

## Streszczenie pracy w języku polskim

Badania przeprowadzone w ramach mojej pracy doktorskiej miały na celu określenie wpływu wysokiego ciśnienia na preferencję krystalizacji racematów wybranej serii związków chiralnych jako związki racemiczne lub jako enancjomorfy. Podjęłam próbę zmiany preferencji krystalizacji obserwowanej w ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze pokojowej. Badania te przeprowadziłam dla *RS*-ibuprofenu, *RS*-1,1'-binaftylu, *S*-1,1'-binaftylu/*R*-1,1'-binaftylu, dihydratu *RS*-asparagianu cynku, *RS*-mentolu, *S*-mentolu, monohydratu *RS*-winianu sodu i monohydratu *R*-winianu sodu. Pomiary dyfraktometryczne wykonałam na kryształach otrzymanych w wyniku rekrystalizacji wysokociśnieniowej w warunkach izochorycznych i izotermicznych oraz przez kompresje monokryształów otrzymanych w warunkach normalnych. Wszystkie krystalizacje wykazały utrzymanie się preferencji tworzenia związków racemicznych w całym zakresie mierzonych ciśnień. Wyjątkiem jest seria eksperymentów 1,1'-binaftylu, o którym wiadomo było, że wysoka temperatura preferuje spontaniczny rozdział enancjomorfów. Udało mi się wyznaczyć diagram preferencyjny tego związku, na którym temperatura spontanicznego rozdziału racematu na enancjomorfy wzrasta wraz z ciśnieniem. Jest to pierwszy taki ciśnieniowo-temperaturowy diagram preferencyjny dla rozdziału związku racemicznego na enancjomorfy – podwyższenie ciśnienia wymaga podwyższenia temperatury przeprowadzania rozdziału. Diagram ten pokazuje znaczenie wysokiego ciśnienia, którym można sterować preferencją przebiegu krystalizacji. Przedstawione w mojej rozprawie badania wykazały znaczenie wszystkich składowych swobodnej energii Gibbsa, które mogą znacznie przewyższać wkład pracy ( $p\Delta V$ ), szczególnie ze względu na niskie wartości różnicy objętości  $\Delta V$  pomiędzy racematami i enancjomorfami w stanie krystalicznym. Przeprowadzone przeze mnie badania pozwoliły zaobserwować ciekawe zjawiska związane ze ściśliwością kryształów związków organicznych: w *RS*-ibuprofenie silnie nieliniową ściśliwość, powiązaną z występowaniem niewielkich luk w strukturze krystalicznej i zmiany konformacyjne cząsteczek tego związku; wysokociśnieniowa krystalizacja kompleksu asparagianu cynku ( $ZnAsp_2$ ) powyżej 50 MPa powoduje powstanie seskwihydratu; związek ten preferuje tworzenie niżej uwodnionych hydratów, w miejsce preferowanych krystalizacji w ciśnieniu atmosferycznym dihydratów ( $ZnAsp_2 \cdot 2H_2O$ ), podczas gdy w większości przypadków wysokie ciśnienie prowadzi do wzrostu solwatacji; w seskwihydracie, w ciśnieniu 0.80 GPa następuje indukowana ciśnieniem przemiana izostrukuralna, nieobecna w bardzo podobnym strukturalnie dihydracie – udało się udokumentować tę subtelną przemianę jak również opisać jej mechanizm, ilustrujący rolę oddziaływań kierunkowych w stabilizowaniu struktur

porowatych. W dihydracie ta przemiana nie występuje ze względu na wyższą zawartość cząsteczek wody podtrzymujących ścianki porów i kompensujących działanie zewnętrznego nacisku. Badania *RS*-mentolu doprowadziły do otrzymania i opisanie nowej odmiany polimorficznej, powstającej w wysokim ciśnieniu powyżej 0.40 GPa. Struktura nowego polimorfu  $\beta$  krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Zaobserwowałam wyjątkową zależność pomiędzy gęstościami stabilnych polimorfów, preferujące niżej gęstą formę w obszarze swojej stabilności, co przeczy zasadzie najgęstszego upakowania. W monohydracie winianu sodu udało się zaobserwować ciekawa zależność gęstości polimorfów. Dla badanych związków wyznaczyłam symetrię oraz struktury odmian polimorficznych preferowanych wysokim ciśnieniem.

Nie wykluczam możliwości rozdzielenia niektórych racematów na enancjomery pod wpływem ciśnienia, podobnie jak można zrobić to dla kilku związków pod wpływem temperatury. Jednak wyższa gęstość enancjomerów niż gęstość racematu zdecydowanie nie jest wystarczającym warunkiem do przewidzenia wpływu ciśnienia na spontaniczną krystalizację. Odwrotny proces, przekształcenia mieszanin enancjomorfów związków chemicznych nietworzących związków racemicznych, również dotychczas nie został udokumentowany.