

Synteza nowych chiralnych kawitandów i kontenerów molekularnych sterowana asocjacją i rozpoznaniem oraz badanie ich struktury

mgr. inż. Michał Wierzbicki

promotor: dr hab. Agnieszka Szumna

Chemicy specjalizujący się w chemii supramolekularnej od lat starają się tworzyć związki występujące w postaci kapsuł molekularnych i kawitandów. Kapsuły takie mogą być zdolne do kompleksowania określonych małych cząsteczek, co prowadzi do oddzielania ich od środowiska zewnętrznego. Cecha ta pozwala na zastosowanie tych związków jako sensorów, do przechowywania reaktywnych cząsteczek, a nawet w charakterze nanoreaktorów.

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy badań nad syntezą nowych chiralnych kawitandów i kapsuł molekularnych. Jako podstawowy blok budulcowy stosowałem rezorcyn[4]aren, bardzo popularny w konstrukcji kapsuł i kawitandów ze względu na sztywną strukturę i łatwość modyfikacji. Opierając się na osiągnięciach zespołu IX IChO przeprowadziłem syntezę nowych chiralnych kapsuł molekularnych drogą reakcji Mannicha. Otrzymałem zarówno kapsuły homochiralne, jak i hybrydowe kapsuły heterochiralne (z czego te ostatnie w procesach częściowo odwracalnych). Dokonałem szczegółowej analizy przebiegu reakcji i wyjaśniłem przyczyny powstawania konkretnych produktów. Trudności jakie napotkałem w trakcie wyznaczania struktur kapsuł w fazie stałej spowodowały, że podjąłem próby wykorzystania metod krystalografii białek, a w szczególności algorytmów Molecular Replacement (MR). Zastosowanie programu PHASER pozwoliło mi na rozwiązanie struktury jednej z kapsuł, która nie mogła być rozwiązana tradycyjnymi metodami. Następnie sprawdziłem możliwości tego programu pod kątem rozmiarów modelu potrzebnego do rozwiązania struktury.

Mając na celu wykorzystanie reakcji odwracalnych w tworzeniu kapsuł przeprowadziłem syntezę nieznanego dotąd bloku budulcowego – tetraformylrezorcyn[4]arenu. Następnie w reakcjach pomiędzy nim a aminami pierwszorzędowymi otrzymałem serię inherentnie chiralnych kawitandów zdolnych do efektywnego samosortowania. Stwierdziłem indukcję asymetryczną chiralności inherentnej w przypadku stosowania chiralnych amin. Tetraformylrezorcyn[4]aren posłużył jako podstawa nowych chiralnych kapsuł molekularnych otrzymanych w naszym zespole, dla trzech spośród których wyznaczyłem struktury w fazie stałej za pomocą metodologii MR.

W reakcji pomiędzy tetraformylrezorcyn[4]arenem a hydrazdami aminokwasów i dwupeptydów otrzymałem cztery nowe kapsuły molekularne. Stwierdziłem, że powstają one w procesach dynamicznych i udowodniłem, że są zdolne do chiralnego samosortowania. Przeprowadziłem kompleksowanie fulerenów w kapsułach metodami chemicznymi oraz mechanochemicznymi. Wyznaczyłem struktury dwóch kapsuł, oraz kompleksów fulerenów C₆₀ i C₇₀ metodami krystalograficznymi z wykorzystaniem pomiarów synchrotronowych oraz technik Molecular Replacement.