

Streszczenie rozprawy doktorskiej Agnieszki Czapik pt.:

***BADANIE WPŁYWU SYSTEMATYCZNYCH MODYFIKACJI CHEMICZNYCH
CZĄSTECZEK NA ICH UPAKOWANIE W KRYSZTALE***

Powielanie jakiegoś schematu supramolekularnego w pewnej grupie struktur krystalicznych pozwala na dostrajanie ich budowy poprzez modyfikacje czynione w strukturze tworzących je cząsteczek. Stwarza to również możliwość śledzenia tolerancji tych struktur na wprowadzane zmiany w budowie cząsteczkowej. Celem mojej rozprawy doktorskiej było prześledzenie zmian w strukturze supramolekularnej kryształów dwuskładnikowych, w których główną rolę odgrywały wiązania wodorowe i oddziaływania aromatyczne. Badaniom poddałam dwie grupy kryształów dwuskładnikowych złożone z cząsteczek o stosunkowo prostej budowie chemicznej. Powtarzającym się elementem budowy badanych kryształów była aromatyczna zasada heterocykliczna, której cząsteczka zawierała pierścień pirazynowy.

Pierwszą grupę badanych kryształów tworzyły kompleksy chinoksaliny z kwasami dikarboksyłowymi. W tej serii otrzymałam szesnaście nowych kompleksów molekularnych i wyznaczyłam ich struktury metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej. Badania te pokazały, że chinoksalina tworzy z kwasami dikarboksyłowymi kompleksy, w których stosunek kwas:zasada wynosi 1:1 lub 1:2, podczas gdy w podobnych kompleksach pirazyny i fenazyny stosunek ten wynosi 1:1 lub 2:1. Kryształy o stechiometrii 1:1 zbudowane były z łańcuchów cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi $\text{COOH}\cdots\text{N}_{\text{arom}}$ natomiast elementem budowy kompleksów 1:2 były symetryczne heterotrimery utworzone przez te wiązania. Uzyskane wyniki wskazują na istotną rolę jaką w tworzeniu kryształów wieloskładnikowych, obok czynników chemicznych, może odgrywać aspekt symetrii komponentów cząsteczkowych. Badane kompleksy chinoksaliny z kwasami karboksylowymi dały możliwość badania współzawodnictwa dwóch typów syntonów zaliczanych do stosunkowo niezawodnych, $R_2^2(7)$ lub $R_2^2(8)$, na które składają się silne i słabe wiązanie wodorowe. Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują na większe prawdopodobieństwo utworzenia płaskiego syntonu $R_2^2(7)$, jednakże ze wzrostem odległości $\text{O}\cdots\text{N}$ w wiązaniu wodorowym $\text{O-H}\cdots\text{N}$ prawdopodobieństwo utworzenia płaskiego syntonu $R_2^2(8)$ znacznie wzrasta.

Drugą grupą badanych kryształów dwuskładnikowych były kompleksy tworzone przez aromatyczne zasady heterocykliczne z difenolami, aminofenolami oraz pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi. W tej serii dla 35 nowych kompleksów molekularnych wyznaczyłam ich struktury kryształów. Otrzymane przeze mnie wyniki pokazują, że zarówno zmiany w budowie zasady heterocyklicznej jak i w funkcjonowanej cząsteczce aromatycznej (zamiana pierścienia benzenowego na układ naftalenowy, zmiana położenia i liczby grup OH, zamiana grup OH na NH_2) nie wpływa w większości przypadków na ogólny schemat budowy supramolekularnej kompleksu, która oparta jest na dwóch ortogonalnych podjednostkach strukturalnych. Podobieństwo dotyczy pewnego ogólnego schematu budowy oraz podobnego udziału w stabilizacji kryształu silnych wiązań wodorowych, oddziaływań warstwowych i oddziaływań C-H... π . Próba naruszenia udziału oddziaływań tych ostatnich oddziaływań w stabilizacji kryształu poprzez obniżenie gęstości elektronowej układu aromatycznego, który jest akceptorem tych oddziaływań, zakończyła się przebudową całej struktury kompleksu. Badany w rozprawie układ powinien być doskonałym modelem do dalszej ilościowych charakterystyki zależności między słabymi oddziaływaniami aromatycznymi i silnymi wiązaniami wodorowymi w kryształach.

Odrębnym elementem rozprawy było zastosowanie metod mechanochemicznych do syntezy kokryształów oraz do badania przemian zachodzących między różnymi formami krystalicznymi.