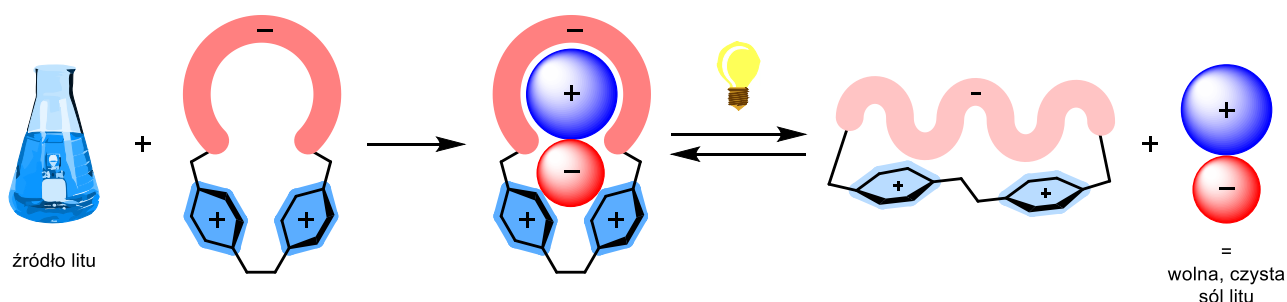


2-w-1: Oktafluoroazobenzeny jako fotoprzełączniki ON/OFF i domeny wiążące anion w makrocyclicznych receptorach halogenków litu

Obecnie najpopularniejszym rodzajem akumulatora używanego w elektronice, motoryzacji, magazynowaniu energii i innych obszarach przemysłu, wymagających nadających się do wielokrotnego ładowania baterii, jest akumulator litowo-jonowy. Opracowanie baterii litowo-jonowych zostało uhonorowane Nagrodą Nobla, przyznaną Johnowi B. Goodenoughowi, M. Stanleyowi Whittinghamowi i Akirze Yoshino w 2019 roku. Sole litu są, z oczywistych przyczyn, niezbędne do produkcji wszystkich rodzajów baterii litowo-jonowych. Sprawia to, że wydobycie i recykling litu ma kluczowe znaczenie dla przejścia z gospodarki opartej na paliwach kopalnych do zielonej gospodarki opartej na elektryczności. Ze względu na niewielką abundancję litu na Ziemi, niskie stężenie soli litu w jego naturalnych źródłach oraz wysokie podobieństwo chemiczne do zwykle współistniejących soli sodu, wydobycie litu stanowi poważne technologiczne wyzwanie. Obecnie, wydobycie litu odbywa się poprzez energochłonne i szkodliwe dla środowiska procesy.

Z tego powodu, istnieje potrzeba opracowania nowych, bardziej ekologicznych technik ekstrakcji litu. Optymalnie, aby wyekstrahować sole litu, które zawsze składają się z kationu litu i anionu, często chlorku, należy użyć receptora zdolnego do silnego wiązania zarówno kationu, jak i anionu. Takie związki nazywane są receptorami par jonowych. Sól litu związana przez receptor jest jednak bezużyteczna – musi zostać uwolniona przed dalszymi przekształceniami. Nie stanowi to problemu, gdy receptor nie wiąże soli zbyt silnie, z drugiej jednak strony – receptor taki nie wyekstrahuje soli litu z typowych naturalnych źródeł. Możliwym rozwiązaniem tego paradoksu jest opracowanie tak zwanego fotoprzełączalnego receptora pary jonowej. Jest to receptor, którego powinowactwo do par jonowych można modulować poprzez naświetlanie światłem UV lub, najlepiej, światłem widzialnym o odpowiednim kolorze. Częsteczki zdolne do zmiany swojej geometrii w odpowiedzi na naświetlanie nazywane są fotoprzełącznikami. Najczęściej stosowanym fotoprzełącznikiem jest układ azobenzenowy, co ciekawe - obecny również w wielu komercyjnych barwnikach. W literaturze znana jest bardzo ograniczona liczba fotoprzełączalnych receptorów par jonowych, przy czym żaden z nich nie jest zdolny do selektywnej ekstrakcji litu.

W niniejszym projekcie badawczym proponowane jest bezprecedensowe podejście do tego problemu, oparte na nowatorskiej hipotezie, według której ubogie w elektrony azobenzeny, powszechnie stosowane w nowoczesnej chemii jako fotoprzełączniki, mogą jednocześnie działać jako domeny wiążące aniony, aktywne tylko w formie V-kształtnej. Opisanemu podejściu 2 w 1 towarzyszyć będzie zastosowanie domeny silnie i selektywnie wiążącej lit, zdolnej do przyjmowania konformacji aktywnej lub nieaktywnej w odpowiedzi na, odpowiednio, skracanie lub wydłużanie fragmentu azobenzenowego podczas fotoprzełączania (patrz **Rys. 1**).



Rys. 1 Schematyczne przedstawienie idei działania proponowanych receptorów par jonowych. Domeny wiążące aniony zaznaczono kolorem jasnoniebieskim, domeny wiążące kationy zaznaczono kolorem różowym, aniony zaznaczono kolorem czerwonym, kationy zaznaczono jaskrawym niebieskim.

Projekt ten, pomyślnie zrealizowany, wprowadzi do literatury ubogie w elektrony azobenzeny jako miejsca wiązania anionu w chemii supramolekularnej, istotnie rozszerzając naszą wiedzę na temat tych ważnych fotoprzełączników i dodając nowy element do zestawu narzędzi chemii supramolekularnej. Rozwinięta zostanie również metodologia syntezy związków makrocyclicznych ze szkieletem azobenzenowym. Niemniej jednak, potencjalnie najważniejszym rezultatem realizacji tego projektu będzie opracowanie fotoresponsywnych, selektywnych na lit receptorów par jonowych, charakteryzujących się innowacyjnym sposobem działania, doskonałym powinowactwem i selektywnością względem litu, a także niezwykle wysokim stosunkiem siły wiązania form ON/OFF, co otworzy drogę do bardziej ekologicznej i zrównoważonej produkcji litu w przyszłości.