

Historia kryształów rezorcynolu i nowe sposoby stabilizowania wysokociśnieniowych polimorfów w warunkach normalnych

Fatemeh Safari

Moja praca dyplomowa opowiada **Historię kryształów rezorcynolu i nowych sposobów stabilizowania wysokociśnieniowych polimorfów w warunkach normalnych**. Rezorcynol jest ważnym produktem naturalnym i związkiem chemicznym o wielu zastosowaniach, w tym technologicznych. Rezorcynol jest również ważny z punktu widzenia historii nauki, ponieważ był pierwszym związkiem organicznym dla którego w latach 30-tych XX wieku określono struktury dwóch odmian polimorficznych metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Jednakże, uzyskane wtedy wyniki nawet do niedawna stanowiły zagadkę, ponieważ obie formy mają symetrię tej samej grupy przestrzennej, a wysokotemperaturowa odmiana β ma wyższą gęstość niż niskotemperaturowa odmiana polimorficzna (α); w 2016 roku odkryto formę ε o jeszcze wyższej gęstości, co było jeszcze bardziej zagadkowe. Wykazałam, że wbrew wcześniejszym przypuszczeniom to nie odmiana polimorficzna β jest stabilna pod ciśnieniem, lecz faza ε jest wysokociśnieniową formą rezorcynolu w ciśnieniu w zakresie między 0,2 a 0,7 GPa, a powyżej tego ciśnienia stabilna jest jeszcze inna forma rezorcynolu, nowy polimorf ζ . Był to zaskakujący wynik, ponieważ odmiana polimorficzna ε odkryta została pod ciśnieniem atmosferycznym (0,1 MPa), jednak otrzymana została jedynie, gdy w próbce znajdowała się domieszka kwasu winowego i polimorfu β . W wyniku moich badań uzyskałam formę ε w czystej postaci (bez dodatków) jako monokryształ i wykazałam, że jest ona niestabilna poniżej 0,2 GPa. Wykazałam również, że rezorcynol ma skłonność do tworzenia solwatów pod ciśnieniem: uzyskałam dwa nowe hydraty (mono- i duotritohydrat) oraz solwat z metanolem. Odkryte solwaty są same w sobie dość intrygujące, ponieważ monohydrat i solwat z metanolem (w stosunku 1:1) są izostrukuralne, ale monohydrat jest metastabilny w stosunku do duotritohydratu, podczas gdy solwat duotritometanolu nie został znaleziony. Ponadto, duotritohydrat tworzy warstwę pasywacyjną na powierzchni kryształów monohydratu, dzięki czemu są one chronione przed rozpuszczeniem pomimo ich metastabilności. Stwierdziłam, że dla wszystkich faz rezorcynolu charakterystyczne jest występowanie dużej histerezy dla przejść między fazami, co utrudnia ich badania. Dlatego w celu określenia ciśnieniowo-temperaturowego wykresu fazowego oraz wykresu warunków tworzenia solwatów, konieczne było zastosowanie metod izotermicznej i izochorycznej rekrystalizacji wysokociśnieniowej z zastosowaniem komory z kowadełkami diamentowymi. Uważam, że odkrycie nowej odmiany polimorficznej ζ i solwatów rezorcynolu, oraz wyznaczenie zakresów ich stabilności są znaczącym osiągnięciem. W szczególności odkrycie formy ζ , która jest pierwszą warstwową strukturą czystego rezorcynolu i pierwszą strukturą centrosymetryczną. W kontekście ogólnych

osiągnąć, wykazałam na podstawie diagramu fazowego czystego rezorcynolu, że odmiana ε nie może istnieć pod ciśnieniem atmosferycznym w związku z czym musi ona być w jakiś sposób ustabilizowana. Doprowadziło mnie to do znalezienia metody stabilizacji faz wysokociśnieniowych, która przetestowana została nie tylko dla rezorcynolu, ale także dla innych związków. Zatem, ta nowa metoda uzyskiwania i stabilizacji wysokociśnieniowych odmian polimorficznych stosowana być może dla innych związków organicznych. Moje badania pokazują więc, że wysokociśnieniowe odmiany polimorficzne mogą być wykorzystane w praktyce, dzięki rozwiązaniu jednego z wielkich wyzwań badań wysokociśnieniowych, tj. przezwycięzenia niestabilności otrzymanych wysokociśnieniowych odmian polimorficznych w warunkach atmosferycznych. Niektóre zagadki związane z polimorfizmem rezorcynolu wciąż pozostają nierozwiązane, niemniej moja praca z pewnością dostarcza wiele nowych informacji na temat odmian polimorficznych i form krystalicznych tego związku. Wyniki stanowiące podstawę tej dysertacji, zostały podsumowane w trzech artykułach naukowych na temat rezorcynolu opublikowanych w czasopismach *Crystal Growth & Design* oraz w *Journal of Physical Chemistry C*.

W pierwszym artykule (R1) pokazuję, że odmiany polimorficzne α i β mogą zostać ściśnięte do ciśnienia równego 5,6 GPa bez zajścia przejścia fazowego z formy α do β w ciśnieniu 0,5 GPa. Niemniej sieć wiązań wodorowych w odmianie polimorficznej α wykazuje pewne efekty destabilizujące w ciśnieniu bliskim 0,5 GPa, co spowodowane jest zmianą położenia cząsteczek w ściśniętym kryształ. To z kolei może być powodem zaobserwowania przejścia fazowego z formy α do β , opisanego w literaturze na podstawie wyników badań NMR i IR.

Solvaty rezorcynolu z wodą i metanolem zostały omówione w artykule R2. Monohydrat i duotritohydrat ujawniły tworzenie się warstwy pasywacyjnej chroniącej formę metastabilną przed rozpuszczeniem. Co zaskakujące, duotritohydrat, bardziej stabilna forma powstająca w wyższym ciśnieniu jest nieuporządkowana, a w strukturze monohydratu występuje geometrycznie niekorzystne wiązanie wodorowe (o ponad 0,3 Å dłuższe niż by oczekiwano dla wiązań OH \cdots O).

W artykule R3 przedstawiłam dwie nowe wysokociśnieniowe odmiany polimorficzne ε i ζ rezorcynolu. Ponadto w tej publikacji pokazałam, że wysokociśnieniową odmianę polimorficzną ε można ustabilizować w warunkach atmosferycznych poprzez domieszkowanie próbki rezorcynolu kwasem winowym. Mechanizm prowadzący do tej stabilizacji wyjaśniliśmy efektem ciśnienia wewnętrznego. Zakres tego wewnętrznego ciśnienia wywołanego domieszkowaniem można obliczyć według wzoru opartego na naszym modelu. Wyniki stabilizacji wysokociśnieniowej odmiany polimorficznej rezorcynolu są zgodne z wynikami uzyskanymi dla innych dobrze znanych związków (pochodnych imidazolu i

benzimidazolu), których wysokociśnieniowe odmiany polimorficzne zostały otrzymane w przeszłości.