

Autoreferat

Dr Łukasz Dobrzycki

*Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych
ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych*



Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Warszawa 2019

1. Imię i nazwisko

Łukasz Dobrzycki

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- | | | |
|------|---------------------------|---|
| 2009 | – doktor nauk chemicznych | „On Crystal Structures of Inorganic-Organic Hybrid Salts with Layered and Rod Architecture Type”
Promotor: prof. dr hab. Krzysztof Woźniak |
| 2001 | – magister chemii | „Struktura syntetycznych granatów glinowo – itrowych podstawianych jonami Er i Yb”
Promotor: prof. dr hab. Krzysztof Woźniak |

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- | | |
|---|-------------------|
| od III 2011 – adiunkt | Wydział Chemii UW |
| 2005–2009 – samodzielny pracownik inż.-techn. | Wydział Chemii UW |

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

„Badania strukturalne kryształów nieuporządkowanych ze szczególnym uwzględnieniem hydratów amin alifatycznych”

b) wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy:

- H1.** Dobrzycki, Ł.; Socha, P.; Ciesielski, A.; Boese, R.; Cyrański, M. K., „Formation of Crystalline Hydrates by Nonionic Chaotropes and Kosmotropes: Case of Piperidine”, *Crystal Growth & Design*, **2019**, *19*, 1005-1020
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01548 IF²⁰¹⁷: 3.972, MNiSW²⁰¹⁶: 35
- H2.** Dobrzycki, L., „Towards clathrates. 2. The frozen states of hydration of *tert*-butanol”, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **2018**, *233*, 41-49
DOI: 10.1515/zkri-2017-2074 IF²⁰¹⁷: 1.263, MNiSW²⁰¹⁶: 25
- H3.** Socha, P; Dobrzycki, L., „Crystal structure of 4,4'-bipiperidinium dichloride 0.12 hydrate, C₁₀H₂₂N₂Cl₂·0.12 H₂O”, *Zeitschrift für Kristallographie - NCS*, **2016**, *231*, 693-694
DOI: 10.1515/ncrs-2015-0234 IF²⁰¹⁶: 0.152, MNiSW²⁰¹⁶: 15

- H4.** Dobrzycki, Ł.; Pruszkowska, K.; Boese, R.; Cyrański, M. K., „Hydrates of Cyclobutylamine: Modifications of Gas Clathrate, Types sl and sH”, *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 2717-2725
DOI: **10.1021/acs.cgd.5b01846** IF²⁰¹⁶: 4.055, MNiSW²⁰¹⁶: 35
- H5.** Dobrzycki, L.; Taraszewska, P.; Boese, R.; Cyranski, M. K., „Pyrrolidine and Its Hydrates in the Solid State”, *Crystal Growth & Design*, **2015**, *15*, 4804-4812
DOI: **10.1021/acs.cgd.5b00527** IF²⁰¹⁵: 4.425, MNiSW²⁰¹⁶: 35
- H6.** Dobrzycki, Ł.; Taraszewska, P.; Boese, R.; Cyranski, M. K.; Cirkel, S. A., „Towards Clathrates: Frozen States of Hydration of *tert*-Butylamine”, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2015**, *54*, 10138-10144
DOI: **10.1002/anie.201412331** IF²⁰¹⁵: 11.709, MNiSW²⁰¹⁶: 45
- H7.** Cyrański, M. K.; Jamróz, M. H.; Rygula, A.; Dobrowolski, J. Cz.; Dobrzycki, Ł.; Baranska, M., „On two alizarin polymorphs”, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 3667-3676
DOI: **10.1039/c2ce06063a** IF²⁰¹²: 3.879, MNiSW²⁰¹⁶: 35
- H8.** Hoser, A. A.; Dobrzycki, Ł.; Gutmann, M. J.; Woźniak, K., „Charge Densities of Two Polymorphs of Hydrated 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene Hydrochloride-Similarities and Differences”, *Crystal Growth & Design*, **2010**, *10*, 5092-5104
DOI: **10.1021/cg1007445** IF²⁰¹⁰: 4.390, MNiSW²⁰¹⁶: 35

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników.

Wprowadzenie

Przedstawiony we wniosku habilitacyjnym cykl publikacji dotyczy w znakomitej części strukturalnych badań hydratów niewielkich związków organicznych będących w temperaturze pokojowej cieczami (aminy alifatyczne, tetrahydrofuran) czy na granicy temperatury topnienia – *tert*-butanol. Określenie hydrat jest jednak pojęciem bardzo szerokim. W ogólnym przypadku za hydraty możemy uważać układy zawierające w swojej strukturze wodę. Tak zdefiniowany hydrat nie musi być wcale układem mikroskopowym o strukturze krystalicznej a obecność wody może być realizowana na wieloraki sposób.

Hydraty I – woda kowalencyjnie „wbudowana” w strukturę cząsteczki

Hydraty pewnych związków organicznych możemy rozumieć jako produkty reakcji bezwodników z wodą. Na przykład kwas octowy jest hydratem bezwodnika octowego. Innym przykładem takiego hydratu może być hydrat chloralu (alternatywna nazwa to wodzian chloralu) – krystaliczne ciało stałe stosowane niegdyś jako lek nasenny. W przypadku hydratu tego typu doskonale zdajemy sobie sprawę, że woda nie jest obecna jako cząsteczka lecz w postaci fragmentów OH^{*} i H^{*}. Innymi hydratami tego typu mogą być alkohole, na przykład metanol czy etanol będące w istocie produktami reakcji wody i odpowiedniego alkeny. Z historycznego punktu widzenia za hydraty uważać można cukry czyli węglowodany (*ang.* carbohydrates) zawierające węgiel i wodę w stosunku molowym 2:1. Rzeczywiście, traktując, na przykład, glukozę silnym kwasem siarkowym możemy doprowadzić do jej nieodwracalnej dehydratacji otrzymując węgiel. Podobnie jak w przypadku hydratu chloralu cząsteczka wody w węglowodorach nie pojawia się oczywiście w postaci wolnej. Zatem tego typu hydraty to po prostu molekuly w których wzorze sumarycznym możemy wyróżnić wodę, choć woda nie występuje *explicite* w strukturze związku: glukoza = C₆H₁₂O₆ = C₆(H₂O)₆.

Hydraty II – woda związana koordynacyjnie

Kolejną grupą hydratów gdzie obecna jest woda, tym razem jednak z zachowaną już strukturą cząsteczki, są hydraty z molekułami H₂O pełniącymi rolę ligandów wokół jonu centralnego kationu metalu. W strukturach tych hydratów woda tworzy wiązania koordynacyjne z kationem wykorzystując wolne pary elektronowe wokół atomu tlenu cząsteczki H₂O. Przykładem takich układów są hydraty soli związków nieorganicznych na przykład halogenków metali przejściowych. Doskonale znane związki tego typu to hydraty chlorku kobaltu(II) zawierające różną ilość cząsteczek wody w strukturze. Sól ta może występować w postaci bezwodnej oraz jako szereg hydratów: dihydrat [1], tetrahydrat [2], heksahydrat [2]. W roztworach wodnych soli kobaltu(II) możemy natomiast spodziewać się w pełni hydratowanych jonów metalu. Ze względu na różne otoczenie wokół jonu centralnego hydraty takie, co jest oczywiste, będą różniły się właściwościami, chociażby kolorem. Bezwodny chlorek kobaltu (II) używany jest jako detektor wilgoci, obecność wody i utworzenie hydratu powoduje zmianę barwy z błękitnej na purpurową.

Interesującym przykładem są hydraty siarczanów (VI) lantanowców (III) grupy cerowej, które tworzą cały szereg różnie uwodnionych soli. Siarczan (VI) ceru (III) tworzy, na przykład, sole 2-, 4-, 5-, 7-, 8-, 9-, 12-wodne. Nie jest to może rekordowa liczba hydratów, ale wszystkie siarczany (VI) lantanowców (III) mają bardzo ciekawą wspólną cechę – ich rozpuszczalność w wodzie zmniejsza się ze wzrostem temperatury [3] na co niewątpliwie ma wpływ ujemna entalpia solwatacji. Hydraty tego typu, zawierające wodę koordynacyjną, są niezwykle istotne w budownictwie, zarówno bowiem cement jak i półwodny czy bezwodny siarczan (VI) wapnia poddane procesowi hydratacji tworzą po zastygnięciu, czyli zakończeniu procesu wiązania, wytrzymałą masę. Wytrzymałość ta, szczególnie na ściskanie, jest niezwykle duża w przypadku betonu gdzie procesowi hydratacji ulegają odpowiednie krzemiany wapnia (alit, belit itp.) [4]. Hydraty tego typu mogą ulegać odwracalnej dehydratacji. Hydraty gdzie cząsteczka wody koordynuje kationy metali tworząc jony kompleksowe są analogiczne do kompleksów zawierających cząsteczki NH_3 czy organiczne pochodne cząsteczek wody: R-OH (alkohole) czy aminy: R-NH_2 (aminy) oraz inne indywidualia jak karboksylany, czy bardziej złożone twory. W tego typu układach, jak i w hydratách chlorku kobaltu (II) długości kontaktów O...Co^{2+} są porównywalne i oscylują w granicach 2.0 Å - 2.2 Å a zatem typowych dla tych indywidualiów.

Hydraty IIa – jon hydroniowy

Ciekawym przypadkiem są hydraty gdzie cząsteczka wody może koordynować proton, który czy to w roztworach wodnych czy w sieci krystalicznej nie może występować swobodnie. Taki hydrat protonu (H_3O^+) nazywany jest jonem hydroniowym. Jon ten może być dodatkowo hydratowany tworząc rozmaite struktury jak typu *Eigen* czy *Zundel* [5]. Jon typu *Zundel* czy jego bardziej hydratowane odpowiedniki mogą występować w ciele stałym [6]. Typowa odległość między atomami tlenu w jonie H_5O_2^+ mieści się w granicach 2.4 Å - 2.5 Å.

Hydraty III – woda związana za pomocą wiązań wodorowych

Zwiększenie ilości wody w strukturach hydratów soli powoduje wysycenie otoczenia koordynacyjnego jonu centralnego i pojawienie się cząsteczek wody w strukturze słabiej związanej bo tworzącej wiązania wodorowe [7]. Rzeczywiście w strukturze heksahydratu CoCl_2 część cząsteczek wody, które nie koordynują kationów utrzymywane są w sieci krystalicznej poprzez wiązania wodorowe z jednostkami $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ jednocześnie je spajając. Struktury takie zawierające cząsteczki wody, których obecność stabilizowana jest poprzez tworzenie wiązań wodorowych z molekułą hydratowaną i ewentualnie również z innymi cząsteczkami H_2O możemy traktować jako kolejną grupę układów zawierających wodę. Podczas gdy hydraty zawierające wodę „wbudowaną” kowalencyjnie czy związaną koordynacyjnie mogą występować w formie stałej, ciekłej czy gazowej z niewielkim wpływem stanu skupienia na strukturę takiego hydratu to układy gdzie cząsteczka wody tworzy wiązania wodorowe są mniej stabilne i łatwiej mogą ulegać dehydratacji. Dodatkowo w fazie ciekłej występuje dynamika oddziaływań woda-cząsteczka hydratowana. Pomimo tego, ten typ krystalicznych hydratów jest niezwykle popularny, szczególnie wśród związków organicznych. Niewątpliwie jest to związane z ogromną różnorodnością tego typu układów, których liczba niemalże z każdą chwilą zwiększa się niezwykle dynamicznie. W bazie

danych struktur związków organicznych CSD [8] kilkanaście procent wszystkich zdeponowanych układów stanowią właśnie omawianego typu hydraty. Układy te mają niezwykle ważne znaczenie, chociażby z punktu widzenia przemysłu farmaceutycznego. Nie zawsze aktywna forma leku (API) musi występować w kryształach w postaci wolnej. Może tworzyć kokryształy [9] czy hydraty z wodą, która jest związana na zasadzie słabych oddziaływań (wiązania wodorowe, van der Waalsa itp.). Tworzenie takich układów daje możliwość do opatentowania ich formy krystalicznej, różnej od oryginalnego produktu. Dodatkowo obecność cząsteczek wody w strukturze ma wpływ na właściwości fizyczne kryształu: pokrój, trwałość, rozpuszczalność itp. co w oczywisty sposób przekłada się na formulację danej substancji leczniczej [10]. Hydraty należące do omawianej grupy niekoniecznie muszą zawierać cząsteczki obojętne. Mogą to być równie dobrze kryształy zbudowane z jonów stabilizowanych przez dodatkowe wiązania wodorowe z cząsteczkami wody. Bardzo istotną rolę cząsteczki wody, choć są słabo związane, pełnią w strukturach peptydów i białek. Struktura makromolekuł czy to w roztworach wodnych, cytoplazmie czy kryształach stabilizowana jest właśnie przez cząsteczki H₂O stanowiące swoistą otoczkę hydratacyjną. W kryształach białek cząsteczki wody są niejednokrotnie ogromnie nieuporządkowane a cała struktura przypomina bardziej ciecz. Przykładem stosunkowo trwałego i jednocześnie smacznego hydratu omawianej grupy może być również galaretka, na przykład, owocowa powstała w trakcie żelowania rozpuszczonej w wodzie żelatyny czyli mieszaniny białek i peptydów. Kryształy białek ze względu na ogromny rozmiar makromolekuł i związaną z tym dużą zawartość wody oraz nieporządek strukturalny są specyficzne. W przypadku typowych związków organicznych o niewielkich rozmiarach dla większej zawartości cząsteczek H₂O mogą tworzyć się hydraty gdzie oprócz wiązań wodorowych molekuła hydratowana – woda będą występowały dobrze zdefiniowane wiązania wodorowe również między cząsteczkami H₂O. Przykładem takiego układu jest trihydrat pirydyny [11], w którym pomiędzy warstwami molekuł H₂O rozmieszczone są, również w warstwach, cząsteczki związku organicznego. Zwiększenie liczby cząsteczek wody, czyli rozcieńczenie molekuły hydratowanej prowadzi do powstania sieci cząstek H₂O połączonych wiązaniami wodorowymi w trójwymiarową sieć. Ma to miejsce na przykład w heptahydracie *tert*-butanolu [12] a jest szczególnie widoczne w 6½ hydracie *n*-propyloaminy [13] gdzie związki organiczne poprzez hydrofilowe grupy funkcyjne związane są z siecią cząsteczek wody, natomiast ich hydrofobowe fragmenty znajdują się w niszach tworzonych przez molekuły H₂O. Różnorodne możliwe do realizacji układy cząsteczek wody w hydratách związków organicznych, ich motywy zostały opisane w referencji 14, natomiast opis topologii wiązań wodorowych, także w kryształach hydratów przedstawiła M. Etter [15].

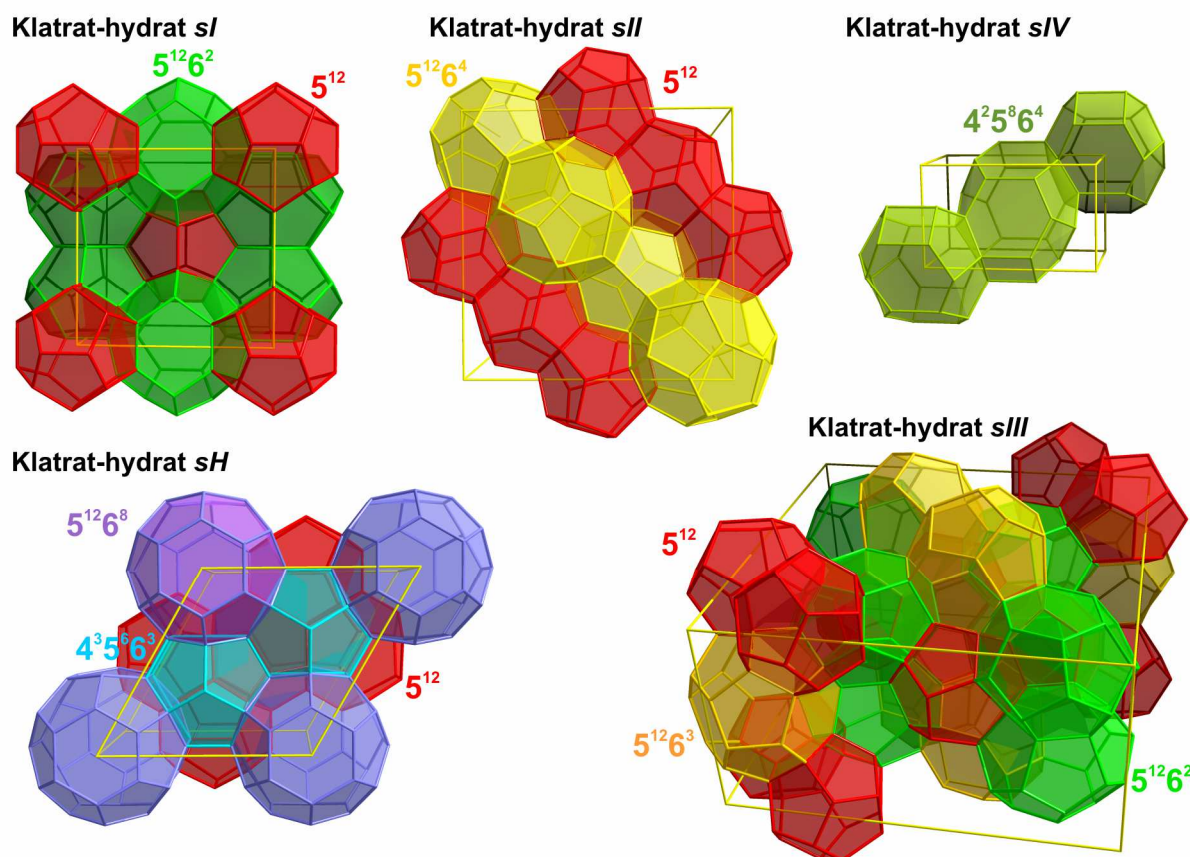
Hydraty IV – polimorfy lodu

Za czystą formę hydratu możemy uważać wodę a w fazie stałej, czyli lód, gdzie brak jest obcej, hydratowanej cząsteczki a struktura utrzymywana jest poprzez wiązania wodorowe między molekułami wody. Znanych jest około 17 polimorfów lodu których zakres trwałości zależy oczywiście od ciśnienia i temperatury. Najbardziej typową odmianą lodu występującą na powierzchni Ziemi, z którą najczęściej mamy do czynienia jest polimorf *I_h* – odmiana heksagonalna charakteryzująca się nieporządkiem atomów wodoru cząsteczek H₂O w sieci krystalicznej.

Nieporządek ten przy obniżaniu temperatury przechodzi z dynamicznego do statycznego a zatem nawet w temperaturach bliskich 0 K orientacja cząsteczek wody jest przypadkowa a struktura wykazuje pewną nadmiarową entropię [16]. Możliwe jest jednak otrzymanie uporządkowanej odmiany lodu I_h przez krystalizację bardzo rozcieńczonych, wodnych roztworów KOH [17]. Tak powstała przez domieszkowanie odmiana lodu nazywana jest polimorfem XI. Bardzo interesującymi, niedawno odkrytymi metastabilnymi polimorfami lodu są układy otrzymane przez powolne ewakuowanie molekuł gazu (neonu [18] czy wodoru [19]) ze struktur klatratów-hydratów dając odpowiednio polimorf XVI i XVII lodu. Struktury lodu występujące pod ciśnieniem atmosferycznym zawierają sumarycznie stosunkowo dużo wolnej przestrzeni a gęstości ich kryształów wynoszą poniżej $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zatem w fazie stałej cząsteczki wody są mniej efektywnie upakowane niż w ciekłej wodzie.

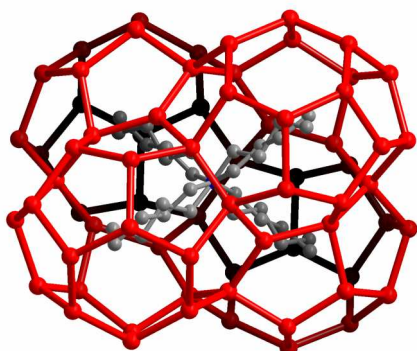
Hydraty V – klatraty-hydraty

Kolejną, niezwykle istotną grupę hydratów, którą warto wyróżnić, stanowią wspomniane przy okazji tworzenia nowych form krystalicznych lodu klatraty-hydraty. Są to układy krystaliczne gdzie cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi tworzą trójwymiarową sieć i każda z cząsteczek otoczona jest przez cztery sąsiednie molekuły H_2O tak jak ma to miejsce w polimorfach lodu. Jednakże w strukturze klatratów-hydratów występują sporych rozmiarów wolne przestrzenie mogące pomieścić hydrofobowe cząsteczki. Ponieważ wiązania wodorowe wokół molekuł wody są już wysyczone hydratowana cząsteczka nie jest stabilizowana wiązaniami wodorowymi i stanowiąc wypełnienie przestrzeni jest mocno nieuporządkowana zajmując alternatywne pozycje w luce. Klatraty-hydraty są zatem układami typu gość-gospodarz. Szczególnie ważną grupę takich hydratów stanowią klatraty metanu, czy w ogólności gazu ziemnego, naturalnie występujące w przyrodzie i tworzące złoża w osadach szelfu kontynentalnego (na przykład w Zatoce Meksykańskiej) czy towarzyszące złożom węglowodorów (na przykład na Syberii). Uważa się, że zawartość metanu w takich klatratach-hydratach może przewyższać klasyczne jego zasoby towarzyszące złożom ropy naftowej [20]. Znanych jest kilka typów klatratów różniących się symetrią, rozmiarem komórki elementarnej oraz liczbą i rodzajem luk w sieci krystalicznej [21,22]. Najpopularniejsze są klatraty-hydraty typu *sl*, *sII* czy *sH* [20,23], można też wyróżnić dość egzotyczny klatrat *sIII* bromu [24] czy *sIV* argonu [23] stabilny pod wysokim ciśnieniem. Struktury tych klatratów przedstawione są na **Rysunku 1**. Klatki w klatratach-hydratach będące w istocie wielościanami o atomach tlenu w narożach opisuje się podając rodzaj i liczbę wieloboków stanowiących jego ściany. Zapis 5^{12} oznacza, że klatka zbudowana jest z dwunastu pięciokątów. W idealnym przypadku taka klatka ma kształt dwunastościanu foremego. W klatratach-hydratach cząsteczki metanu będą zajmować mniejsze klatki, natomiast wyższe analogi lokować się będą w większych lukach. Może się też zdarzyć, że większe klatki będą zajmowane przez kilka cząsteczek metanu. Omawiane tu klatraty metanu nie są stabilne pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze pokojowej rozpadają się na metan i wodę. Do ich stabilizacji wymagane jest podwyższone ciśnienie. Z tego też względu hydraty metanu mogą stanowić poważny problem w przemyśle naftowym. Wystarczy, że do gazociągu tłoczącego pod zwiększonym ciśnieniem gaz ziemny dostanie się wilgoć a dojdzie do krystalizacji klatratów-hydratów, które mogą doprowadzić



Rys. 1. Struktury klatratów-hydratów z opisanymi typami luk.

do zablokowania przepływu. Dużo środków poświęca się zatem na badania nad inhibicją krystalizacji tego typu układów. Nie tylko węglowodory mogą krystalizować w formie klatratów-hydratów. Istnieją również struktury zawierające cząsteczki Cl_2 , wspomniany wcześniej układ z Br_2 , czy CO_2 itp. Za pierwsze udokumentowane otrzymanie takiego hydratu uważa się eksperymenty Sir Humphry'ego Davy'ego, podczas których uzyskał on klatrat chloru [26,27], badania nad hydratami CO_2 prowadził natomiast Zygmunt Wróblewski [28]. Klatraty-hydraty to układy typu gość-gospodarz gdzie, idealistycznie ujmując, nie powinny występować nawet słabe wiązania wodorowe między cząsteczką hydratowaną a molekułami H_2O . Bogate w wodę hydraty szczególnie amin alifatycznych, gdzie grupa aminowa tworzy silne wiązania wodorowe z wodą – czego przykładem jest struktura $6\frac{1}{2}$ hydratu n-propyloaminy [13] wymieniona w grupie III hydratów nazywane są semiklatratami-hydratami [29]. Choć zatem nazwa sugeruje że takie hydraty są podobne do klatratów nie są to jednak czyste struktury inkluzyjne typu gość-gospodarz. Semiklatratami nazywane są również hydraty zawierające peralkilowane amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe sole halogenków, karboksylanów, jonów OH^- czy nawet wolframianów [30-37]. Są to jednak struktury stabilizowane dodatkowymi oddziaływaniami jonowymi i w przeciwieństwie do klasycznych klatratów-hydratów gazów wykazują większą stabilność termiczną. Niejednokrotnie temperatury topnienia takich kryształów przekraczają kilkadziesiąt stopni Celsjusza. Stosunkowo niewielkie aniony F^- , OH^- , Cl^- , Br^- , wbudowują się w trójwymiarową sieć cząsteczek wody i w przypadku mniejszych indywiduów sieć taka wykazuje nieporządek substytucyjny. Większe aniony, jak karboksylany, oddziałują z cząsteczkami wody tworząc wiązania wodorowe z fragmentem COO^- . Hydrofobowe kationy organiczne zajmują sporych rozmiarów przestrzenie przypominające



Rys. 2. Klatka w strukturze fluorku tetrabutylamoniowego [38] zajmowana przez kation.

połączone klatki obserwowane w klatratach-hydratach co widoczne jest na **Rysunku 2** na przykładzie struktury fluorku tetrabutylamoniowego [38]. W strukturach hydratów **grupy III, IV** czy **V** typowa długość kontaktu O...O pod ciśnieniem atmosferycznym to ok. 2.7 Å. W przypadku struktur nieuporządkowanych czy zawierających w sieci cząsteczek wody obce jony odległość ta będzie oczywiście inna, nawet znacząco inna.

W przypadku niejonowych semiklatratów, układy te obserwowane są wśród bogatych w wodę hydratów amin alifatycznych, jak chociażby n-propyloamina [13], dietyloamina [39], itp. Jedynym wyjątkiem jest **9¾** hydrat *tert*-butyloaminy [40,41] gdzie cząsteczki wody tworzą niespotykaną w klatratach-hydratach trójwymiarową sieć a cząsteczka aminy zajmuje luki typu $4^35^96^27^3$ podczas gdy **7¼** hydrat tego związku [42] nie jest już klatratem. Z kolei wieloskładnikowy hydrat zawierający *tert*-butyloaminę H_2S i Xe tworzy układ podobny do klatratu-hydratu typu *sII* lecz cała sieć cząsteczek wody (nie tylko atomy wodoru lecz również tlenu) jest nieuporządkowana a w strukturze występują słabe oddziaływania wodorowe amina-woda [43]. Nie jest to zatem klasyczny układ gość-gospodarz. Powstaje zatem pytanie jakiego typu hydraty może tworzyć ta oraz inne, podobne do niej kształtem, rozmiarem, charakterem cząsteczki.

Hydraty VI – woda w/na strukturze związana bardzo słabo

Dla porządku i dopełnienia ogólnego opisu hydratów warto rozważyć układy gdzie woda jest bardzo słabo związana i nie pełni strukturalnie istotnej roli. Możemy wyobrazić sobie wodę zaadsorbowaną na powierzchni - jej ilość będzie zależała od wilgotności otoczenia. Na takim poziomie ogólności za hydrat możemy uważać również mokrą gąbkę, która to po wysuszeniu staje się bezwodnikiem a jej szkielet/struktura nie ulega zniszczeniu. Analogią takiej gąbki w chemii materiałowej mogą być układy typu MOF (Metal Organic Framework) [44], które posiadając porowatą strukturę są jednocześnie niezwykle trwałe i mogą tworzyć sporych rozmiarów monokryształy. W tych porach, w zależności od wilgotności powietrza może być zaadsorbowana woda występująca w strukturze kryształów MOF w sposób wysoce nieuporządkowany. Ogrzanie czy zmiana środowiska spowoduje uwolnienie słabo związanych cząsteczek wody z porowatego materiału.

Cel badań

Prezentowany we wstępie podział hydratów na grupy jest oczywiście subiektywny, pokazuje jednak bogactwo takich układów i pozwala precyzyjniej zdefiniować problem badawczy oraz lepiej przedstawić opublikowane wyniki badań stanowiących podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego.

Badania prezentowane we wniosku dotyczą przede wszystkim krystalizacji i poznania dokładnej struktury krystalicznej hydratów głównie **grupy III** i **V** wybranych związków organicznych o

niewielkich rozmiarach. Badane związki to *tert*-butyloamina, tetrahydrofuran (THF), piperidyna, *tert*-butanol, cyklobutyloamina czy piperidyna. Celem badań jest sprawdzenie czy, jakiego typu oraz ile hydratów tworzyć będą wymienione związki, czy będą to pojedyncze hydraty posiadające niezależne od rozcieńczenia jedną stabilną, ściśle określoną fazę czy może rozważane molekuly będą miały tendencję do tworzenia wielu hydratów. W szczególności czy dla *tert*-butyloaminy będą to układy typu gość-gospodarz czy jak w przypadku innych znanych hydratów amin cząsteczka organiczna będzie oddziaływać z molekułami H₂O poprzez dobrze zdefiniowane wiązania wodorowe. Czy zmiana grupy funkcyjnej w *tert*-butyloaminie z aminowej na hydroksylową wpłynie znacząco na charakter hydratów (oba związki są izoelektronowe). Czy wreszcie zmiana rzędowości grupy aminowej będzie istotna z punktu widzenia architektury molekularnej całego układu. W końcu jak będą przedstawiały się struktury krystaliczne czystych faz związków organicznych nie zaburzone obecnością molekuł wody w sieci krystalicznej.

Analizowanego typu układy, zwłaszcza jeśli zawierają dużo cząsteczek wody, mogą wykazywać nieporządek szczególnie w hydrofobowych fragmentach cząsteczek słabo oddziałujących z molekułami wody. Nieporządek taki może być szczególnie wyraźnie zaznaczony w klatratohydratach. Zastosowanie poprawnego modelu nieporządku może przynieść znaczne poprawienie jakości danych strukturalnych i obniżenie czynników rozbieżności do rozsądnego poziomu. Niski błąd udokładnienia struktury jest oczywiście pojęciem względnym. Dla krystalografa zajmującego się białkami błąd wynoszący 20% może być niewielki natomiast wskaźnik ten o dziesięciokrotnie mniejszej wartości dla trywialnej struktury chlorku sodu będzie dużą wartością.

Aby lepiej pokazać wpływ omawianego efektu na finalną strukturę przedstawione wyniki prezentowane są na tle nieuporządkowanych struktur polimorfów alizaryny oraz hydratu chlorku 4,4'-bipiperidyniowego. Zaprezentowana jest także idealnie wprost uporządkowana struktura polimorfów zawierających kationy DMANH⁺, H₅O₂⁺ równoważone przez obecność anionów chlorkowych dla których jakość uzyskanych danych pozwoliła na analizę rozkładu gęstości elektronowej w kryształach.

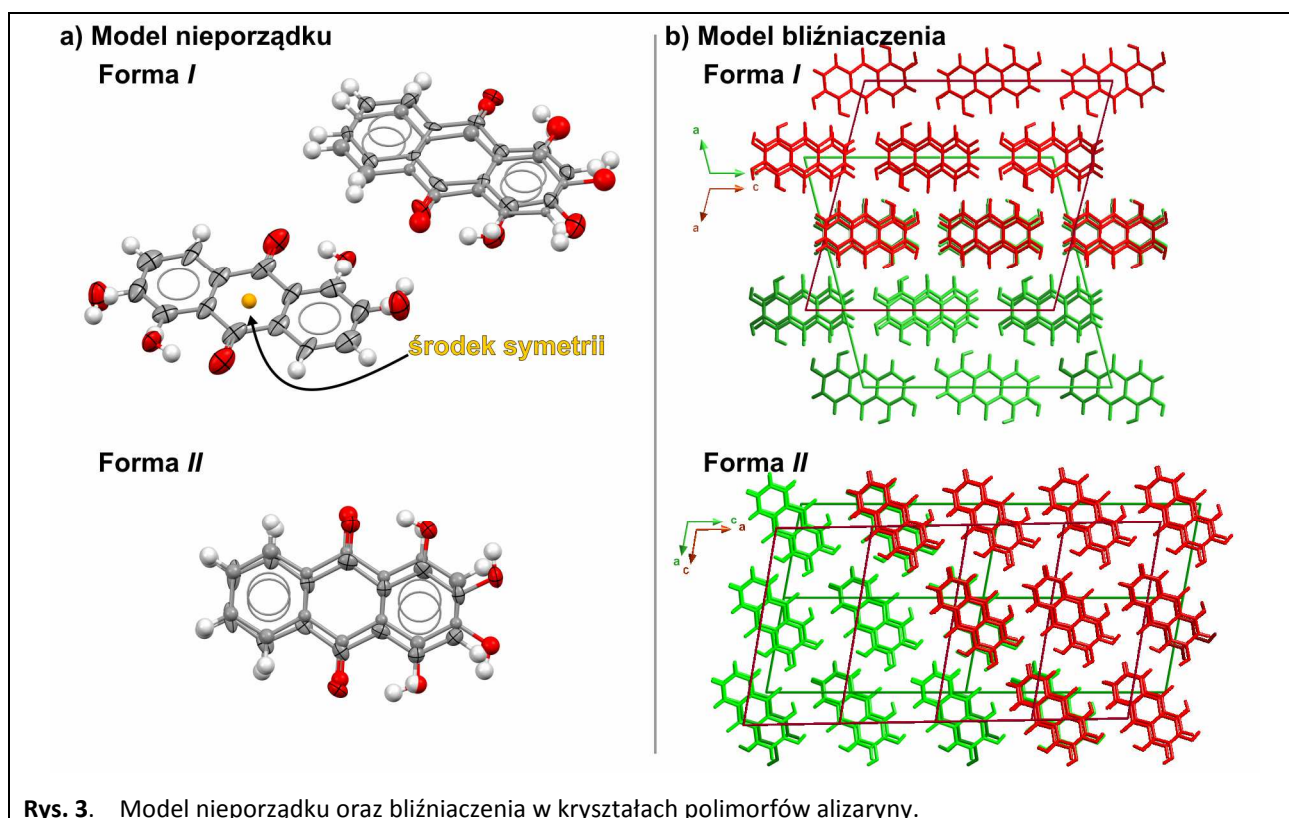
Numeracja prac wchodzących w skład osiągnięcia od **H1** do **H8** ułożona jest w sposób chronologiczny zgodnie z datą ich opublikowania. W rozdziale „**Wyniki Badań**” kolejność pojawiania się danej pracy jest konsekwencją spójnego opisu osiągnięcia i przedstawia się następująco: **H7, H3, H8, H6, H5, H2, H4** oraz **H1**.

Wyniki badań

Nieporządek cząsteczek w polimorfach alizaryny [H7]

Alizaryna jest popularnym naturalnym barwnikiem antrachinonowym znanym już w starożytności, uzyskiwanym z korzeni marzany barwierskiej (*Rubia tinctorum*). Struktura krystaliczna tego prostego związku została określona już w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku [45] i potwierdzona w roku 2005 [46]. Pewien niepokój budzić może stosunkowo wysoki błąd udokładnienia struktur i o ile dla wcześniejszej pracy ($R1=26\%$) można to zrzucić na karb mniej dokładnych technik pomiarowych to w drugim przypadku wynik taki ($R1=20\%$) może sugerować pewne kłopoty z udokładnieniem struktury. Często takie problemy obserwuje się dla układów zbliźnionych czy wielokrotnie pozrastanych, silnie nieuporządkowanych, modulowanych lub

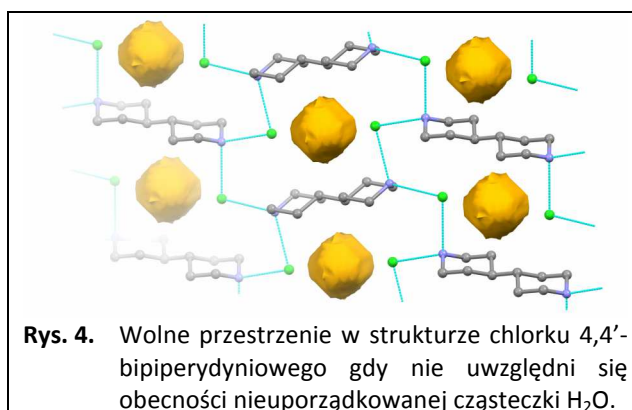
kryształów o budowie domenowej. Badania strukturalne przeprowadzone dla kryształów otrzymanych na drodze sublimacji (czyli analogiczną metodą jak te uzyskane w referencji **46**) pokazały, że ich struktura jest nieuporządkowana. Dodatkowo kryształy są zblźniane. Uwzględnienie tego efektu oraz rozwiązanie nieporządku i struktury w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_1/c$ pozwoliło na uzyskanie finalnego czynnika rozbieżności $R1$ nie przekraczającego 7%. Co ciekawe powolna krystalizacja alizaryny z nasyconego roztworu toluenu pozwoliła na otrzymanie nowego polimorfu (*II*) tego barwnika. Kryształy te również są zblźniane i zawierają w sieci krystalicznej nieuporządkowane cząsteczki organiczne. W tym wypadku finalny błąd udokładnienia struktury wynosi $R1=4.21\%$ a zatem, wraz z w pełni akceptowalnymi pozostałymi parametrami, może zadowolić nawet wybrednych krystalografów. Kryształy formy *II* należą do niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej Pa . Część symetrycznie niezależną komórki elementarnej polimorfu *I* stanowi jedna cząsteczka zajmująca pozycję ogólną ale nieuporządkowana na dwa alternatywne ułożenia o stosunku obsadzeń wynoszącym 0.611(5):0.389(5) oraz drugą, również nieuporządkowaną, cząsteczkę zlokalizowaną na centrum symetrii. Ponieważ molekula alizaryny nie posiada tego elementu symetrii otrzymany model odpowiada kryształowi z losowo w przestrzeni zorientowanymi cząsteczkami dający właśnie nieuporządkowaną statycznie strukturę. W polimorfie *II* występuje tylko jeden rodzaj cząsteczek – nieuporządkowane na dwie alternatywne pozycje molekuly ze stosunkiem obsadzeń równym 0.771(4):0.229(4) ulokowane w miejscu ogólnym. Model nieporządku dla obu polimorfów przedstawiony jest na **Rysunku 3 a)** natomiast schemat bliźniaczenia z możliwą orientacją domen widoczny jest na **Rysunku 3 b)**.



Rys. 3. Model nieporządku oraz bliźniaczenia w kryształach polimorfów alizaryny.

Nieporządek w strukturze 0.12 hydratu chlorku 4,4'-bipiperydyniowego [H3]

Innym przykładem nieuporządkowanej struktury, gdzie tym razem nieuwzględnienie nieporządku nie ma aż tak dużego wpływu na finalny wynik jest niestechiometryczny hydrat chlorku 4,4'-bipiperydyniowego. Jest to zatem przykład hydratu soli należący do **grupy III**. Cząsteczka 4,4'-bipiperydyny może być traktowana jako nasycony analog 4,4'-bipirydyny – stosunkowo popularnego bloku budulcowego wykorzystywanego w inżynierii krystalicznej [47] zarówno w formie obojętnej jak i w postaci soli [48]. Sprzyja temu radykalna zmiana charakteru fragmentów pirydynowych, które w przypadku obojętnej cząsteczki mogą być doskonałymi ligandami natomiast po sprotonowaniu stają się donorami w wiąźaniach wodorowych. Cząsteczka 4,4'-bipiperydyny w strukturach pojawia się znacznie rzadziej i przede wszystkim w formie dikationu. Alifatyczny charakter tej aminy drugorzędowej i większy rozmiar wpływa oczywiście na charakter oddziaływań w kryształach gdzie w przeciwieństwie do 4,4'-bipirydyny nie będzie ona uczestniczyła w oddziaływaniach typu π - π . Krystalizacja zakwaszonego HCl wodnego roztworu chlorku 4,4'-bipiperydyniowego dała nieznaną kryształy zawierające dikation 4,4'-bipiperydyniowy oraz aniony chlorkowe. Błąd finalnego udoładnienia tej struktury $R1$ wyniósł 3.98% zatem odpowiadający w miarę rozsądnie określonej strukturze, chociaż pewnym ostrzeżeniem może być analiza resztkowej maksymalnej i minimalnej gęstości elektronowej w kryształe wynoszącej dla otrzymanego modelu odpowiednio $0.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ oraz $-0.29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Ze względu na obecność atomu o relatywnie dużej gęstości elektronowej wartości te i nawet ich stosunek są akceptowalne. Jednak przy dokładnej analizie struktury pojawiają się pewne wątpliwości. W kryształe aniony chlorkowe poprzez wiąźania wodorowe z grupami aminowymi NH_2^+ łączą się z kationami tworząc warstwy. W warstwach tych pomiędzy kationami występują wolne przestrzenie, których objętość wynosi po ok. 18 \AA^3 . Widoczne jest to na **Rysunku 4**. Objętości wolnych przestrzeni w kryształe zostały oszacowane w programie Mercury [49]. W komórce elementarnej znajdują się cztery takie luki a w ich środku pojawiają się wspomniane wcześniej resztkowe maksima gęstości elektronowej. Widać zatem, że w tym miejscu powinna znajdować się jakaś cząsteczka o niecałkowitym obsadzeniu. Ze względu na bliskość anionów chlorkowych tą cząsteczką najprawdopodobniej jest woda o udoładnionym obsadzeniu wynoszącym 0.12(1) i taka właśnie niestechiometryczna liczba cząsteczek wody znajduje się średnio w komórce elementarnej. Uwzględnienie w modelu strukturalnym cząsteczki wody pozwoliło na uzyskanie nieco lepszego błędu $R1=0.0359$ i mniejszych reszduów gęstości elektronowej wynoszących $0.36 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ i $-0.29 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Cząsteczka wody zajmująca pozycję o symetrii $2/m$ między anionami chlorkowymi i fragmentami pierścieni alifatycznych kationu jest nieuporządkowana. Niewielka ilość oraz nieporządek cząsteczki wody wynika najprawdopodobniej z jej niekorzystnego położenia. Struktura ta może być traktowana jako swego rodzaju odwrotny klatrat gdzie to molekula H_2O zamykana jest w lukach. W przypadku aromatycznego analogu omawianego związku czyli 4,4'-bipirydyny znany jest stechiometryczny dihydrat chlorku



monokationu wykazujący nieporządek protonu przy heteroatomie [50].

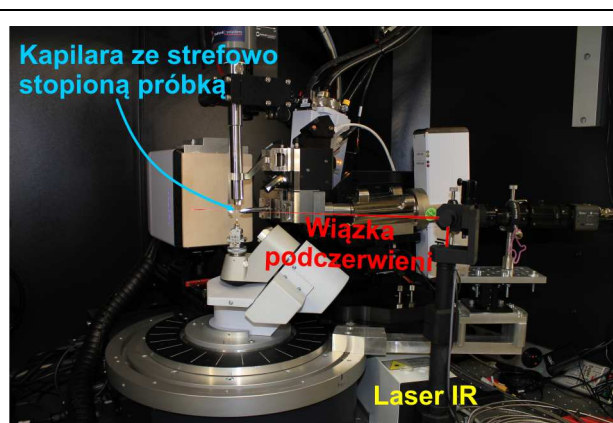
Dyfrakcja neutronów i analiza rozkładu gęstości elektronowej w polimorfach hydratów chlorowodorów 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu [H8]

Na tle przedstawionych wcześniej nieuporządkowanych struktur alizaryny czy hydratu chlorku 4,4'-bipiperidyniowego warto zaprezentować modelowe, uporządkowane kryształy dwóch polimorfów zawierających kationy 1,8-bis(dimetyloammonio)naftalenowe, aniony chlorkowe oraz jony typu Zundel - H_5O_2^+ , układy te zatem zgodnie z podaną we wstępie klasyfikacją należą do hydratów **grupy IIa**. Obojętna cząsteczka 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu określana jako DMAN nazywana jest również gąbką protonową [51-53]. Diamina ta będąca silną zasadą, niezwykle łatwo ulega protonowaniu a jon „H⁺” lokuje się pomiędzy grupami aminowymi gdzie jest stabilizowany przez pary elektronowe atomów azotu tworząc kation DMANH^+ . W trakcie krystalizacji wodnego, zakwaszonego kwasem solnym roztworu aminy powstają stosunkowo szybko ładne kryształy hydratów. Łącznie dla układu $\text{DMANH}^+\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O}$ wyróżnić można cztery fazy krystaliczne [6]. Tylko dwie spośród tych faz to struktury uporządkowane, zawierają one jony H_5O_2^+ różniące się symetrią. W polimorfie jednoskośnym (*M*) kation ten zajmuje pozycję ogólną, natomiast w polimorfie trójskośnym (*T*) występują dwa krystalograficznie nierównoważne jony o symetrii $\bar{1}$ z protonami leżącymi dokładnie pomiędzy cząsteczkami wody. Kryształy obu polimorfów nie dość, że szybko rosną i w ciągu kilku nawet minut można uzyskać osobniki nadające się do wysokorozdzielczego pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego to mogą osiągnąć nawet spore rozmiary dochodzące do kilku milimetrów. Jest to szczególnie widoczne dla kryształów polimorfu *M*. Właśnie dla tej formy krystalicznej, prócz pomiaru wysokorozdzielczego, udało się również przeprowadzić eksperyment dyfrakcji neutronów w ośrodku ISIS w Chilton (Wielka Brytania). Jedynym mankamentem badanych kryształów jest ich stosunkowo nieduża trwałość – oba polimorfy po wyjęciu z macierzystego roztworu tracąc wodę powoli się rozpadają. W trakcie eksperymentów konieczne było stosowanie odpowiedniego oleju pozwalającego na w miarę swobodny wybór kryształów i manipulowanie nimi, szczególnie w trakcie przygotowywania eksperymentu dyfrakcji neutronów. Pomiar neutronowy dający precyzyjne położenie atomów wodorów w kryształach wraz z wysokorozdzielczymi pomiarami rentgenowskimi pozwalają wyjść poza klasyczny model atomów sferycznych podczas udokładnienia struktury rutynowo stosowany w krystalografii [54] i na przejście do modelu multipolowego [55]. Zastosowanie jedynie modelu izolowanych atomów sferycznych w przypadku wysokokątowych pomiarów rentgenowskich może przynieść zaskakujące efekty. Choć klasyczne udokładnienie struktury dla polimorfu *M* i zakresu kąтового do kąta $2\theta=110^\circ$ ($d=0.43 \text{ \AA}$) daje niski finalny błąd $R1=3.21\%$ to residua gęstości elektronowej są bardzo duże i wynoszą 1.1 e\AA^{-3} i -0.58 e\AA^{-3} . Najsilniejsze maksima pojawiają się w okolicach jonów Cl^- , czyli o relatywnie największej gęstości elektronowej oraz na wiązaniach w jonie DMANH^+ . Dopiero zastosowanie modelu multipolowego pozwala na otrzymanie precyzyjnego rozkładu gęstości elektronowej w kryształach uwzględniającego transfer ładunku pomiędzy atomami i uzyskanie poprawnych wskaźników udokładnienia. Oczywiście przedstawione tu podejście ma głównie sens w przypadku kryształów pozbawionych defektów, o strukturze uporządkowanej i dającej intensywne refleksy nawet przy wysokich kątach dyfrakcji, chociaż

możliwe jest również zastosowanie modelu multipolowego dla układów fragmentarycznie nieuporządkowanych [56]. Dla standardowego pomiaru dyfrakcyjnego wymagana rozdzielczość danych wynosi ok. 0.83 \AA choć dla szczególnie nieuporządkowanych struktur czasem nawet ta wartość może być nieosiągalna.

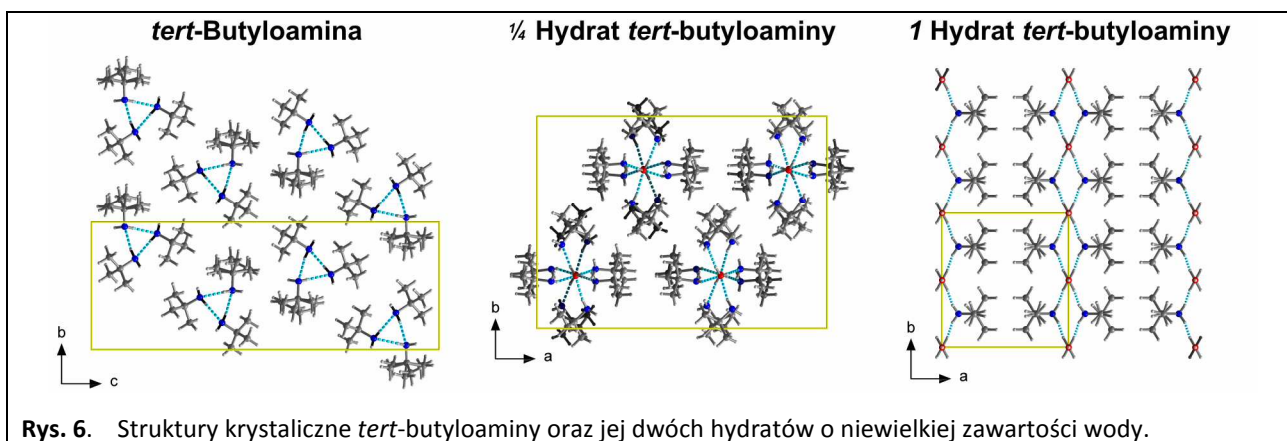
Hydraty *tert*-butyloaminy [H6] i zastosowana metodyka krystalizacji cieczy

Prezentowane we wcześniejszych podrozdziałach kryształy otrzymane były przez sublimację czy też standardową krystalizację podczas powolnego odparowania roztworu substancji będących ciałami stałymi w temperaturze pokojowej. Pozostałe badane substancje – aminy alifatyczne czy THF są nisko wrzącymi cieczami, *tert*-butanol z kolei topi się w ok. 25°C . Mieszaniny tych związków z wodą są ciekłe i przy chłodzeniu w odpowiednio niskich temperaturach ulegają zestaleniu dając substancje drobnokrystaliczne lub tworząc amorficzne fazy szkliste. Chcąc określić strukturę krystaliczną czy to czystych faz omawianych związków czy ich hydratów konieczne jest dysponowanie odpowiedniej jakości kryształami a najlepiej monokryształami. Dla układów o ograniczonej stabilności termicznej musi zostać zastosowana specjalna procedura krystalizacji wprost na goniometrze dyfraktometru - aby uniknąć kłopotliwego manipulowania nietrwałymi kryształami. Procedura taka została opracowana przez prof. Rolanda Boesego i oparta jest na metodzie topienia strefowego [57,58]. Cienkościenna kapilara szklana zawierająca badaną ciecz umieszczana jest na goniometrze dyfraktometru monokrystalicznego i chłodzona strumieniem zimnego azotu niskotemperaturowej przystawki nawiewowej. W odpowiednio niskiej temperaturze dochodzi do zestalenia cieczy. Powstałe ciało stałe jest następnie lokalnie podgrzewane zogniskowaną na kapilarze wiązką podczerwieni lasera IR zainstalowanego w komorze dyfraktometru. Dobór mocy lasera i odpowiednie sterowanie wiązką (przesuw wzdłuż kapilary) pozwala na otrzymanie dobrej jakości kryształów nadających się do pomiaru dyfrakcyjnego. Laser do krystalizacji *in situ* zainstalowany na dyfraktometrze Bruker D8 Venture widoczny jest na **Rysunku 5**. Sprzęt ten znajduje się w Wydziałowym Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. J. Czochralskiego na Wydziale Chemii UW i został zakupiony w ramach grantu aparaturowego otrzymanego z Funduszu Nauki i Technologii Polskiej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (614/FNiTP/115/2011). Jest to pierwsza tego typu instalacja na dyfraktometrze D8 Venture a przystosowania tego urządzenia do prowadzenia eksperymentów krystalizacji *in situ* dokonałem osobiście. Komplementarną metodą badań strukturalnych związków które są cieczami jest krystalografia wysokociśnieniowa [59]. Ja w mojej pracy skoncentrowałem się na eksperymentach prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym ale w obniżonej temperaturze.



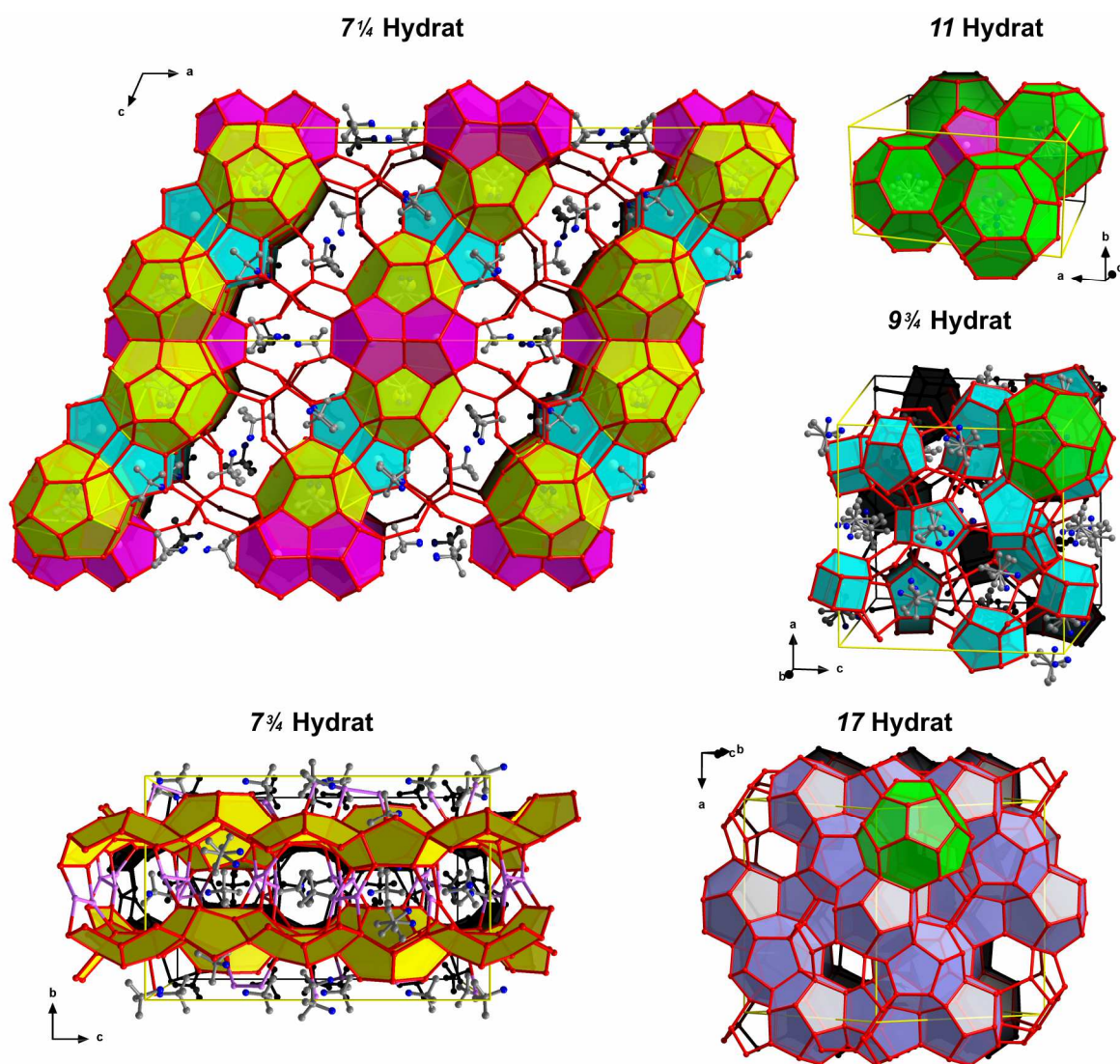
Rys. 5 Laser IR do prowadzenia krystalizacji *in situ* zainstalowany na dyfraktometrze D8 Venture w Wydziałowym Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. J. Czochralskiego na Wydziale Chemii UW.

W przypadku badań nad krystalizacją oraz strukturą *tert*-butyloaminy i jej hydratów większość eksperymentów wykonana została podczas mojego stażu podoktorskiego w grupie prof. Boesego na Uniwersytecie Duisburg-Essen w Essen. Wykorzystany do pomiarów zestaw był oczywiście inny niż ten prezentowany na **Rysunku 5**. Dla układu dwuskładnikowego amina-woda znane są dwa hydraty, choć na podstawie analizy diagramu fazowego można spodziewać się większej ich liczby [60]. Jeden to $7\frac{1}{4}$ hydrat [42], drugi to zawierający $9\frac{1}{4}$ cząsteczki wody przypadających na molekułę aminy układ uważany za klatrat-hydrat [40,41]. Błąd udokładnienia ($R1$) obu tych struktur jest jednak stosunkowo wysoki i wynosi odpowiednio 11.5% oraz 8.8%. Wyniki eksperymentów przedstawione w pracy **H6** dotyczące systematycznych badań krystalizacji w zależności od różnego stosunku molowego składników dały łącznie 7 hydratów oraz strukturę czystej aminy. Związek ten zatem jest przykładem najczęściej hydratowanej, obojętnej cząsteczki organicznej tworzącej hydraty o stechiometrycznym składzie. Czysta amina jest związkiem o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia wynoszącej nieco ponad 203 K. Komórka elementarna kryształów aminy zawiera trzy symetrycznie niezależne molekuły, jedna z cząsteczek wykazuje nieporządek fragmentu *tert*-butylowego. W sieci cząsteczki oddziałując poprzez wiązania wodorowe N-H...N układają się tworząc helisy, przy czym zawsze tylko jeden z atomów wodoru grup NH_2 zaangażowany jest w wiązanie. Helisy układają się wzdłuż kierunku [100]. Pierwszym hydratem aminy jest układ zawierający jedną cząsteczkę wody otoczoną przez cztery cząsteczki aminy. Struktura ta jest w pełni uporządkowana z dobrze zdefiniowanymi pozycjami wszystkich atomów, włączając również wodory. Cząsteczka H_2O oddziałuje z grupami aminowymi będąc jednocześnie donorem jak i akceptorem wiązań wodorowych. Między grupami aminowymi występują dodatkowe wiązania wodorowe łącząc molekuły w kolumny. Krystalizacja układu o większej zawartości wody daje monohydrat gdzie cząsteczki H_2O o nieuporządkowanych atomach wodoru spajają cząsteczki aminy w warstwy. Struktury omówionych trzech związków widoczne są na **Rysunku 6**. Kolejnym możliwym do otrzymania układem jest znany $7\frac{1}{4}$ hydrat. W jego strukturze cząsteczki wody układają się w warstwy z molekułami aminy tworzącymi silne wiązania wodorowe N...O. Warstwy są spinane przez cząsteczki H_2O ulokowane pomiędzy nimi i stabilizujące molekuły aminy. Struktura ta jest mocno skomplikowana i zawiera w części asymetrycznej osiem cząsteczek aminy oraz 58 cząsteczek wody. Atomy wodoru grup aminowych i cząsteczek wody są nieuporządkowane. W tym drugim przypadku jest on analogiczny jak w strukturze polimorfu I_h czy I_c lodu. Uwzględnienie nieporządku atomów H (zatem obiektów o



bardzo małej gęstości elektronowej) pozwoliło na uzyskanie finalnego błędu udoładnienia na poziomie 7%. Co zaskakujące, dla niewiele większej zawartości wody amina tworzy **7¾** hydrat o zupełnie innej topologii. W strukturze można wyodrębnić niewielkich rozmiarów klatki typu 4^45^4 oraz 4^35^6 za małe aby pomieścić cząsteczkę aminy. Molekuły te lokują się w kanałach czy warstwach w trójwymiarowej sieci wody. Sieć ta jest nieuporządkowana i część cząsteczek wody zajmuje alternatywne pozycje. W strukturze co prawda można wyróżnić sporych rozmiarów nieregularne i wklęsłe klatki typu $4^{15}10^66^6$ obsadzone przez aminę. W rzeczywistości klatki nie są w pełni zamknięte (wrażenie takie wynika z uśrednienia nieuporządkowanej struktury) a między cząsteczkami wody i aminy występują wiązania wodorowe. Dokładna analiza danych otrzymanych dla **9¾** hydratu *tert*-butyloaminy wykazała, że wszystkie cząsteczki wody tworzące trójwymiarową sieć są nieuporządkowane. Nieporządek ten objawia się alternatywnymi pozycjami atomów tlenu których obsadzenie wynosi maksymalnie 10%. Alternatywne pozycje atomów tlenu znajdują się w pobliżu pozycji spodziewanych dla idealnego klatratu. Nieporządek sieci cząsteczek wody świadczy o występowaniu oddziaływań gość-gospodarz w strukturze omawianego hydratu. Nie jest to zatem klatrat. Uwzględnienie tego nieporządku daje finalny błąd udoładnienia struktury na poziomie 5.2%. W strukturze tego hydratu, dla modelu uporządkowanego, można wyróżnić dwa rodzaje luk – puste 4^45^4 oraz zajmowane przez nieuporządkowaną cząsteczkę aminy klatki typu $4^35^96^27^3$. Struktura kolejnego hydratu zawierającego 11 cząsteczek wody choć również na pierwszy rzut oka wydaje się typowa dla klatratu jest w rzeczywistości nieuporządkowana. Cząsteczki aminy zajmują duże klatki typu $4^{15}10^66^6$ (analogiczne jak w **7¾** hydracie), małe luki 4^35^6 są natomiast puste. Sieć cząsteczek wody jest w tej strukturze również nieuporządkowana z alternatywnymi pozycjami atomów tlenu o obsadzeniu, w niektórych przypadkach przekraczającym 10%. Ostatnią strukturą zawierającą wodę zaobserwowaną dla *tert*-butyloaminy jest **17** hydrat. Szkielet cząsteczek wody odpowiada klatratowi typu *sII* ale molekuły H₂O wykazują nieporządek taki jak obserwowany dla **9¾** oraz **11** hydratów. Cząsteczki aminy zajmują duże luki natomiast klatki typu 5^{12} pozostają puste. W strukturze tej z powodu ogromnego nieporządku cząsteczki organicznej nie było możliwe zlokalizowanie grupy aminowej. Ze względu jednak na możliwe występowanie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami aminy i wody układ ten nie jest klatratem-hydratem, podobnie jak pozostałe bogate w wodę hydraty *tert*-butyloaminy. Struktury wyższych hydratów aminy zaprezentowane są na **Rysunku 7**. Rysunek przedstawia uporządkowany model sieci molekuł wody. Szkielet cząsteczek H₂O odpowiadający uporządkowanemu modelowi w **9¾** oraz **11** hydratach *tert*-butyloaminy pojawia się w jonowych **8¾** oraz **10** hydratach wodorotlenku tetrametyloamoniowego [61,62]. W układach tych aniony OH⁻ wbudowują się w sieć cząsteczek wody, zatem sieć ta nie jest już molekularnie jednolita, natomiast hydrofobowe kationy zajmują luki.

Jakość kryształów uzyskanych w trakcie procesu krystalizacji *in situ* zależy między innymi od charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych czy też czasu trwania całego procesu. Oczywistym jest że im dłużej trwa krystalizacja tym większe kryształy możemy uzyskać. Może się jednak zdarzyć że nawet po kiludziesięciogodzinnym procesie otrzymamy na przykład oligokryształ w postaci wielokrotnie pozrastanych igieł. Innym problemem związanym z wykorzystaniem tej techniki eksperymentalnej jest konieczność prowadzenia krystalizacji substancji w kapilarze co może



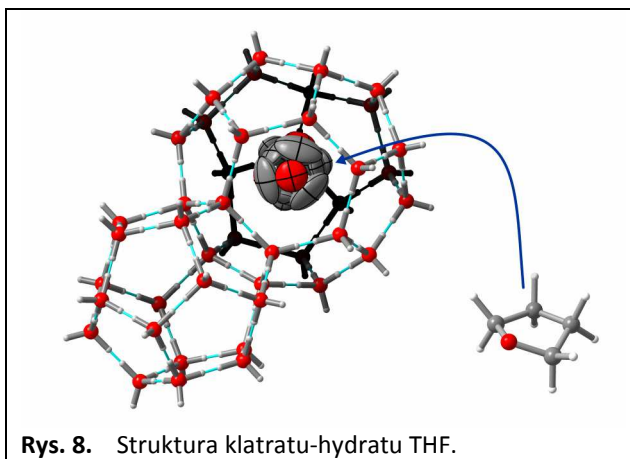
Rys. 7. Struktury krystaliczne hydratów *tert*-butyloaminy o dużej zawartości wody.

powodować ograniczenia kątowe podczas pomiaru dyfrakcyjnego skutkujące niepełną kompletnością zebranych refleksów. Jest to szczególnie istotny problem dla kryształów o niskiej symetrii. Dla otrzymanych kryształów *tert*-butyloaminy i hydratów kompletność danych waha się od niecałych 83% dla **11** hydratu do prawie 100% dla hydratów krystalizujących w układzie regularnym. Niemalże pełna kompletność danych dla niskosymetrycznego jednoskośnego **7^{3/4}** hydratu wynika z przeprowadzenia eksperymentu na bardziej zaawansowanym i dedykowanym do eksperymentów krystalizacji *in situ* dyfraktometrze D8 Venture. W przypadku $\frac{1}{4}$ hydratu kryształy były bardzo małe i rozprasały promieniowanie do stosunkowo niskiego kąta 2θ wynoszącego nieco powyżej 40° ($d=1.03 \text{ \AA}$).

Klatrat-hydrat THF [H5]

W zależności od zawartości wody *tert*-butyloamina tworzy cały szereg hydratów a najbardziej bogaty w wodę odpowiada strukturze klatratu-hydratu typu *sII* lecz o nieuporządkowanej sieci cząsteczek wody. Wiadomo, że THF również tworzy klatrat typu *sII* [63,64] gdzie na jedną cząsteczkę tego rozpuszczalnika przypada 17 cząsteczek wody. Brak jest jednakże dokładnych

danych strukturalnych, na podstawie których możliwa byłaby analiza potencjalnych oddziaływań gość-gospodarz w tej strukturze, czy chociażby potwierdzenie uporządkowania sieci cząsteczek wody. Krystalizacja mieszaniny THF oraz wody przeprowadzona w temperaturze 220 K dała monokryształ. W finalnie udokładnionej strukturze nieuporządkowane cząsteczki THF zajmują duże klatki a atomy tlenu cząsteczek wody są uporządkowane i brak jest



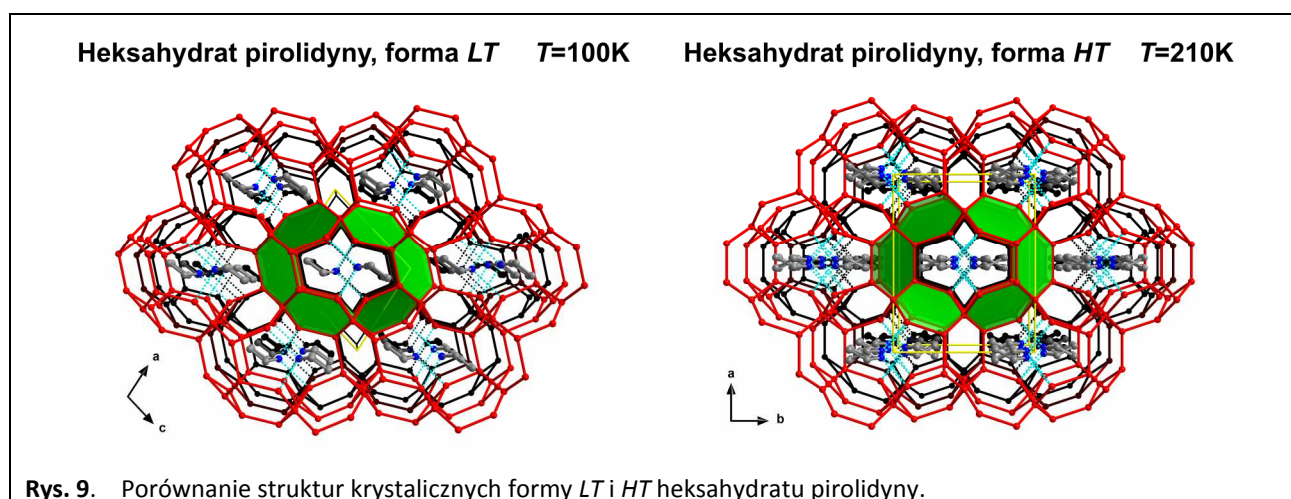
Rys. 8. Struktura klatratu-hydratu THF.

typowych wiązań wodorowych THF...H₂O. Jest to zatem struktura klatratu. Atomy wodoru cząsteczek wody są nieuporządkowane i zajmują alternatywne pozycje. Dla takiej stosunkowo prostej struktury i nieskomplikowanego modelu nieporządku finalny błąd udokładnienia struktury wynosi ok. 4.3%. Struktura klatratu-hydratu THF przedstawiona jest na **Rysunku 8**. Kryształy tego układu są stosunkowo trwałe – topią się w ok. +5°C i co najciekawsze bardzo łatwo krystalizują z roztworów o szerokim zakresie stężeń THF. Właściwość tę wykorzystujemy w Laboratorium prowadząc zajęcia z krystalografii, dla studentów stacjonarnych studiów chemicznych I-go stopnia na Wydziale Chemii UW, podczas których w ciągu kilkunastu minut możliwe jest uzyskanie monokryształu klatratu-hydratu THF oraz w ciągu kolejnych kilkunastu minut przeprowadzenie pełnego pomiaru dyfrakcyjnego. Widać zatem, że w przeciwieństwie do *tert*-butyloaminy THF tworzy tylko jeden hydrat będący na dodatek klatratem.

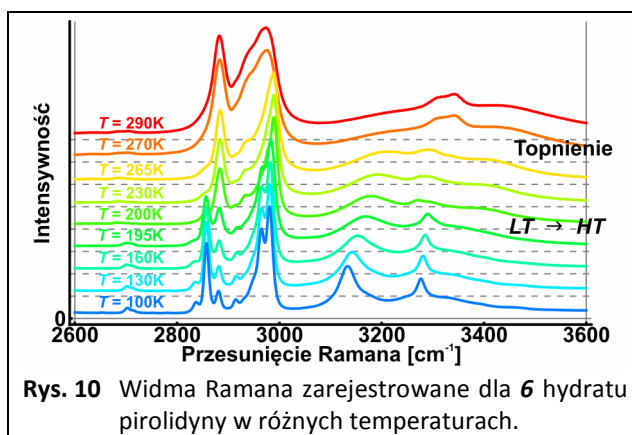
Pirolidyna i hydraty [H5]

Związkiem podobnym do THF ale oczywiście o zupełnie innych właściwościach jest pirolidyna posiadająca zamiast eterowego atomu tlenu grupę N-H. Struktura tej aminy jest znana zarówno pod atmosferycznym [65] jak i wyższym ciśnieniem [66]. Eksperymenty krystalizacji i pomiary dyfrakcyjne przeprowadzone dla szybko zestalonej w kapilarze pirolidyny w $T=180$ K na dyfraktometrze proszkowym pokazały, że tworzy się nowa faza kryształów ulegając powolnej transformacji do znanej niskotemperaturowej (*LT*) odmiany polimorficznej. Przeprowadzenie krystalizacji *in situ* na dyfraktometrze monokrystalicznym w $T=207$ K czyli bliskiej temperaturze topnienia potwierdziło występowanie wysokotemperaturowego (*HT*) polimorfu aminy. W odmianie *HT* cząsteczki analogicznie jak w formie *LT* połączone wiązaniami wodorowymi N-H...N układają się w kolumny. W pełni odwracalne przejście fazowe $HT \leftrightarrow LT$ związane jest z reorientacją tych kolumn i jednoczesną zmianą symetrii $Pbca \leftrightarrow P2_1/c$. Obniżenie symetrii przy chłodzeniu skutkuje bliźniaczeniem kryształów. Obie formy wykazują bardzo szeroki zakres stabilności temperaturowej. Przy chłodzeniu polimorf *HT* przekształca się w formę *LT* w temperaturze 165 K, natomiast faza *LT* trwała jest do 205 K podczas gdy temperatura topnienia pirolidyny wynosi 210 K. W przypadku układów z wodą dla tej drugorzędowej aminy spodziewać się można utworzenia hemihydratu gdzie cząsteczka wody łączyć będzie dwie cząsteczki pirolidyny przez wiązania wodorowe O-H...N. Mieszanka o takich właśnie proporcjach obu związków ulega w niskiej temperaturze zeszkleniu. Dopiero podgrzanie mieszaniny wiązką lasera IR inicjuje powstanie

substancji proszkowej z której na drodze powolnej krystalizacji można otrzymać kryształy. Otrzymana faza jest rzeczywiście hemihydratem o spodziewanej architekturze molekularnej. Pirolidyna tworzy jeszcze jeden układ z wodą. Jest to heksahydrat i krystalizuje z mieszaniny zawierającej aminę i wodę o szerokim zakresie stosunków molowych od 1:3 do nawet 1:9. Kryształy heksahydratu podobnie jak czystej aminy wykazują polimorfizm enancjotropowy. Przy chłodzeniu rombowa faza *HT* przechodzi do jednoskośnej odmiany *LT*. Podczas przejścia fazowego związanego z zanikiem ortogonalności układu krystalograficznego kryształy ulegają bliźniaczeniu. Transformacja jest odwracalna i wykazuje typową dla przejść pierwszego rodzaju histerezę. Z pomiarów DSC przeprowadzonych dla mieszaniny wody i aminy w stosunku molowym 1:6 wynika, że przy chłodzeniu temperatura przejścia to 190 K przy grzaniu natomiast równa jest 196 K. Kryształy heksahydratu topią się w ok. 269 K. W strukturze heksahydratu występuje trójwymiarowa sieć cząsteczek wody gdzie w kanałach lokują się cząsteczki aminy tworząc z molekułami H₂O wiązania wodorowe N...O. W fazie *HT* cząsteczki aminy oraz atomy wodoru cząsteczek wody są nieuporządkowane. W polimorfie *LT* cała struktura staje się uporządkowana łącznie z pozycjami atomów wodoru molekuł H₂O. Porównanie struktur obu polimorfów przedstawione jest na **Rysunku 9**. Dla fazy *LT* wyraźnie widać, że cząsteczka aminy tworzy dwa rodzaje wiązań wodorowych z najbliższymi cząsteczkami wody. W przypadku gdzie grupa aminowa jest akceptorem, wiązanie jest silniejsze (mniejsza długość kontaktu O...N) niż gdy staje się donorem. W fazie *HT* kontakty te są oczywiście uśrednione ze względu na nieporządek. Dynamikę cząsteczek w kryształach można śledzić za pomocą technik spektroskopowych. Dyfraktometr, na którym została przeprowadzona krystalizacja **6** hydratu pirolidyny sprzężony jest ze spektrometrem Ramana. Dla otrzymanych kryształów w różnych temperaturach zostały zarejestrowane widma Ramana ukazujące zmiany w strukturze podczas przejścia fazowego w fazie stałej jak i podczas topnienia. Widma te dla zakresu częstości drgań rozciągających C-H, O-H oraz N-H zaprezentowane są na **Rysunku 10**. Wyraźnie z nich widać, że w temperaturze $T=100$ K pasma drgań O-H ($\nu=3134$ cm⁻¹) oraz N-H ($\nu=3277$ cm⁻¹) cząsteczek zaangażowanych w wiązanie wodorowe amina-woda są stosunkowo ostre i w miarę intensywne. Ze wzrostem temperatury pasma te przesuwają się w kierunku wyższych częstości oraz się rozmywają co jest szczególnie silnie zaznaczone dla drgań O-H. Przy przejściu fazowym *LT*→*HT* zmiany są dyskretne podobnie jak podczas topnienia. Połączenie pomiarów widm Ramana z eksperymentami dyfrakcyjnymi pozwala

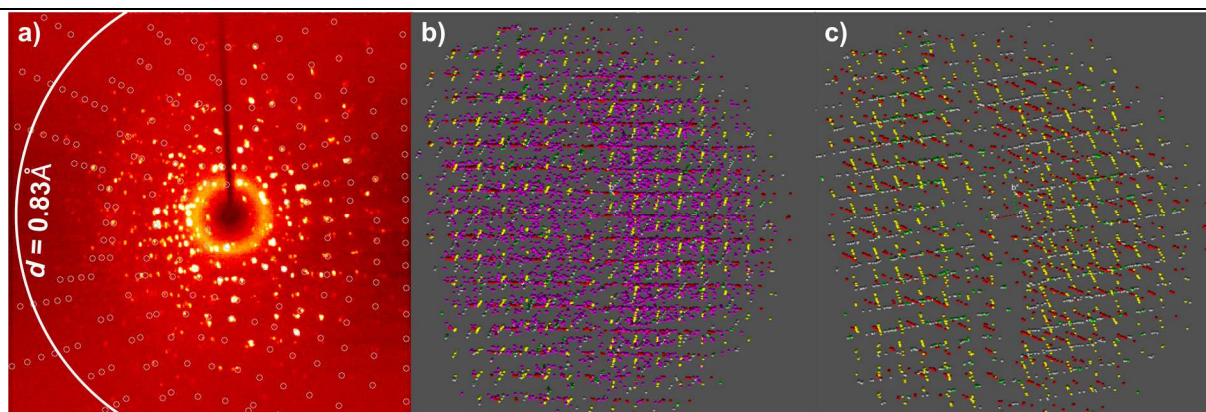


na śledzenie temperaturowych zmian strukturalnych i również określenie temperatur przemian fazowych. W przypadku heksahydratu piroolidyny w okolicy temperatury topnienia także atomy tlenu cząsteczek wody są nieuporządkowane a widmo Ramana traci swoją subtelną strukturę i przypomina bardziej widmo cieczy.



Dekahydrat *tert*-butanolu [H2]

Cząsteczkę *tert*-butanolu możemy traktować jako strukturalny analog *tert*-butyloaminy. Oba związki choć zawierają ten sam fragment alifatyczny to ze względu na inny charakter grup funkcyjnych różnią się oczywiście właściwościami, chociażby temperaturą topnienia kryształów. Amina, co zostało przedstawione wcześniej tworzy aż siedem hydratów. Dla alkoholu znane są dwa krystaliczne hydraty zawierające 2 i 7 cząsteczek wody na cząsteczkę organiczną [12]. Opisane są również struktury dwóch polimorfów fazy czystej [67,68]. W obu hydratách cząsteczki wody ułożone są w warstwy gdzie występują wiązania wodorowe alkohol-woda. W heptahydracie cząsteczka alkoholu poprzez grupę hydroksylową spaja dwie warstwy. Skoro *tert*-butyloamina tworzy cały szereg hydratów czy podobne właściwości posiadał będzie odpowiadający jej alkohol. Krystalizacja *in situ* przeprowadzona dla większej zawartości wody (stosunek molowy alkohol:H₂O równy 1:10) dała jednak monokryształ lodu *I_h*. Podczas długiego procesu trwającego wiele godzin doszło po prostu do rozdzielenia substancji i „oczyszczenia” wody z zanieczyszczeń organicznych analogicznie jak dzieje się podczas procesu topienia strefowego. Im dłuższy proces krystalizacji (powolne przesuwanie wiązki lasera IR wzdłuż kapilary) tym lepsze kryształy można uzyskać ale w przypadku badanej mieszaniny podejście tego typu dało hydrat **grupy IV** i to w formie monokryształu. Jednak nie tak trywialny i powszechnie znany układ był przeze mnie poszukiwany. W trakcie dalszych prób nad krystalizacją innych hydratów *tert*-butanolu postanowiłem cały proces przeprowadzić bardzo szybko. Wiązka lasera IR poruszała się wzdłuż kapilary o średnicy 0.4 mm z prędkością ok. 5 mm/min (w kierunku z dołu na górę) a krystalizacja trwała ok. 2 min. Najlepszej jakości kryształów możemy się oczywiście spodziewać nieco przed końcem miejsca, do którego dotarła strefa topnienia gdzie faza krystaliczna mogła się odpowiednio dobrze wykształcić i pozbawiona jest zanieczyszczeń/innych faz znajdujących się wyżej. W przypadku tak krótkiego pomiaru spodziewanie się jednak dobrej jakości kryształów jest daleko posuniętym optymizmem. Rzeczywiście obraz dyfrakcyjny zarejestrowany dla otrzymanej fazy przedstawia się bardzo źle podobnie jak refleksy w przestrzeni odwrotnej co widoczne jest na **Rysunku 11**. Z otrzymanej gęstwiny refleksów można jednak wybrać kilka (może kilkanaście) sieci o tożsamy parametrach komórki elementarnej. Odpowiadają one fazie krystalicznej nowego, nieznanego hydratu *tert*-butanolu. Przeprowadzona błyskawiczna krystalizacja spowodowała powstanie fazy oligokrystalicznej złożonej z wielu komponentów w niewielkim stopniu różniącym się orientacjami krysztalitów, które najprawdopodobniej wyrosły w formie pęczków igieł. Dla takich kryształów

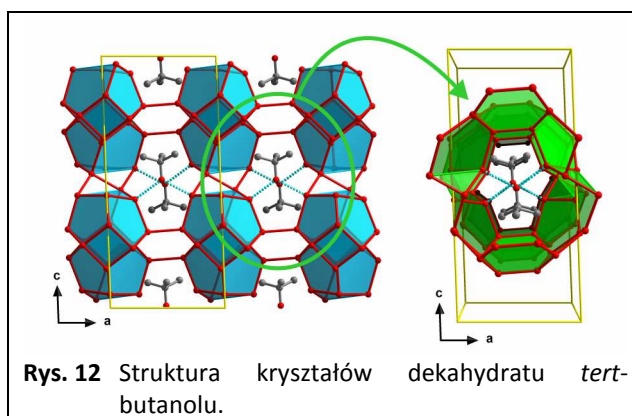


Rys. 11. Obraz dyfrakcyjny uzyskany dla oligokryształu **10** hydratu *tert*-butanolu **a)** oraz widok refleksów w sieci odwrotnej **b)** i **c)**.

problem z uwzględnieniem nakładania się refleksów wszystkich sieci będzie miał wpływ na podwyższenie finalnego błędu udokładnienia struktury. Otrzymana struktura odpowiada dekahydratowi a błąd rozbieżności wynosi dla danych zarejestrowanych w $T=100$ K nieco ponad 8%. W tej temperaturze tylko atomy wodoru wykazują nieporządek typowy dla polimorfów I_h czy I_c lodu. Cząsteczki wody tworzą trójwymiarową sieć pośród której w kanałach lokują się molekuly alkoholu tworząc silne wiązania wodorowe O-H...O. W strukturze występują dodatkowo nieregularne i zdeformowane niewielkie klatki, które mogą być traktowane jako typu 4^35^6 . Struktura **10** hydratu alkoholu przedstawiona jest na **Rysunku 12**. W wyższej temperaturze elipsoidy drgań termicznych atomów alkoholu są wydłużone co może sugerować nieporządek tej cząsteczki. Dekahydrat *tert*-butanolu choć zawiera więcej cząsteczek wody niż **9%** hydrat *tert*-butyloaminy ma jak widać inny charakter a cząsteczki alkoholu wbudowane są w sieć molekuł wody. Tego typu układy dla *tert*-butyloaminy tworzą się przy mniejszych zawartościach H_2O . W przypadku **9%** czy **11** hydratów aminy powstają bardzo nieuporządkowane struktury przypominające klatraty-hydraty. Dla serii kryształów hydratów *tert*-butyloaminy oraz *tert*-butanolu można przeprowadzić ciekawą analizę zależności ich gęstości od zawartości wody podobnie jak analizę nadmiarowej objętości mieszania. Zależności te przedstawione są odpowiednio na **Rysunku 13 a)** i **b)**. Hydraty obu związków mogą być traktowane jako różne etapy hydratacji „zamrożone w ciele stałym” w drodze do struktury lodu czyli układu o nieskończenie dużym rozcieńczeniu. W przypadku zależności gęstości kryształów od liczby molekuł wody do punktów eksperymentalnych (łącznie z czystymi fazami aminy i alkoholu) można dopasować czteroparametrową funkcję będącą zmodyfikowanym potencjałem Morse’a:

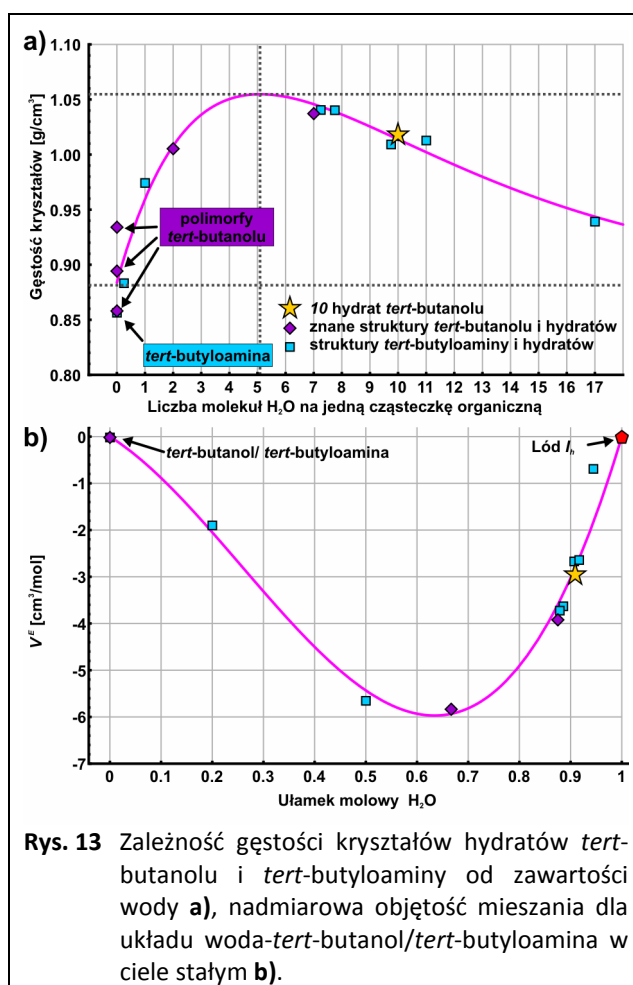
$$f(x) = s - d_e \cdot \left(1 - e^{(-a \cdot (x - r_e))}\right)^2$$

a dopasowane parametry wynoszą: $s=1.055$, $d_e=0.173$, $a=0.135$, $r_e=5.09$. Wartość $s-d_e$ odpowiada gęstości układu zawierającego tylko wodę (liczba cząsteczek wody $\rightarrow \infty$) i wynosi 0.88 g/cm^3 . Rzeczywista gęstość polimorfu I_h lodu dla ciśnienia atmosferycznego i $T=173$ K wynosi 0.93 g/cm^3 . Dla obserwowanej zależności widać pewną lukę gdzie nie pojawiają



Rys. 12 Struktura kryształów dekahydratu *tert*-butanolu.

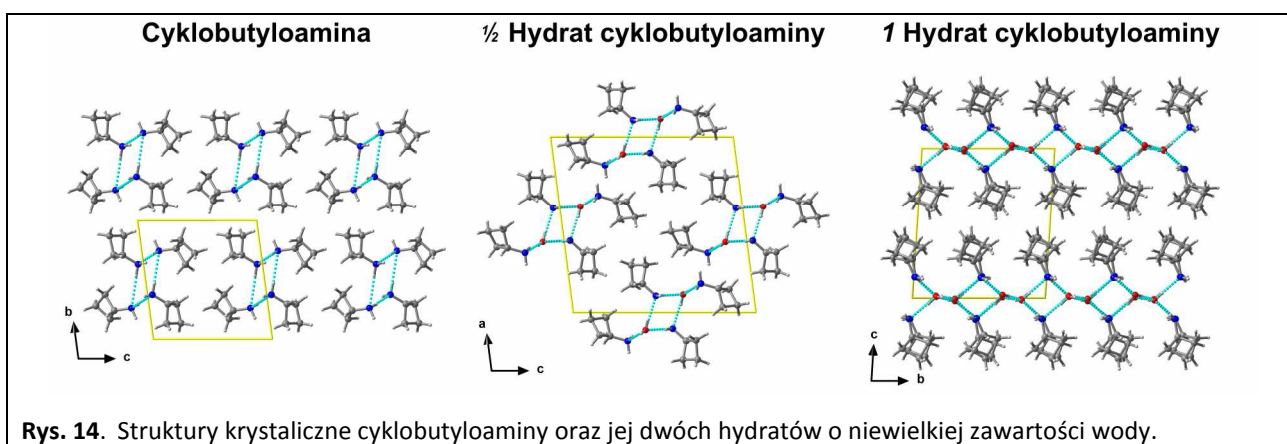
się hydraty choć ich spodziewana gęstość i efektywność upakowania powinna być największa. Ze wzrostem zawartości cząsteczek wody zmienia się architektura molekularna hydratów. Dla niewielkich zawartości molekuly H_2O są izolowane, przy dalszej hydratacji tworzą się kolumny czy warstwy. Ostatnim etapem jest otoczenie cząsteczek hydratowanych i utworzenie trójwymiarowej sieci cząsteczek wody. Do takiego otoczenia potrzeba jednak odpowiednio więcej molekuł stąd powstaje wrażenie występowania luki wśród obserwowanych hydratów. Dalszy wzrost zawartości wody skutkuje tworzeniem się mniejszych, pustych klatek w strukturze dając kryształy o coraz mniejszej gęstości. Co ciekawe, termicznie najtrwalsze spośród przedstawionych hydratów są właśnie te o dużej zawartości wody. Zależność nadmiarowej objętości mieszania wygenerowana dla omawianych kryształów hydratów *tert*-butyloaminy i *tert*-butanolu pokazuje, że układy te przypominają zachowanie mieszanin cieczy gdzie dochodzi do kontrakcji tak jak ma to miejsce, na przykład, dla układu woda-etanol.



Rys. 13 Zależność gęstości kryształów hydratów *tert*-butanolu i *tert*-butyloaminy od zawartości wody a), nadmiarowa objętość mieszania dla układu woda-*tert*-butanol/*tert*-butyloamina w ciele stałym b).

Cyklobutyloamina i hydraty [H4]

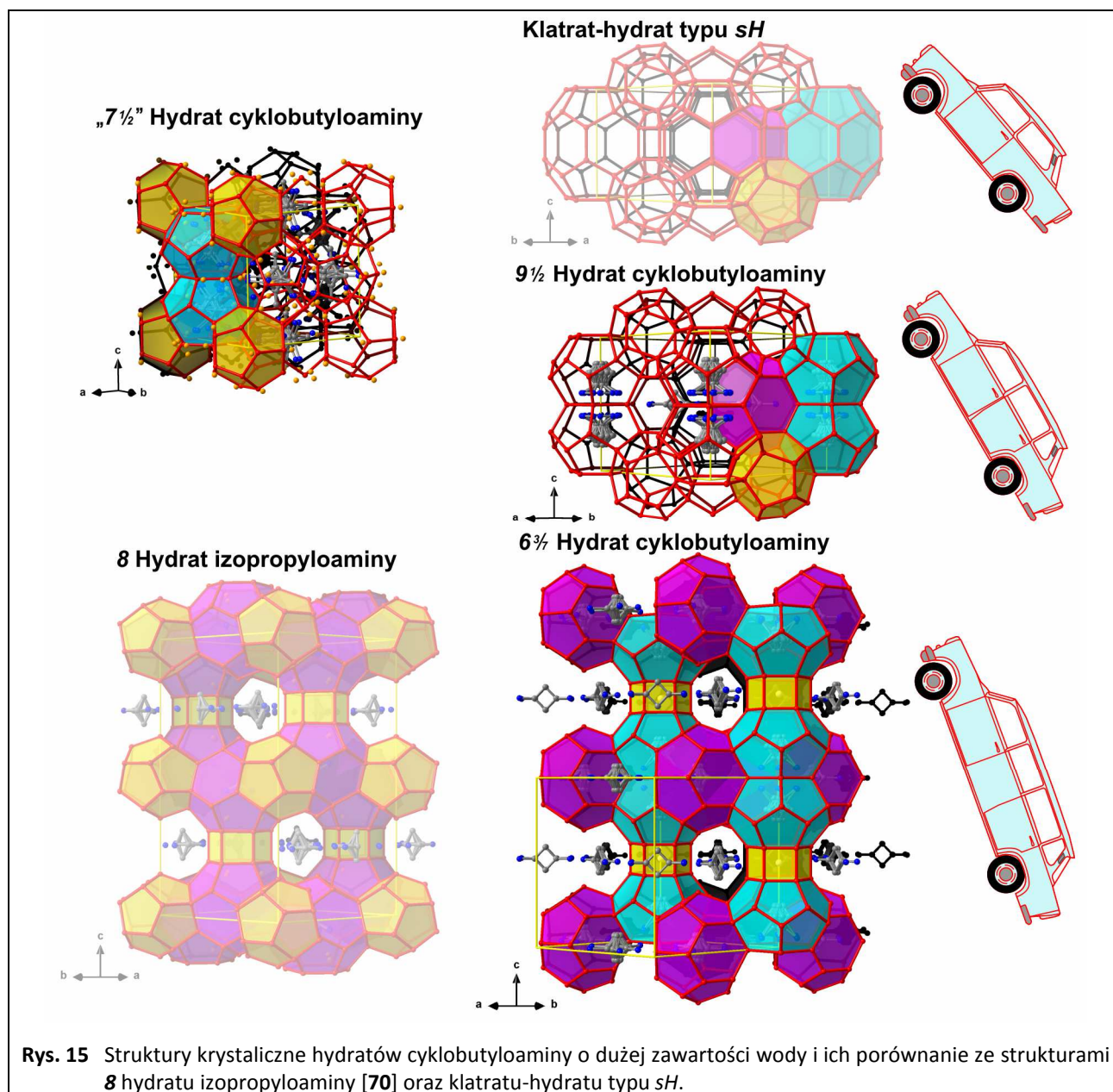
Cyklobutyloamina jest aminą pierwszorzędową z czterocłonowym pierścieniem alifatycznym i nieco mniejszym zatłoczeniem grupy aminowej niż *tert*-butyloamina. W sieci krystalicznej czystej cyklobutyloaminy występują dwie krystalograficznie różne cząsteczki. Za pomocą wiązań wodorowych N-H...N łączą się one we wstęgi. W przypadku jednej cząsteczki oba atomy wodoru grupy aminowej zaangażowane są w wiązania wodorowe. W drugiej cząsteczce aminy jeden z atomów wodoru fragmentu $-NH_2$ nie uczestniczy w takim wiązaniu. Kryształy aminy topią się w stosunkowo niskiej temperaturze wynoszącej 205 K podobnie jak *tert*-butyloamina. W przypadku cyklobutyloaminy znana jest struktura jednego hydratu zawierającego 0.5 cząsteczki wody na cząsteczkę aminy [69]. Związek ten tworzy jednak więcej hydratów. Dla mieszaniny o stosunku molowym 1:1 udało się otrzymać kryształy monohydratu. Ich struktura jest w pełni uporządkowana zarówno w $T=100$ K jak i $T=202$ K, czyli w pobliżu temperatury topnienia gdzie można spodziewać się większych drgań atomów i nieporządku. W strukturze hydratu występują warstwy zawierające zygzakowate łańcuchy cząsteczek wody oraz grupy aminowe. Fragmenty alifatyczne lokują się po obu stronach warstw. Struktury aminy oraz $\frac{1}{2}$ i **1** hydratów przedstawione są na **Rysunku 14**. W układach tych cząsteczki aminy lub/oraz wody tworzą dobrze określone



Rys. 14. Struktury krystaliczne cyklobutyloaminy oraz jej dwóch hydratów o niewielkiej zawartości wody.

wiązania wodorowe. Choć struktura monohydratu jest uporządkowana i dobrze zdefiniowana to finalny błąd udokładnienia wynosi dla niej nieco ponad 6%. Ma na to wpływ jakość kryształów tworzących mieszaninę różnie zorientowanych krystalitów i konieczność integracji danych oraz udokładnienia struktury z uwzględnieniem wielu częściowo nakładających się sieci. Przy większej zawartości wody powstają hydraty z molekułami H_2O ułożonymi w trójwymiarową sieć. Z mieszaniny woda:amina w stosunku molowym 1:2 udało się, w dwóch niezależnych eksperymentach krystalizacji, otrzymać dwa różne hydraty cyklobutyloaminy. Jednym z nich jest trygonalny $6\frac{3}{4}$ hydrat, drugi to krystalizujący w układzie regularnym hydrat „ $7\frac{1}{2}$ ”. Strukturę hydratu o mniejszej zawartości wody można rozwiązać i udokładnić w dwóch grupach przestrzennych $P\bar{3}m1$ oraz $P6/mmm$, co oczywiście w świecie struktur krystalicznych nie jest niczym niezwykłym. W miarę możliwości struktura powinna być udokładniona w grupie o możliwie najwyższej symetrii. W przypadku jednak omawianego hydratu cyklobutyloaminy błędy udokładnień dla układu heksagonalnego zarówno dla wyższej (210 K) jak i niższej temperatury (100 K) są o ponad jeden procent podwyższone co sugeruje układ trygonalny. W strukturze $6\frac{3}{4}$ hydratu tworzy się sieć dwuwymiarowych kanałów w których lokują się nieuporządkowane cząsteczki aminy tworząc wiązania wodorowe z cząsteczkami wody. Dodatkowo w kryształach znajdują się trzy rodzaje klatek typu 4^66^2 , $5^{12}6^2$ oraz $5^{12}6^3$. Pierwsza zbyt mała jest pusta natomiast pozostałe zajmowane są przez nieuporządkowane cząsteczki aminy gdzie również występują słabe oddziaływania N...O. Struktura tego hydratu przypomina **8** hydrat izopropylaminy [40,70], również zawierający dwuwymiarowe kanały zajmowane przez cząsteczkę organiczną. Względny układ kanałów, rodzaje klatek i ich rozmieszczenie oraz stechiometria są w obu przypadkach różne. Kolejna struktura zawierająca wodę i cyklobutyloaminę to regularny „ $7\frac{1}{2}$ ” hydrat odpowiadający klatratowi-hydratowi typu *sl*. Zapis w cudzysłowie oznacza, że nie jest to stechiometryczny układ, rzeczywisty skład odpowiada **7.543** hydratowi. Nieuporządkowane cząsteczki aminy zajmują większe klatki typu $5^{12}6^2$, mniejsze klatki 5^{12} są puste. Dodatkowo sieć cząsteczek wody jest nieuporządkowana gdzie atomy tlenu zajmują alternatywne, w stosunku to struktury idealnej, pozycje o obsadzeniu nieprzekraczającym 8%. Niestechiometryczny skład hydratu wynika natomiast z zastępowania części cząsteczek wody przez grupy aminowe. Skład klasycznego klatratu-hydratu typu *sl* z obsadzoną jedynie klatką $5^{12}6^2$ odpowiadałby hydratowi $7\frac{3}{4}$. Z danych literaturowych, na podstawie parametrów komórki elementarnej i symetrii sieci, wiadomo, że hydraty odpowiadające układom typu *sl* tworzą również etyloamina czy dimetyloamina [40]. W ich przypadku brak jest jednak danych strukturalnych, na podstawie których można wnioskować o

nieporządku cząsteczek. Otrzymany hydrat cyklobutyloaminy jest przykładem układu o nieuporządkowanej sieci atomów tlenu podobnie jak ma to miejsce w przypadku $9\frac{3}{4}$, 11 i 17 hydratów *tert*-butyloaminy. Ostatnim z układów jaki tworzy cyklobutyloamina z wodą jest $9\frac{1}{2}$ hydrat, krystalizuje on z mieszaniny H_2O :amina równej 8:1. Podobnie jak w przypadku $6\frac{3}{4}$ hydratu struktura kryształu może być udokładniona w alternatywnych grupach przestrzennych $P\bar{3}1m$ oraz $P6/mmm$, jednakże porównywalne wskaźniki rozbieżności wskazują, że hydrat ten należy do układu heksagonalnego. Jest to hydrat podobny do klatratu-hydratu typu *sH* zawiera jednak dodatkowe cząsteczki wody lokujące się na płaszczyźnie (002) przecinającej środek komórki elementarnej. Układy takie znane są dla trimetyloaminy [71]. Struktury otrzymanych wyższych hydratów cyklobutyloaminy i porównanie ich ze znanymi strukturami klatratu-hydratu *sH* oraz oktahydratu izopropylaminy przedstawione jest na **Rysunku 15**. W strukturze $9\frac{1}{2}$ hydratu znajdują się luki typu 5^{12} , $5^{12}6^2$ oraz $5^{12}6^3$, te dwie ostatnie zajmowane przez nieuporządkowane cząsteczki aminy. Atomy tlenu cząsteczek wody, w przeciwieństwie do atomów wodoru, są

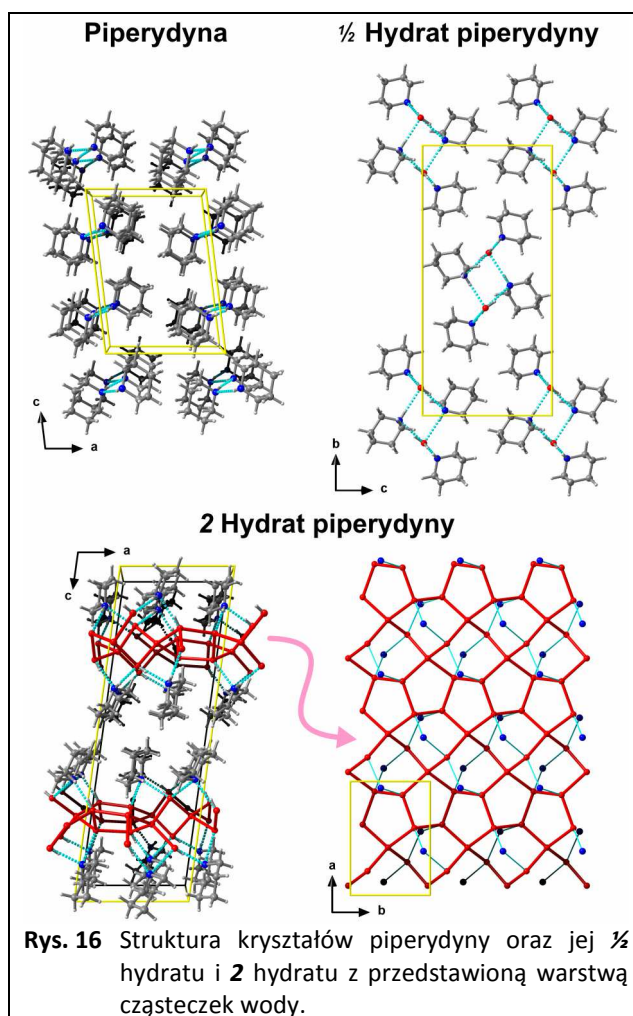


uporządkowane. Klatki $5^{12}6^2$ mają wspólne ściany o kształcie sześciokątów. Atomy tlenu stanowiące naroża tych sześciokątów mają znacznie wydłużone czynniki temperaturowe co sugeruje ich nieporządek. Pomiędzy tymi atomami a nieuporządkowanymi cząsteczkami aminy występują słabe wiązania wodorowe. Struktury $6\frac{3}{4}$ oraz $9\frac{1}{2}$ hydratów cyklobutyloaminy stanowią kolejne etapy rozbudowanej wzdłuż osi [001] struktury klatratu-hydratu typu *sH* co można porównać do konstruowania coraz dłuższej limuzyny (ta analogia została użyta w abstrakcie graficznym tej pracy). Analiza dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla szybko zestalonych mieszanin zawierających wodę i cyklobutyloaminę w stosunkach molowych od 1:0.5 do 1:8 pokazuje, że w tym zakresie powstają wszystkie, otrzymane za pomocą techniki krystalizacji *in situ*, układy aminy prócz hydratu „ $7\frac{1}{2}$ ”. Niektóre z faz mogą ze sobą współistnieć. Spośród otrzymanych kryształów zawierających cyklobutyloaminę i wodę najtrwalszy jest $9\frac{1}{2}$ hydrat topiący się w 278 K. Nieco mniejszą trwałość wykazuje $6\frac{3}{4}$ hydrat (*tt.* = 273 K). Dla regularnego „ $7\frac{1}{2}$ ” hydratu określenie temperatury topnienia było niemożliwe – w trakcie krystalizacji nie powstawała faza czysta. Hydraty cyklobutyloaminy zawierające mało cząsteczek wody (hemi- i monohydrat) topią się natomiast w znacznie niższych temperaturach.

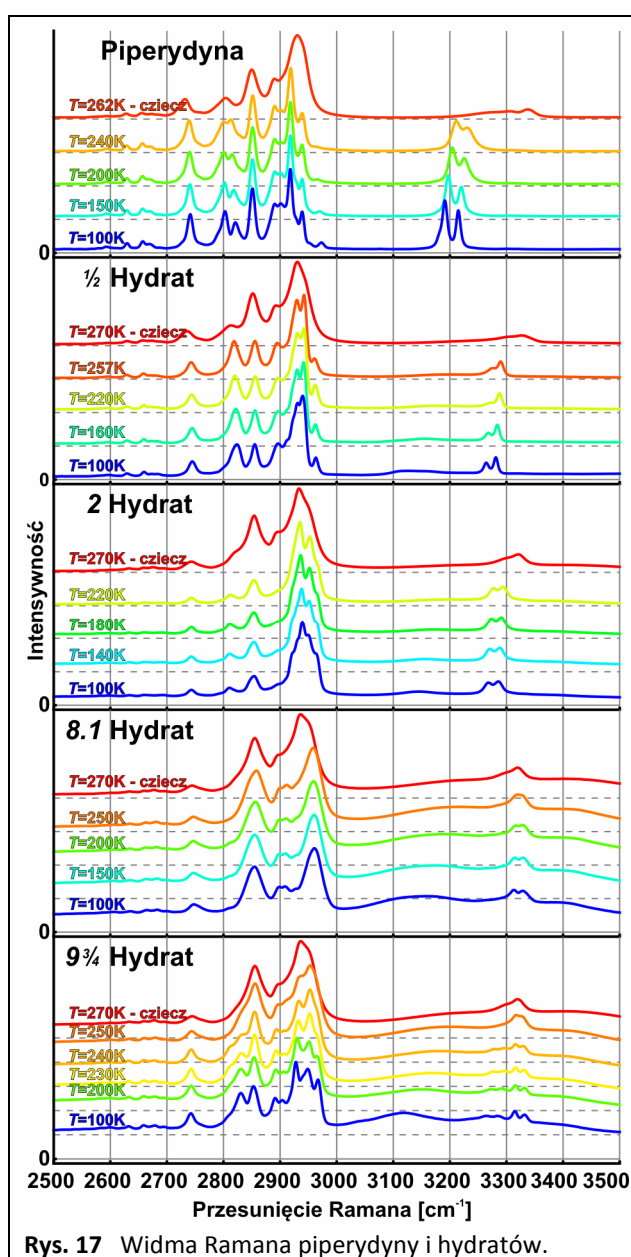
Piperydyna i hydraty [H1]

Piperydyna może być traktowana jako strukturalny analog pirolidyny zawierający jednak większy pierścień heterocykliczny. Struktura wolnej aminy jest znana [72]. Pomimo podobieństwa obu amin i ich porównywalnego upakowania w kryształach dla piperydyny nie udało się zaobserwować występowania innej fazy krystalicznej nawet w pobliżu temperatury topnienia kryształów, którą udało się określić na 261 K. Po rozpuszczeniu ciekłej aminy w wodzie roztwór dość mocno się rozgrzewa, podobnie zresztą jak w przypadku innych opisanych tu amin. Oznacza to, że cząsteczki organiczne są silnie hydratowane i również w przypadku piperydyny możemy spodziewać się powstania hydratów. Rzeczywiście, związek ten tworzy szereg takich układów, choć nie są one tak liczne jak dla *tert*-butyloaminy. Układem o najmniejszej zawartości wody jest hemihydrat. Jest to struktura w pełni uporządkowana. Cząsteczki aminy i wody oddziałując poprzez wiązania wodorowe O-H...N oraz N-H...O łączą się w kolumny ułożone wzdłuż kierunku [100]. Topologia wiązań wodorowych jest tu inna niż w hemihydracie pirolidyny, gdzie oddziałujące cząsteczki tworzyły warstwy. Kolejnym kryształem piperydyny z wodą jest dihydrat. W strukturze tego układu cząsteczki aminy są w pełni uporządkowane a pozycja atomu wodoru grupy NH tak jak w $\frac{1}{2}$ hydracie jest ekwatorialna. Molekuły wody układają się w warstwy do których z obu stron przytwierdzone są cząsteczki aminy za pomocą kontaktów N...O. Atomy wodorów molekuł wody wykazują nieporządek, jednak dla oddziaływań N...O pozycje protonów są precyzyjnie zdefiniowane. Tak jak dla dobrze określonych, uporządkowanych struktur hydratów o niewielkiej zawartości wody (**6** hydrat pirolidyny, **1** hydrat cyklobutyloaminy czy $\frac{1}{2}$ hydrat piperydyny) długość wiązań O-H...N w dihydracie piperydyny jest wyraźnie krótsza niż kontaktów N-H...O. Topologia warstw cząsteczek wody w tym dihydracie nie ma swojego odpowiednika wśród struktur znanych hydratów związków organicznych **grupy III** zdeponowanych w bazie danych CSD. Struktury wolnej aminy oraz $\frac{1}{2}$ i **2** hydratów widoczne są na **Rysunku 16**. Następnym układem zawierającym wodę jest już **8.1** hydrat, a kryształy, pomimo nieco innego składu są izostrukuralne z **8** hydratem

izopropylaminy [40,70], którego budowa przedstawiona została na **Rysunku 15**. Nieco inny, niestechiometryczny skład hydratu piperydyny wynika z lokowania się cząsteczek amin wraz z mostkującymi je cząsteczkami wody (o niewielkim obsadzeniu) w dwuwymiarowych kanałach. Dodatkowe cząsteczki piperydyny zajmują większe luki typu $5^{12}6^4$, pozostałe 5^{12} oraz 4^66^2 są nieobsadzone. W strukturze cząsteczki aminy są na tyle nieuporządkowane, że nie było możliwe określenie pozycji grup aminowych, choć na podstawie bliskości atomów molekuly organicznej można wnioskować o występowaniu wiązań wodorowych amina-woda. Dodatkowo część atomów tlenu trójwymiarowej sieci cząsteczek wody jest również nieuporządkowana. Następnym w kolejności wzrastającej liczby cząsteczek wody układem jest $9\frac{3}{4}$ hydrat piperydyny. Jest to analogiczna struktura jak w przypadku $9\frac{3}{4}$ hydratu *tert*-butyloaminy zarówno pod względem symetrii jak i nieporządku pozycji atomów tlenu w cząsteczkach wody, oraz oczywiście nieporządku atomów wodoru. Małe klatki są puste a w dużych typu $4^35^96^27^3$ lokują się do tego stopnia nieuporządkowane cząsteczki aminy, że nie jest możliwe określenie pozycji grup aminowych. Objętość komórki elementarnej $9\frac{3}{4}$ hydratu piperydyny jest większa niż w przypadku *tert*-butyloaminy na co niewątpliwie ma wpływ mniej kompaktowa struktura aminy drugorzędowej. Podczas obniżania temperatury w hydracie piperydyny dochodziło do obniżenia symetrii połączonego prawdopodobnie z wielokrotnym bliźniaczeniem i częściowym pękaniem kryształów. Niestety dla takiej niskotemperaturowej fazy nie udało się nawet rozwiązać struktury. Ostatnim hydratem zaobserwowanym dla piperydyny jest **11** hydrat, którego struktura również odpowiada **11** hydratowi *tert*-butyloaminy a nieuporządkowana cząsteczka aminy (z nierozróżnialnymi grupami NH) zajmuje duże klatki $4^{15}10^6$ małe pozostawiając puste. Również i w tym przypadku objętość komórki elementarnej hydratu z aminą drugorzędową jest większa niż analogu zawierającego *tert*-butyloaminę. Ze względu na podobieństwo strukturalne wyższych hydratów piperydyny do odpowiadających hydratów izopropylaminy, i *tert*-butyloaminy struktury te nie zostały zobrazowane na osobnym rysunku. Kryształy **11** hydratu piperydyny nie są stabilne i w trakcie pomiaru dyfrakcyjnego ulegały powolnemu rozpadowi do substancji proszkowej. Nie pomagało nawet obniżanie temperatury, które zdawało się nawet przyspieszać proces. Dla danej próbki udało się jednak szybko przeprowadzić eksperyment i zebrać odpowiednio dużo refleksów pozwalających na poprawne udokładnienie struktury. Piperydyna tworzy dwa hydraty o dużej zawartości wody



odpowiadające układom z *tert*-butyloaminą. Amina pierwszorzędowa może jednak wykryć jeszcze w formie **17** hydratu. Badania szybkiej krystalizacji mieszanin piperydyny z wodą dla zakresu stosunków molowych od niewielkich zawartości wody do 1:17 pokazały, że z bardzo nawet rozcieńczonych roztworów krystalizuje co najwyżej **11** hydrat i nie udało się dla tej aminy zaobserwować struktury analogicznej do klatratu-hydratu typu *sII*. Dla większości hydratów piperydyny, poza niestabilną fazą **11** hydratu, udało się zarejestrować widma Ramana, zarówno dla faz stałych w różnych temperaturach jak i dla roztworów otrzymanych po ich stopieniu. Widma te w zakresie częstości odpowiadających drganiom rozciągającym C-H, O-H i N-H przedstawione są na **Rysunku 17**. Dla czystej aminy pasma drgań N-H znajdują się w okolicach 3200 cm^{-1} . Może dziwić podwójny sygnał sugerujący dynamikę grupy NH. Struktura aminy jest jednak w pełni uporządkowana. Obecność dubletu wynika ze sprzężenia połączonych wiązaniem wodorowym oscylatorów, które choć z punktu widzenia krystalografii są symetrycznie równoważne, to spektroskopowo są rozróżnialne i nie muszą wcale drgać w tej samej fazie. Zjawisko to znane jest jako rozszczepienie Davidowa [73]. Dla hemi- czy dihydratu pasma drgań N-H pojawiają się w bliżej częstości 3300 cm^{-1} . Taka pozycja pasm związana jest z tworzeniem wiązań wodorowych N...O natomiast obecność dubletu wynika z występowania dwóch krystalograficznie niezależnych cząsteczek aminy o różnym otoczeniu. Dla wyższych hydratów gdzie cząsteczki aminy otoczone są siecią cząsteczek wody, tworząc jednak wiązania wodorowe, pasma drgań N-H przesunięte są wyraźnie powyżej częstości 3300 cm^{-1} . Świadczy to o występowaniu słabszych wiązań wodorowych N...O zatem układy takie bardziej przypominają klatraty-hydraty niż układy o dobrze zdefiniowanych i silnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych jakie występują w niższych hydratach na przykład amin. Widma krystalicznych **8.1** i **9 $\frac{3}{4}$** hydratów przypominają widma roztworów. Najwyższe temperatury topnienia obserwuje się dla wyższych hydratów piperydyny choć nie przekraczają one 270 K. Najmniej trwałe jest hemihydrat topiący się już w 249 K.



Rys. 17 Widma Ramana piperydyny i hydratów.

Swego rodzaju podsumowaniem dotyczącym hydratów **grup III** czy **V** niewielkich związków organicznych jest wstęp publikacji **H1** gdzie przedstawione są znane struktury krystaliczne

związków, które jak się uważa, wpływają organizująco lub dezorganizująco na strukturę wody w roztworach. Wpływ taki może mieć niezwykle ważne znaczenie w przypadku białek, które zawierając sferę hydratacyjną mogą być podatne na zmianę struktury otaczających cząsteczek wody. Już pod koniec XIX wieku znany był wpływ soli na wysalanie czy rozpuszczanie białek w roztworach wodnych [74] a aniony i kationy zostały uszeregowane w szereg Hofmeistera inaczej zwany liotropowym. Szereg ten uwzględnia właściwości stabilizujące i destabilizujące strukturę czwartorzędową białek. Popularnym związkiem używanym do strącania białek a jednocześnie stabilizującym ich strukturę jest siarczan (VI) amonu. W przypadku soli wpływ na właściwości roztworu, czasem przeciwny, będą oczywiście miały wszystkie jony a finalny efekt zależy od wielu czynników. W uproszczeniu, związki czy indywidualne stabilizujące strukturę białek nazywane są kosmotropami (*gr. κόσμος + τρόπος = czyniący porządek*), natomiast te przyczyniające się do ich denaturacji to chaotropy (*gr. χάος + τρόπος = czyniący nieporządek*) [75-77]. Cząsteczki elektrycznie obojętne, szczególnie te dobrze rozpuszczalne w wodzie, również mogą być kosmotropami i chaotropami. Do tej pierwszej grupy zalicza się na przykład glukozę, *tert*-butanol, glicynę, prolinę, z kolei znanymi chaotropami są na przykład metanol, etanol, mocznik, THF itp. Czasami charakter związku może zależeć również od jego stężenia. W przypadku wymienionych związków nie były znane wcześniej krystaliczne hydraty zawierające więcej cząsteczek wody (wyjątkiem jest heptahydrat *tert*-butanolu). Znane mono czy dihydraty nie odzwierciedlają pełnego charakteru hydratowanych związków – zbyt mała liczba cząsteczek wody powoduje powstanie układów o strukturze uporządkowanej z dobrze zdefiniowanymi wiązaniami wodorowymi. Dopiero przy większym rozcieńczeniu hydratowane cząsteczki mogą pokazać swój wpływ na strukturę otaczających cząsteczek wody. Rzeczywiście w **17** hydracie THF powstaje struktura klatratu-hydratu. Z kolei w przypadku pirolidyny, która może być traktowana jako dekarboksylowany analog proliny – bardzo silnego kosmotropu, powstaje hydrat z cząsteczkami aminy wbudowującymi się w sieć cząsteczek wody, czyli stabilizującymi ich strukturę. Podobne właściwości wykazuje *tert*-butanol, w którego hydratach cząsteczki alkoholu tworzą silne wiązania wodorowe nawet dla dużych rozcieńczeń jak ma to miejsce w dekahydracie. Pozostałe przedstawione w cyklu prac aminy takie jak piperydyna i cyklobutyloamina z większą liczbą cząsteczek wody tworzą hydraty gdzie co prawda występują oddziaływania z wodą ale są one stosunkowo słabe a struktury przypominają klatraty-hydraty. Natomiast dla *tert*-butyloaminy układy o pośredniej zawartości wody czyli **7¼** oraz **7¾** hydraty przypominają struktury typowe dla kosmotropów, bogatsze natomiast w wodę **9¼**, **11** i **17** hydraty przypominają typowe dla chaotropów klatraty-hydraty. Jak widać zatem do stabilizacji struktury wody konieczny jest nie tylko odpowiedni rozmiar cząsteczki ale też odpowiednia grupa funkcyjna. Nieco większy fragment pierścienia heterocyklicznego w piperydynie indukuje powstanie chaopodobnych hydratów, zamiana grupy aminowej na hydroksylową w *tert*-butyloaminie daje związek o właściwościach kosmotropowych. Idealny wprost rozmiar do porządkowania struktury wody ma pirolidyna. Podczas gdy grupa aminowa tworzy silne wiązania wodorowe wymuszając kierunkowy układ protonów molekuł H₂O, fragment hydrofobowy zajmuje niszę w trójwymiarowej sieci cząsteczek wody. Sama pirolidyna ze względu na zasadowy charakter grupy aminowej może być oczywiście zbyt reaktywna dla makromolekuł w przeciwieństwie do proliny. Dla tego aminokwasu należy się

spodziewać w roztworach wodnych powstania dodatkowych oddziaływań z grupą karboksylową. W przypadku jonowych klatratów-hydratów organiczne indywidua takie jak hydrofobowe kationy tetrametyloamoniowy czy tetrabutylamoniowy, mające właściwości chaotropowe, lokować się będą w klatkach, natomiast hydrofilowe aniony F^- , OH^- czy Cl^- współtworzyć będą z cząsteczkami wody trójwymiarową sieć, gdzie brak będzie wiązań wodorowych między molekułami gospodarza i gościa.

Podsumowanie

Przedstawiony cykl prac dotyczy badań strukturalnych kryształów, głównie hydratów, których struktury są w różnym stopniu nieuporządkowane. Wyniki zostały zaprezentowane na tle idealnie wręcz uporządkowanej struktury dwóch polimorfów zawierających kationy $DMANH^+$, aniony chlorkowe i kationy $H_5O_2^+$ - czyli „hydratowany proton” [H8]. Dla obu form udało się przeprowadzić wysokorozdzielcze pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i udokładnić struktury w oparciu o model multipolowy. Uporządkowanie protonów w strukturze potwierdziły również pomiary dyfrakcji neutronów dla jednego z polimorfów. Choć struktury tych kryształów są modelowo uporządkowane i stabilizowane przez oddziaływania jonowe to układy te są stosunkowo nietrwałe i poza roztworem macierzystym się rozpadają.

Nieuwzględnienie nieporządku może mieć ogromny wpływ na finalny wynik udokładnienia struktur czego przykładem jest alizaryna [H7]. Zastosowanie poprawnego modelu nieporządku i uwzględnienie bliźniaczenia zarówno w znanym jaki i nowym polimorfie tego barwnika pozwoliło na uzyskanie wiarygodnych struktur krystalicznych.

Nieuwzględnienie nieporządku ma wpływ nie tylko na jakość finalnej struktury ale również może prowadzić do nieodpowiednich wniosków co do składu kryształu. Pomijając nieuporządkowaną cząsteczkę wody, o stosunkowo niewielkim obsadzeniu, w kryształach **0.12** hydratu chlorku 4,4'-bipiperidynowego uzyskamy w pełni akceptowalne dane strukturalne lecz model takiej struktury jest błędny [H3].

Poprawne określenie struktury ma znaczenie przy klasyfikacji różnych układów. W przypadku bogatych w wodę hydratów mogą tworzyć się klatraty-hydraty gdzie między cząsteczkami wody i gościa nie będą występowały klasyczne wiązania wodorowe. Typowymi tego typu układami są klatraty-hydraty metanu. W przypadku amin za strukturę w pełni inkluzyjną uznawany był **93%** hydrat *tert*-butyloaminy. Jest to o tyle zaskakujące, że aminy mają tendencję do tworzenia wiązań wodorowych N...O. Dokładne badania przeprowadzone dla *tert*-butyloaminy pokazały, że w rzeczywistości w strukturze tego hydratu występują takie oddziaływania a sieć cząsteczek wody jest nieuporządkowana [H6]. Amina ta tworzy cały szereg hydratów (siedem struktur) będąc najczęściej hydratowaną obojętną cząsteczką związku organicznego. Choć bogate w wodę hydraty rzeczywiście przypominają klatraty to we wszystkich strukturach występują oddziaływania „gość”-„gospodarz”. Struktury hydratów *tert*-butyloaminy, wraz z hydratami *tert*-butanolu [H2] mogą przypominać zamrożone w ciele stałym kolejne kroki hydratacji coraz bardziej rozcieńczonych roztworów w drodze do struktury lodu.

Za strukturę prawdziwego klatratu-hydratu należy natomiast uznać **17** hydrat THF. Dokładne badania strukturalne pokazały że nieuporządkowana cząsteczka tego popularnego rozpuszczalnika

zajmuje duże klatki utworzone w sieci cząsteczek wody, jednocześnie nie oddziałując z molekułami H₂O [H5]. Dodatkowo, układ ten krystalizuje w stosunkowo łatwy sposób dla szerokiego zakresu stężeń THF.

Struktury bogatych w wodę hydratów cyklobutyloaminy [H4] oraz piperydyny [H1], podobnie jak **9**, **11** czy **17** hydraty *tert*-butyloaminy przypominają klatraty-hydraty jednak ze względu na występowanie oddziaływań gość-gospodarz takimi układami nie są. W hydratách tych związków molekuły amin zajmujące luki są w dużym stopniu nieuporządkowane, również sieć cząsteczek wody, włączając pozycje atomów tlenu, jest nieuporządkowana. Aminy te tworzą po pięć hydratów.

Inaczej wygląda struktura heksahydratu pirolidyny [H5], której polimorf niskotemperaturowy jest w pełni uporządkowany włączając cząsteczkę aminy jak również pozycje atomów tlenu oraz wodoru molekuł H₂O. W tej strukturze grupa aminowa zaangażowana jest w silne wiązania wodorowe z cząsteczkami wody natomiast fragment alifatyczny umiejscawia się w niszach obecnych w trójwymiarowej sieci molekuł H₂O. Podobnie przedstawia się struktura **10** hydratu *tert*-butanolu [H2], którego kryształy choć wykryły w bardzo krótkim czasie (dziesiątki sekund) to alkohol wbudowując się w sieć cząsteczek wody tworzy z tymi molekułami dobrze zdefiniowane wiązania wodorowe.

Przy niewielkiej zawartości wody wszystkie opisane związki tworzą bardzo podobne strukturalnie hemi-, mono-, itp. hydraty, zwykle o uporządkowanych strukturach i dobrze określonych oddziaływaniach H₂O – cząsteczka hydratowana. Struktury wyższych hydratów można zaobserwować dla większych ilości cząsteczek wody (heksa-, heptahydraty, itd.) które to potrzebne są do częściowego czy całkowitego otoczenia/zamknięcia hydratowanych molekuł w trójwymiarowej sieci wodnej. Dopiero jednak przy tej większej liczbie cząsteczek H₂O molekuły hydratowane przejawiają swój organizujący lub dezorganizujący wpływ na strukturę wody. Tworzenie klatratów-hydratów (czy podobnych do nich układów z silnym nieporządkiem cząsteczek gościa i sieci H₂O) jest typowe dla chaotropów, natomiast te hydraty gdzie związki organiczne wbudowują się za pomocą silnych wiązań wodorowych w sieć molekuł H₂O są typowe dla kosmotropów [H1]. Spośród badanych układów chaotropami są zatem THF, *tert*-butyloamina przy dużych rozcieńczeniach, cyklobutyloamina czy piperydyna. Kosmotropami są natomiast pirolidyna i *tert*-butanol.

Pomimo uporządkowania struktur i stosunkowo wysokiej gęstości kryształów „niższych” hydratów układy te charakteryzują się mniejszą trwałością niż struktury bogatsze w wodę, które są bardziej nieuporządkowane zatem wykazują się wyższą entropią.

Badania związków i ich mieszanin z wodą, które pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze pokojowej są łatwo lotnymi cieczami (*tert*-butyloamina, THF, pirolidyna, cyklobutyloamina, piperydyna) czy łatwo topliwymi kryształami (*tert*-butanol) nie byłyby możliwe bez wykorzystania techniki krystalizacji *in situ*. Krystalizacja zamrożonej w kapilarze mieszaniny odbywa się na zasadzie topienia strefowego za pomocą zogniskowanej wiązki lasera IR wprost na goniometrze dyfraktometru monokrystalicznego. Instalacje tego typu nie są często spotykanym rozwiązaniem. W naszym kraju tego typu możliwość istnieje jedynie w Wydziałowym Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego na Wydziale Chemii UW. Wraz z

prof. Michałem K. Cyrańskim miałem przyjemność to laboratorium współtworzyć. Odnośnie przystawki do krystalizacji *in situ* dokonałem sprzężenia z dyfraktometrem monokrystalicznym Bruker D8 Venture. Była to wówczas pierwsza na świecie taka instalacja na tym sprzęcie.

Podziękowania

Badania opisane w cyklu publikacji **H1 - H8** nie byłyby możliwe bez wsparcia następujących instytucji:

Fundacja na rzecz Nauki Polskiej	stypendium wyjazdowe KOLUMB
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego	grant aparaturowy nr 614/FNiTP/115/2011
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego	grant luventus Plus nr IP2010 007370
Fundacja na rzecz Nauki Polskiej	program HOMING PLUS nr 2011-4/5
Narodowe Centrum Nauki	grant OPUS 2 nr 2011/03/B/ST4/02591

Referencje

1. B. Morosin, E. J. Graeber, „A reinvestigation of the crystal structure of $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, *Acta Cryst.*, **1963**, *16*, 1176-1178.
2. K. Waizumi, H. Masuda, H. Ohtaki, K. Tsukamoto, I. Sunagawa, „In situ observations of the phase transition among cobalt(II) dichloride hydrates and crystal structures of the tetra- and hexahydrates”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 3426-3433.
3. W. Brzyska, „Lantanowce i aktynowce”, WNT, Warszawa, **1987**.
4. W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu”, PWN, Warszawa, **2010**.
5. E. Wicke, M. Eigen, Th. Ackermann, „Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung”, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **1954**, *1*, 340-364; G. Zundel, H. Metzger, „Energiebänder der tunnelnden Überschuß-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen H_5O_2^+ ”, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **1968**, *58*, 225-245.
6. L. Dobrzycki, M. Chruszcz, W. Minor, K. Wozniak, „Stacks of DMANH⁺-scaffolding for ribbon shaped Cl⁻ bridged oxonium ions”, *CrystEngComm*, **2007**, *9*, 152-157.
7. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, „Defining the hydrogen bond: an account, (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 1619-1636; E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci and D. J. Nesbitt, „Definition of the hydrogen bond, (IUPAC Recommendations 2011)”, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 1637-1641.
8. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, „The Cambridge Structural Database”, *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171-179.
9. S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R. Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R. D. Rogers, T. N. Guru Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. K. Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, „Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name?”, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 2147-2152.
10. A. M. Healy, Z. A. Worku, D. Kumar, A. M. Madi, „Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2017**, *117*, 25-46.
11. D. Mootz, H.-G. Wussow, „Crystal structures of pyridine and pyridine trihydrate”, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *75*, 1517-1522.
12. D. Mootz, D. Staben, „Die Hydrate von tert-Butanol: Kristallstruktur von $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{COH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ”, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1993**, *48*, 1325-1330.
13. C. S. Brickenkamp, D. Panke, „Polyhedral clathrate hydrates. XVII. Structure of the low melting hydrate of n-propylamine: A novel clathration framework”, *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 5284-5295.
14. L. Infantes, S. Motherwell, „Water clusters in organic molecular crystals”, *CrystEngComm*, **2002**, *4*, 454-461.

15. M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, „Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals”, *Acta Crystallogr.*, **1990**, B46, 256-262.
16. L. Pauling, „The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2680-2684.
17. H. Fukazawa, S. Ikeda, S. Mae, „Incoherent inelastic neutron scattering measurements on ice XI; the proton-ordered phase of ice Ih doped with KOH”, *Chemical Physics Letters*, **1998**, 282, 215-218.
18. A. Falenty, T. C. Hansen and W. F. Kuhs, „Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type CS-II clathrate hydrate”, *Nature*, **2014**, 516, 231-233.
19. L. del Rosso, M. Celli, L. Ulivi, „New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice”, *Nature Communications*, **2016**, 7, 13394; L. del Rosso, F. Grazzi, M. Celli, D. Colognesi, V. Garcia-Sakai, and L. Ulivi, „Refined structure of metastable ice XVII from neutron diffraction measurements”, *Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120, 26955-26959.
20. E. D. Sloan, C. A. Koh, „Clathrate Hydrates of Natural Gases”, 3rd Edition, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **2008**.
21. M. von Stackelberg, O. Gotzen, J. Pietuchovsky, O. Wirtscher, H. Fruhbuss, W. Meinhold, „Struktur und Formel der Gashydrate”, *Fortschr. Mineral.*, **1947**, 26, 122-124.
22. W. F. Claussen, „Suggested structures of water in inert gas hydrates”, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 259-260.
23. M. T. Kirchner, R. Boese, W. E. Billups, L. R. Norman, „Gas hydrate single-crystal structure analyses”, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9407-9412.
24. K. A. Udachin, S. Alavi, J. A. Ripmeester, „Water–Halogen Interactions in Chlorine and Bromine Clathrate Hydrates: An Example of Multidirectional Halogen Bonding”, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 14176–14182.
25. A. Yu. Manakov, V. I. Voronin, A. V. Kurnosov, A. E. Teplykh, V. Yu. Komarov, Yu. A. Dyadin, „Structural Investigations of Argon Hydrates at Pressures up to 10 kbar”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2004**, 48, 11-18.
26. H. P. Davy, „On a Combination of Oxymuriatic Gas and Oxygene Gas”, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **1811**, 101, 155-162.
27. L. Pauling, R. E. Marsh, „The structure of chloieine hydrate”, *PNAS*, **1952**, 38, 112-118.
28. S. Wróblewski, „On the combination of carbonic acid and water”, *Acad. Sci. Paris, Comptes rendus* **1882**, 94, 212-213.
29. G. A. Jeffrey, „Water structure in organic hydrates”, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, 11, 344–352.
30. R. McMullan, G. A. Jeffrey, „Hydrates of the Tetra n-butyl and Tetra i-amyl Quaternary Ammonium Salts”, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 1231–1234.
31. D. Feil, G. A. Jeffrey, „The Polyhedral Clathrate Hydrates, Part 2. Structure of the Hydrate of Tetra Iso-Amyl Ammonium Fluoride”, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 35, 1863–1873.
32. M. Bonamico, G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, „Polyhedral Clathrate Hydrates. III. Structure of the Tetra n-Butyl Ammonium Benzoate Hydrate”, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 2219–2231.
33. G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, „Polyhedral Clathrate Hydrates. IV. The Structure of the Tri n-Butyl Sulfonium Fluoride Hydrate”, *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 2231–2239.
34. R. K. McMullan, M. Bonamico, G. A. Jeffrey, „Polyhedral Clathrate Hydrates. V. Structure of the Tetra-n-butyl Ammonium Fluoride Hydrate”, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 3295–3310.
35. G. Beurskens, G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, „Polyhedral Clathrate Hydrates. VI. Lattice Type and Ion Distribution in Some New Peralkyl Ammonium, Phosphonium, and Sulfonium Salt Hydrates”, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 39, 3311–3315.
36. J. Lipkowski, K. Suwinska, T. V. Rodionova, K. A. Udachin, Yu. A. Dyadin, „Phase and X-ray study of clathrate formation in the tetraisoamylammonium fluoride-water system”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **1994**, 17, 137-148.
37. K. Suwinska, J. Lipkowski, Yu. A. Dyadin, V. Yu. Komarov, I. S. Terekhova, T. V. Rodionova, A. Yu. Manakov, „Clathrate Formation in the Water–Tetraisoamylammonium Propionate System: X-ray Structural Analysis of the Clathrate Hydrate $(i-C_5H_{11})_4NC_2H_5CO_2 \cdot 36H_2O$ ”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2006**, 56, 331-335.
38. V. Yu. Komarov, T. V. Rodionova, I. S. Terekhova, N. V. Kuratieva, „The Cubic Superstructure-I of Tetrabutylammonium Fluoride $(C_4H_9)_4NF \cdot 29.7H_2O$ Clathrate Hydrate”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2007**, 59, 11-15.
39. T. H. Jordan, T. C. W. Mak, „Polyhedral Clathrate Hydrates. XIII. The Structure of $(CH_3CH_2)_2NH \cdot 8\frac{2}{3}H_2O$ ”, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 1222-1228.
40. R. K. McMullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, „Polyhedral Clathrate Hydrates. XII. The Crystallographic Data on Hydrates of Ethylamine, Dimethylamine, Trimethylamine, n-Propylamine (Two Forms), iso-Propylamine, Diethylamine (Two Forms), and tert-Butylamine”, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 1218–1222.
41. R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, T. H. Jordan, „Polyhedral Clathrate Hydrates. XIV. The Structure of $(CH_3)_3CNH_2 \cdot 9\frac{1}{4}H_2O$ ”, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 1229-1234.
42. D. Stäben, D. Mootz, „The 7.25-hydrate oftert-butylamine. A semi-clathrate and complex variant of the cubic 12 Å structure type”, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1995**, 22, 145-154.

43. S. Alavi, K. Udachin, J. A. Ripmeester, „Effect of Guest–Host Hydrogen Bonding on the Structures and Properties of Clathrate Hydrates”, *Chem. - Eur. J.*, **2010**, *16*, 1017–1025.
44. M. Eddaoudi, Jaheon Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, *295*, 469–472.
45. J. Guilhem, „1,2-Dihydroxy-9,10-antraquinone”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 1656–1666.
46. R. E. Algra, W. S. Graswinckel, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, „Alizarin crystals: An extreme case of solvent induced morphology change”, *J. Cryst. Growth*, **2005**, *285*, 168–177.
47. G. M. J. Schmidt, „Photodimerization in the solid state”, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *27*, 647–678; G. R. Desiraju, „Crystal Engineering: The design of Organic Solids”, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
48. B. Dolling, A. L. Gillon, A. G. Orpen, K. Starbuck, X.-M. Wang, „Homologous families of chloride-rich 4,40-bipyridinium salt structures”, *Chem. Commun.*, **2001**, *6*, 567–568.
49. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, „Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures”, *J. Appl. Cryst.*, **2008**, *41*, 466–470.
50. M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, G. Stefański, „Systematics in $NH^+ \cdots N$ -Bonded Monosalts of 4,4'-Bipyridine (44'biPy) with Mineral Acids”, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 4378–4384.
51. W. G. Brown, N. J. Letang, „Hydrogen Exchange Reactions of Aromatic Tertiary Amines”, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 358–361.
52. R. W. Alder, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, „The Remarkable Basicity of 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalene”, *Chem. Commun. (London)*, **1968**, *0*, 723–724.
53. P. R. Mallinson, K. Woźniak, C. C. Wilson, K. L. McCormack, D. S. Yufit, „Charge Density Distribution in the »Proton Sponge« Compound 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4640–4646.
54. G. M. Sheldrick, „A short history of SHELX”, *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 112–122.
55. N. K. Hansen, P. Coppens, „Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets”, *Acta Crystallogr.*, **1978**, *A34*, 909–921.
56. J. M. Bak, P. M. Dominiak, C. C. Wilson, K. Wozniak, „Experimental charge-density study of paracetamol - multipole refinement in the presence of a disordered methyl group”, *Acta Cryst.*, **2009**, *A65*, 490–500.
57. R. Boese, M. Nussbaumer: „In Situ Crystallisation Techniques” w „Organic Crystal Chemistry” (Ed.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**. pp. 20.
58. R. Boese, „Special issue on In Situ Crystallization”, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, **2014**, *229*, 595–601.
59. A. Katrusiak, „High-Pressure Crystallography”, *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 135–148.
60. J.-C. Rosso, R. Favier, L. Carbonnel, „Binary-system water-tert-butylamine (TB) - 6 new Hydrates are reported”, *C. R. Acad. Sc. Paris Serie C*, **1978**, *286*, 485–488.
61. D. Mootz, R. Seidel, „Hydroxydihydrates - phase-relationships and crystal-structures in the tetramethylammonium hydroxide-water system”, *Z. Kristallogr.*, **1987**, *178*, 167–168.
62. D. Mootz, D. Staben, „Clathratehydrate von Tetramethylammoniumhydroxid: Neue Phasen und Kristallstrukturen”, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **1992**, *47*, 263–274.
63. M. von Stackelberg, B. Meuthen, „Feste Gashydrate. VII. Hydrate wasserlöslicher Äther”, *Z. Elektrochem.* **1958**, *62*, 130–131.
64. D. F. Sargent, L. D. Calvert, „Crystallographic Data for Some New Type II Clathrate Hydrates”, *J. Phys. Chem.*, **1966**, *70*, 2689–2691.
65. A. D. Bond, J. E. Davies, S. Parsons, „Azetidine, pyrrolidine and hexamethyleneimine at 170 K”, *Acta Crystallogr.*, **2008**, *C64*, o543–6.
66. K. F. Dziubek, A. Katrusiak, „Pressure-induced pseudorotation in crystalline pyrrolidine”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 15428–15431.
67. R. Steininger, J. H. Bilgram, V. Gramlich, W. Petter, „Crystal growth, crystal optics, and crystal structure of the phase IV of tertiary-butyl-alcohol”, *Z. Kristallogr.*, **1989**, *187*, 1–13.
68. P. A. McGregor, D. R. Allan, S. Parsons, S. J. Clark, „Hexamer formation in tertiary butyl alcohol (2-methyl-2-propanol, $C_4H_{10}O$)”, *Acta Crystallogr.*, **2006**, *B62*, 599–605.
69. D. R. Allan, „Cyclobutylamine hemihydrate”, *Acta Crystallogr.*, **2006**, *E62*, o751–o752.
70. R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, D. Panke, „Polyhedral Clathrate Hydrates. XVI. Structure of Isopropylamine Octahydrate”, *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 3568–3577.
71. D. Panke, „Polyhedral Clathrate Hydrates. XV. The Structure of $4(CH_3)_3N \cdot 41H_2O$ ”, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *48*, 2990–2996.
72. A. Parkin, I. D. H. Oswald, S. Parsons, „Structures of piperazine, piperidine and morpholine”, *Acta Crystallogr.*, **2004**, *B60*, 219–227.
73. A. S. Davydov, „Theory of absorption spectra of molecular crystals”, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1948**, *18*, 210–218.
74. F. Hofmeister, „Zur Lehre von der Wirkung der Salze”, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **1888**, *24*, 247–260.
75. R. W. Gurney, „Ionic Processes in Solution”, McGraw-Hill: New York, **1953**.

76. K. D. Collins, M. W. Washabaugh, „*The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces*”, *Q. Rev. Biophys.* **1985**, *18*, 323-422.
77. Y. Marcus, „*Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking*”, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 1346-1370.

5. Dorobek naukowy

- Liczba opublikowanych prac: **73** (wszystkie z listy filadelfijskiej, w tym 53 po doktoracie)*
 - Indeks Hirscha: **13**
 - Liczba cytowań: **573** (535 obcych)
 - Sumaryczny *IF*: **224**
- **46** wystąpień konferencyjnych (wykłady, komunikaty i prezentacje posterowe)
- **11** wypromowanych magistrów (8 jako promotor, 3 jako opiekun)
- Odbyte długookresowe staże badawcze:
 - 15-miesięczny staż podoktorski odbyty w grupie prof. Boesego (Wydział Chemii, Uniwersytet Duisburg-Essen, Essen, Niemcy) w ramach stypendium wyjazdowego KOLUMB przyznanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (**VIII 2009 – X 2010**)
 - 3-miesięczny staż podoktorski odbyty w grupie dr hab. Michała Cyrańskiego na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego (**XII 2010 – II 2011**)
- Kierowanie grantami:
 - Projekt „*Inżynieria krystaliczna nowych organiczno – nieorganicznych układów hybrydowych. Synteza, struktura, właściwości, zastosowania*” realizowany w ramach programu luventus Plus (**I 2011 – XII 2011**)
 - Projekt „*Hydrates of alcohols and ethers – structure, stability and properties*” realizowany w ramach programu Homing Plus Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (**VII 2012 – IX 2014**)
 - Projekt badawczy „*Inżynieria Krystaliczna alkoholi i amin*” realizowany w ramach programu SONATA BIS 6 Narodowego Centrum Nauki (**VII 2017 – VI 2022**)



Łukasz Dobrzycki

Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

*Dane scjentometryczne na podstawie Web of Science (WoS) z 20.03.2019