

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:

Ciśnieniowe przemiany kryształów benzimidazoli z wiązaniami wodorowymi NH \cdots N

Witold Zieliński

Badania nad właściwościami ferroelektrycznymi wśród związków organicznych w ostatnich latach zyskują na popularności. Wymuszone jest to dynamicznym rozwojem technologii jaki nastąpił w XX wieku i trwa do dzisiaj. Właściwości ferroelektrycznych mogą być związane z występowaniem w kryształach układu wiązań wodorowych NH \cdots N, w których następuje spontaniczna polaryzacja wiązania wodorowego. Oznacza to, że proton może się znaleźć zarówno po stronie donora jak i akceptora w wiązaniu wodorowym. Jednym z czynników dzięki któremu możemy wpływać na strukturę kryształów a dzięki temu także i na właściwości fizyczne kryształów jest ciśnienie. Wykorzystując miniaturową komorę diamentową Merrilla-Bassetta jesteśmy w stanie osiągać wysokie ciśnienia, otrzymując nowe niespotykane dotąd polimorfy badanych substancji.

Celem mojej pracy doktorskiej było otrzymanie monokryształów związku organicznego posiadającego w swojej strukturze liniowy układ wiązań wodorowych NH \cdots N w wysokim ciśnieniu z wykorzystaniem miniaturowej komory diamentowej. Badanym związkiem był benzimidazol oraz jego pochodne, takie jak 2-metylobenzimidazol i 5,6-dimetylobenzimidazol. W wyniku przeprowadzonych badań udało mi się otrzymać monokryształy nowej dotąd nieznannej fazy γ benzimidazolu krystalizującej w komorze powyżej 2.26 GPa oraz dwóch faz α i β znanych już z literatury i krystalizujących w warunkach normalnych. W przypadku 2-metylobenzimidazolu udało mi się zaobserwować niezwykle rzadkie zjawisko ujemnej powierzchniowej ściśliwości, polegające na skracaniu jednego z wymiarów kryształu przy jednoczesnym wydłużeniu pozostałych dwóch. Mała chemiczna modyfikacja benzimidazolu o grupę metylową w pierścieniu imidazolowym jest odpowiedzialna za drastycznie inny przebieg ściśliwości 2-metylobenzimidazolu. Kolejnym związkiem poddanym działaniu wysokiego ciśnienia był 5,6-dimetylobenzimidazol, dla którego stwierdziłem, że ciśnienie jest czynnikiem odpowiedzialnym za tworzenie hemihydratu oraz solwatów metanolu i etanolu w wysokim ciśnieniu. Niezwykłą właściwością tak otrzymanego hemihydratu jest to, że jego objętość jest mniejsza w porównaniu z objętością nieuwodnionego kryształu. Spowodowane jest to pojawieniem się

nowych oddziaływań typu OH \cdots N w strukturze hemihydratu. Inną właściwością kryształów hemihydratu 5,6-dimetylobenzimidazolu jest ich stabilność w warunkach normalnych. Oznacza to, że można je odzyskać po krystalizacji w komorze diamentowej poprzez delikatne obniżanie ciśnienia i otwarcie komory. Właściwość ta zwiększa również potencjalne szanse na znalezienie praktycznych zastosowań dla tego związku.

Opisanie tych wszystkich przemian fazowych oraz mechanizmów odpowiedzialnych za niezwykle właściwości benzimidazolu oraz jego pochodnych indukowanych ciśnieniem hydrostatycznym stały się tematem mojej rozprawy doktorskiej.