

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Wpływ struktury pochodnych kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego udekorowanych aminokwasami na tworzenie agregatów supramolekularnych

Filip Perlitius

Niniejsza rozprawa zatytułowana „*Wpływ struktury pochodnych kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego udekorowanych aminokwasami na tworzenie agregatów supramolekularnych*” opisuje syntezę i charakterystykę serii nowych pochodnych kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego sfunkcjonalizowanych aminokwasami. W przedstawionej pracy przeanalizowano jak zmiany strukturalne w obrębie różnych pozycji tych cząstek takich jak grupa estrowa, łańcuch boczny aminokwasu, chiralność czy podstawienie w pozycji α wpływa na typ i właściwości otrzymanych struktur supramolekularnych. Rozprawa została podzielona na cztery rozdziały, opisujące podstawy teoretyczne badań oraz uzyskane wyniki.

Rozdział I, będący wprowadzeniem, zawiera przegląd najważniejszych aspektów dotyczących realizowanej tematyki badań. Rozpoczynając od struktury i roli aminokwasów, jako elementów budulcowych w chemii supramolekularnej przez charakterystykę pochodnych 1,3,5-benzenotrikarboksamidu (BTA) ze szczególnym uwzględnieniem pochodnych udekorowanych aminokwasami. W tej części przeanalizowana zostanie odpowiednia literatura w zakresie wpływu struktury na samoasocjacje układów tripodalnych bazujących na BTA. Pozostała część rozdziału zawiera krótkie wprowadzenie do tematyki kapsuł tworzonych za pomocą wiązań wodorowych i roli pochodnych BTA w tego typu strukturach kończąc na przedstawieniu luki badawczej i uzasadnieniu celu pracy.

Rozdział II opisuje projektowanie i syntezę czterech tripodalnych (o symetrii C_3) pochodnych bazujących na rdzeniu 1,3,5-benzenotrikarboksamidu udekorowanych estrami aminokwasów w celu wykazania wpływu zawady sterycznej łańcuchów bocznych aminokwasów oraz grup estrowych na agregacje pochodnych BTA w cieple stałym oraz w roztworze. Docelowe związki sfunkcjonalizowano estrami glicyny lub L-waliny ($-OMe$, $-OiPr$). Scharakteryzowano dwa typy struktur: dimeryczną kapsułę stabilizowaną poprzez wiązania wodorowe $-NH\cdots O=C(\text{ester})$ oraz kolumnowy układ supramolekularny bazujący na wiązaniach $-NH\cdots O=C(\text{amid})$. Badania w cieple stałym wykazały, że zawada steryczna grupy estrowej na C-końcu znacząco wpływa na sposób agregacji. Wprowadzenie bardziej sterycznie rozbudowanych podstawników uniemożliwia tworzenie struktur kolumnowych, co sprzyja tworzeniu prostych układów dimerycznych. W roztworze chloroformowym efekt ten nie jest obserwowany; dominującym czynnikiem decydującym o charakterze agregatów jest natomiast rodzaj ugrupowania w pozycji α aminokwasu. Uzyskane wyniki podkreślają kluczową rolę efektów sterycznych w obu pozycjach: przy atomie węgla α oraz w obrębie grupy estrowej.

Rozdział III koncentruje się na formowaniu oktamerycznych kapsuł stabilizowanych wiązaniami wodorowymi bazujących na rdzeniu 1,3,5-benzenotrikarboksamidu (BTA), sfunkcjonalizowanym aminokwasami posiadającymi odblokowane C-końce. Badania ukierunkowano na ocenę wpływu czynników strukturalnych (łańcuchy boczne aminokwasów) na przebieg procesu samoasocjacji oraz wpływu ich struktury na zdolność do enkapsulacji cząsteczek fulerenów C_{70} i C_{60} . Zastosowanie komplementarnych metod analitycznych, takich jak NMR, FT-IR oraz UV-Vis, umożliwiło systematyczne porównanie zachowania serii strukturalnie pokrewnych pochodnych BTA. Dodatkowo przedstawiona została próba wykorzystania otrzymanej struktury, jako supramolekularnego katalizatora do modelowych reakcji. Uzyskane wyniki wskazują, że typ podstawników aminokwasowych wpływa na zdolności enkapsulacyjne, ale nie ma wpływu na typ tworzonej struktury.

W rozdziale IV zbadano wpływ czynników strukturalnych na tworzone struktury supramolekularne oraz ich właściwości fizykochemiczne. Zsyntezowano 11 związków, należących do różnych klas (uwzględniając budowę wykorzystanego aminokwasu), co umożliwiło przeprowadzenie kompleksowych analiz fizykochemicznych otrzymanych struktur. Trzy czynniki wskazane podczas projektowania pochodnych tj. chiralność, łańcuch boczny aminokwasu i atom wodoru w pozycji α , mają wpływ na formowanie agregatów zarówno w cieple stałym, jak i w roztworze. Okazało się, że achiralne związki są całkowicie nierozpuszczalne w niepolarnych rozpuszczalnikach, co uniemożliwiło ich charakterystykę w roztworze. Pochodne chiralne zawierające atom wodoru w pozycji α cechują się dobrą rozpuszczalnością i generują oktameryczne kapsuły na drodze tworzenia wiązań wodorowych. Ostatnią opisaną klasą związków są pochodne chiralne, w których atom wodoru w pozycji α został zastąpiony grupą metylową. W tym przypadku również zaobserwowano spadek rozpuszczalności, podobnie jak w przypadku pochodnych achiralnych, jednak problem ten udało się rozwiązać przez wprowadzenie długich łańcuchów alifatycznych do struktury docelowego komponentu. Okazało się, że pochodna ta również tworzy oktameryczną kapsułę wiązań wodorowych, jednak zdecydowanie mniej stabilną w porównaniu do pozostałych chiralnych komponentów. Dodatkowo wykazano wpływ chiralności oraz modyfikacji w pozycji α na zdolność do samorozpoznania struktur oraz zmianę ich właściwości, jako cząsteczek gospodarza.

Praca oprócz odnośników literaturowych zawiera obszerną część zawierającą szczegóły eksperymentalne, procedury syntez oraz dane uzupełniające i widma.