

Warszawa, 12.08.2019 r.

Mgr Patryk Rzepiński  
Pracownia Chemii Teoretycznej i Strukturalnej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Warszawski

### **Autoreferat pracy doktorskiej**

„Hydraty wybranych chiralnych i racemicznych amin alifatycznych - wpływ centrum stereogenicznego na sieć cząsteczek wody. Badania strukturalne, spektroskopowe i termiczne.”

Promotor: prof. dr hab. Michał K. Cyrański

Promotor pomocniczy: dr Łukasz Dobrzycki

Inżynieria kryształów, jako główne zadanie stawia sobie zrozumienie sposobu upakowywania cząsteczek w kryształy oraz projektowanie nowych układów krystalicznych o określonej architekturze determinującej ich właściwości. Obecność wody w strukturze kryształu ma kluczowe znaczenie dla stabilności oraz innych właściwości fizykochemicznych takich układów. Jest to szczególnie istotne, na przykład, w farmacji gdzie część aktywnych składników leków może tworzyć hydraty. Nie tylko obecność molekuł wody w kryształy lecz również jej ilość oraz możliwe oddziaływania z innymi cząsteczkami budującymi dany układ będzie miała wpływ na architekturę oraz powstawanie różnych motywów strukturalnych w hydratach. W przypadku układów zawierających niewielką ilość cząsteczek wody, na przykład w hemi-, czy monohdratach spodziewać się można izolowanych cząsteczek wody tworzących wiązania wodorowe tylko z innymi cząsteczkami ale nie ze sobą. Zatem topologię oddziaływań woda-woda można opisać jako zerowymiarową (0-D) odpowiadającą brakowi takich kontaktów. Zwiększenie zawartości wody w strukturze prowadzi do tworzenia się łańcuchów czy wstęg cząsteczek H<sub>2</sub>O oddziałujących ze sobą za pomocą wiązań wodorowych. Motywy takie mają topologię 1-D. W bogatszych w wodę strukturach mogą pojawić się warstwy (2-D) czy trójwymiarowe sieci (3-D) oddziałujących molekuł H<sub>2</sub>O. Szczególnie interesującymi układami o topologii 3-D są hydraty gdzie cząsteczka gościa nie tworząc klasycznych wiązań wodorowych uwięziona jest w klatkach zbudowanych przez cząsteczki gospodarza czyli molekuły H<sub>2</sub>O. Układami tymi są klatraty gazów (metanu czy

innych węglowodorów) zwane hydratami klatratowymi i stanowiące ogromne źródło gazu naturalnego. Możliwości pozyskania metanu z takich klatratów są na razie ograniczone ze względu na ich ograniczoną trwałość i występowanie złóż w warunkach podwyższonego ciśnienia. Znane są trzy podstawowe typy hydratów klatratowych różniące się symetrią, rodzajem oraz przestrzennym rozmieszczeniem luk. Znacznie większa różnorodność hydratów występuje wśród amin alifatycznych. Związki te, w przeciwieństwie do węglowodorów czy innych molekuł krystalizujących w postaci hydratów klatratowych jak Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, THF itp., mogą tworzyć hydraty o topologii 0-D, 1-D, 2-D czy 3-D. W przypadku układów typu 3-D hydraty niektórych amin strukturalnie są zbliżone do hydratów klatratowych jednakże pomiędzy cząsteczkami gościa (H<sub>2</sub>O) i grupą aminową molekuł gospodarza zaobserwować można tworzenie się słabych wiązań wodorowych. Przykładem takiego związku jest *tert*-butyloamina, tworząca z wodą aż siedem różnych hydratów, w tym jeden analogiczny do klatratu metanu lecz zawierający nieuporządkowaną sieć cząsteczek wody. Ze względu właśnie na spodziewaną różnorodność strukturalną hydratów amin alifatycznych ta grupa związków wykorzystana została w badaniach prezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Ogromnym wsparciem w analizie hydratów jest technika dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Metoda ta umożliwia precyzyjne określenie struktury krystalicznej oraz konfiguracji absolutnej, a tym samym charakteryzację powstających oddziaływań międzycząsteczkowych oraz występujących motywów między cząsteczkami wody. Jedną z głównych trudności w analizie hydratów jest otrzymanie odpowiedniej jakości kryształów związków, które w warunkach standardowych są cieczami a takimi układami właśnie są użyte do badań aminy. W takim przypadku dogodnie jest otrzymywać kryształy korzystając z techniki krystalizacji *in situ*. Podczas tego procesu materiał do krystalizacji umieszczany jest w cienkościennej kapilarze szklanej bezpośrednio w uchwycie zainstalowanym na goniometrze dyfraktometru monokrystalicznego, a następnie zestalany w zimnym strumieniu gazowego azotu nawiewowej przystawki niskotemperaturowej. W technice tej wykorzystywany jest laser IR, którego zadaniem jest strefowe topnienie zawartości kapilary umożliwiające przeprowadzenie powolnej krystalizacji, i w rezultacie otrzymanie monokryształu.

W rozprawie przedstawione są wyniki badań dotyczące wybranych chiralnych, racemicznych oraz achiralnych alifatycznych amin pierwszo-, drugo i trzeciorzędowych. Opierają się one na analizie strukturalnej z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach, analizie składu fazowego przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej na materiale

proszkowym oraz analizie właściwości spektroskopowych (spektroskopia Ramana) i termicznych (skaningowa kalorymetria różnicowa). Dodatkowo, w pracy przedstawione są wyniki dotyczące analizy motywów strukturalnych w hydratách krystalizujących w chiralnych grupach przestrzennych i zdeponowanych w bazie CSD. Warto zwrócić uwagę, że wszystkie znane struktury klatratów oraz większość odmian polimorficznych lodu są centrosymetryczne. Istnieją jednak trzy odmiany lodu, które w warunkach podwyższonego ciśnienia i/lub obniżonej temperatury krystalizują w grupach chiralnych. Fakt ten wskazuje, że w szczególnych warunkach istnieje możliwość otrzymania wyjątkowej pod względem symetrii sieci cząsteczek wody. Biorąc to pod uwagę otrzymane struktury hydratów analizowane są pod kątem wpływu centrum stereogenicznego chiralnych czy racemicznych molekuł amin na strukturę sieci cząsteczek wody.