

## Streszczenie pracy w języku polskim

### „Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązania wodorowe”

mgr Anna Brzechwa-Chodzyńska

Wiązania wodorowe są obok wiązań koordynacyjnych najważniejszymi oddziaływaniami stosowanymi w chemii supramolekularnej. Te relatywnie słabe wiązania potrafią zmienić diametralnie kształt i charakter systemu, wpływając tym samym nie tylko na właściwości fizykochemiczne ale i funkcje. Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia zastosowanie oddziaływań supramolekularnych, w tym głównie wiązań wodorowych, do tworzenia różnego typu architektur takich jak polimery czy kapsuły.

Celem naukowym niniejszej pracy doktorskiej pt.: „*Synteza i analiza nowych architektur supramolekularnych zawierających wiązania wodorowe*” było zaprojektowanie, synteza oraz analiza spektralno-strukturalna nowych układów supramolekularnych bazujących na wiązaniach wodorowych.

W pierwszej pracy pt.: „*Dynamer and Metallodymer Interconversion: An Alternative View to Metal Ion Complexation*”, zaprojektowałam oraz zsyntezowałam nowy dwufunkcyjny ligand zawierający zarówno dwukleszczowe centrum koordynacyjne dla jonów metali, jak i część donorowo-akceptorową dla wiązań wodorowych. W roztworze i w ciele stałym zbadałam właściwości wolnej oraz skoordynowanej formy cząsteczki. Charakterystyka strukturalna wykazała, że ligand tworzy w ciele stałym jednowymiarowy polimer wiązań wodorowych, a pomiary spektroskopowe wykazały, że agreguje on również w roztworze. W wyniku reakcji kompleksowania jonów Fe(II) z zaprojektowanym ligandem otrzymano dwa izomery geometryczne kompleksu *mer* oraz *fac*. Podczas gdy kompleks *mer* w stanie stałym tworzył jednowymiarowy polimer wiązań wodorowych, kompleks *fac* był nieaktywny w generowaniu większych agregatów supramolekularnych. Dodatkowo zbadano potencjał aplikacyjny zarówno wolnego liganda jak i formy skompleksowanej *mer* jako adsorbentów CO<sub>2</sub>. Wykazano, że kompleks *mer* adsorbuje 4-krotnie więcej dwutlenku węgla niż wolny ligand. W drugiej pracy pt.: „*Hydrogen Bonding Directed Self-Assembly of a Binuclear Ag(I) Metallacycle into a 1D Supramolecular Polymer*”, opisałam nowy metalocykl, który powstał w reakcji kompleksowania powyżej opisanego dwufunkcyjnego liganda z solą Ag(I). Dwurdzeniowy

metalocykliczny kompleks Ag(I) został scharakteryzowany w cieple stałym, gdzie jony Ag(I) były koordynowane przy użyciu unikalnego systemu chelatującego opartego na atomach azotu pirymidyny oraz bipirydyny i fluoru pochodzących z przeciwjonów  $[SbF_6]^-$ . Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że w cieple stałym metalocykle Ag(I) łączą się w jednowymiarowe polimery supramolekularne połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi. Otrzymane rezultaty zarówno dla kompleksów *mer* Fe(II) jak i Ag(I) wykazały zasadność projektowania nowych systemów supramolekularnych bazujących na więcej niż jednym typie interakcji międzycząsteczkowych (np. wiązanie koordynacyjne i wodorowe). Ma to związek z pojawiającą się synergią pomiędzy zastosowanymi oddziaływaniami supramolekularnymi, skutkującą tworzeniem się nie tylko dużo bardziej złożonych topologicznie architektur ale także pojawieniem się nowych właściwości fizykochemicznych zwiększających ich potencjał aplikacyjny. Trzecia praca pt.: *"Fluorescent sensors: A bright future for cages"* jest przeglądem literaturowym dotyczącym zamkniętych trójwymiarowych architektur fluorescencyjnych będącymi chemosensorem dla różnych cząsteczek gości takich jak substancje toksyczne, wybuchowe, związki aromatyczne oraz biologicznie czynne. Artykuł ilustruje znaczący, w ostatnim czasie, rozwój fluorescencyjnych układów klatkowych typu gość-gospodarz. Praca opisuje systemy molekularne oraz supramolekularne oparte na różnych wiązaniach czy oddziaływaniach chemicznych z przewagą wiązań koordynacyjnych. Podczas pisania pracy zauważyłam, że istnieją bardzo nieliczne doniesienia literaturowe dotyczące fluorescencyjnych układów klatkowych, w których pojedyncze komponenty powiązane są ze sobą za pomocą wiązań wodorowych. Stało się to motywacją do rozpoczęcia badań nad fluorescencyjnymi kapsułami wiązań wodorowych, które zostały opublikowane w czwartej pracy wchodzącej w skład niniejszej rozprawy pt.: *"Self-Assembly of a Fluorescent Hydrogen-Bonded Capsule Based on an Amino-Acid Functionalised Tetraphenylethylene"*. W tym artykule opisuję samoasocjację pochodnej tetrafenyletylenu (TPE) podstawionego aminokwasami w dimeryczną nanokapsułę, w której komponenty związane są ze sobą przez cztery pary wiązań wodorowych typu OH...O między jednostkami COOH. Otrzymana struktura jest stabilna termodynamicznie w słabo polarnych rozpuszczalnikach i wykazuje niebieską emisję po wzbudzeniu światłem UV. W pracy tej wykazano, iż proces agregacji (dimeryzacji) komponentu bazującego na platformie TPE nie wpływa na właściwości fluorescencyjne w stanie podstawowym. Za zwiększone wartości wydajności kwantowych odpowiedzialny jest

tworzący się po wzbudzeniu odpowiednią długością fali ekscymer. Ponadto, przeprowadzone badania wykazały, iż za pomocą chemicznych bodźców zewnętrznych tj. rozpuszczalnikiem można sterować typem dominującego w danym układzie oddziaływania supramolekularnego (np. hydrofobowego), tym samym prowadząc do tworzenia się nowego rodzaju agregatu supramolekularnego o odmiennych właściwościach luminescencyjnych.