

Streszczenie Rozprawy Doktorskiej

WPLYW TEMPERATURY I WYSOKIEGO CIŚNIENIA NA STRUKTURĘ SOLI HOMOLOGÓW L-ARGININY ORAZ 1H-PIRAZOLO-1-KARBOKSYAMIDYNY

Piotr Rejnhardt

Celem nadrzędnym niniejszej pracy jest zbadanie korelacji między strukturą molekularną oraz krystaliczną a właściwościami fizykochemicznymi badanych związków. Autor zdecydował się na syntezę homologów L-argininy o krótszym łańcuchu węglowym ze względu na wiele czynników. Pierwszym z nich było istotne znaczenie biologiczne L-argininy dla organizmów ssaków oraz nieznaną dotąd strukturę jej homologów, które również pełnią kluczowe role w funkcjonowaniu żywych organizmów. Kolejnym czynnikiem była chiralność homologów L-argininy. W pracy użyto do syntezy tylko jednego stereoizomeru, co dawało pewność uzyskania kryształów bez środka symetrii, dla których zaplanowano przeprowadzenie testów generacji drugiej harmonicznej światła. Trzecim czynnikiem było potencjalne zwiększenie wartości hiperpolaryzowalności cząsteczek analogów L-argininy jako skutek skrócenia łańcucha węglowego i w konsekwencji zmniejszenie dystansu pomiędzy grupami karboksylową i guanidynową posiadającymi elektrony π . Otrzymane w niniejszej pracy związki to sole kwasu (*S*)-2-amino-3-guanidynopropionowego (HAmGP) oraz (*S*)-2-amino-4-guanidynobutanowego (HAmGB). Prezentowane homologii L-argininy posiadają bardzo złożone sieci wiązań wodorowych, w głównej mierze tworzone między grupą guanidynową oraz aminową a anionem występującym w strukturach soli. Analizę architektury wiązań wodorowych przeprowadzono za pomocą wyrażeń algebraicznych, używając deskryptorów grafów elementarnych i otrzymując deskryptory schematów wiązań wodorowych – łańcuchów lub pierścieni. Dla większości struktur wykonano również pomiary widm w podczerwieni oraz Ramana, które wykazywały duże podobieństwo względem siebie. Badania dyfrakcyjne ujawniły, że dwie z omawianych soli (H_2AmGP)Cl (**5**) oraz (D_2AmGP)Cl (**6**) posiadają izosymetryczną ciśnieniową przemianę fazową w obrębie grupy przestrzennej $P2_1$. Faza II charakteryzuje się ekstremalnie rzadką własnością fizykochemiczną – ujemną dwukierunkową ściśliwością (NAC). Jest to pierwszy odnotowany przypadek występowania tej własności dla organicznego związku posiadającego tak bogatą trójwymiarową sieć wiązań wodorowych. Warto wspomnieć, że deuterowany analog (**6**) posiada większą wartość współczynnika ujemnej dwukierunkowej ściśliwości, a związane jest to z występowaniem geometrycznego efektu podstawienia izotopowego (GIE). Dla obu związków (H_2AmGP)Cl (**5**) oraz (D_2AmGP)Cl (**6**) przeprowadzono testy generacji drugiej harmonicznej światła w zależności od ciśnienia hydrostatycznego. Dla fazy prototypowej zaobserwowano spadek odpowiedzi nieliniowej do ciśnienia ok. 0,86 GPa oraz wzrost intensywności generowanego światła podczas dalszego ściskania próbki. Efekt ten jest prawdopodobnie związany ze zmniejszaniem się polaryzowalności cząsteczek podczas kompresji kryształu w fazie I oraz ze zwiększaniem się polaryzowalności w fazie II ze względu na występowanie zjawiska dwukierunkowej ściśliwości. Dzięki tym własnościom, oba związki są bardzo dobrymi

kandydatami jako wskaźniki ciśnienia lub siłowniki ze względu na posiadanie wysokiej wartości współczynnika ujemnej dwukierunkowej ściśliwości.

Cząsteczka kwasu (*S*)-2-amino-4-guanidynobutanowego, podobnie jak dla kwasu (*S*)-2-amino-3-guanidynopropionowego może występować w dwóch formach kationowych w solach: $(\text{H}_2\text{AmGB})^+$ oraz $(\text{H}_3\text{AmGB})^{2+}$. W porównaniu do analogu propionowego, w związkach na bazie kwasu HAmGB występuje mniej złożona sieć wiązań wodorowych, aczkolwiek schematy wykazują duże podobieństwo. Główną rolę odgrywają oddziaływania między grupami guanidynową i aminową a anionami w strukturach soli. Zestawienie danych strukturalnych i generacji drugiej harmonicznej światła pokazało, że większą odpowiedź nieliniową związków można otrzymać (a) poprzez skrócenie łańcucha węglowego w serii analogów L-argininy, (b) deprotonację grupy karboksylowej i (c) dla takich konformerów kationów kwasu (*S*)-2-amino-3-guanidynopropionowego, w których odległość grupy guanidynowej od grupy karboksylowej jest najmniejsza.

Z uwagi na znaczenie grupy guanidynowej w poszukiwaniu stabilnych kryształów do optyki nieliniowej, podjęto również próby otrzymania nowych związków na bazie kationowej formy 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny, która jest popularnym substratem w reakcji amidynowania amin. W pracy określono strukturę molekularną oraz krystaliczną dla ośmiu nowych soli 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny. Przedstawiona w pracy prosta procedura syntetyczna związków z kationem HPyCA⁺ pokazuje łatwość z jaką można dokonać doboru w syntezie organicznej innej soli niż komercyjnie dostępnego chlorku, gdy obecność jonów chlorkowych byłaby niepożądana. W analizie topologicznej sieci wiązań wodorowych w kryształach posłużono się podejściem algebraicznym i dzięki temu pokazano duże podobieństwo utworzonych schematów oddziaływań. Wszystkie omawiane w tej części związki zawierają tę samą formę tautomeryczną kationu HPyCA⁺, w którym grupa karboksyamidynowa jest sprotonowana, a atom azotu N2 pierścienia pirazolowego jest zdeprotonowany. Obliczenia teoretyczne ścieżki protonowania dla PyCA pokazały, że taka forma tautomeryczna kationu jest jedyną uprzywilejowaną. Dla azotanu 1H-pirazolo-1-karboksyamidyny odkryto odwracalną przemianę fazową, która ma charakter ciągły. Przemiana następuje w temperaturze 174 K z jednoskośnej grupy przestrzennej $P2_1/c$ do trójskośnej $P-1$. Mechanizm przemiany fazowej opiera się na subtelnym przemieszczeniu anionów azotanowych, co prowadzi do zaniku osi śrubowej 2_1 oraz płaszczyzny poślizgu typu c i trójskośnego odkształcenia struktury. Za pomocą serii pomiarów dyfrakcyjnych w warunkach wysokiego ciśnienia pokazano stabilność fazy prototypowej do ciśnienia 1,27 GPa.