

Funkcjonalizowane monosacharydami receptory w rozpoznaniu chiralnym anionów

Jarosław Granda

Promotor: prof. Janusz Jurczak

Głównym celem pracy doktorskiej było zbadanie chiralnego rozpoznania anionów poprzez obojętne receptory zawierające monosacharydy.

W czasie wykonywania rozprawy doktorskiej został zsyntezowany hybrydowy receptor, zawierający pochodną diindolometanu będący domeną wiążącą anion oraz pochodną kwasu D-glukuronowego pełniącą rolę części enancjoróżnicującej. Badania chiralnego rozpoznania na drodze miareczkowania pod kontrolą ^1H NMR, pokazały, że receptor ten wykazuje silne powinowactwo do chiralnych anionów wywodzących się z α -hydroksykwasów oraz *N*-Boc-zabezpieczonych α -aminokwasów, nawet w wymagającym rozpuszczalnikach. Dodatkowo, badania strukturalne z użyciem techniki ROESY NMR wykazały, że kompleksowanie enancjomerycznych anionów kwasu migdałowego przebiega z różnym umiejscowieniem anionu względem luki receptora (*Org. Lett.* **2013**, 15, 4730-4733).

Kompleksowanie chiralnych anionów przez wyżej opisany receptor, przebiegało z nietypowymi zmianami przesunięć chemicznych protonów – jego grup acetylowych i pierścieni glukopiranozowych. Zmiany te zostały powiązane z konfiguracją kompleksowanego anionu. Analiza Głównych Składowych zmian przesunięć chemicznych tego receptora dla 26 anionów, pokazała różnicowanie anionów pod względem ich chiralności, z kolei, zastosowanie sztucznej sieci neuronowej umożliwiło klasyfikację konfiguracji anionowego gościa (*Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12368-12372)

Wnioski wynikające z badań chiralnego rozpoznania przez indolometanowy receptor umożliwiły zaprojektowanie receptora na aniony, zawierającego nowy bispirolobenzenowy motyw wiążący anion. W trakcie badań zdolności kompleksujących receptora, zaobserwowano że może on wykazywać selektywną zmiany konformacyjne pod wpływem anionów fluorkowych, chlorkowych, i diwodorofosforanowych. Dodatkowo, kompleksowanie anionu fluorkowego prowadziło do zwiększenia bariery rotacji pierścieni pirolowych względem pierścienia benzenowego (widocznej w skali czasu NMR). Powyżej opisane badania umożliwiły rozpatrzenie tego receptora jako molekularnej bramki logicznej, INHIBIT lub NAND, której stan był kontrolowany użyciem anionowych wejść – anionów fluorkowego i diwodorofosforanowego, a jej wyjście można było odczytać przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej i UV/VIS (*Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12790-12795).