



UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie

**Engineering multicomponent optical materials containing
sulfonamides using quantum crystallography approach**

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Joanna Wojnarska

Praca wykonana pod kierunkiem:

Prof. dr hab. Katarzyny Stadnickiej

Dr hab. Marleny Gryl

Praca wykonana w Zespole Inżynierii Krystalicznej i Analizy Strukturalnej

Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Kraków, 2021

W ciągu ostatnich kilkunastu lat obserwuje się zwiększone zainteresowanie projektowaniem nowych, bardziej wydajnych materiałów optycznych. Wynika to z szerokiego zastosowania tego typu materiałów w optoelektronice, telekomunikacji, szybkim przetwarzaniu informacji, a także w celu dokonania charakterystyki różnego rodzaju powierzchni, itp. Otrzymanie krystalicznego ciała stałego o pożądanych własnościach optycznych często stanowi wyzwanie dla naukowców ze względu na konieczność spełnienia wielu warunków aby dana własność mogła w ogóle wystąpić. Przykładowo, nieliniowe efekty optyczne drugiego rzędu, takie jak generacja drugiej harmonicznej (SHG, ang. second harmonic generation), obserwowane są tylko w materiałach niecentrosymetrycznych (z wyjątkiem kryształów klasy 432). Ponadto wielkość danego efektu fizycznego nie jest powiązana z symetrią kryształu, a zależy od własności elektronowych składników budulcowych. Z tego powodu kluczowe jest odpowiednie dobranie komponentów przy projektowaniu nowych materiałów funkcjonalnych. Do skutecznego przewidywania symetrii kryształu niezbędna jest znajomość oddziaływań międzycząsteczkowych w obrębie i pomiędzy blokami budulcowymi kryształu. W związku z tym przy projektowaniu materiałów warto skupić się na jednym typie cząsteczek, o podobnych grupach funkcyjnych, posiadających odpowiednie właściwości elektronowe.

W mojej pracy doktorskiej sulfonamidy zostały wybrane i przetestowane, jako potencjalne bloki budulcowe nowych, wieloskładnikowych materiałów optycznych. Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie i otrzymanie nowych materiałów krystalicznych zawierających sulfonamidy i nadających się do potencjalnych zastosowań w urządzeniach optycznych. W oparciu o metody krystalografii kwantowej zostały szczegółowo zbadane oddziaływania międzycząsteczkowe, w których może uczestniczyć grupa sulfonamidowa. Zebrane dane umożliwiły lepsze zrozumienie samoorganizacji komponentów w strukturze krystalicznej i pozwoliły na skorelowanie upakowania bloków budulcowych z własnościami optycznymi materiału.

Niniejsza praca doktorska składa się z trzech artykułów opublikowanych w międzynarodowych czasopismach (PI w CrystEngComm, PII w Crystal Growth and Design, PIII w Acta Crystallographica C) i jednego manuskryptu PIV wysłanego do Acta Crystallographica B.

PI: *Crystal engineering, optical properties and electron density distribution of polar multicomponent materials containing sulfanilamide*

Joanna Wojnarska, Marlena Gryl*, Tomasz Seidler, Katarzyna M. Stadnicka

CrystEngComm, 2018, 20(26), 3638-3646, doi: 10.1039/C8CE00568K

PII: *The impact of substituent exchange on optical anisotropy in multicomponent isostructural materials containing sulfathiazole and 2-aminopyridine derivatives*

Joanna Wojnarska, Marlena Gryl*, Tomasz Seidler, Katarzyna M. Stadnicka

Cryst. Growth Des. 2020, 20, 6536-6544 (Open Access), doi: 10.1021/acs.cgd.0c00743

PIII: *N-Tosyl-L-proline benzene hemisolvate: a rare example of a hydrogen-bonded carboxylic acid dimer with symmetrically disordered H atoms*

Joanna Wojnarska, Katarzyna Ostrowska, Marlena Gryl, Katarzyna M. Stadnicka*

Acta Cryst. C, 2019, 75(9), 1228-1233, doi: 10.1107/S2053229619010829

PIV: *Investigation of polar materials containing hydrochlorothiazide: crystal engineering, electron density distribution and optical properties*

Joanna Wojnarska, Marlena Gryl, Tomasz Seidler, Katarzyna M. Stadnicka*

Acta Cryst. B (2021, submitted)

Publikacja PI dotyczy dwóch materiałów polarnych zawierających cząsteczkę sulfanilamidu (4-aminobenzenosulfonamid). W celu znalezienia odpowiedniego ko-formera dla cząsteczki sulfanilamidu wykorzystano narzędzie Full-Interaction Map oraz przeanalizowano oddziaływania międzycząsteczkowe obecne w znanych strukturach zawierających sulfanilamid. Uzyskane informacje pozwoliły zaprojektować i wykrystalizować dwa nowe polarne materiały krystaliczne: sól sulfanilamidu i kwasu sulfaminowego (I) o grupie przestrzennej $P2_1$ oraz sól sulfanilamidu i kwasu [(4-sulfamoilofenylo)karbamilo] mrówkowego (II) o symetrii grupy przestrzennej Pc . Oddziaływania międzycząsteczkowe zostały zbadane za pomocą topologicznej analizy teoretycznych gęstości elektronowych, indeksu "Non-Covalent Interactions" oraz tzw. "fingerprint plots". W obu materiałach zaobserwowano wiązania wodorowe o charakterze pośrednim między otwarto- i zamkniętopowłokowym. Wykonane obliczenia teoretyczne oraz pomiary eksperymentalne współczynników załamania światła pokazały, że (I) wykazuje liniową dwójłomność zbliżoną do kalcytu natomiast dla (II) jej wartość jest prawie dwukrotnie większa niż dla kalcytu. Z przewidywań teoretycznych nieliniowych własności optycznych, a w szczególności generacji drugiej harmonicznej wynika, że dla obu materiałów możliwe jest spełnienie warunków dopasowania fazowego. Wartość wydajności generacji drugiej harmonicznej d_{eff} dla (I) i (II) jest porównywalna z wydajnością KDP (KH_2PO_4), który jest powszechnie stosowany w urządzeniach optycznych.

W kolejnej publikacji (PII) skupiono się na zaprojektowaniu nowych materiałów zawierających cząsteczkę sulfatiazolu (4-amino-N-(1,3-tiazol-2-yl)benzenosulfonamid), który zawiera mono-podstawioną grupę sulfonamidową. Na podstawie przeprowadzonej analizy donorów i akceptorów wiązań wodorowych sulfatiazolu jako potencjalne ko-formery do ko-krystalizacji wybrano pochodne 2-aminopirydyny. W rezultacie otrzymano cztery izostrukuralne materiały zawierające cząsteczkę sulfatiazolu i cząsteczkę 2-aminopirydyny podstawioną odpowiednio w pozycji *para* przez H/ CH_3 /Cl/Br. Pomiary wykonane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pozwoliły ustalić, że uzyskane materiały krystalizują w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_1/c$ i mają zbliżone wartości parametrów komórki elementarnej. Wzajemne ułożenie cząsteczek w tych strukturach porównano za pomocą programów XPac, CrystalCMP oraz narzędzia „packing similarity” dostępnego w aplikacji Mercury. Uzyskane dane potwierdziły, że materiały są izostrukuralne. Zgodność w upakowaniu cząsteczek pomiędzy otrzymanymi strukturami krystalicznymi

pozwoili na przestudiowanie wplywu komponentow na wlasnosci optyczne materialow. W tym celu wyznaczono eksperymentalne oraz wyliczono teoretyczne wspolczynniki zalamania swiatla. Dla wszystkich czterech struktur otrzymane wartosci okazaly sie zblizone. Zaobserwowano jednak rozbieznosci w orientacji indykatrysy pomiedzy strukturami z podstawnikami H/CH₃ i Cl/Br. Rownice tą można wytłumaczyć większą polaryzowalnością 2-aminopirydyny z podstawnikami Cl/Br niż z H/CH₃. Przeprowadzona analiza pozwolila wywnioskowac, ze do znaczej modyfikacji dwujlomnosci liniowej materialow wymiana podstawnikow w jednym z komponentow jest niewystarczajaca.

Tematem trzeciej publikacji (PIII) jest struktura krystaliczna hemisolwatu N-tosyl-L-proliny i benzenu (III). Czasteczka N-tosyl-L-proliny, tj. kwasu (2S)-1-(4-metylofenylo)sulfonylopirolidyny-2-karboksyowego, zostala wybrana do badan poniewaz zawiera podstawiona grupe sulfonamidowa oraz jest chiralna, co zwieksza szanse na otrzymanie niecentrosymetrycznego materialu. Pomiary wykonane metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pozwolily ustalic, ze (III) krystalizuje w polarnej grupie przestrzennej I2. W strukturze krystalicznej (III) obecny jest synton R²₂(8) utworzony pomiedzy grupami karboksylowymi przez silne, symetryczne wiazania wodorowe O-1/2H...1/2H-O. Grupy karboksylowe uczestniczace w tych oddziaływaniach sa symetrycznie zalezne wzgledem osi 2 lezacej w plaszczyznie syntonu. Analiza statystyczna struktur zawartych w bazie CSD (ang. Cambridge Structural Database) pokazala, ze identyczny synton z analogiczna relacja symetrii pomiedzy grupami karboksylowymi zaobserwowano wczesniej tylko w 6 innych strukturach (tj. 0.15% analizowanego zbioru danych).

W manuskrypcie skupiono sie na analizie struktury i wlasnosci optycznych materialow zawierajacych czasteczke hydrochlorotiazylu. Hydrochlorotiazyl (HCT), tj. 6-chloro-1,1-dioksa-3,4-dihydro-2H-1,2,4-benzotiadiazyno-7-sulfonamid, rozni sie od sulfonamidow studiowanych w pracach PI, PII i PIII poniewaz zawiera dwie grupy sulfonamidowe. Posiada on dwie odmiany polimorficzne, z ktorych jedna jest polarna (P2₁). Kokrystalizujac HCT z 2-aminopirydyna otrzymano nowy, polarny material krystaliczny: hydrat hydrochlorotiazylu i 2-aminopirydyny (HCT2aph). Obliczenia teoretyczne wspolczynnkow zalamania swiatla pokazaly, ze oba materialy, substrat i kokrysztal, wykazuja dwujlomnosc liniowa mniej wiecej dwa razy wiecej niz dla kalcytu. Duza wartosc dwujlomnosci liniowej skorelowano z warstwową strukturą krystaliczną obserwowaną w obu materialach. Wydajnosć generacji drugiej harmonicznej dla polarnej odmiany polimorficznej HCT oraz HCT2aph otrzymana z przewidywan teoretycznych okazala sie byc 4-5 razy wiecej niz dla KDP. Potwierdzono rowniez, ze dla obu badanych materialow mozliwe jest spełnienie warunkow dopasowania fazowego.

Podsumowujac, przeprowadzone badania umozliwily zaprojektowanie i wykryszalowanie nowych materialow optycznych zawierajacych sulfonamidy, co bylo glownym celem pracy. Otrzymane materialy wykazuja efekty optyczne liniowe i/lub nieliniowe porownywalne lub wiecej od materialow powszechnie stosowanych w urzadzeniach optycznych. Pozwala to na sformulowanie wniosku, ze sulfonamidy stanowia uzyteczne bloki budulcowe materialow funkcjonalnych. Szczegolowa analiza miedzyczasteczkowych oddziaływani wykonana za pomoca badan topologii rozkladu gestosci elektronowej pozwolila

uzyskać lepszy wgląd w charakter wiązań wodorowych tworzonych przez sulfonamidy. Wykazano, że podstawiona grupa sulfonamidowa tworzy oddziaływania międzycząsteczkowe z wybranym koformerem z większym prawdopodobieństwem niż grupa sulfonamidowa bez podstawnika przy atomie azotu. Na podstawie wyników badań anizotropii optycznej otrzymanych materiałów izostrukuralnych można wnioskować, że zmiana podstawnika nie wpływa znacząco na liniową dwójłomność materiałów. Znalezione korelacje pomiędzy upakowaniem bloków budulcowych a własnościami optycznymi wskazują, że kryształy zawierające w strukturze warstwy zbudowane z cząsteczek sulfonamidów posiadają dużą dwójłomność liniową.