

W serii siedmiu publikacji pokazałem, w jaki sposób wysokie ciśnienie można wykorzystać do indukowania i akcelerowania reakcji chemicznych, prowadzących do powstania nowych materiałów. Opisane przykłady ilustrują, iż ciśnienie może z powodzeniem zostać zastosowane do przeprowadzania reakcji w układach organicznych, nieorganicznych, a także w hybrydowych układach organiczno-nieorganicznych. Co więcej, moje badania pokazują, iż reakcje prowadzone w warunkach wysokiego ciśnienia mogą być efektywne do tego stopnia, że niewymagany jest w nich katalizator. Dzięki zastosowaniu wielu metod analitycznych określiłem mechanizmy reakcji przebiegających w ciele stałym oraz w fazie ciekłej, co pozwoliło na szczegółowe i dogłębne zrozumienie obserwowanych procesów. Poniżej podsumowałem niektóre z najważniejszych wyników opisanych w ramach mojej rozprawy doktorskiej.

Zmiany w strukturze związków oraz powiązane z nimi reakcje chemiczne w kompleksach koordynacyjnych metali o zamkniętej powłoce walencyjnej dążą do wzrostu liczby koordynacyjnej jonu metalu centralnego. Opierając się o regułę Goldschmidta i Paulinga możliwe staje się zatem zaprojektowanie materiału zdolnego do takich przemian, co zostało opisane w artykule **R1**. Wykazałem, że zmieniający się wraz ze wzrostem ciśnienia stosunek promieni kationów metali i ligandów, przy odpowiednim rozmieszczeniu ligandów wokół atomu centralnego oraz kationie metalu, który ma możliwość zwiększenia swojej liczby koordynacyjnej, z dużym prawdopodobieństwem doprowadzi do reakcji asocjacji dodatkowego liganda.

Natomiast w materiałach w których obecne są centra metaliczne o otwartej powłoce walencyjnej, wraz z ligandami zdolnymi do pośredniczenia w transporcie elektronów, wzrost ciśnienia może doprowadzić do znacznie bardziej skomplikowanych przekształceń, będących tematem artykułu **R2**. W zależności od ciekłego środowiska w którym analog błękitu pruskiego $\alpha\text{-DmaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{For}_6$ zostaje poddany działaniu wysokiego ciśnienia, mogą zostać wywołane trzy odmienne procesy prowadzące do: odwracalnego przejścia fazowego (między fazami α i γ), odwracalnej redukcji wszystkich jonów Fe^{3+} , a także do nieodwracalnej reakcji redoks, związanej z redukcją ligandów mrówczanowych.

Podobną wrażliwość na warunki środowiskowe opisałem dla układu PbI_2 rozpuszczonego w stężonym kwasie HI poddanemu wpływowi wysokiego ciśnienia i temperatury. Opisane w artykule **R3** przemiany wskazują, iż zależnie od kwasowości

układu, zawartości jodu i wody, a także od panującego ciśnienia i temperatury, możliwe jest otrzymanie szeregu ściśle powiązanych strukturalnie polimorfów α -PbI₂ i β -PbI₂ oraz ich soli hydroniowych.

W reakcjach wymiany dwusiarczków arylowych z powodzeniem zastosowałem nowatorskie podejście, w którym zamiast czynników katalityczno-redukujących wykorzystany został efekt wysokiego ciśnienia. Badania wstępne zamieszczone w artykule **R4**, zostały następnie rozwinięte i szczegółowo opisane w artykule **R5**. Prace te, pozwoliły poznać mechanizm indukowanej wysokim ciśnieniem reakcji wymiany między dwusiarczkami aryłowymi. W ramach prac wykazałem niewątpliwie korzyści z prowadzenia badań naukowych przy zastosowaniu komory diamentowej jako reaktora wysokociśnieniowego, w porównaniu z prasą tłok-cylinder, tradycyjnie wykorzystywaną do prowadzenia reakcji w warunkach wysokiego ciśnienia.

W pracy **R6** połączyłem zmiany strukturalne zachodzące w dwusiarczkach arylowych poddanych działaniu wysokiego ciśnienia, z ich aplikacyjnym wykorzystaniem jako składników zmniejszających tarcie w smarach i olejach. Na przykładzie disiarczku di-*p*-tolylu wykazałem, że cząsteczki te mogą absorbować energię około 6 kJmol⁻¹, poprzez konformacyjną konwersję w środowisku sprężonej cieczy.

Na przykładzie polimorfów β i γ disiarczku bis-3-nitrofenylu opisanych w artykule **R7**, wyjaśniłem w jaki sposób warunki wysokiego ciśnienia można skutecznie wykorzystać do tworzenia polimorfów kinetycznych. Polimorfy te posiadają niższą gęstość niż te otrzymane w warunkach niskiego ciśnienia. Początkowo, zdawało się to przeczyć podstawom termodynamiki, ale w efekcie pozwoliło na opisanie nukleacji wysokoentropowej i następującej krystalizacji kinetycznej. Co więcej, powiązanie obserwacji związanych z procesem nukleacji w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury, z dwoma formami polimorficznych produktów otrzymanych w artykule **R4**, pozwoliło wyjaśnić jak w procesie wysokociśnieniowego zarodkowania krystalitów równowaga reakcji przesuwa się na stronę produktów.

Reakcje przebiegające z zastosowaniem wysokiego ciśnienia, choć są niezwykle interesujące i wykazują spory potencjał, nadal pozostają w dużej części niezbadanym obszarem wymagającym wielu dalszych badań. Jednakże, przedstawione w tej rozprawie przykłady różnych układów reakcyjnych udowadniają, że zastosowanie wysokiego

ciśnienia pozwala przewyższyć niektóre z najczęstszych problemów tradycyjnych metod syntezy, takich jak powstawanie produktów ubocznych i szkodliwych oparów, zużywanie znacznych ilości energii i rozpuszczalników, czy stosowania katalizatorów, których usunięcie z produktów często przewyższa koszty samej reakcji. Ponadto, dodatkowymi zaletami płynącymi ze stosowania tej metody są wysoka wydajność oraz możliwość otrzymania monokrystalicznych form produktów, które nie wymagają dodatkowego oczyszczania.

Wykaz prac wykorzystanych w tej rozprawie:

- (R1) Półrolniczak, A.; Sobczak, S.; Katrusiak, A. Solid-State Associative Reactions and the Coordination Compression Mechanism. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (15), 8942–8950
- (R2) Sobczak, S.; Katrusiak, A. Environment-Controlled Postsynthetic Modifications of Iron Formate Frameworks. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (17), 11773–11781
- (R3) Sobczak, S.; Fidelli, A.; Do, J.-L.; Demopoulos, G.; Moores, A.; Frišćić, T.; Katrusiak, A. Toward elusive iodoplumbic acid 'HPbI₃': first observation of hydronium salts of the PbI₃⁻ anion through high-energy isochoric synthesis at elevated temperature and pressure. *ChemRxiv - archived.* **2021**.
- (R4) Sobczak, S.; Drożdż, W.; Lampronti, G. I.; Belenguer, A. M. A.; Katrusiak, A.; Stefankiewicz, A. R. Dynamic Covalent Chemistry under High-Pressure: A New Route to Disulfide Metathesis. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (35), 8769–8773
- (R5) Sobczak, S.; Ratajczyk, P.; Katrusiak, A.; Squeezing out the catalysts: the disulphide bond exchange in aryl disulphides at high hydrostatic pressure. *ChemRxiv - archived.* **2020**, doi.org/10.26434/chemrxiv.13160996.v2
- (R6) Sobczak, S.; Katrusiak, A. Colossal Strain Release by Conformational Energy Up-Conversion in a Compressed Molecular Crystal. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (5), 2539–2545
- (R7) Sobczak, S.; Ratajczyk, P.; Katrusiak, A.; High-pressure nucleation of low-density polymorphs. *Chem. - A Eur. J.* **2021**, 10.1002/chem.202005121