Streszczenie

Związki o charakterystycznej budowie supramolekularnej typu gość−gospodarz znajdują się w obszarze ciągłego zainteresowania świata naukowego. Swoje zainteresowanie zawdzięczają różnorodnym właściwościom fizykochemicznym i strukturalnym, które można zaprojektować oraz modyfikować. Interesującą grupą są związki koordynacyjne miedzi(I) z zasadami Schiffa zbudowanymi na podstawie 1,2,4-triazolo-4-aminy. Mają one tendencję do tworzenia sieci krystalicznych z obecnością jednowymiarowych kanałów w których znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika. Na podstawie niewielkiej ilości danych w literaturze zaobserwowano, że tendencja ta jest związana z obecnością atomu halogenu znajdującego się w pozycji *para*- pierścienia fenylowego liganda, który poprzez oddziaływania kierunkowe determinuje taki układ supramolekularny. Obecność kanałów w sieci krystalicznej jest atrakcyjne w kontekście wymiany cząsteczek gościa na inne molekuły co znajduje zastosowanie w heterogenicznej katalizie, selektywnym rozdziale molekularnym, jako układy magazynujące gaz czy też czujniki chemiczne.

Celem przedstawionej dysertacji była synteza oraz hodowla monokryształów związków koordynacyjnych miedzi(I) z triazolowymi zasadami Schiffa w celu zbadania wpływu dodatkowych atomów halogenu w pierścieniu fenylowym liganda na motyw strukturalny związków koordynacyjnych miedzi(I) z uwzględnieniem wpływu geometrii anionu.

W trakcie realizacji doktoratu otrzymano 28 związków koordynacyjnych miedzi(I) z halogenopochodnymi zasadami Schiffa (w wyniku postsyntetycznej modyfikacji otrzymano dodatkowo 16). W otrzymanej grupie związków znajduje się 11 jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych. Sześć z nich charakteryzuje się obecnością jednowymiarowych kanałów, w których znajdują się cząsteczki gościa. Wstępne badania dowiodły, że układy te są zdolne do wymiany cząsteczek znajdujących się w kanałach. Pozostałe związki to dyskretne układy w których dwurdzeniowe kationowe jednostki przyjmują kształt litery X. Wśród tych układów wyselekcjonowano cztery, które także cechują się obecnością jednowymiarowych kanałów zajmowanych przez cząsteczki gościa. W tych przypadkach desolwatacja prowadzi do bardzo dużych zmian w samoorganizacji dwurdzeniowych jednostek, w wyniku których dochodzi do zamknięcia kanałów. Proces ten zachodzi w sposób odwracalny, a ponowne otworzenie kanałów jest możliwe poprzez umieszczenie kryształu w oparach rozpuszczalnika.

W zależności od modyfikacji opisywanych układów jakimi są atomy halogenu (ich pozycja oraz rodzaj) w pierścieniu fenylowym liganda, zmienia się ich selektywność na sorpcję cząsteczek rozpuszczalnika. Otrzymano także dwurdzeniowe związki koordynacyjne miedzi(I), w których samoorganizacja dwurdzeniowych jednostek prowadzi do ich gęstego upakowania (brak obecności kanałów). Wynika to z wielkości atomu halogenu znajdującego się w pozycji *para*- pierścienia fenylowego liganda. W pracy doktorskiej pokazano, że rozbudowa pierścienia fenylowego zasad Schiffa poprzez wprowadzenie dodatkowych atomów sprzyja formowaniu jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych. Udowodniono także, że geometria anionu ma duże znaczenie w projektowaniu tych układów. Odpowiednio dobrana zasada Schiffa oraz odpowiednio dobrany anion spowodował otrzymanie związku koordynacyjnego miedzi(I), którego parametry geometryczne umożliwiły przeprowadzenie fotochemicznej reakcji [2+2] w krysztale.