

Warszawa, 09.06.2022 r.

mgr Paweł Socha
Laboratorium Zaawansowanej
Inżynierii Krystalicznej im. Jana Czochralskiego
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

Chemia strukturalna soli hybrydowych oraz hydratów pochodnych piperydyny.

Promotor: prof. dr hab. Michał K. Cyrański

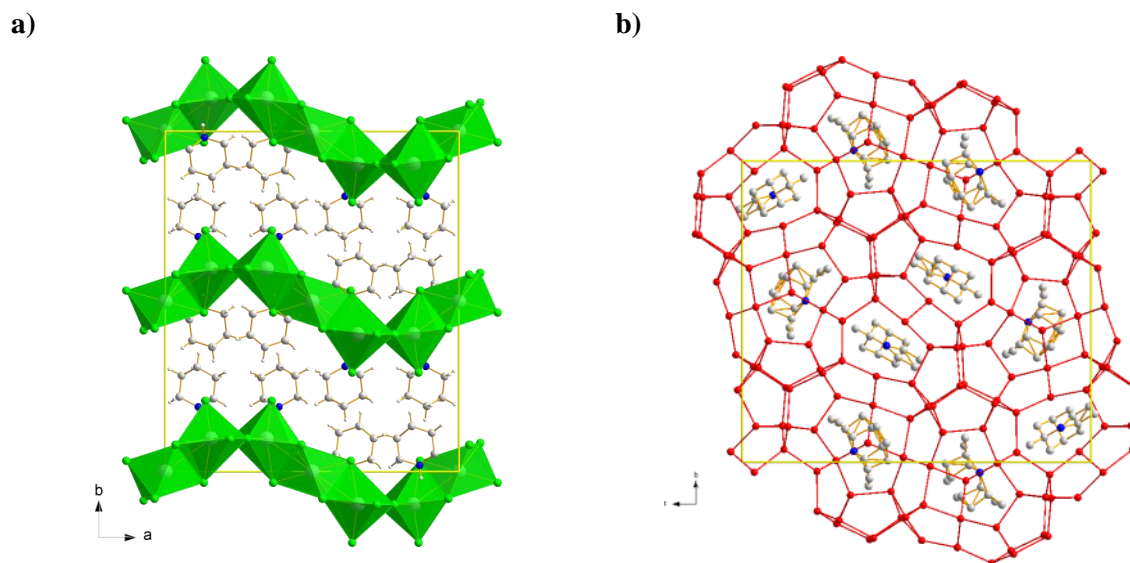
Promotor pomocniczy: dr hab. Łukasz Dobrzycki, prof. ucz.

Ważnym celem współczesnej Nauki jest poszukiwanie nowoczesnych materiałów dla zwiększenia wydajności istniejących rozwiązań technologicznych oraz zastąpienia starych technologii bardziej efektywnymi i ekologicznymi. Jedną z dziedzin, która pomaga projektować nowe materiały jest inżynieria krystaliczna. Jest to gałąź krystalografii ukierunkowana na poznanie i zrozumienie oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach dla otrzymania materiałów o ściśle zaprojektowanej architekturze. Korzystając z jej narzędzi możliwe jest projektowanie kryształów, które wykazują pożądane właściwości fizykochemiczne. Dzięki temu powstają m.in. nowoczesne leki o zwiększonej aktywności, materiały o wyjątkowych możliwościach adsorpcyjnych, czy komponenty pozwalające konwertować energię słoneczną w użyteczną dla człowieka energię elektryczną. Projektowanie nowoczesnych materiałów jest zazwyczaj zarówno kosztowne i czasochłonne. Konceptyjnie możemy porównać je do budowania złożonych konstrukcji z prostych klocków. Chcąc skonstruować mobilny model z pewnością użyjemy kół. Można jednak pójść o krok dalej, jeśli chcemy by nasz model latał powinniśmy dodać skrzydła itp. Z zasady wydaje się to niezwykle proste, lecz przeniesienie projektowania modelu na poziom cząsteczek i atomów zmienia sytuację diametralnie. Niezbędne jest uwzględnienie właściwości poszczególnych pierwiastków i molekuł, a także wielu skomplikowanych procesów zachodzących w materii, które wciąż wymagających dokładnego poznania.

Jedną z substancji które można wykorzystać jako swego rodzaju „klocek” w projektowaniu nowych materiałów jest piperydyna - heterocykliczna, sześcioczłonowa amina drugorzędowa. Obecność grupy NH pozwala na tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Pierścień piperydyny może być łatwo (przynajmniej koncepcyjnie) zmodyfikowany poprzez podstawienie innej grupy w miejsce atomu wodoru w różnych pozycjach pierścienia, co w oczywisty sposób zmienia

kształt cząsteczki. Co więcej, dodając grupy metylowe w pozycji drugiej i szóstej pierścienia utrudniamy możliwość utworzenia oddziaływań niekowalencyjnych grupie aminowej poprzez zwiększanie efektu zawady sterycznej. Warto zauważyć, iż nie jest to jedyna możliwość modyfikacji piperydyny. Inne atomy mogą zastąpić grupę metylenową w pierścieniu, czy podobnie jak grupa metylowa, mogą służyć jako podstawniki. Inny charakter elektronowy atomów/grup funkcyjnych pozwala cząsteczkom angażować się w zróżnicowane oddziaływania międzymolekularne.

Badania opisane w tej rozprawie dotyczą chemii strukturalnej soli hybrydowych i hydratów pochodnych piperydyny. Sole hybrydowe są obiektem względnie łatwym w modyfikacji i pozwalającym na projektowanie materiałów o szerokiej gamie interesujących właściwości fizykochemicznych, natomiast bardziej uwodnione hydraty amin mają strukturę zbliżoną do klatratów gazów, które z kolei mogą służyć do przechowywania gazów. Celem rozprawy było sprawdzenie wpływu podstawników w pierścieniu piperydyny na struktury krystaliczne projektowanych układów soli hybrydowych i hydratów pochodnych piperydyny. Zbadanie różnych układów amin i soli nieorganicznych, a także amin i wody, pozwoliło wnieść wkład w zakresie zrozumienia oddziaływań międzycząsteczkowych pojawiających się w tego typu kryształach.



**Rysunek 1 – a) Reprezentacja upakowania komórki elementarnej kryształu soli hybrydowej zawierającej piperydynę oraz $PbCl_2$
b) Reprezentacja upakowania hydratu 12.00 *cis*-2,6-dimetylopiperydyny (atomy wodoru zostały pominięte by zwiększyć czytelność rysunku)**

Ponieważ temperatury krzepnięcia większości badanych pochodnych piperydyn i ich hydratów są wyższe niż temperatura pokojowa, dla uzyskania odpowiednich kryształów do badań niezbędne

było wykorzystanie wspomaganej laserem IR techniki krystalizacji *in situ*. Metoda ta polega na obniżeniu temperatury próbki poniżej temperatury krzepnięcia aminy, bądź badanego układu amina-woda zamkniętego w kapilarze. Pierwszym etapem jest zatopienie badanej aminy lub roztwór aminy w cienkościennych kapilarze borokrzemowej. Tak przygotowaną próbkę montuje się bezpośrednio na goniometrze dyfraktometru i za pomocą przystawki niskotemperaturowej obniża się temperaturę układu poniżej temperatury krzepnięcia. W wyniku krystalizacji otrzymuje się bardzo drobny proszek, który nie nadaje się do pomiarów monokrystalicznych. W kolejnym etapie, zawartość kapilary jest podgrzewana strefowo wykorzystując laser IR, co powoduje roztopienie polikrystalicznej fazy. Przemieszczając strefę topnienia z odpowiednią prędkością można doprowadzić do optymalnych warunków krystalizacji, aby uzyskać dobrej jakości kryształy do analizy rentgenostrukturalnej z użyciem metody dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Kryształy soli hybrydowych były krystalizowane klasyczną metodą powolnego odparowania rozpuszczalnika.

W ramach pracy zostały określone struktury krystaliczne większości wybranych amin oraz ich hydratów o różnym stopniu złożoności, wynikającej ze zróżnicowanej stechiometrii amina:woda. Dodatkowo zostały przeanalizowane możliwości tworzenia struktur polimorficznych tychże układów. Rozszerzeniem tych badań było również przebadanie dziewięciu wybranych amin oraz niepodstawionej piperydyny pod kątem możliwości tworzenia układów hybrydowych z solami $PbCl_2$, $PbBr_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ i $HgCl_2$. Architektura kilku otrzymanych soli hybrydowych, wskazuje na możliwy ich potencjał aplikacyjny. Łącznie uzyskano sześćdziesiąt cztery struktury krystaliczne kryształów (dwanaście struktur krystalicznych amin, piętnaście hydratów amin i trzydzieści siedem organiczno-nieorganicznych soli hybrydowych).

Analiza strukturalna została wykonana z wykorzystaniem metody dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Dodatkowo dla szeregu układów badania wzbogacono o analizę danych spektroskopowych (z użyciem spektroskopii Ramana), skaningową kalorymetrię różnicową, oraz pomiary luminescencji. Część wyników uzupełniona została również obliczeniami teoretycznymi (uwzględniając również obliczenia periodyczne), w celu pełniejszej charakterystyki natury oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w otrzymanych kryształach.

Uzyskane korelacje strukturalne pomiędzy strukturą piperydyny w zależności od ilości, rodzaju podstawników również obecności innych heteroatomów w pierścieniu, a możliwością tworzenia soli hybrydowych lub hydratów stanowią ważne źródło informacji dla projektowania tego typu układów w przyszłości.