

Łódź, 03.07.2018

Mgr inż. Anna Pietrzak.

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Łódzka

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech Wolf,

Promotor pomocniczy: dr inż. Jakub Wojciechowski

## STRESZCZENIE PRACY DOKTORSKIEJ

### *„Organizacja układów supramolekularnych w kryształach fosforylowanych związków azaheterocyklicznych”*

Związki fosforoorganiczne są niezwykle ważne z punktu widzenia chemii medycznej, przemysłu chemicznego oraz agrochemicznego. W przeciwieństwie do fosforanów zawierających podatny na działanie enzymów fragment P-O-C, wiązanie P-C jest chemicznie i biochemicznie stabilne. Wiązanie fosforylowe ma silnie dipolowy charakter z ładunkiem dodatnim zlokalizowanym na atomie fosforu. Dlatego, grupa fosforylowa jest dłuższym i bardziej polarnym odpowiednikiem strukturalnym grupy karbonylowej. Właściwości zarówno strukturalne jak i chemiczne fosfonianów czynią z nich alternatywne, w odniesieniu do kwasów karboksylowych, bloki budulcowe w strategiach inżynierii krystalicznej, szczególnie tych opartych pojęciu supramolekularnego syntonu. Strategia syntonowa, szczególnie popularna w odniesieniu do kryształów związków organicznych, skupia się na opisie przestrzennej organizacji oddziaływań międzycząsteczkowych, a podobieństwo struktur rozpatruje się w kategoriach topologii sieci tworzonych przez oddziaływania międzycząsteczkowe. Układy supramolekularne mogą być również definiowane za pomocą molekularnych bloków budulcowych, tzw. tektonów, których sztywność i kształt nadaje kierunek propagacji cząsteczek w kryształach. Podejście to jest znacznie mniej popularne szczególnie w odniesieniu do kryształów organicznych, a zastosowanie znajduje głównie w przypadku struktur porowatych.

Głównym celem pracy jest identyfikacja oraz scharakteryzowanie motywów supramolekularnych tworzonych przez serię organicznych policyklicznych fosfonianów.

W tym celu wykryzalizowałam i wyznaczyłam za pomocą analizy rentgenowskiej struktury dziesięciu monokryształów. Pomiary prowadziłam w niskiej temperaturze (100 K). Układy supramolekularne tworzone przez badane związki scharakteryzowałam za pomocą metod stosowanych w inżynierii krystalicznej. Energie oddziaływań międzycząsteczkowych obliczyłam za pomocą metod kwantowo-chemicznych wykorzystujących teorię funkcjonału gęstości elektronowej (DFT). Są one zaimplementowane w pakietach *Gaussian09*, *CLP-PIXEL* oraz *CrystalExplorer17*. Ponadto, dla wszystkich układów przeprowadziłam analizę kontaktów z powierzchnią Hirshfelda za pomocą wykresów tzw. odcisku palca (*ang. fingerprint plots*). W celu zidentyfikowania fragmentów cząsteczek skłonnych do oddziaływań elektrostatycznych, na wygenerowanych powierzchniach Hirshfelda rzutowany został potencjał elektrostatyczny (MEP). Przeprowadzona analiza wykazała, że badane struktury tworzą supramolekularne układy zgodnie z strategiami syntonową oraz tektonową.

Sześć układów przyjmuje topologię drabinkową, którą scharakteryzowałam za pomocą parametrów geometrycznych wskazujących na różnice w ich geometrii. Analiza strukturalna oraz wyniki obliczeń dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych wykazały, że pomimo tej samej topologii upakowania cząsteczek w kryształach, nie można wskazać wspólnego syntonu odpowiedzialnego za upakowanie drabinkowe. Zaobserwowano przy tym podobieństwo geometryczne cząsteczek. Potwierdza to hipotezę, że upakowanie drabinkowe w badanej serii jest w znacznej mierze uwarunkowane kształtem cząsteczek a oddziaływania van der Waalsa i efekty elektrostatyczne stabilizują geometrię utworzonych klastrów.

Kolejne trzy związki krystalizują w postaci hydratów tworząc pseudocentrosymetryczny synton  $P=O\cdots H-O-H\cdots O=P$ , nie odnotowany do tej pory w literaturze. We wszystkich tych układach zaobserwowałam nieporządek cząsteczek wody zlokalizowany w czterech położeniach w pobliżu pozycji szczególnej (środka symetrii). Cząsteczki wody są zamknięte w kieszeniach tworzonych przez grupy etoksyłowe i fosforylową i związane za pomocą wiązań wodorowych. Kieszenie te łączą się, tworząc tunele o periodycznie zmieniającej się średnicy. Przeprowadzone badania sugerują, że cząsteczki wody są wbudowywane w struktury kryształów podczas procesu krystalizacji, natomiast ich późniejszy transport jest ograniczony przez wąskie światło kanału. Analizy termiczne TG/DTG oraz DSC wskazały, że stabilność termiczna badanych kryształów jest ściśle związana z gęstością upakowania kryształów, a nie udziałem cząsteczek wody w strukturach. Topologia oddziaływań międzycząsteczkowych jest identyczna dla trzech badanych kryształów.

Jedna z analizowanych struktur tworzy motyw supramolekularny złożony z dwóch nieskończonych stosów, składających się z symetrycznie niezależnych cząsteczek. Każdy z łańcuchów tworzony jest przez inny system wiązań wodorowych, jednak w obu z nich w ich tworzenie zaangażowana jest grupa fosforylowa jako akceptor oraz aminowa jako donor wiązania wodorowego.

Dodatkowo dla wszystkich związków obliczyłam lokalne i globalne współczynniki aromatyczności w oparciu o metody opierające się na parametrah geometrycznych, tj. HOMA (ang. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) oraz HOMHED (ang. Harmonic Oscillator Model for Heterocycles with  $\pi$  electrons and for n-electron Delocalization).

Przeprowadzona charakterystyka strukturalna serii azaheterocyklicznych fosfonianów wykazała, że mogą być one blokami budulcowymi stosowanymi inżynierii krystalicznej, stanowiąc alternatywę dla kwasów karboksylowych. Ponadto została dowiedziona użyteczność strategii tektonowej w odniesieniu do kryształów molekularnych, w których strategia syntonowa nie znajduje zastosowania. Takie podejście może być szczególnie użyteczne w przypadku projektowania układów organicznych, w których tworzenie silnych kierunkowych oddziaływań donorowo-akceptorowych jest ograniczone przez obecność innych podstawników.

*Anna Pięta*