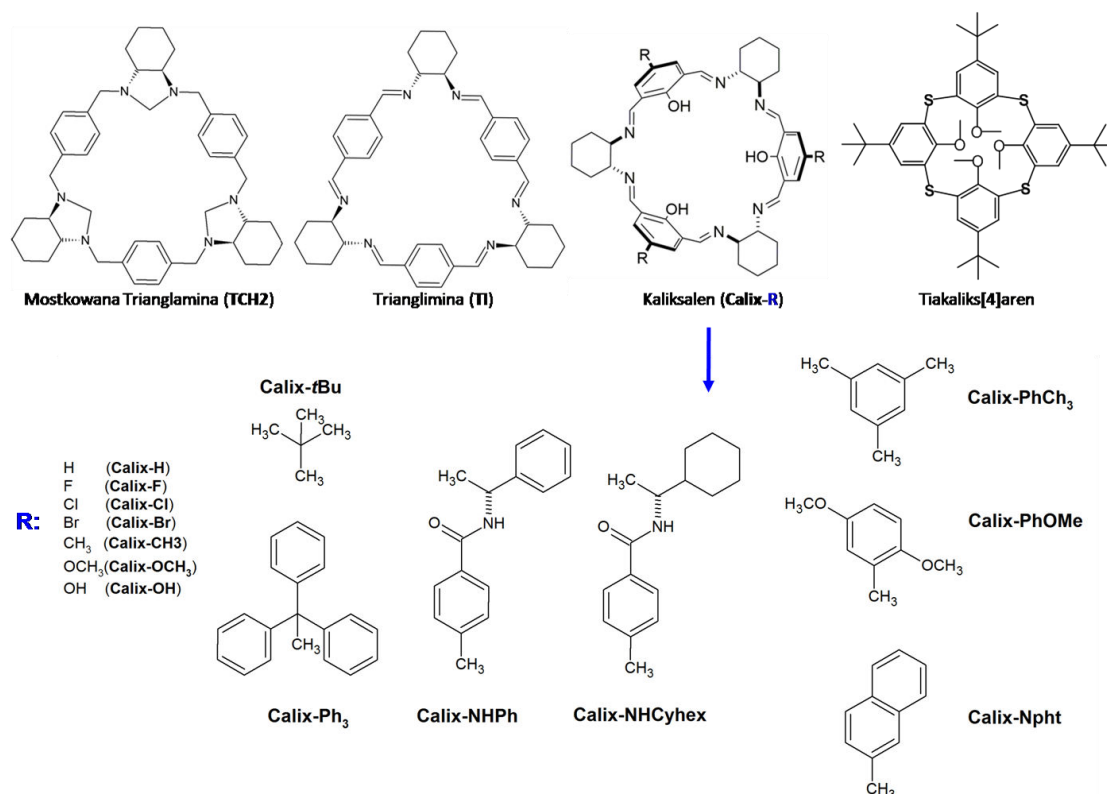
c) **Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.**

5. Wprowadzenie i cel badań naukowych.

Prowadzone przeze mnie badania wpisują się w dwa podstawowe nurty naukowe, a mianowicie badanie zjawiska inkluzji oraz poszukiwanie nowych materiałów o zadanych właściwościach fizycznych, chemicznych czy biologicznych.[1] Od ponad trzech dekad obserwuje się niesłabnące zainteresowanie materiałami porowatymi opartymi na strukturach nieorganicznych (np. naturalne i syntetyczne zeolity), strukturach metaloorganicznych (MOF), polimerycznych strukturach organicznych oraz strukturach amorficznych (np. żel krzemionkowy, węgiel aktywny).[2] Materiały porowate cechuje rozbudowana sieć z nanoporami, która jest stabilizowana poprzez wiązania kowalencyjne i/lub wiązania koordynacyjne występujące między składnikami gospodarza. W przeciwieństwie do tego, niezmiernie rzadko spotykane i w dużej mierze ignorowane są molekularne materiały porowate zbudowane wyłącznie z dyskretnych jednostek, pomiędzy którymi występują tylko słabe oddziaływania niekowalencyjne. Na ogół, cząsteczki organiczne w kryształach pakują się możliwie blisko siebie by zmaksymalizować wzajemne oddziaływania. W konsekwencji rzadko można spotkać kryształy organiczne o otwartych kanałach lub zawierających luki strukturalne o rozmiarach większych niż 25 \AA^3 (dla przykładu cząsteczka wody zajmuje objętość $\sim 40 \text{ \AA}^3$). Przestrzennie rozbudowane cząsteczki o zróżnicowanych kształtach, z uwagi na to, że najczęściej pozbawione są wzajemnej komplementarności nie mogą pakować się efektywnie i podczas procesu krystalizacji często włączają cząsteczki rozpuszczalnika w luki strukturalne. Można zatem spekulować, że usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika z matrycy gospodarza może doprowadzić do uzyskania materiałów o wysokiej porowatości. W rzeczywistości brak rozbudowanej sieci wiązań kowalencyjnych lub koordynacyjnych w związkach inkluzyjnych oznacza, że po desolvatacji, sieć ta często zapada się, co skutkuje utratą wcześniejszych oznak porowatości. Tym nie mniej pojawiają się doniesienia literaturowe o istnieniu struktur krystalicznych, które utrzymują swoją porowatość po desolvatacji, a zachowane kanały lub luki strukturalne zdolne są do inkluzji, a niekiedy i transportu „nowych” cząsteczek gościa przez sieć gospodarza.[3] Wśród nich są pochodne kaliks[4]arenu,[4] kukurbit[n]urylu,[5] niektóre dipeptydy,[6] związki Dianina[7], kompleksy molekularne gossypolu,[8] czy tris-*o*-fenylenodioksycyklotrifosfazen [9] zwany również „organicznym zeolitem”.

Tak obiecujące doniesienia literaturowe stały się dla mnie motywacją do podjęcia badań struktur krystalicznych, właściwości inkluzyjnych i właściwości sorpcyjnych makrocyclicznych związków organicznych z nastawieniem na poszukiwanie materiałów wykazujących cechy porowatości. Obiektem moich naukowych zainteresowań są związki makrocycliczne z grupy

trianglamin, trianglimin, kaliksalenów i tiakaliks[4]arenów, które przedstawiłam na schemacie 1. Trianglamin, trianglimin oraz kaliksaleny są makrocyklami chiralnymi, które powstały z połączenia trzech jednostek diaminocykloheksanu i trzech jednostek dialdehydu. Ich synteza przeprowadzona została w Pracowni Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM. Tiakaliks[4]aren natomiast jest makrocyklem achiralnym zbudowanym z czterech jednostek *p*-metoksy-*tert*-butylobenzenu połączonych mostkiem siarkowym. Makrocykl ten został zsyntezowany w laboratorium prof. Barboura na Uniwersytecie Stellenbosch. Aby zwiększyć prawdopodobieństwo występowania inkluzji i przewodności w fazach krystalicznych badanych makrocykli, szczególnie makrocykli kaliksalenowych, do ich szkieletów wprowadzone zostały różnego rodzaju modyfikacje chemiczne: atom węgla C5 w każdym pierścieniu aromatycznym kaliksalenu podstawiony został objętościowo małymi podstawnikami takimi jak halogen, metoksyl lub hydroksyl, zatłoczonymi sterycznie podstawnikami hydrofobowymi takimi jak grupa trytylowa lub *tert*-butylowa, podstawnikami z grupy chiralnych amidów drugorzędowych lub podstawnikami aryłowymi jak np. β -naftył lub 3,5-dimetylofenyl.



Schemat 1. Makrocykle stanowiące podstawowe składniki budulcowe badanych kryształów.

Od czasu przyznania Nagrody Nobla Cramowi, Lehnowi i Pedersenowi w dziedzinie chemii, w roku 1987, obserwuje się znaczący rozkwit chemii związków makrocyklicznych. Związki te są szeroko badane pod względem ich zastosowań w rozpoznawaniu molekularnym[10], w chemii supramolekularnej [11], chemii materiałowej [12] oraz katalizie [13]. W tym kontekście szczególnie istotne są cechy strukturalne makrocykli, takie jak rozmiar centralnej luki, obecność grup funkcyjnych zdolnych do selektywnego wiązania cząsteczek gościa oraz zdolność do inkluzji lub koordynowania jonów metali.[14] Pomimo dużego postępu poczynionego w metodologii syntezy, uzyskanie makrocykli z wysoką wydajnością przy jednoczesnej systematycznej kontroli rozmiaru ich luki molekularnej, stanowi nadal duże wyzwanie. Przykładem mogą być powszechnie znane makrocykle, takie jak cyklodekstryny i kaliks[n]areny, które otrzymywane są z dużymi wydajnościami tylko

w trzech rozmiarach.[15] W ostatnim czasie odnotowano znaczny postęp w rozwoju badań nad organicznymi, porowatymi materiałami wywodzącymi się z makrocyklicznych zasad Schiffa. Zainteresowanie potęguje fakt, że w tej klasie związków dość łatwo można otrzymać makrocykle o różnorodnym kształcie, wielkości i funkcjonalności, a wielkość ich luk molekularnych można kontrolować przez dobór odpowiednich bloków budulcowych.[16]

Inspiracją do podjęcia badań były prace badawcze zapoczątkowane w trakcie studiów doktoranckich. Prace te koncentrowały się między innymi na badaniu zjawiska inkluzji w kryształach nowej klasy związków makrocyklicznych, trianglamin oraz mostkowanych trianglamin. Makrocykle te otrzymane zostały w wyniku reakcji cyklokondensacji [3+3] *trans*-1,2-diaminocykloheksanu z aldehydem tereftalowym, opisanej po raz pierwszy przez profesora J. Gawrońskiego i współpracowników,[17] i następującej po niej redukcji powstałego ugrupowania iminowego do aminowego (trianglamina). Natomiast mostkowanie labilnych trianglamin następowało poprzez przekształcenie ich w aminale.[18] Nazwa triangliminy, po raz pierwszy użyta przez Khunerta[19] do opisu makrocykli iminowych o trójkątnym kształcie, została następnie zastosowana przez profesora Gawrońskiego i współpracowników do określania produktów redukcji trianglimin.[18] Kiedy rozpoczynałam badania nad chiralnymi związkami makrocyklicznymi z grupy trianglamin, stanowiły one nową klasę makrocykli, dla których w literaturze nie było żadnych informacji strukturalnych. Nasza publikacja, która pojawiła się w 2006 była pierwszym doniesieniem literaturowym na temat tej grupy związków i opisywała ich preferencje konformacyjne oraz zdolności do tworzenia związków inkluzyjnych. Wykazaliśmy, że w kryształach trianglamin rodzaj inkluzji zależy w dużej mierze od struktury gospodarza oraz rodzaju rozpuszczalnika użytego w procesie krystalizacji. Aromatyczne cząsteczki gościa (G) pakują się do kanałów utworzonych między warstwami gospodarza (H) w stosunku H:G 1:2 lub 1:1, a liniowe cząsteczki gościa zajmują położenia w lukach molekularnych makrocykli ułożonych w stosy (H:G 2:1). Badania te pokazały również, że szkielet trianglaminy cechowała stosunkowo duża labilność konformacyjna, co w konsekwencji prowadziło do utraty kontroli nad rozmiarami jej luki molekularnej oraz do utraty stałej porowatości w cieple stałym. Szkielet trianglaminy został usztywniony poprzez pełne protonowanie oraz przez przekształcenie aminy w aminal. Doprowadziło to do otrzymania makrocykli aminowych o niezmiennym kształcie oraz łatwo definiowanej i odpowiednio dużej luce molekularnej, gotowej na przyjęcie małych i średniej wielkości cząsteczek gościa.

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam badania chiralnych makrocykli, ograniczając się jednak do tych, o usztywnionym szkielecie, tj. do mostkowanej trianglaminy (**TCH2**), triangliminy (**TI**) oraz kaliksalenów (**Calix**), które dają szansę na uzyskanie form porowatych. Interesującym aspektem badań było również określenie zdolności do samoorganizacji tych związków w stanie stałym i wynikających z tego potencjalnych zastosowań. W strukturalnej bazie danych Cambridge (CSD v. 5.39, listopad 2017) zostało dotychczas zdeponowanych tylko 17 struktur krystalicznych **TCH2**, 5 struktur **TI**, 22 struktur **Calix** oraz 7 struktur kompleksów metali z ligandami typu **Calix**, z czego większość określona została przez badaczy z Wydziału Chemii UAM. Co więcej, początkowo doniesienia te kładły nacisk na syntezę makrocykli, a nie na relacje struktura-właściwości. Inspirującym wskazaniem do poszukiwania materiałów porowatych wśród chiralnych makrocykli były prace naukowe czeskich badaczy, którzy otrzymali kryształy triangliminy pozbawione cząsteczek gościa (z ang. *apohost*). W strukturze krystalicznej makrocykle te ułożone są równolegle jeden nad drugim tworząc mikroporowate kolumny z jednowymiarowymi kanałami przechodzącymi przez ich luki molekularne.[20] Zgodnie z danymi literaturowymi, już sama obecność pustych kanałów

o średnicy większej niż 3 Å w największym miejscu kanału, klasyfikuje tę formę jako materiał porowaty.[3a] Interesującym jest fakt, że w kryształach *apohost*, trianglimina przyjmuje konformację „otwartą”, taką, jaka jest obserwowana w kryształach inkluzyjnych TI z octanem etylu.[17] W związku z tym, poddałam w wątpliwość to czy kanały rzeczywiście były puste, czy też były w nich zainkludowane cząsteczki rozpuszczalnika, które w trakcie pomiaru prowadzonego w temperaturze pokojowej spontanicznie opuściły sieć gospodarza. Aby to wyjaśnić, powtórzyłam proces krystalizacji, zgodnie z procedurą opisaną przez autorów, a następnie zabezpieczyłam kryształ przed ewentualną utratą rozpuszczalnika i przeprowadziłam pomiar wiązek dyfrakcyjnych w temperaturze 100K. Analiza rentgenowska potwierdziła, że obecne w strukturze kanały są puste. Wyniki tych badań zawarłam w pracy **H2** i rozdziale 2.2.

W badania nad tiakalis[4]arenami zostałam włączona podczas odbywania stażu podoktorskiego w grupie profesora Leonarda Barboura. Makrocykle te wchodzą w skład licznej rodziny kaliksarenów i tak jak kaliks[4]areny w fazie krystalicznej mogą przyjmować jedną z czterech możliwych konformacji: stożka, częściowego stożka, 1,2-naprzemienną oraz 1,3-naprzemienną. W cząsteczce tiakaliks[4]arenu łączniki metylenowe zastąpione zostały mostkami siarkowymi. Taka modyfikacja makrocykla umożliwia projektowanie wysoce selektywnych cząsteczek gospodarza dla tiofilowych jonów metali. Obecność połączeń siarkowych w makrocyklu ułatwia dalsze modyfikowanie jego struktury. Wcześniejsze badania strukturalne *p-tert*-butylotetrametoksytiakaliks[4]arenu obejmowały głównie analizę konformacji makrocykla oraz sposób jego asocjacji w kryształach nieporowatych (gęsto upakowanych).[21] Nie mniej jednak pojawiły się również doniesienia o tym, że w kryształach formy tetragonalnej tiakaliks[4]arenów możliwa jest dyfuzja wody mimo, że w sieci krystalicznej brak jest kanałów.[22] Badanie mechanizmu dyfuzji gościa w materiałach krystalicznych jest istotne ze względu na możliwości kontroli tego procesu, co ułatwiłoby projektowanie materiałów porowatych o pożądanym właściwości. Doniesienia te skłoniły mnie do kontynuowania badania zjawiska dyfuzji w kryształach tiakaliks[4]arenów, a czynnikami dyfundującymi z wyboru stały się cząsteczki większe od cząsteczki wody. Wyniki tych badań przedstawione zostały w pracy **H9** i omówione w autoreferacie, w punkcie 2.4.

Jedną z najczęściej stosowanych metod pozyskiwania form porowatych jest tworzenie solwatów z cząsteczkami rozpuszczalnika umiejscowionymi w kanałach lub lukach strukturalnych sieci gospodarza, a następnie ich usunięcie. Cząsteczki gościa mogą opuścić strukturę gospodarza samoistnie, gdy kryształ pozostawi się w warunkach otoczenia, jednak najczęściej stosowaną techniką jest aktywacja materiału krystalicznego, którą prowadzi się w określonej temperaturze pod zredukowanym ciśnieniem. Temperatura jest ustalana na podstawie analizy termogravimetrycznej wykonanej dla solwatu. Technika ta nie zawsze jest tak skuteczna, jak się tego oczekuje, ponieważ mechaniczne wyciąganie rozpuszczalnika z sieci krystalicznej gospodarza może doprowadzić do zburzenia periodycznej sieci gospodarza, zapadania się kanałów i luk strukturalnych a także do blokowania kanałów w wyniku częściowego usunięcia rozpuszczalnika.[23] Alternatywnym rozwiązaniem może być pozostawienie materiału w nadkrytycznym dwutlenku węgla ($scCO_2$). Takie podejście pozwala na łagodną w skutkach wymianę solwentu na CO_2 , który następnie łatwo można usunąć z sieci krystalicznej gospodarza.[24] W podjętych badaniach formy porowate chiralnych makrocykli (**TCH2**, **TI** i **Calix**) próbowałam otrzymać bezpośrednio w procesie krystalizacji, gdyż każda próba aktywacji kryształów inkluzyjnych skutkowałam otrzymaniem formy polikrystalicznej o zmienionej fazie. Kryształy porowate tiakaliks[4]arenu otrzymałam poprzez jego sublimację.

6. Metodyka badań

Wiodącą techniką stosowaną do realizacji celów w ramach przedstawionego cyklu prac **H1-H9** była rentgenowska analiza strukturalna wspomagana metodami analitycznymi. Monokryształy mostkowanej trianglaminy, triangliminy i kaliksalenów otrzymałam poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Makrocykle te w większości przypadków tworzyły nietrwałe kryształy inkluzyjne, które dość szybko ulegały destrukcji. Szczególnym wyzwaniem okazały się makrocykle kaliksalenowe, dla których trudno było określić odpowiednie warunki krystalizacji, a otrzymane kryształy, przy niewielkim zachwianiu równowagi kryształ-roztwór (np. po otwarciu fiolki), rozpadały się już w swoich roztworach macierzystych. Proces krystalizacji tych związków wymagał wielokrotnych powtórzeń, a otrzymane kryształy należało odpowiednio zabezpieczyć w perfluoropolieterze i szybko umieścić w strumieniu par ciekłego azotu. Dla większości kryształów, obniżenie temperatury do 130 K wystarczało by utrzymać rozpuszczalnik w sieci gospodarza, jednakże dla kilku z nich (np. kryształów kaliksalenów z chiralnymi lub aromatycznymi podstawnikami) można było zauważyć jego powolny ubytek. Wpływało to znacząco na zdolność rozpraszającą badanych kryształów i wiązało się z występowaniem obszarów nieuporządkowania w obrębie luk strukturalnych lub kanałów sieci krystalicznej gospodarza. We wszystkich kryształach inkluzyjnych, czynniki obsadzenia dla atomów wchodzących w skład cząsteczek rozpuszczalnika były ustalane w oparciu o wskazania ich parametrów przemieszczenia. Wyznaczona na tej podstawie zawartość rozpuszczalnika była następnie porównywana z informacją o sumarycznej gęstości elektronowej, uzyskaną za pomocą procedury SQUEEZE.[25] Tę samą procedurę zastosowałam do obliczenia całkowitej objętości dostępnej dla cząsteczek gościa w komórce elementarnej, przy użyciu promienia sondy 1,2 Å. Natomiast do wizualizacji pojedynczych kanałów i luk oraz obliczenia objętości izolowanych luk dostępnych dla cząsteczek gościa zastosowałam powierzchnie Connolly'go z promieniem sondy 1,5 Å.[26] W przypadku, gdy cząsteczki rozpuszczalnika wykazywały znaczny stopień nieuporządkowania, ich udział w rozpraszaniu promieni rentgenowskich został uwzględniony za pomocą procedury SQUEEZE w programie Platon.[25]

Kryształy tiakaliks[4]arenu, stanowiące przedmiot badań w pracy **H9** otrzymałam zgodnie ze znaną procedurą,[22] poprzez powolną sublimację tego związku pod zmniejszonym ciśnieniem 0.5 mmHg, w temperaturze 240 K. Otrzymane kryształy były mieszaniną dwóch faz krystalicznych trudnych do rozdzielania, a mianowicie gęsto upakowanej formy jednoskośnej ($C2/c$) i pozornie nieporowatej formy tetragonalnej $P\bar{4}2_1m$. Dla mieszaniny obu form krystalicznych przeprowadzone zostały cztery eksperymenty sorpcyjne, każdy na świeżo sublimowanych kryształach tiakaliks[4]arenu. Badania prowadzone były zarówno w środowisku bezwodnym jak i z dodatkiem wody, a czynnikiem dyfundującym był gazowy chlorowódor, kwas chlorowodorowy oraz jod. Sorpcję bezwodnego (gazowego) chlorowodoru prowadziłam w gazoszczelnej szklanej kolbie, którą odgazowałam przed wypełnieniem jej sprężonym gazowym HCl (99% czystości, 1 bar). W tej samej kolbie wykonałam badania z użyciem par jodu i dodatkiem chlorku wapnia spełniającego rolę środka osuszającego. Sorpcję par kwasu chlorowodorowego prowadziłam w szczelnie zamkniętym szklanym naczyniu, w którym kryształy tiakaliks[4]arenu znajdowały się nad roztworem stężonego kwasu chlorowodorowego. W podobny sposób prowadziłam badania sorpcji jodu w obecności wody, umieszczając tiakaliks[4]aren i jod powyżej roztworu wody destylowanej. W eksperymentach sorpcyjnych prowadzonych w obecności wody, składniki były zawsze tak umieszczone w naczyniu, by nie było między nimi bezpośredniego kontaktu. Początkowo testowałam różne czasy ekspozycji kryształów tiakaliks[4]arenu na działanie par gościa, by ostatecznie przyjąć ten, który wydawał

się najbardziej optymalny. Zauważyłam, że wydłużenie czasu ekspozycji powyżej tygodnia nie wpływa na wzrost potencjału sorpcyjnego próbki, ale w znacznym stopniu pogarsza jakość kryształów. Natomiast krótszy czas ekspozycji (poniżej tygodnia) nie pozwalał na uzyskanie możliwie największej koncentracji gościa w strukturze krystalicznej gospodarza. Do badań strukturalnych wybierałam kryształy z układu tetragonalnego, ponieważ tylko w nich obserwowana była dyfuzja gościa. Identyfikację cząsteczek gościa oparłam na analizie odległości znacznego maksimum gęstości elektronowej, znajdującego się w obszarze luki makrocyklicznej, od atomu tlenu grupy metoksylowej. W badanych kryształach, najkrótsze odległości Cl...O mieściły się w przedziale 3.041(6)-3.277(11) Å i dobrze korelowały ze średnią wartością pozyskaną ze strukturalnej bazy danych CSD (3.23(6) Å).[27] Natomiast dla kontaktów O...O odległość ta była nieco krótsza, a jej średnia wartość wynosiła 2.93(6) Å. Ze względu na wysoką niejednorodność kryształów tiakalis[4]arenu otrzymanych przez sublimację, trudno było monitorować zmiany obsadzenia gościa w czasie, stosując techniki analityczne takie jak dyfrakcja proszkowa lub analiza grawimetryczna. Udało się natomiast potwierdzić obecność chlorowodoru i cząsteczki jodu w bezwodnych kryształach tiakalis[4]arenu za pomocą Spektroskopii Dyspersji Energii Promieniowania Rentgenowskiego. Obrazowanie próbek i analizę składu faz przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss EVO® MA15 znajdującego się na Uniwersytecie Stellenbosch. Przed pomiarem, próbki pokryto warstwą złota by zwiększyć ich przewodność, a następnie zidentyfikowano ich skład za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE). Ilościowy udział pierwiastków w próbkach oznaczono za pomocą analizy EDX przy użyciu detektora Oxford Instruments® X-Max 20 mm².

Badania strukturalne zawarte w pracach **H1-H9** wykonałam przy użyciu monokrystalicznych dyfraktometrów czteroosiowych Rigaku Xcalibur EOS CCD ($\lambda=0.71073$ Å) i Rigaku SuperNova Atlas CCD ($\lambda=1.54178$ Å) zlokalizowanych na Wydziale Chemii UAM oraz na dyfraktometrach trójosiowych Bruker Quasar APEX DUO ($\lambda=1.54178$ Å) i Bruker Smart APEX ($\lambda=0.71073$ Å) znajdujących się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Stellenbosch. Wszystkie dyfraktometry wyposażone były w przystawki niskotemperaturowe Cryostream 700+ Oxford Cryosystems lub Oxford Instruments Cryojet Controller. Dla większości badanych kryształów wykonałam jeden pomiar intensywności wiązek dyfrakcyjnych w ustalonej wcześniej temperaturze. Wyjątek stanowiły formy krystaliczne triangliminy prezentowane w pracy **H2**, dla których wykonałam serię pomiarów dyfraktometrycznych w cyklu temperaturowym 295÷130÷295 K dla Formy I oraz 295÷100÷400÷295 K dla Formy II z interwałem 15 K. W pobliżu przejścia fazowego krok ten zmniejszyłam do 1 K. Analiza parametrów komórki elementarnej w każdym punkcie pomiarowym pozwoliła mi precyzyjnie określić temperaturę przejścia fazowego w kryształach Formy II oraz pokazać, że przejście fazowe jest odwracalne. Analiza tych wyników wykazała, że do punktu przejścia fazowego Forma II ulega ekspansji termicznej, a po przejściu fazowym z Formy II do Formy III, zjawisko to jest również obserwowane w Formie III. Interesujące jest to, że w Formie I takie efekty cieplne nie występują. Występowanie odwracalnego przejścia fazowego w Formie II triangliminy potwierdziłam przy zastosowaniu innych technik badawczych, takich jak różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), temperaturowa dyfraktometria proszkowa (vtPXR) oraz mikroskopia wysokotemperaturowa (z ang. *Hot Stage Microscopy*). Współczynniki rozszerzalności termicznej (α_i) obliczyłam przy użyciu programu Pascal,[28] który dostępny jest z pozycji przeglądarki internetowej. W obliczeniach tych nie brałam pod uwagę przejść fazowych.

Na moją prośbę, identyfikację fazy *apohost* 1 do pracy **H1** wykonała dr Olga Narygina pracująca w ośrodku PANalitical w Holandii. Badania prowadzone były w temperaturze 295K na dyfraktometrze

proszkowym PANalitical Empyrean wyposażonym w detektor PIXcel^{3D} i lustro ogniskowania promieniowania rentgenowskiego z urządzeniem antyrozpraszającym. Pomiar prowadzony był w zakresie 2θ 5-40° z użyciem promieniowania CuK α . Natomiast identyfikację faz *apohost* kaliksalenów do pracy **H8** oraz badania temperaturowe mające na celu wyznaczenie temperatury przejścia fazowego w materiale polikrystalicznym triangliminy Formy II zawarte w pracy **H2**, wykonałam na dyfraktometrze PANalytical X'Pert Pro w grupie badawczej profesora Barboura.

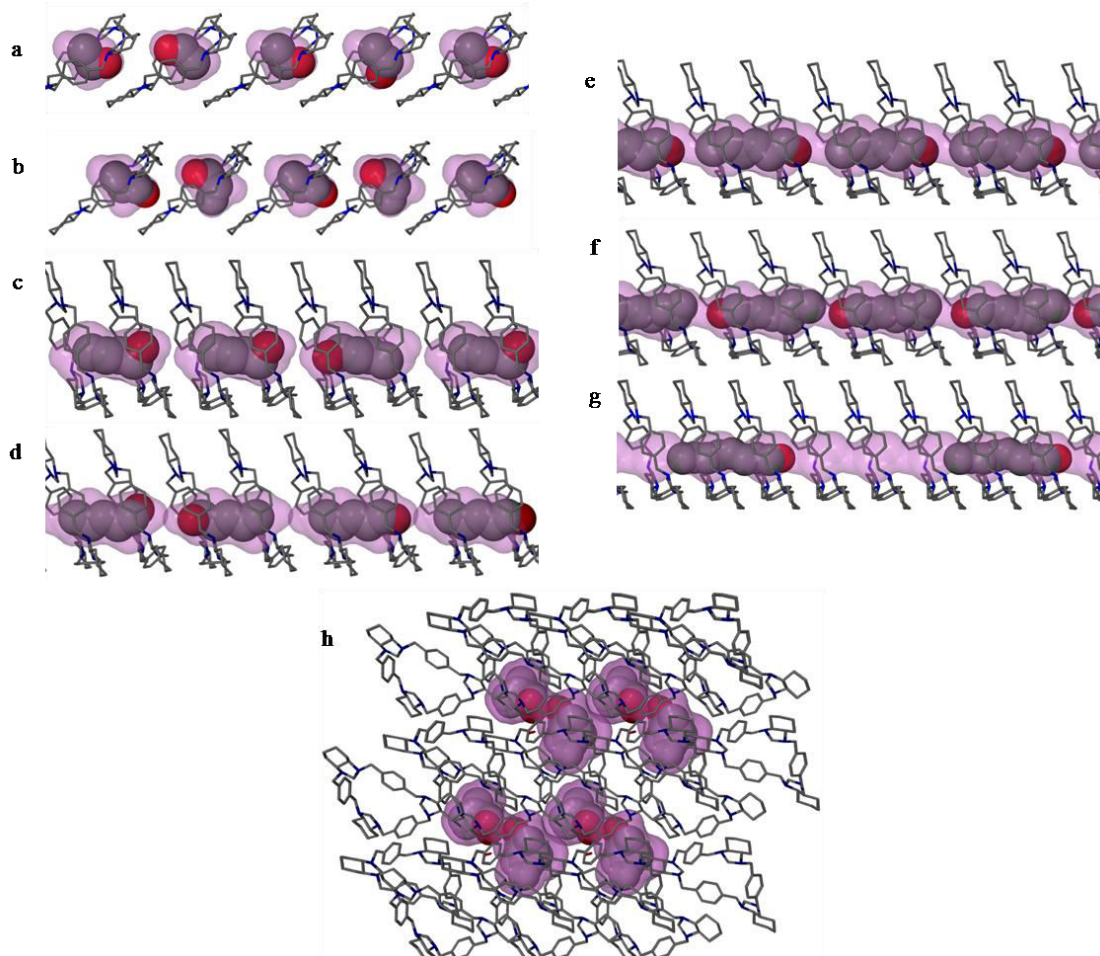
Do oceny zawartości rozpuszczalnika w kryształach mostkowanej triangliminy (**H1**) zastosowałam analizator termogravimetryczny, model Discovery Series. Pomiaru te mogłam wykonać na Wydziale Chemii UAM dzięki uprzejmości firmy TA Instruments, która wypożyczyła mi zarówno analizator termogravimetryczny jak i różnicowy kalorymetr skaningowy na okres jednego miesiąca. Każdą z próbek krystalicznych ogrzewałam ze stałą szybkością 10°C/min, od temperatury pokojowej do 450°C w atmosferze obojętnej (N₂). Zawartość rozpuszczalnika w próbkach została obliczona bezpośrednio na podstawie procentowej utraty masy, którą wyznaczyłam z dokładnością 0,1%, a zarejestrowane straty masy odpowiadały oszacowanej zawartości rozpuszczalnika w badanych kryształach. Podobne wyniki uzyskano z pomiarów NMR. Wyniki pomiarów TGA prezentowane w pracach **H2** i **H8** uzyskałam na nieco starszym analizatorze termogravimetrycznym firmy TA Instruments, model Q500 będącym w posiadaniu grupy badawczej profesora Barboura. W pracy **H2** analizę TGA zastosowałam by pokazać, że formy krystaliczne triangliminy (Formy I i II) uzyskane w wyniku krystalizacji są rzeczywiście formami *apohost*. Ponadto, badania te pokazały, że obie formy krystaliczne rozkładają się w nieco innych temperaturach, mianowicie dla Formy I początkowa temperatura rozkładu wynosiła 347°C, natomiast dla Formy II 337°C. Z kolei w pracy **H8**, potwierdziłam, że otrzymane formy krystaliczne kaliksalenów **Calix-H**, **Calix-F**, **Calix-Cl** i **Calix-Br** są formami pozbawionymi cząsteczek gościa, dawało możliwość rozpoczęcia badań koncentrujących się na właściwościach sorpcyjnych. Izotermy sorpcji i desorpcji zmierzyłam za pomocą analizatora gravimetrycznego (IGA-002) firmy Hidden Analytical. Do tego celu użyłam gazów o bardzo wysokiej czystości. Ciśnienie monitorowane było za pomocą przetwornika ciśnienia, pracującego w zakresie 0-20 bar. Pomiaru sorpcyjne dla faz *apohost* kaliksalenów przeprowadziłam w temperaturze 293 K, która utrzymywana była z dokładnością $\pm 0,05$ K przy użyciu chłodzącej łaźni recyrkulacyjnej Grant.

7. Wyniki badań

7.1. Właściwości inkluzyjne i sorpcyjne mostkowanej triangliminy (H1).

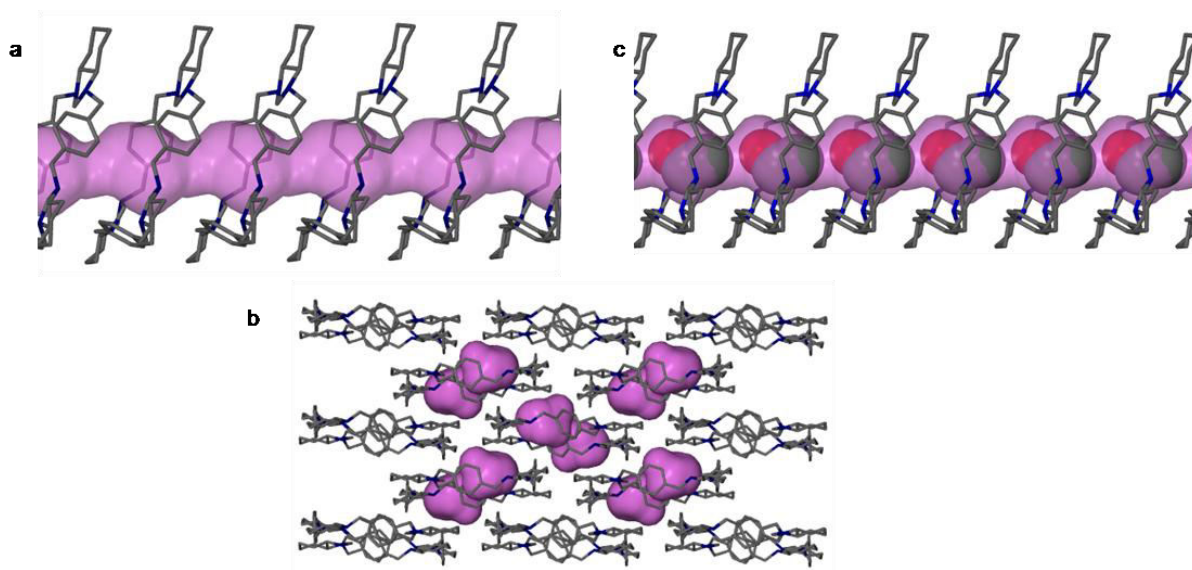
W pracy **H1** opisano zdolność **TCH2** do inkluzji alkoholi alifatycznych pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych oraz scharakteryzowano sposób aranżacji tego makrocykla w jego kryształach inkluzyjnych i kryształach porowatych. W tym celu przekrystalizowano **TCH2** z alkoholami monohydroksylowymi o liniowych i rozgałęzionych szkieletach, które należą do szeregu homologicznego od etanolu do oktanolu. Próba wprowadzania metanolu a także alkoholi łańcuchowych dłuższych niż *n*-oktanol, nie przyniosła pozytywnych rezultatów, z powodu niskiej rozpuszczalności triangliminy w tych alkoholach. Aby rozwiązać ten problem, konieczne było rozpuszczenie próbki triangliminy w rozpuszczalniku w którym się ona rozpuszcza, a następnie dodanie odpowiedniego alkoholu. Do tego celu użyty został dichlorometan. Okazało się jednak, że cząsteczka dichlorometanu konkuruje z cząsteczkami alkoholu w procesie wnikania do luki gospodarza prowadząc tym samym do utworzenia kompleksu molekularnego **TCH2**:dichlorometan w stosunku 1:1. Analiza rentgenowska, której poddano otrzymane kryształy pokazała, że niezależnie

od wielkości zainkludowanych cząsteczek gościa, głównym motywem supramolekularnym obserwowanym we wszystkich związkach inkluzyjnych **TCH2** są równoległe stosy cząsteczek gospodarza. Takie ułożenie makrocykli generuje wolne przestrzenie wewnątrz stosu do których mogą wbudować się liniowe cząsteczki gościa. O tym, czy będą to kanały czy luki w dużej mierze decyduje orientacja makrocykli w stosach. Skośne ułożenie makrocykli w stosunku do osi stosu sprzyja tworzeniu izolowanych luk strukturalnych (rysunek 1a i 1b), natomiast prawie prostopadła orientacja sprzyja formowaniu się kanałów (rysunek 1c-g). Istotny wpływ na orientację makrocykli w stosach ma również wielkość cząsteczek gościa. Cząsteczki o krótkich łańcuchach węglowych pakują się w izolowane luki, ułożone liniowo jedna nad drugą wzdłuż stałej sieciowej, dla której translacja jednostkowa wynosi około 9 Å. Taki rodzaj upakowania obserwuje się w kryształach o symetrii $P2_12_12_1$ w których stosunek H:G wynosi 1:1. Alkohole o dłuższych łańcuchach węglowych pakują się w kanały rozciągające się wzdłuż stałej sieciowej dla której okres identyczności sieci wynosi około 5 Å lub jest jego całkowitą wielokrotnością. Ten sposób upakowania pojawia się w kryształach inkluzyjnych o symetrii $P2_12_12_1$ lub $C2$ dla których stosunek H:G wynosi 2:1 oraz w kryształach o symetrii $P2_12_12$ i stosunku H:G 5:1. Badania strukturalne przeprowadzone dla całej serii alkoholi pierwszorzędowych pokazują, że proces transformacji wnek w kanały postępuje bez drastycznych zmian strukturalnych w obrębie głównego motywu supramolekularnego, ale towarzyszy mu stały wzrost rozmiaru izolowanych luk w kolejności od 23 przez 43 i 50 do 54 Å³.



Rysunek 1. Reorganizacja izolowanych luk strukturalnych (a-d) w jednowymiarowe kanały (e-g) wywołana przez cząsteczki alkoholi o dłuższych łańcuchach węglowych. h) Inkluzja międzycząsteczkowa w kryształach **TCH2** z izo-butanolem lub 2-butanolem.

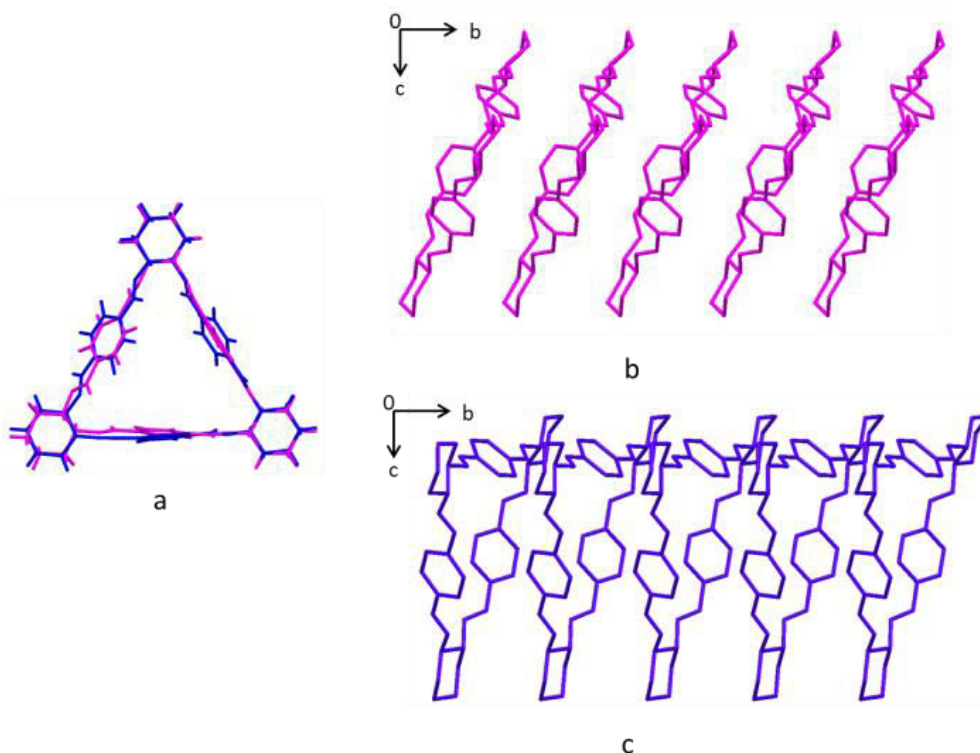
Krystalizacja z *tert*-butanolu i *tert*-pentanolu prowadzi do utworzenia kryształów pozbawionych rozpuszczalnika, w których cząsteczki gospodarza są ułożone w stosy. Tę samą formę, nazywaną Formą 1 *apohost* można również otrzymać przez spontaniczne uwalnianie cząsteczek gościa z kryształów inkluzyjnych **TCH2** z *izo*-propanolem oraz **TCH2** z *n*-butanolem pozostawionych w warunkach normalnych. Z tym procesem związana jest zmiana symetrii kryształów z $P2_12_12_1$ na $P2_12_12$, której towarzyszy spadek o połowę wartości stałej sieciowej wzdłuż której biegnie oś dwukrotna. To z kolei jest przejawem zmian we wzajemnym usytuowaniu cząsteczek w sąsiednich stosach. Otrzymane kryształy Formy 1 *apohost* są trwałe i nie ulegają destrukcji nawet po upływie dłuższego czasu. Struktura krystaliczna Formy 1 *apohost* zawiera jednowymiarowe, pofałdowane kanały przebiegające przez luki molekularne cząsteczek gospodarza (rysunek 2a). Przewężenia tych kanałów mają przybliżoną średnicę 5,3 Å, natomiast ich najszersza część ma średnicę 7,6 Å i zlokalizowana jest wewnątrz każdego makrocykla. Całkowita objętość dostępna dla cząsteczek gościa wynosi 337,7 Å³ i odpowiada 8,0% objętości komórki elementarnej. Zgodnie ze wskazaniem literaturowym Forma 1 *apohost* jest bez wątpienia formą porowatą, ponieważ posiada kanały o średnicy powyżej 3 Å.[3a] W związku z tym forma ta powinna być przepuszczalna dla cząsteczek gościa. Aby to sprawdzić zanurzyłam kryształy Formy 1 *apohost* w roztworze etanolu, a po kilku dniach poddałam je analizie rentgenowskiej. Okazało się, że powstała nowa forma kompleksu molekularnego **TCH2** i etanolu, w której makrocykle zachowują strukturę krystaliczną *apohost*, a cząsteczki gościa przenikają do jej kanałów (rysunek 2c). Krystalizacja z innych rozpuszczalników, takich jak dimetyloacetamid lub keton etyloowo-metylowy, doprowadziła do otrzymania nowej odmiany polimorficznej kryształów *apohost* (Forma 2). W tej formie, cząsteczki gospodarza tworzą strukturę typu schodkowego z lukami strukturalnymi 0-D zlokalizowanymi w przestrzeni międzycząsteczkowej (rysunek 2b). Całkowita objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika w tej strukturze wynosi 300 Å³ i odpowiada 7,3% objętości komórki elementarnej. Podobieństwo w objętości dostępnej dla cząsteczek gościa w Formie 1 i Formie 2 *apohost* może wskazywać na to, że kryształy drugiej formy są również porowate. Wymaga to jednak eksperymentalnego potwierdzenia.



Rysunek 2. Schemat upakowania dwóch odmian polimorficznych kryształów *apohost*. Forma 1 ze strukturą kanałową (a) i Forma 2 o strukturze schodkowej (b). (c) cząsteczki metanolu migrujące przez kanały Formy 1.

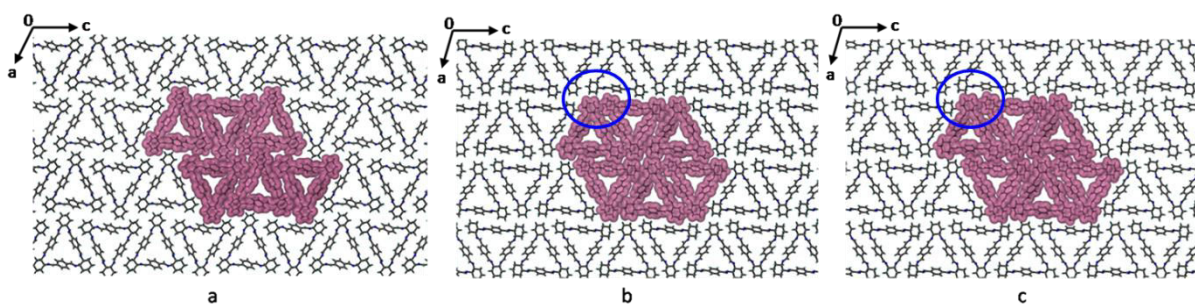
7.2 Formy porowate triangliminy i ich właściwości termiczne (H2)

Ze względu na pojawienie się oznak porowatości w kryształach triangliminy,[20] pierwszym celem badań było określenie zdolności tego makrocykła do sorpcji gazów i par rozpuszczalników. Jednak przypadkowe odkrycie polimorfu formy *apohost* triangliminy, który wykazuje zadziwiające zachowania termiczne, skłoniło mnie do podjęcia badań skierowanych na wyjaśnienie przyczyny tych efektów cieplnych. W związku z tym polimorf ten analizowany był w kontekście przejść fazowych oraz występowania zjawiska rozszerzalności termicznej. Ponadto podjęłam badania mające na celu charakterystykę strukturalną form polimorficznych triangliminy. W pracy **H2** opisałam strukturę nowo odkrytego polimorfu formy *apohost* triangliminy, który otrzymałam przez powolne odparowywanie acetonu. Otrzymana forma, zwana przez nas Formą II, jest odmianą polimorficzną znanej już Formy I *apohost*. Oba polimorfy krystalizują w tej samej grupie przestrzennej $C2$, z jedną cząsteczką makrocykliczną w asymetrycznej części komórki elementarnej ($Z' = 1$). Cząsteczki obu form przejawiają znaczące różnice konformacyjne w obrębie ich makrocyklicznych szkieletów, głównie za sprawą różnych orientacji pierścieni fenylowych (rysunek 3a). W Formie I dwa pierścienie fenylove są prawie prostopadłe ($77(1)^\circ$ i $81(1)^\circ$) w stosunku do płaszczyzny wyznaczonej przez sześć atomów azotu w makrocyklu (tzw. *N*-płaszczyzna), natomiast trzeci pierścień jest w stosunku do tej płaszczyzny nachylony pod kątem $57(1)^\circ$. Taka orientacja pierścieni aromatycznych sprawia, że luka molekularna jest otwarta. W przeciwieństwie do tego, trianglimina w Formie II przyjmuje konformację, w której dwa pierścienie fenylove są nachylone, a tylko jeden z nich jest zorientowany prawie prostopadłe do *N*-płaszczyzny (kąty nachylenia wynoszą odpowiednio $46(1)^\circ$, $61(1)^\circ$, $79(1)^\circ$). Takie ułożenie pierścieni fenylowych przesłania lukę molekularną i tym samym częściowo redukuje objętość wolnej przestrzeni w jego wnętrzu.



Rysunek 3. a) Nakładanie cząsteczek dwóch form polimorficznych triangliminy w celu uwidocznienia różnic w orientacji pierścieni fenylowych. Na rysunku Forma I oznaczona została kolorem różowym, natomiast Forma II kolorem niebieskim. Orientacja makrocykli w stosie w Formie I (b) i Formie II (c).

W obu formach krystalicznych, triangliminy wykazują preferencje do samoorganizacji w stopy wewnątrz których znajdują się jednowymiarowe, pofałdowane kanały. W najszerszym miejscu kanały mają przybliżoną średnicę 6,1 Å w Formie I oraz 5,4 Å w Formie II, a całkowita objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika w tych strukturach wynosi 336,2 Å³ w Formie I (8,5% objętości komórki elementarnej) oraz 235,4 Å³ w Formie II (6,1% objętości komórki elementarnej). Te dysproporcje wynikają głównie z różnic w orientacji pierścieni fenylowych w szkieletach makrocyklicznych obu form oraz orientacji triangliminy w stosunku do osi stosu (rysunek 3b i 3c). Kąt między osią kanału a płaszczyzną makrocykla wynosi 87° w Formie I oraz 62° w Formie II. Wzdłuż kierunku [001] cząsteczki układają się w pofałdowane rzędy w Formie I, natomiast w Formie II rzędy te są niepofałdowane. Kolejna różnica strukturalna w obu formach polega na równoległym przesunięciu sąsiednich rzędów cząsteczek, które odpowiada połowie długości boku trójkąta w Formie I oraz połowie wielkości jednostki diaminocykloheksanu w Formie II (rysunek 4a i 4b). W kryształach obu form oddziaływania międzycząsteczkowe ograniczają się wyłącznie do słabych oddziaływań van der Waalsa. Wynika to z braku w szkielecie triangliminy, grup funkcyjnych zdolnych do utworzenia silniejszych oddziaływań niekowalencyjnych. Analiza powierzchni Hirshfelda[29] pokazała, że upakowanie cząsteczek w kryształach zdominowane jest przez kontakty H...H (74% i 72% odpowiednio w Formie I i II) z niewielkim wkładem kontaktów H...C (16% i 18% odpowiednio w Formie I i II).



Rysunek 4. Schemat upakowania cząsteczek triangliminy w jej odmianach polimorficznych: a) w Formie I oraz (b) w Formie II, które zmierzone zostały w temperaturze 295K, c) w Formie III w temperaturze 100K.

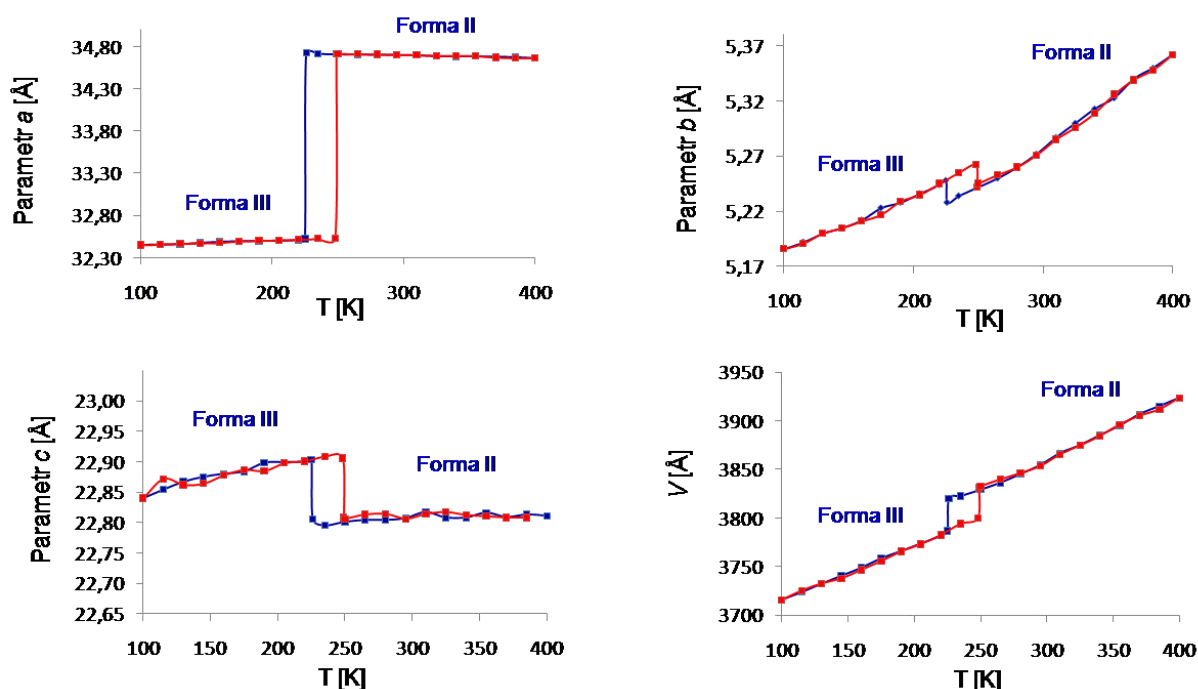
Badania rentgenograficzne monokryształów triangliminy, prowadzone w różnych temperaturach pokazały znaczące różnice w zachowaniu termicznym obu form krystalicznych. W Formie I parametry komórki zmieniają się płynnie wraz ze wzrostem temperatury, natomiast w Formie II zaobserwować można ich nagłe zmiany, które wskazują na obecność przejścia fazowego. Rentgenowska analiza strukturalna wykonana dla całego zakresu temperatur wyraźnie pokazuje, że Forma II ulega odwracalnej transformacji do Formy III w obrębie tego samego kryształu z zachowaniem symetrii grupy przestrzennej (z ang. *Single-crystal to Single-Crystal Transformation*, skrót SCTSCT). Pętla histerezy widoczna na rysunku 5 wskazuje, że Forma II przekształca się w Formę III w temperaturze 226K podczas chłodzenia, a powrót do Formy II następuje podczas ogrzewania w temperaturze 248 K. Przemianom tym towarzyszy gwałtowna zmiana długości stałej sieciowej a z 34,677(1) Å na 32,432(2) Å oraz wielkości kąta β z 112,32 (1)° na 104,91(4)°. Oś b oraz objętość komórki elementarnej zmieniają się stopniowo w całym zakresie temperatur i w wyniku transformacji jednej formy w drugą doświadczają marginalnej nieciągłości. Stała sieciowa wzdłuż kierunku c wykazuje bardziej konwencjonalne właściwości termiczne, zmieniając się w stosunkowo niewielkim stopniu w zależności od temperatury. Całkowita transformacja Formy II w Formę III (i odwrotnie)

obejmuje dwuwymiarowe przemieszczanie się sąsiednich rzędów makrocykli ułożonych w stosy o około 2 Å wzdłuż kierunku [100], a następnie o około 1,4 Å wzdłuż kierunku [001]. Odwracalne przejście fazowe zostało również potwierdzone innymi metodami (DSC, HSM, vtPXR), w których zastosowałam podobnych zakres temperatur. W rezultacie otrzymałam histerezę cieplną przemiany fazowej o szerokości ok. 20 K. Warto dodać, że przejścia fazowe obserwowane między Formami II i III są przejściami ostrymi i następują gwałtownie już przy zmianie temperatury o 1 K.

Badania temperaturowe monokryształów nasunęły inne, ciekawe spostrzeżenie, mianowicie stała sieciowa b i objętość komórki elementarnej charakteryzują się najwyższym stopniem rozszerzalności termicznej przed i po przejściu fazowym. Zjawisko to jest wynikiem zwiększenia amplitudy drgań anharmonicznych atomów wchodzących w skład cząsteczki makrocykla.[30] W literaturze rozpatrywane są trzy rodzaje efektów cieplnych, mianowicie dodatnia rozszerzalność termiczna (PTE), ujemna rozszerzalność cieplna (NTE) i zerowa rozszerzalność termiczna (ZTE). Większość materiałów molekularnych wykazuje PTE (tj. rozszerzają się podczas ogrzewania), podczas gdy materiały o ZTE lub ujemnym NTE są rzadko spotykane. Współczynniki rozszerzalności termicznej dla kryształów określone są jako funkcje liniowe w odniesieniu do ortogonalnego układu osi głównych X_1 , X_2 i X_3 oraz funkcja objętościowa. Dla Formy II obliczone liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej w cyklu chłodzenia wynoszą $X_1=-17(1)$, $X_2=28(1)$ i $X_3=145(5)$ MK^{-1} , a podczas ogrzewania $X_1=-20(1)$, $X_2=28(2)$ i $X_3=155(5)$ MK^{-1} . Dla Formy III odpowiadające im wartości wynoszą $X_1=-5(2)$, $X_2=59(1)$ i $X_3=98(2)$ MK^{-1} i $X_1=-6(1)$, $X_2=59(1)$ i $X_3=99(3)$ MK^{-1} . W cyklu chłodzenia objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej dla Formy II i Formy III odpowiada kolejno wartościom 161(4) i 150(1) MK^{-1} , natomiast w cyklu ogrzewania wartości te wynoszą 162(4) i 153(3) MK^{-1} . Obie formy charakteryzują się dużą anizotropią rozszerzalności termicznej wzdłuż osi X_3 , która jest równoległa w tym przypadku do osi krystalograficznej Y ($X_3=[0-10]$) i odpowiada osi kolumny utworzonej przez cząsteczki trianglimin. Obliczone przeze mnie liniowe i objętościowe współczynniki rozszerzalności termicznej uważane są za wysokie dla kryształów organicznych. Warto w tym miejscu dodać, że w literaturze rozszerzalność cieplna powyżej 100 MK^{-1} określana jest jako "kolosalna", aby podkreślić jej wyjątkowość.[31]

W obu Formach II i III, mechanizm rozszerzalności termicznej jest kierowany przez siły van der Waalsa, którym podlegają cząsteczki w kryształach. Gdy temperatura spada z 400 do 100 K odległości między cząsteczkami w stosie zmniejsza się z 5,633(1) na 5,177(1) Å. Takie zmniejszenie odległości między cząsteczkami sprzyja skróceniu kontaktów $\text{H}\cdots\text{H}$ i zwiększeniu ich liczby w obrębie stosu. Obserwowane odległości $\text{H}\cdots\text{H}$ rzędu od 2,29 do 2,35 Å w 100 K są krótsze niż suma promieni van der Waalsa dwóch atomów wodoru równa 2,4 Å [32] W przeciwieństwie do tego, w temperaturze 400 K odnotowano tylko kilka kontaktów $\text{H}\cdots\text{H}$ o odległościach krótszych niż 2,40 Å. Podczas zmniejszania się odległości w stosie, cząsteczki triangliminy skręcają się nieznacznie w taki sposób, że kąt między osią stosu a płaszczyzną makrocykla wzrasta z 63° do 65°. Na uwagę zasługuje fakt, że pomimo podobieństw upakowania form krystalicznych triangliminy, Forma I nie wykazuje znaczącej rozszerzalności termicznej. Może to wynikać z prawie prostopadłej orientacji płaszczyzny makrocykla w stosunku do osi w Formie I, co w rezultacie prowadzi do ścisłego ułożenia cząsteczek i poprzez zawadę przestrzenną ogranicza ich ruch w stosach. Dlatego Forma I wykazuje rozszerzalność cieplną podobną do obserwowanej dla większości materiałów molekularnych, dla których współczynniki PTE wynoszą <20 MK^{-1} . [33] Pochylenie makrocykli w stosach w Formie II generuje wystarczająco dużą przestrzeń dla cząsteczek by mogły się względem siebie przesuwają. Różnica w kącie nachylenia makrocykli w stosach w Formach I i II wynosi ponad 20°. W Formach II i III

cząsteczki są ułożone podobnie (różnica około 2°), ale ich najwyższe współczynniki rozszerzalności termicznej znacznie się różnią. Rozbieżność tę można przypisać amplitudom wibracji atomów, które są niższe w niższej temperaturze, stąd efekty rozszerzalności termicznej powinny być mniejsze w niższej temperaturze. Potwierdzają to obliczenia dynamiki molekularnej, które pokazują, że wychylenia atomów z pozycji równowagowych w strukturze krystalicznej wzrastają wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto zwiększony ruch wibracyjny prowadzi do odpychania pomiędzy cząsteczkami, powodując wydłużenie średniej odległości międzycząsteczkowej, co skutkuje ekspansją termiczną.

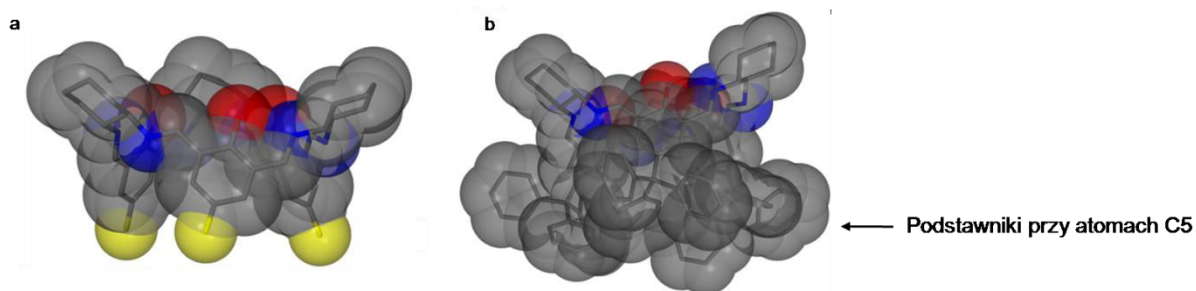


Rysunek 5. Zmiany długości parametrów komórki elementarnej i jej objętości w formach polimorficznych Triangliminy II i III. Zmiany zarejestrowane w trybie chłodzenia, w temp 400-100 K, oznaczone zostały kolorem niebieskim natomiast w trybie ogrzewania (temp. 100-400 K) kolorem czerwonym.

7.3. Motywy supramolekularne w kryształach kaliksalenów (H3-H8).

Badania opisane w tej części autoreferatu koncentrowały się na określeniu preferencji co do sposobu upakowania kaliksalenów w ciele stałym. Makrocykle te są stosunkowo nową grupą związków, która cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na właściwości katalityczne i fluorescencyjne[34] oraz zdolność tworzenia wielordzeniowych kompleksów z metalami. Makrocykle te wykazują również oznaki porowatości w stanie stałym. Przykładem mogą być opublikowane niedawno przez Lisowskiego i współpracowników kompleksy kaliksalenów z cynkiem, które mają skłonność do tworzenia struktur o wysokiej porowatości. Ten mikroporowaty charakter struktur został potwierdzony eksperymentalnie, poprzez sorpcję gazów N_2 , Ar, H_2 i CO_2 . [35] Cechą charakterystyczną kaliksalenów jest ich kształt molekularny przypominający wazę. Górna, szersza obręcz makrocykla kaliksalenowego (głowa) zawiera pierścień cykloheksanu, część aromatycznych atomów węgla z przyłączonymi grupami iminowymi i podstawniki hydroksylowe. Dolna, węższa obręcz (ogon) jest utworzona przez resztę atomów węgla wchodzących w skład

pierścieni aromatycznych wraz z podstawnikami przyłączonym do atomów węgla C5 (rysunek 6a). Wyjątkiem jest **Calix-Ph₃**, który posiada odwróconą konformację molekularną. Oznacza to, że obręcz zawierająca grupy trytylowe staje się głową, a część zawierająca grupy hydroksylowe staje się ogonem cząsteczki (rysunek 6b).

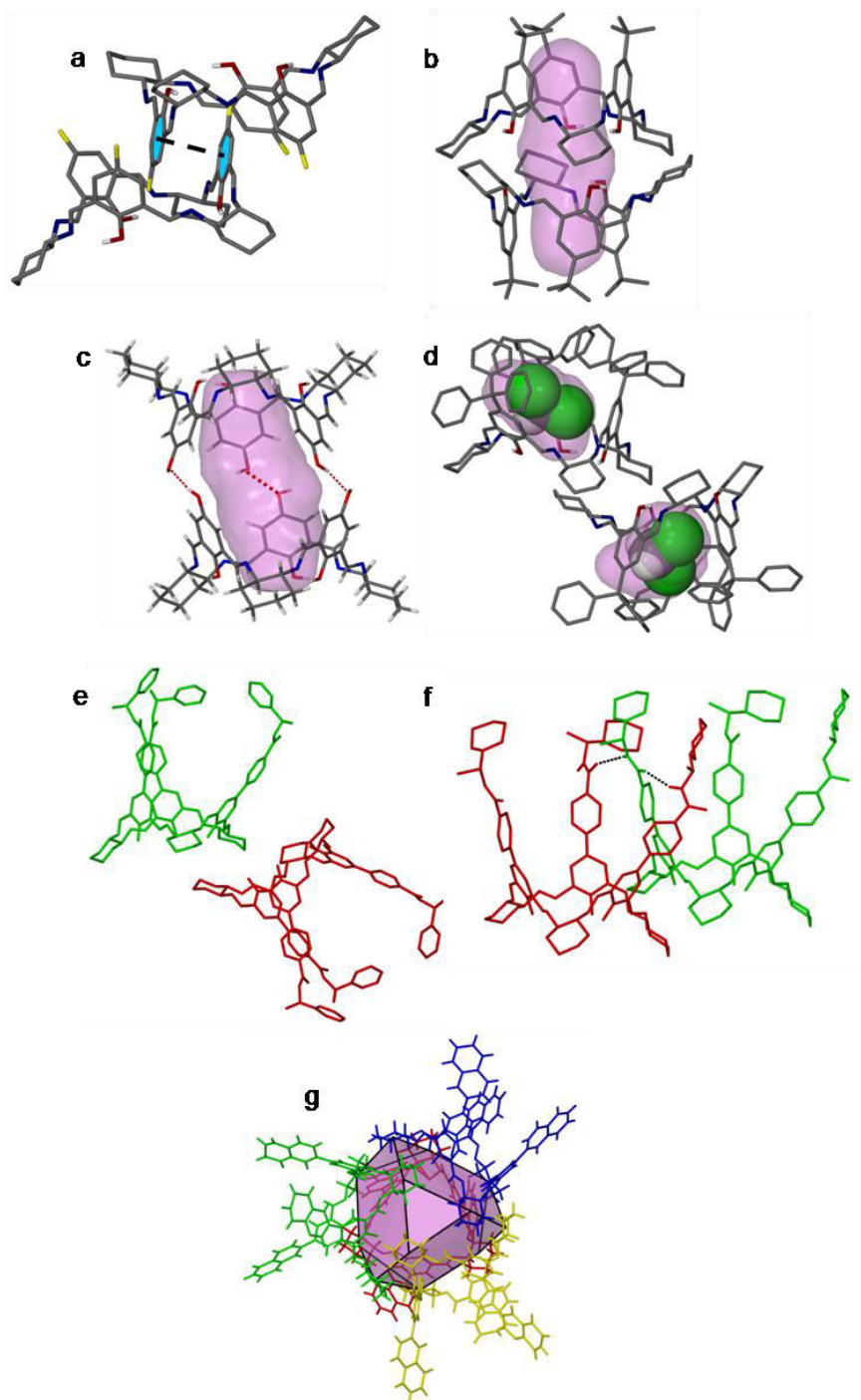


Rysunek 6. Kształt makrocykli kaliksalenowych przedstawiony za pomocą promieni van der Waalsa: (a) Konformacja charakterystyczna dla większości badanych kaliksalenów, (b) konformacja odwrócona w kryształach **Calix-Ph₃**.

Grupy hydroksylowe obecne w szkielecie kaliksalenów zaangażowane są w wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe OH...N, w których atomy wodoru skierowane są zawsze w tę samą stronę do najbliższych atomów azotu. Geometria tych wiązań jest bardzo podobna we wszystkich analizowanych strukturach krystalicznych bez względu na rodzaj podstawienia, a ich obecność wpływa korzystnie na stabilizację konformacji cząsteczki. Ze względu na to, że do syntezy tych makrocykli wykorzystywane są bloki budulcowe o zdefiniowanej geometrii, ich podstawowe szkielety mają podobny kształt i wielkość, a różnice pojawiają się tylko w miejscach modyfikacji jednej z krawędzi.

Wyniki badań strukturalnych zawarte w pracach **H3-H8** pokazują, że rodzaj i wielkość podstawnika w pozycjach C5 pierścieni aromatycznych kontroluje sposób ułożenia cząsteczek w ciele stałym i wpływa na zdolności makrocykli do tworzenia materiałów porowatych. W kryształach kaliksalenów z małymi podstawnikami lub polarnymi grupami w pozycji C5, najczęściej obserwowanym motywem supramolekularnym jest dimer typu ogon-do-ogona, utworzony poprzez wzajemne wprowadzenie jednego z pierścieni fenylowych do luki molekularnej sąsiadującego partnera (rysunek 7a). Ten motyw supramolekularny tworzy się wyłącznie między cząsteczkami o tej samej chiralności i obserwowany jest zarówno w kryształach enancjomerów jak i racematów. Jednak w obu rodzajach kryształów jest on stabilizowany przez inny rodzaj oddziaływań. I tak, w kryształach enancjomerów dimery typu ogon-do-ogona są stabilizowane przez oddziaływania $\pi\cdots\pi$, charakteryzujące się stosunkowo krótkimi odległościami między środkami oddziałujących pierścieni aromatycznych (rzędu 3,417 do 3,740 Å). Odległość ta wzrasta w zależności od rodzaju podstawnika w pozycji C5 w kolejności H < F < OMe < Cl < Br. W podobny sposób jest też stabilizowany dimer w **rac-Calix-Me**, a oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ towarzyszą liczne oddziaływania C-H... π . Natomiast w pozostałych kryształach racemicznych kaliksalenów, ze względu na znaczne rozsuniecie pierścieni fenylowych względem siebie występują innego typu oddziaływania w miejsce klasycznych oddziaływań $\pi\cdots\pi$. Na przykład w kryształach **rac-Calix-Br** pojawiają się oddziaływania typu CH...Br, CH...N oraz CH... π , a w **rac-Calix-tBu** oddziaływania typu CH... π . Obecność dimerów typu ogon-do-ogona w strukturze krystalicznej **rac-Calix-tBu** nieco dziwi, ponieważ grupy *tert*-butylowe

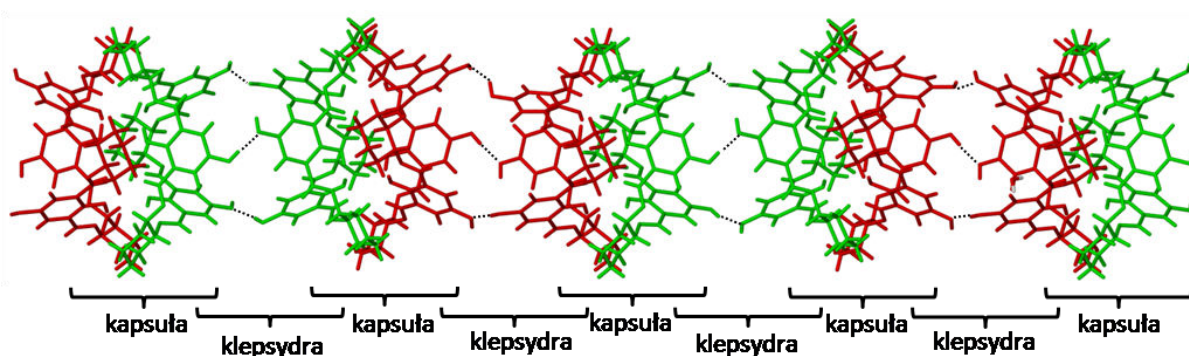
są objętościowo duże i raczej zapobiegają wzajemnemu zazębieniu się makrocycli. Z drugiej jednak strony, agregaty te są na tyle trwałe, że występują również w roztworze.[36]



Rysunek 7. Rodzaje motywów supramolekularnych obecne w kryształach kaliksalenów: a) Dimer utworzony przez dwa makrocycli o tej samej chiralności w kryształach **Calix-H**, **Calix-F-Br**, **rac-Calix-Br**, **rac-Calix-tBu**, **rac-Calix-Me**, **Calix-OMe** i **Calix-PhCH₃**; b) Kapsuła zbudowana z dwóch makrocycli o jednakowej chiralności w kryształach **Calix-tBu** (oraz w **Calix-OH** i **Calix-PhOMe**). Podobny motyw występuje również między cząsteczkami o różnej chiralności w **rac-Calix-tBu** i **rac-Calix-Br**. c) Klepsydra molekularna utworzona przez dwie cząsteczki powiązane symetrią osi dwukrotnej w kryształach **Calix-OH**; d) Klatki molekularne z uwięzionym rozpuszczalnikiem w luce molekularnej w kryształach **Calix-Ph₃**; e) Zdeformowana kapsuła w kryształach **Calix-NHPh**; f) Częściowe zazębienie się sąsiadujących makrocycli w kryształach **Calix-NHCyhex**; g) Supercząsteczka utworzona przez cztery monomery w kryształach **Calix-Npht**.

Rozbudowa sieci krystalicznej enancjomerów oraz **rac-Calix-Me** pokazuje, że sąsiadujące homochiralne dimery są rozsunięte względem siebie, co skutecznie wyklucza tworzenie się innych motywów supramolekularnych. W przeciwieństwie do tego, w kryształach racematów **rac-Calix-Br** i **rac-Calix-tBu** homochiralne dimery *R,R* i *S,S* znajdujące się w najbliższym sąsiedztwie tworzą heterochiralne kapsuły, stabilizowane poprzez oddziaływania typu C-H...O, których donorem jest jedna z dwóch grup metinowych wchodzących w skład jednostki DACH, a akceptorem jest atom tlenu grupy hydroksylowej. Rozbudowa tych dwóch motywów prowadzi do utworzenia kolumn zbudowanych z naprzemiennie ułożonych homochiralnych dimerów i heterochiralnych kapsuł. Motyw kapsuły pojawia się również w kryształach enancjomerycznie czystych (**Calix-tBu**, **Calix-OH** i **Calix-PhOMe**), gdzie tworzony jest przez cząsteczki o tej samej chiralności (rysunek 7b).

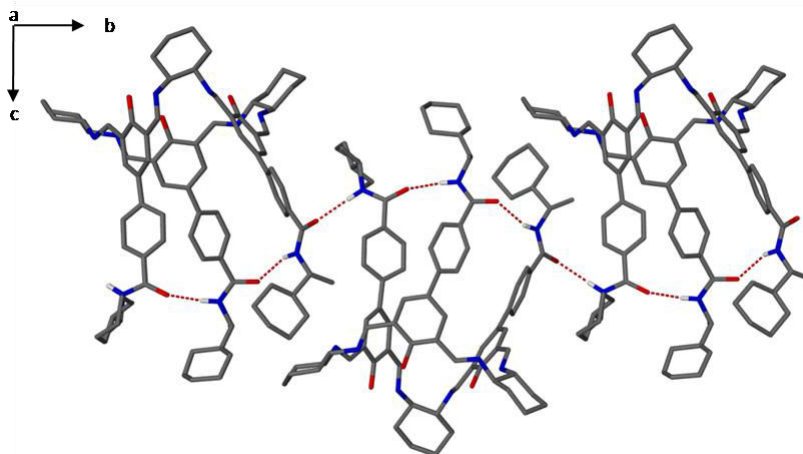
Podstawienie kaliksalenu grupami hydroksylowymi w pozycjach C5 znacząco modyfikuje kształt tworzonych motywów supramolekularnych. Ze względu na wielkość, grupę OH można traktować jako mały podstawnik, a więc zgodnie ze wcześniejszymi obserwacjami, dominującym motywem supramolekularnym w kryształach tego makrocykla powinny być dimery typu ogon-do-ogona. Z drugiej jednak strony obecność grup, które mogą pełnić rolę zarówno donora jak i akceptora wiązania wodorowego, może prowadzić do tworzenia motywów supramolekularnych opartych na sieci wiązań wodorowych. Badania strukturalne pokazały, że w kryształach **Calix-OH**, obecne są dwa typy dimerów supramolekularnych, jeden utworzony przez cząsteczki symetrycznie niezależne i drugi którego składowymi są cząsteczki powiązane osią dwukrotną. Dwie cząsteczki symetrycznie niezależne preferują ułożenie typu głowa-do-głowy co prowadzi do utworzenia wspomnianych już homochiralnych kapsuł, natomiast dwie cząsteczki powiązane osią dwukrotną tworzą klepsydrę molekularną, w której monomery ułożone są ogon-do-ogona (rysunek 7c). Kapsuły stabilizowane są poprzez oddziaływania typu C-H...O, podczas gdy motywy klepsydry są stabilizowane za pomocą wiązań wodorowych typu O-H...O. W strukturze krystalicznej oba motywy występują naprzemiennie, co w konsekwencji prowadzi do powstania jednowymiarowych tub, wewnątrz których znajdują się kanały wypełnione cząsteczkami rozpuszczalnika (rysunek 8). Sąsiednie tuby ułożone są skośnie względem siebie, a kąt między osiami ich kanałów wynosi 78,9°. Ze względu na symetrię tetragonalną kryształów, w sieci krystalicznej znajdują się cztery takie tuby, które krzyżują się wzajemnie w środku klepsydry.



Rysunek 8. Naprzemiennie ułożenie dwóch typów dimerów. Motyw kapsuły tworzą pary cząsteczek różnicowanych kolorystycznie, natomiast motyw klepsydry realizowany jest przez parę cząsteczek o jednakowym kolorze czerwonym lub zielonym.

Obecność rozbudowanych przestrzennie podstawników przy atomach węgla C5 zwykle przeciwdziała „zazębaniu się” monomerów. Takie makrocykle preferują ułożenie typu głowa-do-głowy co prowadzi do utworzenia symetrycznej lub zdeformowanej kapsuły. Wprowadzenie do makrocykla masywnych grup *tert*-butylowych (**Calix-tBu**) lub trytylowych (**Calix-Ph₃**) w pozycje C5 sprawia, że nad jedną z obręczy pojawia się pewnego rodzaju hydrofobowa kopuła, która ogranicza dostęp do luki molekularnej dużym ugrupowaniom. Nie mniej jednak druga obręcz makrocykla umożliwia wnikanie małych cząsteczek gościa do jego wnętrza. Cząsteczki tych makrocykli charakteryzują się kształtem niesprzyjającym efektywnemu upakowaniu w ciele stałym, dlatego makrocykle te krystalizują jako solwaty z cząsteczkami rozpuszczalnika znajdującymi się wewnątrz i/lub na zewnątrz makrocykla. Kaliksaleny **Calix-tBu** i **Calix-Ph₃** różnią się nieznacznie w sposobie upakowania. **Calix-tBu** tworzy kapsuły w których dwa makrocykle powiązane symetrią osi dwukrotnej, zwrócone są do siebie „głowami”, a cząsteczki rozpuszczalnika są uwięzione w jej zamkniętej przestrzeni (rysunek 7b). Natomiast w **Calix-Ph₃**, dwa makrocykle powiązane symetrią dwukrotnej osi śrubowej (II do X), zwrócone do siebie „głowami” są wzajemnie przesunięte w taki sposób, że pierścień cykloheksanu jednej cząsteczki znajduje się bezpośrednio nad wejściem do luki sąsiedniej cząsteczki (rysunek 7d). W tym kontekście gospodarz pełni rolę jednocząsteczkowej, organicznej klatki, w której uwięziona została cząsteczka rozpuszczalnika. Pozostałe cząsteczki rozpuszczalnika, jeżeli są w kryształach, zajmują położenia w przestrzeniach międzycząsteczkowych, w pobliżu hydrofobowych fragmentów cząsteczek gospodarza.

Wprowadzenie do makrocykla kaliksalenowego grup funkcyjnych mających centra stereogeniczne skutkuje utworzeniem w jego obrębie dwóch chiralnych stref. Pierwszą z nich jest podstawowy szkielet makrocykla, który zawiera jednostki *trans*-1,2-diaminocykloheksanu, natomiast drugą chiralną strefą jest ogon cząsteczki w którym znajdują się grupy amidowe oraz pierścienie hydrofobowe (fenyłowe lub cykloheksanowe) przyłączone do chiralnego atomu węgla (Schemat 1). Przebadalam dwa makrocykle tego typu **Calix-NHPh** i **Calix-NHCyhex**, które różnią się sposobem modyfikacji drugiej strefy chiralnej, mianowicie w **Calix-NHPh** do centrum stereogenicznego przyłączony został sześciocłonowy aromatyczny pierścień, natomiast w **Calix-NHCyhex** w tym miejscu znajduje się sześciocłonowy pierścień alifatyczny. Zaobserwowałam, że zmiany w charakterze sześciocłonowego pierścienia wprowadzają znaczące różnice na poziomie zarówno molekularnym jak i supramolekularnym. W obrębie cząsteczki **Calix-NHPh** dwa sąsiednie podstawniki przy atomach C5 znajdują się na tyle blisko siebie, że tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N-H...O, natomiast trzeci podstawnik jest od nich oddalony. To sprawia, że dolna krawędź makrocykla wydaje się być mocno zdeformowana. W przeciwieństwie do tego, w **Calix-NHCyhex** podstawniki w pozycjach C5 dolnej krawędzi, usytuowane są w sposób bardziej symetryczny, co przeciwdziała występowaniu wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych między ich grupami amidowymi. Grupy te natomiast są zaangażowane w oddziaływania międzycząsteczkowe. W **Calix-NHPh**, dwa makrocykle, powiązane symetrią dwukrotnej osi śrubowej tworzą zdeformowaną kapsułę w której cząsteczki ułożone głowa-do-głowy są wzajemnie rozsunięte (rysunek 7e). Natomiast w kryształach **Calix-NHCyhex** pojawia się nowy typ architektury supramolekularnej, tzw. częściowe zazębienie się, polegające na tym, że jeden z makrocykli umieszcza swój podstawnik pomiędzy dwoma podstawnikami sąsiada (rysunek 7f). Ich wzajemne ułożenie prowadzi do formowania się nieskończonych, homodromowych łańcuchów wiązań wodorowych N-H...O, które rozciągają się wzdłuż stałej sieciowej *b* (rysunek 9).

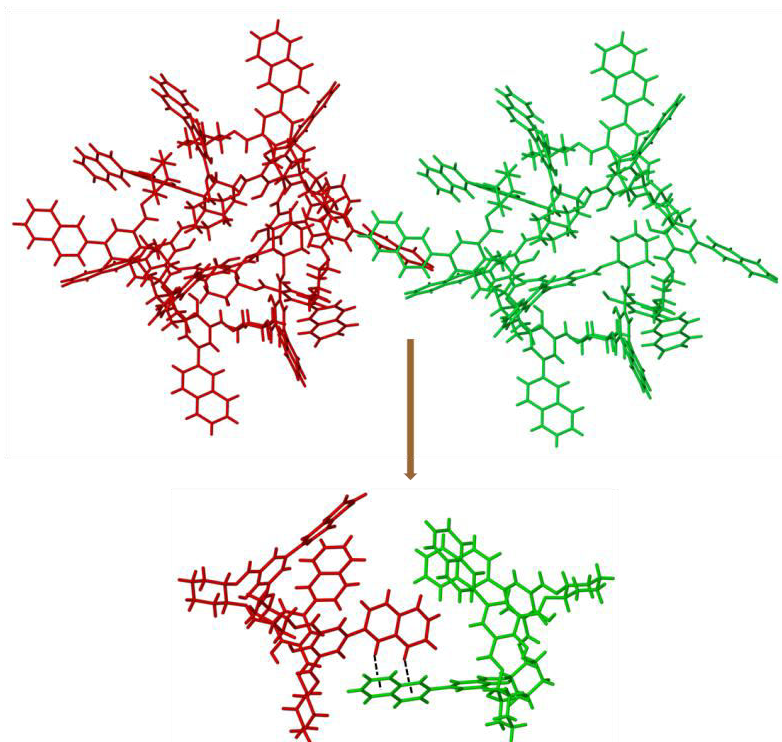


Rysunek 9. Homodromowy łańcuch wiązań wodorowych typu N-H...O w kryształach **Calix-NHCyhex**.

Kaliksaleny podstawione grupami aromatycznymi w pozycjach C5 wykazują zróżnicowane sposoby upakowania w ciele stałym. Wynika to z orientacji płaskich fragmentów podstawników względem pierścieni fenyłowych znajdujących się w szkieletcie cząsteczki. Najczęściej ich płaszczyzny są względem siebie skręcone, co prowadzi do sytuacji w której przyłączone fragmenty arylowe blokują (stan OFF) lub otwierają (stan ON) dostęp do luki makrocyclicznej.

W kryształach **Calix-PhCH₃** dwie symetrycznie niezależne cząsteczki tworzą dimer typu ogon-do-ogona poprzez wzajemne umieszczenie fragmentów biarylowych w luce molekularnej sąsiada, podobnie jak w kryształach kaliksalenów z małymi podstawnikami. Dimer stabilizowany jest przez oddziaływania o charakterze asocjacji warstwowej. Odległość między środkami ciężkości oddziałujących pierścieni wynosi 3.645 Å, a w obrębie dimeru cząsteczki są nachylone względem siebie pod kątem 70°. Natomiast w kryształach **Calix-PhOMe** dwie symetrycznie niezależne cząsteczki zwrócone są do siebie głowami i skręcone o kąt 60°. Takie ułożenie sprzyja tworzeniu kapsuły, które stabilizowane są poprzez oddziaływania typu C-H...O. Całkowita objętość dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika wewnątrz kapsuły wynosi 212 Å³ i jest w pełni zajęta przez cząsteczki acetonitrylu, które łatwo ją opuszczają, ze względu na stan ON jednego z makrocycli tworzących kapsułę.

Niezwykle ciekawe motywy supramolekularne obserwowane są w kryształach **Calix-Npht**, w których cząsteczki preferują ułożenie głowa-do-głowy. Takie ułożenie nie prowadzi jednak do powstawania dimerów, ale sprzyja powstawaniu supermolekuł o znacznych rozmiarach. Każda supermolekuła zbudowana jest z trzech makrocycli jednego typu, zajmujących w kryształach położenie ogólne i jednego makrocycla drugiego typu, usytuowanego na osi trójkrotnej. Cztery monomery ułożone sferycznie generują lukę w kształcie ściętego czworościanu o średnicy ok. 8.5 Å i objętości dostępnej dla cząsteczek gościa ok. 733 Å³. W obrębie supermolekuły podjednostki makrocycliczne utrzymywane są głównie przez słabe oddziaływania typu C-H...O i C-H...π. Natomiast ogony 2-naftyłowe dwóch sąsiednich supermolekuł zazębiają się na podobieństwo dimerów ogon-do-ogona. Co ciekawe, motyw ten występuje tylko między makrocyclami symetrycznie niezależnymi z których jeden zajmuje pozycję ogólną a drugi pozycję specjalną w kryształach i jest stabilizowany poprzez oddziaływania typu C-H...π (rysunek 10).



Rysunek 10. Sposób upakowania dwóch sąsiadujących supermolekuł (powyżej) i sposób ich wzajemnego oddziaływania (poniżej) w kryształach.

7.3.1. Właściwości sorpcyjne kaliksalenów z małymi podstawnikami w pozycjach C5

Spośród wszystkich przebadanych makrocykli kaliksalenowych, tylko **Calix-H**, **Calix-F**, **Calix-Cl** oraz **Calix-Br** wykazywały predyspozycję do tworzenia form krystalicznych pozbawionych cząsteczek rozpuszczalnika. W związku z tym, tylko te związki zakwalifikowane zostały jako dobrze rokujący kandydaci do badań sorpcyjnych. Praca **H8** jest pierwszym doniesieniem literaturowym opisującym zależność między właściwościami sorpcyjnymi, a zdolnością do inkluzji tej grupy kaliksalenów.

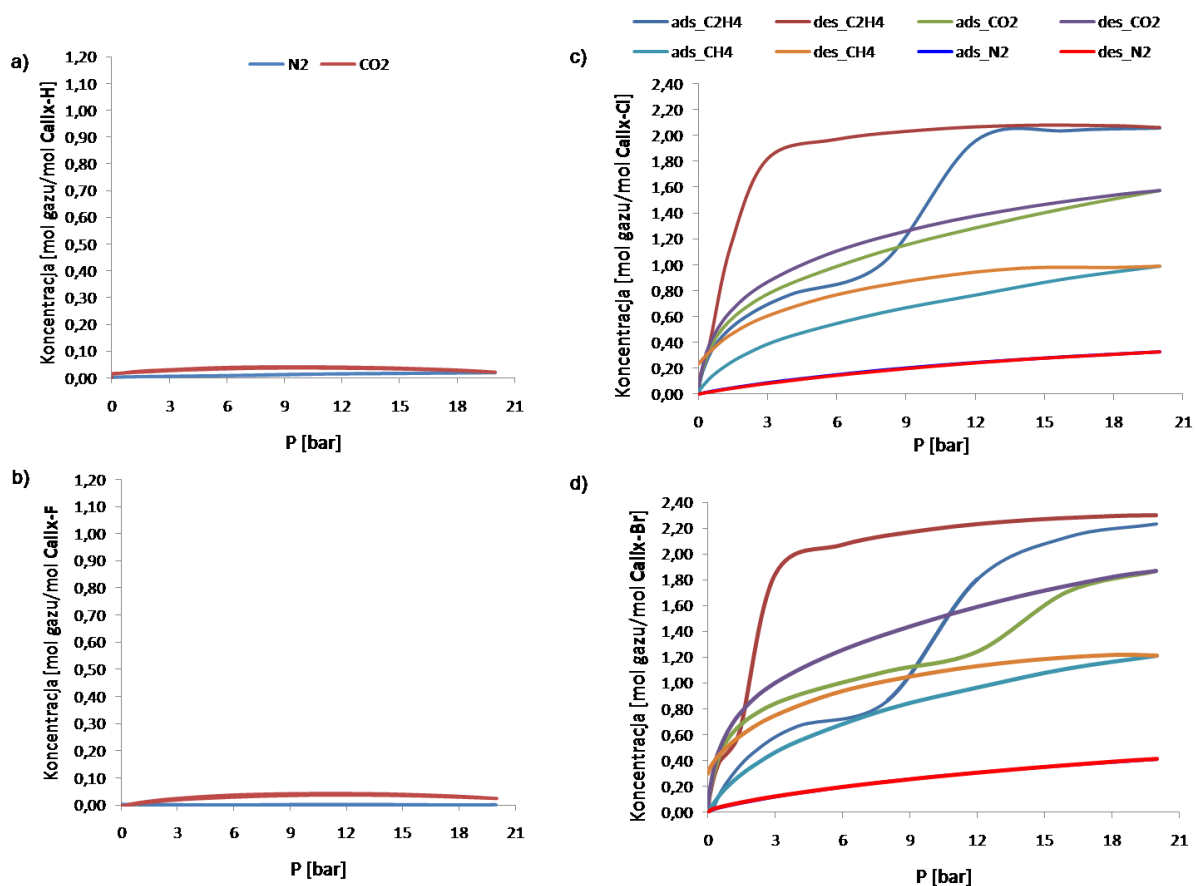
Punktem wyjścia były formy *apohost* wymienionych powyżej makrocykli. W kryształach tych związków, cząsteczki tworzą dimery typu ogon-do-ogona wokół pseudocentrum symetrii. Dimery te są stabilizowane poprzez oddziaływania $\pi \cdots \pi$ i mają bardzo nieregularne kształty, co nie sprzyja ich efektywnemu upakowaniu w kryształach. Prowadzi to do powstawania podłużnych, izolowanych luk strukturalnych w przestrzeniach międzycząsteczkowych o całkowitej objętości dostępnej dla cząsteczek gościa równej 103, 106, 96 i 112 Å³, kolejno dla **Calix-H**, **Calix-F**, **Calix-Cl** i **Calix-Br**. Obecność wolnych luk strukturalnych jest obiecująca i może wskazywać na potencjalną porowatość kryształów. To zachęciło mnie do przeprowadzenia badań sorpcji gazów, które mogłyby potwierdzić lub wykluczyć porowatość tych form. Badania prowadziłam na sproszkowanych próbkach kaliksalenów mających tę samą formę krystaliczną co monokryształy. Początkowo pomiary sorpcji gazu prowadziłam z użyciem dwóch rodzajów gazów CO₂ i N₂, a w przypadku gdy właściwości sorpcyjne były obiecujące, powiększałam ich liczbę o dwa kolejne gazy, a mianowicie C₂H₄ i CH₄. Uzyskane wyniki przedstawiłam na rysunku 11. Izotermy sorpcji gazów zarejestrowane dla **Calix-H** i **Calix-F** pokazują brak zdolności do wychwytywania CO₂ i N₂ (rysunki 11a i 11b), dlatego też makrocykle te zostały wyłączone z dalszego procesu badań sorpcyjnych. Tymczasem **Calix-Cl** i **Calix-Br** wykazywały spektakularne zdolności do sorbowania wszystkich testowanych gazów. Ich krzywe

sorpcji i desorpcji, szczególnie dla C_2H_4 , prezentują stopniowo przebiegający proces pochłaniania gazu, co skutkuje powstawaniem rozległych pętli histerezy o szerokościach ok. 10,6 i 6,6 barów odpowiednio dla **Calix-Cl** i **Calix-Br** (rysunek 11c i 11d). Maksymalna koncentracja tego gazu wynosi około dwa mole na mol gospodarza. W obu przypadkach, podczas procesu desorpcji, fazy wysokiego ciśnienia są utrzymywane w szerokim zakresie ciśnień, tj. od 20 do 3 barów. Co więcej, analogiczny punkt przegięcia występuje również na izotermie sorpcji CO_2 dla **Calix-Br** w zakresie ciśnień 12-15 barów (rysunek 11d). Jednak proces ten jest jednokierunkowy, co wynika z faktu, że punkt przegięcia występujący na izotermie adsorpcji nie jest widoczny na izotermie desorpcji. Takie zachowanie izoterm sorpcji wskazuje na wysoki stopień elastyczności form *apohost* **CalixCl** i **Calix-Br**, umożliwiającą transformację obu rodzajów kryształów pod wpływem ciśnienia do form mogących wychwycić większe ilości gazu. Izoterm sorpcji dla pozostałych gazów z racji tego, że są izotermami typu I, nie pokazują żadnych punktów przegięcia na swoich krzywych, co jest typowe dla materiałów mikroporowatych.[37] Wobec braku dowodów strukturalnych spekulowałam, że tak wysokie pochłanianie etylenu i dwutlenku węgla może być spowodowane korzystnymi oddziaływaniami elektrostatycznymi występującymi pomiędzy gościem a gospodarzem oraz komplementarnymi kształtami i rozmiarami cząsteczek gazu w odniesieniu do luk strukturalnych występujących w tych fazach krystalicznych.

Aby wymusić zmianę sposobu ułożenia cząsteczek w kryształach **Calix-H** do **Calix-Br**, przeprowadziłam równoległe procesy krystalizacji z użyciem dostępnych w laboratorium rozpuszczalników. Podczas gdy **Calix-H** i **Calix-F** krystalizowały zawsze w ten sam sposób dając formy *apohost*, pozostałe dwa makrocykle, a szczególnie **Calix-Br**, łatwo tworzyły solваты. We wszystkich strukturach krystalicznych solwatów, cząsteczki gospodarza tworzą dimery typu ogon-do-ogona, podobne do dimerów obserwowanych w fazach *apohost*. Jednak wzajemne rozmieszczenie dimerów różni się zasadniczo w obu rodzajach kryształów. W solwatowanych formach jeden dimer typu ogon-do-ogona znajduje się nad dimerem sąsiadującym i jest w stosunku do niego skręcony o około 60° . Takie ułożenie promuje powstawanie motywu głowa-do-głowy (kapsuły) między kolejnymi dimerami i prowadzi do utworzenia kolumn, które zbudowane są z naprzemiennie ułożonych dimerów typu ogon-do-ogona i kapsuły. Podobny sposób upakowania obserwowany był w kryształach racematów, z tą różnicą, że dimery typu ogon-do-ogona występowały pomiędzy makrocyklami o jednakowej chiralności, a kapsuły między makrocyklami o przeciwnej chiralności. W solwatach enancjomerów natomiast oba te motywy z oczywistych względów występują wyłącznie pomiędzy makrocyklami o jednakowej chiralności.

Mimo podobieństw faz *apohost* serii **Calix-H** do **Calix-Br**, tylko dwa z nich wykazują zdolność do sorpcji testowanych gazów w temperaturze 293 K. Zdolność tę można ściśle powiązać z ich predyspozycją do tworzenia związków inkluzyjnych. Oba te makrocykle reprezentują zatem nową klasę związków, które wykazują tzw. przejściową porowatość* ich faz *apohost*.

* Termin „porowatość przejściowa” odnosi się do materiałów, w których brak jest otwartych kanałów, a mimo to możliwy jest transport gościa w matrycy gospodarza.[3a]



Rysunek 11. Przebieg izoterm sorpcji gazu dla a) Calix-H, b) Calix-F, c) Calix-Cl oraz Calix-Br (d) w temperaturze 293 K.

7.4. Dyfuzja cząsteczek gościa w pozornie nieporowatych kryształach tiakaliks[4]arenu (H9).

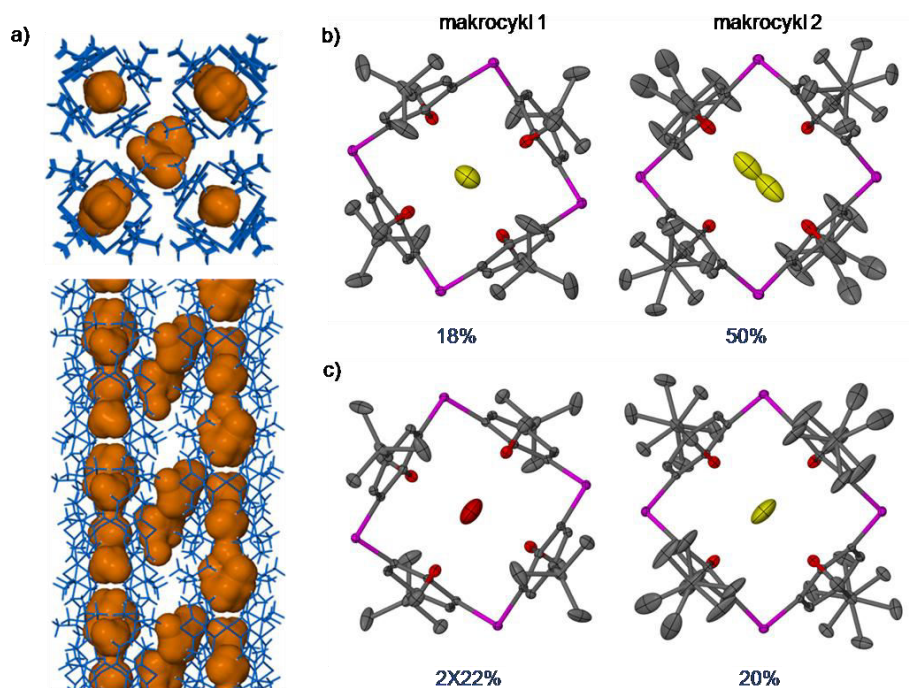
Praca H9 stanowi kontynuację badań podjętych w roku 2005 przez amerykańską grupę badawczą kierowaną przez dr Jerrego Atwooda.[22] Badania te miały na celu wyjaśnienie zjawiska dyfuzji w kryształach tiakaliks[4]arenu, które tylko z pozoru wydają się nieporowate. Autorzy wykazali, że cząsteczki wody posiadają zdolność tworzenia sobie drogi przez kryształ nawet, gdy w jego strukturze brak jest odpowiednich do tego kanałów. Zasugerowali, że obecność luk strukturalnych i molekularnych wystarczy do procesu dyfuzji. Chociaż luki te nie łączą się ze sobą bezpośrednio, to jednak znajdują się na tyle blisko, by cząsteczki wody mogły je wykorzystać jako etap w podróży przez sieć krystaliczną. Zaproponowany mechanizm transportu wody w kryształach tiakaliks[4]arenu zakłada, że cząsteczki wody przeskakują między lukami do czasu, aż znajdą położenie uprzywilejowane termodynamicznie. Konsekwencje tych ustaleń są takie, że albo kryształy nie są aż tak sztywne jak powszechnie zakładano albo powierzchnie van der Waalsa nie zachowują się jak klasyczne bariery dla małych cząsteczek w ruchu. Ustalenia te zrodziły następujące pytania: 1. Jeżeli możliwy jest transport cząsteczek wody w kryształach tiakaliks[4]arenu, to czy możliwy byłby też transport innych, stosunkowo małych cząsteczek np. HCl? 2. Czy możliwa byłaby dyfuzja większych cząsteczek gościa, np. cząsteczki jodu i jakie byłyby tego konsekwencje strukturalne? Podjęte w pracy H9 badania miały na celu uzyskanie odpowiedzi na powyższe pytania.

W literaturze znane są trzy formy krystaliczne tiakaliks[4]arenu pozbawione inkluzji. Są to forma trójskośna, forma jednoskośna oraz forma tetragonalna. Z punktu widzenia badań dyfuzyjnych najciekawszą jest forma tetragonalna, ponieważ tylko w niej występują luki strukturalne potencjalnie dostępne dla cząsteczek gościa. W kryształach tetragonalnych tiakaliks[4]arenu, w asymetrycznej części komórki elementarnej znajdują się dwie symetrycznie niezależnie cząsteczki makrocykla, każda z nich zajmuje położenie o innej symetrii. Makrocykl 1 znajduje się w pozycji o symetrii $\bar{4}$, natomiast makrocykl 2, w miejscu o symetrii 2.mm. Obie cząsteczki przyjmują jednakową konformację naprzemienną 1,3, która sprzyja tworzeniu niewielkich kieszeni (luk molekularnych) w obrębie każdego makrocykla. Makrocykl 1, ze względu na symetrię, posiada dwie identyczne luki molekularne, które zlokalizowane są powyżej i poniżej płaszczyzny makrocykla[†]. Makrocykl 2 również posiada dwie luki molekularne, których objętości różnią się nieznacznie między sobą. Ta dysproporcja wywołana jest różnym kątem pochylenia par naprzeciwległych jednostek *p*-metoksy-*tert*-butylobenzenu w stosunku do płaszczyzny makrocykla. W strukturze krystalicznej makrocykle układają się jeden nad drugim tworząc równoległe kolumny, a w przestrzeni między nimi generowane są luki strukturalne. Zatem do sieci krystalicznej gospodarza cząsteczki gościa mogą wnikać zarówno wypełniając luki w przestrzeni wewnątrzcząsteczkowej jak i międzycząsteczkowej. Luki strukturalne obserwowane w kryształach z HCl oraz I₂ przedstawiają kolejno rysunki 12a i 13a.

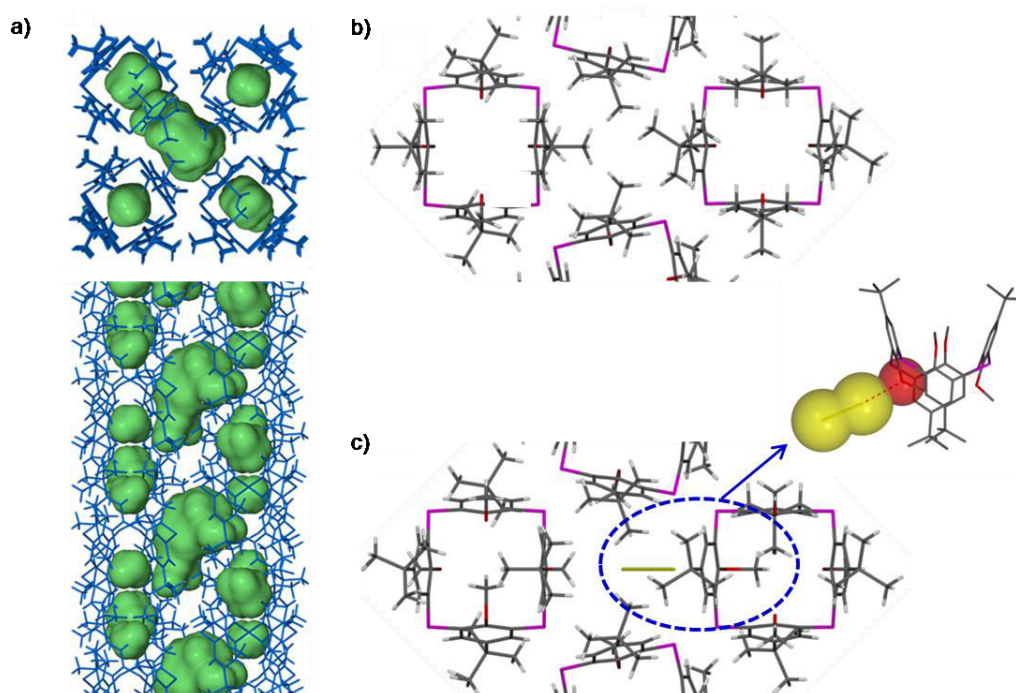
Dyfuzja gazowego chlorowodoru prowadzona w środowisku bezwodnym ujawniła, że cząsteczki HCl przenikają do dwóch z trzech rodzajów dostępnych luk w cząsteczce tiakaliks[4]arenu. Łączną zawartość HCl w obu lukach makrocykla 1 oszacowałam na 18%, natomiast w makrocyklu 2 cząsteczki HCl zlokalizowałam wyłącznie w większej kieszeni i udokładniłam je z obsadzeniem 50%. Mniejsza kieszeń pozostała nieobsadzona. Powyższe wyniki pokazują, że HCl dyfunduje do kryształów w mniejszym stopniu niż woda, dla której czynniki obsadzenia wynosiły 2x50% w makrocyklu 1 i 100% w większej luce makrocykla 2.[22] Wobec tego pojawiło się pytanie, czy kwas chlorowodorowy będzie dyfundował do kryształów i czy jego składniki (HCl i H₂O) będą konkurowały ze sobą o dostęp do określonych luk w sieci krystalicznej. Aby uzyskać odpowiedź na te pytania, wykonałam eksperyment sorpcyjny z udziałem kwasu chlorowodorowego, a następnie kryształy poddałam analizie rentgenograficznej. Badania strukturalne pokazały, że obsadzone są tylko luki molekularne i to w sposób selektywny, mianowicie do obu kieszeni w makrocyklu 1 dyfundują cząsteczki wody, natomiast jedna z dwóch luk w makrocyklu 2 zajmowana jest przez cząsteczki HCl, tak jak to zilustrowano na rysunkach 12b i 12c.

Aby sprawdzić czy możliwa jest dyfuzja większych cząsteczek gościa, formę tetragonalną tiakaliks[4]arenu wystawiłam na działanie par jodu. Cząsteczki jodu są stosunkowo duże i niepolarne, a więc wykluczyć można ich przemieszczanie się przez luki molekularne. Jedyną drogą ich wędrówki, o ile będzie to możliwe, są przestrzenie międzycząsteczkowe. Ekspozycja tiakaliks[4]arenu na działanie par jodu dała dość szybko wizualne potwierdzenie, że związek ten jest zdolny do samoistnego wychwytywania jodu. Analiza rentgenowska pokazała, że w przestrzeni międzycząsteczkowej znajdują się znaczące maksima gęstości elektronowej, którym można przypisać położenia atomów jodu z obsadzeniem 20%. Odległość między nimi wynosiła 2,682(3) Å i odpowiadała długości wiązania I-I.

[†] Płaszczyzna makrocykla zdefiniowana została przez cztery atomy siarki.



Rysunek 12. a) Wizualizacja luk strukturalnych w kryształach z HCl. Dyfuzja par chlorowodoru do kryształów tiakaliks[4]arenu, prowadzona w środowisku bezwodnym (b) i w obecności wody (c) wraz z informacją o procentowej zawartości rozpuszczalnika w badanych kryształach.



Rysunek 13. a) Wizualizacja luk strukturalnych w kryształach tiakaliks[4]arenu z jodem. b) Fragment struktury kryształicznej przed dyfuzją jodu oraz ten sam fragment struktury z zainkludowaną cząsteczką I_2 (c). Niebieską elipsoidą oznaczono miejsce, w którym cząsteczka jodu oddziałuje z makrocyklem.

Badania rentgenowskie kryształów wystawionych na działanie par jodu i wody pokazały, że obecność wody w żaden sposób nie wpływa na ilość pochłanianego jodu, i że oba te składniki dyfuzyjne nie konkurują ze sobą. W strukturze krystalicznej zlokalizowałam położenie cząsteczek jodu w lukach międzycząsteczkowych, a ich obsadzenie oszacowałam na poziomie 20%. Ponadto, w lukach molekularnych zlokalizowałam pojedyncze piki gęstości elektronowej, którym przypisałam położenia atomów tlenu cząsteczki wody (2x25% w makrocyklu 1 i 25% w makrocyklu 2). Wyniki badań strukturalnych wyraźnie pokazują, że dwa rodzaje cząsteczek, polarne i niepolarne, mogą równocześnie dyfundować przez sieć krystaliczną, ponieważ droga tego procesu prowadzi przez luki o różnych środowiskach. Cząsteczka jodu aby przejść przez sieć krystaliczną gospodarza odchyła nieznacznie jeden z jego pierścieni aromatycznych i równocześnie wymusza obrót grupy metoksylowej przyłączonej do tego pierścienia (rysunek 13b i 13c). Taka wzajemna orientacja cząsteczki jodu i grupy metoksylowej sprzyja tworzeniu się krótkich kontaktów I...O o odległości 2,911(4) Å, znacznie krótszej niż suma promieni van der Waalsa atomów tlenu i jodu (3.5 Å).[32]

8. Posumowanie.

Badania, których wyniki zawarłam w pracach **H1-H9**, prowadziłam dla czterech grup związków makrocyklicznych: chiralnych trianglamin, trianglimin i kaliksalenów oraz dla achiralnego tiakaliks[4]arenu. Były one nakierowane na analizę wpływu podstawników i centrum chiralności na architekturę molekularną i supramolekularną badanych grup makrocykli oraz na określenie ich zdolności inkluzyjnych i sorpcyjnych w ciele stałym. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badania dotyczące zdolności do sorpcji gazów nie były dotychczas prowadzone dla związków omawianych w niniejszym Autoreferacie. W każdym przypadku ważnym zadaniem badawczym było opracowanie warunków otrzymywania tych związków w postaci krystalicznej, co dla niektórych z nich zaowocowało odkryciem nowych form krystalicznych.

Za moje najważniejsze osiągnięcia opisane w cyklu publikacji **H1-H9** uważam:

1. Określenie warunków otrzymywania kryształów *apohost* i kryształów inkluzyjnych mostkowanej trianglaminy (**TCH2**).
2. Odkrycie dwóch, potencjalnie porowatych form polimorficznych mostkowanej trianglaminy (**TCH2**), z których jedna posiada kanały, a druga izolowane luki strukturalne.
3. Wykazanie, że wielkość cząsteczek gościa wpływa na sposób ułożenia cząsteczek **TCH2** co może być wskazówką przy próbach modyfikowania sieci gospodarza
4. Wykazanie, że kryształy *apohost* Formy I **TCH2** są przepuszczalne, a więc możliwa jest migracja cząsteczek etanolu w sieci krystalicznej **TCH2**, co z kolei doprowadziło do odkrycia nowej formy polimorficznej kompleksu molekularnego **TCH2**:etanol.
5. Wykazanie, że typ porowatości w kryształach **TCH2** może być kontrolowany przez cząsteczki rozpuszczalnika lub przez proces desolvatacji.
6. Odkrycie dwóch dotąd nieznanych form polimorficznych triangliminy pozbawionych cząsteczek gościa. Jedna z nich otrzymana została w wyniku krystalizacji, a druga jest jej formą niskotemperaturową.
7. Odkrycie anomalnej rozszerzalności termicznej w kryształach Formy II i III triangliminy i wyjaśnienie mechanizmu tego zjawiska.
8. Wykazanie, że sposób ułożenia kaliksalenów w kryształach jest kontrolowany przez rodzaj podstawnika znajdującego się w pozycji C5 pierścienia aromatycznego.

9. Wykazanie, że formy *apohost* **Calix-Cl** i **Calix-Br** są zdolne do sorpcji gazów a więc są formami porowatymi.
10. Określenie związku między stwierdzoną porowatością kryształów kaliksalenów a ich właściwościami inkluzyjnymi.
11. Wykazanie, że możliwa jest dyfuzja cząsteczek HCl i I₂ w kryształach tiakaliks[4]arenu, w których brak jest wyraźnych kanałów. Jest to możliwe dzięki zdolności cząsteczek gospodarza do krótkotrwałych zmian strukturalnych.
12. Wykazanie, że obsadzanie luk strukturalnych w kryształach tiakaliks[4]arenu zależy od rozmiaru, polaryzacji oraz współzawodnictwa cząsteczek gościa. Małe polarne cząsteczki gościa dyfundują do luk molekularnych natomiast duże i niepolarne dyfundują do przestrzeni międzycząsteczkowych. Współzawodnictwo cząsteczek gościa obserwuje się tylko wtedy, gdy do kryształu dyfundują cząsteczki gościa o jednakowej polarności.

W przyszłości planuję kontynuować badania przedstawione w cyklu prac **H1-H9** zarówno na grupie związków dotychczas analizowanych jak też na nowych grupach związków makrocyklicznych iminowych, aminowych i amidowych. Do badań sorpcyjnych prowadzonych dla form *apohost* planuję włączyć badania *in situ* na kryształach umieszczonych w komórkach gazowych pod określonym ciśnieniem gazu. Takie podejście pozwoli na wyjaśnienie mechanizmu sorpcji gazów na poziomie molekularnym. Tego typu eksperymenty są unikatowe i jak dotąd wykonywane są tylko w grupie badawczej prof. L. J. Barboura. Zatem ta część badań będzie realizowana we współpracy z ośrodkiem w RPA. Planuję również aplikować o grant na zakup analizatora sorpcyjnego, aby móc realizować część eksperymentów sorpcyjnych na Wydziale Chemii UAM. Równolegle planuję prowadzić badania właściwości termicznych wybranych faz krystalicznych. Aktualnie udało mi się wyodrębnić grupę związków wykazujących ponadprzeciętną rozszerzalność termiczną oraz zdolność do odwracalnych przejść fazowych. Wyjaśnienie tych zjawisk na poziomie molekularnym może być kluczowe w inżynierii krystalicznej przy projektowaniu termoczułych materiałów, które mogą być przydatne w różnych dziedzinach nauki. Jestem w trakcie tworzenia własnej grupy badawczej. Jeden z jej członków właśnie kończy pracę licencjacką, drugi w najbliższym roku akademickim będzie bronił pracę magisterską.

9. Literatura

[1] Porous Materials, Ed. D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, A John Wiley and Sons, Ltd, Publication, United Kingdom, **2011**.

[2] a) J. Caro, M. Noack, *Micro. Mes. Mat.* **2008**, *115*, 215; b) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896; c) O. Yagi, M. O'Keeffe, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705; d) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; e) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191; f) S.-Y. Ding, W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548; g) M. Mastalerz, *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 20082.

[3] (a) L.J. Barbour, *Chem. Commun.* **2006**, 1163; (b). K. E. Maly, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1781; (c) J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nature Chem.*, **2010**, *2*, 915; (d) J. Tian, J. Liu, J. Liu, P.K. Thellapally, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 1528.

[4] (a) S.J. Dalgarno, P.K. Thallapally, L.J. Barbour, J L. Atwood, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 236. (b) J.L. Atwood, L.J. Barbour, A. Jerga, B.L. Schottel, *Science*, **2002**, *298*, 1000.

- [5] (a) S. Lim, H. Kim, N. Selvapalam, K. J. Kim, S.J. Cho, G. Seo, K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3352; (b) Y. Miyahara, K. Abe, T. Inazu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3020.
- [6] (a) A. Comotti, S. Bracco, G. Distefano, P. Sozzani, *Chem. Commun.* **2009**, 284. (b) S. Bracco, D. Asnaghi, M. Negroni, P. Sozzani, A. Comotti, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 148.
- [7] (a) J.L. Flippen, J. Karle, I.L. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3749; (b) F. Imashiro, M. Yoshimura, T. Fujiwara, *Acta Cryst. C*, **1998**, *54*, 1357; (c) Y.A. Dyadin, I.S. Terekhova, T.V. Rodinova, D.V. Soldatov. *Struct. Chem.* **1999**, *40*, 645; (D) W. Baker, A.J. Floyd, J.F. W. McOmie, G. Pope, A.S. Weaving, J.H. Wild. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 1956; (e) T. Jacobs, V. J. Smith, L. H. Thomas, L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 85.
- [8] B.T. Ibragimov, S.A. Talipov, T.F. Aripov. *J. Incl. Phenom.* **1994**, *17*, 317.
- [9] P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1816.
- [10]; (a) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1261; (b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concept and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; (c) J. M. Lehn, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 2455; (c) G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem Rev.* **2004**, *104*, 2723.
- [11] (a) D. Zahao, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2003**, 807; (b) L. Gao, C. Han, B. Zheng, S. Dong, F. Huang, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 472; (c) N. Morohashi, A. Tonosaki, T. Kitagawa, T. Sasaki, K. Ebata, T. Hattori, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 5038.
- [12] (a) G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723; (b) E. R. Engel, V. J. Smith, Ch. X. Bezuidenhout, L. J. Barbour, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5073; (c) Ch. M. Kane, A. Banisafar, T. P. Dougherty, L. J. Barbour, K. T. Holman, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4377.
- [13] (a) G. Tseberlidis, D. Intrieri, A. Caselli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3589; (b) R. Ning, Y. F. Ao, D. X. Wang, Q. Q. Wang, *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 4268.
- [14] S. Srimurugan, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, B. Varghese, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3044.
- [15] (a) C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**; (b) V. Böhmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 713; (c) K. Uekama, H. Hirayama, T. Irie, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2045.
- [16] (a) N. Kuhnert, N. Burzlaff, Ch. Patel, A. Lopez-Periago, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 1911; (b) Z. Wang; H. F. Nour, L. M. Roch, M. Guo, W. Li, K. K. Baldridge, A. C.-H. Sue, M. A. Olson, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2473.
- [17] J. Gawronski, H. Kofbon, M. Kwit, A. Katrusiak, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5768.
- [18] J. Gawroński, K. Gawrońska, J. Grajewski, M. Kwit, A. Plutecka, U. Rychlewska, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 1807.
- [19] N. Kuhnert, A. Lopez-Periago, *Tetrahedron: Lett.* **2002**, *43*, 3329.
- [20] M. Chadim, M. Budesinsky, J. Hodacova, J. Zavada, P. C. Junk, *Tetrahedron Asym.* **2001**, *12*, 127.
- [21] P. Lhotak, M. Himl, I. Stibor, J. Sykora, H. Dvorakova, Jan Lang, H. Petrickova, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 7581.

- [22] P. K. Thallapally, G. O. Lloyd, J. L. Atwood, L. J. Barbour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 3916.
- [23] (a) C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 375. (b) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [24] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J., T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 458.
- [25] T. L. Spek, *Acta Cryst. A*, **1990**, *46*, 194.
- [26] M. L. Connolly, *Science*, **1983**, *221*, 709.
- [27] *Cambridge Structural Database*, v. 5.35. F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, **2002**, *58*, 380.
- [28] M.J. Cliffe, A.L. Goodwin, *J. Appl. Cryst.*, **2012**, *45*, 1321.
- [29] (a) J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. Spackman, *Acta Cryst. B*, **2004**, *60*, 627. (b) D. Jayatilaka, M. A. Spackman. *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 19.
- [30] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart & Winston, **1976**.
- [31] A. L. Goodwin, M. Calleja, M. J. Conteriom, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters, M. G. Tucker, *Science*, **2008**, *319*, 794.
- [32] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- [33] R. S. Krishnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan, *Thermal Expansion of Crystal*, Pergamon, **1979**.
- [34] (a) Z. Li, C. Jablonski, *Chem. Commun.* **1999**, 1531; (b) Z. Li, C. Jablonski, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2456; (c) S. R. Korupolu, P. S. Zacharias, *Chem. Commun.* **1998**, 1267; (d) M. Kwit, J. Gawronski, *Tetrahedron: Asym.* **2003**, *14*, 1303. (a) K. Tanaka, R. Shimoura, M. R. Caira, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 449; (b) K. Tanaka, T. Tsuchitani, N. Fukuda, A. Masumoto, R. Arakawa, *Tetrahedron: Asym.* **2012**, *23*, 205; (c) Y. Fu, Z. Xing, C. Zhu, H. Yang, W. He, C. Zhu, Y. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 804.
- [35] J. Janczak, D. Prochowicz, J. Lewiński, D. Fairen-Jimenez, T. Bereta, J. Lisowski, *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 598.
- [36] M. Petryk, A. Troć, B. Gierczyk, W. Danikiewicz, M. Kwit, *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 10318.
- [37] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051A.

1. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych).

Działalność naukowo-badawczą rozpoczęłam w roku 2002 w Zakładzie Krystalografii na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza bezpośrednio po obronie pracy magisterskiej wykonanej pod kierunkiem prof. Urszuli Rychlewskiej a zatytułowanej „*Rentgenograficzne badania struktury kryształów zawierających mostkowane układy difenowe*”. W tym samym roku podjęłam studia doktoranckie na Wydziale Chemii UAM również pod kierunkiem prof. Urszuli Rychlewskiej i równoległe rozpoczęłam staż naukowy w Zakładzie Chemii Kwantowej. W ramach stażu, pod bezpośrednim nadzorem ówczesnego doktora Marcina Hoffmana, uczyłam się stosowania metod obliczeniowych, interpretacji uzyskanych wyników oraz wykorzystania nabytych umiejętności w swoich dalszych badaniach.

Efektom mojej pracy naukowej w okresie trwania studiów doktoranckich (od 2002-2008) jest 13 artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych. Ich tematyka obejmuje różne klasy związków oraz związane z tym różne zagadnienia badawcze, mianowicie:

1. Określenie wpływu podstawienia w grupie benzylowej pochodnych imidazopirydyny na rodzaj tworzonego związku i właściwości fotoinicjujące badanych cząsteczek. Tematyka badań realizowana była we współpracy z grupą badawczą prof. J. Pączkowskiego.
2. Analiza sposobu asocjacji kompleksów kwasów tlenowych z aminami aromatycznymi oraz poszukiwanie pochodnych, które mogłyby asocjować w kryształach w podobny sposób. Tematyka realizowana była we współpracy z grupą indyjskich naukowców, kierowaną przez prof. P.T. Muthiaha.
3. Badanie wpływu podstawnika na zmianę konformacji w ciele stałym w zatłoczonych przestrzeniach O, O' dipodstawionych metyloestrach i metyloamidach kwasu (R,R)-winowego oraz w jego pochodnej nitrylowej. Tematyka badawcza realizowana była we współpracy z grupą prof. J. Gawrońskiego.
4. Badanie zjawiska inkluzji w kryształach nowej grupy związków inkluzyjnych o kształcie rombu lub kształcie trójkąta.
5. Badanie słabych oddziaływań specyficznych w układach zawierających elektrony π .

Wyniki tych badań zostały również zaprezentowane w formie plakatów na 10 konferencjach krajowych i zagranicznych.

W latach 2003-2006 uczestniczyłam w realizacji projektu KBN pt. „*Rola oddziaływań antyrównoległych dipoli w stabilizacji struktury cząsteczek i kryształów*”, a w latach 2006-2008 byłam wykonawcą projektu promotorskiego zatytułowanego „*Badania słabych oddziaływań specyficznych i zjawiska inkluzji w kryształach organicznych*”.

Po obronie doktoratu w 2008 roku zostałam zatrudniona na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza na etacie adiunkta. Od tego czasu prowadzę badania, które koncentrują się w dużej mierze, jednak nie wyłącznie, na charakterystyce strukturalnej ciał stałych tworzonych przez organiczne makrocykle i makroklatki. Synteza i charakterystyka spektralna tych materiałów jest prowadzona w Pracowni Stereochemii Organicznej Wydziału Chemii UAM.

Po doktoracie zaangażowałam się również w realizację następujących projektów badawczych:

1. Określenie możliwości określenia absolutnej struktury kryształu i cząsteczki w oparciu o słaby (pochodzący od atomów tlenu) sygnał anomalny w rozpraszaniu rentgenowskim;
2. Badanie możliwości określenia struktury elektronowej w oparciu o rentgenowską analizę strukturalną i obliczenia DFT;
3. Badanie preferencji konformacyjnych grup trytylowych w kryształach pochodnych cykloheksano-1,2-diolu, cyklopentano-1,2-diolu, 1,2-diaminocykloheksanu oraz 1,2-diaminocyklopentanu.
4. Analiza konformacyjna i sposób upakowania cząsteczek w kryształach symetrycznie podstawionych pochodnych kwasu *mezo*-winowego;
5. Badanie preferencji konformacyjnych chiralnego makrocykla otrzymanego na drodze cyklokondensacji [2+2] dihydrazydu kwasu winowego z aldehydem tereftalowym.

W roku 2009 nawiązałam współpracę naukową z irańską grupą badawczą kierowaną przez prof. H. Eshtiagh-Hosseini, która obejmowała charakterystykę strukturalną kompleksów metali

prześciowych z pochodnymi kwasów dikarboksylowych i hydroksykarboksylowych w roli liganda. W roku 2012 uzyskałam grant na badania, zatytułowany „*Molecular solids for gas sorption*” finansowany przez *National Research Foundation* w Republice Południowej Afryki. Grant ten umożliwił mi rozpoczęcie podoktorskiego stażu naukowego w grupie badawczej prof. Leonarda J. Barboura na Uniwersytecie Stellenbosch. Podczas stażu realizowałam własny projekt badawczy oparty na chiralnych związkach makrocyclicznych oraz zostałam włączona w projekty badawcze realizowane w grupie prof. L.J. Barboura, między innymi uczestniczyłam w badaniach porowatości kryształów tiakaliks[4]arenu oraz badaniach zdolności niektórych materiałów typu MOF, do selektywnego wychwytywania dwutlenku węgla i/lub innych gazów. Dwuletni pobyt na stażu podoktorskim zaowocował bliską i inspirującą współpracą z prof. Barbour'em, którą kontynuuję po dzień dzisiejszy.

W roku 2016 podjęłam współpracę naukową z indyjską grupą badawczą kierowaną przez dr Ranjan C. Khunt, w ramach której prowadzone są badania na nowych, heterocyklicznych związkach organicznych oraz ich kompleksach z metalami o potencjalnej aktywności biologicznej. W tym samym roku rozpoczęłam również współpracę z prof. UAM Donatą Pluskotą-Karwatką oraz prof. Marcinem Hoffmanem nad fluorowanymi fosfonianowymi analogami fenyloglicyny i fenyloalaniny a owocem tej współpracy są dwie publikacje, które ukazały się w *Tetrahedron* oraz w *Arabian Journal of Organic Chemistry*.

W okresie zatrudnienia na etacie adiunkta byłam opiekunem dwóch prac licencjackich, jednej zatytułowanej „*Badania rentgenograficzne kompleksów kobaltu (III) z 1,10-fenantroliną*”, której wykonawcą był pan Jakub Mrzygłód oraz drugiej wykonanej przez panią Joannę Drwęską, zatytułowanej „*Zjawisko inkluzji w kryształach kaliksalenu podstawionego grupami estrowymi*”. Byłam również opiniodawcą z ramienia *National Research Foundation of South Africa* wniosku złożonego przez prof. Barboura na zakup nowego dyfraktometru Bruker D8 Venture z detektorem Photon II.

W latach 2016-2017 skorzystałam z trzech zaproszeń do napisania artykułów w specjalnych zeszytach w czasopismach *CrystEngComm*, *Tetrahedron Asymmetry* i *Supramolecular Chemistry*. Ponadto zostałam poproszona o wygłoszenie wykładu na konferencji międzynarodowej poświęconej chemii ciała stałego związków organicznych, która odbywała się w Stellenbosch, RPA w 2017 roku.

W latach 2014-2018 byłam wykonawcą w grantie Maestro kierowanym przez prof. J. Gawrońskiego i współautorem 11 publikacji związanych z tym grantem. W 2018 recenzowałam pracę doktorską pt. „*Thermal and mechanical responsiveness of some 4-substituted benzonitriles*” przygotowaną przez Lukmana Olawale Alimi pod kierunkiem prof. L. J. Barboura i dr V. J. Smitha.

Do tej pory recenzowałam prace przesłane do *Acta Crystallographica B i C*, *Nature Materials* oraz *Current Organic Chemistry*, a obecnie regularnie wykonuję recenzje prac przesłanych do *Crystal Growth and Design*.

Agnieszka Janiak