

STRZESZCZENIE

Wpływ ciśnienia na transformacje strukturalne powodowane przez fotodimeryzację [2+2] w kryształach

Mgr inż. Tomasz Galica

Badania wykonane w ramach pracy doktorskiej miały na celu monitorowanie transformacji strukturalnych w sieci krystalicznej wywołanych: reakcją fotodimeryzacji [2+2], wysokim ciśnieniem oraz oboma tymi czynnikami jednocześnie. Porównanie wyników badań tylko dla jednego czynnika oraz dla obu czynników działających równocześnie pozwoliło na poznanie i zrozumienie modyfikacji ścieżki reakcji przez ciśnienie. Metodą badawczą była rentgenowska analiza strukturalna monokryształów.

W warunkach różnych ciśnień zbadane zostały kryształy następujących związków chemicznych:

- kwas (2*E*)-3-(2,6-difluorofenylo)prop-2-enowy (**1**)
- kwas (2*E*)-3-(2,5-difluorofenylo)prop-2-enowy (**2**)
- kwas (2*E*)-3-(3,5-difluorofenylo)prop-2-enowy (**3**)
- kwas (2*E*)-3-(4-chlorofenylo)prop-2-enowy (**4**)
- (2*E*)-3-(4-chlorofenylo)prop-2-enamid (**5**)
- kwas (2*E*)-3-(2H⁵)fenyl(2H²)prop-2-enowy (**6**)
- 1,3-dihydroksy-4-chlorobenzen i *trans*-1,2-bis(4-pirydylo)etylen (**7a,b**).

W kryształach **1 - 7** zachodziła fotodimeryzacja [2+2].

Parametry, które ulegały zmianie wskutek reakcji fotochemicznej oraz zwiększenia ciśnienia i które były monitorowane to:

- parametry komórki elementarnej,
- objętość wolnych przestrzeni między cząsteczkami,
- oddziaływania międzycząsteczkowe i ich geometria,
- zmiana położenia cząsteczek,
- geometria/kształt cząsteczek.

Monitorowana była także zawartość cząsteczek substratu i produktu w kryształach wraz z postępem reakcji.

Analizowano wpływ ciśnienia na wielkość oraz charakter zmian wyżej wymienionych parametrów. Wysokie ciśnienie zmniejszało wielkość zmian geometrycznych w sieci krystalicznej, zachodzących pod wpływem reakcji. Powodowało również wzrost szybkości reakcji. Czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost szybkości reakcji okazały się zmiany geometrii międzycząsteczkowej zachodzące pod wpływem wysokiego ciśnienia.

Wraz z postępem reakcji, zarówno w warunkach ciśnienia atmosferycznego jak i wysokiego ciśnienia, obserwowany był spadek jakości badanych kryształów związków **1 - 4**, **6** i **7**. Istotny wpływ na to zjawisko miała różnica w geometrii cząsteczek substratu oraz produktu, jak również wielkość i położenie wolnych przestrzeni w komórce elementarnej. W przypadku związków **1 - 3**, będących difluoropochodnymi kwasu cyjankowego, omówione zostały różnice w reaktywności w kryształach.

Porównanie wszystkich badanych związków umożliwiło określenie wpływu upakowania (i objętości wolnych przestrzeni) na wielkość i szybkość zmian strukturalnych pod wpływem fotodimeryzacji [2+2].

Badania wykonane w ramach pracy doktorskiej ukazują w jak dalekim stopniu ciśnienie oraz promieniowanie może wpływać na strukturę kryształów, oraz jak bardzo ciśnienie może modyfikować ścieżkę fotodimeryzacji [2+2].