

Zrozumienie oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach oraz związku budowy cząsteczek i ich właściwości, jest możliwe między innymi dzięki badaniom dyfraktometrycznym. Początkowo badano kryształy w warunkach laboratoryjnych, nieco później także w warunkach niskiej i wysokiej temperatury, a od drugiej połowy XX-go wieku także w wysokim ciśnieniu.

Ciśnienie jest jednym z wielu czynników powodującym przemiany fazowe i jest jednym z najefektywniejszych sposobów modyfikacji struktury. Wysokim ciśnieniem jesteśmy w stanie także inicjować reakcje chemiczne, syntezować nowe związki chemiczne, krystalizować układy wieloskładnikowe oraz otrzymywać nowe odmiany polimorficzne związków chemicznych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu wysokiego ciśnienia na strukturę kryształów tiomocznika, 1H-benzimidazolo-2-tionu (BzImS) i imidazolidyno-2-tionu (Im2S), których struktura oparta jest na wiązaniach wodorowych  $\text{NH}\cdots\text{S}$ . Stosując dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego wyznaczyłam strukturę badanych kryształów, określiłam ich ściśliwość, strukturę rezonansową oraz stabilność faz atmosferycznych. Tiomocznik w warunkach normalnych występuje w fazie V i w ciśnieniu 0.34 GPa ulega przemianie do fazy VI. Postulowano również istnienie ciśnieniowej fazy VII powyżej 0.54 GPa. Moje badania miały na celu potwierdzenie istnienia tej fazy i wyjaśnienie mechanizmu przemian fazowych tiomocznika. Badania wysokociśnieniowe przeprowadzone były przy użyciu zmodyfikowanej komory diamentowej Merrilla-Bassetta (DAC). Na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej wykorzystałam komorę z kowadełkami diamentowymi do przeprowadzenia krystalizacji izochorycznej i kompresji izotermicznej. Jako ciecze hydrostatyczne wykorzystałam metanol, wodę oraz mieszaninę metanol:etanol:woda (16:3:1), a ponadto dla Im2S także glicerynę.

Wysokociśnieniowe badania tiomocznika pokazują niewielką anomalię ściśliwości tego związku w 0.65 GPa, co mogłoby wskazywać na przemianę fazową i istnienie fazy VII. Jednakże zmiana ta jest bardzo subtelna, w związku z czym nie świadczy ona o przekształceniu strukturalnym do nowej fazy, a o zmniejszającej się roli kierunkowych wiązań wodorowych  $\text{NH}\cdots\text{S}$ . Jest to związane z efektem dopasowywania się cząsteczek tiomocznika do jak najlepszej pozycji w kryształach, co wskazuje na bardziej efektywne upakowanie molekularne w ciśnieniu powyżej przemiany fazowej w 0.34 GPa. Przekształcenia strukturalne do fazy VI powiązane są z reorganizacją wiązań wodorowych  $\text{NH}\cdots\text{S}$ , co prowadzi do zmniejszenia objętości całego kryształu. Wysokie ciśnienie powoduje także zmiany długości wiązań w cząsteczce tiomocznika, które są zgodne z różnym

udziałem struktur mezomerycznych w strukturze rezonansowej. Zmiany te mogą prowadzić do przekształceń chemicznych i otrzymania nowych właściwości kryształów w wysokim ciśnieniu.

Wysokociśnieniowe badania BzImS prowadzą do otrzymania czystych, niesolwatowanych kryształów aż do ciśnienia 2.58 GPa. Efekt ten jest związany ze stabilnością wiązań wodorowych typu  $\text{NH}\cdots\text{S}$ , uzyskaną dzięki zastosowaniu warunków ekstremalnych. W całym zbadanym zakresie ciśnienia ściskanie tych wiązań następuje monotonicznie. Podobnie, jak w przypadku tiomocznika, dla BzImS obserwujemy niewielki wpływ wysokiego ciśnienia na strukturę rezonansową. Wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększa się udział formy tionowej, a zmniejsza formy jonu obojnaczego (zwitterjonu). Jest to związane z redukcją oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząsteczkami w ściskanym kryształach.

Faza atmosferyczna Im2S jest stabilna w zakresie od 0.10 MPa do co najmniej 3.01 GPa. We wszystkich otrzymanych strukturach wysokociśnieniowych wiązania wodorowe  $\text{NH}\cdots\text{S}$  łączą cząsteczki w warstwy równoległe do płaszczyzny (100). Co ciekawe, monokryształ tego związku jest najbardziej ścispany w kierunku wzdłuż tych warstw, a nie pomiędzy nimi. Ponadto kryształ ten nie spełnia reguły odwrotnego wpływu ciśnienia i temperatury, co jest związane ze znacznie szybszym zmniejszaniem się objętości luk w ramach warstw, w porównaniu z objętością całego kryształu. W przeciwieństwie do wcześniej opisanych związków chemicznych, wysokie ciśnienie ma niewielki wpływ na strukturę rezonansową Im2S.

Wykonane przeze mnie badania wysokociśnieniowe dostarczyły nowych informacji o kryształach molekularnych w warunkach ekstremalnych, strukturach rezonansowych badanych substancji oraz właściwościach i przekształceniach wiązań wodorowych typu  $\text{NH}\cdots\text{S}$ .