

# Zmiany strukturalne w kryształach powodowane przez reakcję Norrisha-Yanga w warunkach wysokiego ciśnienia

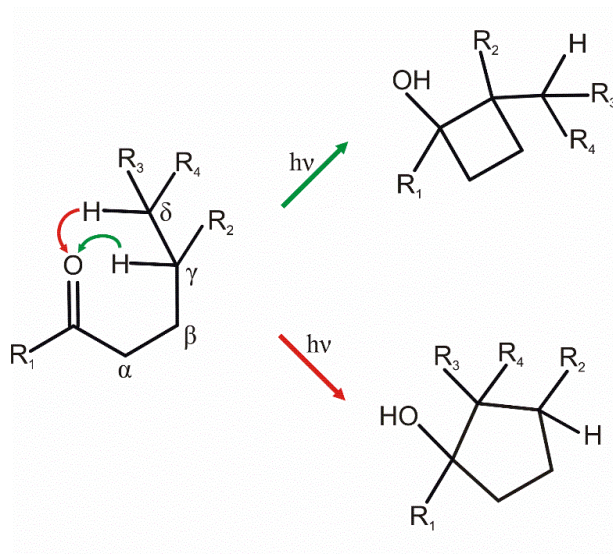
Krzysztof Konieczny

## STRESZCZENIE

Celem badań było monitorowanie zmian strukturalnych powodowanych w kryształach przez wysokie ciśnienie, zachodzącą reakcją fotochemiczną oraz oba te czynniki jednocześnie. Dzięki temu możliwe było poznanie wpływu wysokiego ciśnienia na przebieg reakcji fotochemicznej. Metodą badawczą była rentgenowska analiza strukturalna.

Badania przeprowadzono dla kryształów 8 związków chemicznych w warunkach różnych ciśnień. Pierwsze 7 związków stanowiły sole kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego z następującymi aminami: (*S*)-(-)-1-fenyletanoaminą, 1-fenylometanoaminą, 1,3,5,7-tetraazatricyklo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]dekanem (urotropiną), metanoaminą, propano-1-aminą, propano-1,2-diaminą i z wodorotlenkiem sodu. Związkiem 8 była sól kwasu 6,6-dietylo-5-okso-5,6,7,8-tetrahydronaftaleno-2-karboksylowego i (1*S*)-1-(4-metylofenylo)etanoaminy.

W kryształach wszystkich badanych związków, oprócz soli kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego i wodorotlenku sodu, która jest nieaktywna fotochemicznie w ciele stałym, zachodzi reakcja Norrisha-Yanga. W kryształach soli kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego i (*S*)-(-)-1-fenyletanoaminy oprócz reakcji Norrisha-Yanga zachodzi także cyklizacja Yanga prowadząca do powstania pierścienia 5-członowego.



Reakcja Norrisha-Yanga (kolor zielony) i cyklizacja Yanga prowadząca do powstania pierścienia 5-członowego.

Wpływ postępu reakcji oraz wzrostu ciśnienia na strukturę kryształów analizowano pod kątem:

- zmiany parametrów i objętości komórki elementarnej,
- zmiany geometrii cząsteczek w sieci krystalicznej, zwłaszcza w centrum reakcji,
- zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych, w tym wiązań wodorowych,
- zmiany kształtu i wielkości wnęki reakcyjnej.

Oprócz tego monitorowano zawartość cząsteczek substratu i produktu wraz z postępującą reakcją.

Na podstawie przeprowadzonych badań dowiedziono, że:

- Ciśnienie w istotny sposób wpływa na kinetykę badanych reakcji fotochemicznych.
- Główną przyczyną spowolnienia reakcji w wysokim ciśnieniu jest zmniejszenie objętości wnęki reakcyjnej.
- Wysokie ciśnienie może zmieniać kierunek zmian strukturalnych towarzyszących reakcji fotochemicznej.
- Czynniki determinujące kierunek reakcji w badanych kryształach to geometria centrum reakcji, objętość wolnych przestrzeni oraz oddziaływania międzycząsteczkowe.
- Geometria cząsteczek w sieci krystalicznej (zarówno substratu, jak i produktu/produktów) zmienia się wraz ze zmieniającymi się proporcjami pomiędzy komponentami.
- Pomimo, że związki od 1 do 7 należą do tej samej grupy (są solami kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoesowego), przebieg reakcji fotochemicznej w kryształach każdego z nich jest inny. Badany organiczny anion w kryształach może ulegać różnym rodzajom reakcji, i to w różny sposób, lub może być niereaktywny.

Prezentowane badania dowodzą ogromnego wpływu budowy sieci krystalicznej na przebieg reakcji fotochemicznych. Przede wszystkim jednak, pokazują jak skutecznie można modyfikować właściwości materiałów krystalicznych przy pomocy wysokiego ciśnienia.