



Własności optyczne, termiczne i transportowe przewodników
protonowych z dynamiczną, helikoidalną siecią wiązań wodorowych
utworzoną przez sole imidazoliowe
aromatycznych kwasów karboksylowych

mgr inż. Sylwia Zięba

Rozprawa doktorska

wykonana pod kierunkiem

dr. hab. Andrzeja Łapińskiego, prof. IFM PAN

22 SIERPNIA 2022

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

Rozprawę doktorską przygotowano na podstawie badań przeprowadzonych w ramach projektu **Diamantowy Grant VI edycja** „Analiza właściwości fizykochemicznych nowych przewodników protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2017 – 2021 (DI2016 015846) oraz częściowo w ramach badań prowadzony w projekcie **Preludium 18** „Wpływ temperatury i ciśnienia na helikalną sieć wiązań wodorowych nowych elektrolitów stałych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w latach 2020 – 2023 (2019/35/N/ST5/03324). Za osiągnięcia naukowe przyznano stypendium **START 2022** przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej na lata 2022 – 2023 (098.2022).

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi dr. hab. Andrzejowi Łapińskiemu, prof. IFM PAN za ciekawą tematykę badawczą, nieocenioną pomoc oraz opiekę nad pracą naukową.

Dziękuję serdecznie Pani dr hab. Alinie T. Dubis, prof. UwB za wszelką pomoc w laboratorium chemicznym i doskonaleniu wiedzy chemicznej oraz każdą cenną uwagę.

Serdecznie dziękuję Panu prof. dr. hab. Andrzejowi Gzelli, dr. hab. inż. Michałowi Bielejewskiemu, prof. IFM PAN, dr hab. inż. Katarzynie Pogorzelec-Glaser oraz dr. inż. Pawłowi Ławniczakowi za możliwość współpracy oraz cenne uwagi związane z przygotowaniem niniejszej rozprawy doktorskiej.

Pragnę podziękować mgr inż. Adamowi Mizerze, moim Rodzicom oraz rodzeństwu za wsparcie i wyrozumiałość w czasie pisania niniejszej rozprawy doktorskiej.

Spis treści

Streszczenie	6
Abstract	9
Spis symboli i skrótów	12
Wprowadzenie	14
1. Przegląd literaturowy	16
1.1. Struktura helikalna w materiałach organicznych	16
1.2. Sole aromatycznych kwasów karboksylowych	18
1.3. Sole utworzone przez cząsteczki heterocykliczne	21
1.4. Anomalna rozszerzalność temperaturowa	26
2. Zagadnienia teoretyczne	29
2.1. Struktura helikalna	29
2.2. Anomalna rozszerzalność temperaturowa	30
2.3. Wiązania wodorowe	34
2.3.1. Definicja wiązania wodorowego	34
2.3.2. Klasyfikacja wiązań wodorowych	35
2.3.3. Metody analizy wiązań wodorowych	37
2.4. Opis motywów wiązań wodorowych na podstawie teorii grafów	43
2.5. Właściwości fizyczne soli imidazoliowych i pirazoliowych kwasów karboksylowych	44
2.5.1. Właściwości termiczne	44
2.5.2. Właściwości transportowe	47
2.5.3. Właściwości spektroskopowe	51
3. Metodyka badań	55
3.1. Spektroskopia oscylacyjna	55
3.2. Badania dyfraktometryczne	59
3.3. Badania spektroskopowe magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej metodą MAS	60
3.4. Badania termiczne	61
3.5. Spektroskopia impedancyjna	62
4. Synteza soli aromatycznych kwasów karboksylowych	64
5. Struktura cząsteczkowa soli aromatycznych kwasów karboksylowych	67
6. Struktura krystaliczna i oddziaływania w kryształach	77
6.1. Ortoftalan imidazoliowy	77
6.2. Tereftalan imidazoliowy	82
6.3. Salicylan imidazoliowy	88
6.4. Benzoesan imidazoliowy	93

6.5. Hemimelitan imidazoliowy.....	99
6.6. Hemimelitan pirazoliowy.....	103
7. Właściwości termiczne i transportowe soli aromatycznych kwasów karboksylowych	108
7.1. Ortoftalan imidazoliowy	108
7.2. Tereftalan imidazoliowy	116
7.3. Salicylan imidazoliowy.....	119
7.4. Benzoesan imidazoliowy	123
8. Właściwości spektroskopowe soli aromatycznych kwasów karboksylowych	128
8.1. Zakres spektralny 3500 - 1900 cm ⁻¹	129
8.2. Zakres spektralny 1900 – 500 cm ⁻¹	131
9. Opis helikalnej sieci wiązań wodorowych	134
9.1. Helikalna sieć wiązań wodorowych w badanych solach imidazoliowych.....	134
9.2. Analiza helikoidalnej struktury wiązań wodorowych w solach kwasu hemimelitowego..	141
10. Helikalna sieć wiązań wodorowych a właściwości termiczne soli	142
10.1. Ortoftalan imidazoliowy	143
10.2. Tereftalan imidazoliowy	143
10.3. Salicylan imidazoliowy.....	147
10.4. Benzoesan imidazoliowy	151
11. Helikalna sieć wiązań wodorowych a właściwości transportowe soli	155
11.1. Ortoftalan imidazoliowy	160
11.2. Tereftalan imidazoliowy	161
12. Helikalna sieć wiązań wodorowych a właściwości spektroskopowe soli.....	163
12.1. Tereftalan imidazoliowy	164
12.2. Salicylan imidazoliowy.....	167
12.3. Benzoesan imidazoliowy	169
12.4. Ortoftalan imidazoliowy	170
12.5. Uwodniony hemimelitan imidazoliowy	171
13. Podsumowanie	174
Bibliografia.....	179
Spis rysunków	207
Spis tabel.....	220
Dodatek 1. Parametry geometryczne i energetyczne wiązań wodorowych w badanych solach .	222
Dodatek 2. Skany energii potencjalnej obliczone dla struktury helikalnej w tereftalanie imidazoliowym.....	229
Dodatek 3. Życiorys naukowy autorki.....	232

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań nowej grupy związków otrzymanych na bazie cząsteczek heterocyklicznych oraz aromatycznych kwasów karboksylowych. Otrzymane sole imidazoliowe charakteryzuje helikoidalna sieć utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$, która jest rzadko obserwowana. W pracy omówiono właściwości termiczne, transportowe oraz spektroskopowe badanej grupy związków. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ helikalnej sieci na właściwości fizyczne soli imidazoliowych. Analiza ewolucji temperaturowej ich właściwości spektroskopowych pozwoliła wyjaśnić naturę obserwowanych zjawisk takich jak: anomalna rozszerzalność temperaturowa, transport protonu w solach imidazoliowych oraz dynamiczny nieporządek strukturalny jonu imidazoliowego w soli hemimelitanu imidazoliowego (**ImiHem**·**H₂O**).

Głównym celem rozprawy doktorskiej było znalezienie korelacji pomiędzy budową helikoidalnej sieci wiązań wodorowych, w otrzymanych związkach a jej własnościami fizycznymi (termicznymi, transportowymi oraz spektroskopowymi). Dodatkowym celem pracy było wyjaśnienie natury przemian fizycznych indukowanych temperaturą w badanej grupie soli imidazoliowych oraz zbudowanie nowego stanowiska pomiarowego, które umożliwiłoby pomiar widm Ramana w funkcji ciśnienia.

Analizę właściwości fizycznych przeprowadzono na podstawie badań wykonanych metodami eksperymentalnymi oraz teoretycznymi fizyki ciała stałego. Do analizy struktury krystalicznej oraz oddziaływań w kryształach wykorzystano rentgenografię strukturalną. Na podstawie otrzymanej struktury krystalicznej przeprowadzono analizę wiązań wodorowych metodami kwantowej teorii atomów w cząsteczkach, powierzchni Hirshfelda oraz teorii grafów. Analizę właściwości termicznych przeprowadzono na podstawie badań DSC, TGA oraz DTG. Do analizy właściwości transportowych wykorzystano spektroskopię impedancyjną, NMR wysokiej zdolności rozdzielczej oraz obliczenia skanu energii potencjalnej (PES). Zmienność właściwości fizycznych wraz z temperaturą wyjaśniono na podstawie analizy ewolucji widm oscylacyjnych.

W ramach badań przeprowadzonych w rozprawie doktorskiej przygotowano nowe stanowisko do pomiaru widm oscylacyjnych w funkcji ciśnienia. Zaprojektowano i zmodyfikowano komorę kriostatu przystosowując ją do wymiarów kowadła diamentowego. Nowe stanowisko pomiarowe pozwoliło zarejestrować widma Ramana w funkcji temperatury i ciśnienia oraz umożliwiło analizę badanych soli pod kątem wpływu ciśnienia na ich właściwości spektroskopowe.

Wyjaśniono mechanizm zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej zaobserwowanej w trzech solach imidazoliowych: tereftalanie imidazoliowym (**TerImi**), salicylanie imidazoliowym (**SalImi**) oraz benzoesanie imidazoliowym (**BenImi**). W **TerImi** występuje kombinacja ujemnej, bliskiej zeru oraz dodatniej rozszerzalności temperaturowej. Naturę zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej opisano mechanizmem nożycowym albo składanej kraty. W **SalImi** oraz **BenImi** obserwujemy ujemną rozszerzalność termiczną. Naturę występowania anomalnej rozszerzalności termicznej możemy opisać mechanizmem składania lub rozkładania struktury jodełkowej. Ponadto, w każdej z omówionych soli, wyróżniono mechanizm rozciąganej helisy. Zmiana parametrów helisy, jak skok helisy, wartość pólasi wielkiej i małej, zależą od sposobu ułożenia wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ w sieci krystalicznej. W kierunku występowania wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ obserwujemy ujemną rozszerzalność temperaturową, a w kierunku ułożenia wiązań wodorowych $C-H\cdots O$ dodatnią rozszerzalność temperaturową. Zmiany w trzecim kierunku krystalograficznym są wypadkową dodatniej i ujemnej rozszerzalności temperaturowej.

Zaproponowano mechanizm Grotthussa do opisu właściwości transportowych badanych soli imidazoliowych. W celu potwierdzenia występowania mechanizmu Grotthussa przeprowadzono badania NMR wysokiej zdolności rozdzielczej w funkcji temperatury. Zarejestrowano zarówno widma jednowymiarowe dla atomów węgla ^{13}C i protonów 1H jak również dwuwymiarowe widma korelacyjne $^1H-^{13}C$. Ze względu na wysoką symetrię kationu imidazoliowego w strukturze krystalicznej badanych soli, widma jednowymiarowe nie dały jednoznacznej odpowiedzi czy w danym zakresie temperaturowym zachodzi proces rotacji jonu. Jednak na podstawie widm dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej możliwe było obserwowanie zmian zachodzących w obrębie wiązań wodorowych oraz miejsc w strukturze badanych soli, gdzie te wiązania występowały.

Analiza ewolucji temperaturowej widma spektroskopowego pokazała, że w solach **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** występuje zjawisko anomalnej rozszerzalności temperaturowej, które może zostać wyjaśnione na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania”. Ponadto analiza ewolucji temperaturowej widma IR w ortoftalanie imidazoliowym wskazuje, że sól tą charakteryzuje anomalna rozszerzalność temperaturowa, która także może zostać wyjaśniona na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania”. Anomalna rozszerzalność temperaturowa, w grupie badanych soli imidazoliowych, związana jest z siecią helikoidalną utworzoną przez aniony karboksylanowe i kationy imidazoliowe połączone wiązaniami wodorowymi

$\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$. Wraz ze zwiększaniem temperatury zmniejszają się odległości pomiędzy atomami donora oraz akceptora protonu.

W wysokich temperaturach zaobserwowano występowanie nieporządku dynamicznego w uwodnionym **ImiHem**·**H₂O**. Powyżej 300 K w soli tej występuje nieporządek dynamiczny jonów imidazoliowych. Wraz z obniżaniem temperatury poniżej 300 K kationy porządkują się w strukturze krystalicznej. W 130 K możliwe było wyznaczenie struktury krystalicznej z uporządkowanym położeniem kationów w oparciu o zarejestrowany obraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Abstract

The dissertation presents the results of a new group of compounds obtained based on heterocyclic molecules and aromatic carboxylic acids. The obtained imidazolium salts are characterized by a helicoidal network formed by anions and cations connected by $N^+-H\cdots O^-$ hydrogen bonds, which is rarely observed. The thesis discusses the thermal, transport, and spectroscopic properties of the studied group of compounds. Particular attention was paid to the effect of the helical network on the physical properties of imidazolium salts. Analysis of the temperature evolution of their spectroscopic properties allowed to clarify the nature of the observed phenomena, such as anomalous temperature expansion, proton transport in imidazolium salts, and dynamic structural disorder of the imidazolium ion in imidazolium hemimelitate salt (**ImiHem**·**H₂O**).

The main objective of the dissertation was to find a correlation between the structure of the helicoidal hydrogen bonding network, in the obtained compounds and its physical properties (thermal, transport and spectroscopic). An additional goal of the dissertation was to elucidate the nature of temperature-induced physical transformations in the studied group of imidazolium salts, and to build a new experimental bench that would enable the measurement of Raman spectra as a function of pressure.

The physical properties were analyzed based on studies performed by experimental and theoretical methods of solid state physics. The crystal structure and interactions in the crystal were analyzed using X-ray. Based on the obtained crystal structure, hydrogen bonding analysis was carried out by methods of the quantum theory of atoms in molecules, Hirshfeld Surface, and graph theory. Thermal properties were analyzed by DSC, TGA and DTG. Impedance spectroscopy, high-resolution NMR, and potential energy calculations (PES) were used to analyze transport properties. The variation of physical properties with temperature was explained based on the evolution of oscillatory spectra.

As part of the research conducted in the dissertation, a new bench was prepared for measuring oscillatory spectra as a function of pressure. A cryostat chamber was designed and modified, adapting it to the dimensions of a diamond anvil. The new test stand allowed the recording of Raman spectra as a function of temperature and pressure and made it possible to analyze the studied salts for the effect of pressure on their spectroscopic properties.

The mechanism of the phenomena of anomalous temperature expansion observed in three imidazolium salts: imidazolium terephthalate (**TerImi**), imidazolium salicylate (**SalImi**), and imidazolium benzoate (**BenImi**) is explained. **TerImi** shows a combination of

negative, near-zero, and positive temperature expansions. The nature of the phenomenon of anomalous temperature expansion is described by a scissor or folding lattice mechanism. Negative thermal expansion is observed in **SalImi** and **BenImi**. The nature of anomalous thermal expansion can be described by the mechanism of folding or unfolding of the herringbone structure. In addition, a stretched helix mechanism is distinguished in each of the salts discussed. The change in helix parameters, such as the helix pitch, and the value of the major, and minor half-axis, depend on how the $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ and $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds are arranged in the crystal lattice. Negative temperature expansion is observed in the direction of $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ hydrogen bonds, and positive temperature expansion is observed in the direction of $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds. Changes in the third direction are the result of positive and negative temperature expansion.

A Grotthuss mechanism was proposed to describe the transport properties of the studied imidazolium salts. In order to confirm the occurrence of the Grotthuss mechanism, high-resolution NMR studies were carried out as a function of temperature. Both one-dimensional spectra for ^{13}C carbon atoms and ^1H protons and two-dimensional ^1H - ^{13}C correlation spectra were recorded. Due to the high symmetry of the imidazolium cation in the crystal structure of the studied salts, the one-dimensional spectra did not give a clear answer as to whether an ion rotation process occurs in a given temperature range. However, based on the spectra of two-dimensional correlation spectroscopy, it was possible to observe the changes within the hydrogen bonds and the regions in the structure of the studied salts where these bonds occurred.

Analysis of the temperature evolution of the spectroscopic spectrum showed that **TerImi**, **SalImi**, and **BenImi** salts exhibit anomalous temperature expansion, which can be explained at the atomic level by the "bond rotation effect." In addition, analysis of the temperature evolution of the IR spectrum of imidazolium orthophthalate indicates that this salt is characterized by anomalous temperature expansion, which can also be explained at the atomic level by the "bond rotation effect." The anomalous temperature expansion in the group of imidazolium salts studied is related to the helical network formed by carboxylate anions and imidazolium cations connected by $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ hydrogen bonds. As the temperature increases, the distances between the donor and proton acceptor atoms decrease.

At high temperatures, the dynamic disorder was observed in **ImiHem·H₂O**. Above 300 K, the dynamic disorder of imidazolium ions occurs in this salt. As the temperature is lowered below 300 K, the cations become ordered in the crystal structure. At 130 K,

it was possible to determine a crystal structure with an ordered position of the cations based on the recorded X-ray diffraction image.

Spis symboli i skrótów

Imi – imidazol

Imi⁺ – jon imidazoliowy

Pyr – pirazol

Pyr⁺ – jon pirazoliowy

OrtImi – ortoftalan imidazoliowy

TerImi – tereftalan imidazoliowy

SalImi – salicylan imidazoliowy

BenImi – benzoesan imidazoliowy

ImiHem·H₂O – uwodniony hemimelitan imidazoliowy

PyrHem·H₂O – uwodniony hemimelitan pirazoliowy

au – jednostka atomowa (ang. *atomic unit*)

NTE – ujemna rozszerzalność temperaturowa (ang. *negative thermal expansion*)

PTE – dodatnia rozszerzalność temperaturowa (ang. *positive thermal expansion*)

ZTE – zerowa rozszerzalność temperaturowa (ang. *zero thermal expansion*)

T_t – temperatura topnienia

W – wydajność procesu syntezy

Sh – Skok helisy

a_h – półoś wielka elipsy

b_h – półoś mała elipsy

c_h – ogniskowa elipsy

l_h – obwód elipsy

S_h – pole powierzchni elipsy

DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*)

QTAiM – kwantowa teoria atomów w cząsteczkach (ang. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*)

BCP – punkt krytyczny wiązania (ang. *bond critical point*)

H_{BCP} – gęstość energii całkowitej w punkcie krytycznym wiązania

V_{BCP} – gęstość energii potencjalnej w punkcie krytycznym wiązania

G_{BCP} – gęstość energii kinetycznej w punkcie krytycznym wiązania

Δ_{BCP} – laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania

d_i – odległość od powierzchni Hirshfelda do atomu wewnątrz tej powierzchni

d_e – odległość od powierzchni Hirshfelda do atomu na zewnątrz tej powierzchni

E_a – energia aktywacji przewodnictwa

E_{HB} – energia wiązania wodorowego

T – temperatura

pK_a – kwasowa stała dysocjacji

σ_{dc} – przewodność stałoprądowa właściwa

α_V – współczynnik objętościowej rozszerzalności temperaturowej

α_l – współczynnik liniowej rozszerzalności temperaturowej

Wprowadzenie

Badanie nowych związków, na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych, pozwala poszerzyć wiedzę na temat ich właściwości fizycznych. Analizowane są ich właściwości termiczne oraz transportowe w celu określenia możliwości ich zastosowania jako przewodniki protonowe [1–4]. Ponadto w związkach z aromatycznymi kwasami karboksylowymi zaobserwowano występowanie anomalnej rozszerzalności temperaturowej [5–7]. Ujemna oraz zerowa rozszerzalność temperaturowa otwierają drogę do zastosowania substancji np. w czujnikach termomechanicznych, siłownikach, precyzyjnych lustrach optycznych, systemach światłowodowych, materiałach opakowaniowych do siatek o odpowiednim współczynniku światła, czujnikach wybuchowych o wysokiej wydajności [8–15]. W związkach, w których występuje ujemna rozszerzalność temperaturowa, obserwuje się często ujemną rozszerzalność ciśnieniową [16]. Badania w funkcji ciśnienia pozwalają odkryć nowe fazy [17].

W związkach, otrzymanych na bazie kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych, wpływ na własności fizyczne ma sieć wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy cząsteczkami/jonami [6, 18, 19]. Analiza wiązań wodorowych pozwala określić mechanizm transportu protonu oraz ich wpływ na stabilność termiczną materiału [20–22]. Ponadto powiązanie właściwości mikroskopowych z makroskopowymi umożliwi w bardziej świadomy sposób dobierać substraty syntezy oraz przewidywać połączenia cząsteczek lub jonów w strukturze krystalicznej. Wiązania wodorowe wpływają także na mechanizm występowania anomalnej rozszerzalności temperaturowej. Do tej pory w literaturze [23] znany jest tylko jeden związek organiczny, w którym występują wiązania wodorowe tworzące helisę.

Przedmiotem niniejszej dysertacji było otrzymanie oraz badania fizyczne soli, otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych, które po raz pierwszy opisaliśmy w literaturze naukowej. **Głównym celem rozprawy doktorskiej** było znalezienie korelacji pomiędzy budową helikoidalnej sieci wiązań wodorowych, w otrzymanych związkach, a jej własnościami fizycznymi (termicznymi, transportowymi oraz spektroskopowymi). Dodatkowym celem pracy było wyjaśnienie natury przemian fizycznych indukowanych temperaturą w badanej grupie soli imidazoliowych oraz zbudowanie nowego stanowiska pomiarowego, które umożliwiłoby pomiar widm Ramana w funkcji ciśnienia.

Badania przeprowadzono na grupie związków otrzymanych na bazie imidazolu. W substancjach tych określono możliwość uczestnictwa imidazolu w procesie dyfuzji jonów

opisanego mechanizmem Grotthussa. Domieszkowanie imidazolem wpływa także na zwiększenie wartości przewodności elektrycznej właściwej. Badania nad właściwościami transportowymi protonu w badanej grupie związków wpisują się w Polską strategię wodorową do roku 2030 z perspektywą do 2040 [24].

W pierwszym rozdziale rozprawy doktorskiej przedstawiono przegląd literaturowy analizowanych zjawisk fizycznych. Zwrócono uwagę na związki organiczne, w których występuje struktura helikalna. W następnych dwóch podrozdziałach opisano właściwości fizyczne soli aromatycznych kwasów karboksylowych oraz soli utworzonych na bazie cząsteczek heterocyklicznych. Rozdział zakończono opisem zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej.

W drugim rozdziale opisano zagadania teoretyczne, które wykorzystuje się w części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej. Na początku opisano strukturę helikalną oraz zjawisko anomalnej rozszerzalności temperaturowej. Następny rozdział dotyczy opisu wiązań wodorowych biorąc pod uwagę ich parametry geometryczne oraz energetyczne. Opisano w nim metody eksperymentalne oraz teoretyczne, wykorzystane do badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej. Przedstawiono w nim także właściwości termiczne, transportowe oraz spektroskopowe związków organicznych, w których cząsteczki lub jony połączone są za pomocą wiązań wodorowych.

W trzecim rozdziale przedstawiono metodykę badań, które przeprowadzono w ramach rozprawy doktorskiej. W kolejnych dwóch rozdziałach opisano syntezę badanych soli aromatycznych kwasów karboksylowych oraz ich strukturę cząsteczkową.

W rozdziałach od szóstego do dziewiątego przedstawiono opis właściwości fizycznych w badanych solach aromatycznych kwasów karboksylowych. W pierwszym z nich przedstawiono opis struktury krystalicznej oraz oddziaływań w kryształach. Następnie opisano właściwości termiczne oraz transportowe badanych soli. W ostatnim przedstawiono opis właściwości spektroskopowych oraz helikalnej sieci utworzonej pomiędzy anionami i kationami połączonymi wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$.

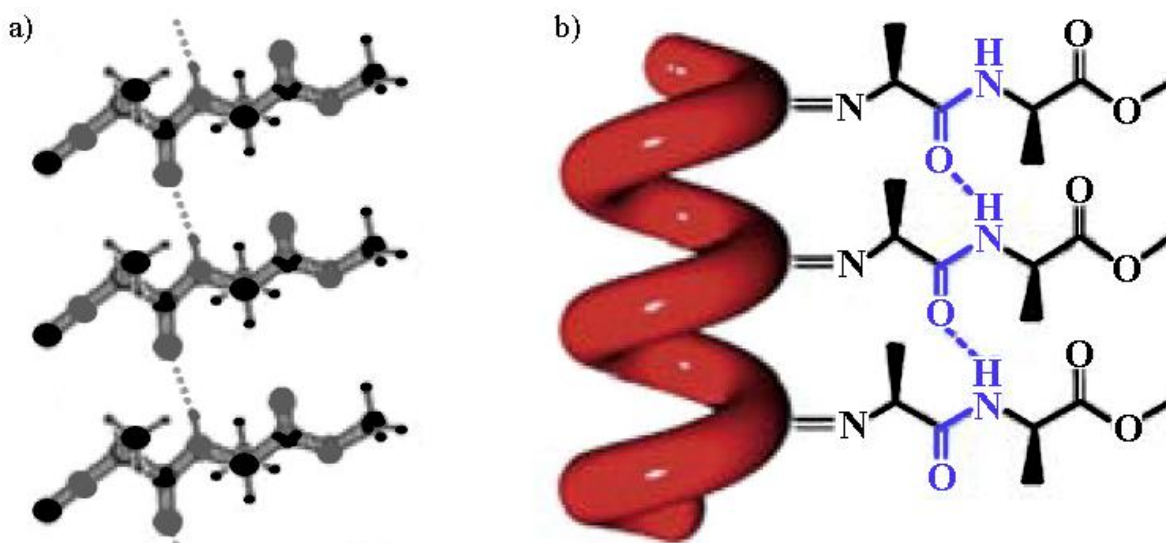
W rozdziałach dziesiątym, jedenastym oraz dwunastym przedstawiono analizę właściwości termicznych, transportowych oraz spektroskopowych badanych soli imidazoliowych. Zwrócono w nich szczególną uwagę na wpływ struktury helikalnej na właściwości fizyczne badanych soli. W ostatnim rozdziale przedstawiono wnioski z przeprowadzonych badań w grupie soli otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych.

1. Przegląd literaturowy

Rozdział podzielono na cztery części. W pierwszej przedstawiono związki, w których zaobserwowano występowanie struktury helikalnej. W drugiej i trzeciej opisano układy otrzymane na bazie odpowiednio aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych. W ostatniej części zaprezentowano przegląd literaturowy układów, w których zaobserwowano występowanie zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej.

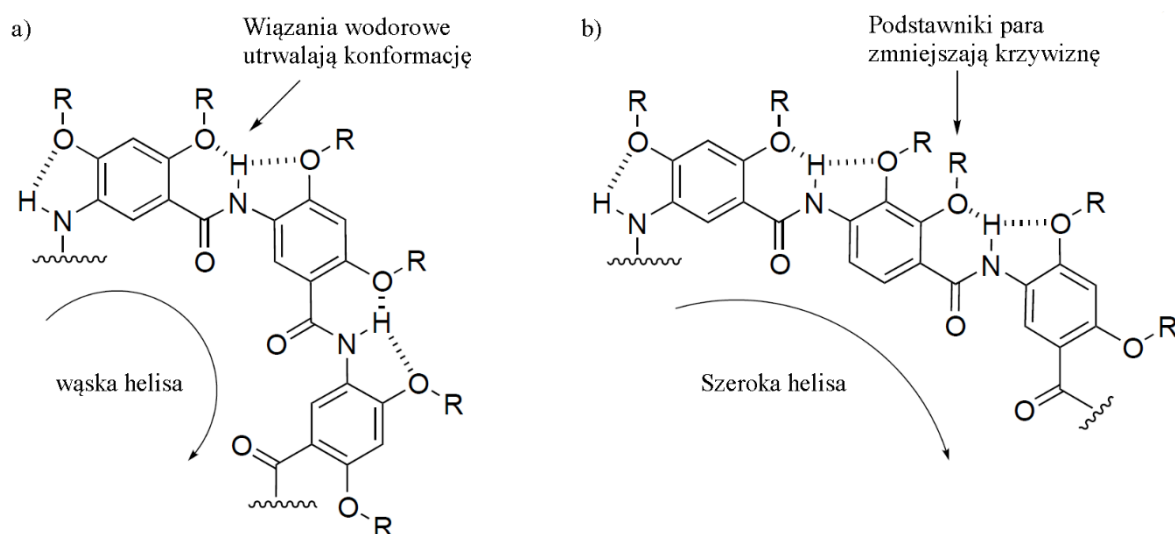
1.1. Struktura helikalna w materiałach organicznych

Struktura helikalna stanowi jeden z najbardziej rozpowszechnionych motywów strukturalnych w biologii [25, 26]. W związkach biologicznych straty entropowe, które ponoszone są przez segmenty peptydowe podczas składania, rekompensowane są przez korzystne oddziaływania steryczne, hydrofobowe, elektrostatyczne czy wiązania wodorowe w obrębie struktury drugorzędowej [25–27]. Inną grupą materiałów o stabilnej strukturze helikalnej są polimery otrzymane na bazie poliizocyjanidu [27]. Struktura helikalna polimeru z grupami amidowymi stabilizowana jest przez układ wiązań wodorowych $N-H\cdots O$ (rysunek 1). Układy o strukturze helikalnej stanowią inspirację do projektowania i wykorzystywania grup funkcyjnych w określonych miejscach w przestrzeni trójwymiarowej [25]. Polimery o helikalnej strukturze wykazują interesujące właściwości fizyczne i materiałowe [28]. Mogą one zostać wykorzystane do budowy urządzeń optycznych jako np. chiralne materiały emitujące światło czy nieliniowe materiały optyczne [29].



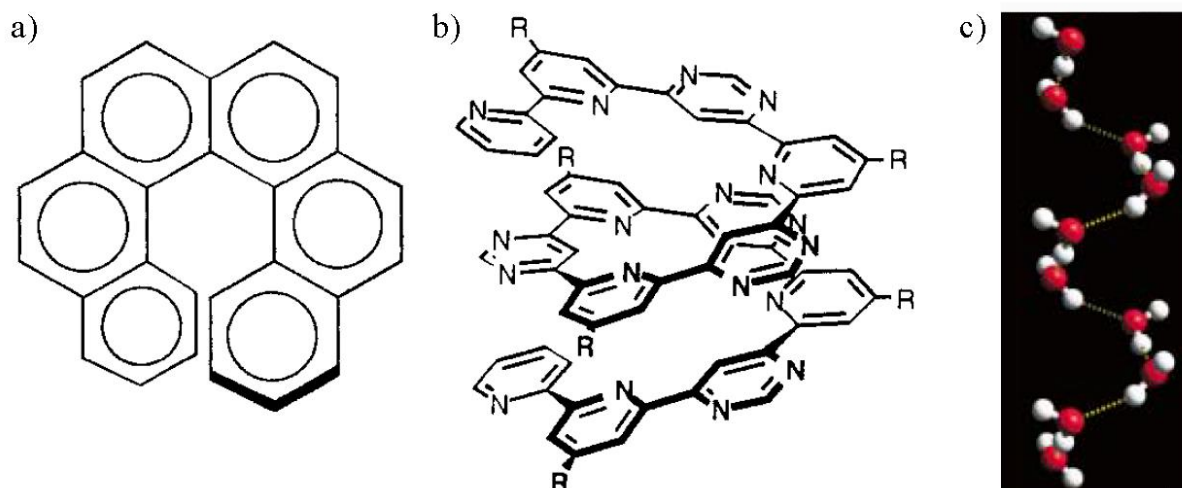
Rys. 1. Struktura krystaliczna izocyjanopeptydu przedstawiająca trzy molekuly połączone wiązaniami wodorowymi (a) oraz schematyczne przedstawienie polimeru z układem wiązań wodorowych pomiędzy grupami amidowymi (b). Rysunek przygotowany na podstawie [27].

Organizację struktury w helisę zapewniają odpowiednio dobrane cząsteczki. Możemy wyróżnić szereg molekuł pierścieniowych, na bazie których otrzymano strukturę helikalną, jak (7)fenylen [28], oligoamidy [28] czy tetrakis(7)helicena [30]. Wewnątrzcząsteczkowe oraz międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pełnią rolę stabilizującą helisę (rysunek 2a) oraz często dominującą w organizacji cząsteczek [28, 31, 32]. Na rodzaj i kształt helisy mają wpływ podstawniki przyłączone do pierścienia aromatycznego (rysunek 2) oraz oddziaływania $\pi \cdots \pi$ [28, 30]. Cząsteczki tworzące strukturę helikalną wyróżniają takie cechy jak np.: zdolność tworzenia wiązań wodorowych, chiralność, hydrofilowość czy hydrofobowość [33].



Rys. 2. Wiązania wodorowe w oligoamidzie o wąskiej helisie (a) oraz szerokiej helisie (b). Przygotowano na podstawie [28].

Struktura helikalna, w większości materiałów, utworzona jest przez cząsteczki połączone wiązaniami kowalencyjnymi [34, 35]. Przykładem takiej struktury jest helicena [34] (rysunek 3a) oraz oligomer heteroarenu (rysunek 3b). Wiązania wodorowe, w większości struktur helikalnych, pełnią rolę stabilizującą strukturę (rysunek 2). Możemy wyróżnić układy, w których strukturę helikalną tworzą cząsteczki lub jony połączone wiązaniami wodorowymi. Przykładem takiego uporządkowania strukturalnego jest helikoida utworzona przez wiązania wodorowe $O-H \cdots O$ w (*S,S*)-octa-3,5-diyn-2,7-diol [23] oraz cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi $O-H \cdots O$ w kryształach uwodnionego dipeptydu tryptofyloglicyny (TrpGly·H₂O, rysunek 3c) [36], $N-H \cdots O$ w dyzopiramidzie (DPA) [37] oraz $O-H \cdots N$, $O-H \cdots O$ i $C-H \cdots O$ w solwacie kwasu izoftalowego z pirydyną [38].



Rys. 3. Struktura helikalna utworzona przez cząsteczki helicy (a), oligomer heteroarenu (b) (przygotowano na podstawie [34]) oraz wody (c) (przygotowano na podstawie [36]).

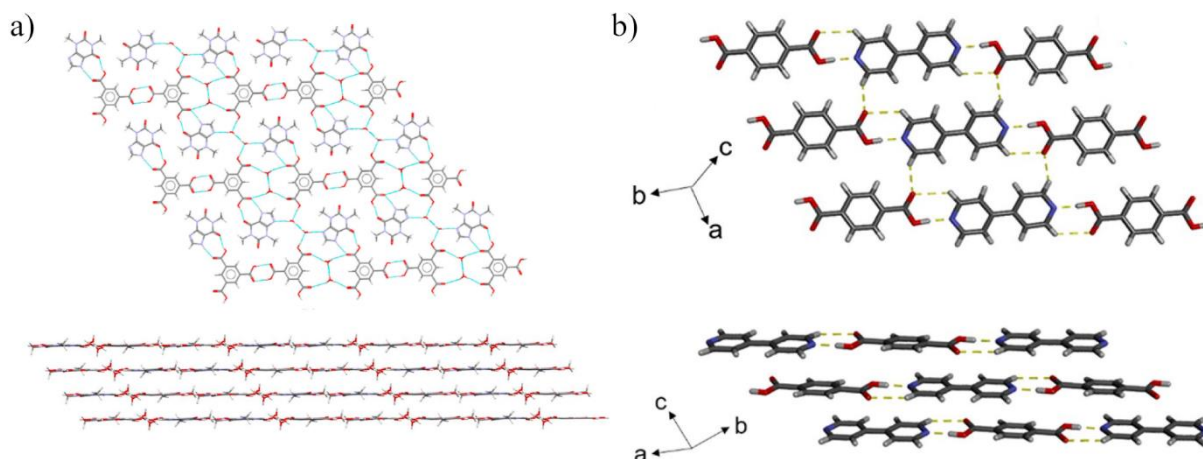
W wielu laboratoriach na świecie prowadzone są intensywne badania mające na celu wyjaśnienie, w jaki sposób muszą być ułożone cząsteczki w strukturze krystalicznej, aby tworzyły one strukturę helikalną [39]. Zwraca się uwagę na naturę oddziaływań w kryształach, właściwości fizyczne oraz mechaniczne, w szczególności na anizotropię i odkształcenia sprężyste. Właściwości te są szczególnie ważne w układach termoelektrycznych, które można powiązać z występowaniem struktury helikalnej i kraty [40]. Zauważono także występowanie ujemnej rozszerzalności temperaturowej w układzie o helikalnej strukturze z wiązaniami wodorowymi w (*S,S*)-octa-3,5-dien-2,7-diolu [23].

1.2. Sole aromatycznych kwasów karboksylowych

Aromatyczne kwasy karboksylowe są wykorzystywane do otrzymywania różnego rodzaju materiałów jak polimery (1,3-benzenodikarboksylowy [41]), sole [37, 42, 43] czy związki metalo-organiczne (1,4-benzenodikarboksylowy (fu-Ls) [44]). Sole kwasu 1,2-benzenodikarboksylowego z polibenzimidazolem mogą zostać zastosowane jako membrana oddzielająca wodór i dwutlenek węgla H_2/CO_2 [19]. Potencjalnym zastosowaniem kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego oraz 5-borono-1,3-benzenodikarboksylowego z melaminą jest wykorzystanie ich jako przewodniki protonowe [1].

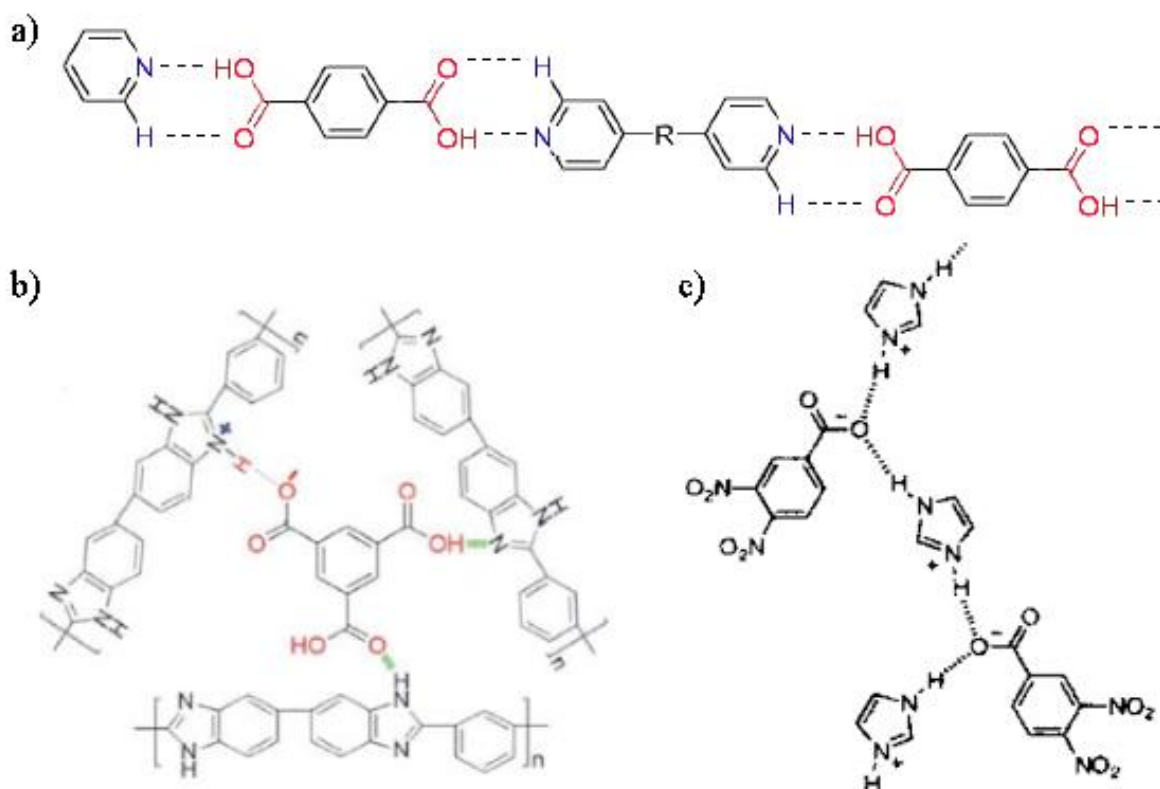
Szereg nowych materiałów otrzymano na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych [1, 45, 46]. W syntezie wykorzystuje się takie kwasy jak np.: 1,2-benzenodikarboksylowy [19], 1,2,3-benzenotrikarboksylowy [1, 19], 1,2,4,5-benzenotetrakarboksylowy [19]. Do otrzymania nowych materiałów wykorzystywane są aromatyczne kwasy karboksylowe o różnej liczbie i podstawieniu grup karboksylowych [42,

45]. Większość struktur krystalicznych, otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych, charakteryzuje budowa warstwowa: dihydrat teofiliny kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego ($\text{TPH} \cdot \text{TMSA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rysunek 4a) [45], kokryształ kwasu tereftalowego z 4,4'-bipirydyną ($\text{TA} \cdot 4,4'\text{BIPY}$, rysunek 4b) [47].



Rys. 4. Warstwy utworzone przez cząsteczki połączone wiązaniami wodorowymi równoległe do płaszczyzny (213) oraz struktura warstwowa wzdłuż kierunku $[1\bar{2}0]$ w $\text{TPH} \cdot \text{TMSA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) (przygotowano na podstawie [45]). Warstwa utworzona przez cząsteczki połączone wiązaniami wodorowymi w $\text{TA} \cdot 4,4'\text{BIPY}$ (b) (przygotowano na podstawie [47]).

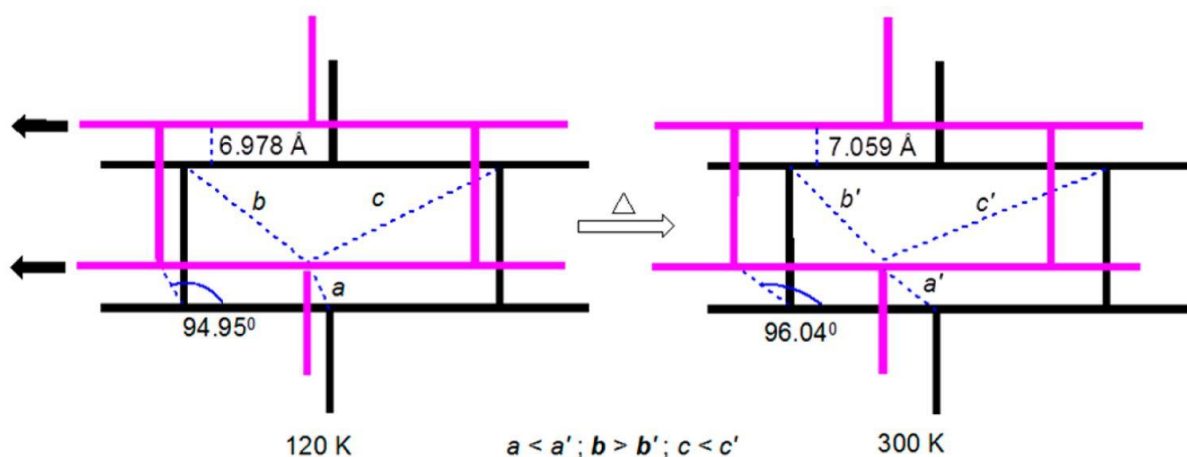
W kryształach otrzymanych z aromatycznych kwasów karboksylowych, takich jak kryształ kwasu benzoowego, tereftalowego czy izoftalowego, obserwujemy dimerowy układ wiązań wodorowych $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ [6, 41, 48]. W strukturze krystalicznej soli, utworzonych przez aromatyczne kwasy karboksylowe i cząsteczki heterocykliczne, cząsteczki czy jony połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi (rysunek 5) [6, 18, 19]. W solach kwasu 1,2,3-benzenotrikarboksylowego z polibenzimidazolem jony połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}^-$ oraz $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ [19], a z 2,6-dimetyloaniliną wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}^-$ oraz $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ [6]. W solach, otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych, obserwujemy występowanie oddziaływań $\pi \cdots \pi$ [19, 49, 50]. Dla wielu związków aromatycznych kwasów karboksylowych z cząsteczkami heterocyklicznymi zaobserwowano budowę warstwową np. dla kokryształu teobrominy z kwasem 1,3,5-trikarboksylowym ($\text{TBR} \cdot \text{TMSA}$) [45] czy izoftalanu benzimidazoliowego [50].



Rys. 5. Wiązania wodorowe utworzone pomiędzy cząsteczkami w związkach otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych w kokryształach kwasu tereftalowego z 4,4'bipirydyną (TA·4,4'BIPY) (a), polybenzimidazolu z kwasem trimelitowym (b) oraz 3,4-dinitrobenzoianem imidazoliowym (c). Opracowano na podstawie [19, 47, 51].

Degradację aromatycznych kwasów karboksylowych obserwujemy w takich temperaturach jak ~ 473 K w kwasach 1,2-benzenodikarboksylowym oraz 1,2,3-benzenotrikarboksylowym [19] czy w ~ 573 K w kwasie 1,2,4,5-benzenotetrakarboksylowym [19]. Zazwyczaj związana jest ona z procesem dekarboksylacji aromatycznego kwasu karboksylowego. Obserwuje się tego typu proces w takich kwasach jak: salicylowy i jego pochodne [52] oraz benzoesowy i jego pochodne [53]. W wielu układach obserwujemy występowanie cząsteczek wody w strukturze krystalicznej [5, 6]. Jej obecność obniża stabilność termiczną otrzymanej soli do temperatur niższych niż 373 K, np. w monohydracie salicylanu 4-dimetyloaminopirydyny (DMAPSA) [54].

W materiałach, otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych, zaobserwowano występowanie ujemnej rozszerzalności temperaturowej. Przykładem są sole kwasów 1,2,3-benzenotrikarboksylowego [5–7] oraz 1,4-benzenodikarboksylowego [49]. Mechanizm anomalnej rozszerzalności temperaturowej zależy w dużym stopniu od sposobu zorganizowania struktury krystalicznej. W układzie warstwowym, występującym w soli monohydratu 1,3,5-benzenotrikarboksylanu 2,6-dimetyloaniliny (BTA·DMA·H₂O) [6], obserwujemy zmianę położenia cząsteczek wywołaną temperaturą (rysunek 6).



Rys. 6. Położenie dwóch sąsiadujących warstw w BTA·DMA·H₂O w 120 K (po lewej) oraz 300 K (po prawej). Opracowano na podstawie [6].

Stabilność termiczną aromatycznych kwasów karboksylowych zbadano w temperaturze pokojowej w funkcji ciśnienia (do 7,6 GPa w kwasie 1,3,5-benzenotrikarboksylowym [55], do 15,0 GPa w kwasie 1,4-benzenodikarboksylowym [56], do 18,0 GPa w kwasie benzenokarboksylowym [57]). W kwasie 1,3,5-benzenotrikarboksylowym zaobserwowano symetryzację wiązań wodorowych O–H···O w 1,9 GPa oraz stopniowe przejście do polimerowej fazy amorficznej powyżej 1,9 GPa [55]. W kwasie 1,4-benzenodikarboksylowym nie zaobserwowano żadnych zmian w widmie Ramana do ciśnienia 15,0 GPa [56]. W kwasie benzenokarboksylowym nie zaobserwowano żadnego przejścia strukturalnego [57]. Wysoka stabilność kwasu benzoesowego, w warunkach wysokiego ciśnienia, związana jest z obecnością dimerowego układu wiązań wodorowych O–H···O w strukturze krystalicznej [57].

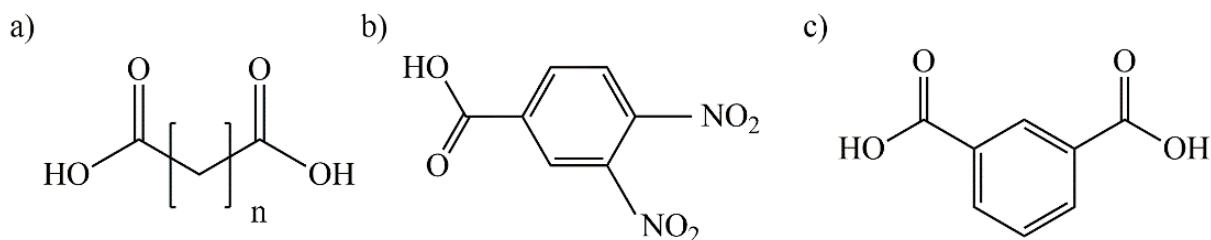
1.3. Sole utworzone przez cząsteczki heterocykliczne

Cząsteczki heterocykliczne, jak imidazol, pirazol czy triazol, są szeroko wykorzystywane do otrzymywania nowych materiałów w ostatnim czasie [1, 58–60]. Na bazie imidazolu oraz pirazolu możliwe jest otrzymanie polimerów [61, 62], soli [63, 64] czy kompozytów [20, 65]. Potencjalnym zastosowaniem, materiałów otrzymanych na bazie cząsteczek heterocyklicznych, jest wykorzystanie ich jako przewodniki protonowe w ogniwie paliwowym, bateriach, magazynach wodoru [1–4].

Imidazol oraz pirazol posiadają cechy wspólne z cząsteczkami wody [66]. Wyróżniają się łatwością formowania wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami, które sprzyjają tworzeniu rozbudowanej sieci wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami heterocyklicznymi

a kwasami karboksylowymi [51, 64]. Ponadto posiadają zdolność do reakcji zarówno z kwasami jak i zasadami (są cząsteczkami amfoterycznymi) [66–68].

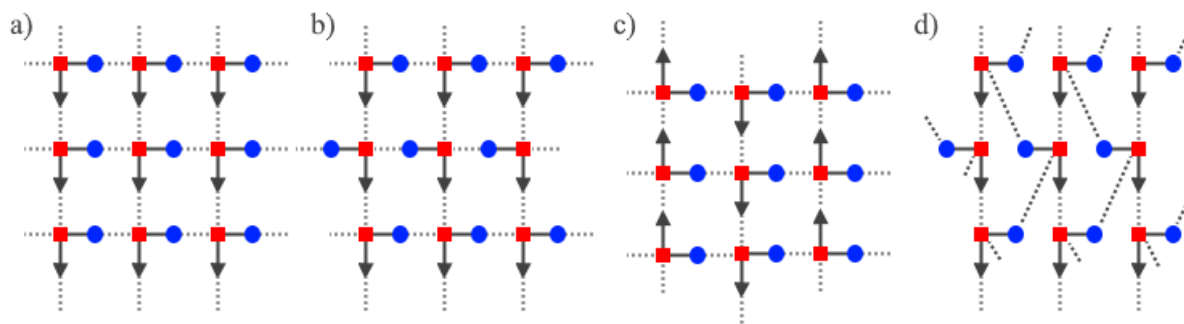
Otrzymano szereg soli na bazie imidazolu/pirazolu oraz aromatycznych i alifatycznych kwasów karboksylowych [1, 18, 69–71]. Cząsteczki lub jony połączone są w nich wiązaniami wodorowymi. Związki imidazolu czy pirazolu z kwasami dikarboksylowymi układają się głównie w struktury warstwowe [51, 70]. Na sieć wiązań wodorowych w układach krystalicznych imidazolu z kwasami karboksylowymi zwrócił uwagę J. C. MacDonald [51]. W publikacji opisał on struktury krystaliczne soli imidazoliowych z alifatycznymi kwasami dikarboksylowymi o różnej długości łańcucha (różnej liczbie n grup CH_2 ; $n=0, 2, 4$, rysunek 7a) oraz aromatycznymi z jedną i dwoma grupami karboksylowymi (odpowiednio rysunki 7b i c). W wyniku reakcji chemicznej dochodzi do przeniesienia protonu z kwasu na imidazol. W strukturze krystalicznej aniony i kationy połączone są wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$. Aniony połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Wyjątkiem jest struktura krystaliczna jonu 3,4-dinitrobenzoesu imidazoliowego, w której nie obserwujemy połączonych ze sobą anionów. Pomiędzy warstwami występują głównie niekonwencjonalne wiązania wodorowe $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Podobny układ wiązań wodorowych został zaobserwowany w innych strukturach krystalicznych imidazolu z aromatycznymi kwasami karboksylowymi [64] oraz alifatycznymi kwasami karboksylowymi [72–74].



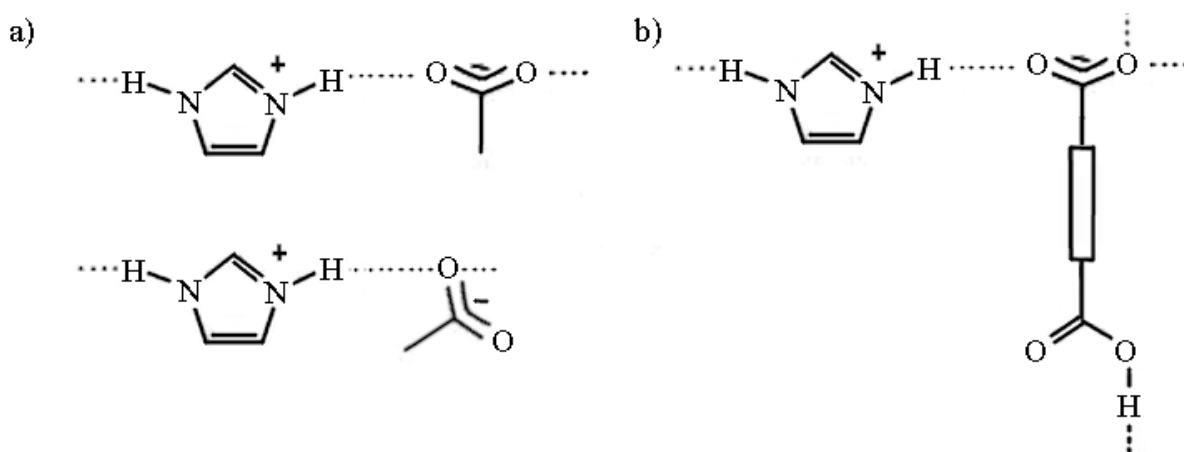
Rys. 7. Przykłady kwasów karboksylowych, które wykorzystuje się do syntezy soli imidazoliowych: alifatyczne kwasy dikarboksylowe o różnej liczbie n grup CH_2 w łańcuchu alifatycznym (a), kwas aromatyczny z jedną grupą karboksylową (b) oraz kwas aromatyczny z dwoma grupami karboksylowymi (c). Opracowano na podstawie [51].

Na rysunku 8 przedstawiono możliwe sposoby ułożenia anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi w strukturze krystalicznej soli imidazoliowych [75]. Trzy pierwsze, przedstawione na rysunku 8a, b i c, są charakterystyczne dla struktury złożonej z jonu imidazoliowego i jonu alifatycznego kwasu karboksylowego. Struktura krystaliczna jonu izoftalowego z jonem imidazoliowym, połączonych wiązaniami wodorowymi, jako jedyna z przedstawionych w pracy [51], układa się w motyw przedstawiony na rysunku 8d. Wiele struktur krystalicznych, otrzymanych na bazie imidazolu i pirazolu, układa się w strukturę

warstwową [76]. Wyróżniamy dwa typy sieci wiązań wodorowych: jednowymiarowe (1D) (rysunek 9a) oraz dwuwymiarowe (2D) (rysunek 9b) [76].



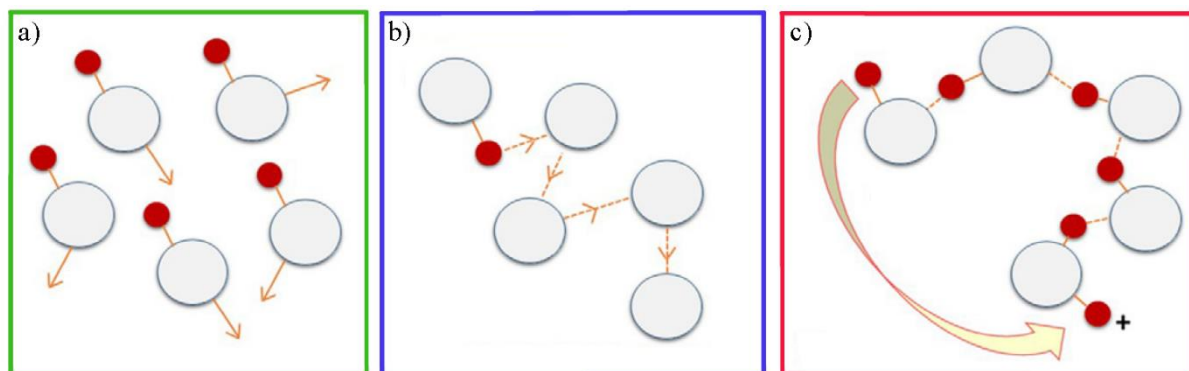
Rys. 8. Schematyczne przedstawienie ułożenia cząsteczek w warstwach utworzonych przez imidazol i kwasy karboksylowe: dla imidazolu z alifatycznymi kwasami dikarboksylowymi (a, b, c), dla imidazolu z kwasem aromatycznym (izoftalowym) (d). Czerwone kwadraty reprezentują aniony, niebieskie koła – kationy, linie przerywane – wiązania wodorowe, strzałka – kierunek ułożenia wodoru w wiązaniu wodorowym O–H...O. Opracowano na podstawie [51].



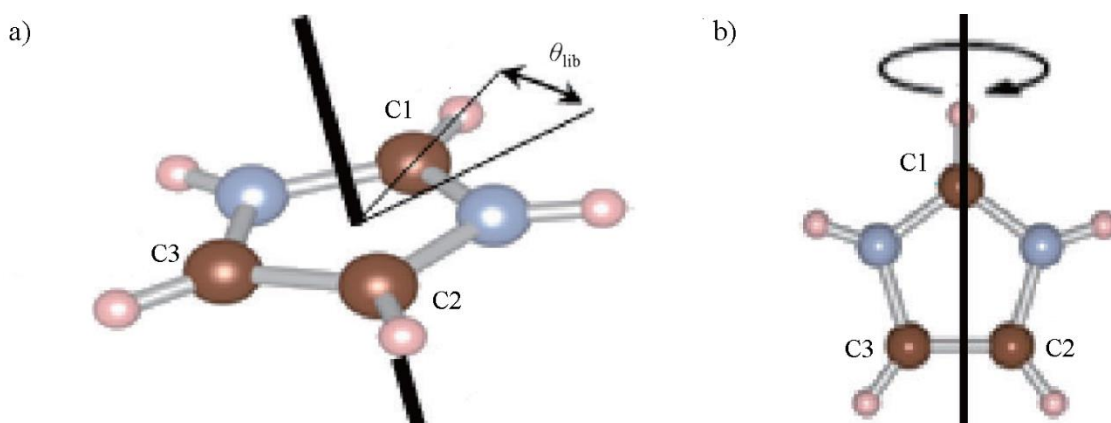
Rys. 9. Motywy wiązań wodorowych imidazolu z kwasami karboksylowymi $N^+ - H \cdots O^-$ 1D (a) oraz 2D (b). Opracowano na podstawie [76].

W związkach, otrzymanych na bazie imidazolu oraz pirazolu, w procesie dyfuzji protonu uczestniczą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe [22]. Wyznaczają one ścieżki transportu protonu z donora na akceptor protonu [20–22]. Aby możliwa była dyfuzja protonu sieć wiązań wodorowych powinna się składać z wiązań wodorowych średniej i słabej mocy [70]. W takiej sytuacji możliwe jest zerwanie wiązania wodorowego, reorientacja cząsteczki z protonem oraz ponowne utworzenie wiązania wodorowego. Mówimy wówczas o dynamicznej sieci wiązań wodorowych [22]. W wyniku tych procesów dynamicznych w wiązaniach wodorowych możemy spodziewać się występowania różnego typu defektów związanych z obecnością protonów w mostkach wodorowych, jak defekty Bjerrum D czy Bjerrum L [77]. W sieci z silnej mocy wiązaniami wodorowymi położenie protonu jest uporządkowane [22].

Dyfuzję protonu przez sieci wiązań wodorowych opisujemy głównie mechanizmami nośnikowym, przeskokowym oraz Grotthussa (rysunek 10) [22, 78, 79]. W mechanizmie nośnikowym proton dyfunduje przez sieć krystaliczną za pomocą nośnika np. cząsteczki wody (rysunek 10a). Mechanizm przeskokowy polega na przeskoku protonu przez barierę energetyczną, związaną z istnieniem mostków wodorowych, z donora na akceptor (rysunek 10b). Mechanizm Grotthussa polega na przeskoku protonu z donora na akceptor wzdłuż wiązania wodorowego. Następnie dochodzi do zerwania wiązań wodorowych oraz reorientacji cząsteczki wokół jej osi symetrii: prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki (libracja, rysunek 11a) albo równoległej (rotacja, rysunek 11b). W kolejnym kroku wiązania wodorowe są tworzone i ponownie dochodzi do przeskoku protonu z donora na akceptor wzdłuż wiązania wodorowego $D-H\cdots A$ (D – donor protonu, A – akceptor protonu) (rysunek 10c) [3, 79, 80].



Rys. 10. Schematy przedstawiające mechanizmy dyfuzji protonu: wehikułowy (a), przeskokowy (b) oraz Grotthussa (c). Opracowano na podstawie [80].

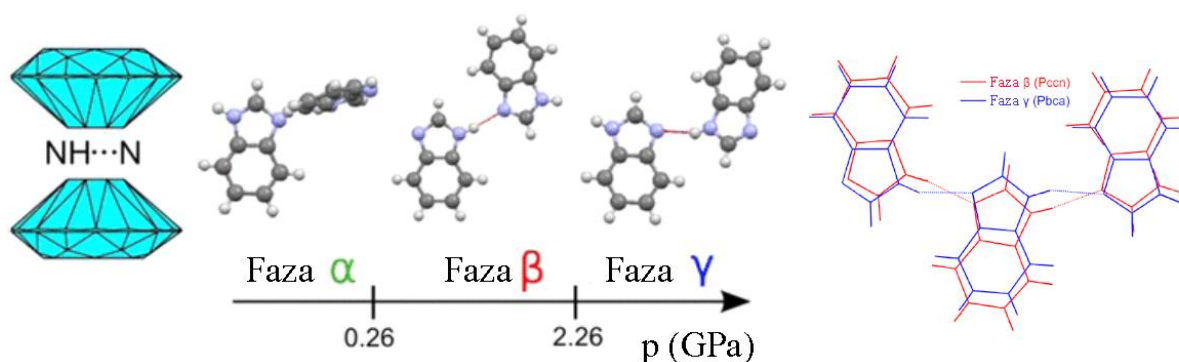


Rys. 11. Schemat reorientacji pierścienia jonu imidazoliowego wokół osi symetrii prostopadłej do płaszczyzny pierścienia (libracja) (a) oraz równoległej do jego płaszczyzny (rotacja) (b). Opracowano na podstawie [79].

Badania soli imidazoliowych koncentrują się na wyjaśnieniu własności transportowych protonu [20, 21, 81–83]. Do ich opisu, w kryształach otrzymanych na bazie imidazolu

i pirazolu, zaproponowano mechanizm Grotthussa [20, 63, 80, 81, 84, 85]. Obok mechanizmu Grotthussa, wkład do transportu protonu mają także mechanizmy przeskokowy i nośnikowy [22]. Ponadto zwrócono uwagę na anizotropię przewodności elektrycznej w zależności od kierunku występowania wiązań wodorowych. Obserwujemy, że wartość przewodności elektrycznej wzdłuż wiązań wodorowych $N-H\cdots O$ jest wyższa, niż w kierunkach prostopadłych do nich (w kierunku wzdłuż wiązań $C-H\cdots O$ oraz prostopadłym do warstw) [21]. W związkach otrzymanych na bazie imidazolu oraz pirazolu, obserwujemy występowanie anizotropii właściwości przewodzących [21].

Dynamika sieci wiązań wodorowych zależy od takich parametrów termodynamicznych jak temperatura czy ciśnienie [80, 86]. Parametry te wpływają na orientację oraz ułożenie cząsteczek imidazolu i kwasu w strukturze krystalicznej [86]. Wraz ze zmianą temperatury możemy obserwować występowanie zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej w karboksylanie 4-hydroksybenzenu imidazoliowym [71] oraz chlorku 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowym [87]. W temperaturach powyżej 373 K obserwujemy przejście typu porządek-nieporządek w wodoroszczawianie pirazoliowym [70]. Przyłożenie do układu zwiększonego ciśnienia hydrostatycznego może doprowadzić do przejścia fazowego, związanego z przejściem z fazy krystalicznej do fazy amorficznej (zmian sieci wiązań wodorowych) [17]. Ponadto w sieci krystalicznej o gęstym upakowaniu cząsteczek zwiększenie ciśnienia może doprowadzić do wydłużenia wiązań wodorowych, a w konsekwencji ujemnej rozszerzalności ciśnieniowej. Przykładem układu, w którym występuje tego typu zjawisko, jest sieć krystaliczna złożona z cząsteczek benzimidazolu połączonych wiązaniami wodorowymi $N-H\cdots N$ (rysunek 12) [16].



Rys. 12. Przemiany fazowe indukowane ciśnieniem pomiędzy fazami alfa (α), beta (β) i gamma (γ) w kryształ benzimidazolu. Przygotowano na podstawie [16].

W strukturze krystalicznej niektórych związków imidazoliowych obserwujemy występowanie uporządkowanej i nieuporządkowanej fazy jonów imidazoliowych [63, 74, 88–90]. Jon imidazoliowy, w fazie nieuporządkowanej, może występować w dwóch

równoważnych pozycjach [74, 88, 90]. Nieporządku strukturalnego nie obserwuje się dla związku, w którym w pierścieniu imidazoliowym podstawiono grupę metylową [90]. Przejście z fazy nieuporządkowanej do fazy uporządkowanej może być indukowane temperaturą oraz ciśnieniem [86].

1.4. Anomalna rozszerzalność temperaturowa

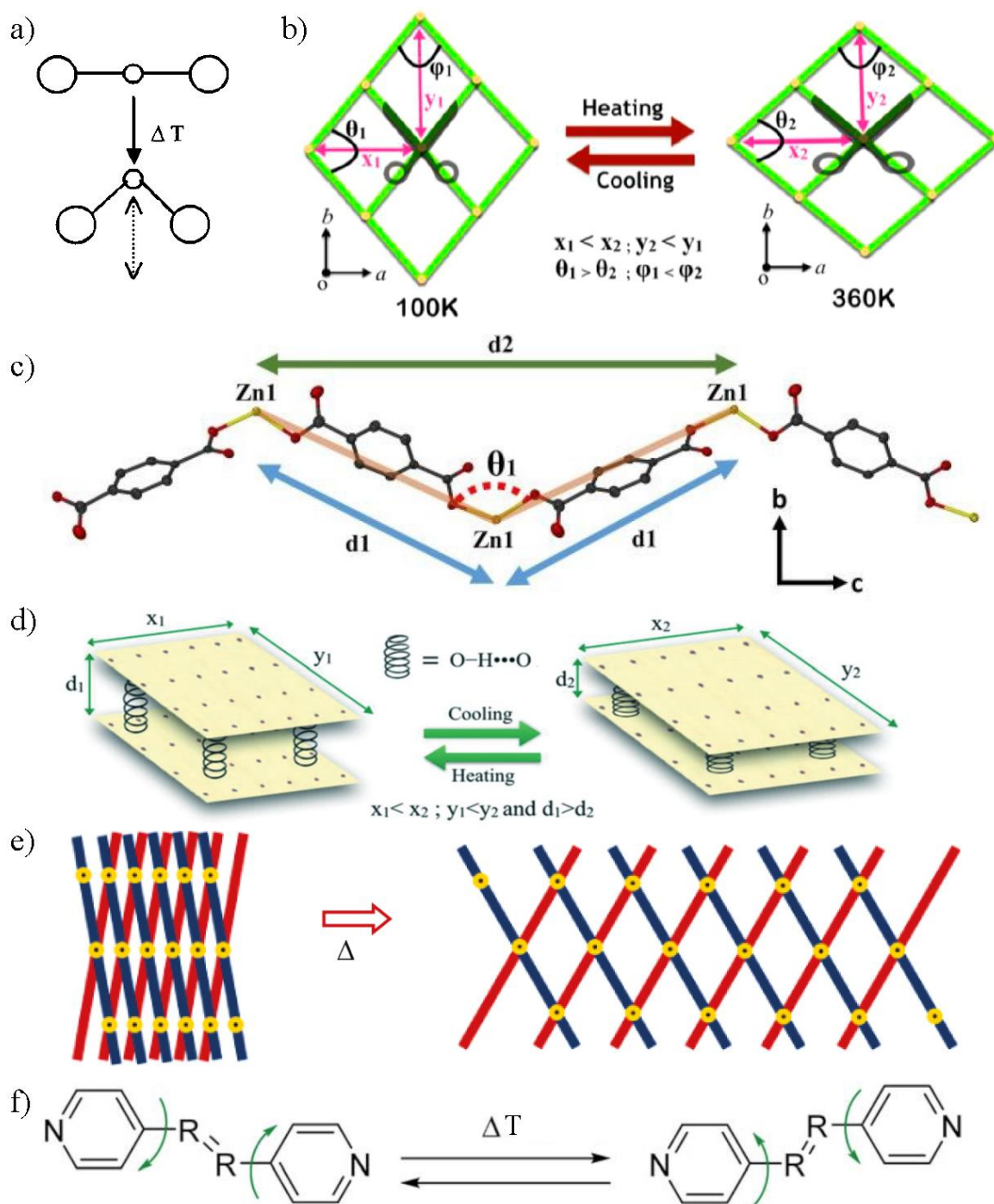
Większość materiałów rozszerza się wraz ze zwiększaniem temperatury. Zjawisko to jest nazywanej dodatnią rozszerzalnością temperaturową (PTE) [9, 91, 92]. Niektóre materiały wykazują odwrotny trend w zachowaniu termicznym [8, 9, 91, 93, 94]. Zjawisko to nazywane jest ujemną rozszerzalnością temperaturową (NTE). Gdy rozmiary komórki elementarnej nie zmieniają się wraz ze zmianą temperatury mówimy o zerowej rozszerzalności temperaturowej (ZTE). Obecnie nie odkryto związku, w którym wraz ze zmianą temperatury rozmiary kryształu nie zmieniałyby się. Jeżeli w układzie występuje bliska zeru rozszerzalność temperaturowa, to oznacza, że w pewnym zakresie temperatur „dodatnie” i „ujemne” zmiany rozszerzalności temperaturowej kompensują się [6, 91, 93].

W kryształach ujemna rozszerzalność temperaturowa może występować wzdłuż jednej, dwóch lub trzech osi głównych. Zaobserwowano występowanie ujemnej rozszerzalności temperaturowej w jednym kierunku w takich kryształach jak: monohydracie 2,6-dimetyloaniliny ($\text{BTA} \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$) [6], solwacie nitrometanowym 18-korony-6 [95], uwodnionym dipeptydzie tryptofyloglicyny ($\text{TrpGly} \cdot \text{H}_2\text{O}$) [36], $\text{Mn}_2(\text{api})\text{Sb}_2\text{S}_5$ [96]. Możemy także wyróżnić grupę kryształów, w których NTE występuje w dwóch kierunkach: (S,S)-octa-3,5-dien-2,7-diol [23], $\text{Zn}-\text{O}(\text{H})-\text{Zn}$ (1_{MeOH}) [97], 2,4-dinitroanizolu [98]. Wyróżniono także grupę materiałów, w których występuje objętościowa ujemna rozszerzalność temperaturowa: $\text{MnCo}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{Ge}$ [99], $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [100], $\text{M}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6 \cdot x\{\text{H}_2\text{O}\}$ [101].

Istnieje także niewielka grupa związków, w których obserwujemy bliską zeru rozszerzalność temperaturową: YbGaGe [93], $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}, \text{Ti})_{1/2}\text{O}_3$ [102]. Jednym z pomysłów, na otrzymanie tego typu materiałów, jest ich synteza z mieszaniny cząsteczek wykazujących PTE oraz NTE [93]. Bardzo rzadko obserwuje się kombinację PTE, NTE oraz ZTE w jednym materiale. Najczęściej kombinację taką można wyjaśnić na podstawie mechanizmów „stretching-tilting mechanism”, „hinge mechanism” czy „lattice fence mechanism” [5, 44, 103].

Dodatnia rozszerzalność temperaturowa materiałów krystalicznych jest dobrze znanym zjawiskiem fizycznym [104, 105]. Wraz ze zwiększaniem temperatury obserwujemy

zwiększanie odległości pomiędzy atomami w kryształach. Zachowanie takie prowadzi do zwiększania wymiarów kryształu w skali makroskopowej. Amplituda rozszerzalności temperaturowej jest uzależniona od rodzaju oddziaływań pomiędzy cząsteczkami oraz upakowania sieci krystalicznej [106]. Anomalną rozszerzalność temperaturową, w ciałach stałych, można zinterpretować na podstawie analizy oddziaływań występujących pomiędzy cząsteczkami czy jonami. Najczęściej wyjaśnia się ją analizując siłę oddziaływania, asymetryczny kształt krzywej energii potencjalnej wiązania chemicznego czy zniekształcenia strukturalne. Stwierdzono, że oddziaływania silniejsze są mniej wrażliwe na zmianę temperatury w porównaniu z oddziaływaniami słabszymi [107–110]. Zaproponowano różne mechanizmy pozwalające na wyjaśnienie występowania zjawiska NTE: „transverse vibration” (rysunek 13a) [10, 111–118], „scissors effect” (rysunek 13b) [71], „accordion motion” (rysunek 13c) [49], „the sliding of layers” [6, 49] (rysunek 6), „jack motion” (rysunek 13d) [119], „fencing mechanism” (rysunek 13e) [23, 44, 120, 121], „pedal-wheel motion” (rysunek 13f) [122, 123].



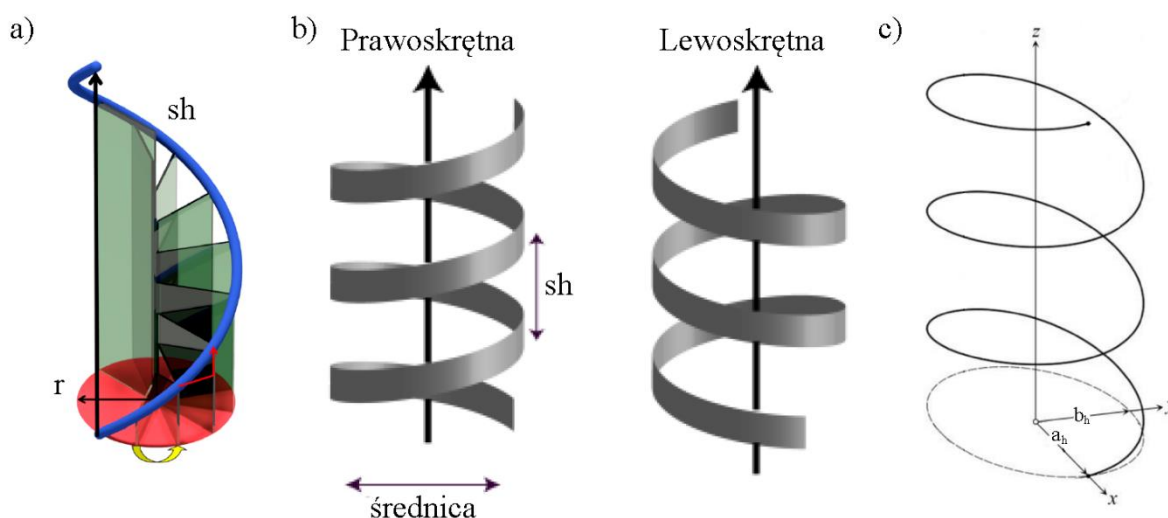
Rys. 13. Mechanizmy, na podstawie których wyjaśnia się zjawisko NTE: „transverse vibration” (a), „scissors effect” (b), „accordion motion” (c), „jack motion” (d), „fencing mechanism” (e) oraz „pedal-wheel motion” (f). Opracowano na podstawie [10, 49, 71, 119, 121, 122].

2. Zagadnienia teoretyczne

W poniższym rozdziale przedstawiono zagadnienia, które były wykorzystane w interpretacji otrzymanych wyników eksperymentalnych w rozprawie doktorskiej. W pierwszej części przedstawiono opis struktury helikalnej oraz anomalnej rozszerzalności temperaturowej. Następnie omówiono wiązania wodorowe oraz metody ich opisu i analizy. Rozdział zakończono opisem właściwości termicznych, transportowych oraz spektroskopowych materiałów otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych (imidazolu i pirazolu).

2.1. Struktura helikalna

W naturze struktury helikalne powstają, gdy identyczne podjednostki strukturalne łączą się kolejno, przy czym relacja orientacyjna i translacyjna pomiędzy każdą jednostką a jej poprzedniczką pozostaje stała [124]. Struktura ta jest więc generowana przez powtarzające się działanie transformacji śrubowej na podjednostkę (rysunek 14a) [124, 125].



Rys. 14. Tworzenie struktury helikalnej o promieniu r oraz skoku helisy Sh (a), prawoskrętna i lewoskrętna helisa z zaznaczoną średnicą oraz skokiem helisy (Sh) (b) oraz helisa o powierzchni elipsy z zaznaczonymi półosiami wielką (a_h) oraz małą (b_h) (c).

Strukturę helikalną opisujemy za pomocą takich parametrów jak: skok helisy (Sh), skrętność oraz promień / średnica (rysunek 14a i b) [125–127]. Skok helisy definiujemy jako odległość między dwoma identycznymi cząsteczkami uzyskaną po jej pełnym obrocie o 360° (rysunek 14a) [125, 126]. Skrętność może być prowo- albo lewoskrętna (rysunek 14b) [126, 127]. Promień albo średnica opisuje podstawę helisy, którą jest okrąg (rysunek 14a i b) [125,

126]. Możemy wyróżnić helisy, których podstawą jest elipsa [128–130]. Wtedy opisujemy ją wielkościami półosi wielkiej (a_h) oraz małej (b_h) (rysunek 14c) [128].

Na podstawie wartości półosi wielkiej i małej możemy obliczyć parametry:

- Półogniskową elipsy (c_h) - definiuje odległość ognisk od jej środka:

$$c_h = \sqrt{a_h^2 - b_h^2} \quad (1)$$

- Mimośród (e_h) - opisuje stosunek długości półogniskowej do długości półosi wielkiej:

$$e_h = \frac{c_h}{a_h} \quad (2)$$

- Pole powierzchni (S_h):

$$S_h = \pi a_h b_h \quad (3)$$

- Obwód (l_h) jest tzw. całką eliptyczną, którą obliczamy za pomocą przybliżonego wzoru:

$$l_h \approx \pi \left[3(a_h + b_h) - \sqrt{10a_h b_h + 3(a_h^2 + b_h^2)} \right]. \quad (4)$$

2.2. Anomalna rozszerzalność temperaturowa

Większość związków w fazie stałej rozszerza się przy ogrzewaniu [9, 91]. Charakteryzuje je dodatni współczynnik rozszerzalności temperaturowej. Dla niektórych związków wraz z obniżeniem temperatury, obserwuje się kurczenie ich wymiarów geometrycznych [91, 93]. Rozszerzalność temperaturową możemy podzielić na objętościową oraz liniową. W pierwszym przypadku mówimy o zmianie objętości w funkcji temperatury, a w drugim długości (w przypadku kryształu w kierunku osi głównych X1, X2 i/lub X3) [23]. Wartość współczynnika objętościowej (α_V) i liniowej (α_L) rozszerzalności termicznej obliczamy odpowiednio na podstawie równań [9, 6]:

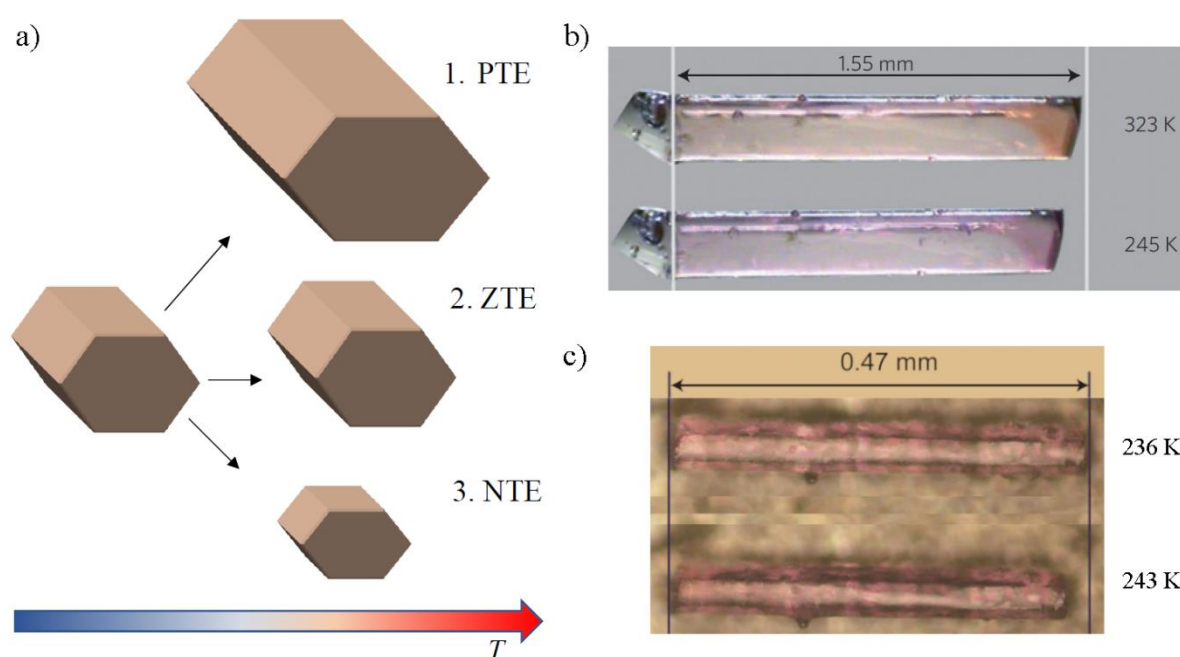
$$\alpha_V = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{\Delta T} \quad (5)$$

$$\alpha_L = \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{\Delta T} \quad (6)$$

gdzie: ΔV – zmiana objętości kryształu, ΔT – zmiana temperatury kryształu, Δl – zmiana długości w kierunku X1, X2 lub X3.

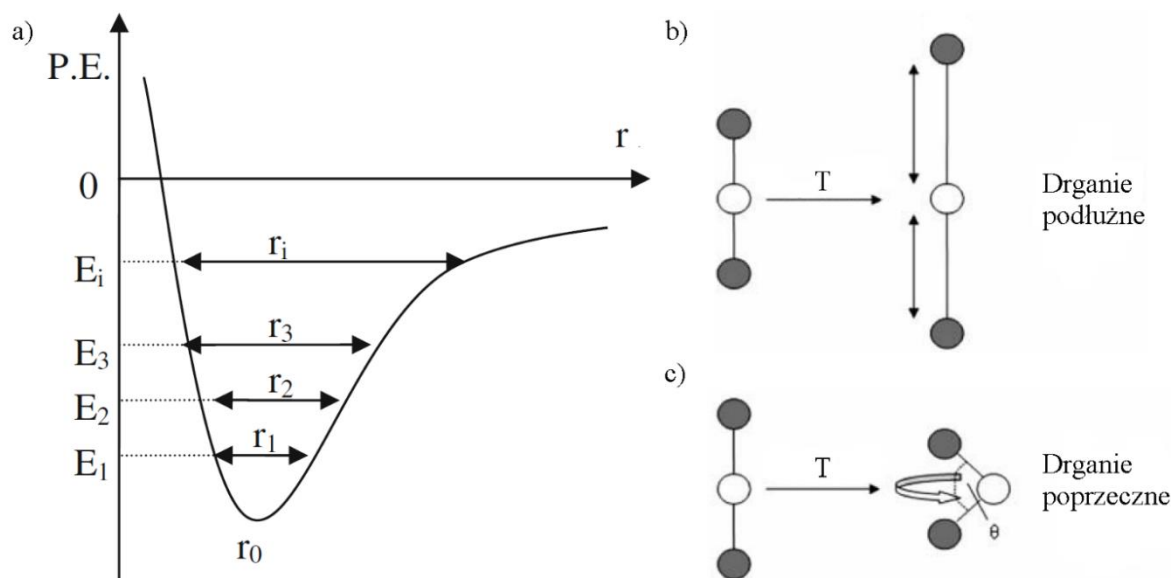
Na rysunku 15a-1 przedstawiono przypadek dodatniej, objętościowej rozszerzalności temperaturowej, w przypadku której zwiększa się objętość kryształu wraz ze zwiększaniem temperatury [7]. Zwiększanie objętość wraz z ogrzewaniem kryształu jest wynikiem zwiększania wszystkich wymiarów geometrycznych kryształu [7]. Na rysunku 15a-2

przedstawiono przypadek zerowej rozszerzalności temperaturowej, w której wraz ze zmianą temperatury nie zmieniają się objętość oraz długości kryształu. W rzeczywistości ZTE jest w większości przypadków wynikiem kompensacji PTE oraz NTE [6, 91, 93]. Na rysunku 15a-3 przedstawiono przypadek ujemnej rozszerzalności temperaturowej, w której podczas ogrzewania kryształu zmniejsza się objętość komórki elementarnej. Każdy z przedstawionych przykładów opisuje zmiany zachodzące w sposób izotropowy. Zmiany izotropowe obserwujemy w układach regularnych [91]. Zachodzi zależność $\alpha_V = 3\alpha_l$ [91]. W przypadku, kiedy kryształ jest anizotropowy wyróżniamy współczynniki: $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ oraz α_V [9, 91, 107, 113].



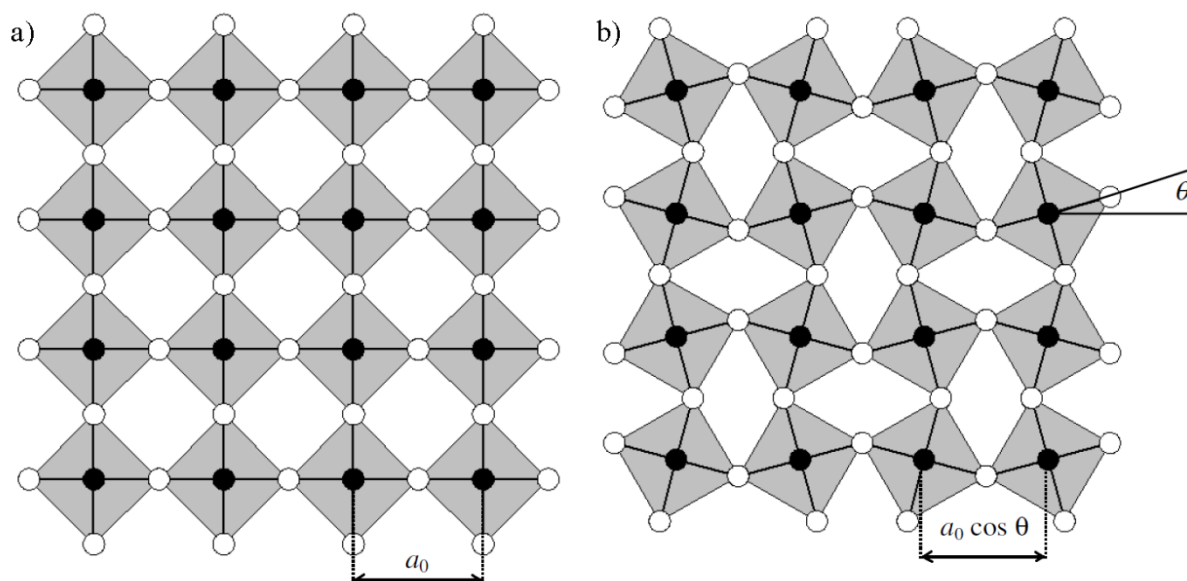
Rys. 15. Przypadki możliwych zjawisk zachowania kryształów wraz ze zwiększaniem temperatury: dodatnia rozszerzalność temperaturowa – PTE (1), zerowa rozszerzalność temperaturowa – ZTE (2), ujemna rozszerzalność temperaturowa – NTE (3) (a). Zdjęcia mikroskopowe przedstawiające zmianę wymiarów geometrycznych kryształu wraz ze zwiększaniem temperatury obserwowane dla soli: (*S,S*)-octa-3,5-dien-2,7-diol (opracowano na podstawie [23]) (b) oraz $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3](\text{ox})$ (en = etylenodiamina, ox = anion kwasu szczawiowego) (opracowano na podstawie [92]) (c).

Dodatnia rozszerzalność temperaturowa wynika ze zwiększania długości wiązań międzyatomowych wraz ze zwiększaniem temperatury, co na poziomie makroskopowym objawia się zwiększeniem wymiarów lub objętości kryształu [9, 91]. Zwiększanie długości wiązania można wytłumaczyć na podstawie wykresu zależności energii potencjalnej od odległości międzyatomowej (rysunek 16a) [9, 91]. Podczas ogrzewania ciała stałego energia drgań zwiększa się. Z powodu asymetrii krzywej energii potencjalnej, która jest typowa dla większości silnych wiązań, zwiększa się średnia odległość międzyatomowa [6, 9, 131].



Rys. 16. Asymetryczna studnia potencjału, w której: E_i oznaczono poziomy energii oraz r_i jako odległość międzyatomową (a). Schematyczne przedstawienie drgania podłużnego w M–O–M (b) i poprzecznego (odpowiedzialnego za NTE w niektórych strukturach) (c). Opracowano na podstawie [9].

Ujemna rozszerzalność temperaturowa wynika głównie z mechanizmów supramolekularnych, które dominują nad PTE (związane z zachowaniem wiązań międzyatomowych [9, 23, 91]). Nie są znane ciała stałe, w których wiązania międzyatomowe ulegałyby skróceniu podczas ogrzewania [9, 91]. W dotychczas obserwowanych przypadkach, mechanizm NTE związany jest z efektami wyższego rzędu, takim jak np. efekty supramolekularne (ferroelektryczne [9], magnetostrykcyjne [9], dyslokacyjne przejścia fazowe [6]), libracje [93] czy drgania podłużne i poprzeczne fononów (rysunek 17) [9].

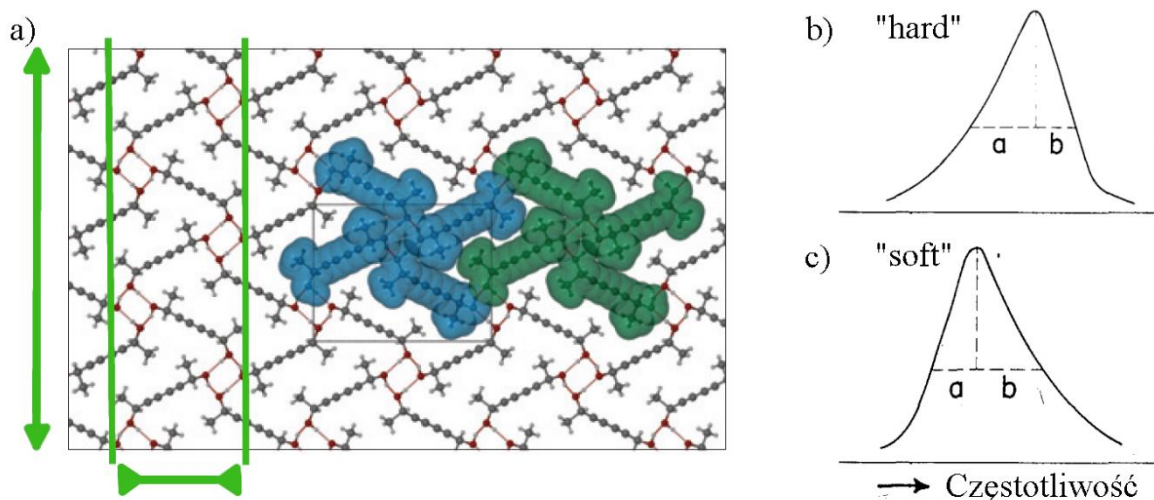


Rys. 17. Sieć krystaliczna MO_4 . Czarne okęgi reprezentują M, a białe – O (a) i rotacyjne przemieszczenie atomów w sieci krystalicznej MO_4 o kąt $\pi-2\theta$ (b). Opracowano na podstawie [91].

Drgania sieci (fonony) odgrywają główną rolę w rozszerzalności temperaturowej, szczególnie w niskich temperaturach [91]. Odpowiednio możemy wyróżnić następujące rodzaje fononów: podłużne akustyczne (LA), podłużne optyczne (LO) oraz poprzeczne akustyczne (TA) i poprzeczne optyczne (TO) [91]. Na rysunku 16b i c przedstawiono schematycznie drgania poprzeczne i podłużne wiązań pomiędzy atomami. Podczas zwiększania temperatury drgania podłużne prowadzą do zwiększania wymiarów kryształu [113]. Drgania poprzeczne mogą prowadzić do zmniejszenia wymiarów kryształu (rysunek 17b) [9, 113]. W układzie helikalnym, skrócenie wiązania wodorowego wywołanego drganiami poprzecznymi, prowadzi do wydłużenia helisy (rysunek 18a). W konsekwencji obserwujemy jej zwężenie w kierunku prostopadłym do osi helisy (rysunek 18a) [7, 23]. Zmiana kąta w wiązaniu wodorowym, może być wywołana zwiększeniem amplitudy drgań protonu w mostku wodorowym [9, 113]. Drgania podłużne oraz poprzeczne mogą być źródłem NTE, szczególnie w niskich temperaturach [9, 91]. Wykorzystując parametr Grüneisena γ możemy opisać zjawisko ujemnej rozszerzalności temperaturowej [9]:

$$\alpha_V = \frac{\gamma C_V K}{V} \quad (7)$$

gdzie: C_V , K oraz V określają odpowiednio pojemność cieplną, rozszerzalność izotermiczną (moduł objętościowy) oraz objętość. Parametr Grüneisena γ , określony dla ciała stałego o budowie krystalicznej. Jego ujemna wartość wskazuje, że zwiększanie temperatury spowoduje zmniejszenie objętości kryształu [9].



Rys. 18. Układ helikalny w (S,S)-octa-3,5-dien-2,7-diol z zaznaczoną pojedynczą helisą (pomiędzy zielonymi liniami na rysunku) wraz z zaznaczonym kierunkiem zmian zachodzących podczas zmniejszania temperatury (opracowano na podstawie [23]). Schemat pasma asymetrycznego z zachowaniem „hard” (b) oraz „soft” (c) (opracowano na podstawie [132]).

Na podstawie spektroskopii w podczerwieni możemy określić, czy drgania wiązań w badanym kryształcie są harmoniczne czy anharmoniczne [132, 133]. Pozwala na to analiza kształtu pasma absorpcyjnego związanego z drganiami poprzecznymi mostków wodorowych [132]. Ich kształt pozwala określić, czy drgania z nimi związane mają charakter anharmoniczny czy harmoniczny. Zmiany harmoniczne charakteryzuje pasmo o kształcie symetrycznym. W przypadku zachowania anharmonicznego obserwujemy pasmo asymetryczne, w którym jedno zbocze wyróżnia łagodniejsze nachylenie skierowane w stronę mniejszej wartości liczby falowej (tzw. „hard”) (rysunek 18b) albo w stronę większej wartości liczby falowej (tzw. „soft”) (rysunek 18c). Pasma możemy opisać takimi parametrami jak parametr tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ oraz współczynnik anharmoniczności $\Psi(A)$ [132]. Współczynnik anharmoniczności możemy obliczyć na podstawie wyznaczonej wartości a i b (rysunek 18b i c) ze wzorów [132]:

$$\Psi(A) = 1 + \frac{1}{\pi} \left[1 - \left(\frac{b}{a} \right) \right], \text{ dla „hard”,} \quad (8)$$

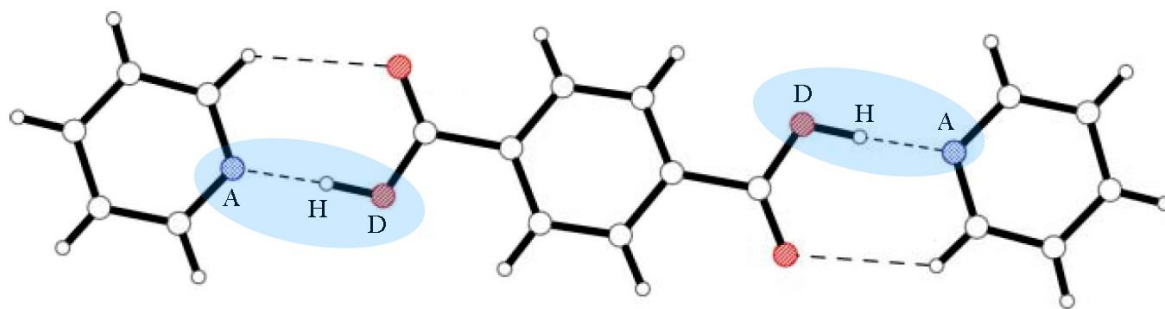
$$\Psi(A) = 1 - \frac{1}{\pi} \left[1 - \left(\frac{b}{a} \right) \right], \text{ dla „soft”.} \quad (9)$$

2.3. Wiązania wodorowe

Badania soli aromatycznych kwasów karboksylowych związków heterocyklicznych obejmują między innymi zagadnienia związane z analizą wiązań wodorowych: pirydyna z aromatycznymi kwasami karboksylowymi [38], imidazol z kwasami karboksylowymi (2,4-dihydroxybenzoesowym, 5-chlorosalicylowym) [69] czy 4,4'-bipirydyna z kwasami aromatycznymi [134]. W solach tych występują wiązania wodorowe pomiędzy anionami i kationami, tworząc szereg motywów strukturalnych. Poniżej przedstawiono definicję wiązania wodorowego, jego klasyfikację oraz metody analizy.

2.3.1. Definicja wiązania wodorowego

Według definicji, którą podaje IUPAC, wiązanie wodorowe jest przyciągającym oddziaływaniem pomiędzy atomem wodoru w cząsteczce lub fragmentem cząsteczki D–H (rysunek 19), w którym D jest atomem bardziej elektroujemnym niż H, a atomem bądź grupą atomów w tej samej albo innej cząsteczce, w której obecny jest elektroujemny atom [135].



Rys. 19. Kwas tereftalowy połączony z pirydyną wiązaniami wodorowymi O–H···N (oznaczone niebieskim tłem jako D–H···A, D – donor protonu, A – akceptor protonu). Opracowano na podstawie [38].

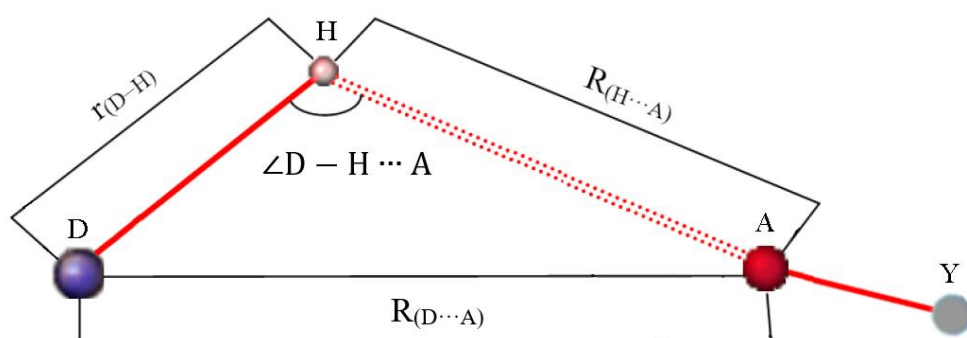
Typowe wiązanie wodorowe oznaczamy jako D–H···A–Y (rysunek 19). Akceptorem może być atom albo anion A, lub fragment cząsteczki A–Y, w którym pomiędzy A a Y występuje wiązanie. Akceptorem wiązania wodorowego jest region bogaty w elektrony, taki jak np. wolna para elektronowa na A lub elektrony π [135].

2.3.2. Klasyfikacja wiązań wodorowych

W grupie protonodonorowej D–H atom wodoru związany jest z elektroujemnym atomem takim jak np. N, O, czy F. Atom A, będący akceptorem protonu, jest elektroujemnym atomem, takim jak np. N, O, czy F. Wiązania takie zaliczane są do klasycznych wiązań wodorowych. Odległość D···A jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa atomów D i A. Ponadto skutkiem utworzenia wiązania wodorowego, jest wydłużenie wiązania D–H w grupie protonodonorowej. Zjawisko to jest fundamentalnym dowodem potwierdzającym utworzenie wiązania wodorowego. W konsekwencji obserwujemy przesunięcie pasma drgań walencyjnych rozciągających $\nu(\text{D–H})$ w stronę niższych liczb falowych (batochromowe, tzw. „red shift”, rzędu kilkuset cm^{-1}) oraz wydłużenie wiązania D–H [136]. Badania eksperymentalne oraz teoretyczne pokazały, że donorem wodoru może być także wiązanie C–H, gdy atom węgla połączony jest z silnie elektroujemnymi atomami jak np. Cl w chloroformie CHCl_3 . W roli akceptora występować może region ze zwiększoną liczbą elektronów. Wiązania wodorowe C–H···A są przykładem niekonwencjonalnych wiązań wodorowych [137, 138]. W przypadku niekonwencjonalnych wiązań wodorowych obserwujemy przesunięcie pasma drgań walencyjnych rozciągających $\nu(\text{D–H})$ w stronę wyższych liczb falowych (hipsochromowe, tzw. „blue shift”).

Możemy wyróżnić kilka podziałów wiązań wodorowych wprowadzonych na podstawie kryteriów: geometrycznego, spektroskopowego oraz energetycznego. Kryterium geometryczne związane jest z odległościami: donor-wodór $r_{(\text{D–H})}$, donor-akceptor $R_{(\text{D} \cdots \text{A})}$, wodór-akceptor

$R_{(H\cdots A)}$ oraz kątem wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$ (rysunek 20, tabela 1) [139]. Kryterium spektroskopowe związane jest z częstością drgania wiązania D–H albo jej względnego przesunięcia $(\nu_0 - \nu)/\nu_0$, gdzie ν_0 oznacza częstość odpowiadającą drganiu wolnej grupy D–H (tabela 1) [139]. W kryterium energetycznym, wiązania wodorowe dzielimy ze względu na energię oddziaływania na silne, średnie oraz słabe (tabela 1). Wiązanie silne charakteryzuje wartość energii w zakresie od 15 do 40 kcal·mol⁻¹. Wiązania średniej i słabej mocy charakteryzują wartość energii w zakresach odpowiednio 4-15 kcal·mol⁻¹ oraz 1-4 kcal·mol⁻¹ (tabela 1) [136].



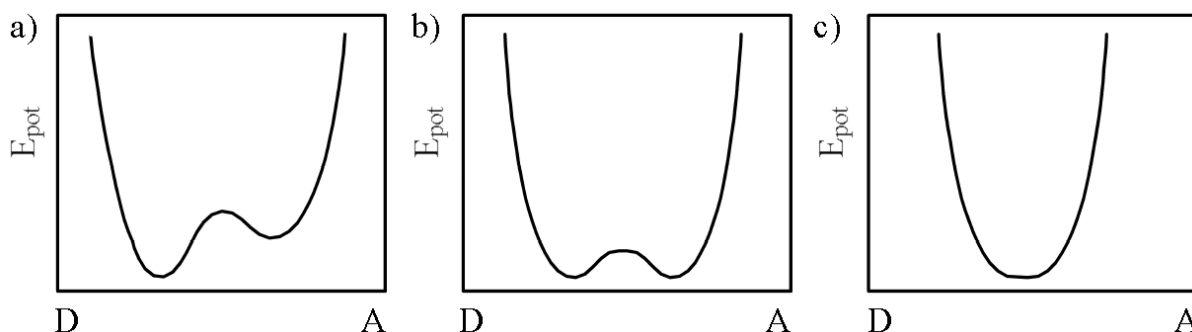
Rys. 20. Schemat wiązania wodorowego D–H \cdots A–Y z zaznaczonymi wielkościami: długości donor-wodór $r_{(D-H)}$, donor-akceptor $R_{(D\cdots A)}$, wódor-akceptor $R_{(H\cdots A)}$ i kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$.

Tab. 1. Podział wiązań wodorowych ze względu na kryteria: geometryczne, energetyczne i spektroskopowe [139].

Parametry/Siła	Silne	Średnie	Słabe
Typ oddziaływania	Silnie kowalencyjne	Głównie elektrostatyczne	Elektrostatyczne/dyspersyjne
$R_{(H\cdots A)}$ (Å)	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	> 2,2
$r_{(D-H)}$ (Å)	0,08 – 0,25	0,02 – 0,08	< 0,02
D–H vs. D \cdots A	D–H \approx H \cdots A	D–H < H \cdots A	D–H \ll H \cdots A
$R_{(H\cdots A)}$ (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	> 3,2
$\angle D-H\cdots A$ (°)	170 - 180	> 130	> 90
E_{HB} (kcal·mol ⁻¹)	15 - 40	4 - 15	< 4
$(\nu_0 - \nu)/\nu_0$ (cm ⁻¹)	25%	10 – 25%	< 10%

Inny podział wiązań wodorowych dzieli je ze względu na kształt studni energii potencjalnej, w której znajduje się proton w mostku wodorowym D–H \cdots A. Oddziaływanie kwas-zasada może być reprezentowane przez równowagowy szereg pozycji wodoru: $DH + A \rightleftharpoons D-H\cdots A \rightleftharpoons (D\cdots H\cdots A) \rightleftharpoons D^- \cdots HA^+ \rightleftharpoons D^- + HA^+$ [140]. Wyróżniamy jamy potencjału o kształcie: asymetrycznym minimum podwójnym (rysunek 21a), symetrycznym minimum podwójnym (rysunek 21b) oraz symetrycznym minimum pojedynczym (rysunek 21c) [140]. Symetryczne minimum pojedyncze występuje w wiązaniu, w którym proton zajmuje centralne położenie. Występowanie pojedynczego lub podwójnego minimum

zależy od takich czynników, jak długość mostka wodorowego oraz oddziaływanie atomów z najbliższym otoczeniem. Asymetryczne minimum podwójne jest charakterystyczne dla przypadku, kiedy jedna z pozycji jest energetycznie bardziej korzystna, co wynika z długości wiązania i jego oddziaływania z najbliższym otoczeniem. Przykładem jest wiązanie wodorowe $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ w uwodornionym szczawianie pirazoliowym [70].



Rys. 21. Studnie potencjału w mostku wodorowym: z podwójnym minimum asymetrycznym (a) i symetrycznym (b) oraz pojedynczym minimum (c). D – położenie donora wodoru, A – położenie akceptora wodoru.

2.3.3. Metody analizy wiązań wodorowych

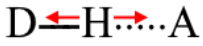
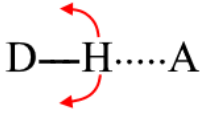
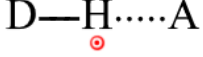
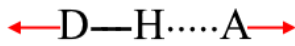
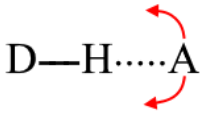
Metody, wykorzystywane do analizy wiązań wodorowych, możemy podzielić na eksperymentalne oraz teoretyczne. Wśród metod eksperymentalnych wyróżniamy m.in.: spektroskopię oscylacyjną (IR, Ramana) [3, 70, 84, 137], jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) [81, 82, 141, 142], rentgenografię strukturalną [18, 51, 143], neutronografię [144] oraz skaningową kalorymetrię różnicową [21, 74, 141]. Ponadto w analizie wiązań wodorowych wykorzystuje się następujące metody teoretyczne: obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT, MP2) [137, 145], powierzchnię Hirshfelda [138, 146] oraz kwantową teorię atomów w cząsteczkach (QTAiM, ang. *Quantum Theory Atoms in Molecules*) [70, 137].

Rentgenografia strukturalna jest podstawową metodą eksperymentalną umożliwiającą określenie struktury związku chemicznego w kryształach. Na podstawie struktury krystalicznej możliwe jest określenie parametrów geometrycznych wiązania wodorowego: długości $r_{(\text{D}-\text{H})}$, $R_{(\text{D}\cdots\text{H})}$, $R_{(\text{D}\cdots\text{A})}$ oraz kąta wiązania wodorowego $\angle\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ [139]. Na podstawie wyznaczonych parametrów geometrycznych można przyporządkować wiązanie do grupy o określonej mocy (Tabela 1) [139].

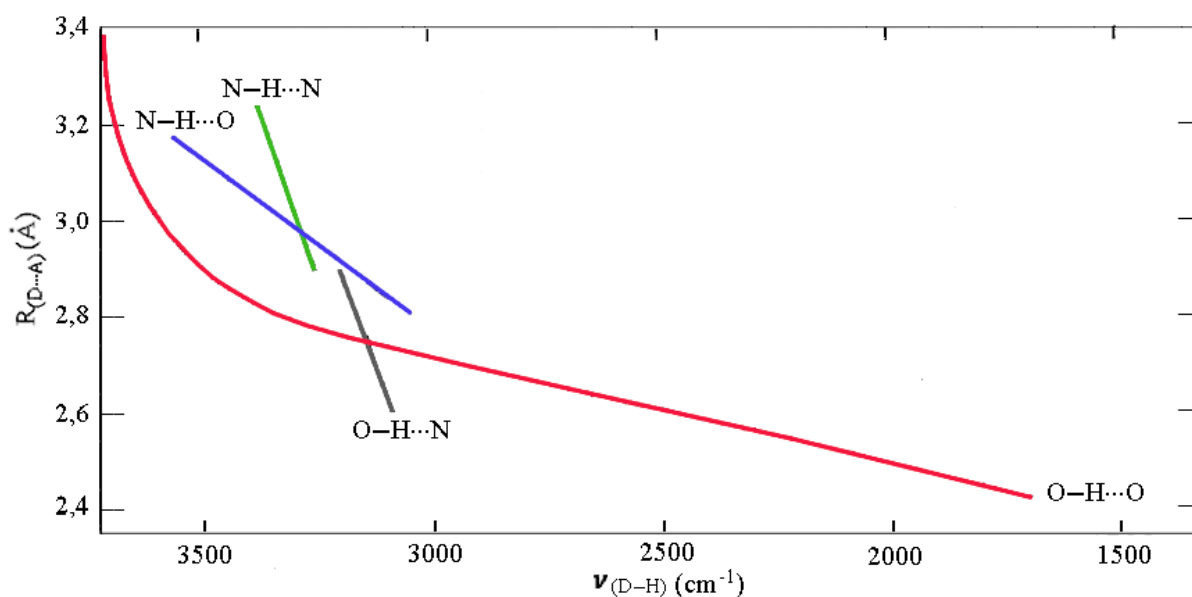
Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z podstawowych metod eksperymentalnych pozwalających na detekcję i analizę wiązania wodorowego [140, 147]. Technika ta jest czuła na zmianę długości wiązania w mostku wodorowym [140]. W tabeli 2 przedstawiono możliwe do zaobserwowania pasma w zakresie podczerwieni, które są związane z drganiami grupy

protonodonorowej lub protonoakceptorowej [147, 148]. Pasma te charakteryzują się większą szerokością połówkową niż np. pasma związane z drganiami szkieletowymi. Poszerzenie pasma związanego z drganiem mostka wodorowego wynika z występowania: sprzężeń pomiędzy wysokoczęstotliwościowymi drganiami D–H oraz niskoczęstotliwościowymi D···A, efektów anharmonicznych, sprzężeń Davydowa, rezonansu Fermiego [149, 150, 151].

Tab. 2. Drgania charakterystyczne występujące w widmie IR brane pod uwagę w analizie dynamiki sieci wiązań wodorowych [148].

Nazwa	symbol	Typ drgania
Rozciągające D–H	ν_{D-H}	
Deformacyjne w płaszczyźnie D–H	δ_{D-H}	
Deformacyjne pozapłaszczyznowe D–H	γ_{D-H}	
Rozciągające D···A	$\nu_{D-H\cdots A}$	
Deformacyjne D···A	$\delta_{D-H\cdots A}$	

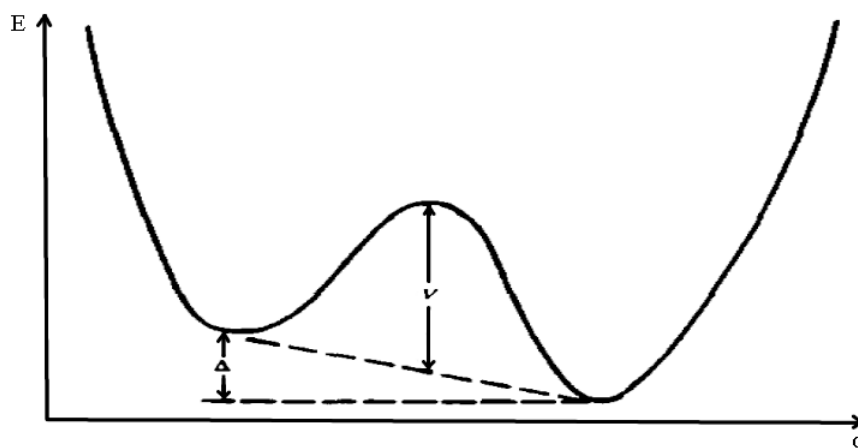
Położenie pasma, związanego z dynamiką wiązania wodorowego, koreluje z siłą oraz rodzajem wiązania wodorowego [139]. Na podstawie przesunięcia pasma drgań rozciągających D–H, w stosunku do pasma grupy D–H niezwiązanej wiązaniem wodorowym, można wnioskować o mocy wiązań wodorowych [147]. Na rysunku 22 przedstawiono zależność częstości drgania rozciągającego D–H (ν_{D-H}) od odległości D···A. W literaturze dostępne są wykresy korelacyjne drgań rozciągających i zginających różnych rodzajów wiązań wodorowych [140].



Rys. 22. Długość wiązania wodorowego $R_{(D...A)}$ w funkcji częstości drgania rozciągającego $\nu_{(D-H)}$. Opracowano na podstawie [139].

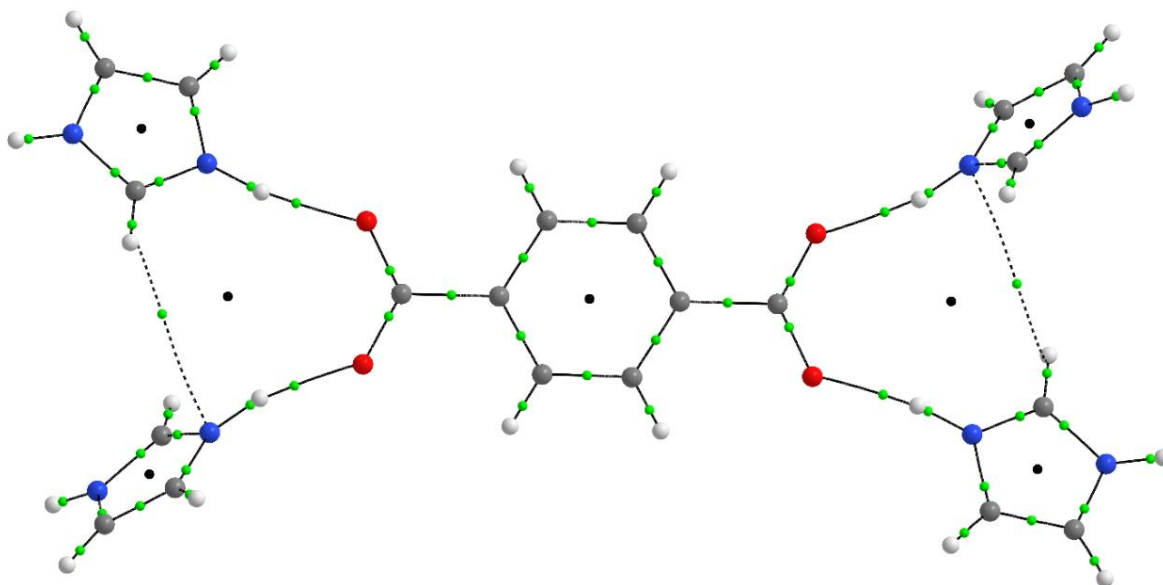
Rentgenografia strukturalna oraz spektroskopia w podczerwieni są metodami eksperymentalnymi, które pozwalają określić siłę wiązania wodorowego z wykorzystaniem odpowiednio kryteriów geometrycznego oraz spektroskopowego. Uzupełnieniem metod eksperymentalnych są obliczenia kwantowo-mechaniczne, które pozwalają spojrzeć na wiązanie wodorowe od strony jego energii. W analizie wiązań wodorowych wykorzystuje się obliczenia wartości energii wiązania wodorowego, stosując jako dane wejściowe geometrię cząsteczki otrzymaną z dyfrakcji rentgenowskiej bądź neutronowej, metodami: DFT oraz MP2 [137, 145], QTAiM [70, 137, 152] oraz powierzchni Hirshfelda [138, 146].

Obliczenia kwantowo-mechaniczne można przeprowadzić w programie Gaussian03 [153] z wykorzystaniem metod DFT oraz MP2 [154, 155]. Energię potencjalną obliczono metodami: DFT (wb97xd/6-311++G(d,p)) oraz DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)) [154]. Obliczenia PES (ang. *potential energy surface*) przeprowadzono metodą MP2/6-31++G(d,p) [155]. W obliczeniach PES oblicza się energię potencjalną układów, w których zmianie ulega położenie atomu wodoru względem donora lub akceptora [155, 156]. Punktem startowym, we wspomnianych obliczeniach, było położenie wodoru w wiązaniu wodorowym otrzymane na podstawie struktury krystalicznej [70, 156]. Następnie proton przesuwany był od donora do akceptora w mostku wodorowym [156]. Dla każdego położenia protonu obliczana była energia całkowita układu [156]. Wynikiem obliczeń była krzywa energii potencjalnej, na podstawie której można było wyznaczyć barierę energetyczną pomiędzy minimami w mostku wodorowym. Sposób wyznaczenia bariery przedstawiono schematycznie na rysunku 23 [157].



Rys. 23. Studnia potencjału z podwójnym minimum asymetrycznym w funkcji współrzędnej położenia q z zaznaczonymi energią asymetryczną Δ oraz wysokością bariery energii V . Opracowano na podstawie [157].

W kwantowej teorii atomów w cząsteczkach (QTAiM) przeprowadza się analizę topologiczną pola skalarnej gęstości elektronowej dla cząsteczki, jonu, dimeru itd. [158]. Dla wartości gradientu gęstości elektronowej równego zero wyznacza się punkty krytyczne, czyli maksima, minima oraz punkty siodłowe [158]. Maksima funkcji nazywane są atraktorami i odpowiadają położeniu atomów. Można wyróżnić następujące punkty krytyczne: punkty krytyczne wiązania (BCP, ang. *bond critical point*, zielone punkty na rysunku 24), punkty krytyczne pierścienia (RCP, ang. *ring critical point*, czarne punkty na rysunku 24) i punkty krytyczne klatki (CCP, ang. *cage critical point*) [136].



Rys. 24. Układ jonów, w soli kwasu tereftalowego, z obliczonymi punktami krytycznymi wiązania (BCP) – oznaczone zielonymi punktami oraz punktami krytycznymi pierścienia (RCP) – oznaczone czarnymi punktami.

W QTAiM analizujemy parametry energetyczne w punktach krytycznych wiązania, pierścienia czy klatki [159, 160]. Autorzy w pracy [161] powiązali parametry energetyczne

w BCP z mocą wiązania wodorowego. Należą do nich: ρ_{BCP} – gęstość elektronowa, $\nabla^2\rho_{BCP}$ – laplasjan gęstości elektronowej, V_{BCP} – energia potencjalna gęstości elektronowej (przyjmuje wartość ujemną), G_{BCP} – energia kinetyczna gęstości elektronowej (przyjmuje wartość dodatnią), H_{BCP} – energia całkowita gęstości elektronowej [136]. Na ich podstawie, zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez Rozasa [161], możemy określić siłę wiązania wodorowego (tabela 3). Silne wiązania wodorowe, o głównym wkładzie kowalencyjnym, charakteryzuje ujemna wartość $\nabla^2\rho_{BCP}$. Słabe wiązania wodorowe wyróżnia dodatnia wartość energii całkowitej H_{BCP} . Wartości opisanych parametrów podane są w jednostkach atomowych.

Laplasjan gęstości elektronowej w BCP o ujemnej wartości świadczy o koncentracji gęstości elektronowej w przestrzeni pomiędzy oddziałującymi atomami. Tak jest w przypadku wiązania kowalencyjnego. Dodatnią wartość zaobserwujemy dla oddziaływań (układów zamknięto-powłokowych): wiązań jonowych, wiązań wodorowych czy oddziaływań van der Waalsa. Laplasjan gęstości elektronowej związany jest z wcześniej wspomnianymi parametrami energetycznymi następującymi zależnościami [162]:

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho_{BCP} = 2G_{BCP} + V_{BCP}, \quad (10)$$

$$H_{BCP} = G_{BCP} + V_{BCP}. \quad (11)$$

G_{BCP} przyjmuje wartości dodatnie, a V_{BCP} ujemne. Na podstawie energii potencjalnej gęstości elektronowej V_{BCP} , wykorzystując równanie Espinosa (równanie empiryczne), możemy oszacować wartość energii wiązania wodorowego E_{HB} [163]:

$$E_{HB} \approx \frac{1}{2}V_{BCP} \quad (12)$$

Tab. 3. Podział wiązań wodorowych na podstawie parametrów topologicznych QTAIM w punkcie krytycznym wiązania: $\nabla^2\rho_{BCP}$ – laplasjan gęstości elektronowej, H_{BCP} – energia całkowita gęstości elektronowej. Opracowano na podstawie [161].

Sila wiązania	Główny wkład	Wartość $\nabla^2\rho_{BCP}$	Wartość H_{BCP}	E_{HB} (kcal·mol ⁻¹)
Silne	Silnie kowalencyjne	$\nabla^2\rho_{BCP} < 0$	$H_{BCP} < 0$	15 – 40
Średnie	Głównie elektrostatyczne	$\nabla^2\rho_{BCP} > 0$	$H_{BCP} < 0$	4 – 15
Słabe	Elektrostatyczne / dyspersyjne	$\nabla^2\rho_{BCP} > 0$	$H_{BCP} > 0$	<4

Powierzchnia Hirshfelda otacza przestrzeń wokół cząsteczki, w której wartość gęstości elektronowej dla cząsteczki, dla której jest wyznaczana, przewyższa wartość gęstości elektronowej pochodzącej od sąsiednich cząsteczek [164]. Wyznacza się ją, dla cząsteczki lub grupy cząsteczek w kryształach, poprzez podział przestrzeni na regiony, w których rozkład

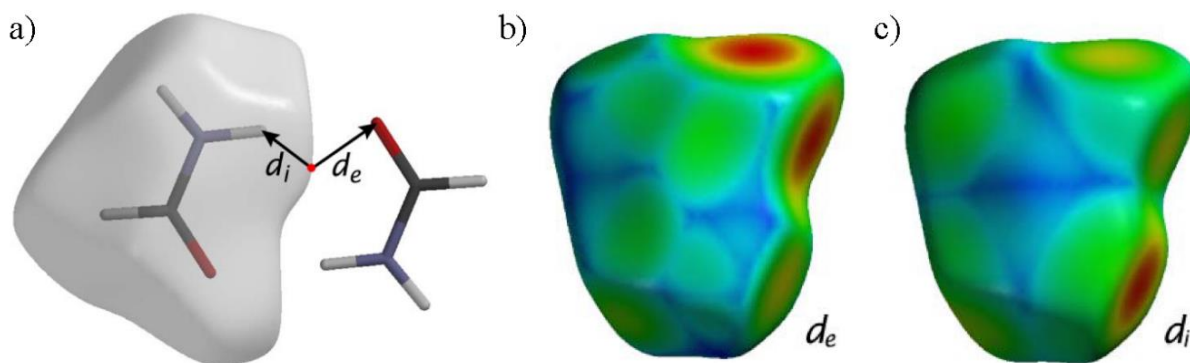
gęstości elektronowej sumy atomów dla cząsteczki (promolekuły) jest większy od odpowiadającej mu sumy w kryształ (prokryształ) [164]. Do wyznaczenia powierzchni Hirshfelda wykorzystujemy funkcję wagową, która jest sumą po gęstościach elektronowych atomów w promolekule do sumy po gęstościach elektronowych atomów w prokryształ [164, 165]:

$$w(r) = \frac{\rho_{\text{promolekuła}}}{\rho_{\text{prokryształ}}} = \frac{\sum_{a \in \text{cząsteczka}} \rho_a(r)}{\sum_{b \in \text{kryształ}} \rho_b(r)} \quad (13)$$

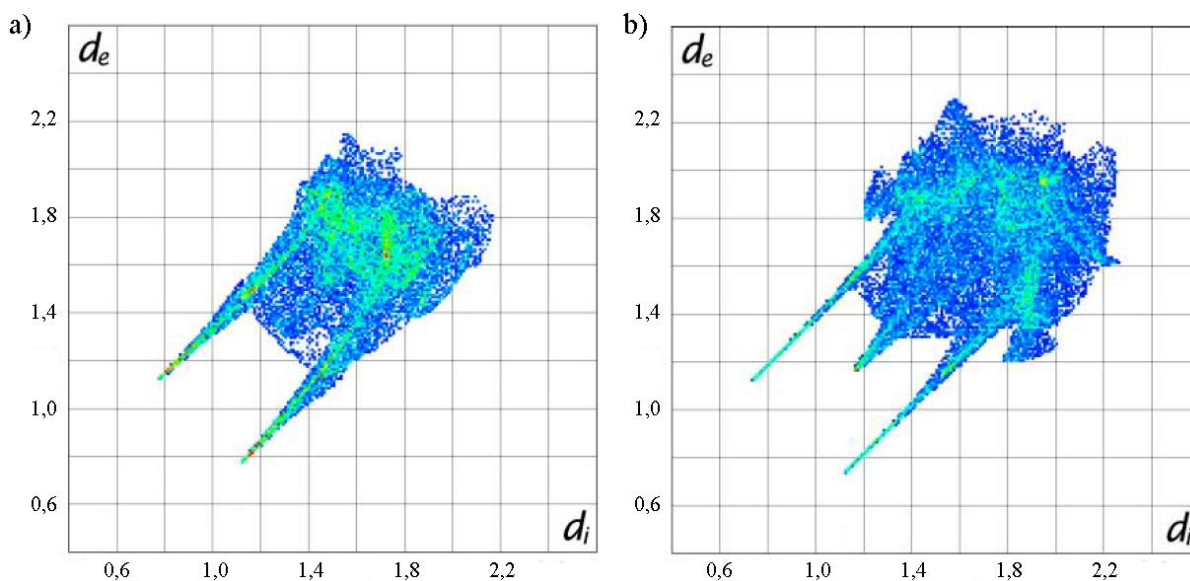
gdzie: $\rho_a(r)$, $\rho_b(r)$ – sferycznie uśredniona gęstość elektronowa atomu skupiona na jądrze a oraz b.

Promolekuła i prokryształ są sumą atomów należących odpowiednio do cząsteczki (układu, dla którego liczona jest powierzchnia) oraz do kryształu (wchodzące w skład komórki elementarnej) [164]. Powierzchnię Hirshfelda ogranicza w kryształ obszar wokół cząsteczki, dla którego $w(r) = \frac{1}{2}$.

Powierzchnia Hirshfelda jest utworzona przez punkty uzyskane metodą triangulacji [165]. Dla każdego punktu, na powierzchni Hirshfelda, można wyznaczyć zbiór wartości (d_e , d_i), gdzie d_e – odległość od powierzchni do najbliższego atomu znajdującego się na zewnątrz powierzchni oraz d_i – odległość od powierzchni do najbliższego atomu znajdującego się wewnątrz powierzchni (rysunek 25) [165]. Na podstawie ilości występowania określonych par liczb (d_e , d_i) można wykreślić wykres „fingerprint” (rysunek 26). Przy wykreśleniu zależności d_e i d_i przyjmuje się stały przedział zmienności tych parametrów. Następnie kolorem dla położenia d_e i d_i , na wykresie, zaznacza się ilość takich par liczb otrzymanych w analizie powierzchni Hirshfelda.



Rys. 25. Powierzchnie Hirshfelda z zaznaczony odległościami d_i oraz d_e (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla cząsteczki formamidu odpowiednio na podstawie odległości d_e (b) oraz d_i (c). Największe przykrycie sfer, wyznaczonych przez promień Van der Waalsa, oznaczono kolorem czerwonym, średnie – żółtym i zielonym, najmniejsze – niebieskim. Opracowano na podstawie [165].



Rys. 26. Wykres „fingerprint” formamidu (a) oraz imidazolu (b). Kolorem czerwonym oznaczono dużą ilość punktów typu (d_e , d_i), żółty, zielony – średnia ilość, niebieski – mała ilość. Opracowano na podstawie [165].

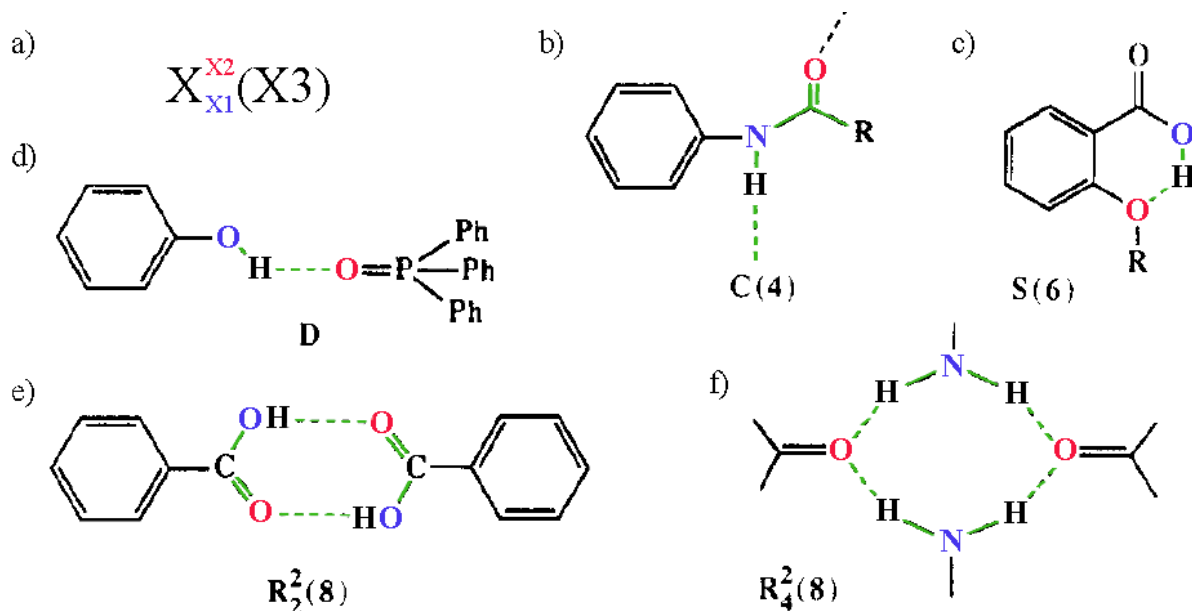
Analiza odległości d_e i d_i pozwala określić ilościowy udział danego typu oddziaływania w stosunku do wszystkich typów oddziaływań w kryształach, tzn. można określić, jaki typ oddziaływania w kryształach jest dominujący (odpowiednio rysunek 25b i c) [164, 165]. Oddziaływania o największym przekryciu sfer, określonych przez promień Van der Waalsa, oznaczono kolorem czerwonym. Kolorami żółtym i zielonym oznaczono mniejsze przykrycie, niebieskim – najmniejsze.

2.4. Opis motywów wiązań wodorowych na podstawie teorii grafów

Opis sieci wiązań wodorowych można przeprowadzić na podstawie danych ze struktury krystalicznej. Określenie motywów wiązań wodorowych przy pomocy teorii grafów [166, 167] pozwala zaproponować ścieżki transportu protonu.

W teorii tej rzeczywiste cząsteczki są traktowane jako węzły. Proces przypisania zbioru wiązań wodorowych, w strukturze krystalicznej, zaczynamy od określenia liczby różnych typów wiązań wodorowych, a więc zdefiniowania atomów donora oraz akceptora. Zestaw cząsteczek, które połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi przez powtórzenie tylko jednego typu wiązania wodorowego, nazywa się motywem. Motyw charakteryzowany jest przez jeden z czterech symboli, które wskazują, czy jest on skończony czy nieskończony, cykliczny czy nie. Dla motywów, utworzonych przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, mamy następujące symbole: C (łańcuch), R (pierścień) oraz D (dimer albo inny skończony zbiór) (rysunek 27). Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe opisujemy

symbolem S. Liczbę atomów donora (X1) oraz akceptora (X2) protonu opisujemy odpowiednio jako indeks dolny oraz górny przy odpowiednim symbolu (rysunek 27a). Rozmiar czy stopień motywu (który odnosi się do liczby atomów w danym motywie) zapisujemy w nawiasie okrągłym (oznaczony jako X3 na rysunku 27a). Przykłady opisanych motywów wiązań wodorowych, na podstawie teorii grafów, przedstawiono na rysunku 27b-f.



Rys. 27. Motywy opisujące sieć wiązań wodorowych: ogólny wzór, w którym X oznacza jeden z symboli: D (wiązanie wodorowe jako motyw skończony), C (łańcuch wiązań wodorowych), S (wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe) albo R (motyw pierścieniowy wiązań wodorowych), X1 i X2 oznaczają odpowiednio liczbę atomów donora i akceptora protonu w danym motywie, X3 – liczba atomów tworzących powtarzający się motyw (a). Przykłady motywów: łańcuchowy (C) (b), wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (S) (c), motywy pierścieniowe (e i f). Opracowano na podstawie [166].

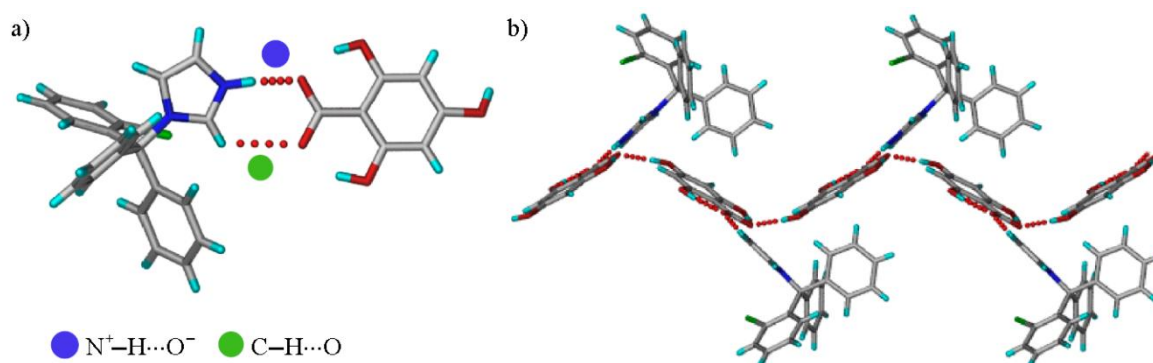
2.5. Właściwości fizyczne soli imidazoliowych i pirazoliowych kwasów karboksylowych

W poniższym rozdziale przedstawiono właściwości fizyczne organicznych związków, otrzymanych na bazie kwasów karboksylowych oraz imidazolu i pirazolu. Rozdział podzielono na trzy podrozdziały, w których zaprezentowano kolejno właściwości termiczne, transportowe oraz spektroskopowe.

2.5.1. Właściwości termiczne

Związki, otrzymane na bazie kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych, możemy podzielić na sole oraz kokryształy [18, 168]. W solach obserwujemy przeniesienie protonu z kwasu na zasadę (struktura krystaliczna złożona jest z ich zjonizowanej formy) [168].

W strukturze krystalicznej kokryształu nie obserwujemy zjonizowanych form cząsteczek [168]. Jony, w strukturze krystalicznej soli kwasów karboksylowych oraz imidazolu i pirazolu, mogą być połączone wiązaniami wodorowymi: $N^+-H\cdots O^-$, $O-H\cdots O$ oraz $C-H\cdots O$. Przykładem jest sól klotrimazolu (pochodnej imidazolu) z kwasem 2,4,6-trihydroxybenzoesowym (rysunek 28) [168]. W kokryształach są to wiązania $O-H\cdots N$ i $C-H\cdots O$ na przykład w kokryształe klotrimazolu z kwasem adypinowym [168].



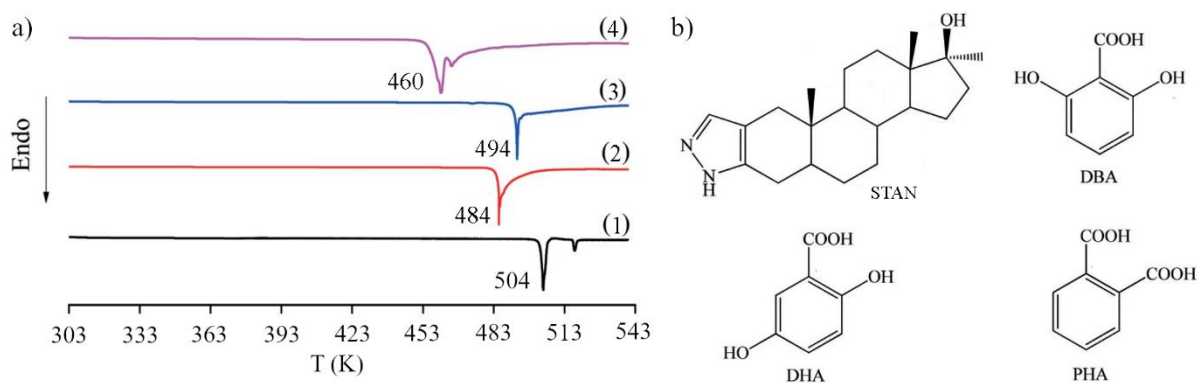
Rys. 28. Wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (a) oraz łańcuch utworzony przez wiązania wodorowe $O-H\cdots O$ (b) w soli klotrimazolu z kwasem 2,4,6-trihydroxybenzoesowym. Opracowano na podstawie [168].

Struktura krystaliczna soli złożona jest zazwyczaj z wiązań wodorowych o silniejszej mocy niż w kokryształach, co jest konsekwencją przeniesienia protonu pomiędzy cząsteczkami [168]. Ilość, moc oraz rodzaj wiązań wodorowych, utworzonych w strukturze krystalicznej, mają wpływ na stabilność termiczną analizowanego związku. Sole otrzymane na bazie klotrimazolu z kwasami 2,5-dihydroxybenzoesowym (CLT-25DHBA) i 2,4,6-trihydroxybenzoesowym (CLT-246THBA) charakteryzują temperatury topnienia równe odpowiednio 427 K oraz 423 K [168]. Sieć krystaliczną, wspomnianych soli, charakteryzują średniej mocy wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ ($d_{N\cdots O} = 2,65 \text{ \AA}$, $\angle N^+-H\cdots O^- = 169^\circ$ (CLT-25DHBA) oraz 173° (CLT-246THBA)) oraz słabej mocy wiązania wodorowe $C-H\cdots O$ ($d_{N\cdots O} > 3,2 \text{ \AA}$, $\angle C-H\cdots O \leq 152^\circ$).

Sole alifatycznych kwasów karboksylowych z cząsteczkami heterocyklicznymi charakteryzują temperatury topnienia do 522 K: 469 K (uwodorniony szczawian pirazoliowy) [70], 522 K (uwodorniony szczawian imidazoliowy) [85]. Zauważono, że wartość temperatury topnienia zależy od długości kwasu dikarboksylowego (od ilości grup CH_2) oraz wyboru cząsteczki heterocyklicznej. Najwyższą temperaturę topnienia zaobserwowano dla soli najkrótszego kwasu dikarboksylowego (kwasu szczawowego) [85].

W solach alifatycznych kwasów dikarboksylowych z cząsteczki heterocyklicznymi obserwujemy dwa rodzaje wiązań wodorowych: $O-H\cdots O$ pomiędzy anionami oraz $N^+-H\cdots O^-$ pomiędzy anionem i kationem [72, 73, 141, 142]. Wiązania wodorowe $O-H\cdots O$ pomiędzy anionami są zazwyczaj silnej mocy, co prowadzi do silnego usztywnienia struktury krystalicznej soli [4]. W konsekwencji, w większości soli kwasów dikarboksylowych, obserwujemy wysoką stabilność termiczną powyżej 423 K [70, 85].

Przeprowadzono badania termiczne związków otrzymanych na bazie stanazolu (STAN) z aromatycznymi kwasami karboksylowymi: 2,6-dihydroxybenzoesowym (DBA), 2,5-dihydroxybenzoesowym (DHA) oraz ortoftalowym (PHA) [169]. STAN-DBA jest solą, a STAN-DHA oraz STAN-PHA kokryształami [169]. Ich temperatury topnienia są równe odpowiednio: 484 K, 494 K oraz 460 K (rysunek 29) [169]. Temperatury topnienia substratów, wykorzystanych do syntezy opisanych związków: STAN, DBA, DHA oraz PHA, wynoszą odpowiednio 504 K, 536 K, 484 K oraz 479 K [169].



Rys. 29. Krzywe DSC zarejestrowane dla: STAN (1), STAN-DBA (2), STAN-DHA (3) oraz STAN-PHA (4) (a) oraz wzory strukturalne cząsteczek: STAN, DBA, DHA oraz PHA (b). Opracowano na podstawie [169].

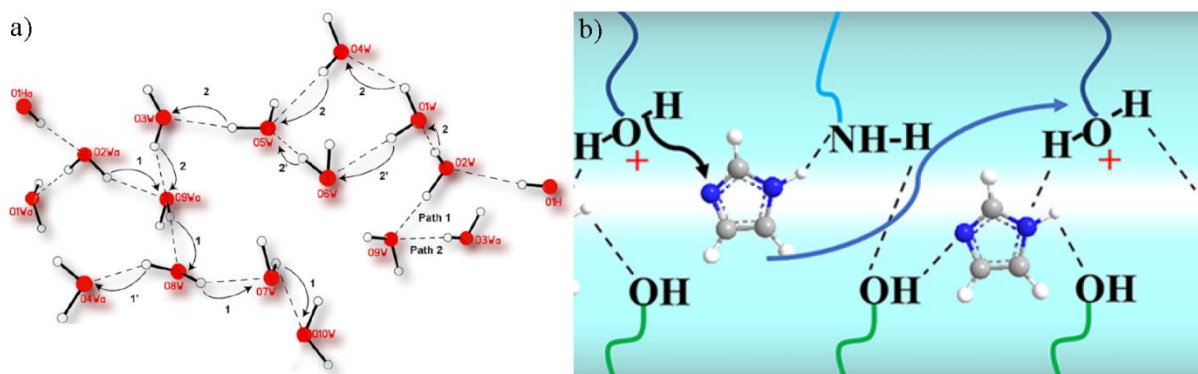
W uwodnionych solach aromatycznych kwasów karboksylowych stabilność termiczna jest zazwyczaj niższa niż 373 K [104, 169]. Związki kwasu hemimelitowego z lantanowcami są stabilne do 303 K, co wynika ze zjawiska dehydratacji (wychodzenia cząsteczek wody) powyżej wskazanej temperatury [170]. Stabilność termiczną, na podobnie niskim poziomie, zaobserwowano dla solwatów kwasu tereftalowego z pirydyną (309 K) oraz trimelitowego z pirydyną (308 K) [38]. W związkach, otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych, możemy obserwować zjawiska dekarboksylacji [52, 53, 171]. Zjawisko to jest związane z usunięciem grupy karboksylowej z kwasów karboksylowych lub ich soli. W konsekwencji dochodzi zazwyczaj do wychodzenia dwutlenku węgla lub tlenu z warstw powierzchniowych związku [52, 53, 171].

W większości struktur krystalicznych, organicznych związków z cząsteczkami heterocyklicznymi, obserwujemy wraz ze zwiększaniem temperatury zwiększanie odległości pomiędzy atomami, co prowadzi do zwiększania wielkości parametrów komórki elementarnej [172]. Znacznie rzadziej obserwujemy ujemną rozszerzalność temperaturową [7, 71]. W przypadku ujemnej rozszerzalności termicznej wraz ze zwiększaniem temperatury obserwujemy zmniejszanie wartości jednego lub więcej parametrów komórki elementarnej [9, 71, 173, 174]. W przypadku wystąpienia NTE bardzo często obserwuje się również ujemną rozszerzalność ciśnieniową (NPE) [16]. W takim przypadku, wraz ze zwiększaniem ciśnienia, obserwujemy zwiększanie odległości w określonym kierunku krystalograficznym [16].

2.5.2. Właściwości transportowe

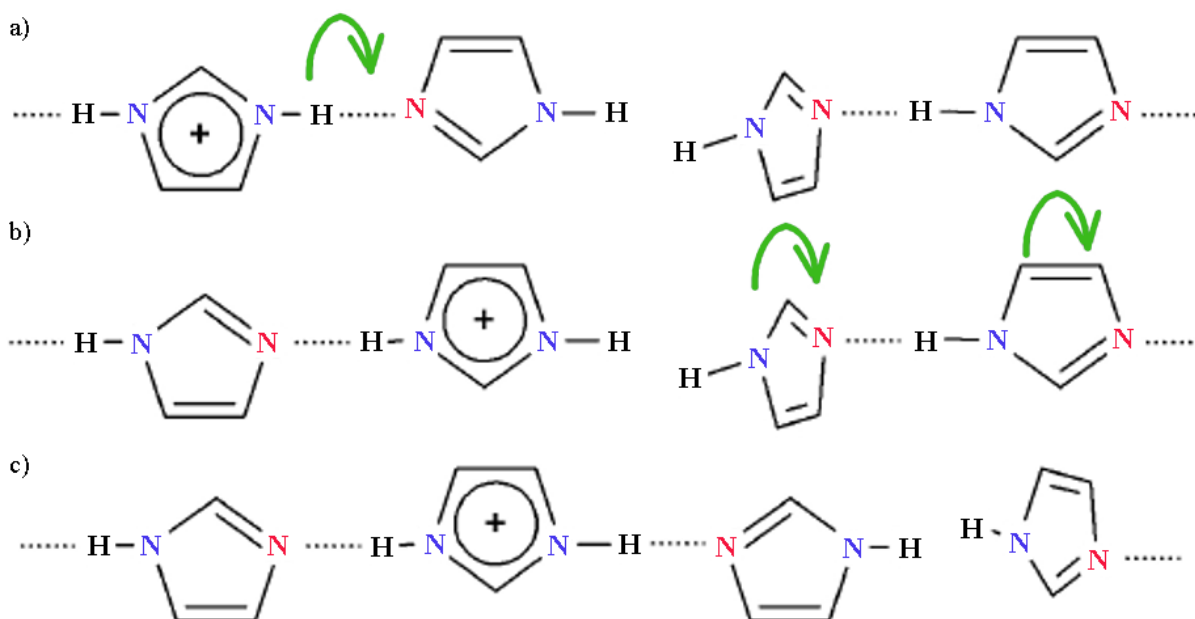
Od wielu lat prowadzone są badania soli oraz kompozytów, otrzymanych na bazie cząsteczek heterocyklicznych, po kątem wyjaśnienia zjawiska dyfuzji protonu i jej mechanizmu [20, 81, 175, 176]. Analizę właściwości transportowych protonu przeprowadzono dla kryształu imidazolu oraz pirazolu [68, 177]. W ostatnim czasie badane były kompozyty imidazolu z mikro- i nanocelulozą [20], aromatycznymi oraz alifatycznymi kwasami dikarboksylowymi [21]. Dużą część analizy poświęcono sieci wiązań wodorowych. Wynika to z ich uczestnictwa w dyfuzji protonu w związkach organicznych [21]. Przeprowadzono ją głównie na podstawie badań z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej [21], spektroskopii NMR wysokiej rozdzielczości [175] oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych [156].

W związkach, otrzymanych na bazie imidazolu, transport protonu opisuje się przy pomocy mechanizmów nośnikowego, przeskokowego oraz Grotthussa [80, 81, 85]. W mechanizmie wehikułowym proton migruje pomiędzy niezajętymi pozycjami pomiędzy cząsteczkami [22]. Dyfuzji protonu towarzyszy translacyjna dynamika nośników, którymi mogą być cząsteczki wody (rysunek 30a) [1, 22, 178, 179]. Mechanizm ten jest aktywowany termicznie [180]. Główny udział mechanizmu dyfuzyjnego, w przewodnictwie protonowym, występuje w Nafionie, w którym energia aktywacji dyfuzji protonu wynosi 11 kJ/mol [180].



Rys. 30. Transport protonu pomiędzy cząsteczkami wody (a) oraz pomiędzy cząsteczkami imidazolu (b). Opracowano na podstawie [1, 178].

Mechanizmy przeskokowy oraz Grotthussa są ściśle związane z siecią wiązań wodorowych w przewodnikach protonowych z cząsteczkami heterocyklicznymi (rysunek 30) [80, 81, 85]. Mechanizm transportu protonu, w łańcuchach utworzonych przez cząsteczki imidazolu, przedstawiony został na rysunku 31. Mechanizmy te wykorzystano do opisu zjawiska dyfuzji protonu w następujących związkach, otrzymanych na bazie imidazolu: uwodniony bursztynian imidazoliowy [21, 79], cząsteczki imidazolu związane tlenkiem etylenu [175], nanocelulozie dopowanej imidazolem [20], uwodnionym selenianie imidazoliowym [181] czy metasulfonianie imidazoliowym [84]. Dyfuzja protonu następuje poprzez sieć wiązań wodorowych, utworzoną pomiędzy cząsteczkami, dzięki temu, że możliwe jest ich łatwe zrywanie oraz tworzenie nowych wiązań wodorowych [22, 77, 180]. W pierwszym kroku proton przekazywany jest wzdłuż wiązania wodorowego z cząsteczki donora na cząsteczkę akceptora protonu (rysunek 31a). Następnie wiązania wodorowe są zrywane, dochodzi do reorientacji cząsteczki wraz z protonem i utworzenie nowych wiązań wodorowych (rysunek 31b). Przeniesienie protonu jest związane z powstaniem defektów strukturalnych: Bjerrum D (w mostku wodorowym znajdują się dwa protony) lub Bjerrum L (w mostku wodorowym nie znajduje się żaden proton) [77]. Wystąpienie defektu Bjerrum D (rysunek 31c) wymusza przearanżowanie orientacji cząsteczki (jej reorientację) [77].



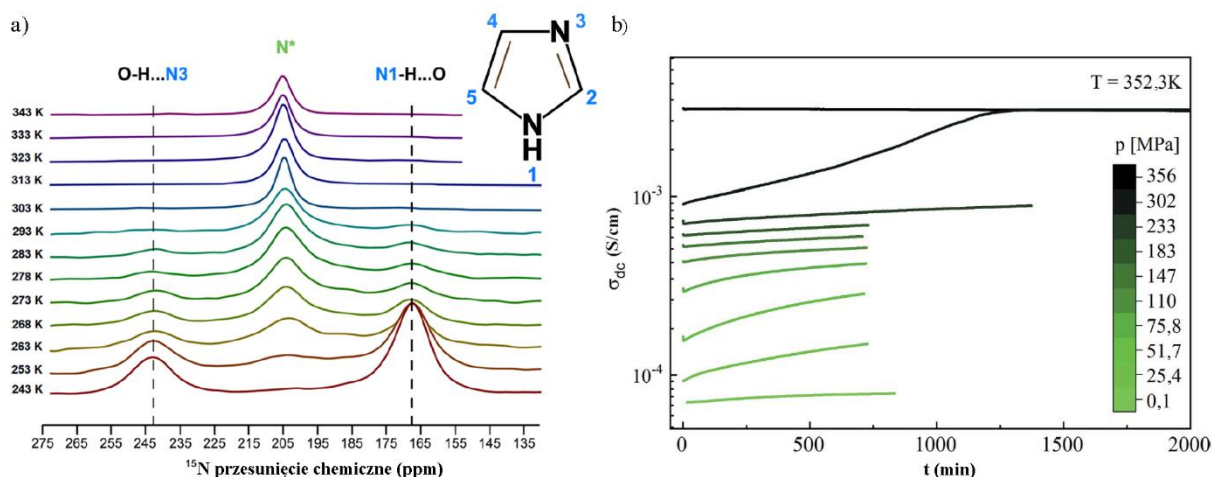
Rys. 31. Proces transportu protonu pomiędzy cząsteczkami imidazolu. Przeskok protonu w mostku wodorowym (a); obrót cząsteczki imidazolu wokół osi symetrii (b); utworzenie nowych wiązań wodorowych z defektem D (c). Opracowano na podstawie [78].

Rotacja cząsteczki imidazolu jest dwa rzędy wielkości wolniejsza niż przeniesienie protonu wzdłuż wiązania wodorowego i rozważa się ją jako krok, który ogranicza transport protonu w mechanizmie Grotthussa [78, 156, 182]. Zazwyczaj, wraz ze zwiększaniem temperatury albo obniżaniem ciśnienia, maleje udział mechanizmu Grotthussa, a zwiększa się udział mechanizmu nośnikowego [22, 183].

Zależność temperaturowa wartości przewodności elektrycznej, w przewodnikach protonowych, jest zależnością aktywacyjną. Oznacza to, że wraz ze zwiększaniem temperatury rośnie wartość przewodności elektrycznej [22, 72, 74, 184]. Dla czystego imidazolu wartość przewodności elektrycznej, w temperaturze bliskiej topnieniu, jest rzędu $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [177]. W przypadku soli, otrzymanych na bazie imidazolu, maksymalne wartości przewodności elektrycznej są rzędu $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ w nanocelulozie dopowanej imidazolem [20] oraz uwodnionym selenianie imidazoliowym [181].

W substancjach z cząsteczkami heterocyklicznymi duży wpływ na właściwości przewodzące mają wiązania wodorowe oraz sieć, którą one tworzą. Obserwowane silnej mocy wiązania wodorowe, pomiędzy anionami w solach cząsteczek heterocyklicznych i kwasów dikarboksylowych, silnie usztywniają strukturę krystaliczną [73, 141]. Usztywniona struktura krystaliczna prowadzi do ograniczonego ruchu protonu, co przekłada się na niskie wartości przewodności elektrycznej [72]. W opisanej grupie przewodników protonowych wyróżnić możemy także cykliczne dimery wiązań wodorowych, które podobnie jak silnej mocy wiązania wodorowe, usztywniają strukturę krystaliczną [70].

Na podstawie badań NMR udało się pokazać, że w układach z cząsteczkami heterocyklicznymi, cząsteczki te ulegają reorientacji [175, 185, 186]. Dla kompozytu, otrzymanego z imidazolu oraz nanocelulozy, wykazano, że w wyższych temperaturach najbliższe otoczenie atomów azotu w pierścieniu imidazolu staje się nierozróżnialne na skutek rosnącej dynamiki układu i reorientacji kationu prowadzącej do uśrednienia się występujących oddziaływań (rysunek 32a) [20]. Wynik ten wskazuje, że transport protonu możemy opisać mechanizmem Grotthussa [20]. W myśl mechanizmu Grotthussa proton transportowany jest wzdłuż wiązania wodorowego do imidazolu, następnie zrywane są wiązania wodorowe i cząsteczka imidazolu obraca się wzdłuż osi symetrii C_{2v} . Następnie tworzą się kolejne wiązania wodorowe, wzdłuż których transportowany jest proton [179]. W niższych temperaturach obserwujemy wyraźnie rozróżnialne otoczenie tych azotów, co pokazuje, że cząsteczka imidazolu nie ulega reorientacji [20]. Wykorzystując badania NMR, energię aktywacji procesu reorientacji kationu imidazoliowego określono na 30-70 kJ/mol [175, 185, 186]. Dla szczawianu imidazoliowego udało się powiązać obserwowaną energię z energią obrotu jonu imidazoliowego, która wynosi 28,1 kJ/mol [81]. Na podstawie tych danych stwierdzono, że w układach tych kluczową rolę, w mechanizmie przewodzenia protonowego, odgrywa reorientacja pierścieni heterocyklicznych. Badania ^{13}C CP MAS NMR dla układu nanokrystalicznej celulozy z imidazolem pokazały, że poniżej $T=253\text{ K}$ obserwujemy dwa piki odpowiadające węglom C_5 oraz C_4 [20]. Powyżej wspomnianej temperatury obserwujemy tylko jeden pik. Oznacza to, że powyżej $T=253\text{ K}$ otoczenie C_5 oraz C_4 jest nierozróżnialne ze względu na reorientację pierścienia jonu imidazoliowego [20].



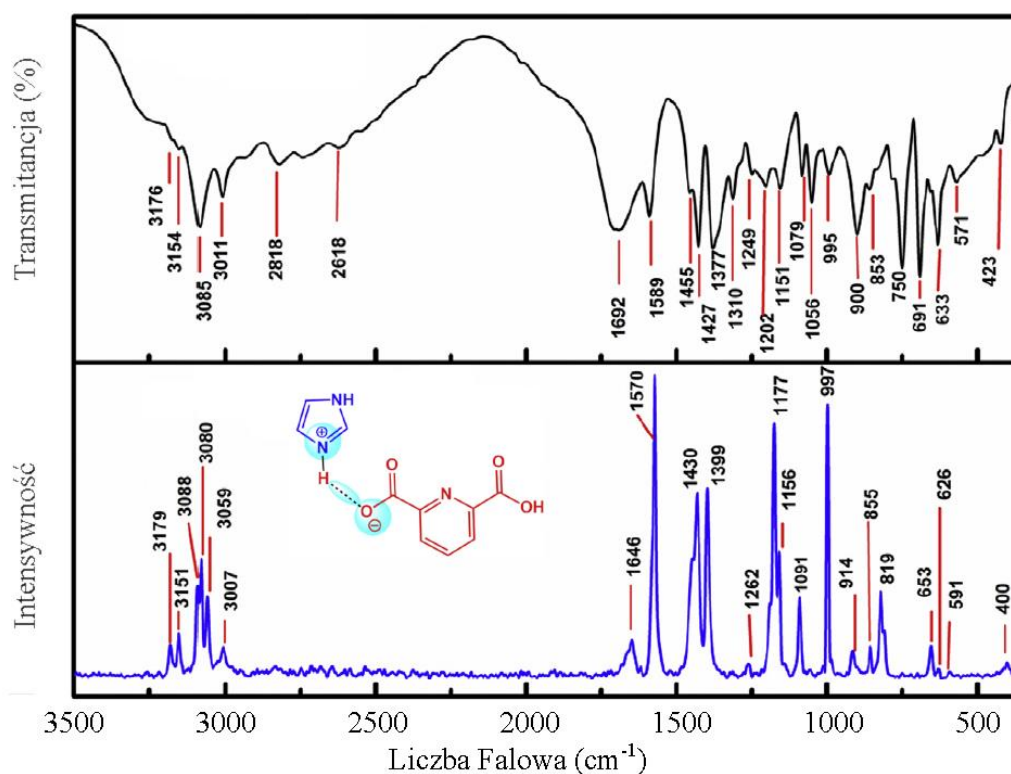
Rys. 32. Widma ^1H - ^{15}N CPMAS NMR nanokrystalicznej celulozy dopowanej imidazolem (dla rotacji 7,5 kHz) w funkcji temperatury (a) oraz wartość przewodności elektrycznej właściwej w funkcji czasu w warunkach podwyższonego ciśnienia w $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ (b). Opracowano na podstawie [20, 187].

Wraz ze zwiększaniem ciśnienia obserwujemy zmniejszenie wartości przewodności elektrycznej właściwej w przypadku większości badanych związków [80, 86, 187]. W opisany

sposób zachowuje się azelainian benzimidazoliowy [86]. Zachowanie to związane jest ze skracaniem odległości międzyatomowych wraz ze zwiększaniem ciśnienia [86]. Możemy wyróżnić związki, w których wartość przewodności elektrycznej właściwej zwiększa się wraz ze zwiększaniem ciśnienia (rysunek 32b) [187]. Zachowanie takie obserwujemy np. w $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ [187]. Efekt ten związany jest z przestrzennym ułożeniem cząsteczek tetraedycznych w strukturze krystalicznej. Wraz ze zwiększaniem ciśnienia dochodzi do ich reorientacji, co prowadzi do wydłużenia wiązań wodorowych $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ [187].

2.5.3. Właściwości spektroskopowe

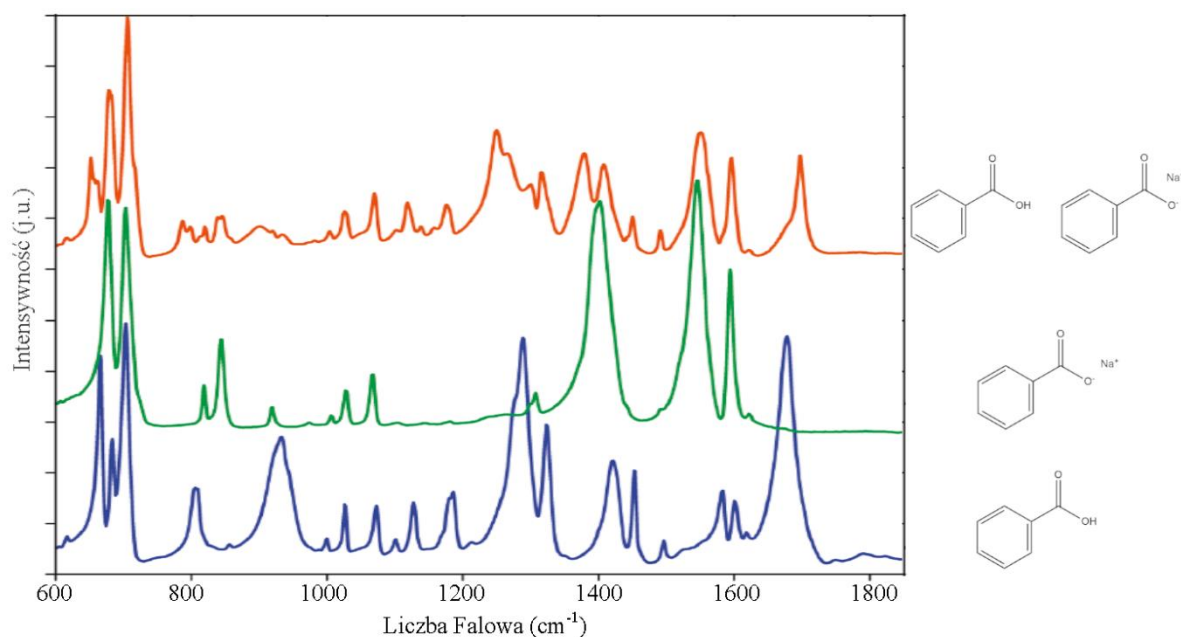
Właściwości spektroskopowe są często nazywane właściwościami optycznymi [188]. Analiza widma w zakresie wzbudzeń oscylacyjnych pozwala określić wiązania oraz grupy funkcyjne występujące w badanej substancji [147]. Na podstawie widma w podczerwieni i Ramana możemy powiedzieć, jakie cząsteczki wchodzi w skład badanego związku [147, 189]. Widmo w podczerwieni oraz Ramana dipikolinianu imidazoliowego [190] przedstawiono na rysunku 33. Ponadto badania spektroskopowe w funkcji temperatury i ciśnienia pozwalają określić naturę zmian własności termicznych czy transportowych, jakie występują w badanej substancji [55, 56, 57].



Rys. 33. Widma IR (górny panel) oraz Ramana (dolny panel) dipikolinianu imidazoliowego (strukturę cząsteczkową przedstawiono na dolnym panelu). Opracowano na podstawie [190].

Pasma, związane z drganiami rozciągającymi wiązania $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ oraz $\nu(\text{C-H})$, w związkach otrzymanych na bazie cząsteczek cyklicznych obserwujemy w zakresie $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ [147]. Drganie rozciągające $\nu(\text{N-H})$ występuje w zakresie $3320 - 3280 \text{ cm}^{-1}$ w przypadku amin dwurzędowych [147, 191], np. w ortoftalanie piperazyny występuje przy 3246 cm^{-1} [192]. Pasma związane z wiązaniami wodorowymi $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ czy $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$, utworzonymi pomiędzy cząsteczkami wody, alkoholami, kwasami karboksylowymi czy aminami, są zazwyczaj poszerzone oraz średniej/słabej intensywności (w porównaniu do pasm związanych z rozciąganiem wiązań szkieletowych) [147]. Związane jest to z możliwością drgania protonu w mostku wodorowym [191, 193]. Szerokość połówkowa pasm zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury [48, 193]. Pasma związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{O-H})$ obserwujemy w zakresie $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ [147]. W dimerze kwasu salicylowego obserwujemy je przy 3240 cm^{-1} [194], a salicylanie benzimidazoliowym przy 3339 cm^{-1} [195]. Pasma w zakresie $3100 - 3000$ związane są z drganiami rozciągającymi wiązania $\nu(\text{C-H})$ [194]. W zakresie $3000 - 1900 \text{ cm}^{-1}$, w widmie w podczerwieni, obserwujemy pasma sumacyjne, kombinacyjne oraz nadtony [140, 196, 197].

Zakres $1900 - 500 \text{ cm}^{-1}$ określa się potocznie zakresem „fingerprint”, czyli zakresem „odcisku palca” (rysunek 34). W zakresie tym występują pasma pozwalające zidentyfikować badaną substancję. Na podstawie widma w podczerwieni możemy określić np. czy w reakcji chemicznej doszło do przeniesienia ładunku z kwasu na zasadę (rysunek 34) [198]. W zakresach $1650 - 1540$ oraz $1450 - 1360 \text{ cm}^{-1}$ występują odpowiednio pasma związane z asymetrycznym $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ oraz symetrycznym $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ rozciąganiem grupy karboksylanowej [42, 147]. Pasma te są charakterystyczne dla substancji, w której doszło do przeniesienia protonu z kwasu na zasadę [198]. W przypadku soli jonu kwasu piromelitowego H_2Pm^{2-} z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi, pasmo związane z rozciąganiem wiązań $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ jest intensywne, a z $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ jest mniej intensywne [199, 200, 201]. Potwierdzeniem przeniesienia protonu, w badanych solach, jest także nieobecność w zarejestrowanych widmach pasma związanego z rozciąganiem wiązania podwójnego C=O w grupie karboksylowej. Pasma to jest intensywne i obserwujemy je w zakresie $1740 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ [42, 147, 202], np. w kwasie benzoesowym występuje przy 1709 cm^{-1} [203]. Związki, które mają przyłączoną grupę hydroksylową do pierścienia aromatycznego, charakteryzują się występowaniem intensywnego pasma związanego z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{O-H})$ w zakresie $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, np. w ortoftalanie piperazyny występuje przy 1287 cm^{-1} [192], a ftalanie melaminy przy 1285 cm^{-1} [197].



Rys. 34. Widma w podczerwieni w zakresie „fingerprint” kwasu benzoowego (niebieska linia), benzoesu sodu (zielona linia) oraz związku 1:1 kwasu benzoowego i benzoesu sodu (czerwona linia). Po prawej stronie przedstawiono wzory strukturalne cząsteczek wchodzących w skład badanych substancji. Opracowano na podstawie [198].

W widmach w podczerwieni substancji, w których znajduje się pierścień aromatyczny, występują pasma dla niego charakterystyczne. Mody pierścieniowe (ang. „ring mode”) występują w zakresie od 1620 do 1400 cm^{-1} . Drganie rozciągające wiązanie $\nu(\text{C}=\text{C})$ w pierścieniu aromatycznym (dłuższe, niż wiązanie podwójne oraz krótsze niż wiązanie pojedyncze) znajdują się dla liczb falowych 1486 cm^{-1} [204], 1457 cm^{-1} [197]. Położenie pasm związanych z pierścieniem aromatycznym zależy od tego, w jaki sposób został on podstawiony. Drganiami, które pozwalają stwierdzić występowanie pierścienia aromatycznego oraz stwierdzić, czy został on podstawiony jedną czy dwoma podstawnikami, są: drganie deformacyjne pierścieniowe (występuje przy $690 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) oraz drganie deformacyjne pozapłaszczyznowe $\delta(\text{C}-\text{H})$ występujące w zakresie 1000 – 700 cm^{-1} [147]. Warto wspomnieć, że pasmo związane z pozapłaszczyznowym drganiem deformacyjnym $\delta(\text{C}-\text{H})$ jest bardzo intensywne (zazwyczaj najintensywniejszym we wspomnianym zakresie) [147].

W pierścieniu jonu imidazoliowego występuje jedno wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$, w którym każdy atom węgla związany jest z jednej strony z atomem wodoru, a z drugiej z atomem azotu. Zazwyczaj pasma, związane z drganiem rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$, znajdują się w zakresie od 1660 – 1635 cm^{-1} . Drgania deformacyjne pozapłaszczyznowe $\delta(\text{C}-\text{H})$ obserwujemy w zakresie 1000 – 650 cm^{-1} . Ze względu na obecność dwóch wiązań $\text{N}-\text{H}$ obserwujemy dwa drgania deformacyjne płaszczyznowe oraz pozapłaszczyznowe [205].

Pasmo związane z drganiem $\delta(\text{N-H})$ jest bardzo intensywne oraz poszerzone, ze względu na udział wiązania N-H w wiązaniu wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$ [206].

Wraz ze zwiększeniem temperatury, w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w większości badanych substancji obserwujemy zwiększanie długości wiązań atomowych [202]. W widmie spektroskopowym IR oraz Ramana obserwujemy związane z tym przesunięcie pasm w stronę większej wartości liczby falowej [193, 202]. Podobne zachowanie pasm spektroskopowych obserwujemy wraz ze zwiększaniem ciśnienia w przypadku kwasu benzoowego [207]. Bardziej czułe na zmiany parametrów termodynamicznych, jak temperatura i ciśnienie, są pasma związane z wiązaniami wodorowymi [207].

3. Metodyka badań

W poniższym rozdziale przedstawiono aparaturę, którą wykorzystano do badań oraz metodykę przygotowania próbek.

W dalszej części rozprawy doktorskiej będą wykorzystywane następujące oznaczenia:

Kwas ortoftalowy	Ort	Anion benzoesowy	Ben⁻
Kwas tereftalowy	Ter	Anion hemimelitowy	Hem⁻
Kwas salicylowy	Sal	Kation imidazoliowy	Imi⁺
Kwas benzoesowy	Ben	Kation pirazoliowy	Pyr⁺
Kwas hemimelitowy	Hem	Ortoftalan imidazoliowy	OrtImi
Imidazol	Imi	Tereftalan imidazoliowy	TerImi
Pirazol	Pyr	Salicylan imidazoliowy	SalImi
Anion ftalowy	Ort⁻	Benzoesan imidazoliowy	BenImi
Anion tereftalowy	Ter²⁻	Uwodniony hemimelitan imidazoliowy	ImiHem·H₂O
Anion salicylowy	Sal⁻	Uwodniony hemimelitan pirazoliowy	PyrHem·H₂O

3.1. Spektroskopia oscylacyjna

Widma absorpcyjne, w zakresie średniej podczerwieni ($650 - 4000\text{ cm}^{-1}$), zarejestrowano na spektrometrze FT-IR Bruker Exuinox 55 sprzężonym z mikroskopem Hyperion 2000. Zarejestrowano je z rozdzielczością spektralną równą 2 cm^{-1} . Jako źródło promieniowania wykorzystano lampę wolframową Tungsten. Wykorzystano detektory DLaTGS ($400 - 7000\text{ cm}^{-1}$) oraz MCT chłodzony ciekłym azotem ($500 - 7000\text{ cm}^{-1}$). Zastosowano KBrGe jako rozdzielacz wiązki. Badania w funkcji temperatury przeprowadzono z wykorzystaniem kriostatów: Oxford Inst. CF 2102 (umożliwiający pomiar w zakresie od 5 do 300 K) oraz Linkam THMS 600 (od 273 do 600 K).

Widma absorpcyjne, badanych soli, zarejestrowano dla próbek polikrystalicznych w matrycy KBr. Próbkę ucierano przez dwie minuty w moździerzu agatowym razem z KBr. Proporcje substancji do KBr wynosiły odpowiednio: 1:1000 (**OrtImi**, **TerImi**, **Imi**, **Ort**, **Ter**), 1:500 (**SalImi**, **BenImi**, **PyrHem·H₂O**, **ImiHem·H₂O**, **Sal**, **Ben**, **Hem·H₂O**). Utartą mieszaninę KBr z badaną substancją umieszczono w pastylkarce, do której przyłożono ciśnienie 622 MPa, przy pomocy prasy hydraulicznej. Po odpompowaniu powietrza, z przestrzeni międzyziarnowej przez 5 minut, otrzymano substancję w matrycy KBr w formie

pastylki o średnicy 20 mm oraz grubości 1 mm. Widmem referencyjnym była pastylka przygotowana w analogiczny sposób z KBr.

Badania w funkcji temperatury, w zakresie od 5 do 300 K, przeprowadzono dla soli: **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**. Przed pomiarem przygotowano dwie pastylki: referencyjną z KBr oraz badanej substancji w matrycy KBr (c=1:500). Obie pastylki umieszczono w komorze kriostatu Oxford Inst. CF 2102. Pomiar przeprowadzono pod obniżonym ciśnieniem (10^{-6} mbar). Pomiar, w zakresie temperatur od pokojowej do bliskiej topieniu, przeprowadzono dla **OrtImi**, **TerImi** oraz **ImiHem·H₂O**. Przed każdym pomiarem przygotowano dwie pastylki: referencyjną z KBr oraz badanej substancji w matrycy KBr. (c=1:500). Przygotowane próbki umieszczono w kriostacie Linkam THMS 600.

Widma Ramana zarejestrowano na spektrometrze dyspersyjnym LabRAM HR 800 UV HORIBA Jobin Yvon, który jest wyposażony w detektor CCD (chłodzony ciekłym azotem). Widmo zarejestrowano z wykorzystaniem wzbudzenia lasera He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) z rozdzielczością spektralną lepszą niż 2 cm^{-1} . Moc lasera na próbce była poniżej 1 mW. Widma Ramana **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O** zarejestrowano w zakresie spektralnym od 50 do 3250 cm^{-1} . W badaniach wykorzystano obiektyw o powiększeniu $\times 50$. Badaną substancję umieszczono na szkiełku mikroskopowym bez wcześniejszego przygotowania.

Widma ramanowskie w funkcji ciśnienia zarejestrowano dla **TerImi** z wykorzystaniem kowadła diamentowego Diacell® CryoDAC-Mega. Wykorzystano podkładki ze stali nierdzewnej jako uszczelki znajdujące się pomiędzy diamentami. Jodek cezu (CsI) wykorzystano jako medium przenoszące ciśnienie hydrostatyczne z tłoków kowadła na badaną próbkę. Kryształki rubinu wykorzystano do określenia wartości przyłożonego ciśnienia. Wykorzystano diamenty typu Ia (średnica kuletu 0,7 mm) osadzone w pierścieniach z BeCu.

W ramach realizowanego przeze mnie Diamentowego Grantu (DI2016015846) przygotowano stanowisko umożliwiające złożenie i przygotowanie komory diamentowej Diacell® CryoDAC-Mega do zarejestrowania widm Ramana w funkcji ciśnienia. Komora diamentowa, po złożeniu, została wyjustowana z wykorzystaniem mikroskopu stereoskopowego Delta Optical IPOS 810 WS z oświetleniem koaksjalnym z zachowaniem ściśle określonych zasad opisanych w pozycjach literaturowych [208, 209, 210].

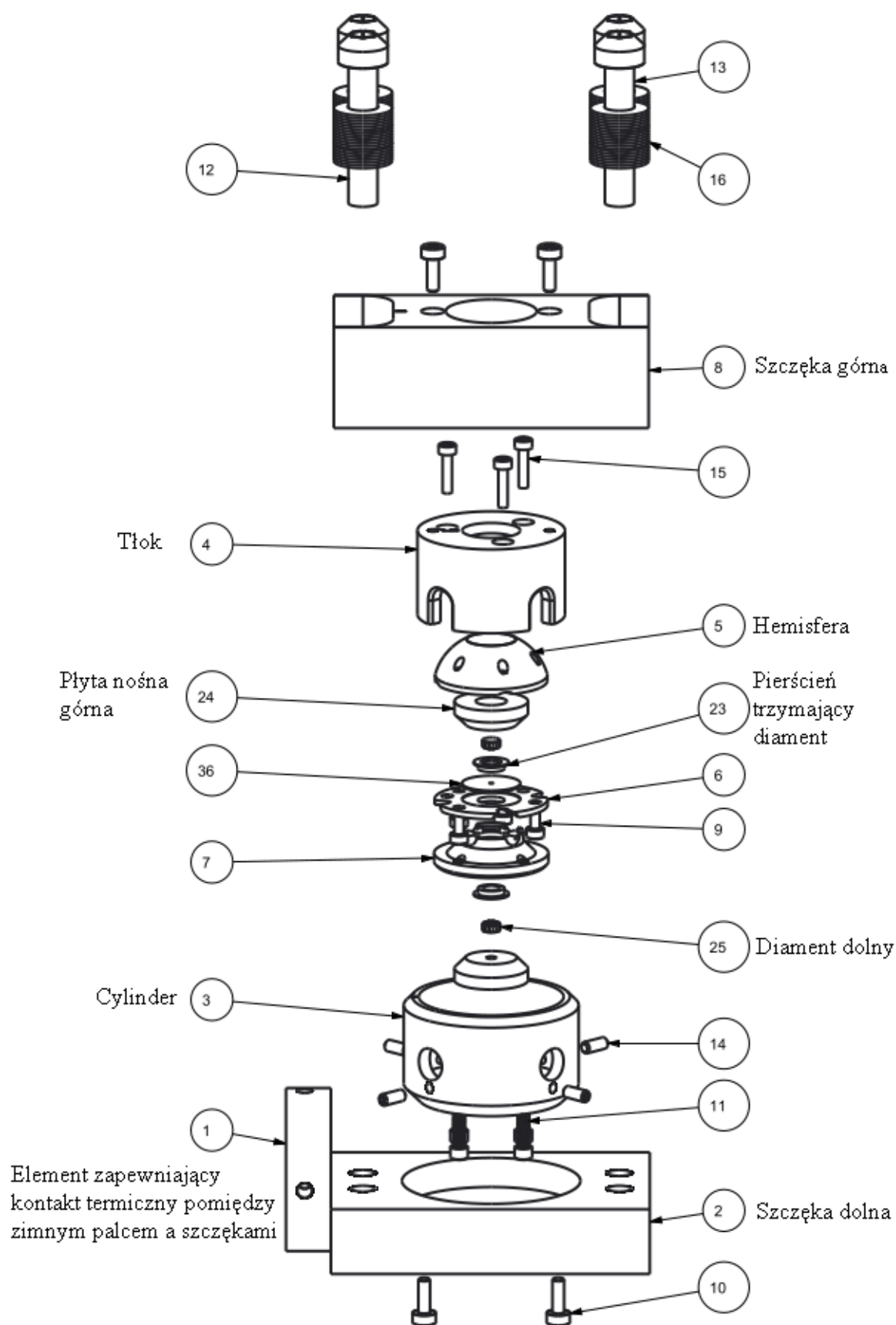
Przygotowanie komory diamentowej do badań przeprowadzono w następującej kolejności:

1. Uszczelkę umieszczono w komorze diamentowej i przyłożono ciśnienie wstępne (proces umożliwiający zaznaczenie obrysu kuletu diamentu na uszczelce).

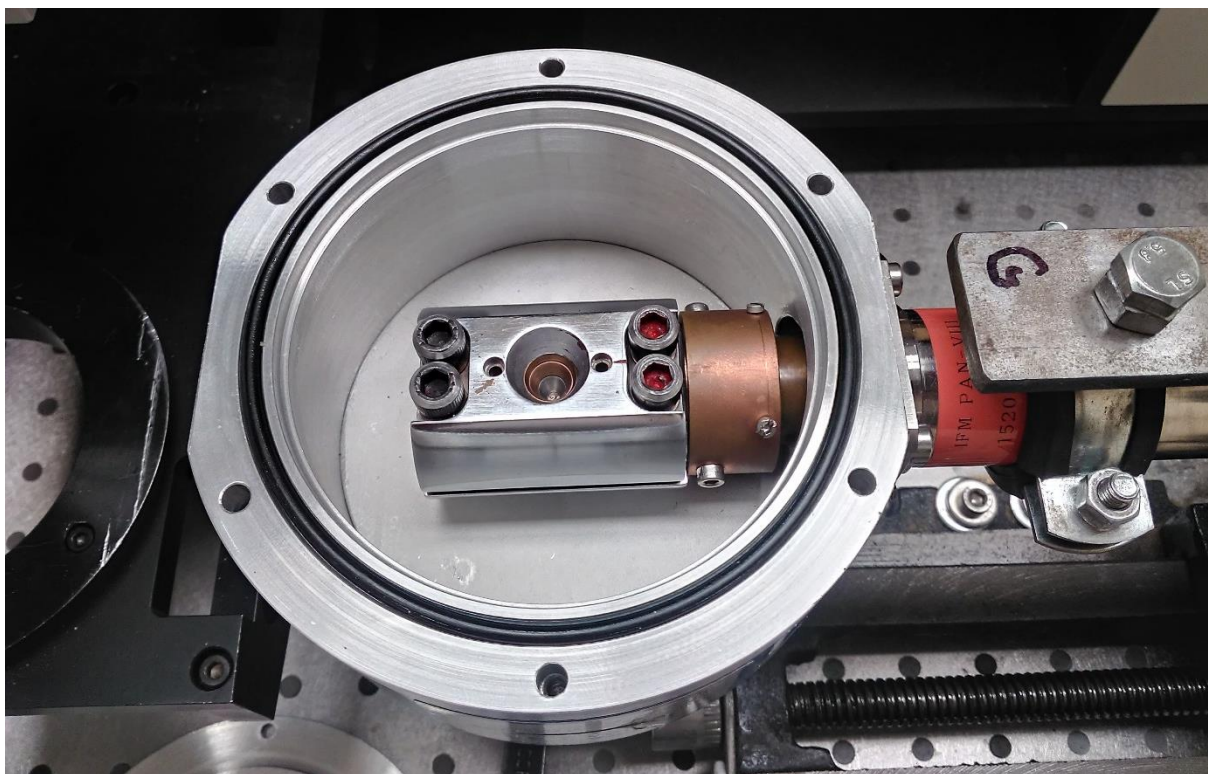
2. Wydrążono otworek w uszczelce stalowej w centrum zaznaczonego obrysu o średnicy 0,4 mm wykorzystując drążarkę elektroerozyjną.
3. Uszczelkę umieszczono na szalce Petriego w roztworze acetonu. Następnie umieszczono w płuczce ultradźwiękowej w celu usunięcia zabrudzeń, powstałych w wyniku drążenia otworu.
4. Oczyszczoną uszczelkę umieszczono na dolnym diamencie (osadzonym w dolnej części komory diamentowej).
5. W otworu umieszczono kryształek rubinu o wielkości ok. 0,05 mm i zasypano go CsI (wcześniej ucieranym w moździerz agatowym przez 2 min).
6. W centrum otworu umieszczono kryształek **TerImi** o wymiarach 0,2 mm.
7. Komorę z badaną próbką zamknięto, umieszczając diament z górną częścią kowadła diamentowego.

Widma ramanowskie w funkcji ciśnienia (od atmosferycznego do 1,63 GPa) zarejestrowano z wykorzystaniem obiektywu o dużej odległości roboczej ($WD = 21,0$ mm) o powiększeniu $\times 10$. Każdy pomiar widma Ramana **TerImi** poprzedzał pomiar pasma fluorescencji rubinu (694,22 nm dla $T=298$ K), na podstawie którego możliwe było określenie wartości ciśnienia hydrostatycznego przyłożonego do próbki [211, 212].

Podjęto próbę przeprowadzenia pomiarów ramanowskich równocześnie w funkcji ciśnienia i temperatury. Zaprojektowano i wykonano elementy powiększające przestrzeń komory kriostatu Oxford Inst. CF 2102 do wymiarów kowadła diamentowego (rysunki 35 i 36). Wykonano dodatkowo uchwyt mocujący komorę diamentową do zimnego palca kriostatu. Przeprowadzono pomiary testowe dla **TerImi** umieszczonej w komorze. Pierścienie stalowe, z których wykonano komorę (rysunki 35 i 36), powodowały drastyczne zmiany ciśnienia na próbce wraz ze zmianą temperatury (z 0,85 GPa w $T=290$ K do 1,53 GPa po zmniejszeniu temperatury do 250 K). W celu zmniejszenia wpływu temperatury na wartość ciśnienia przyłożonego do próbki, zakupiono szczęki (rysunek 35 elementy 2 i 8) wykonane z BeCu, który wyróżnia się niską rozszerzalnością temperaturową.



Rys. 35. Kowadło diamentowe Diacell® CryoDAC-Mega z wyszczególnionymi elementami, z których jest ona zbudowana.



Rys. 36. Kowadło diamentowe Diacell® CryoDAC-Mega umieszczone w komorze kriostatu Oxford Inst. CF 2102 dostosowanym do jej rozmiarów.

3.2. Badania dyfraktometryczne

Badania strukturalne przeprowadzono na Uniwersytecie Medycznym im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu we współpracy z prof. dr hab. Andrzejem Gzellą. W ramach współpracy uczestniczyłam w przygotowaniu próbek do pomiaru, przygotowaniu pomiaru oraz rozwiązywaniu struktury.

Pomiary przeprowadzono na dyfraktoметры Rigaku SuperNova Dual wyposażonym w detektor Atlas CCD. Do pomiarów wykorzystano dwa źródła promieniowania: lampę miedzaną $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54184 \text{ \AA}$) dla **OrtImi**, **PyrHem·H₂O** oraz **ImiHem·H₂O** i lampę molibdenową $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) dla **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**. Struktury **OrtImi**, **TerImi** oraz **PyrHem·H₂O** rozwiązano metodami bezpośrednimi (SHELXS-97 [213]) a **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O** algorytmem dwuprzestrzennym (SHELXT [214]). Następnie uzgodniono je dla wszystkich danych (SHELXL-97 [215]). Położenia atomów wodoru, związanych z atomami azotu i tlenu, uzyskano z map różnicowych Fouriera i je udokładniano. Pozostałe atomy wodoru umieszczono geometrycznie w obliczonych pozycjach z wykorzystaniem modelu.

Do pomiaru wyodrębniono monokryształy o wymiarach: $0,05 \times 0,05 \times 0,50 \text{ mm}$ (**OrtImi**), $0,07 \times 0,20 \times 0,32 \text{ mm}$ (**TerImi**), $0,24 \times 0,22 \times 0,11 \text{ mm}$ (**SalImi**), $0,31 \times 0,22 \times 0,14 \text{ mm}$

(**BenImi**), $0,20 \times 0,16 \times 0,06$ mm (**PyrHem**·**H₂O**) oraz $0,05 \times 0,22 \times 0,22$ mm (**ImiHem**·**H₂O**). Strukturę w 100, 130, 180, 240 oraz 300 K otrzymano dla **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**. W 130 K otrzymano strukturę dla **OrtImi** oraz **ImiHem**·**H₂O**, a w 293 K dla **PyrHem**·**H₂O**.

3.3. Badania spektroskopowe magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej metodą MAS

Pomiary przeprowadzono w IFM PAN w Poznaniu, w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych, we współpracy z dr. hab. inż. Michałem Bielejewskim, prof. IFM PAN.

Pomiary dla **OrtImi** przeprowadzono na spektrometrze Bruker AVANCE III HD 500 MHz wyposażonym w magnes nadprzewodnikowy o indukcji pola 14,1 T i dwukanałową głowicę, przystosowaną do pomiarów metodą dużej zdolności rozdzielczej w ciele stałym (Bruker 4 mm (X/Y) MAS probe). Badania prowadzono z wykorzystaniem różnych technik umożliwiających rejestrację widm jednowymiarowych dla atomów ^1H i ^{13}C oraz dwuwymiarowych, heterojądrowych widm korelacyjnych ^1H - ^{13}C . W celu rejestracji widm protonowych (^1H) wykorzystano bezpośrednią obserwację sygnału zaniku indukcji swobodnej (FID – *free induction Decay*). W przypadku widm węglowych (^{13}C) wykorzystano eksperyment z transferem polaryzacji (CP-MAS – *cross-polarization magic angle spinning*), w którym atomy wodoru są bezpośrednio wzbudzane na wyższy poziom energetyczny, a następnie energia przekazywana jest atomom węgla poprzez oddziaływania dipolowe, co pozwala na znaczne zwiększenie stosunku sygnału do szumu rejestrowanych widm węglowych. Technika ta została wykorzystana także w dwuwymiarowym, heterojądrowym eksperymencie korelacyjnym HETCOR, w którym badano wzajemną korelację poszczególnych atomów wodoru z atomami węgla. Widoczne na widmie HETCOR piki oznaczają występowanie oddziaływania dipolowego, pomiędzy poszczególnymi atomami, w badanych cząsteczkach. W celu zapewnienia jak najlepszych warunków rejestracji sygnałów, w eksperymentach wykorzystujących transfer polaryzacji do wzbudzania atomów węgla, podczas rejestracji sygnałów ^{13}C zastosowano sekwencję odsprzęgania FSLG (*Frequency Switch Lee-Goldburg*) w celu wyeliminowania oddziaływania dipolowego ^{13}C - ^1H . Oddziaływanie to prowadziłoby do rozczepienia linii rezonansowych, obserwowanych dla atomów węgla. Zastosowane pole odsprzęgające miało wartość 100 kHz i zapewniało efektywne odsprzęganie.

W celu przygotowania próbek do pomiarów techniką MAS NMR, substancję ucierano w moździerzku agatowym przez 5 min., a następnie umieszczono ją w rotorze z tlenku cyrkonu

o średnicy 4 mm. Pomiar przeprowadzono dla częstości wirowania równej 10 kHz, dla wszystkich rejestrowanych widm. Czas kontaktu, podczas którego dochodziło do przekazu polaryzacji z atomów ^1H do atomów ^{13}C , był równy 3 ms oraz czas repetycji, zapewniający powrót układu do stanu równowagi termodynamicznej, równy 10 s.

3.4. Badania termiczne

Badania termiczne DSC przeprowadzono w IFM PAN w Poznaniu, w Zakładzie Fizyki Ciekłych Kryształów, we współpracy z dr hab. Katarzyną Pogorzelec-Glaser. W ramach współpracy przygotowałam próbki do pomiaru oraz przeprowadziłam pomiary.

Pomiary DSC przeprowadzono na kalorymetrze Netzsch DSC 200 F3 w atmosferze azotu. Substancję badaną umieszczono w zamkniętym aluminiowym tygielku, w którego pokrywie wykonano otwór. Pomiar referencyjny przeprowadzono dla pustego, aluminiowego tygielka z wykonanym otworem w pokrywie. Przed umieszczeniem tygielków referencyjnego i z próbką w kalorymetrze, przeprowadzono procedurę ich ważenia, w celu dokładnego określenia masy próbki oraz każdego z tygielków. Pomiary przeprowadzono dla **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi** dla trzech różnych szybkości zmiany temperatury: $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Do pomiarów przygotowano następujące ilości próbek:

- **OrtImi**: 7,4 mg ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 7,6 mg ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 7,3 mg ($15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Każdy pomiar przeprowadzono w trzech cyklach zmiany temperatury: grzania od 293 do 385 K, chłodzenia od 385 do 293 K oraz grzania od 293 do 630 K.
- **TerImi**: 6,9 mg ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 6,7 mg ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 6,7 mg ($15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) w zakresie temperatur od 293 do 550 K.
- **Sallmi**: 8,3 mg ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 7,4 mg ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 7,9 mg ($15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) w zakresie temperatur od 293 do 550 K.
- **BenImi**: 6,9 mg ($5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 6,8 mg ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 7,3 mg ($15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) w zakresie temperatur od 293 do 420 K.

OrtImi został wcześniej utarty w moździerzu agatowym. Dla kryształów **OrtImi** nie było możliwe uzyskanie dobrego kontaktu z podłożem tygielka oraz równomiernego ułożenia substancji. **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi** umieszczono na dnie tygielka równomiernie bez wcześniejszego ich mielenia (uzyskano dobry kontakt substancji z podłożem tygielka).

Wykonanie badań termogravimetrycznych (TGA) zlecono na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii.

Pomiary przeprowadzono na termograwimetrze Perkin-Elmer TGA 4000 w atmosferze azotu. Dla **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** przeprowadzono pomiar z szybkością zmiany temperatury $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 298 do 623 K dla masy próbki: 6,5 mg (**OrtImi**), 5,8 mg (**TerImi**), 5,7 mg (**SalImi**) oraz 5,2 mg (**BenImi**).

3.5. Spektroskopia impedancyjna

Badania, z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej, przeprowadzono w IFM PAN w Poznaniu, w Zakładzie Ferroelektryków, we współpracy z dr. inż. Pawłem Ławniczakiem. W ramach współpracy uczestniczyłam w przeprowadzeniu pomiaru.

Pomiary zrealizowano na spektrometrze AlphaA high-performance frequency analyzer firmy Novocontrol GmbH w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz. Przeprowadzono je w funkcji temperatury od pokojowej do bliskiej topieniu próbki. Badania wykonano dla czterech soli: **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**. Każdą próbkę ucierano w moździerzu agatowym przez 2 minuty. Następnie przełożono je do pastylkarki, przyłożono ciśnienie 30 MPa, pod którym znajdowała się przez 1 minutę. Na otrzymane pastylki (o średnicy 13 mm oraz grubości 1 mm) nałożono srebrne elektrody (Hans Wolfbring GmbH).

Pomiary zrealizowano w następujących zakresach temperaturowych:

- **OrtImi**: pomiar przeprowadzono w trzech cyklach: cykl I – grzania od 293 do 403 K, cykl II – chłodzenia od 403 do 293 K oraz cykl III – grzania od 293 do 413 K.
- **TerImi**: w zakresie temperatur od 273 do 423 K.
- **SalImi**: w zakresie temperatur od 273 do 393 K.
- **BenImi**: w zakresie temperatur od 273 do 363 K.

Wynikiem pomiarów spektroskopii impedancyjnej jest wartość impedancji urojonej Z'' oraz rzeczywistej Z' , które pozwalają wykreślić zależność Nyquista. Następnie dopasowano zależność dla układu równoległego obwodu zastępczego RC , wykorzystując zależność dla jednego półokręgu:

$$Z^*(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega RC)^{1-\alpha}} \quad (14)$$

dla dwóch półokręgów (obwód zastępczy – dwa szeregowo połączone układy RC):

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{R_1}{1+(i\omega R_1 C_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{(R_2-R_1)}{1+(i\omega (R_2-R_1) C_2)^{1-\alpha_2}} \quad (15)$$

w których: R – rezystancja elektryczna, C – pojemność, α – parametr dopasowania oraz ω – częstość kołowa fali mierzonego pola elektrycznego. Opór, obliczony na podstawie

dopasowania, wykorzystano do obliczenia przewodności elektrycznej właściwej σ_{dc} . Na podstawie wartości impedancji zespolonej, zarejestrowanej w funkcji temperatury oraz opisanej powyżej procedury, wyznaczono wartość przewodności elektrycznej właściwej w funkcji temperatury. Na podstawie $\sigma_{dc}(T)$ wyznaczono energię aktywacji (w zakresie liniowym) wykorzystując zależność Arrheniusa:

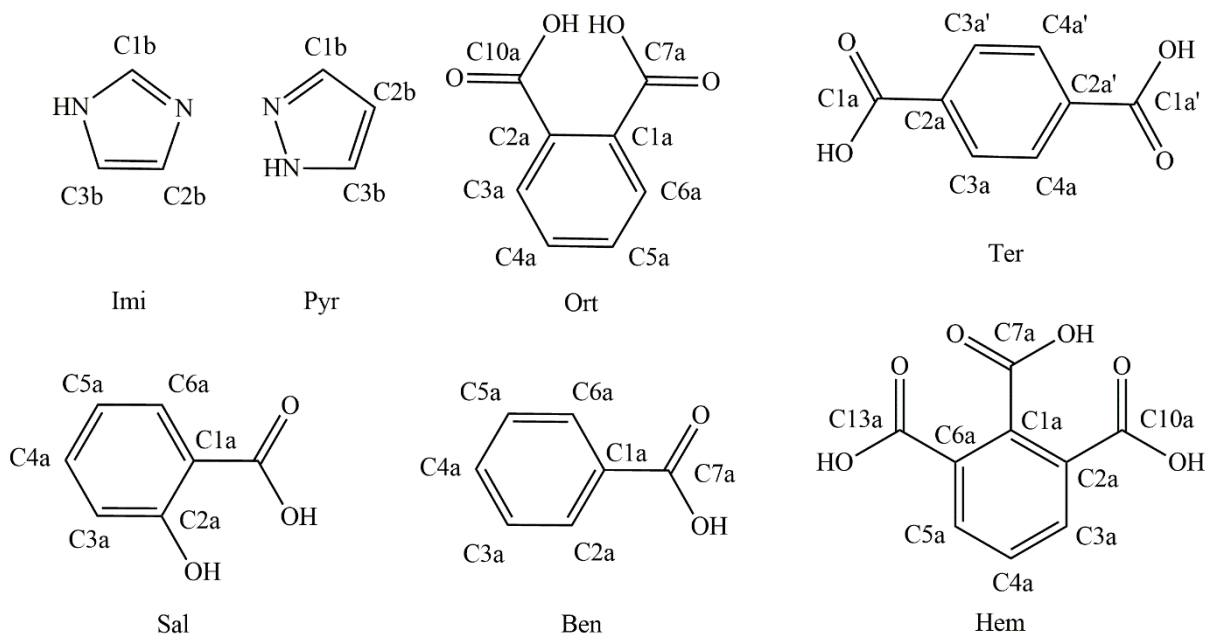
$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (16)$$

gdzie: σ_0 – współczynnik przedwykładniczy, E_a – energia aktywacji, k – stała Boltzmana oraz T – temperatura.

4. Synteza soli aromatycznych kwasów karboksylowych

Proces syntezy przeprowadzono na Wydziale Chemii na Uniwersytecie w Białymstoku we współpracy z dr hab. Aliną T. Dubis, prof. UwB. W ramach wyjazdów naukowych, zrealizowanych na UwB ze środków Diamentowego Grantu, razem z dr hab. Aliną T. Dubis, prof. UwB przeprowadziłam syntezę soli imidazoliowych kwasów: ortoftalowego, tereftalowego, salicylowego, benzoesowego i hemimelitowego oraz soli pirazoliowej kwasu hemimelitowego.

Do syntezy wybrano imidazol oraz aromatyczne kwasy karboksylowe o różnej ilości i podstawieniu grup karboksylowych: ortoftalowy, tereftalowy, salicylowy, benzoesowy oraz hemimelitowy. Imidazol oraz kwasy aromatyczne wybrano ze względu na szereg syntomów supramolekularnych, które są tworzone w otrzymanych na ich bazie strukturach krystalicznych [51, 2]. W celu zwiększenia liczby wiązań wodorowych w kryształach, do syntezy wybrano aromatyczne kwasy karboksylowe z jedną (kwas benzoesowy i salicylowy), dwoma (ortoftalowy oraz tereftalowy) oraz trzema grupami karboksylowymi (hemimelitowy) (rysunek 37, tabela 4). Zwiększenie ilości wiązań wodorowych powinno doprowadzić do polepszenia właściwości termicznych i transportowych otrzymanych soli.





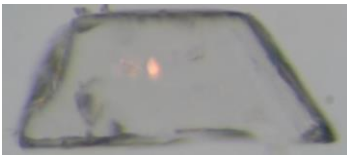
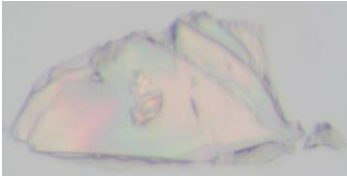


Rys. 37. Substraty wykorzystane do procesu syntezy soli (kolejno od góry od lewej): **Imi**, **Pyr**, **Ort**, **Ter**, **Sal**, **Ben** oraz **Hem**. Przedstawiono numerację atomów węgla.

Tab. 4. Parametry charakteryzujące substraty, które wykorzystano do procesu syntezy: **Ort**, **Ter**, **Sal**, **Ben**, **Hem**, **Imi** oraz **Pyr**.

	pK_a	Źródło	Czystość	T_t (K)	Literatura
Ort	$pK_{a1}=2,89$ $pK_{a2}=5,51$	POCH Gliwice	$\geq 99,5\%$	482	[216, 217]
Ter	$pK_{a1}=3,41$ $pK_{a2}=4,82$	Sigma-Aldrich	98%	675	[18, 218]
Sal	$pK_{a1}=2,81$ $pK_{a2}=13,40$	Sigma-Aldrich	98%	431	[64, 194]
Ben	$pK_{a1}=4,20$	POCH Gliwice	$\geq 99,5\%$	396	[198]
Hem	$pK_{a1}=2,80$ $pK_{a2}=4,20$ $pK_{a3}=5,87$	Sigma-Aldrich	98%	470	[218]
Imi	$pK_{a1}=6,95$ $pK_{a2}=13,96$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,5\%$	363	[175, 177, 219]
Pyr	$pK_{a1}=2,50$ $pK_{a2}=14,00$	Sigma-Aldrich	98%	343	[65, 220]

Sole otrzymano poprzez reakcję kwasu z imidazolem / pirazolem w rozpuszczalniku organicznym (octanie etylu firmy Merc KGaA o czystości 99,8%). Substraty odważono w stosunku molowym 1:1. Każdy z substratów niezależnie rozpuszczono w octanie etylu, a następnie roztwór imidazolu dodano do roztworu kwasu i mieszano z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Powstały biały osad soli odsączono na lejku Buchnera i przemyto octanem etylu w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów. Produkty syntezy **SalImi**, **BenImi** oraz **PyrHem·H₂O** otrzymano w formie bezbarwnych substancji krystalicznych. Surowe produkty syntezy **OrtImi**, **TerImi** oraz **ImiHem·H₂O** oczyszczono poprzez rekrytalizację z octanu etylu. W procesie rekrytalizacji **OrtImi**, **TerImi** oraz **ImiHem·H₂O** otrzymano bezbarwne substancje krystaliczne. Substancje scharakteryzowano wstępnie poprzez pomiar temperatury topnienia. W tabeli 5 zestawiono wydajności syntezy oraz temperatury topnienia soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**.

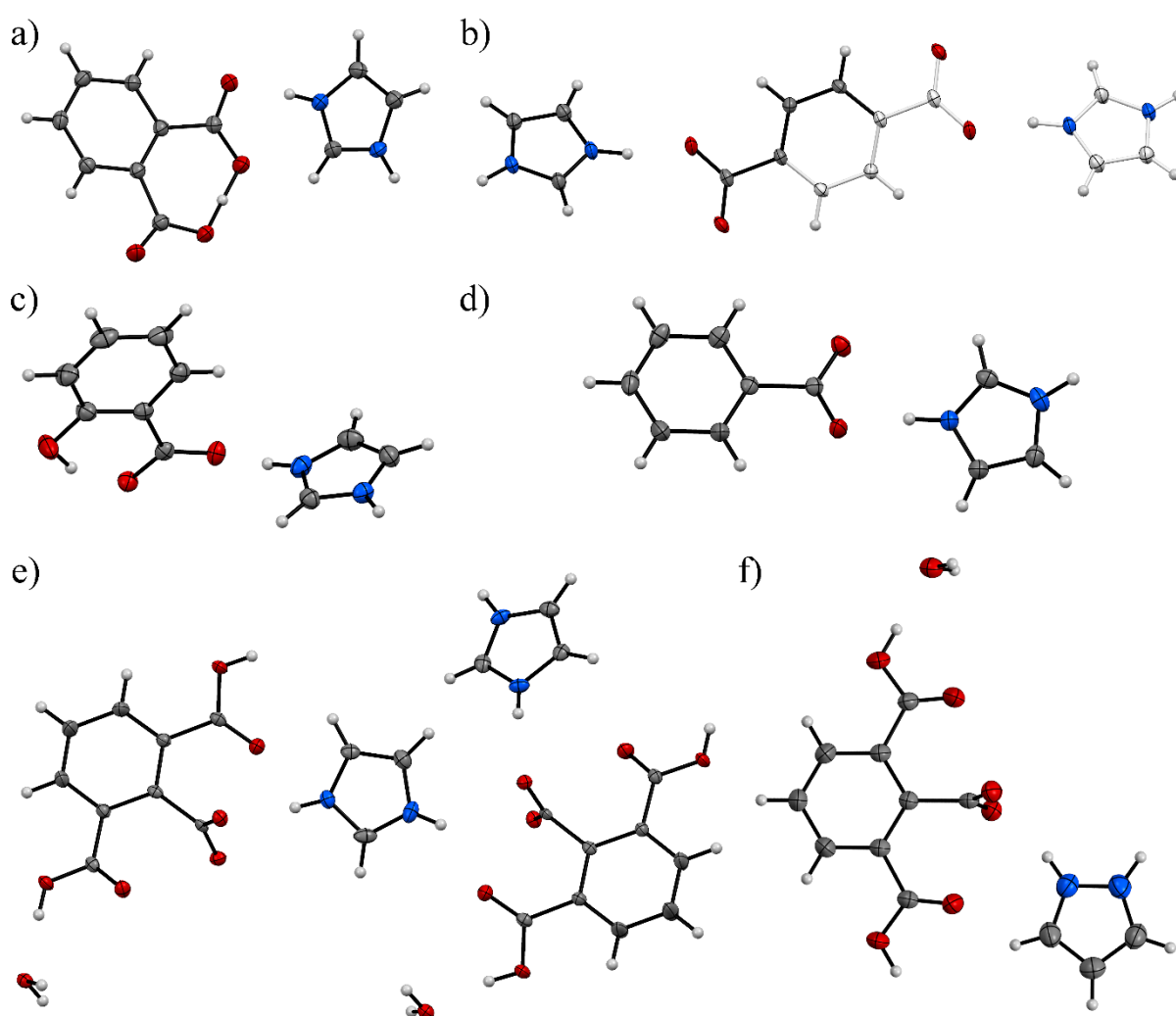
Tab. 5. Obrazy mikroskopowe otrzymanych soli: **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**, ich temperatury topnienia (T_t), wydajność procesu syntezy (W), typowe rozmiary oraz wskazano ich pokrój.

	Obraz mikroskopowy	T_t (K)	W (%)	Rozmiary (mm)	Pokrój
OrtImi		419	62	20×0,5×0,1	igielkowy
TerImi		465	2	5×4×0,5	płytkowy
SalImi		409	50	5×4×0,5	płytkowy
BenImi		388	50	5×4×0,5	płytkowy
ImiHem·H₂O		403	45	5×4×0,05	płytkowy
PyrHem·H₂O		398	20	4×4×1	izometryczny

5. Struktura cząsteczkowa soli aromatycznych kwasów karboksylowych

Do analizy struktury cząsteczkowej otrzymanych soli: **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O** wykorzystano badania rentgenostrukturalne oraz spektroskopowe w podczerwieni.

W solach **OrtImi**, **SalImi** i **BenImi** stosunek liczby anionów do kationów wynosi 1:1 (rysunek 38a, c i d). W **TerImi** część asymetryczna składa się z połowy anionu oraz jednego kationu (stosunek 1:2, rysunek 38b). W **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O** stosunek liczby kationów, anionów i wody wynosi odpowiednio 1:1:1 (rysunek 38e i f).



Rys. 38. Część asymetryczna komórki elementarnej soli: **OrtImi** (a), **TerImi** (b), **SalImi** (c), **BenImi** (d), **ImiHem·H₂O** (e) oraz **PyrHem·H₂O** (f).

Przeprowadzono analizę długości wiązań C–O w grupach karboksylanowych COO[−] (w solach **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**) oraz C=O i C–O w grupach karboksylowych COOH (w **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**). Długości wskazanych wiązań odczytano ze struktury krystalicznej otrzymanej w 130 K (dla **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**) oraz 293 K (dla **PyrHem·H₂O**).

Długości wiązań C–O, w grupach COO[−], wynoszą (oznaczenia atomów oraz jonów przedstawiono na rysunku 39):

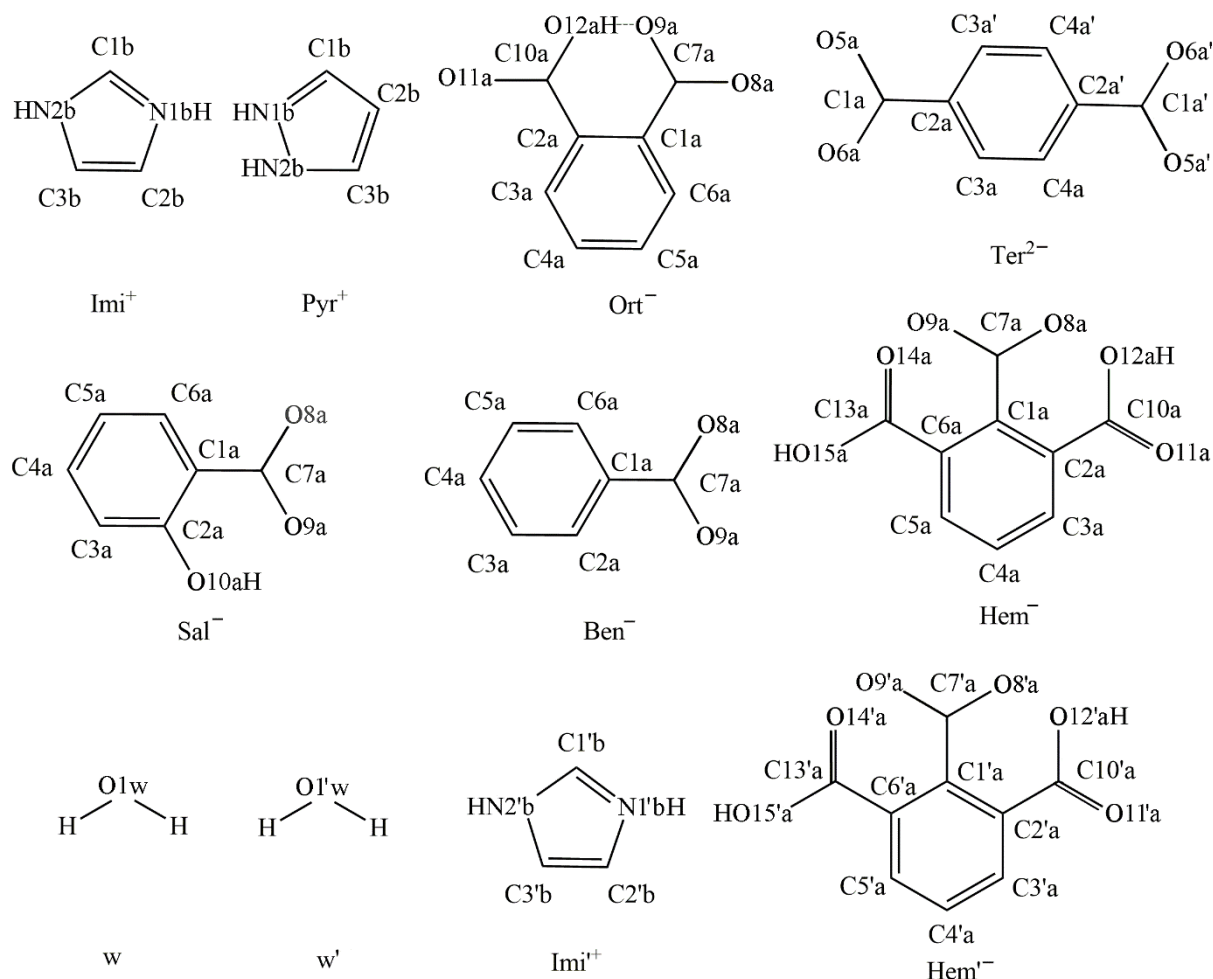
- w **OrtImi**: $d_{C7a-O8a}=1,282 \text{ Å}$, $d_{C7a-O9a}=1,238 \text{ Å}$, $d_{C10a-O11a}=1,280 \text{ Å}$, $d_{C10a-O12a}=1,241 \text{ Å}$,
- w **TerImi**: $d_{C1a-O5a}=1,256 \text{ Å}$, $d_{C1a-O6a}=1,254 \text{ Å}$,
- w **Sallmi**: $d_{C7a-O8a}=1,248 \text{ Å}$, $d_{C7a-O9a}=1,281 \text{ Å}$,
- w **BenImi**: $d_{C7a-O8a}=1,255 \text{ Å}$, $d_{C7a-O9a}=1,263 \text{ Å}$,
- w **ImiHem·H₂O**: w **Imi⁺** $d_{C7a-O8a}=1,249 \text{ Å}$, $d_{C7a-O9a}=1,266 \text{ Å}$ oraz **Imi'⁺** $d_{C7'a-O8'a}=1,247 \text{ Å}$, $d_{C7'a-O9'a}=1,268 \text{ Å}$,
- w **PyrHem·H₂O**: $d_{C7a-O8a}=1,254 \text{ Å}$, $d_{C7a-O9a}=1,252 \text{ Å}$.

Długości wiązań C–O, w grupach COOH w solach kwasu hemimelitowego, wynoszą (oznaczenia atomów oraz jonów przedstawiono na rysunku 39):

- w **ImiHem·H₂O**: w **Imi⁺** $d_{C10a-O11a}=1,207 \text{ Å}$, $d_{C10a-O12a}=1,331 \text{ Å}$, $d_{C13a-O14a}=1,215 \text{ Å}$, $d_{C13a-O15a}=1,325 \text{ Å}$ oraz **Imi'⁺** $d_{C10'a-O11'a}=1,219 \text{ Å}$, $d_{C10'a-O12'a}=1,321 \text{ Å}$, $d_{C13'a-O14'a}=1,211 \text{ Å}$, $d_{C13'a-O15'a}=1,328 \text{ Å}$,
- w **PyrHem·H₂O**: $d_{C10a-O11a}=1,204 \text{ Å}$, $d_{C10a-O12a}=1,328 \text{ Å}$, $d_{C13a-O14a}=1,204 \text{ Å}$, $d_{C13a-O15a}=1,326 \text{ Å}$.

Długości wiązań C–O, w grupach COO[−] w badanych solach, mieszczą się w zakresie 1,238 – 1,288 Å. Długość wiązania C–O, w grupach COO[−], w pimelinianie benzimidazoliowym [142] wynosi 1,254 Å, w szczawianie pirazoliowym [145] 1,283 Å. Ich długość jest większa, niż długość wiązania podwójnego C=O w grupach COOH ($\leq 1,215 \text{ Å}$ w badanych solach kwasu hemimelitowego) oraz krótsza niż długość wiązania C–O w grupach COOH ($\geq 1,321 \text{ Å}$ w badanych solach kwasu hemimelitowego). Analiza długości wiązania C–O, w badanych solach kwasu hemimelitowego, świadczy o występowaniu grupy karboksylanowej, gdzie długość wiązania C–O jest pośrednia pomiędzy wiązaniem podwójnym a pojedynczym. Podsumowując, ładunek ujemny, który pozostaje po deprotonacji grupy karboksylanowej, jest dzielony w strukturze rezonansowej między dwoma elektroujemnymi atomami tlenu. Dla porównania, długość wiązania podwójnego C=O

w grupach COOH w pimelinianie benzimidazoliowym wynosi 1,197 Å [142], dla soli kwasu trimelitowego i teofiliny (TPH·TMSA) 1,216 Å [45] oraz w soli kwasu hemimelitowego i teobrominy (TBR·HMLA) 1,202 Å [45]. Długość wiązania pojedynczego C–O w grupach COOH w TPH·TMSA wynosi 1,309 Å [45] oraz TBR·HMLA 1,325 Å [45].



Rys. 39. Jony tworzące struktury krystaliczne badanych soli: **Imi⁺**, **Pyr⁺**, **Ort⁻**, **Ter²⁻**, **Sal⁻**, **Ben⁻**, **Hem⁻**, **w**, **w'**, **Imi⁺** oraz **Hem⁻**. Przedstawiono numerację atomów węgla, azotu oraz tlenu.

W tabeli 6 zestawiono długości wiązań N–C i C–C oraz kątów pomiędzy wiązaniami N–C i C–C w **Imi⁺** (w solach **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**). W tabeli 7 zestawiono długości wiązań N–C, N–N i C–C oraz kątów pomiędzy wiązaniami N–C, N–N i C–C w **Pyr⁺** (w **PyrHem·H₂O**). Długości oraz kąty odczytano ze struktury krystalicznej otrzymanej w 130 K (dla **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**) oraz 293 K (dla **PyrHem·H₂O**). Oznaczenia atomów przedstawiono na rysunku 39. Dane eksperymentalne dla **Imi⁺** zestawiono z danymi literaturowymi dla (ImH₂)₂SeO₄·H₂O [205], (ImH₂)₂SO₄·H₂O [221] oraz ImH [222] i obliczonymi dla cząsteczki izolowanej dla **Imi** oraz **Imi⁺** (tabela 6). Dane eksperymentalne dla **Pyr⁺** zestawiono z danymi literaturowymi

dla PyrOxa [145], PyrOxa [223] oraz **Pyr** [224] i obliczonymi dla cząsteczki izolowanej dla **Pyr** oraz **Pyr**⁺. Przeprowadzono optymalizację struktury **Imi**, **Imi**⁺, **Pyr** oraz **Pyr**⁺ w programie Gaussian09W metodą DFT (wb97xd/6-311++G(d,p)).

Analiza długości par wiązań w **Imi**⁺ (w solach **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**) N1b–C1b/N2b–C1b oraz N1b–C3b/N2b–C2b (numerację atomów przedstawiono na rysunku 39) pokazała, że są one podobnej długości (tabela 6). Różnica między nimi wynosi maksymalnie 0,019 Å (dla **Imi**⁺ w **ImiHem·H₂O**). Taką samą zależność obserwujemy w **Imi**⁺ w (ImH₂)₂SeO₄·H₂O [205], (ImH₂)₂SO₄·H₂O [221] oraz w obliczeniach przeprowadzonych dla jonu cząsteczki izolowanej (**Imi**⁺). W ImH [222] oraz w obliczeniach przeprowadzonych dla neutralnej cząsteczki izolowanej (**Imi**) obserwujemy większe różnice pomiędzy długościami wiązań N1b–C1b/N2b–C1b czy N1b–C3b/N2b–C2b. W obliczeniach różnica pomiędzy N1b–C1b/N2b–C1b wynosi 0,052 Å. Takie same długości wiązań świadczą o tym, że cząsteczka imidazolu jest zjonizowana w strukturze krystalicznej, tzn. w procesie syntezy doszło do przeniesienia protonu z kwasu na zasadę.

Analiza par kątów pomiędzy wiązaniami w **Imi**⁺ (w solach **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**) C1b–N1b–C3b/C1b–N2b–C2b oraz N1b–C3b–C2b/N2b–C2b–C3b (numerację atomów przedstawiono na rysunku 39) pokazała, że są one podobnej wielkości (tabela 6). Różnica między nimi wynosi maksymalnie 0,8° (dla **Imi**⁺ w **BenImi**). Taką samą zależność obserwujemy w **Imi**⁺ w (ImH₂)₂SeO₄·H₂O [205], (ImH₂)₂SO₄·H₂O [221] oraz obliczeniach przeprowadzonych dla jonu cząsteczki izolowanej (**Imi**⁺). W ImH [222] oraz obliczeniach przeprowadzonych dla neutralnej cząsteczki izolowanej (**Imi**) obserwujemy większe różnice pomiędzy wielkościami kątów C1b–N1b–C3b/C1b–N2b–C2b oraz N1b–C3b–C2b/N2b–C2b–C3b. W obliczeniach różnica pomiędzy N1b–C3b–C2b/N2b–C2b–C3b wynosi 5,5°. Różnice pomiędzy wskazanymi długościami wiązań oraz wielkościami kątów są niewielkie, co świadczy o tym, że jony imidazoliowe w strukturze krystalicznej badanych soli (**OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**) są symetryczne względem osi przechodzącej przez wiązanie C1b–H (posiadają symetrię C_{2v}).

Analiza długości par wiązań w **Pyr**⁺ (w **PyrHem·H₂O**) N1b–C3b/N2b–C1b oraz C3b–C2b/C1b–C2b i kątów pomiędzy wiązaniami: C1b–N1b–C3b/C1b–N2b–C2b oraz N1b–C3b–C2b/N2b–C2b–C3b (numerację atomów przedstawiono na rysunku 39) pokazała, że są podobnej wielkości (tabela 7). Różnią się maksymalnie o 0,001 Å (C3b–C2b/C1b–C2b) oraz 0,2° (N1b–C3b–C2b/N2b–C2b–C3b). Podobne zależności obserwujemy dla **Pyr**⁺ w PyrOxa [145], PyrOxa [223] oraz dla cząsteczki izolowanej **Pyr**⁺. W przypadku cząsteczki

neutralnej różnicy te są większe: 0,036 Å dla cząsteczki izolowanej (dla C3b–C2b/C1b–C2b) oraz 15,2° dla **Pyr** [224] (dla N1b–C3b–C2b/N2b–C2b–C3b). Różnice pomiędzy wskazanymi długościami wiązań oraz wielkościami kątów, w badanej soli pirazoliowej, są niewielkie, co świadczy o tym, że **Pyr**⁺ w strukturze krystalicznej **PyrHem·H₂O** jest symetryczny względem osi przechodzącej przez wiązanie C2b–H (posiadają symetrię C_{2v}) – doszło do przeniesienia protonu z kwasu na zasadę i utworzeniu soli.

Grupa COO[–] jest nieznacznie skrzywiona w stosunku do płaszczyzny pierścienia fenylenowego; w **OrtImi** kąty dwuścienny C6a–C1a–C7a–O8a oraz C3a–C2a–C10a–O11a są równe odpowiednio 5,8° i 7,8° (oznaczenia atomów przedstawiono na rysunku 39), **TerImi** C3a'–C2a–C1a–O5a równe 16,1°, **SalImi** C6a–C1a–C7a–O8a równe 5,9° oraz **BenImi** C6a–C1a–C7a–O8a równy 9,1°. W **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O** grupa ta jest silnie skrzywiona w stosunku do płaszczyzny pierścienia fenylenowego. Kąty dwuścienne C2a–C1a–C7a–O8a oraz C2a–C1a–C7a–O9a są równe 80,3° i 99,9° (w **ImiHem·H₂O**) oraz 79,9° oraz 100,5° (w **PyrHem·H₂O**). W solach tych grupy karboksylowe, w pierścieniu anionowym, są nieznacznie skrzywione w odniesieniu do pierścienia fenylenowego. Kąty dwuścienne C3a–C2a–C10a–O11a oraz C5a–C6a–C13a–O15a są równe 22,2° i 18,3° (w **ImiHem·H₂O**) oraz 18,8° i 19,6° (w **PyrHem·H₂O**). Skrzywienie grup karboksylanowych względem pierścienia fenylenowego jest spowodowane oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami zasady i kwasu, które razem w solach imidazoliowych tworzą strukturę helikalną, a pirazoliowej planarną.

Anion w solach **OrtImi** oraz **SalImi** jest planarny, ze względu na występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych O9a–H···O12a (w **OrtImi**) oraz O10a–H10a···O9a (w **SalImi**) (oznaczenia atomów na rysunku 39). Wiązanie to tworzy motyw pierścieniowy wewnątrzcząsteczkowy S(7) oraz S(6) odpowiednio w **OrtImi** oraz **SalImi**. Występowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego O–H···O w anionie ftalowym obserwujemy w solach kwasu ftalowego z pirydyną oraz 4-dimetyloaminopirydyną [18] oraz anionie salicylowym z 4-dimetyloaminopirydyną [54].

Tab. 6. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w **Imi**⁺ odczytane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) otrzymanych dla soli: **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**. Oznaczenia atomów przedstawiono na rysunku 39.

	OrtImi	TerImi	SalImi	BenImi	ImiHem ·H₂O ^a	ImiHem ·H₂O ^b	(ImH ₂) ₂ SeO ₄ ·H ₂ O [205]	(ImH ₂) ₂ SO ₄ ·H ₂ O [221]	ImH [222]	Imi [*]	Imi ⁺⁺
Długości wiązań (Å)											
N1b–C1b	1,320	1,329	1,323	1,325	1,338	1,318	1,317	1,323	1,326	1,360	1,328
N2b–C1b	1,327	1,331	1,327	1,327	1,319	1,335	1,315	1,333	1,349	1,308	1,328
N1b–C3b	1,379	1,372	1,366	1,368	1,367	1,368	1,363	1,373	1,378	1,374	1,379
N2b–C2b	1,373	1,372	1,361	1,366	1,367	1,370	1,359	1,377	1,369	1,373	1,379
C2b–C3b	1,348	1,354	1,340	1,349	1,342	1,342	1,333	1,335	1,358	1,366	1,355
Kąty (°)											
N1b–C1b–N2b	109,0	108,5	108,4	108,9	107,7	107,8	108,2	108,4	111,3	111,7	107,2
C1b–N1b–C3b	108,4	108,6	108,6	108,1	108,5	109,6	108,9	108,7	105,4	107,2	109,9
C1b–N2b–C2b	108,6	108,8	108,5	108,6	109,7	108,5	108,8	108,2	107,2	105,4	109,9
N1b–C3b–C2b	107,1	107,2	107,1	107,6	107,6	106,7	106,8	107,4	109,8	105,1	106,5
N2b–C2b–C3b	106,9	106,9	107,4	106,8	106,6	107,3	107,3	107,3	106,3	110,6	106,5

* Zoptymalizowana geometria cząsteczek neutralnej i zjonizowanej otrzymane z wykorzystaniem metody DFT (wb97xd/6-311++G(d,p)).

^a długości wiązań i kąty w kationie **Imi**⁺ w soli **ImiHem·H₂O**.

^b długości wiązań i kąty w kationie **Imi**⁺⁺ w soli **ImiHem·H₂O**.

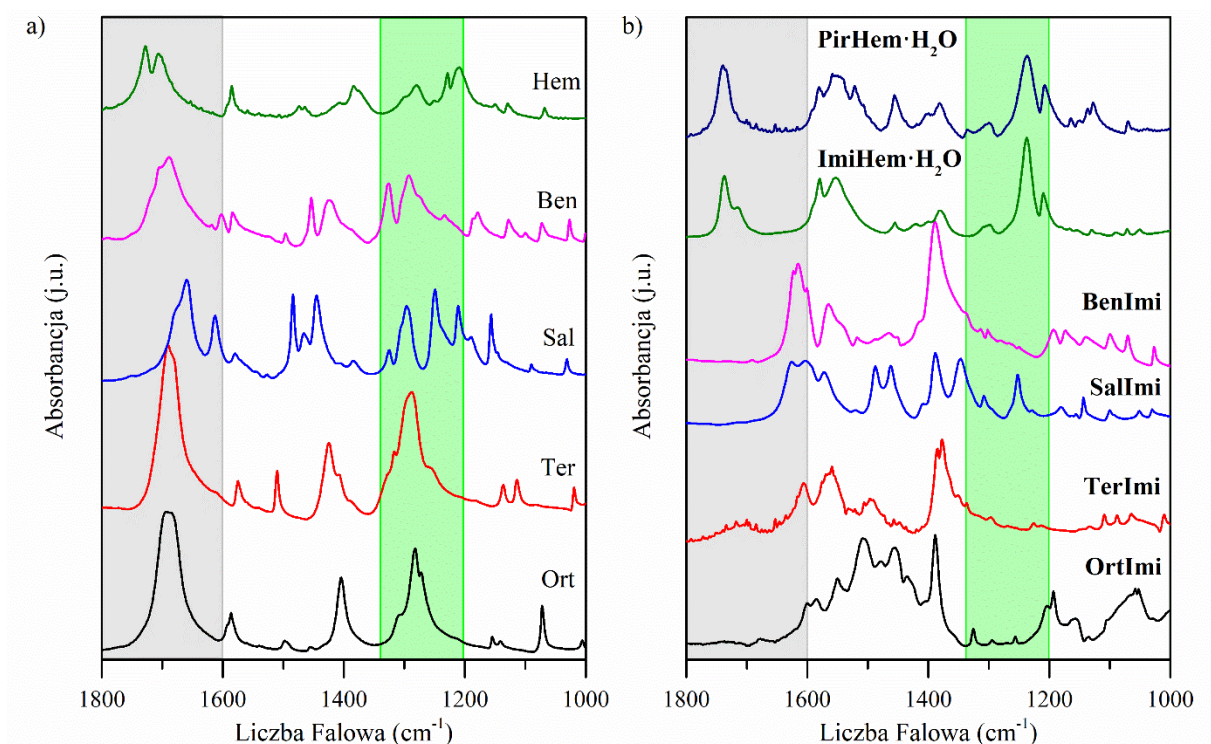
Tab. 7. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w **Pyr**⁺ odczytane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dla soli **PyrHem·H₂O**. Oznaczenia atomów przedstawiono na rysunku 39.

	PyrHem·H₂O	PyrOxa [145]	PyrOxa [223]	Pyr [224]	Pyr [*]	Pyr ⁺⁺
Długości wiązań (Å)						
N1b–C3b	1,328	1,339	1,325	1,334	1,352	1,337
N2b–C1b	1,328	1,347	1,319	1,325	1,324	1,337
C3b–C2b	1,370	1,396	1,380	1,373	1,375	1,386
C1b–C2b	1,371	1,390	1,372	1,383	1,411	1,386
N1b–N2b	1,339	1,348	1,333	1,344	1,339	1,342
Kąty (°)						
N1b–C3b–C2b	108,2	-	-	111,4	106,2	108,1
N2b–C1b–C2b	108,3	-	109,1	107,1	111,8	108,1
C3b–N1b–N2b	108,8	-	109,3	104,8	113,2	109,0
C1b–N2b–N1b	108,5	-	108,4	120,0	104,4	109,0
C3b–C2b–C1b	106,1	105,8	105,2	104,7	104,4	105,9

* Zoptymalizowana geometria cząsteczek neutralnej i zjonizowanej otrzymane z wykorzystaniem metody DFT (wb97xd/6-311++G(d,p)).

W celu dodatkowego potwierdzenia, że w reakcji syntezy otrzymana została sól, zarejestrowano widma w podczerwieni kwasów (**Ort**, **Ter**, **Sal**, **Ben** oraz **Hem**) oraz soli (**OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**). Przedstawiono na rysunku 40a widma kwasów oraz 40b widma soli. Na rysunku 40a i b zaznaczono zakresy 1800 – 1600 cm⁻¹ (szare tło) oraz 1340 – 1200 cm⁻¹ (zielone tło). W widmie w podczerwieni, aromatycznych kwasów karboksylowych, w zakresie 1710 – 1680 cm⁻¹ obserwujemy pasma związane z drganiem rozciągającym wiązanie podwójne $\nu(\text{C}=\text{O})$ [147]; dla **Ort** 1689 cm⁻¹ [225, 226]), dla **Ter** 1686 cm⁻¹ [225, 227], dla **Ben** 1686 cm⁻¹ [225, 228, 229] i dla **Hem** 1704 cm⁻¹ [225]. W zakresie 1320 – 1210 cm⁻¹ obserwujemy pasma związane z drganiem rozciągającym wiązanie pojedyncze $\nu(\text{C}-\text{O})$ w grupie COOH [147]; dla **Ort** 1282 cm⁻¹ [225, 226], dla **Ter** 1286 cm⁻¹ [225, 227], dla **Ben** 1287 cm⁻¹ [225, 228, 229]) oraz dla **Hem** 1282 cm⁻¹ [225]. Pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązania $\nu(\text{C}=\text{O})$ oraz $\nu(\text{C}-\text{O})$ są bardzo intensywne. W widmach soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** tych pasm nie obserwujemy (rysunek 40b). Wynika to z faktu, że w solach tych proton został przeniesiony z kwasu na zasadę. W strukturze krystalicznej występują aniony kwasowe odpowiednio: **Ort**⁻, **Ter**²⁻, **Sal**⁻ oraz **Ben**⁻. W widmie w podczerwieni obserwujemy pasma związane z rozciąganiem

asymetrycznym i symetrycznym grup karboksylanowych COO^- w anionie; $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ występują odpowiednio w zakresach spektralnych: $1650 - 1540 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1450 - 1360 \text{ cm}^{-1}$ [147]. Położenie opisanych pasm, w widmach badanych soli, przypisano na podstawie literatury. Pasma związane z anionem ftalowym (**Ort**⁻), $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, w soli wodoroftalanu 2,4,6-triamino-1,3,5-trazyno-1-iowego obserwuje się w widmie przy 1559 i 1376 cm^{-1} [197], trihydracie ftalanu bis(1-diaminometyleno)tiuron-1-iowym przy 1537 i 1383 cm^{-1} [230] i w uwodornionym jonie ftalowym przy 1560 i 1402 cm^{-1} [226]. Pasma związane z anionem tereftalowym (**Ter**⁻), $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, w soli tereftalanu etylenodiamoniowego występują w widmie przy 1568 i 1379 cm^{-1} [231], jonie tereftalowy przy 1572 i 1367 cm^{-1} [227] oraz w tereftalanie disodowym przy 1558 i 1397 cm^{-1} [232]. Pasma związane z anionem salicylowym (**Sal**⁻), $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, w monoanionie salicylowym obserwuje się w widmie przy 1575 i 1387 cm^{-1} [233]. Pasma związane z anionem benzoesowym (**Ben**⁻), $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, w soli benzoesanu 1-(diaminometyleno)tiuron-1-iowym występują przy 1525 i 1389 cm^{-1} [230], benzoesanie sodu przy 1551 i 1408 cm^{-1} [198] oraz w benzoesanie sodu przy 1554 i 1413 cm^{-1} [229]. Pasma związane z anionem hemimelitowym (**Hem**⁻), $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, w $\text{La}(1,2,3\text{-benzenotrikarboksylowym})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obserwuje się w widmie przy 1552 i 1384 cm^{-1} [170] oraz w $\text{Er}(1,2,3\text{-benzenotrikarboksylowym})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ przy 1553 i 1386 cm^{-1} [170].

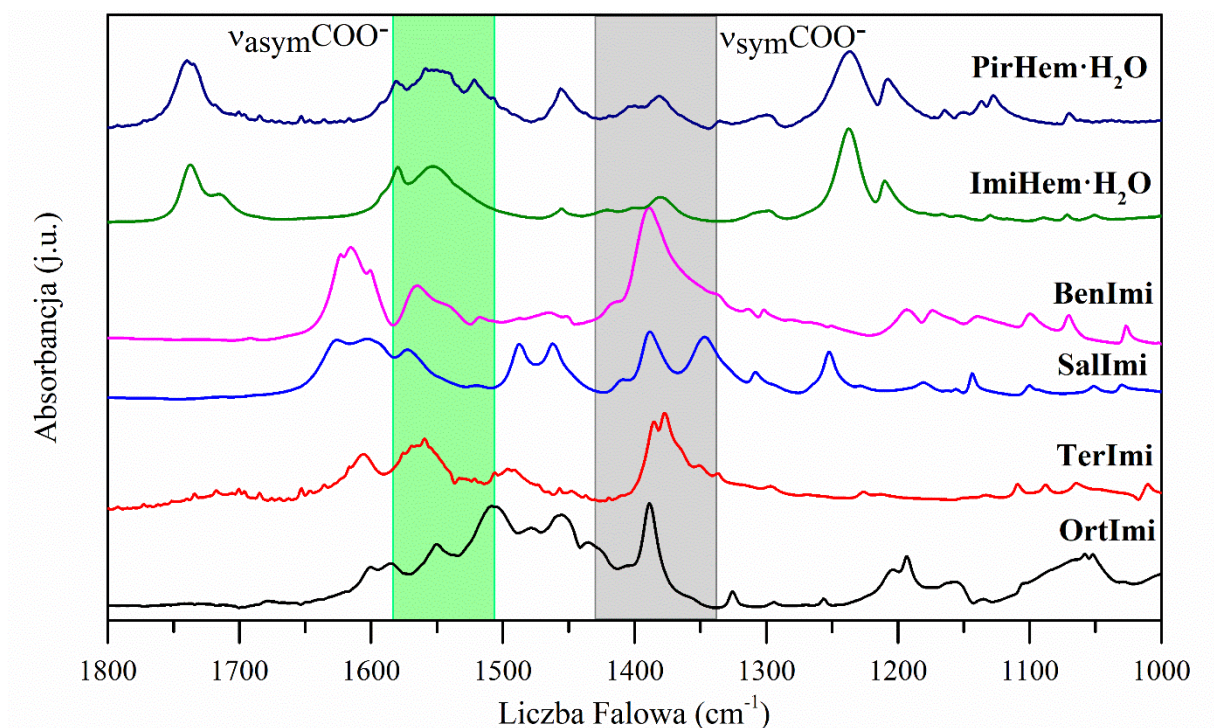


Rys. 40. Widma IR kwasów: **Ort**, **Ter**, **Sal**, **Ben**, **Hem** (a) oraz soli: **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**, **PyrHem·H₂O** (b). Zaznaczono zakresy 1800 – 1600 cm⁻¹ (szare tło) oraz 1340 – 1200 cm⁻¹ (zielone tło).

W widmach IR badanych soli (rysunek 41) pasma związane z $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ obserwujemy przy 1388 i 1585 cm⁻¹ (**OrtImi**), 1385 i 1566 cm⁻¹ (**TerImi**), 1388 i 1572 cm⁻¹ (**SalImi**) oraz 1389 i 1565 cm⁻¹ (**BenImi**) (położenia pasma zestawiono w tabeli 8).

Tab. 8. Pasma związane z drganiami rozciągającymi grupy karboksylanowej: $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ w **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **PyrHem·H₂O** oraz **ImiHem·H₂O**.

	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ (cm ⁻¹)	Literatura
OrtImi	1388	1585	[197, 226, 230]
TerImi	1385	1566	[227, 231, 232]
SalImi	1388	1572	[54, 233]
BenImi	1389	1565	[230, 198, 229]
ImiHem·H₂O	1378	1553	[170]
PyrHem·H₂O	1380	1579	[170]



Rys. 41. Widma IR w zakresie $1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **PyrHem·H₂O** oraz **ImiHem·H₂O** zarejestrowane w matrycy KBr.

W uwodnionych solach kwasu hemimelitowego, pasma przy 1737 i 1237 cm^{-1} dla **ImiHem·H₂O** oraz 1737 i 1236 cm^{-1} dla **PyrHem·H₂O** (rysunek 40) związane są odpowiednio z drganiami rozciągającymi wiązania $\nu(\text{C}=\text{O})$ oraz $\nu(\text{C}-\text{O})$. Pasma związane z rozciąganiem asymetrycznym i symetrycznym grup COO^- obserwujemy przy 1378 i 1553 cm^{-1} dla **ImiHem·H₂O** oraz 1380 i 1579 cm^{-1} dla **PyrHem·H₂O**. Świadczą one o przeniesieniu protonu z grupy karboksylowej na imidazol (z grupy COOH podstawionej do atomu węgla C1a (rysunek 37)). W grupach karboksylowych, podstawionych do C2a oraz C6a (rysunek 37), nie dochodzi do przeniesienia protonu. Pasma, związane z drganiami rozciągającymi wiązania $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ oraz COO^- , obserwujemy jednocześnie w kwasach karboksylowych złożonych z co najmniej dwóch grup karboksylowych, w których doszło do przeniesienia protonu tylko z jednej z nich, jak na przykład w wodoroftalanie 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-owym [197].

6. Struktura krystaliczna i oddziaływania w kryształach

W poniższym rozdziale omówiono strukturę krystaliczną oraz oddziaływania w **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**. Analizę oddziaływań międzycząsteczkowych, badanych soli, przeprowadzono na podstawie struktury krystalicznej z wykorzystaniem kwantowej teorii atomów w cząsteczkach (QTAiM) oraz powierzchni Hirshfelda.

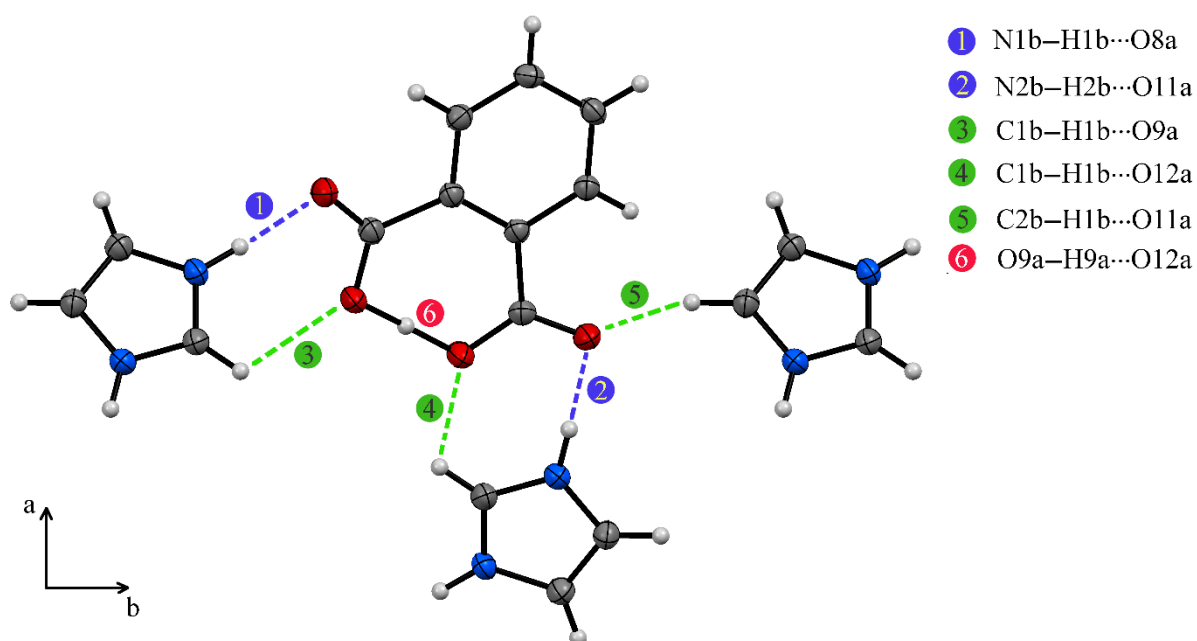
Z wykorzystaniem teorii QTAiM poddano teoretycznej analizie pole skalarne gęstości elektronowej. W pierwszej kolejności określono punkty krytyczne wiązań BCP. Następnie wyznaczono parametry topologiczne w punktach krytycznych wiązań wodorowych: gęstość elektronową ρ_{BCP} , laplasjan gęstości elektronowej $\nabla^2\rho_{\text{BCP}}$, energię kinetyczną gęstości elektronowej G_{BCP} oraz energię potencjalną gęstości elektronowej V_{BCP} . Na podstawie równań 11 i 12 wyznaczono energię całkowitą gęstości elektronowej H_{BCP} oraz energię wiązania wodorowego E_{HB} . Na podstawie kryteriów, przedstawionych w tabelach 1 i 3, wyznaczono moc analizowanych wiązań wodorowych w badanych solach. Wyniki opisanej analizy przedstawiono w tabelach 14 oraz 15 (zamieszczono je w Dodatku 1).

Analizę powierzchni Hirshfelda wykorzystano do ilościowej analizy udziałów procentowych w stosunku do całkowitej liczby oddziaływań kationu i anionu z ich najbliższym otoczeniem. W pierwszym kroku, dla kationu/anionu, wyznaczono powierzchnię Hirshfelda (metodę jej wyznaczenia opisano w rozdziale 2.3.3). Następnie policzono zależności d_i od d_e (zdefiniowane na rysunku 25a) i przedstawiono je na wykresach „odcisku palca” (ang. „fingerprint”). Na jego podstawie można było określić procentowy udział typów oddziaływań jonów z ich najbliższym otoczeniem. Zestawione dane przedstawiono na wykresach kołowych.

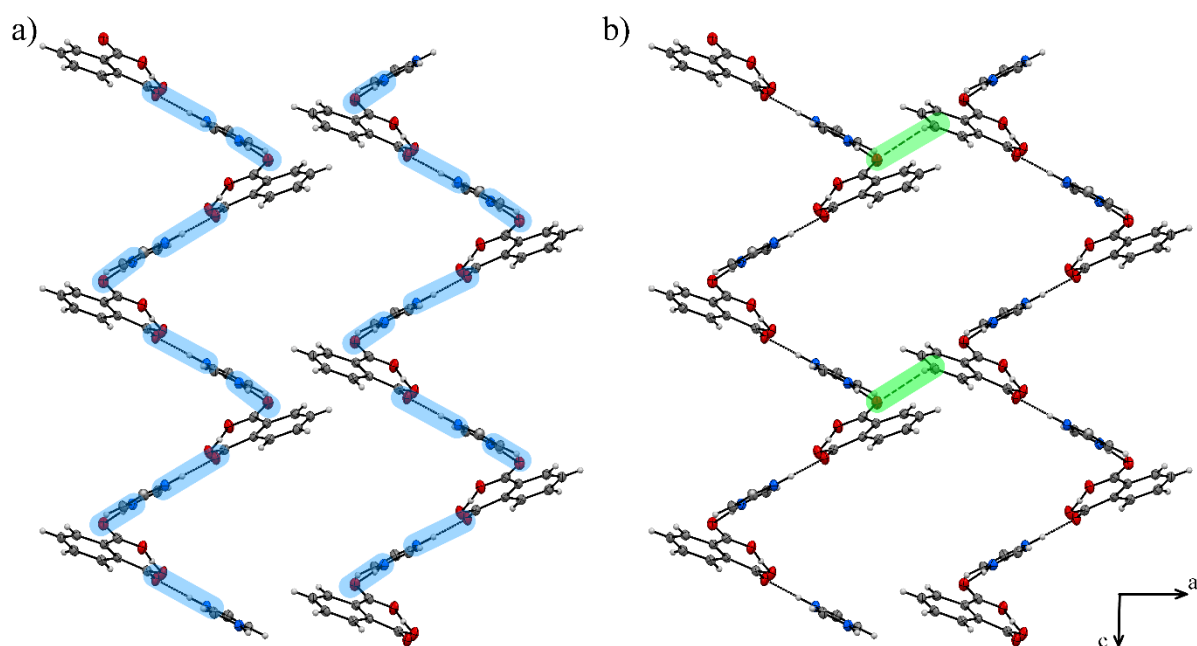
6.1. Ortoftalan imidazoliowy

Strukturę krystaliczną **OrtImi** ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$) zarejestrowano w 130,0(1) K. **OrtImi** krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Fdd2*. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a=47,177(2)$ Å, $b=22,9080(9)$ Å, $c=3,78426(16)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=4089,7(3)$ Å³, $Z=16$ $Mr=234,21$, $D_{\text{calc}}=1,522$ g/cm³, $\mu=1,001$ mm⁻¹. Strukturę **OrtImi** zamieściliśmy w bazie krystalograficznej CCDC po raz pierwszy (numer w bazie: [1847597](#)) oraz opisaliśmy w literaturze naukowej [234].

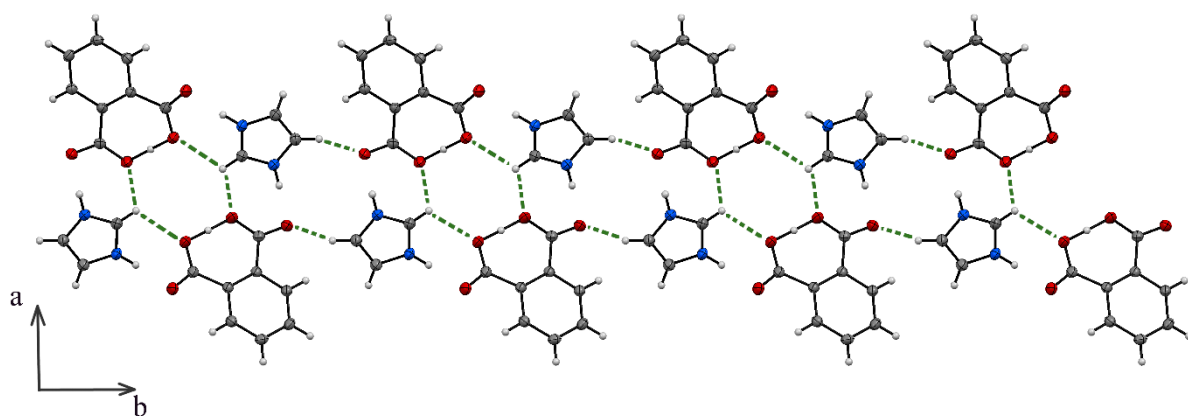
Jony w strukturze krystalicznej połączone są klasycznymi wiązaniami wodorowymi $N1b^+-H1b\cdots O8a^-$ oraz $N2b^+-H2b\cdots O11a^{i-}$ (oznaczone na rysunku 42), które to wiązania układają się w helisę wzdłuż kierunku $[001]$ (rysunek 43a). Tworzą one motyw łańcuchowy wiązań wodorowych $C_2^2(12)\vec{a}\vec{b}$. W sieci krystalicznej **OrtImi** uporządkowanie jonów opisuje oś śrubowa 2_1 (rysunek 43). Jony, w kolejnych helisach, połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi $C1b-H1b\cdots O9a^{ii}$ i $C2b-H2b\cdots O11a^{iii}$ (rysunek 42 oraz 43b). Aniony i kationy, połączone wiązaniami wodorowymi $C-H\cdots O$, tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny ab (rysunek 44). Grubość tych warstw wynosi ok. $\frac{1}{4}$ parametru komórki elementarnej a . W strukturze krystalicznej **OrtImi** obserwujemy zachodzące na siebie częściowo pierścienie fenyłowe (rysunek 45a i b). Odległość pomiędzy ich środkami wynosi $3,784(1)$ Å (rysunek 45a).



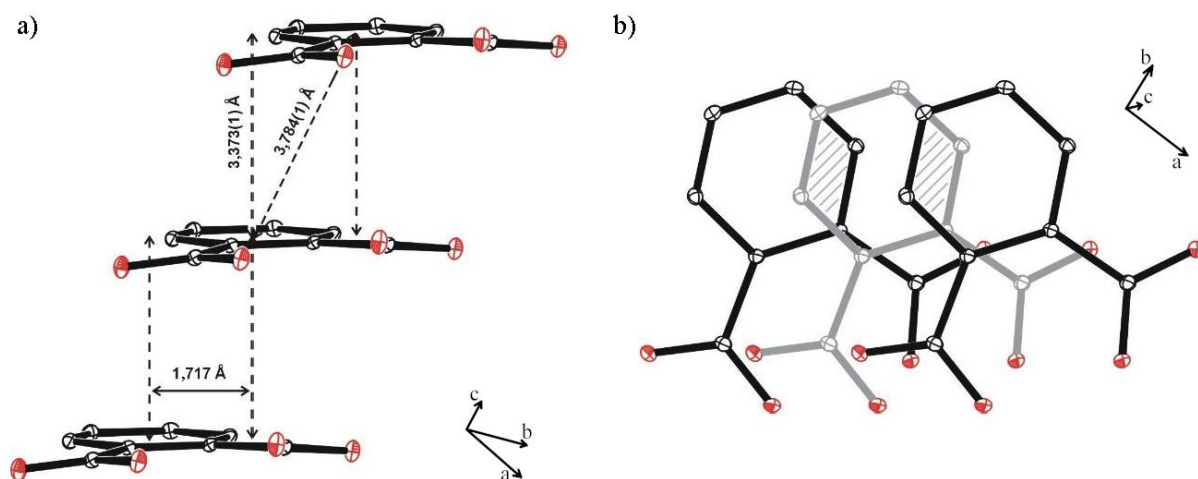
Rys. 42. Struktura krystaliczna **OrtImi** z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: $N1b-H1b\cdots O8a$ (1), $N2b-H2b\cdots O11a$ (2), $C1b-H1b\cdots O9a$ (3), $C1b-H1b\cdots O12a$ (4), $C1b-H1b\cdots O11a$ (4), $C2b-H2b\cdots O11a$ (5) oraz $O9a-H9a\cdots O12a$ (6).



Rys. 43. Struktura helikalna w **OrtImi** utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+ - H \cdots O^-$ (zaznaczone niebieskimi kształtami) (a), dwie helisy połączone wiązaniami wodorowymi $C-H \cdots O$ (zaznaczone zielonymi kształtami) (b).

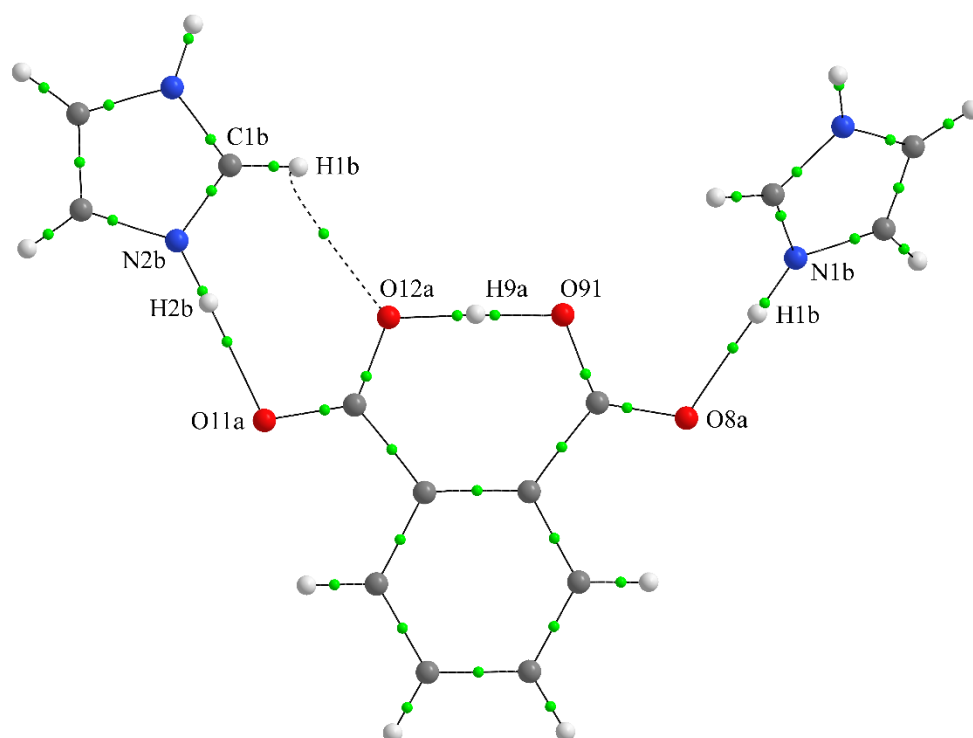


Rys. 44. Warstwa utworzona z anionów i kationów w **OrtImi**, połączonych wiązaniami wodorowymi $C-H \cdots O$, równoległa do płaszczyzny *ab*.

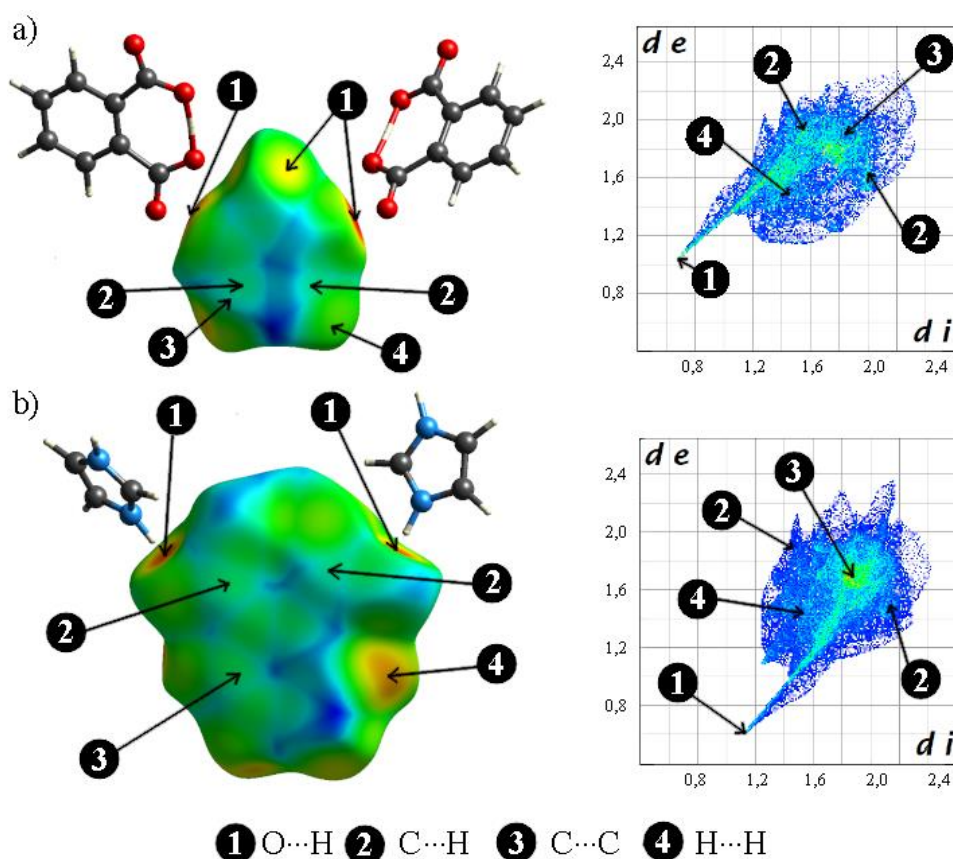


Rys. 45. Ułożenie pierścieni fenylowych, w strukturze krystalicznej **OrtImi**, z zaznaczonymi odległościami pomiędzy anionami (a), pierścienie fenylene w rzucie prostopadłym do ich płaszczyzny (b). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

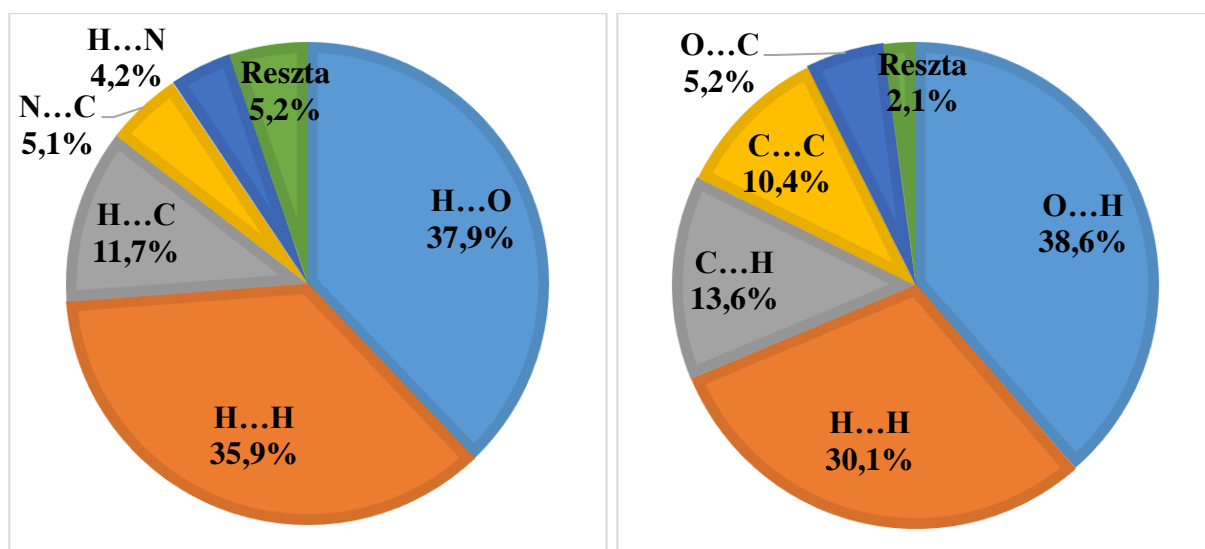
Zidentyfikowano występowanie następujących, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych: dwóch konwencjonalnych N1b–H1b \cdots O8a oraz N2b–H2b \cdots O11a i trzech niekonwencjonalnych C1b–H1b \cdots O9a, C1b–H1b \cdots O12a oraz C2b–H2b \cdots O11a (rysunek 42). Wyznaczono parametry geometryczne wiązań wodorowych: odległość donor–wodór d_{D-H} , wodór–akceptor d_{H-A} , donor–akceptor d_{D-A} oraz kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$. Odczytane wartości zestawiono w tabeli 12 (Dodatek 1). W celu wyznaczenia energii wiązań wodorowych N $^+$ –H \cdots O $^-$ oraz C–H \cdots O (rysunek 42) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Obliczenia pokazały, że punkty krytyczne wiązania (BCP) występują dla mostków wodorowych: N1b–H1b \cdots O8a, N2b–H2b \cdots O11a oraz C1b–H1b \cdots O12a (rysunek 46). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N1b–H1b \cdots O8a i N2b–H2b \cdots O11a są średniej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-9,37$ kcal \cdot mol $^{-1}$ i $-9,55$ kcal \cdot mol $^{-1}$) (tabela 15, Dodatek 1). Niekonwencjonalne wiązanie wodorowe C1b–H1b \cdots O12a jest słabej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, $E_{HB}=-1,83$ kcal \cdot mol $^{-1}$). Analiza powierzchni Hirshfelda pokazała, że najkrótszy kontakt w strukturze **OrtImi** występuje pomiędzy atomami tlenu oraz wodoru. Procentowy udział oddziaływań H \cdots O do oddziaływań z najbliższym otoczeniem liczone dla **Imi** $^-$ stanowi 37,9%, a dla **Ort** $^-$ 38,6% (rysunki 47 oraz 48). Dominujący wkład do oddziaływań w **OrtImi** mają oddziaływania pomiędzy atomami tlenu i wodoru. Wkład ten dotyczy oddziaływania, które jest związane z istnieniem wiązań wodorowych N $^+$ –H \cdots O $^-$.



Rys. 46. Układ jonów w **OrtImi**, dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAIM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).



Rys. 47. Powierzchnia Hirshfelda, wyznaczona dla kationu, w **OrtImi** (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda, wyznaczona dla anionu, w **OrtImi** (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).



Rys. 48. Procentowy udział oddziaływań w **OrtImi** pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).

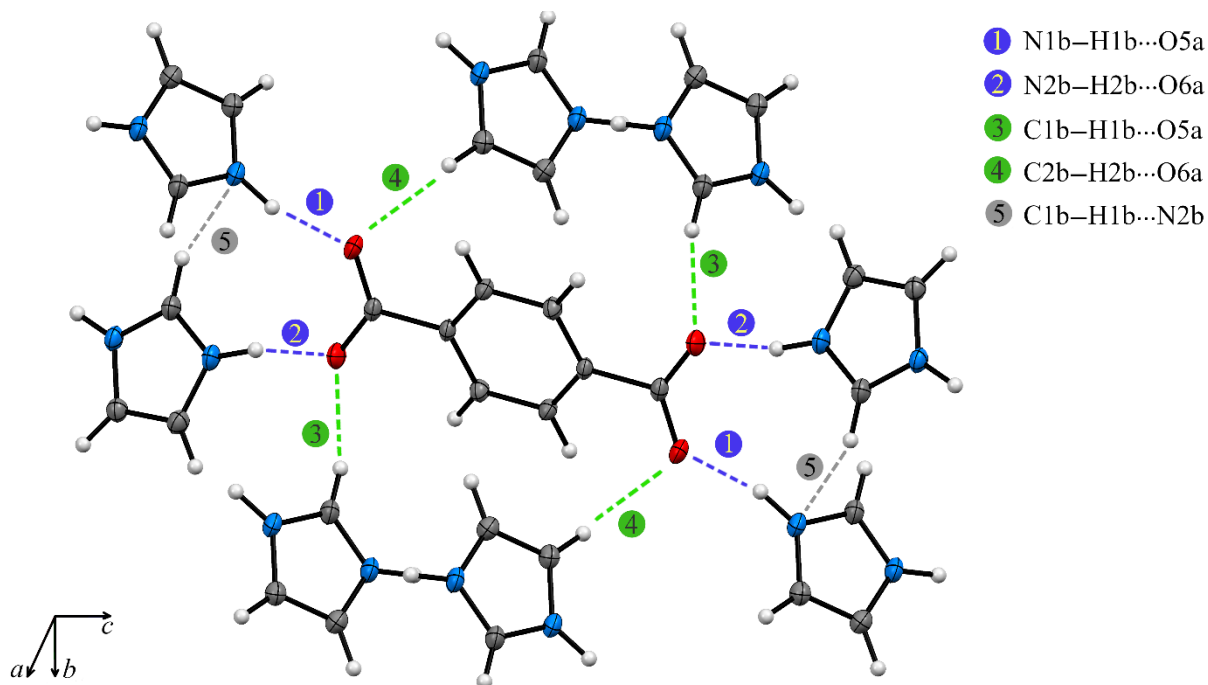
Przeprowadzono analizę odległości pomiędzy pierścieniami anionu i kationu oraz atomami wodoru. Odległość pomiędzy częściowo zachodzącymi na siebie pierścieniami fenyłowymi anionu wynosi 3,373(1) Å (rysunek 45), co wskazuje na występowanie oddziaływań π -elektronowych pomiędzy nimi. Analiza wkładu oddziaływań C...C, liczonych dla **Ort**⁻, wynosi 10,4%. Świadczą one dodatkowo o występowaniu oddziaływań pierścieniowych π ... π . Przeprowadzono dodatkowo analizę odległości pomiędzy atomami wodoru ($d_{H...H}$), węgla ($d_{C...C}$) oraz azotu ($d_{N...N}$). Najmniejsze odległości, pomiędzy nimi, wynoszą: $d_{H...H} = 2,58$ Å, $d_{C...C} = 3,46$ Å oraz $d_{N...N} = 3,50$ Å. Wartości te są większe niż suma odpowiednich promieni van der Waalsa atomów wodoru (1,20 Å), węgla (1,70 Å) oraz azotu (1,55 Å). Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wkład do oddziaływań, pomiędzy atomami wodoru a najbliższym otoczeniem, wynosi 35,9% i 30,1% wyznaczony odpowiednio dla **Imi**⁺ oraz **Ort**⁻ (rysunek 48).

6.2. Tereftalan imidazoliowy

Strukturę krystaliczną **TertImi** ($C_8H_4O_4^{2-}, 2C_3H_5N_2^+$) zarejestrowano w temperaturach: 100,0(1), 130,0(1), 180,0(1), 240,0(1) oraz 300,0(1) K. **TerImi** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Parametry komórki elementarnej, w 130,0(1) K, są następujące: $a=9,6292(7)$ Å, $b=8,1101(4)$ Å, $c=9,8878(7)$ Å, $\beta=113,970(9)^\circ$, $V=705,57(9)$ Å³, $Z=2$, $Mr=302,29$, $D_{calc}=1,423$ g/cm³, $\mu=0,107$ mm⁻¹. Struktury **TerImi** zamieściliśmy w bazie krystalograficznej CCDC (numery w bazie: [2038609](#) (100 K), [1847598](#)

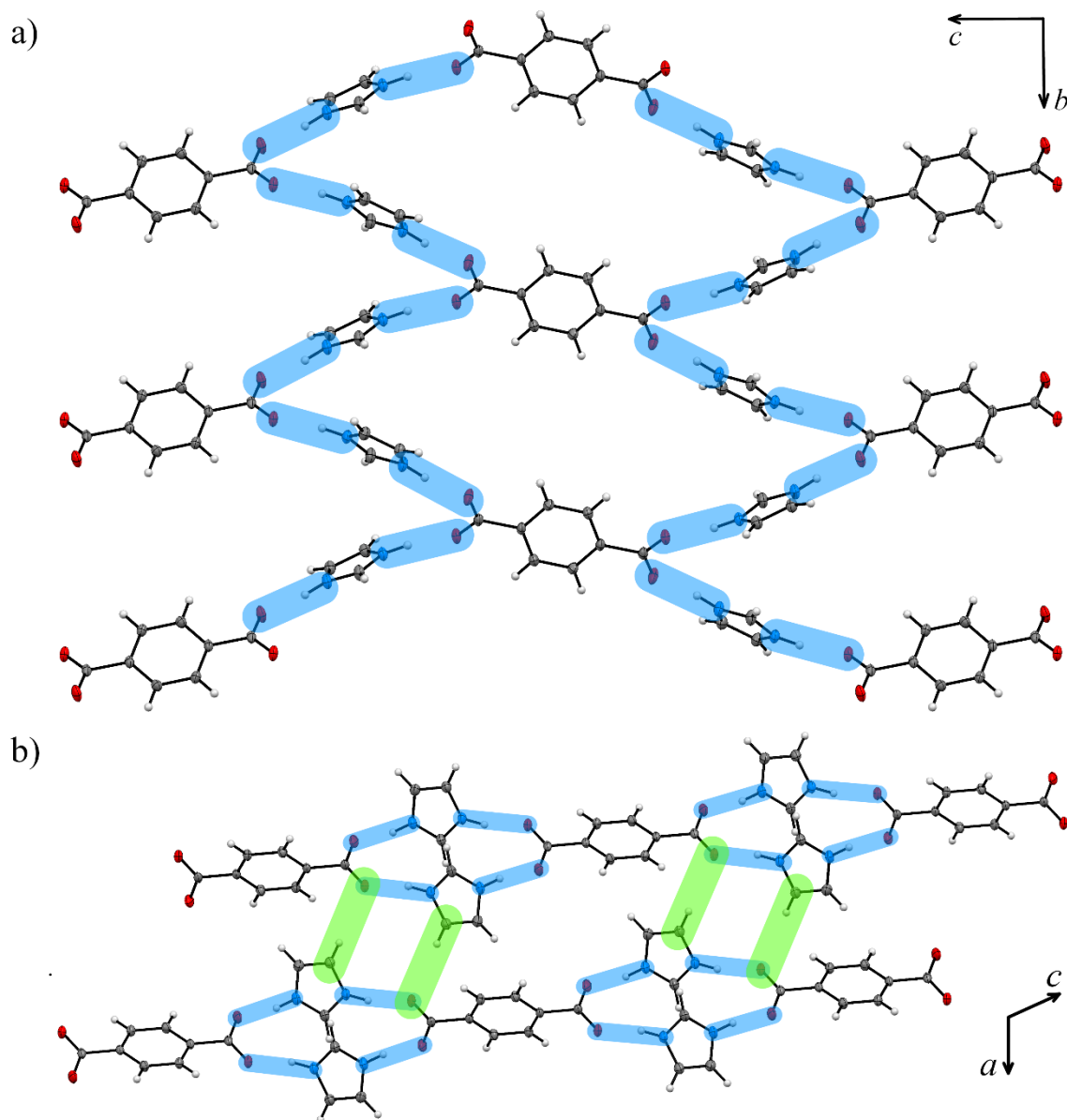
(130 K), [2038610](#) (180 K), [2038611](#) (240 K), CCDC [2038612](#) (300 K)) oraz opisaliśmy ich właściwości fizykochemiczne po raz pierwszy w pracach [234, 235]. Strukturę **TerImi**, w 298,(2) K, zamieszczono w bazie krystalograficznej po raz pierwszy w 2007 roku i opisano w formie raportu strukturalnego [236].

Cząsteczki, w strukturze krystalicznej, połączone są klasycznymi wiązaniami wodorowymi N1b–H1b...O5a oraz N2b–H2b...O6aⁱ (oznaczone na rysunkach 49), tworzą dwuwymiarową warstwę równoległą do płaszczyzny (-301). W obrębie warstw, które tworzy sieć wiązań wodorowych N1b–H1b...O5a oraz N2b–H2b...O6aⁱ, wyróżniono motywy łańcuchowe: $C_2^2(13)\vec{a}\vec{b}$, $C_4^4(26)\vec{a}\vec{a}\vec{b}\vec{b}$ i $C_2^2(8)\vec{a}\vec{b}$ oraz motyw pierścieniowy $R_8^8(42)\vec{a}\vec{b}\vec{a}\vec{b}\vec{a}\vec{b}\vec{a}\vec{b}$. Aniony i kationy, połączone wiązaniami wodorowymi N–H...O, układają się w helisę wzdłuż kierunku [010] (rysunek 50a) o szerokości równej około 2,5 długości parametru *c*. W sieci krystalicznej **TerImi** pozycje jonów opisuje oś śrubowa 2₁ (rysunek 50a). Tworzą one motyw łańcuchowy wiązań wodorowych $C_2^2(8)\vec{a}\vec{b}$. Pozostałe dwa motywy łańcuchowe wiązań wodorowych N–H...O są utworzone poprzez translacyjnie połączone kationy i aniony. W obu przypadkach jony zaangażowane są w łańcuchy narastające wzdłuż kierunku [103] (motyw $C_2^2(13)$) oraz [1-13] ($C_4^4(26)$).



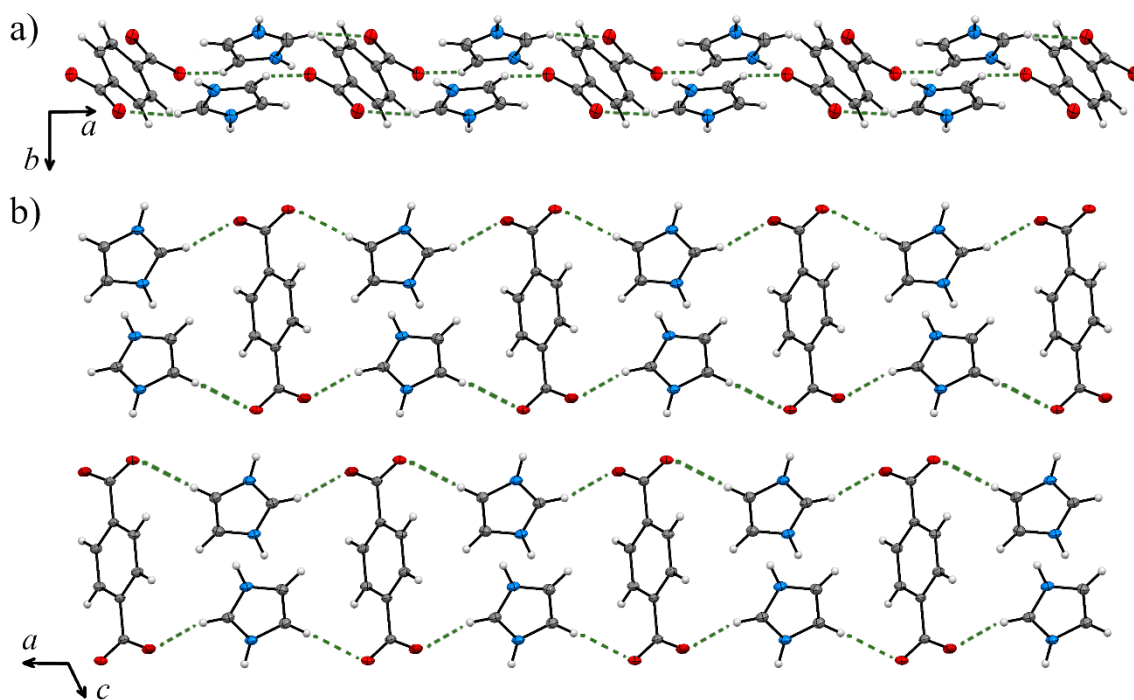
Rys. 49. Struktura krystaliczna **TerImi** z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b...O5a (1), N2b–H2b...O6a (2), C1b–H1b...O5a (3), C2b–H2b...O6a (4) oraz C1b–H1b...N2b (5).

Jony, należące do sąsiednich helis, połączone są wiązaniami wodorowymi C1b–H1b \cdots O5aⁱⁱ oraz C2b–H2b \cdots O6aⁱⁱⁱ (rysunek 50b i 51). Aniony i kationy, połączone wiązaniami wodorowymi C–H \cdots O, tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny *ac* (rysunek 51b).

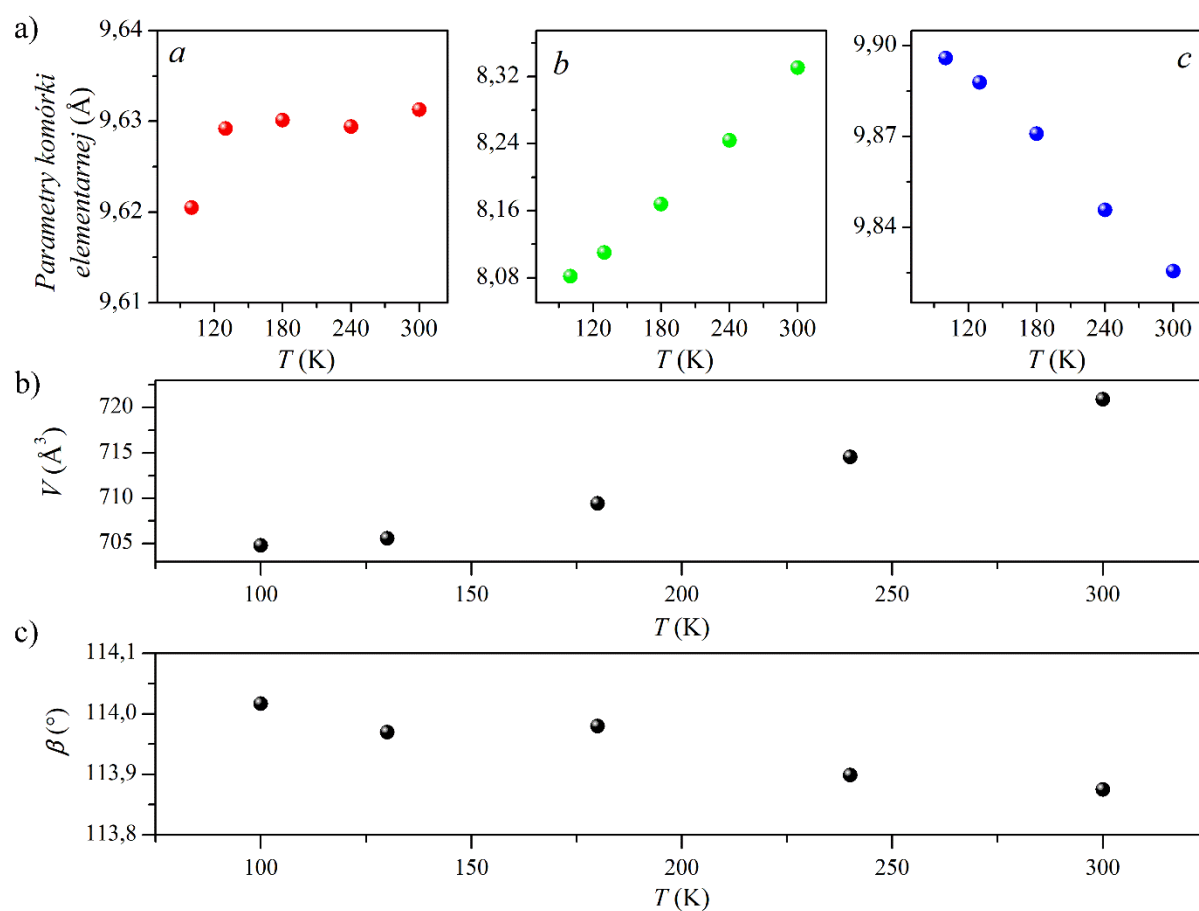


Rys. 50. Struktura krystaliczna **TerImi** w temperaturze 130,0(1) K.

Przeprowadzono analizę ewolucji temperaturowej parametrów komórki elementarnej **TerImi** (rysunek 52). Zaobserwowano zmianę parametrów komórki elementarnej wraz ze zmianą temperatury. Wartość parametru *b* zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury, podczas gdy wartość parametru *c* zmniejsza się. Wartość parametru *a*, w zakresie temperatur od 150 do 300 K, zachowuje stałą wartość. Wartość objętości komórki elementarnej zwiększa się z 702,80(8) do 720,91(13) Å³ wraz ze zwiększeniem temperatury od 100 do 300 K.

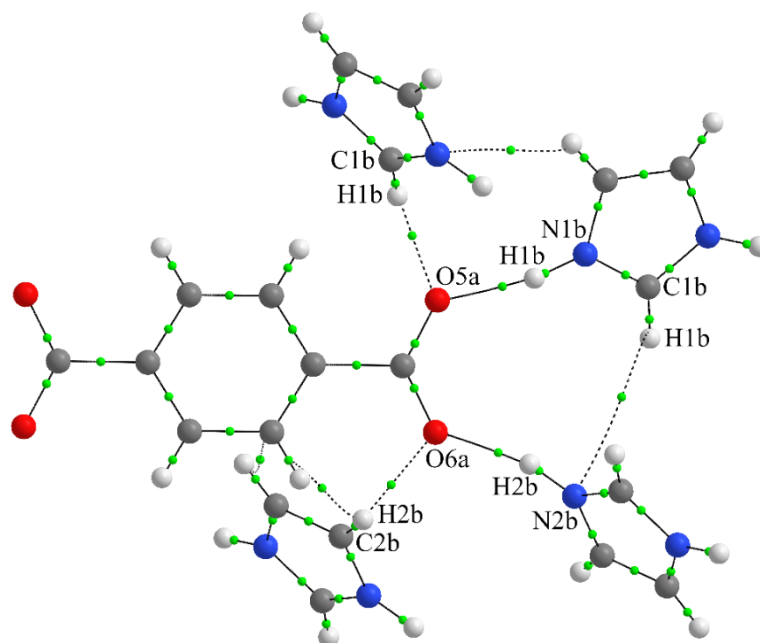


Rys. 51. Warstwa, w strukturze krystalicznej **TerImi**, utworzona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi C–H···O prostopadła do płaszczyzny *ab* (a) i równoległa do płaszczyzny *ac* (b).

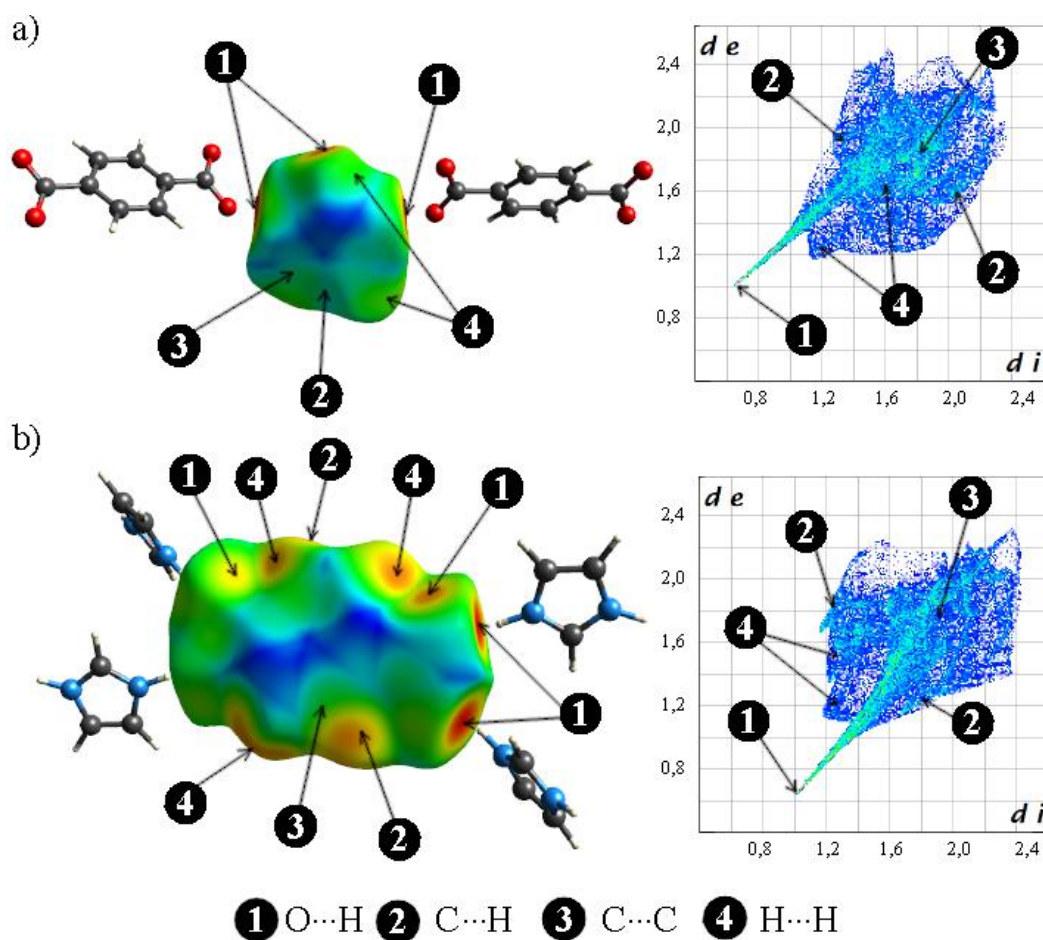


Rys. 52. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej *a*, *b* i *c* (a), objętości komórki elementarnej *V* (b) oraz kąta β (c) dla **TerImi**.

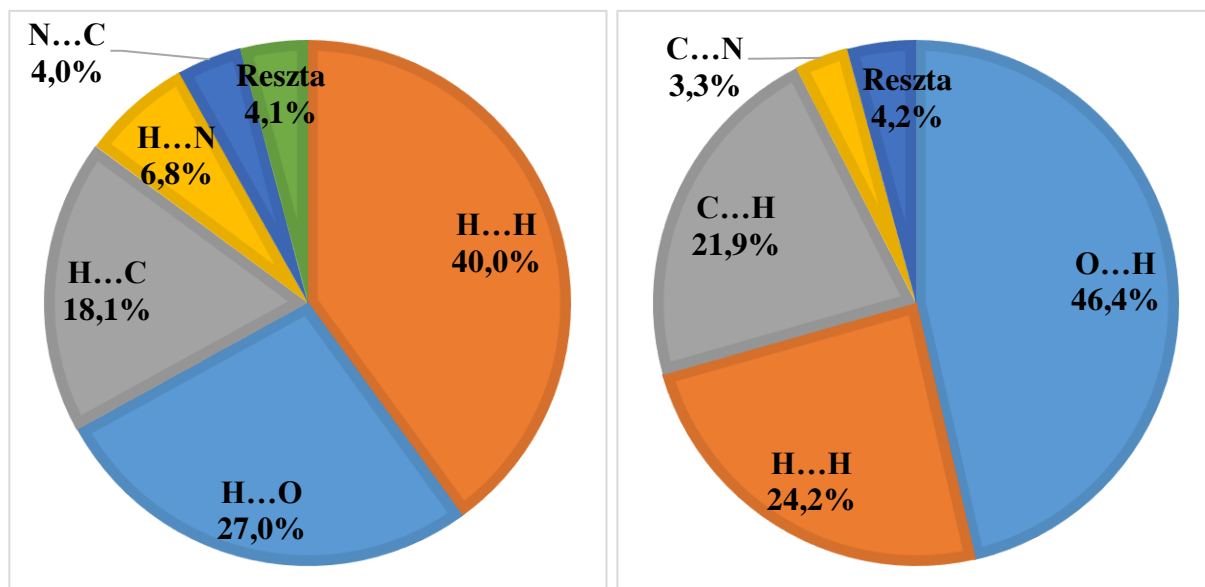
Zidentyfikowano występowanie następujących, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych: dwóch konwencjonalnych $N1b-H1b\cdots O5a$ oraz $N2b-H2b\cdots O6a^i$ i trzech niekonwencjonalnych $C1b-H1b\cdots O5a^{ii}$, $C2b-H2b\cdots O6a^{iii}$ oraz $C1b-H1b\cdots N1b$ (rysunek 49). Wyznaczono parametry geometryczne wiązań wodorowych: odległość donor–wodór d_{D-H} , wodór–akceptor d_{H-A} , donor–akceptor d_{D-A} , oraz kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$. Odczytane wartości zestawiono w tabelach 12 i 16 (Dodatek 1). W celu wyznaczenia energii wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (rysunek 49) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Obliczenia pokazały, że punkty krytyczne wiązania (BCP) występują dla mostków wodorowych: $N1b-H1b\cdots O5a$, $N2b-H2b\cdots O6a^i$, $C1b-H1b\cdots O5a^{ii}$, $C2b-H2b\cdots O6a^{iii}$ oraz $C1b-H1b\cdots N1b$ (rysunek 53, tabele 15 i 17, Dodatek 1). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe $N1b-H1b\cdots O5a$ i $N2b-H2b\cdots O6a^i$ są średniej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}<0$, odpowiednio $E_{HB}=-14,08\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $-13,05\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) (tabela 15). Niekonwencjonalne wiązania wodorowe $C1b-H1b\cdots O5a^{ii}$ oraz $C1b-H1b\cdots N1b$ są słabej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-3,21\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $-0,22\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Analiza powierzchni Hirshfelda pokazała, że najkrótszy kontakt, w strukturze **TerImi**, występuje pomiędzy atomami tlenu oraz wodoru (rysunek 54). Procentowy udział oddziaływań $H\cdots O$, do oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczone dla **Imi**⁻ stanowi 27,0%, a dla **Ter**²⁻ 46,4% (rysunek 55). Dominujący wkład do oddziaływań w **TerImi** mają oddziaływania pomiędzy atomami tlenu i wodoru. Wkład ten dotyczy oddziaływania, które jest związane z istnieniem wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$.



Rys. 53. Układ jonów w **TerImi**, dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).



Rys. 54. Powierzchnia Hirshfelda, wyznaczona dla **TerImi** dla kationu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla anionu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).



Rys. 55. Procentowy udział oddziaływań w **TerImi** pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).

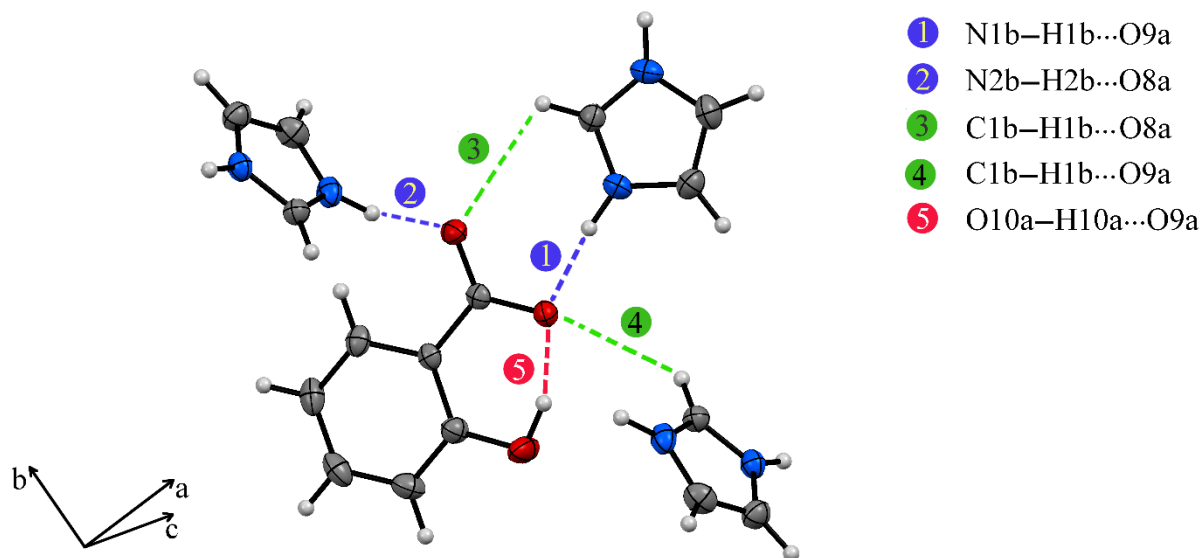
Procentowy udział oddziaływań $C\cdots H$, w stosunku do wszystkich oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczony dla kationu i anionu wynosi odpowiednio 18,1% oraz 21,9%. Wkład ten dotyczy oddziaływania ze sobą sąsiadujących jonów, które ułożone są nad sobą. Przeprowadzono dodatkowo analizę odległości pomiędzy atomami: wodoru ($d_{H\cdots H}$), węgla ($d_{C\cdots C}$) oraz azotu ($d_{N\cdots N}$). Najmniejsze odległości pomiędzy nimi wynoszą: $d_{H\cdots H} = 2,44 \text{ \AA}$, $d_{C\cdots C} = 3,35 \text{ \AA}$ oraz $d_{N\cdots N} = 3,64 \text{ \AA}$. Wartości te są większe, niż suma odpowiednich promieni van der Waalsa atomów wodoru ($1,20 \text{ \AA}$), węgla ($1,70 \text{ \AA}$) oraz azotu ($1,55 \text{ \AA}$). Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wkład do oddziaływań pomiędzy atomami wodoru a najbliższym otoczeniem wynosi 40,0% i 24,2% wyznaczony odpowiednio dla **Imi**⁺ oraz **Ter**²⁻. Analiza wkładu oddziaływań $C\cdots C$, do oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczonych dla **Ter**²⁻ wynosi 2,1%.

6.3. Salicylan imidazoliowy

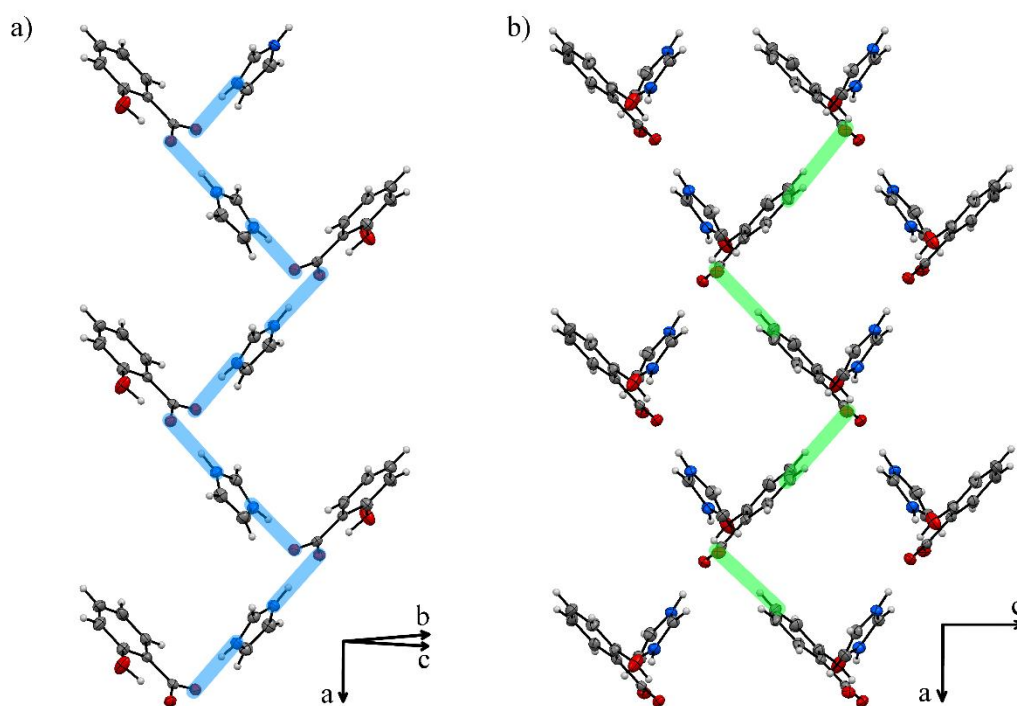
Strukturę krystaliczną **SalImi** ($C_7H_5O_3^-, C_3H_5N_2^+$) zarejestrowano w temperaturach: 100,0(1), 130,0(1), 180,0(1), 240,0(1) oraz 300,0(1) K. **SalImi** krystalizuje w układzie rombowy, w grupie przestrzennej *Pbca*. Parametry komórki elementarnej w 130,0(1) K są następujące: $a=11,0905(6) \text{ \AA}$, $b=10,9922(5) \text{ \AA}$, $c=16,1833(8) \text{ \AA}$, $V=1972,89(16) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $D_{\text{calc}}=1,388 \text{ g/cm}^3$, $\mu=0,105 \text{ mm}^{-1}$. Strukturę **SalImi** w 130,0(1) K zamieściliśmy w bazie krystalograficznej CCDC (numer w bazie: [1892004](#)) oraz opisaliśmy w literaturze naukowej po raz pierwszy [234]. Struktury krystaliczne zarejestrowane w temperaturach: 100, 180, 240 oraz 300 K nie zamieszczono w bazie krystalograficznej CCDC do dnia napisania rozprawy doktorskiej.

Cząsteczki, w strukturze krystalicznej, połączone są klasycznymi wiązaniami wodorowymi N1b–H1b \cdots O9a oraz N2b–H2b \cdots O8aⁱ (oznaczone na rysunkach 56 oraz 57a), które układają się w helisę wzdłuż kierunku [100] (rysunek 57a). W sieci krystalicznej **SalImi** pozycje jonów opisuje oś śrubową 2₁ (rysunek 57). Dodatkowo możemy wyróżnić ułożenie jodełkowe anionów i kationów w strukturze krystalicznej (rysunek 57). Tworzą one motyw łańcuchowy wiązań wodorowych $C_2^2(8)\tilde{a}\tilde{b}$. Jony, należące do sąsiednich helis, połączone są wiązaniami wodorowymi C1b–H1b \cdots O9a, C1b–H1b \cdots O8a, C3b–H3b \cdots $\pi(\text{Ph})$, $\pi(\text{Ph})\cdots\pi(\text{Im})$, $\pi(\text{Im})\cdots\pi(\text{Ph}^{\text{iv}})$ (iv: 1-x, 1-y, 1-z) (rysunki 57 i 56). Aniony i kationy, połączone wiązaniami wodorowymi C2b–H1b \cdots O10bⁱⁱ, tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny *ab*

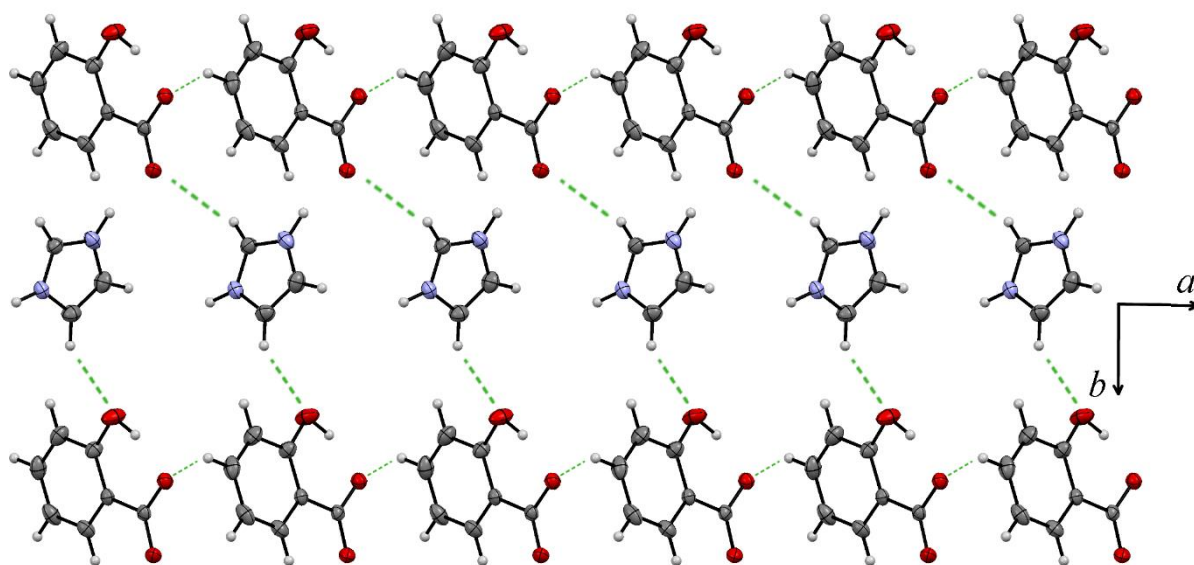
(rysunek 58). Odległość pierścienia fenylenowego (oznaczonego jako Ph) do **Imi**⁺ wynosi 3,4629(6) Å, a **Imi**⁺ i pierścienia Ph 3,5601(6) Å (rysunek 59).



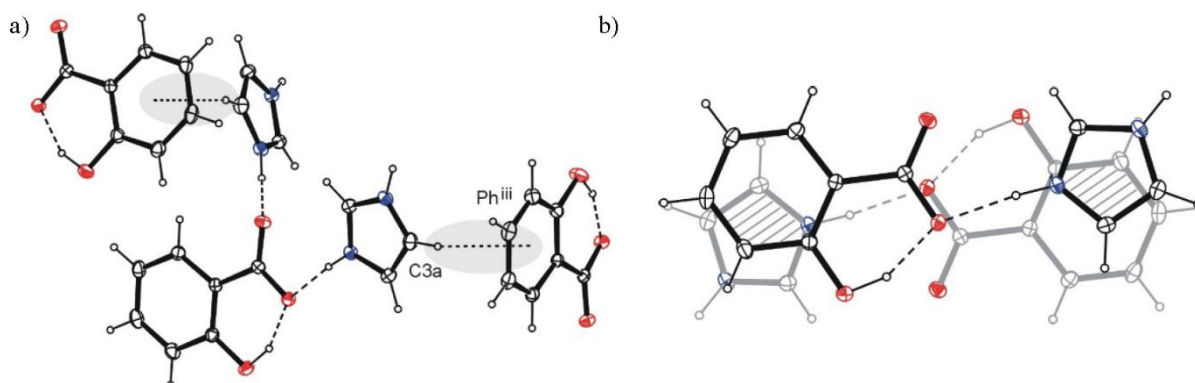
Rys. 56. Struktura krystaliczna **SalImi** z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b...O9a, N2b–H2b...O8a, C1b–H1b...O9a oraz O10a–H10a...O9a.



Rys. 57. Struktura helikalna w **SalImi** utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi N–H...O (zaznaczone niebieskimi kształtami) (a), dwie helisy połączone wiązaniami wodorowymi C–H...O (zaznaczone zielonymi kształtami) (b).

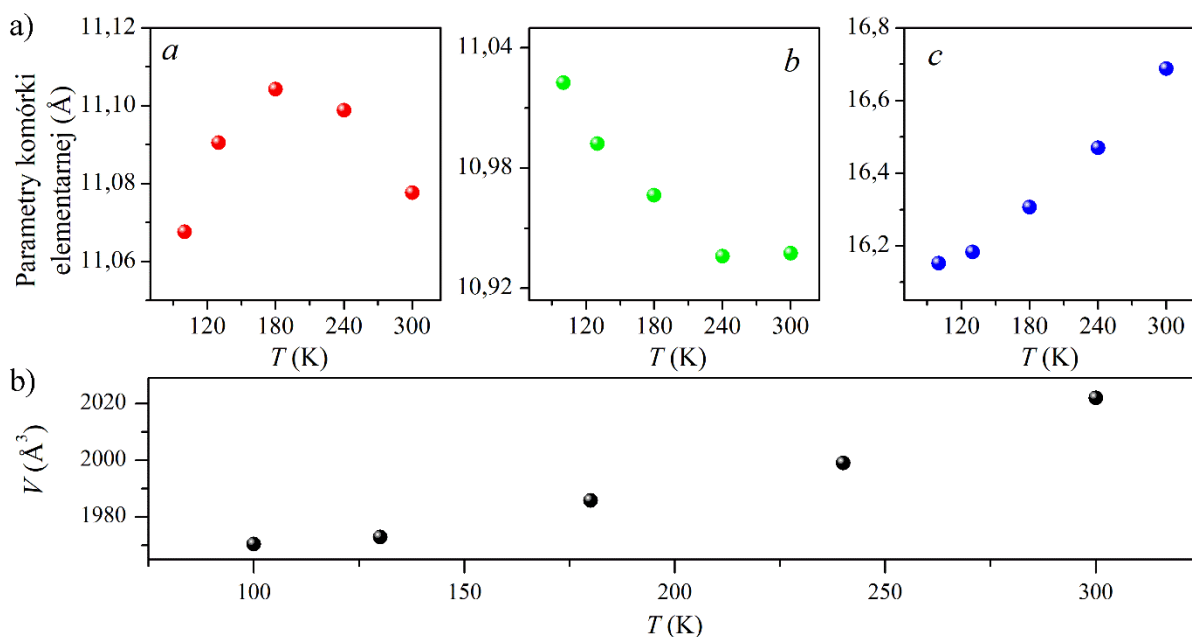


Rys. 58. Warstwa, w strukturze krystalicznej **SalImi**, utworzona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi C–H···O równoległa do płaszczyzny *ab*.



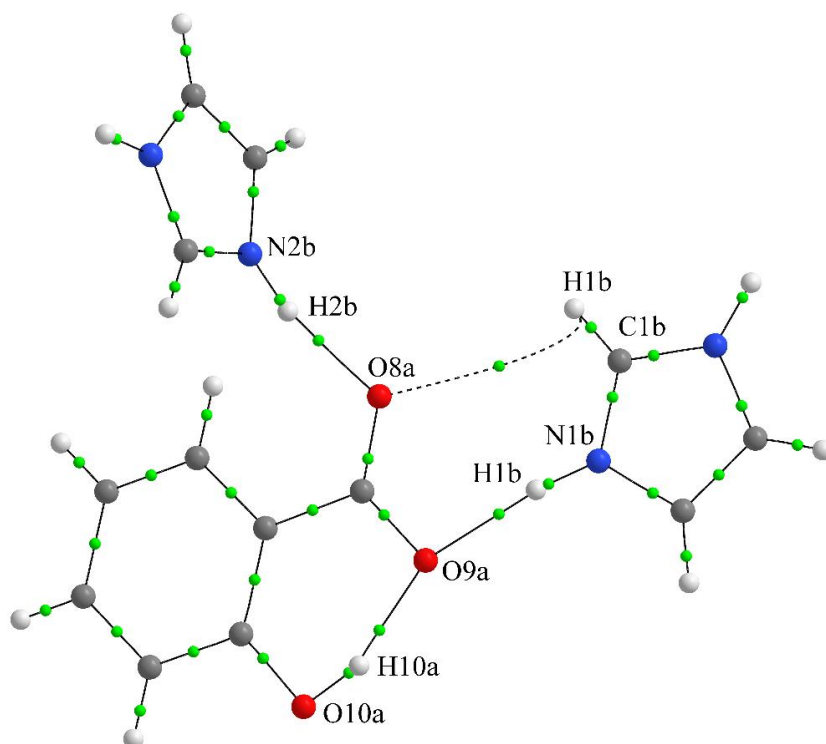
Rys. 59. Jony, w strukturze krystalicznej **SalImi**, z zaznaczonymi kontaktami C–H··· π (Ph) (a) oraz π (Ph)··· π (Im) (b).

Przeprowadzono analizę ewolucji temperaturowej parametrów komórki elementarnej **SalImi** (rysunek 60). Zaobserwowano zmianę parametrów komórki elementarnej wraz ze zmianą temperatury. Wartość parametru *b* zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury, podczas gdy wartość parametru *c* zwiększa się. Wartość parametru *a* zwiększa się w zakresie temperatur od 130 do 180 K, a następnie zmniejsza swoją wartość. Wartość objętości komórki elementarnej zwiększa się z 1970,45(15) do 2022,0(3)) Å³ wraz ze zwiększeniem temperatury od 100 do 300 K.

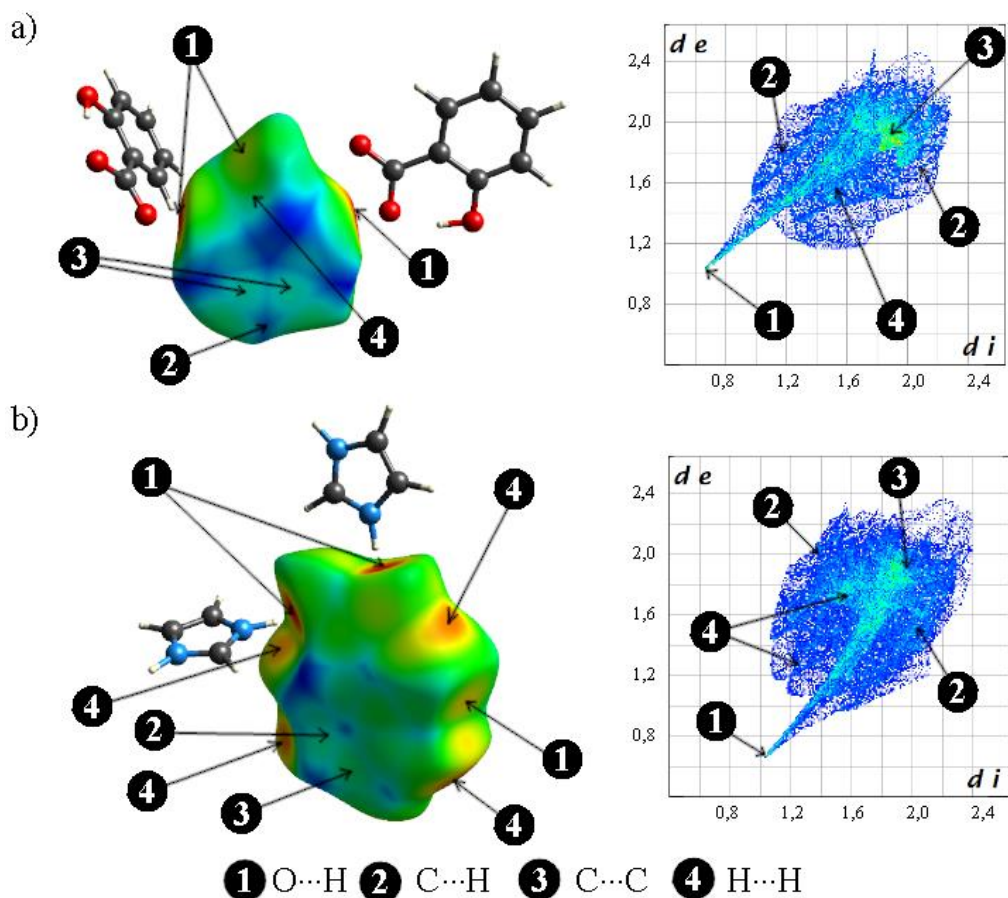


Rys. 60. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej *a*, *b* i *c* (a) oraz objętości komórki elementarnej *V* (b) dla **SalImi**.

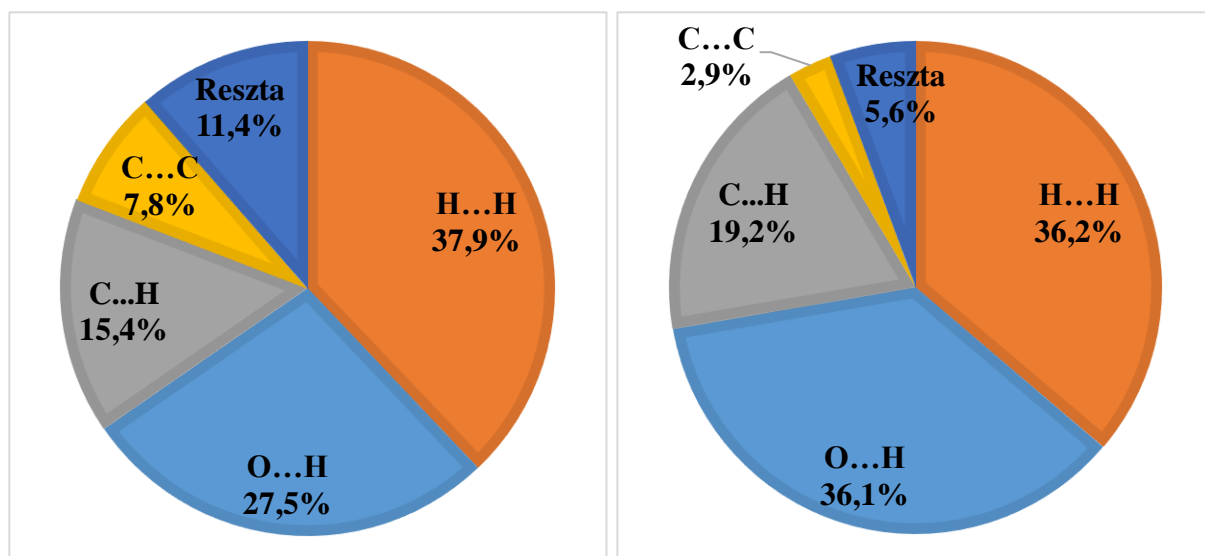
Analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w **SalImi** przeprowadzono na podstawie struktury krystalicznej. Zidentyfikowano występowanie następujących, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych: dwóch konwencjonalnych N1b–H1b···O9a oraz N2b–H2b···O8aⁱ i trzech niekonwencjonalnych C1b–H1b···O9a oraz C1b–H1b···O8a (rysunek 56). Wyznaczono parametry geometryczne wiązań wodorowych: odległość donor–wodór d_{D-H} , wodór–akceptor d_{H-A} , donor–akceptor d_{D-A} , oraz kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$. Odczytane wartości zestawiono w tabeli 12 (Dodatek 1). W celu wyznaczenia energii wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (rysunek 56) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM (tabele 15 i 19, Dodatek 1). Obliczenia pokazały, że punkty krytyczne wiązania (BCP) występują dla mostków wodorowych: N1b–H1b···O9a, N2b–H2b···O8aⁱ oraz C1b–H1b···O9a (rysunek 61). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N1b–H1b···O9a oraz N2b–H2b···O8aⁱ są średniej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}<0$, odpowiednio $E_{HB}=-11,23$ kcal·mol⁻¹ oraz $-10,99$ kcal·mol⁻¹). Niekonwencjonalne wiązanie wodorowe C1b–H1b···O9a jest słabej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-1,05$ kcal·mol⁻¹). Analiza powierzchni Hirshfelda pokazała, że najkrótszy kontakt, w strukturze **SalImi**, występuje pomiędzy atomami tlenu oraz wodoru (rysunek 62). Procentowy udział oddziaływań $H\cdots O$, do oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczone dla **Imi**⁻ stanowi 27,5%, a dla **Sal**⁻ 36,1% (rysunek 63). Dominujący wkład do oddziaływań w **SalImi** mają oddziaływania pomiędzy atomami tlenu i wodoru. Wkład ten dotyczy oddziaływania, które jest związane z istnieniem wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$.



Rys. 61. Układ jonów w **SalImi**, dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAIM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).



Rys. 62. Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla **SalImi** dla kationu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla anionu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).



Rys. 63. Procentowy udział oddziaływań w **SalImi** pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).

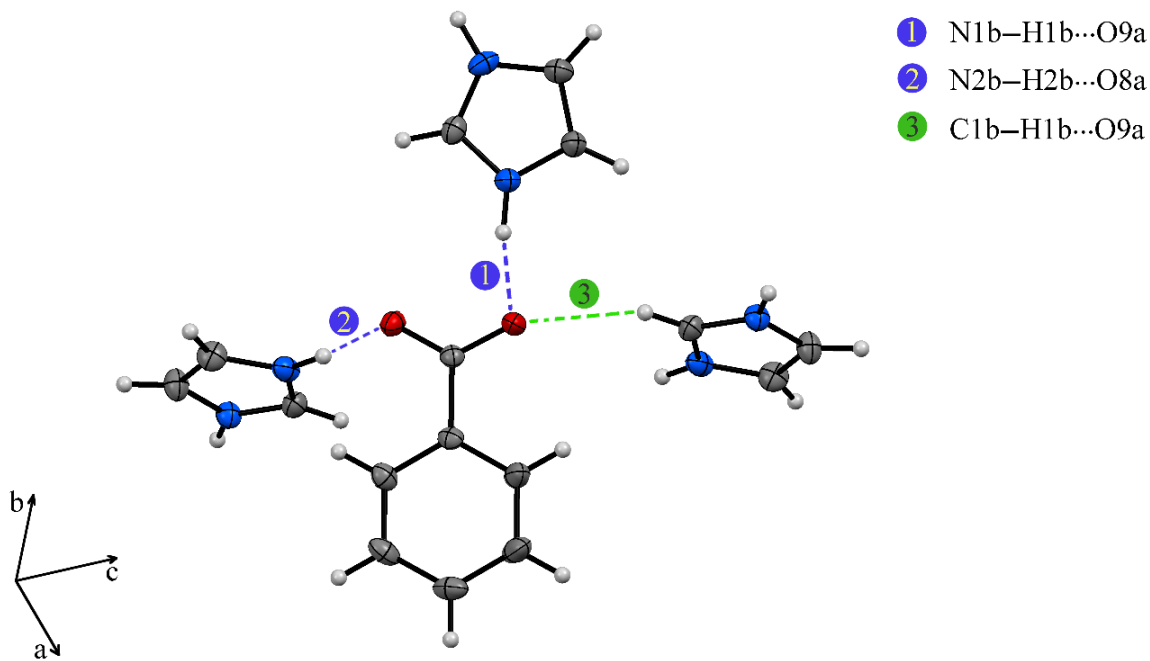
Procentowy udział oddziaływań C...H, w stosunku do wszystkich oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczony dla kationu i anionu wynosi odpowiednio 15,4% oraz 19,2% (rysunek 63). Wkład ten dotyczy oddziaływania ze sobą sąsiadujących jonów, które ułożone są nad sobą. Przeprowadzono dodatkowo analizę odległości pomiędzy atomami: wodoru ($d_{H...H}$), węgla ($d_{C...C}$) oraz azotu ($d_{N...N}$). Najmniejsze odległości pomiędzy nimi wynoszą: $d_{H...H} = 2,40 \text{ \AA}$, $d_{C...C} = 3,49 \text{ \AA}$ oraz $d_{N...N} = 4,37 \text{ \AA}$. Wartości te są większe niż suma odpowiednich promieni van der Waalsa atomów wodoru (1,20 \AA), węgla (1,70 \AA) oraz azotu (1,55 \AA). Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wkład do oddziaływań, pomiędzy atomami wodoru a najbliższym otoczeniem, wynosi 37,9% i 36,2% wyznaczony odpowiednio dla **Imi**⁺ oraz **Sal**⁻. Analiza wkładu oddziaływań C...C, do oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczonych dla **Sal**⁻ wynosi 2,9%.

6.4. Benzoesan imidazoliowy

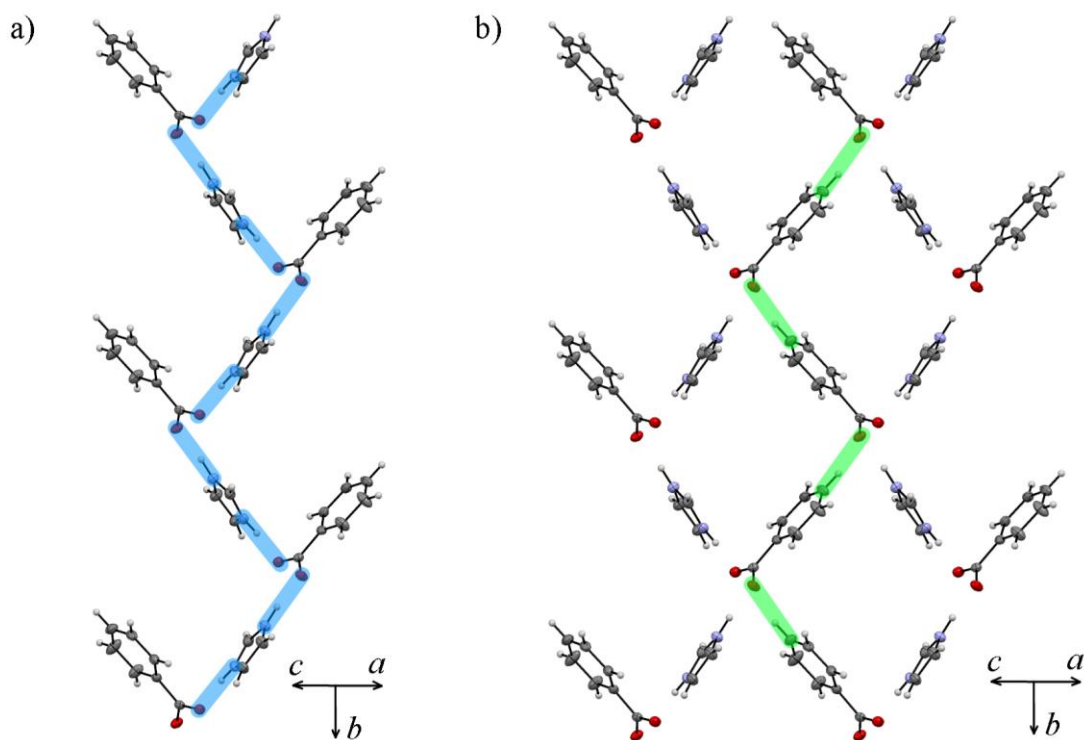
Strukturę krystaliczną **BenImi** ($C_7H_5O_2^-$, $C_3H_5N_2^+$) zarejestrowano w temperaturach: 100,0(1), 130,0(1), 180,0(1), 240,0(1) oraz 300,0(1) K. **BenImi** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Parametry komórki elementarnej w 130,0(1) K są następujące: $a=8,7106(6) \text{ \AA}$, $b=12,3618(6) \text{ \AA}$, $c=9,2744(7) \text{ \AA}$, $\beta=111,594(8)^\circ$, $V=928,56(12) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_{\text{calc}}=1,361 \text{ g/cm}^3$, $\mu=0,097 \text{ mm}^{-1}$. Strukturę **BenImi** w 130,0(1) K zamieściliśmy w bazie krystalograficznej CCDC (numer w bazie: [1892005](#)) oraz opisaliśmy w literaturze naukowej

po raz pierwszy [234]. Struktury krystaliczne, zarejestrowane w temperaturach: 100, 180, 240 oraz 300 K, nie zostały umieszczone w bazie krystalograficznej CCDC do dnia napisania rozprawy doktorskiej.

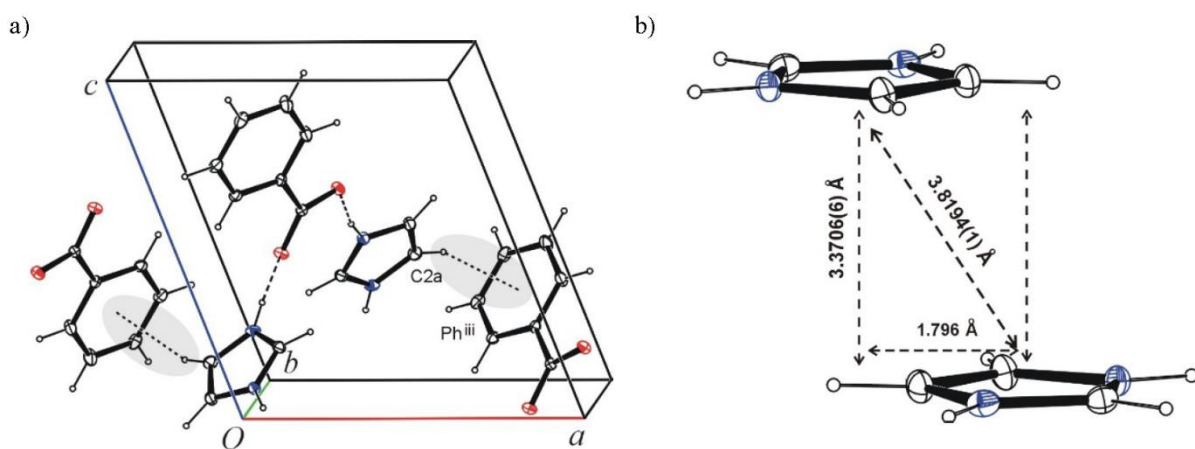
Cząsteczki, w strukturze krystalicznej, połączone są klasycznymi wiązaniami wodorowymi N1b–H1b...O9a oraz N2b–H2b...O8aⁱ (oznaczone na rysunku 64), które układają się w helisę wzdłuż kierunku [010] (rysunek 65a). W sieci krystalicznej **BenImi** pozycje jonów opisuje oś śrubowa 2₁ (rysunek 65). Dodatkowo możemy wyróżnić ułożenie jodełkowe anionów i kationów w strukturze krystalicznej (rysunek 65). Tworzą one motyw łańcuchowy wiązań wodorowych C₂²(8) $\vec{a}\vec{b}$. Pomiedzy kolejnymi helisami jony połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi C1b–H1b...O9a, C2b–H2b... π (Phⁱⁱⁱ) oraz π (Ph) $\cdots\pi$ (Ph^{iv}) (rysunki 65b i 66). Aniony i kationy, połączone wiązaniami wodorowymi C1a–H1a...O9b, tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny (-101) (rysunek 67).



Rys. 64. Struktura krystaliczna **BenImi** z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b...O9a, N2b–H2b...O8aⁱ oraz C1b–H1b...O9a.

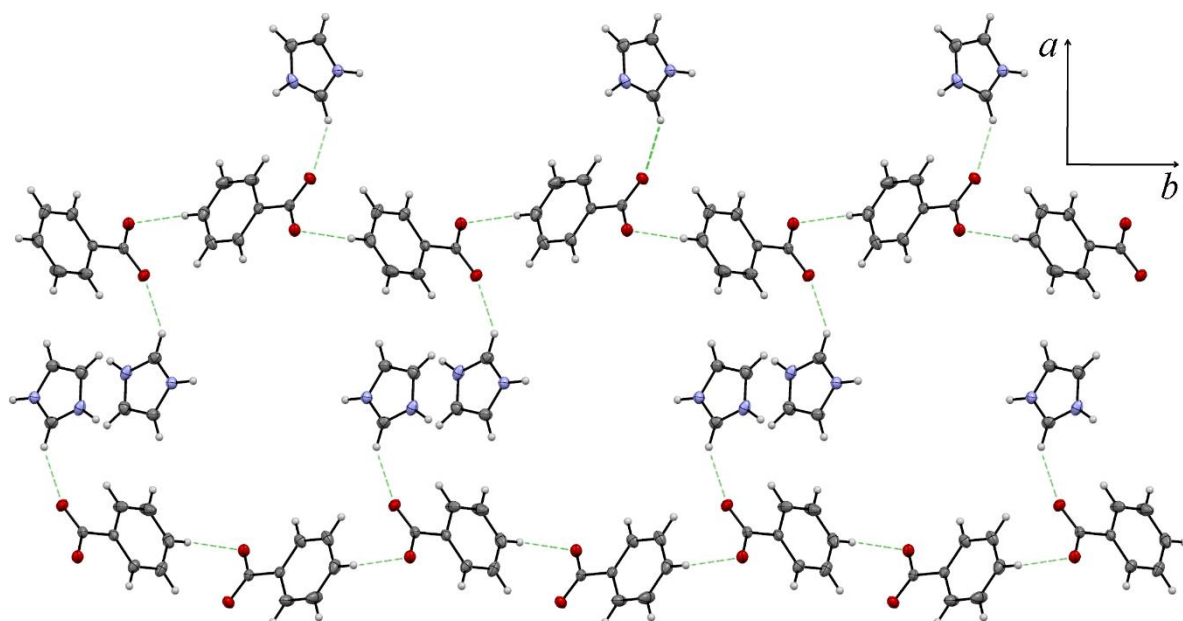


Rys. 65. Struktura helikalna w **BenImi** utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowych N-H...O (zaznaczone niebieskimi kształtami) (a) oraz dwie helisy połączone wiązaniami wodorowymi C-H...O (zaznaczone zielonymi kształtami) (b).

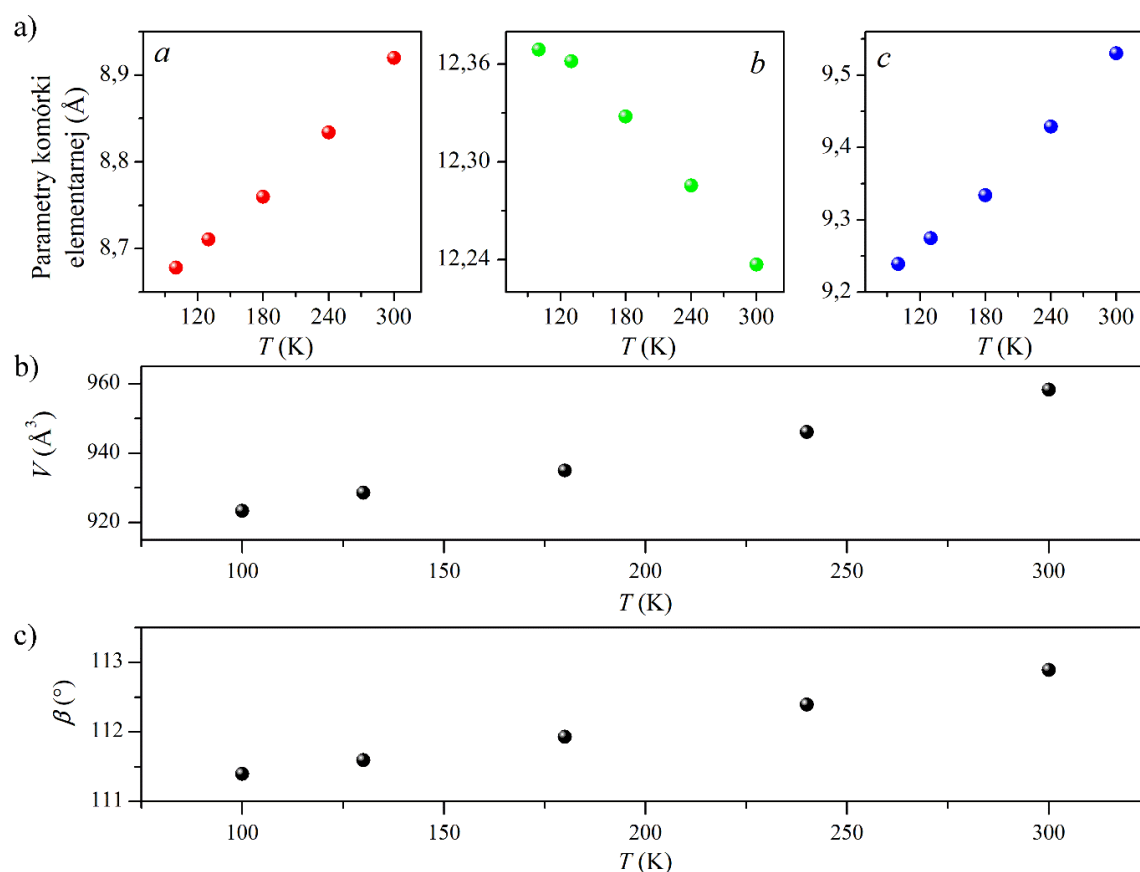


Rys. 66. Jony, w strukturze krystalicznej **BenImi**, z zaznaczonymi kontaktami C-H... π (Ph) (a) oraz π (Im)··· π (Im^{iv}) (b).

Przeprowadzono analizę temperaturową parametrów komórki elementarnej **BenImi** (rysunek 68). Zaobserwowano zmianę parametrów komórki elementarnej wraz ze zmianą temperatury. Wartość parametru b zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury, podczas gdy wartość parametru a i c zwiększa się. Wartość objętości komórki elementarnej zwiększa się z 923,38(10) do 958,27(15) Å³ wraz ze zwiększeniem temperatury od 100 do 300 K.



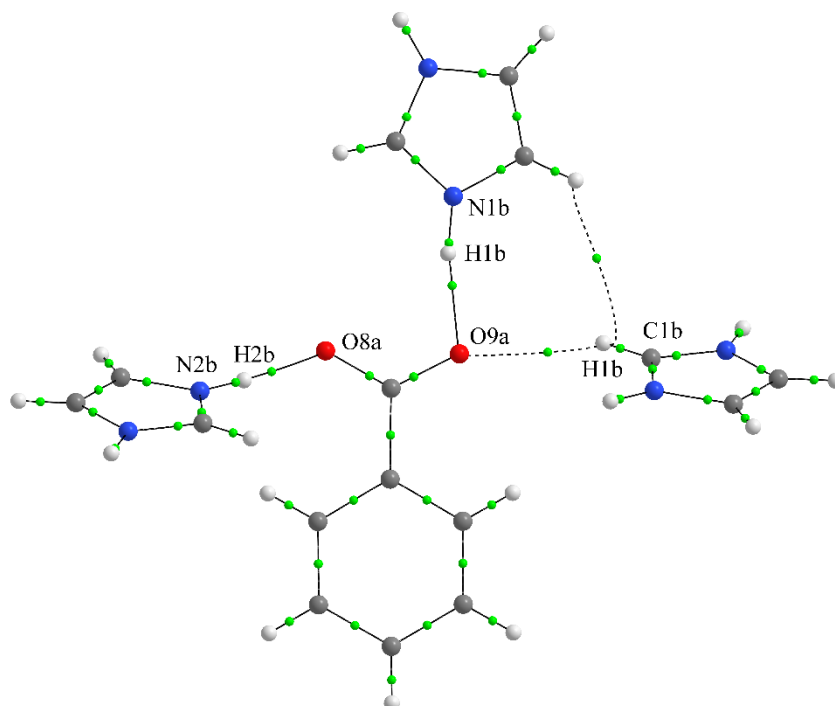
Rys. 67. Warstwa, w strukturze krystalicznej **BenImi**, utworzona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi C–H...O, równoległa do płaszczyzny *ab*.



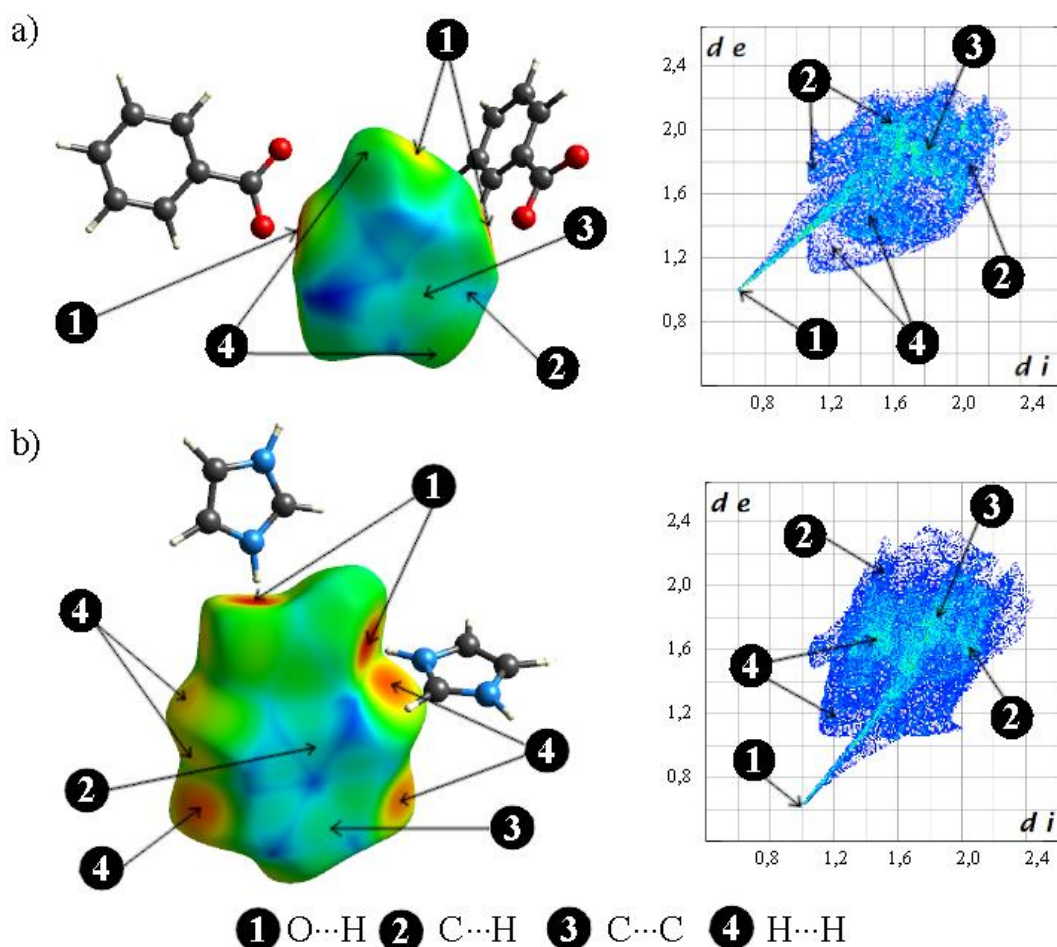
Rys. 68. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej *a*, *b* i *c* (a), objętości komórki elementarnej *V* (b) oraz kąta β (c) dla **BenImi**.

Analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w **BenImi** przeprowadzono na podstawie struktury krystalicznej. Zidentyfikowano występowanie następujących,

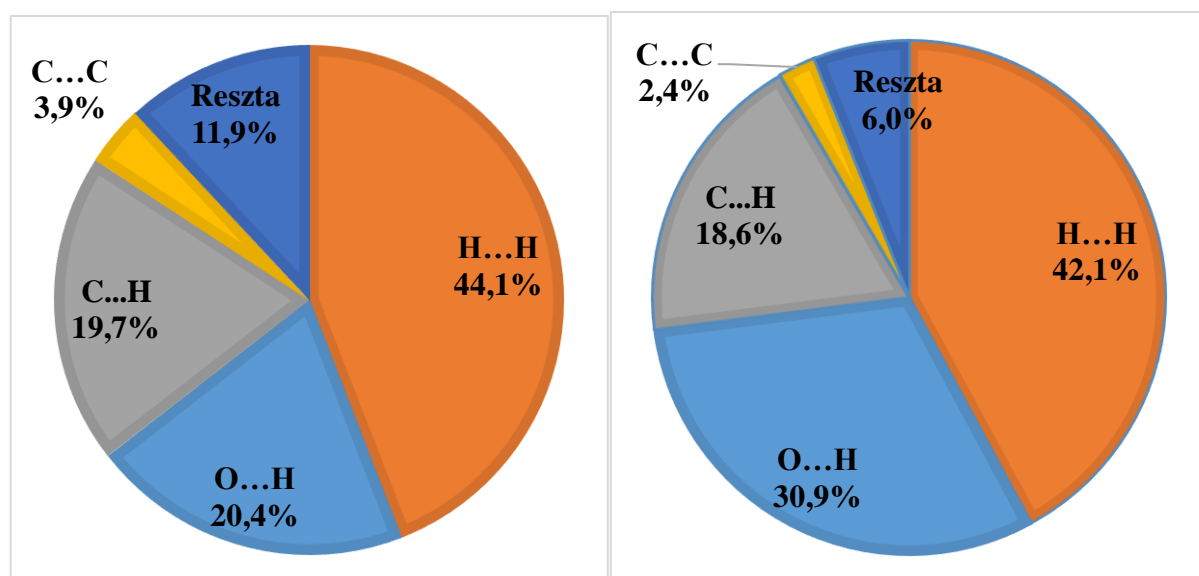
międzycząsteczkowych wiązań wodorowych: dwóch konwencjonalnych N1b–H1b···O9a oraz N2b–H2b···O8aⁱ i jednego niekonwencjonalnego C1b–H1b···O9a (rysunek 64). Wyznaczono parametry geometryczne wiązań wodorowych: odległość donor–wodór d_{D-H} , wodór–akceptor d_{H-A} , donor–akceptor d_{D-A} , oraz kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$. Odczytane wartości zestawiono w tabelach 12 i 20 (Dodatek 1). W celu wyznaczenia energii wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (rysunek 64) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAIM (tabele 15 i 21, Dodatek 1). Obliczenia pokazały, że punkty krytyczne wiązania (BCP) występują dla mostków wodorowych: N1b–H1b···O9a oraz N2b–H2b···O8aⁱ oraz C1b–H1b···O9a (rysunek 69). Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N1b–H1b···O9a oraz N2b–H2b···O8aⁱ są średniej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-16,02$ kcal·mol⁻¹ oraz -12,65 kcal·mol⁻¹). Niekonwencjonalne wiązanie wodorowe C1b–H1b···O9a jest słabej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-1,85$ kcal·mol⁻¹). Analiza powierzchni Hirshfelda pokazała, że najbliższy kontakt w strukturze **BenImi** występuje pomiędzy atomami tlenu oraz wodoru (rysunek 70). Procentowy udział oddziaływań H···O, do oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczone dla **Imi**⁺ stanowi 20,4%, a dla **Ben**⁻ 30,9% (rysunek 71). Dominujący wkład do oddziaływań w **BenImi** mają oddziaływania pomiędzy atomami tlenu i wodoru. Wkład ten dotyczy oddziaływania, które jest związane z istnieniem wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$.



Rys. 69. Układ jonów w **BenImi**, dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAIM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).



Rys. 70. Powierzchnia Hirshfelda **BenImi** wyznaczona dla kationu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla anionu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).



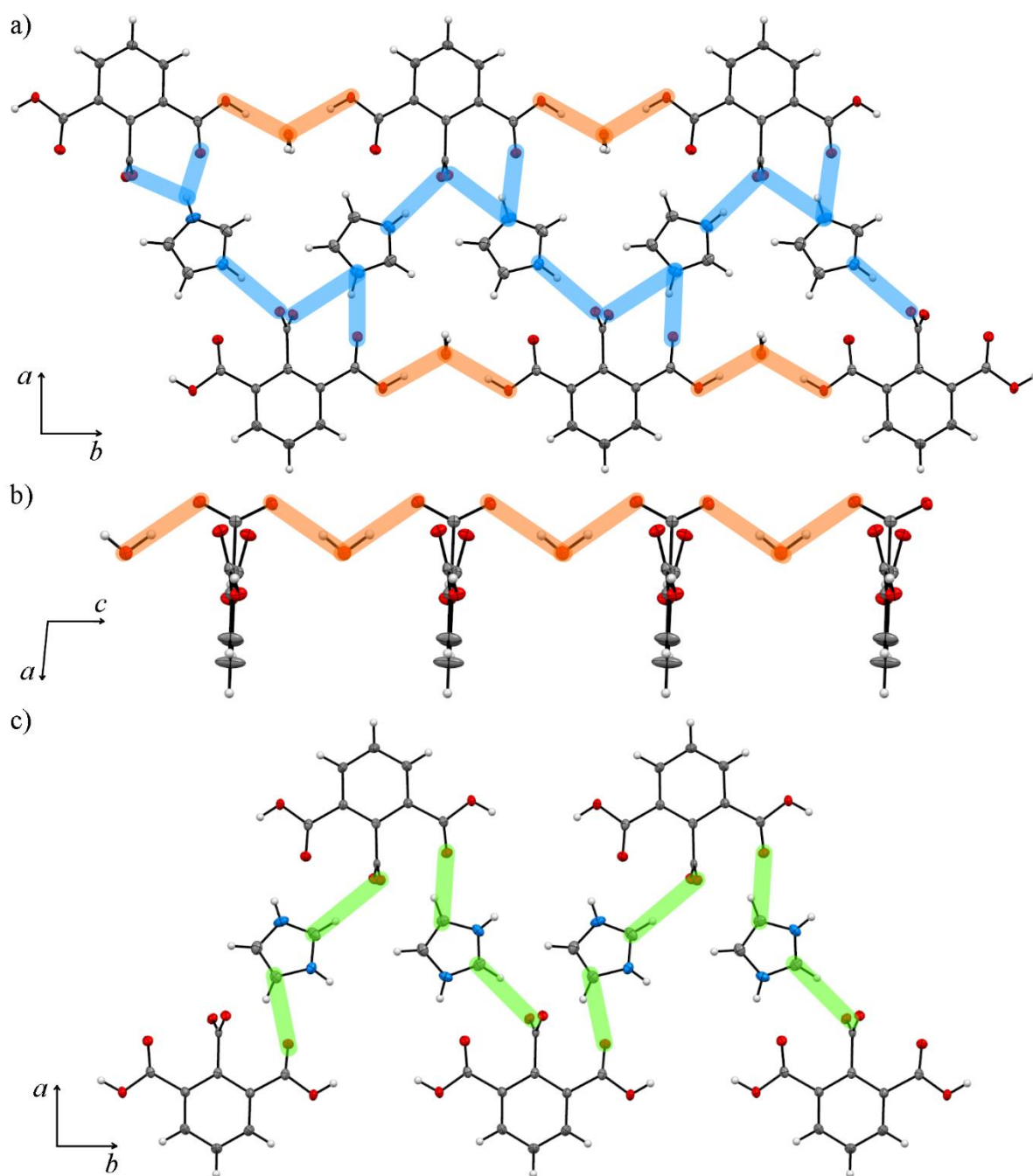
Rys. 71. Procentowy udział oddziaływań w **BenImi** pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).

Procentowy udział oddziaływań C \cdots H, w stosunku do wszystkich oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczony dla kationu i anionu wynosi odpowiednio 19,7% oraz 18,6%. Wkład ten dotyczy oddziaływania ze sobą sąsiadujących jonów, które ułożone są nad sobą. Przeprowadzono dodatkowo analizę odległości pomiędzy atomami wodoru ($d_{H\cdots H}$), węgla ($d_{C\cdots C}$) oraz azotu ($d_{N\cdots N}$). Najmniejsze odległości pomiędzy nimi wynoszą: $d_{H\cdots H} = 2,36 \text{ \AA}$, $d_{C\cdots C} = 3,49 \text{ \AA}$ oraz $d_{N\cdots N} = 4,92 \text{ \AA}$. Wartości te są większe, niż suma dwóch promieni van der Waalsa atomów wodoru (1,20 \AA), węgla (1,70 \AA) oraz azotu (1,55 \AA). Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wkład do oddziaływań atomów wodoru do oddziaływań z najbliższym otoczeniem wynosi 44,1% i 42,1% wyznaczony odpowiednio dla **Imi**⁺ oraz **Ben**⁻. Analiza wkładu oddziaływań C \cdots C do oddziaływań z najbliższym otoczeniem, liczonych dla **Ben**⁻, wynosi 2,4%.

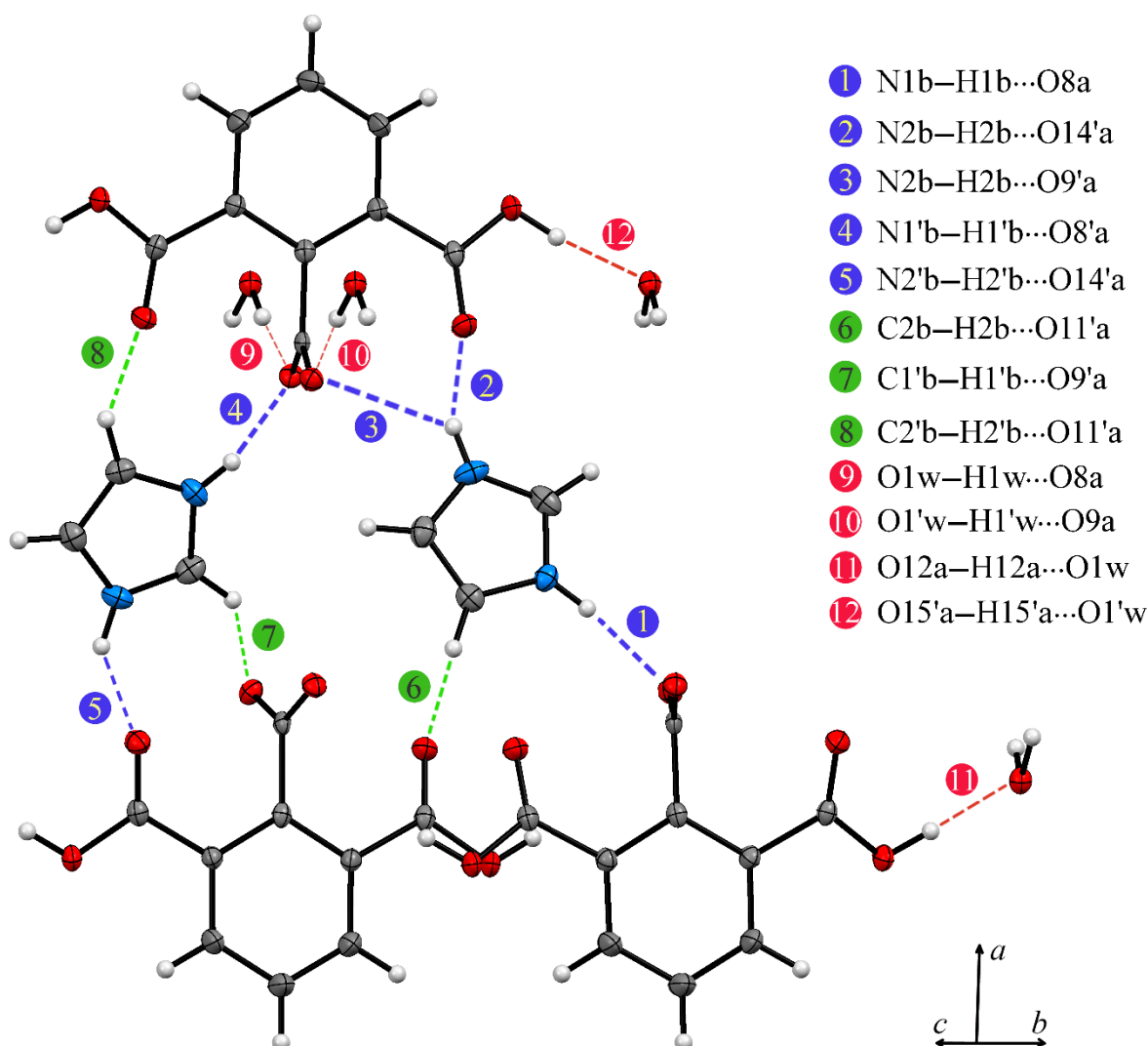
6.5. Hemimelitan imidazoliowy

Strukturę krystaliczną **ImiHem**·H₂O (C₃H₅N₂⁺, C₉H₅O₆⁻, H₂O) zarejestrowano w temperaturze 130,0(10) K. **ImiHem**·H₂O krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *P2/c*. Parametry komórki elementarnej są następujące: $a=31,1428(6) \text{ \AA}$, $b=11,7919(2) \text{ \AA}$, $c=6,69570(10) \text{ \AA}$, $\beta=95,577(2)^\circ$, $V=2447,24(7) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $Mr=296,24$, $D_{\text{calc}}=1,608 \text{ g/cm}^3$. Strukturę **ImiHem**·H₂O nie zamieszczono w bazie krystalograficznej CCDC do dnia napisania rozprawy doktorskiej oraz nie opisano jej w literaturze naukowej.

W sieci krystalicznej **ImiHem**·H₂O aniony i kationy tworzą strukturę warstwową (rysunek 72). Połączone są one klasycznymi wiązaniami wodorowymi N1b–H1b \cdots O8a, N2b–H2b \cdots O14'a, N2b–H2b \cdots O9'a, N1'b–H1'b \cdots O8'a, N2'b–H2'b \cdots O14'a (oznaczone na rysunku 73), które układają się w helisę wzdłuż kierunku [010] (rysunek 72a). Tworzą one motyw łańcuchowy $C_2^2(8)$. Grupy COO⁻ łączą się z cząsteczkami wody trzycentrowymi wiązaniami wodorowymi O1w–H1w \cdots O8a, O1'w–H1'w \cdots O9a (narastającymi wzdłuż kierunku [001]) (rysunek 72b). Tworzą one motyw łańcuchowy $C_2^2(5)$. Cząsteczki wody uczestniczą w nich jako akceptor protonu. Aniony połączone są ze sobą za pośrednictwem cząsteczek wody wiązaniami O12a–H12a \cdots O1w oraz O15'a–H15'a \cdots O1'w (równoległymi do płaszczyzny *ab* (rysunek 72a) i *ac* (rysunek 72b)). Tworzą one motyw łańcuchowy $C_2^2(9)$. Cząsteczki wody pełnią w nich rolę donora protonu. Struktura warstwowa jest dodatkowo stabilizowana niekonwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi C2b–H2b \cdots O11'a, C1'b–H1'b \cdots O9'a, C2'b–H2'b \cdots O9'a (rysunek 72c).



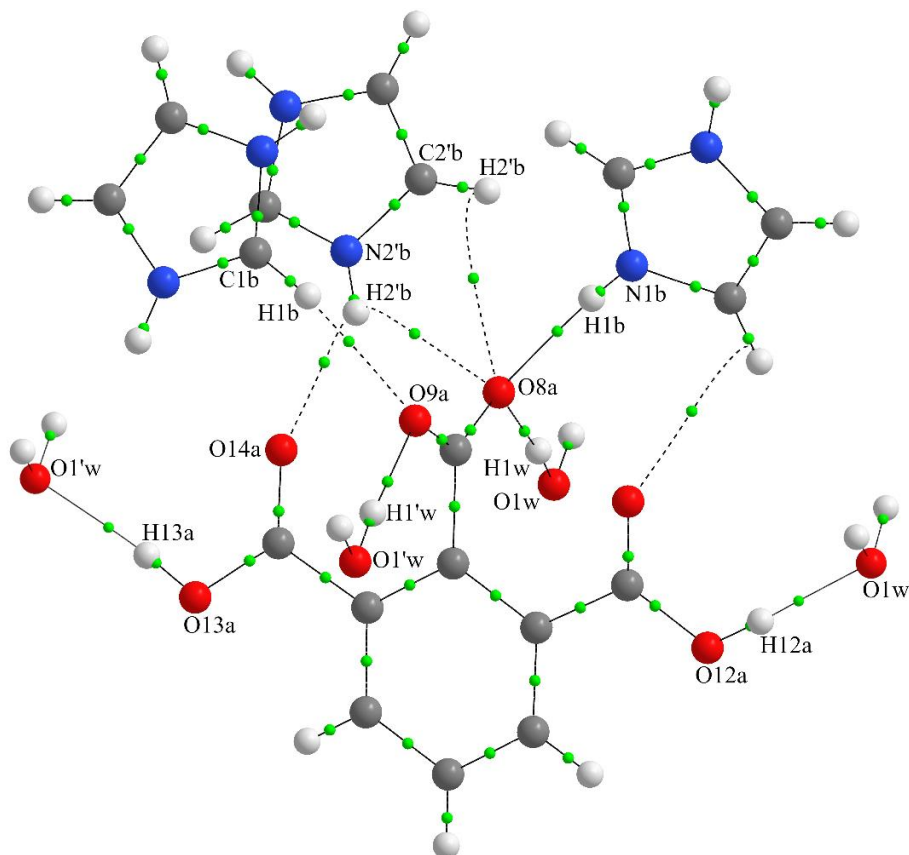
Rys. 72. Struktura planarna w **ImiHem·H₂O** utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowych N⁺-H...O⁻ tworzące helisę (zaznaczone niebieskimi kształtami) oraz łańcuch wiązań wodorowych O-H...O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (a), struktura helikalna utworzona przez cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi O-H...O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (b) oraz struktura planarna utworzona przez wiązania wodorowe C-H...O (zaznaczone zielonymi kształtami) (c).



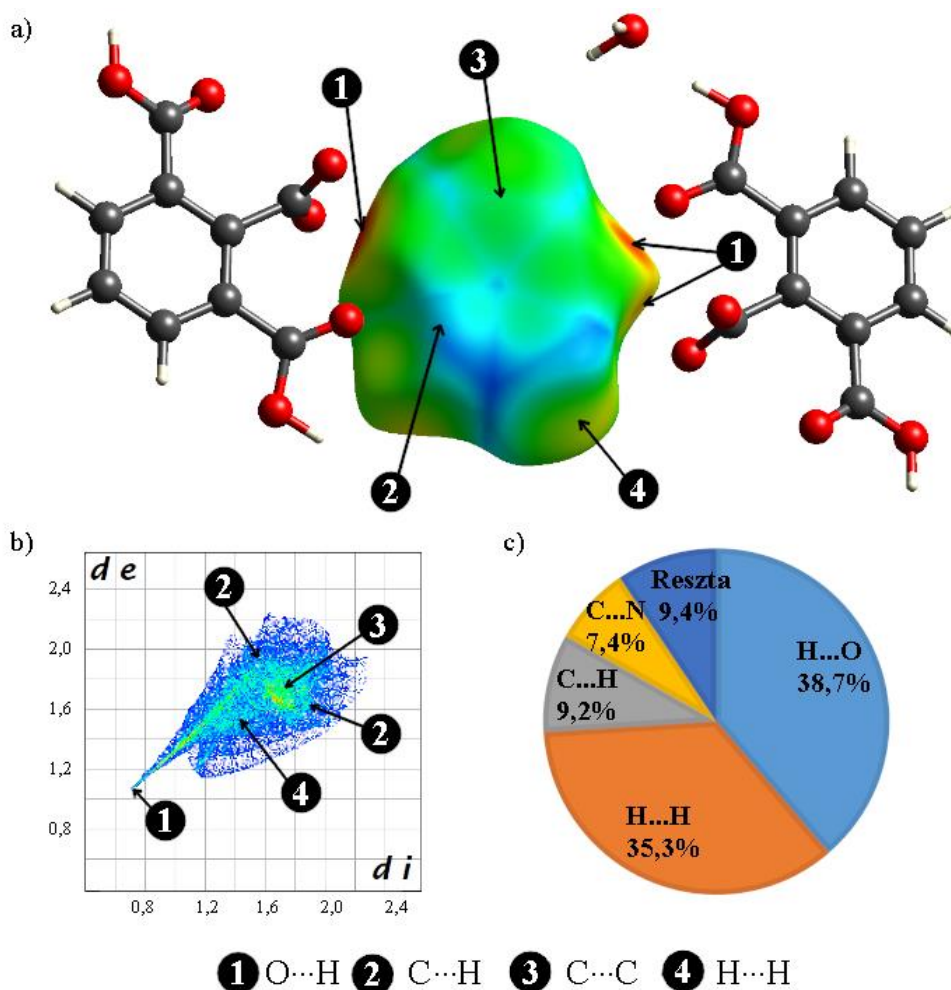
Rys. 73. Struktura krystaliczna **ImiHem·H₂O** z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O14'a, N2b–H2b···O9'a, N1'b–H1'b···O8'a, N2'b–H2'b···O14'a, C2b–H2b···O11'a, C1'b–H1'b···O9'a, C2'b–H2'b···O11'a, O1w–H1w···O8a, O1'w–H1'w···O9a, O12a–H12a···O1w oraz O15'a–H15'a···O1'w.

Analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w **ImiHem·H₂O** przeprowadzono na podstawie struktury krystalicznej. Zidentyfikowano występowanie następujących, międzycząsteczkowych wiązań wodorowych: dziewięć konwencjonalnych: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O14'a, N2b–H2b···O9'a, N1'b–H1'b···O8'a, N2'b–H2'b···O14'a, O1w–H1w···O8a, O1'w–H1'w···O9a, O12a–H12a···O1w oraz O15'a–H15'a···O1'w oraz trzech niekonwencjonalnych C2b–H2b···O11'a, C1'b–H1'b···O9'a oraz C2'b–H2'b···O8'a (rysunek 73). Wyznaczono parametry geometryczne wiązań wodorowych: odległość donor–wodór d_{D-H} , wodór–akceptor d_{H-A} , donor–akceptor d_{D-A} , oraz kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$. Odczytane wartości zestawiono w tabeli 13 (Dodatek 1). W celu wyznaczenia energii wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (rysunek 74) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM (tabela 15). Obliczenia pokazały, że

punkty krytyczne wiązania występują dla mostków wodorowych: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O14'a, N2b–H2b···O9'a, N1'b–H1'b···O8'a, N2'b–H2'b···O14'a, O1w–H1w···O8a, O1'w–H1'w···O9a, O12a–H12a···O1w oraz O15'a–H15'a···O1'w, C2'b–H2'b···O8a oraz C1'b–H1'b···O9'a (rysunek 74). Konwencjonalne wiązania wodorowe N1b–H1b···O8a są średniej mocy ($\Delta\rho_{\text{BCP}} > 0$, $H_{\text{BCP}} > 0$, odpowiednio $E_{\text{HB}} = -7,14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) a N2b–H2b···O14'a, N2b–H2b···O9'a są słabej mocy ($\Delta\rho_{\text{BCP}} > 0$, $H_{\text{BCP}} > 0$, odpowiednio $E_{\text{HB}} = -3,29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $-1,71 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Wiązania wodorowe O1w–H1w···O8a, O1'w–H1'w···O9a, O12a–H12a···O1w oraz O15'a–H15'a···O1'w są średniej mocy ($\Delta\rho_{\text{BCP}} > 0$, $H_{\text{BCP}} > 0$, odpowiednio $E_{\text{HB}} = -4,85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-10,04 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-8,32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $-10,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Niekonwencjonalne wiązania wodorowe C2'b–H2'b···O8a oraz C1'b–H1'b···O9'a są słabej mocy ($\Delta\rho_{\text{BCP}} > 0$, $H_{\text{BCP}} > 0$, odpowiednio $E_{\text{HB}} = -2,26 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ oraz $-2,11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Analiza powierzchni Hirshfelda pokazała, że najkrótszy kontakt w strukturze **ImiHem**·**H₂O** występuje pomiędzy atomami tlenu oraz wodoru (rysunek 75). Procentowy udział oddziaływań H···O kationu do oddziaływań z najbliższym otoczeniem stanowi 38,7% (rysunek 75c). Stanowi on dominujący wkład do oddziaływań w **ImiHem**·**H₂O**, co jest związane z istnieniem wiązań wodorowych $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}^-$ oraz $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$.



Rys. 74. Układ cząsteczek i jonów w **ImiHem**·**H₂O**, dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAIM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).



Rys. 75. Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla **Imi⁺** (a), wykres „odcisku palca” (b), procentowy udział oddziaływań w **ImiHem·H₂O** pomiędzy kationem a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (c).

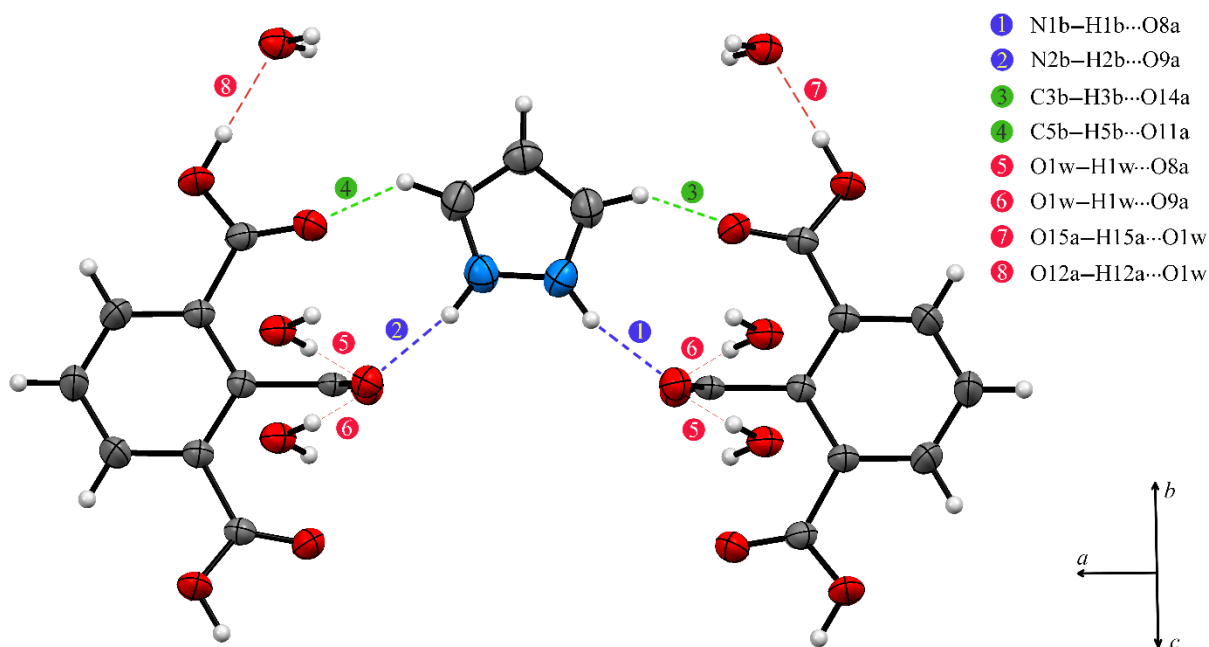
Procentowy udział oddziaływań C...H w stosunku do wszystkich oddziaływań z najbliższym otoczeniem liczony dla kationu wynosi 9,2%. Wkład ten dotyczy oddziaływania ze sobą sąsiadujących jonów, które ułożone są nad sobą. Przeprowadzono dodatkowo analizę odległości pomiędzy atomami wodoru ($d_{H...H}$), węgla ($d_{C...C}$) oraz azotu ($d_{N...N}$). Najmniejsze odległości pomiędzy nimi wynoszą: $d_{H...H} = 2,63 \text{ Å}$, $d_{C...C} = 3,36 \text{ Å}$ oraz $d_{N...N} = 3,28 \text{ Å}$. Wartości te są większe niż suma odpowiednich promieni van der Waalsa atomów wodoru (1,20 Å), węgla (1,70 Å) oraz azotu (1,55 Å). Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wkład do oddziaływań atomów wodoru z ich najbliższym otoczeniem wynosi 35,3%.

6.6. Hemimelitan pirazoliowy

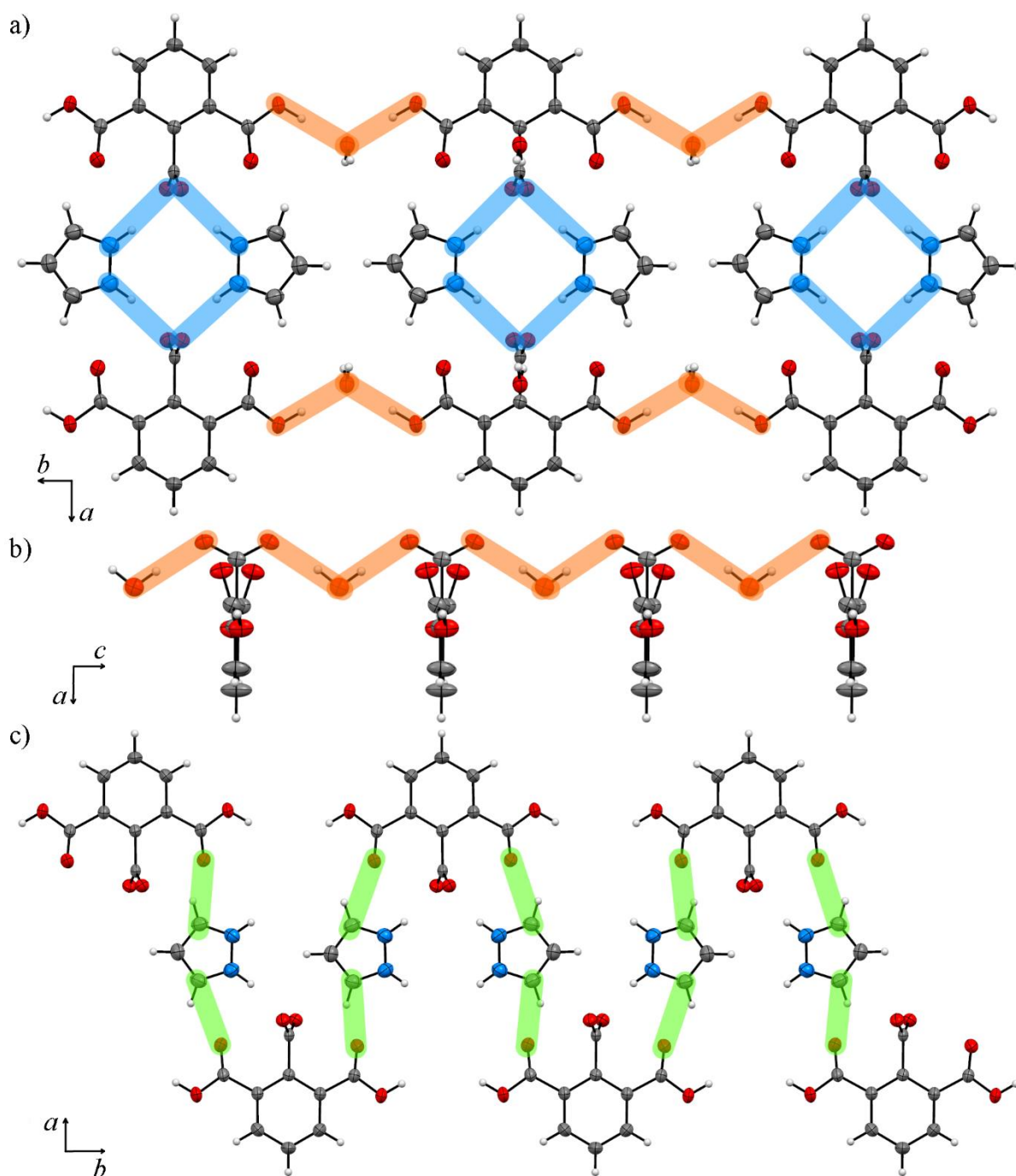
Strukturę krystaliczną **PyrHem·H₂O** ($C_3H_5N_2^+$, $C_9H_5O_6^-$, H_2O) zarejestrowano w temperaturze 293,(2) K. **PyrHem·H₂O** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $C2/c$.

Parametry komórki elementarnej są następujące: $a=31,2067(7)$ Å, $b=11,7802(3)$ Å, $c=6,8118(2)$ Å, $\beta=91,381(2)^\circ$, $V=2503,43(11)$ Å³, $Z=8$, $Mr=296,24$, $D_{\text{calc}}=1,572$ g/cm³, $\mu=1,138$ mm⁻¹. Strukturę **PyrHem**·**H₂O** zamieściliśmy w bazie krystalograficznej CCDC (numer w bazie: 2091027) oraz opisaliśmy w literaturze naukowej po raz pierwszy [237].

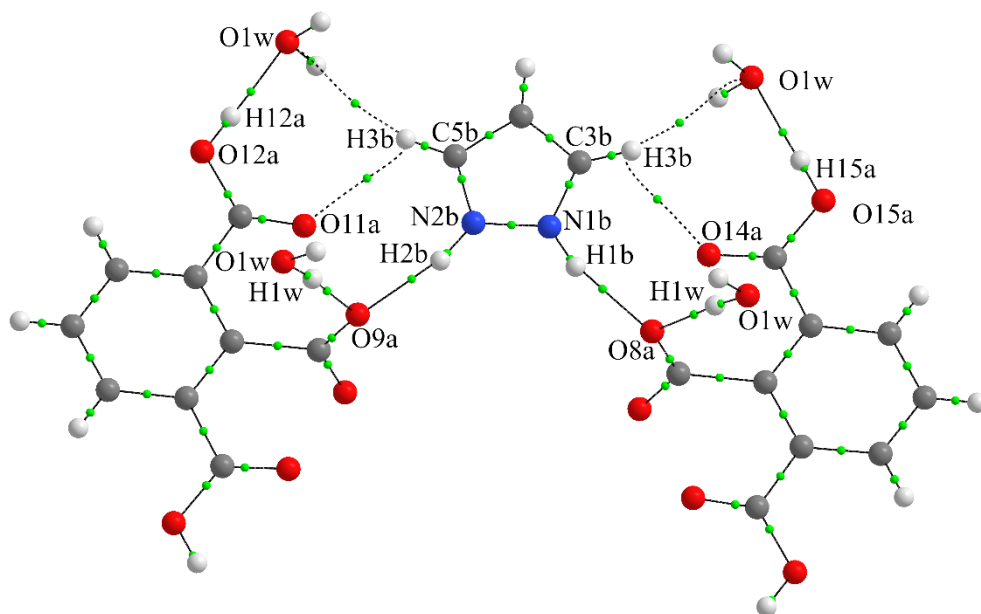
W sieci krystalicznej **PyrHem**·**H₂O** aniony i kationy tworzą strukturę warstwową (rysunki 76 oraz 77). Połączone są one klasycznymi wiązaniami wodorowymi N1b–H1b···O8a oraz N2b–H2b···O9aⁱ (oznaczone na rysunku 76 oraz 77a), które tworzą centro symetryczne tetramery (rysunek 77a). Tworzą one motyw łańcuchowy wiązań wodorowych $C_2^2(9)$ wzdłuż kierunku [010] oraz pierścieniowy $R_4^4(14)$. Współpłaszczyznowe tetramery połączone są z cząsteczkami wody trzycentrowymi wiązaniami wodorowymi O12a–H12a···O1wⁱⁱ oraz O15a–H15a···O1w wzdłuż kierunku [010]. Cząsteczki wody uczestniczą w nich jako akceptor protonu. Aniony połączone są ze sobą za pośrednictwem cząsteczek wody wiązaniami O1w–H1w···O8aⁱⁱⁱ oraz O1w–H1w···O9a^{iv} (równoległymi do płaszczyzny *ac*) (rysunek 77b). Tworzą one motyw łańcuchowy $C_2^2(5)$. Cząsteczki wody pełnią w nich rolę donora protonu. Struktura warstwowa jest dodatkowo stabilizowana niekonwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi C3b–H3b···O14aⁱ, C3b–H3b···O14a^v, C5b–H5b···O11a, C5b–H5b···O11a^{vi}, oraz oddziaływaniami $\pi(\text{Pyr}^{\text{viii}})\cdots\pi(\text{Pyr})\cdots\pi(\text{Pyr}^{\text{vii}})$ tworzącymi stosy jonów pirazoliowych (rysunek 77c).



Rys. 76. Struktura krystaliczna **PyrHem**·**H₂O** z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O9a, C3b–H3b···O14a, C5b–H5bO11a, O1a–H1w···O8a, O1w–H1w···O9a, O15a–H15a···O1w oraz O12a–H12a···O1w.



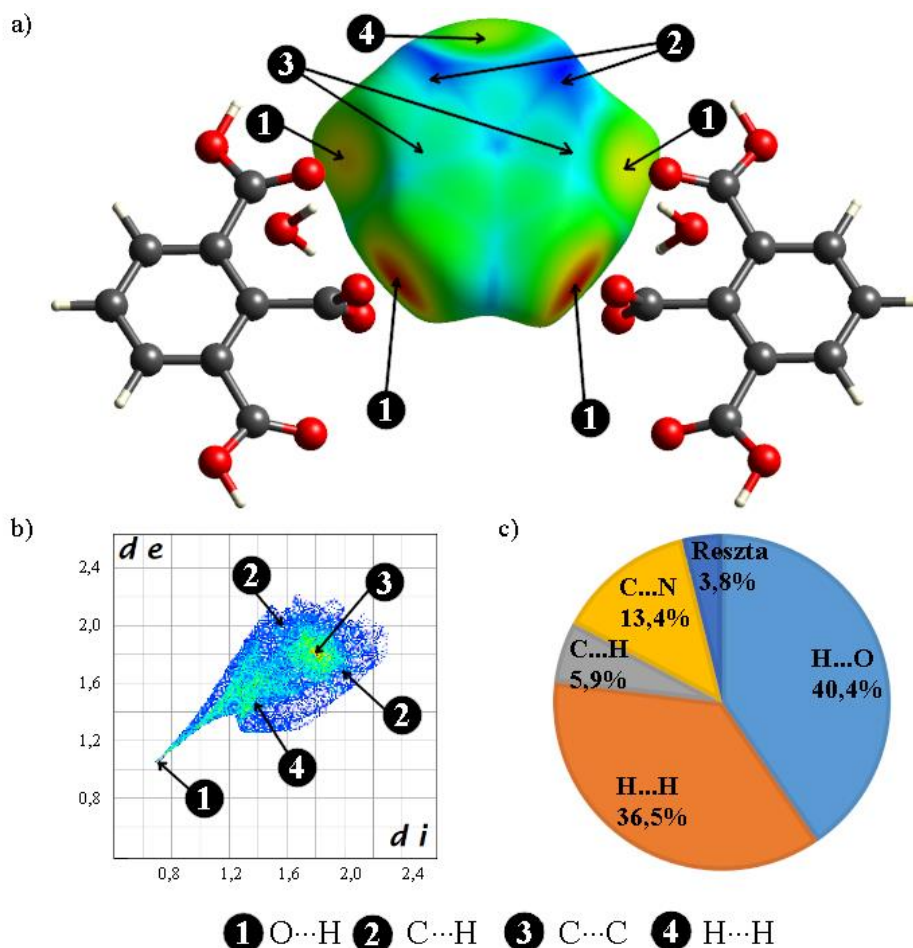
Rys. 77. Struktura planarna w **PyrHem·H₂O** utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi N⁺–H···O[–] (zaznaczone niebieskimi kształtami) oraz łańcuch wiązań wodorowych O–H···O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (a), struktura helikalna utworzona przez cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi O–H···O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (b) oraz struktura planarna utworzona przez wiązania wodorowe C–H···O (zaznaczone zielonymi kształtami) (c).



Rys. 78. Układ cząsteczek i jonów w **PyrHem·H₂O**, dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).

Analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w **PyrHem·H₂O** przeprowadzono na podstawie struktury krystalicznej. Zidentyfikowano występowanie następujących międzycząsteczkowych wiązań wodorowych: sześć konwencjonalnych N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O9aⁱ, O12a–H12a···O1wⁱⁱ, O15a–H15a···O1w, O1w–H1w···O8aⁱⁱⁱ oraz O1w–H1w···O9a^{iv} i cztery niekonwencjonalne C3b–H3b···O14aⁱ, C3b–H3b···O14a^v, C5b–H5b···O11a, C5b–H5b···O11a^{vi} (rysunki 76 i 78). Wyznaczono parametry geometryczne wiązań wodorowych: odległość donor–wodór d_{D-H} , wodór–akceptor d_{H-A} , donor–akceptor d_{D-A} , oraz kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$. Odczytane wartości zestawiono w tabeli 13 (Dodatek 1). W celu wyznaczenia energii wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (rysunek 78) przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM (tabela 15). Obliczenia pokazały, że punkty krytyczne wiązania (BCP) występują dla mostków wodorowych: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O9aⁱ, O12a–H12a···O1wⁱⁱ, O15a–H15a···O1w, O1w–H1w···O8aⁱⁱⁱ, O1w–H1w···O9a^{iv}, C3b–H3b···O14aⁱ, C3b–H3b···O14a^v, C5b–H5b···O11a oraz C5b–H5b···O11a^{vi} (rysunek 78). Konwencjonalne wiązania wodorowe N1b–H1b···O9a oraz N2b–H2b···O8aⁱ są średniej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-8,34$ kcal·mol⁻¹ oraz $-7,76$ kcal·mol⁻¹). Wiązania wodorowe O12a–H12a···O1wⁱⁱ, O15a–H15a···O1w, O1w–H1w···O8aⁱⁱⁱ, O1w–H1w···O9a^{iv} są średniej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-9,21$ kcal·mol⁻¹, $-9,49$ kcal·mol⁻¹, $-7,62$ kcal·mol⁻¹ oraz $-7,91$ kcal·mol⁻¹). Niekonwencjonalne wiązania wodorowe C3b–H3b···O14aⁱ oraz C5b–H5b···O11a są słabej mocy ($\Delta\rho_{BCP}>0$, $H_{BCP}>0$, odpowiednio $E_{HB}=-1,78$ kcal·mol⁻¹ oraz $-1,94$ kcal·mol⁻¹). Analiza

powierzchni Hirshfelda pokazała, że najkrótszy kontakt w strukturze **PyrHem**·**H₂O** występuje pomiędzy atomami tlenu oraz wodoru (rysunek 79). Procentowy udział oddziaływań H···O dla **Pyr⁺** stanowi 40,4% (rysunek 79c). Dominujący wkład do oddziaływań w **PyrHem**·**H₂O** mają oddziaływania pomiędzy atomami tlenu i wodoru. Wkład ten dotyczy oddziaływania, które jest związane z istnieniem wiązań wodorowych N⁺–H···O[–] oraz O–H···O.



Rys. 79. Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla **Pyr⁺** (a), wykres „odcisku palca” (b), procentowy udział oddziaływań w **PyrHem**·**H₂O** pomiędzy kationem a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (c).

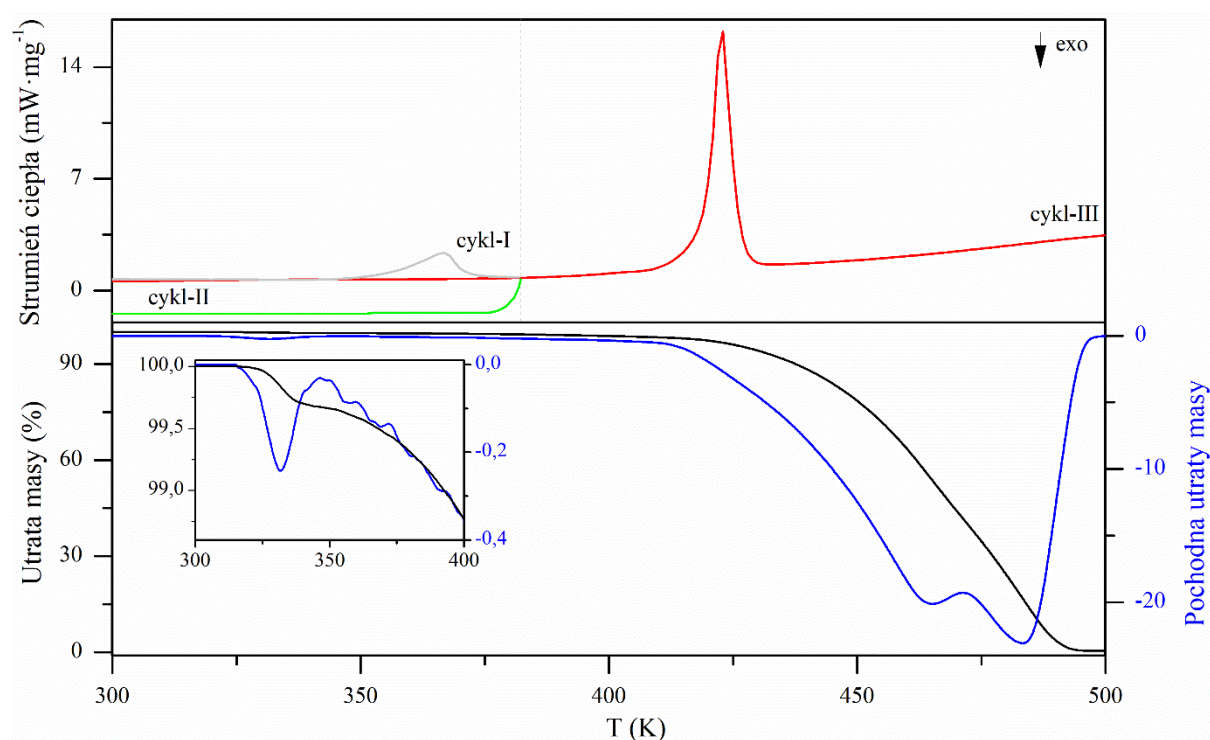
Procentowy udział oddziaływań C···H w stosunku do wszystkich oddziaływań z najbliższym otoczeniem liczony dla kationu wynosi 5,9%. Wkład ten dotyczy oddziaływania ze sobą sąsiadujących jonów, które ułożone są nad sobą. Przeprowadzono dodatkowo analizę odległości pomiędzy atomami wodoru ($d_{\text{H}\cdots\text{H}}$), węgla ($d_{\text{C}\cdots\text{C}}$) oraz azotu ($d_{\text{N}\cdots\text{N}}$). Najmniejsze odległości pomiędzy nimi wynoszą: $d_{\text{H}\cdots\text{H}} = 2,36 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}\cdots\text{C}} = 3,49 \text{ \AA}$ oraz $d_{\text{N}\cdots\text{N}} = 4,92 \text{ \AA}$. Wartości te są większe, niż suma odpowiednich promieni van der Waalsa atomów wodoru (1,20 Å), węgla (1,70 Å) oraz azotu (1,55 Å). Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań o charakterze elektrostatycznym. Wkład do oddziaływań atomów wodoru z ich najbliższym otoczeniem wynosi 36,5%.

7. Właściwości termiczne i transportowe soli aromatycznych kwasów karboksylowych

W poniższym rozdziale przedstawiono właściwości termiczne i transportowe soli imidazoliowych: **OrtImi**, **TerImi**, **SlaImi**, **BenImi**.

7.1. Ortoftalan imidazoliowy

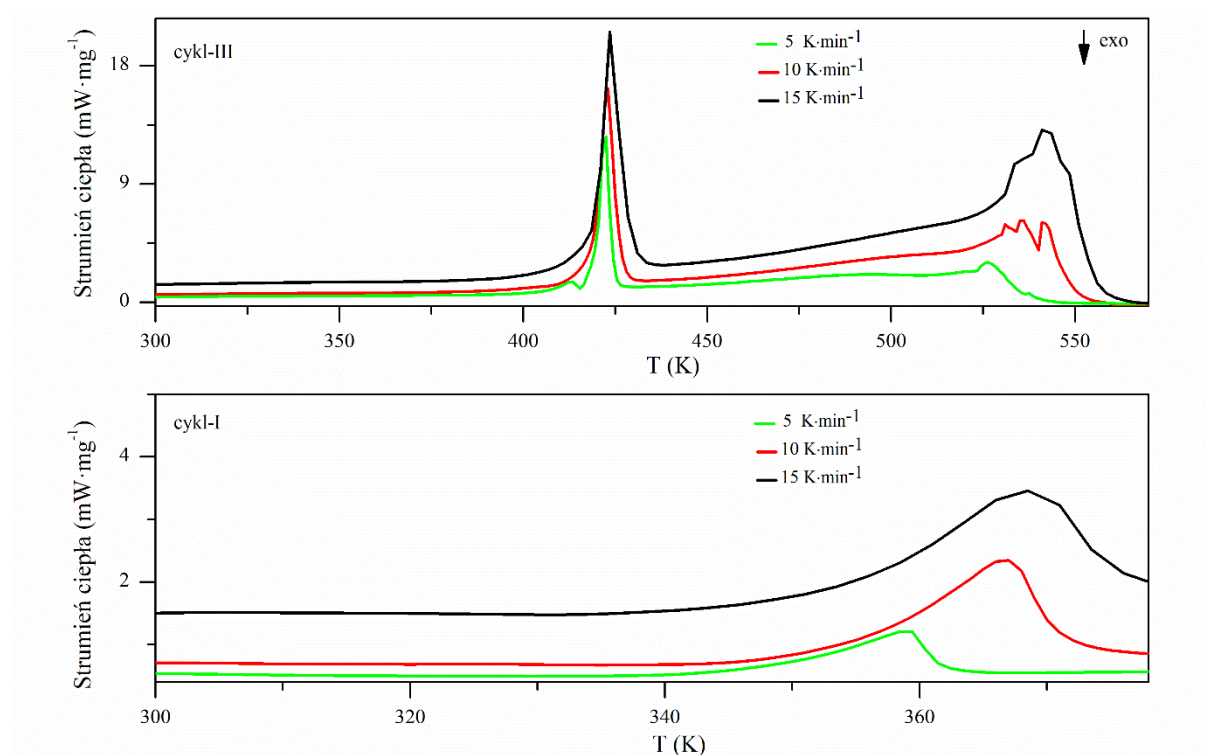
Właściwości termiczne **OrtImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami: DSC, TGA oraz DTG. Analizę, z wykorzystaniem metody DSC, przeprowadzono w trzech cyklach: grzania od 293 do 385 K (oznaczone jako cykl-I, rysunek 80 górny panel, linia szara), chłodzenia od 385 do 293 K (cykl-II, rysunek 80 górny panel, linia zielona) oraz grzania od 293 do 630 K (cykl-III, rysunek 80 górny panel, linia czerwona). Pomiarów trzech cykli przeprowadzono dla trzech szybkości zmiany temperatury: $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (rysunek 81).



Rys. 80. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) **OrtImi** zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (dolny panel) oraz krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dla cyklu-I (szara linia) oraz cyklu-III (czerwona linia) (górny panel).

Na rysunku 80 przedstawiono krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla **OrtImi** dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (dolny panel). W górnym panelu przedstawiono krzywe DSC, zarejestrowane dla szybkości zmiany

temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, dla cyklu-I (szara linia) oraz cyklu-III (czerwona linia) (górny panel).

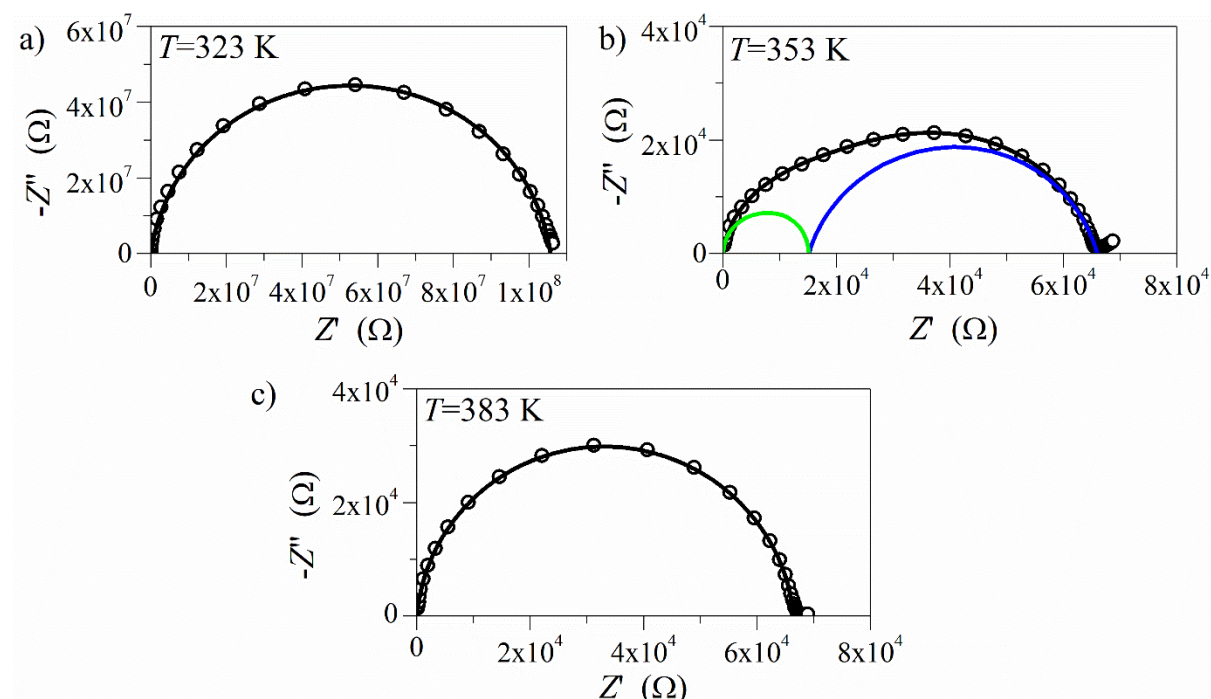


Rys. 81. Krzywe DSC **OrtImi** zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (linia zielona), $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (linia czerwona) oraz $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (linia czarna). Cykl-I (dolny panel), cykl-III (górny panel).

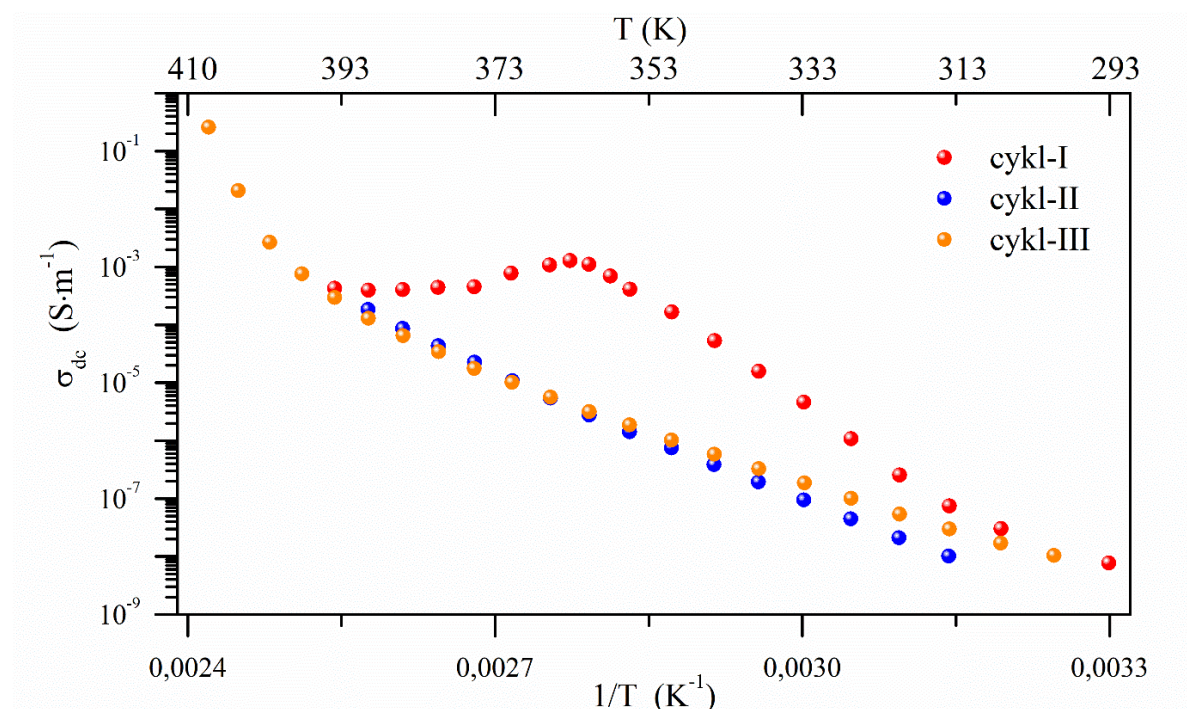
W cyklu pierwszym zaobserwowany został jeden pik endotermiczny z maksimum przy $365,0\text{ K}$ (rysunek 80, linia szara). Pozycja tego piku zmienia się wraz ze zmianą szybkości przyrostu temperatury: $358,0\text{ K}$ (dla $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), $367,0\text{ K}$ (dla $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) oraz $368,0\text{ K}$ (dla $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Pomiarzy TGA pokazały ubytek masy równy ok. $0,4\%$ związany z tym procesem (wstawka na rysunku 80 w dolnym panelu). W cyklu III nie obserwujemy piku przy 360 K . W cyklu tym obserwowany jest pik endotermiczny w $422,0\text{ K}$ (dla 5 K/min), $422,5$ (dla 10 K/min) oraz $423,0$ (dla 15 K/min) (rysunek 81, górny panel). Związany jest on z procesem topnienia **OrtImi**. Wynik ten jest zgodny z obserwacją zachowania próbki pod mikroskopem, którą grzano na piecyku (opis przedstawiono w rozdziale 4). Równocześnie, z procesem topnienia, zachodzi proces degradacji próbki (zaczyna zmniejszać się masa próbki, rysunek 80, dolny panel). Na podstawie pomiarów TGA możemy wyróżnić dwie temperatury związane ze znaczącą utratą masy: $465,0\text{ K}$ ($\Delta m=50\%$) oraz $483,0\text{ K}$ ($\Delta m=85\%$).

Własności transportowe **OrtImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami: spektroskopii impedancyjnej, spektroskopii NMR wysokiej rozdzielczości w ciele stałym oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Pomiar impedancji przeprowadzono dla trzech cykli: cykl I – grzania od 293 do 403 K (oznaczono jako cykl-I), cykl II – chłodzenia

od 403 do 293 K (cykl-II) oraz cykl III – grzania od 293 do 413 K (cykl-III). Na podstawie otrzymanych wartości impedancji (rysunek 82) obliczono wartość stałoprądowej przewodności elektrycznej właściwej (σ_{DC} , wykorzystując zależności 16) dla każdego cyklu. Przedstawiono ją na rysunku 83 w funkcji $1/T$.



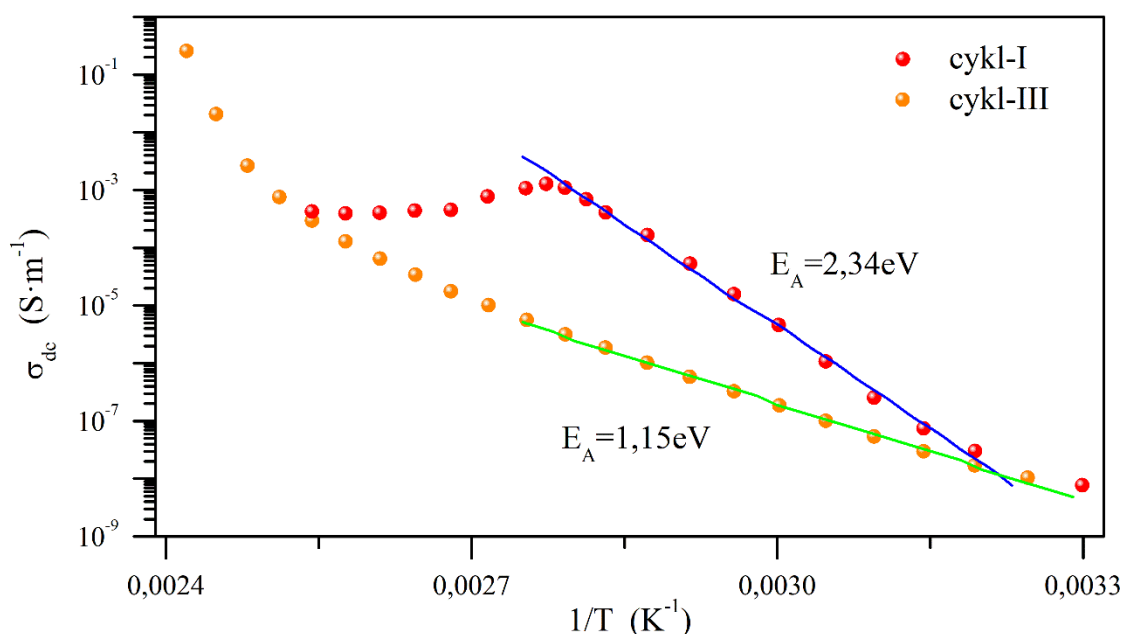
Rys. 82. Wykresy Nyquista **OrtImi** otrzymane dla trzech temperatur: 323 K (a), 353 K (b) oraz 383 K (c) dla cyklu I.



Rys. 83. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej **OrtImi** zarejestrowana dla trzech cykli: cykl-I w zakresie od 293 do 403 K (czerwone punkty), cykl-II w zakresie od 403 do 293 K (niebieskie punkty) oraz cykl-III w zakresie od 293 do 413 K (pomarańczowe punkty).

Analizie poddano odpowiedź układu w zakresie temperatur od 313 do 373 K. Jej celem było opisanie właściwości przewodzących **OrtImi**, nowej soli przewodzącej protonowo. W 323 K dopasowano jeden wyraźnie zarysowany półokrąg (rysunek 82a). Związany on jest z całkowitą odpowiedzią próbki. W 353 K dopasowano dwa półokręgi (rysunek 82b). Powyżej 383 K ponownie obserwujemy jeden wkład (rysunek 82c). Dla zakresów niskiej częstotliwości obserwujemy efekt przyelektrodowy. Jego występowanie wskazuje, że przewodność elektryczna jest w przeważającym stopniu typu jonowego [75].

W cyklu I obserwujemy maksymalną wartość przewodności elektrycznej właściwej równą $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ dla $T=363 \text{ K}$. Wartość przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze pokojowej wynosi $8 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. W zakresie temperatur od 363 do 393 K zmniejsza się nieznacznie jej wartość (do wartości $\sigma_{\text{DC}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) i następnie nieznacznie zależy od temperatury (rysunek 84). Dla cyklu I (grzania) wyznaczono wartość energii aktywacji na podstawie zależności Arrheniusa przedstawioną równaniem 16 (patrz rozdz. 3). Wynosi ona 2,34 eV (dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych wykonano w zakresie temperatur od 290 do 360 K). Podobną wartość energii aktywacji wyznaczono dla azelainianu benzimidazoliowego ($E_A=2,33 \text{ eV}$) [86] oraz glutarynianu benzimidazoliowego ($E_A=2,40 \text{ eV}$) [142].



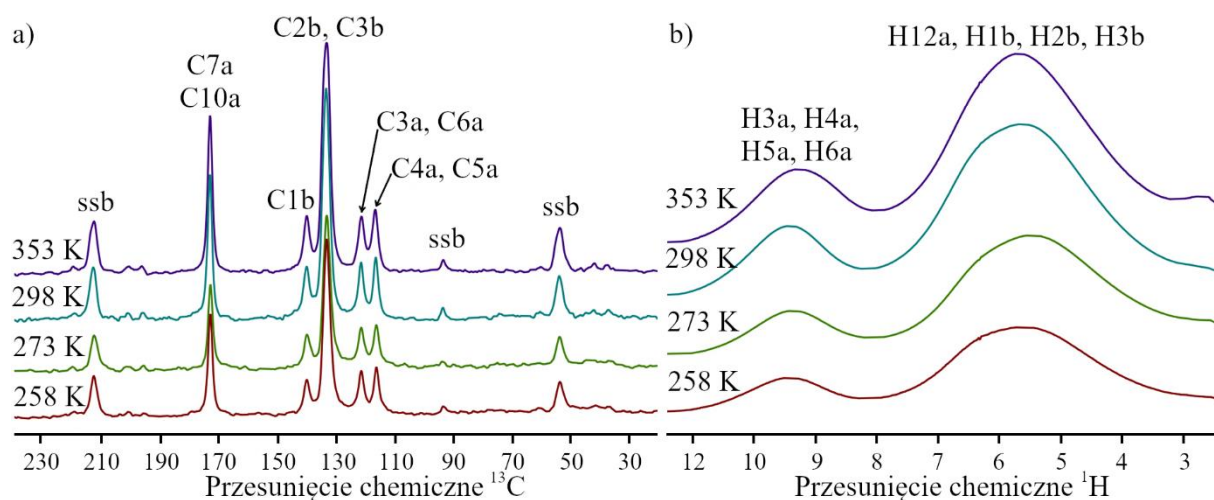
Rys. 84. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej **OrtImi** przedstawiona dla dwóch cykli: cykl-I w zakresie od 293 do 403 K (czerwone punkty) oraz cykl-III w zakresie od 293 do 413 K (pomarańczowe punkty) z dopasowaniem do modelu (kolor niebieski oraz zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.

W cyklu II, wartość przewodności elektrycznej właściwej maleje wraz z obniżaniem temperatury. Dla cyklu III, zależność przewodności elektrycznej właściwej w funkcji $1/T$

pokrywa się z zależnością wyznaczoną dla cyklu II. Wartość energii aktywacji, wyznaczona dla liniowej zależności przewodności elektrycznej właściwej dla zakresu w cyklu III, wynosi 1,15 eV (rysunek 84). Przewodność elektryczna właściwa **OrtImi** w 412 K osiąga maksymalną wartość równą $2 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Na podstawie badań, z wykorzystaniem spektroskopii NMR, 2D HECTOR NMR (w cieple stałym) oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych, przeprowadzono analizę ścieżek dyfuzji protonu i zaproponowano opis mechanizmu transportu protonu w sieci krystalicznej **OrtImi**.

Na rysunku 85 przedstawiono widma ssNMR ^1H oraz ^{13}C dla **OrtImi** w 258, 273, 298 oraz 353 K. W widmie ^{13}C zaobserwowano osiem linii rezonansowych (rysunek 85a). Trzy z nich związane są z artefaktami wynikającymi z wykorzystania techniki MAS (opisano je jako ssb – *spinning side band*, rysunek 85a). Z atomami węgla w kationie związane są dwa piki o przesunięciach chemicznych równych: 133 ppm z C2b i C3b oraz 140 ppm z C1b (rysunek 85a, numerację atomów przedstawiono na rysunku 39). Pojedynczy pik, związany z C2b i C3b, wynika z takiego samego otoczenia chemicznego obu atomów (symetrii C_{2v} jonu imidazoliowego w strukturze krystalicznej **OrtImi**). Z atomami węgla anionu związane są trzy piki (rysunek 85a): 117 ppm (C4a i C5a), 123 ppm (C3a i C6a) oraz 173 ppm (C7a i C10a). Pojedyncze piki, odpowiadające parom atomów: C4a i C5a, C3a i C6a oraz C7a i C10a, wynikają z takiego samego otoczenia chemicznego (anion w strukturze krystalicznej **OrtImi** jest symetryczny). W widmie ssNMR ^1H obserwujemy dwa szerokie piki (rysunek 85b). Pierwszy związany jest z H12a, H1b, H2b i H3b, a drugi z H3a, H4a, H5a i H6a (rysunek 85b). Ze względu na bardzo silne oddziaływania dipolowe pomiędzy atomami wodoru w badanych cząsteczkach, przy zastosowanych warunkach eksperymentalnych, nie jest możliwe uzyskanie dostatecznie dużej zdolności rozdzielczej, aby dokładne przypisać linie poszczególnym atomom wodoru. Możliwe jest natomiast określenie dwóch grup, z których jedna pochodzi od atomów wodoru w jonie kwasowym, a druga od atomów wodoru w jonie imidazoliowym oraz jednego atomu wodoru z jonu kwasowego.

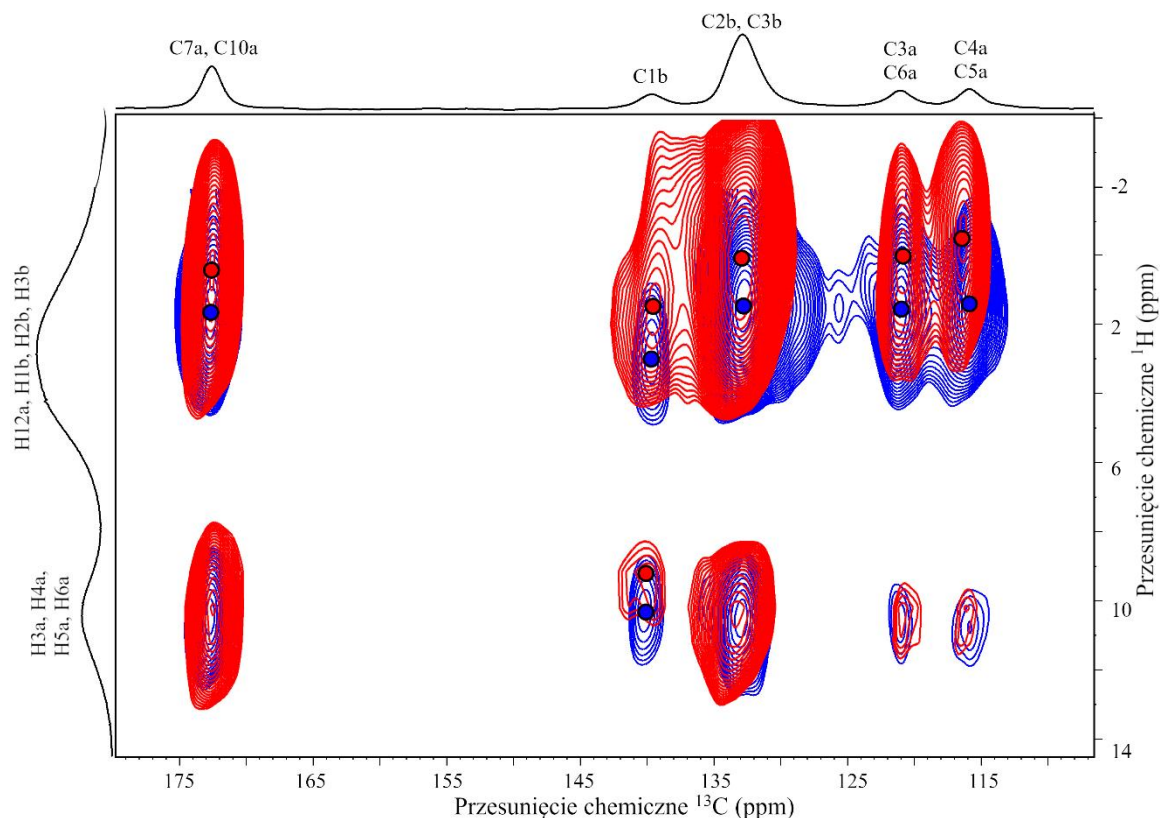


Rys. 85. Widmo NMR wysokiej zdolności rozdzielczej **OrtImi** w funkcji temperatury ^{13}C (a) oraz ^1H (b). Numerację atomów przedstawiono na rysunku 39, ssb – artefakty.

Cząsteczka imidazolu w formie natywnej jest cząsteczką niesymetryczną, w wyniku czego w widmie ^{13}C NMR obserwujemy dwie linie dla atomów węgla C2b i C3b. W momencie, gdy dynamika molekularna cząsteczki (rotacja wzdłuż osi symetrii przechodzącej przez atom węgla C1b) wzrasta, prowadzi to do uśrednienia oddziaływania i obserwujemy „zlewanie się” obu linii w jedną linię rezonansową dla obu atomów węgla C2b i C3b. Taką sytuację obserwujemy np. w uwodnionym selenianie imidazoliowym, gdzie jeden pik odpowiadający wymienionym atomom węgla w kationie, świadczył o możliwości jego rotacji [179]. Jednak jest to możliwe w cząsteczkach, w których jon imidazoliowy ma różne otoczenie chemiczne wiązań C–H. W badanych układach krystalicznych, ze względu na jednakowe otoczenie chemiczne wiązań C–H w jonie imidazoliowym, istnienie jednej linii rezonansowej od atomów C2b i C3b świadczy o symetryczności kationu w strukturze krystalicznej.

Na rysunku 86 przedstawiono widma 2D HECTOR NMR ^1H - ^{13}C **OrtImi** zarejestrowane w 258 K (niebieskie linie) oraz 353 K (czerwone linie). Niebieskimi i czerwonymi punktami na rysunku 86 oznaczono maksima pików odpowiednio w 258 K oraz 353 K, które uległy przesunięciu wraz ze zwiększeniem temperatury. Zmiana położenia linii rezonansowych w funkcji temperatury, świadczy o zmianie siły oddziaływania występującego pomiędzy opisywanymi atomami. Zmiana przesunięcia chemicznego, zaznaczona na rysunku 86, występuje tylko w wymiarze widma protonowego oraz dotyczy tych atomów węgla, przy których tworzone są wiązania wodorowe. Nie obserwujemy natomiast żadnych przesunięć chemicznych dla linii, w wymiarze widma protonowego, dla atomów wodoru, które są połączone wiązaniami kowalencyjnymi z atomami węgla (brak zaznaczonych punktów położenia maksimów). Zmiana położenia maksimów pików w funkcji temperatury wskazuje na zmiany w sieci wiązań wodorowych C–H \cdots O pomiędzy odpowiednimi atomami,

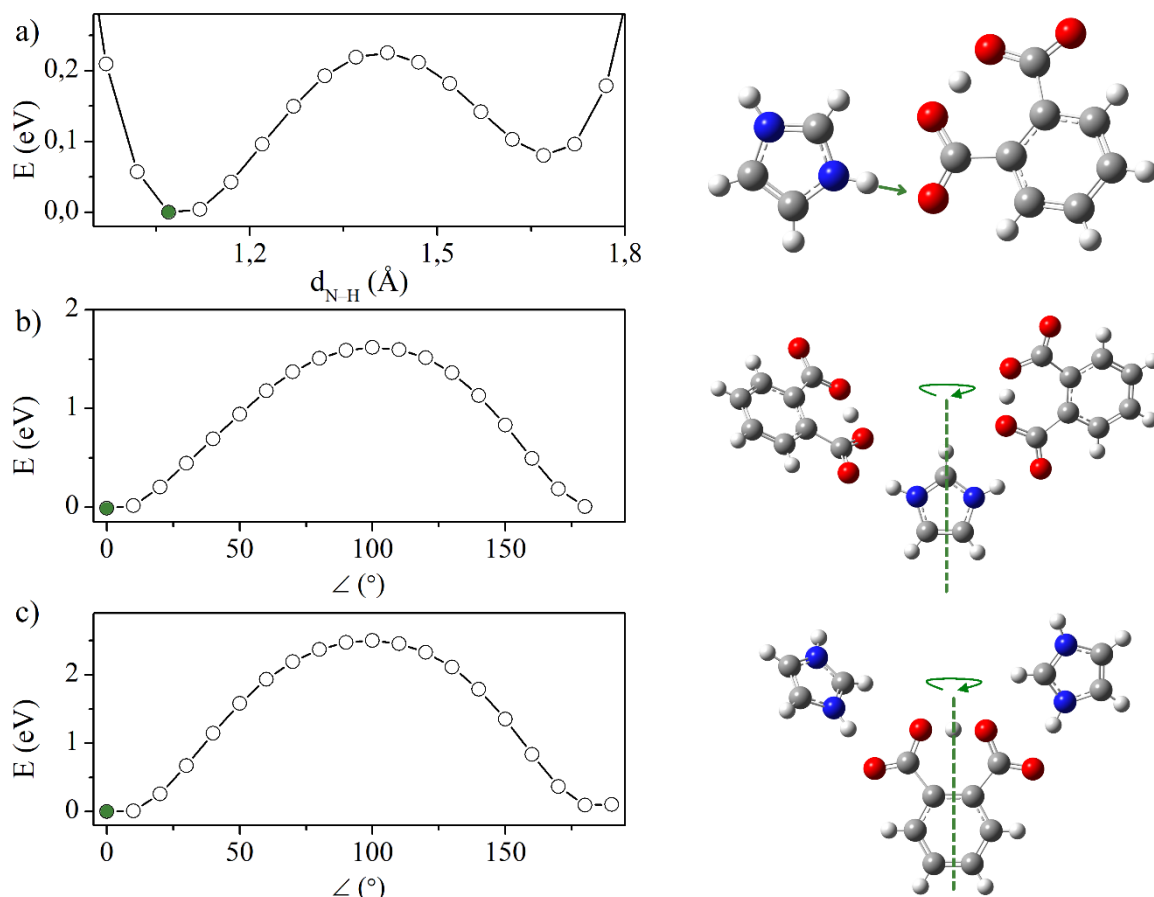
występujących w badanych układach. Charakter zmian przesunięcia chemicznego oraz ich obecność przy konkretnych liniach rezonansowych wskazuje na miejsca, gdzie w układzie tworzone są wiązania wodorowe oraz, że ulegają one osłabieniu wraz ze zwiększeniem temperatury.



Rys. 86. Widma 2D HETCOR NMR ^1H - ^{13}C **OrtImi** w 258 K (niebieskie linie) oraz 353 K (czerwone linie). Niebieskimi i czerwonymi punktami oznaczono maksima pików odpowiednio w 258 oraz 353 K.

Metodami chemii kwantowej przeprowadzono analizę możliwych ścieżek przewodzenia, wzdłuż których zachodziłaby dyfuzja protonów w **OrtImi**. W rozważaniach teoretycznych ścieżek przewodzenia przyjęto, że w sieci krystalicznej możliwa jest rotacja jonów wokół osi obrotu oraz możliwy jest przeskok protonów pomiędzy jamami potencjału w wiązaniach wodorowych. Wyznaczono energie aktywacji związane z przeskoki protonu w mostkach wodorowych $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (rysunek 87a). W obliczeniach proton przesuwany był z krokiem $0,05 \text{ \AA}$ wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ od atomu azotu do atomu tlenu. Dla każdego położenia protonu liczona była energia całkowita układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 87a. Obliczona na jego podstawie energia aktywacji wynosi $0,17 \text{ eV}$ (rysunek 87a). Ponadto przeprowadzono obliczenia energii, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwa była rotacja **Imi**⁺ oraz **Ort**⁻ wokół własnej osi symetrii o 180° . Anion/kation obracany był o kąt od 0° do 180° z krokiem co 10° . Dla każdego punktu liczono energię całkowitą układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 87b i c odpowiednio

dla kationu i anionu. Energię aktywacji, którą należy dostarczyć do układu aby kation i anion obrócić o 180° wokół ich osi symetrii, wynoszą odpowiednio: 1,6 eV (rysunek 87b) oraz 2,4 eV (rysunek 87c).

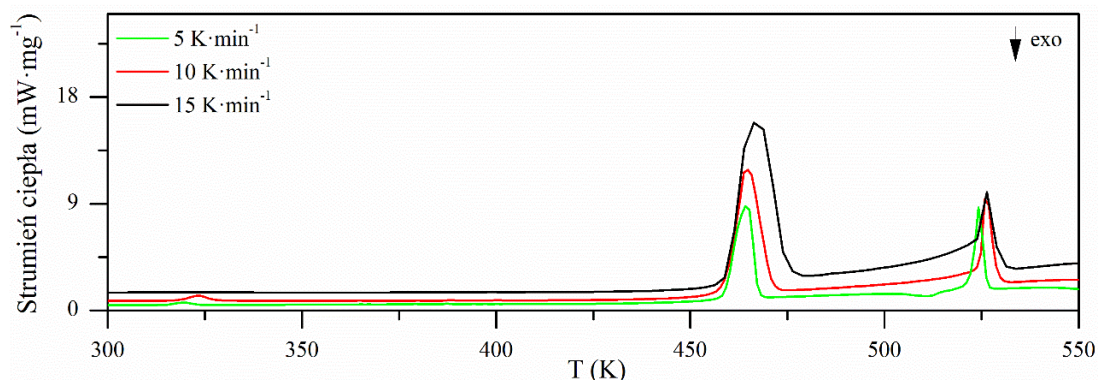


Rys. 87. Skany energii potencjalnej dla **OrtImi**: przeskok protonu z **Imi**⁺ na **Ort**⁻ wzdłuż wiązania wodorowego $N^+-H \cdots O^-$ (a); rotacja **Imi**⁺ wokół osi symetrii (b); rotacja **Ort**⁻ wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.

Przedstawione obliczenia pokazały, że mechanizm transportu protonu w imidazoliowych przewodnikach protonowych z aromatycznymi kwasami karboksylowymi, możemy opisać mechanizmem Grotthussa. Analiza widm ^{13}C oraz ^1H NMR wysokiej zdolności rozdzielczej potwierdziła, że kation w strukturze krystalicznej **OrtImi** jest cząsteczką symetryczną. Na podstawie przeprowadzonej analizy nie możemy potwierdzić, czy jeden pik związany z atomami C2b oraz C3b świadczy dodatkowo o rotacji jonu imidazoliowego w strukturze krystalicznej. W celu potwierdzenia możliwości rotacji kationu w **OrtImi** wykonane zostaną dodatkowe pomiary widm ^{13}C oraz ^1H NMR wysokiej zdolności rozdzielczej w funkcji T oraz przeprowadzona zostanie analiza zachowania pików.

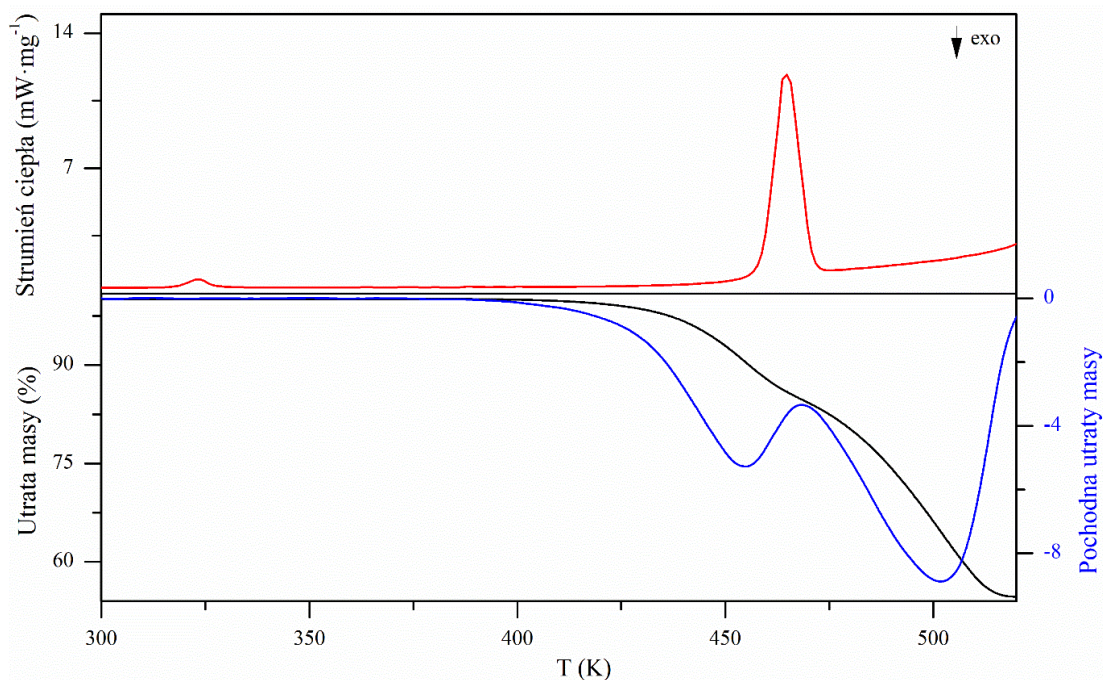
7.2. Tereftalan imidazoliowy

Właściwości termiczne **TerImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami: DSC, TGA oraz DTG. Analizę z wykorzystaniem metody DSC przeprowadzono w zakresie temperatur od 293 do 550 K (rysunek 88). Pomiary przeprowadzono dla trzech szybkość zmiany temperatury: $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (rysunek 88).



Rys. 88. Krzywe DSC **TerImi** zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (linia zielona), $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (linia czerwona) oraz $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (linia czarna).

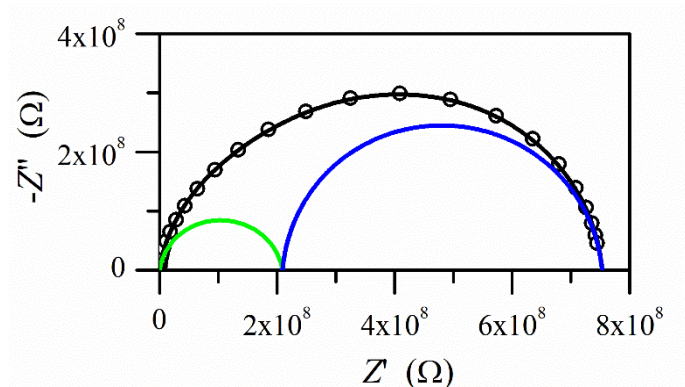
Na rysunku 89 przedstawiono krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla **TerImi** dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (dolny panel). W górnym panelu przedstawiono krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.



Rys. 89. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) **TerImi** zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (dolny panel), krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

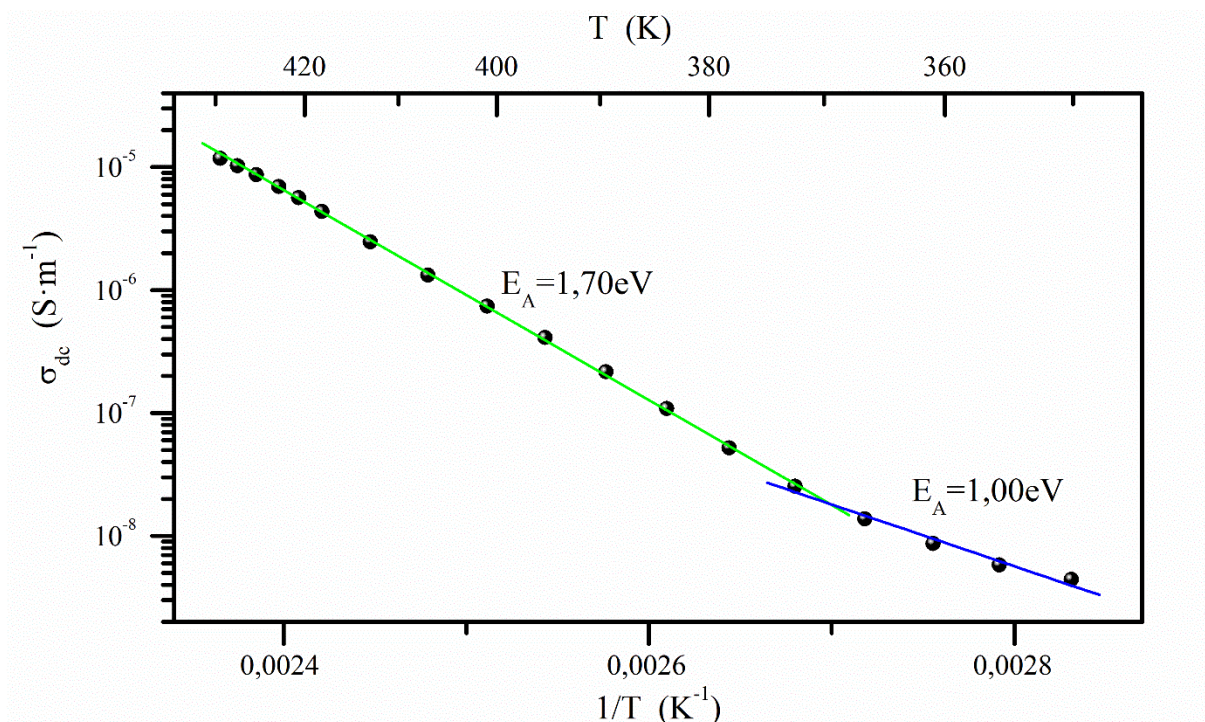
Zaobserwowano jeden pik endotermiczny z maksimum przy 464 K (rysunek 88 oraz górny panel na rysunku 89). Pozycja tego piku zmienia się wraz ze zmianą szybkości zmiany temperatury: 464,0 K (dla 5 K/min), 464,1 K (dla 10 K/min) oraz 464,2 K (dla 15 K/min). Związany jest on z procesem topnienia **TerImi**. Ubytek masy zaczyna się w 417 K (rysunek 89 dolny panel). Na podstawie pomiarów TGA możemy wyróżnić dwie temperatury związane ze znaczącą utratą masy: 455 K ($\Delta m=10\%$) oraz 502 K ($\Delta m=38\%$). Piki przy 310 K związane są z obecnością powierzchniowo związanej wody. Świadczy o tym także obserwacja kryształów, które z przezroczystych, po czasie ok. kilku dni stają się matowe (wskazuje to na ich higroskopijność).

Własności transportowe **TerImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami spektroskopii impedancyjnej oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Pomiar impedancji przeprowadzono w zakresie temperatur od 273 do 423 K (rysunek 90). Na podstawie otrzymanych wartości impedancji (rysunek 90) obliczono wartość stałoprądowej przewodności elektrycznej właściwej (σ_{DC} , wykorzystując zależności przedstawioną w równaniu 16). Przedstawiono ją na rysunku 91 w funkcji $1/T$.



Rys. 90. Wykresy Nyquista **TerImi** otrzymane dla 373 K.

Analizie poddano odpowiedź układu w zakresie temperatur od 313 do 373 K. Odpowiedź układu, w całym analizowanym zakresie temperatur, złożona jest z dwóch półokręgów. Dopasowanie w 373 K przedstawiono na rysunku 90. Podobną odpowiedź układu zaobserwowano dla próbek polikrystalicznych takich jak np. ceramiki [238, 239]. Wysokoczęstotliwościowy półokrąg może być związany z przewodnictwem międzyziarnowym (czystym materiałem krystalicznym), a drugi półokrąg związany jest z przewodnictwem na granicy ziaren.

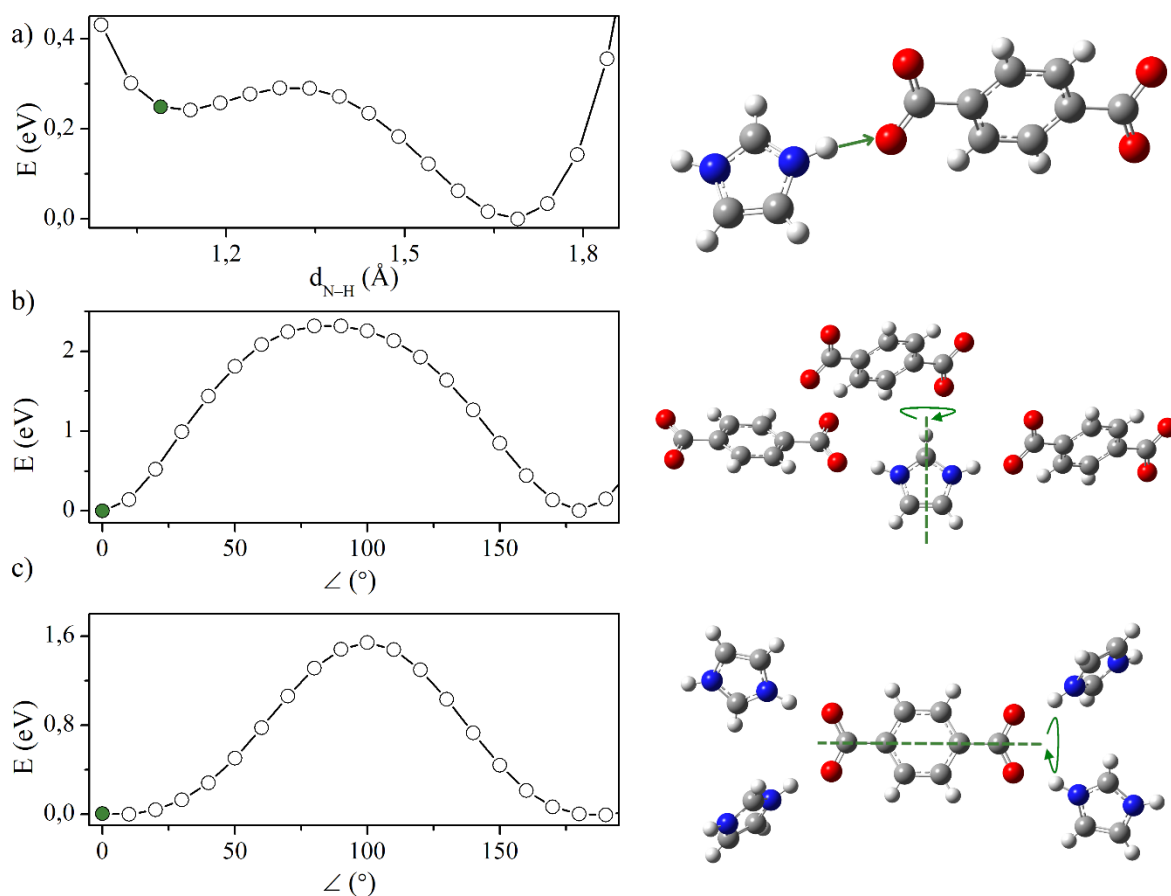


Rys. 91. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej **TerImi** zarejestrowana w zakresie temperatur od 355 do 423 K z dopasowaniem do modelu (kolor niebieski oraz zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.

Obserwujemy maksymalną wartość przewodności elektrycznej właściwej równą $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ dla 423 K. Wartość przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze pokojowej wynosi $\sigma_{\text{DC}}=10^{-9} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Na podstawie temperaturowej zależności przewodności elektrycznej właściwej wyznaczono wartość energii aktywacji (zależność Arrheniusa patrz rozdz. 4). Wynosi ona 1,00 eV (dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych wykonano w zakresie temperatur od 355 do 363 K) oraz 1,70 eV (dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych wykonano w zakresie temperatur od 363 do 423 K) (rysunek 91). Wartość E_a , powyżej 370 K, jest podobna do wartości obserwowanych w literaturze [240].

Metodami chemii kwantowej oszacowano energię aktywacji, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwy był przeskok protonu wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (rysunek 92a). W obliczeniach proton przesuwany był, z krokiem $0,05 \text{ \AA}$, wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ od atomu azotu do atomu tlenu. Dla każdego położenia protonu liczona była energia całkowita układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 92a. Obliczona na jego podstawie energia aktywacji wynosi $0,17 \text{ eV}$ (rysunek 92a). Ponadto przeprowadzono obliczenia energii, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwa była rotacja **Imi**⁺ oraz **Ter**²⁺ wokół własnej osi symetrii o 180° . Anion/kation obracany był o kąt od 0° do 180° z krokiem co 10° . Dla każdego punktu liczono energię całkowitą układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 92b i c odpowiednio dla kationu i anionu. Energję

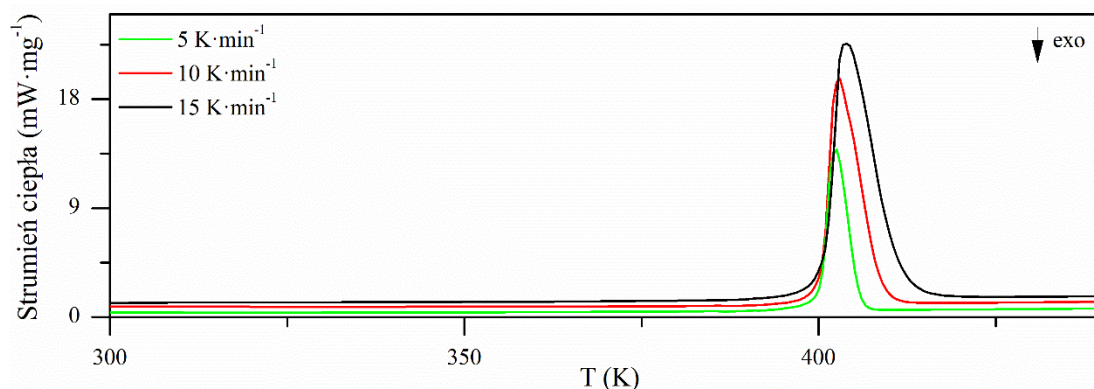
aktywacji, którą należy dostarczyć do układu aby kation i anion obrócić o 180° wokół ich osi symetrii, wynoszą odpowiednio: 2,1 eV (rysunek 92b) oraz 1,6 eV (rysunek 92c).



Rys. 92. Skany energii potencjalnej **TerImi**: przeskok protonu z **Imi⁺** na **Ter²⁻** wzdłuż wiązania wodorowego $N^+-H\cdots O^-$ (a); rotacja **Imi⁺** wokół osi symetrii (b); rotacja **Ter²⁻** wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.

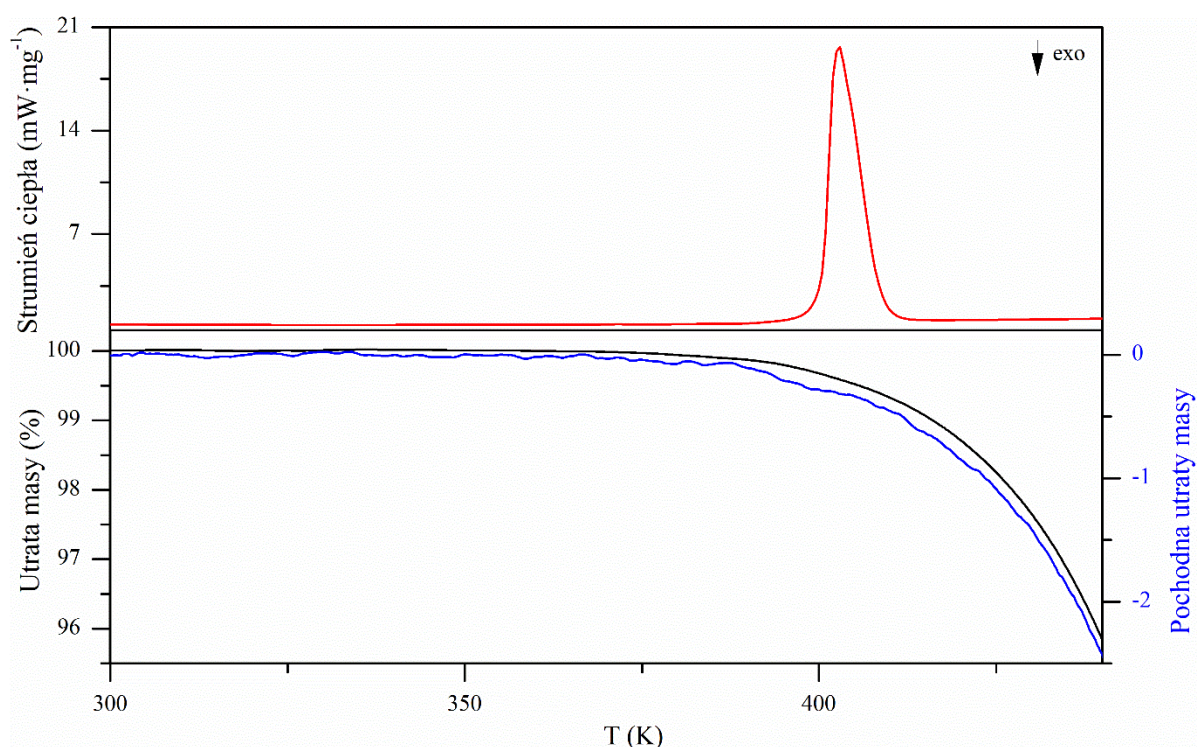
7.3. Salicylan imidazoliowy

Właściwości termiczne **SalImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami: DSC, TGA oraz DTG. Analizę z wykorzystaniem metody DSC przeprowadzono w zakresie temperatur od 293 do 550 K (rysunek 93). Pomiary przeprowadzono dla trzech szybkości zmiany temperatury: $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (rysunek 93).



Rys. 93. Krzywe DSC **SalImi** zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: 5 K·min⁻¹ (linia zielona), 10 K·min⁻¹ (linia czerwona) oraz 15 K·min⁻¹ (linia czarna).

Na rysunku 94 przedstawiono krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla **SalImi** dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min⁻¹ (dolny panel). W górnym panelu przedstawiono krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min⁻¹.

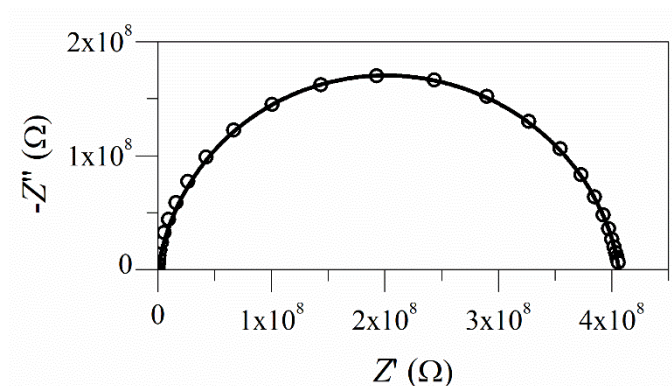


Rys. 94. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min⁻¹ (dolny panel), krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min⁻¹ dla **SalImi**.

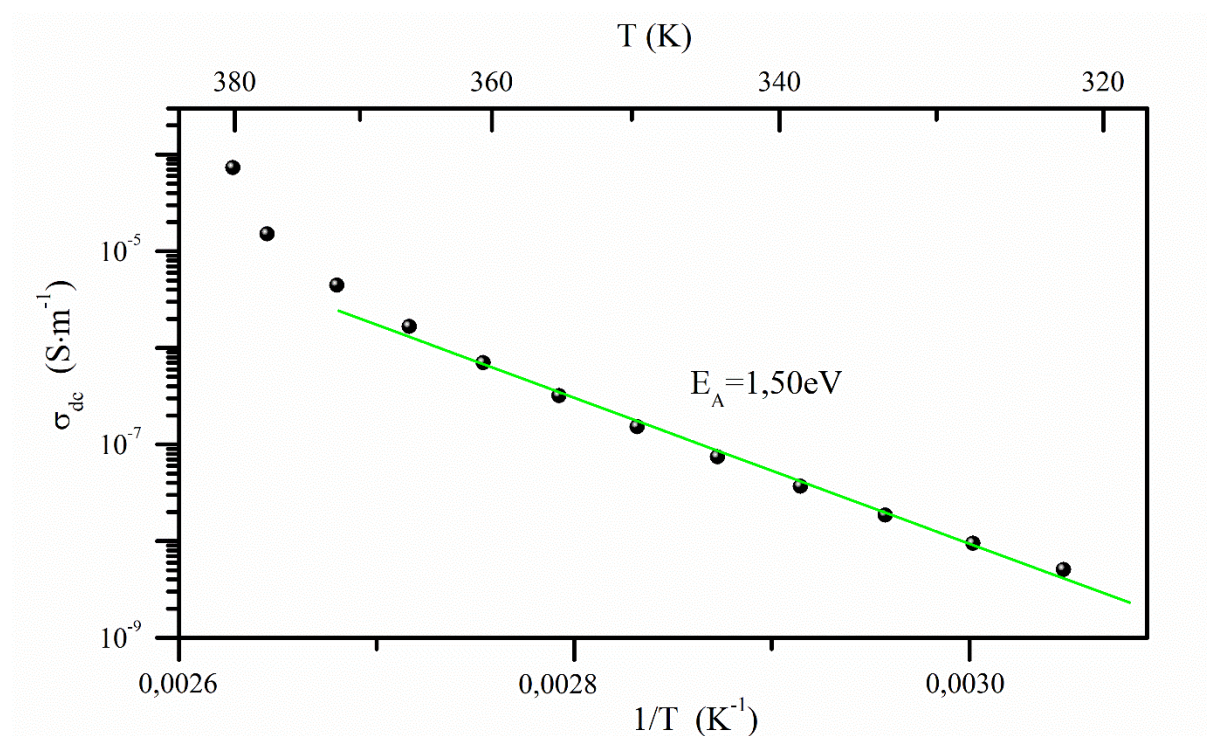
Zaobserwowano jeden pik endotermiczny z maksimum przy 402 K (rysunek 93 oraz górny panel na rysunku 94). Pozycja tego pik zmienia się wraz ze zmianą szybkości zmiany temperatury: 402 K (dla 5 K/min), 403 K (dla 10 K/min) oraz 404 K (dla 15 K/min).

Związany jest on z procesem topnienia **SalImi**. Ubytek masy zaczyna się w 393 K (rysunek 94 dolny panel). Świadczy on o degradacji próbki równocześnie z procesem topnienia.

Własności transportowe **SalImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami spektroskopii impedancyjnej oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Pomiar impedancji przeprowadzono w zakresie temperatur od 273 do 393 K (rysunek 95). Na podstawie otrzymanych wartości impedancji (rysunek 95) obliczono wartość stałoprądowej przewodności elektrycznej właściwej (σ_{DC} , wykorzystując zależność 16). Przedstawiono ją na rysunku 96 w funkcji $1/T$.



Rys. 95. Wykres Nyquista **SalImi** otrzymany dla 353 K.

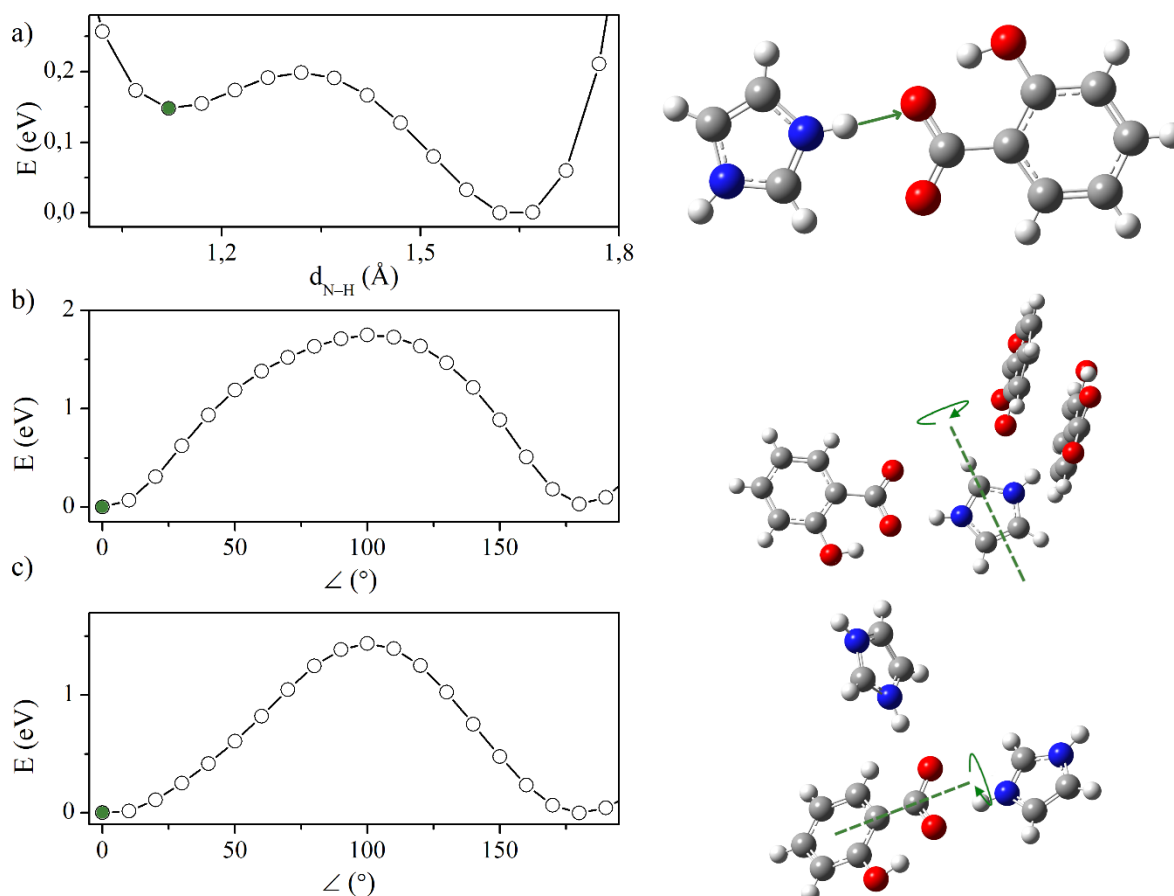


Rys. 96. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej **SalImi** zarejestrowana w zakresie temperatur od 323 do 380 K z dopasowaniem do modelu (kolor zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.

Analizie poddano odpowiedź układu w zakresie temperatur od 313 do 380 K. Odpowiedź próbki, w całym analizowanym zakresie temperatur, złożona jest z jednego półokręgu. Dopasowanie w 373 K przedstawiono na rysunku 95. Powiązano je z odpowiedzią objętościową próbki.

Obserwujemy maksymalną wartość przewodności elektrycznej właściwej równą $1,66 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ dla 368 K. Powyżej 368 K następuje gwałtowny wzrost przewodności elektrycznej właściwej. Związany jest on z procesem topnienia soli. Wartość przewodności elektrycznej właściwej w temperaturze pokojowej wynosi $\sigma_{\text{DC}} = 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Na podstawie temperaturowej zależności przewodności elektrycznej właściwej obliczono wartość energii aktywacji (zależność Arrheniusa patrz rozdz. 4). Wynosi ona 1,50 eV (dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych wykonano w zakresie temperatur od 323 do 380 K) (rysunek 96).

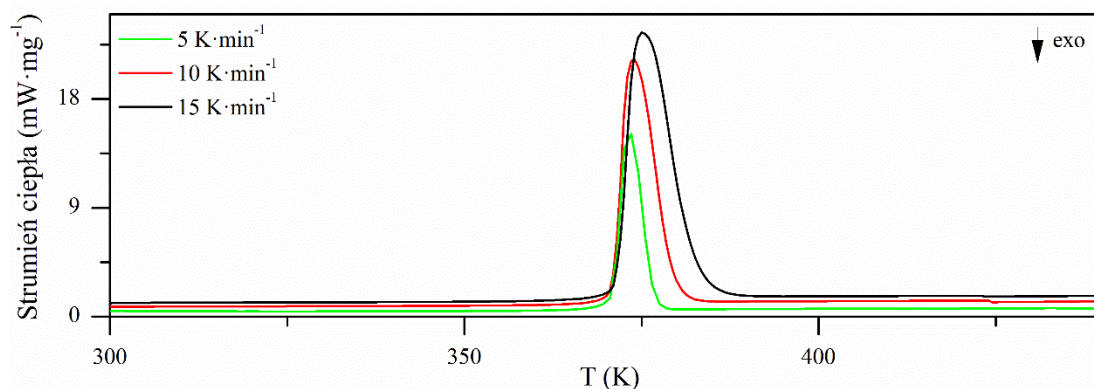
Metodami chemii kwantowej oszacowano energię aktywacji, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwy był przeskok protonu wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}^-$ (rysunek 97a). W obliczeniach proton przesuwany był, z krokiem 0,5 Å, wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}^-$ od atomu azotu do atomu tlenu. Dla każdego położenia protonu liczona była energia całkowita układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 97a. Obliczona na jego podstawie energia aktywacji wynosi 0,10 eV (rysunek 97a). Ponadto przeprowadzono obliczenia energii, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwa była rotacja **Imi**⁺ oraz **Sal**⁻ wokół własnej osi symetrii o 180°. Anion/kation obracany był o kąt od 0° do 180° z krokiem co 10°. Dla każdego punktu liczono energię całkowitą układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 97b i c odpowiednio dla kationu i anionu. Energię aktywacji, którą należy dostarczyć do układu aby kation i anion obrócić o 180° wokół ich osi symetrii, wynoszą odpowiednio: 1,71 eV (rysunek 97b) oraz 1,44 eV (rysunek 97c).



Rys. 97. Skany energii potencjalnej: przeskok protonu z **Imi**⁺ na **Sal**⁻ wzdłuż wiązania wodorowego $N^+-H \cdots O^-$ (a); rotacja **Imi**⁺ wokół osi symetrii (b); rotacja **Sal**⁻ wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.

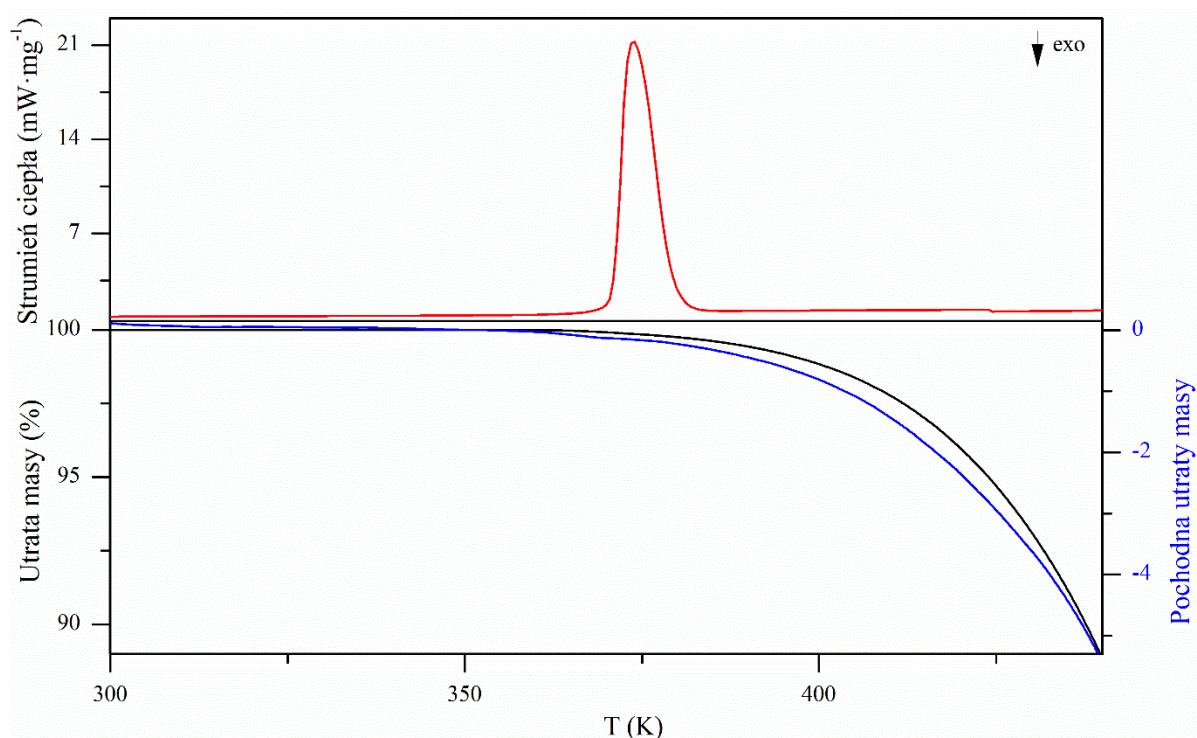
7.4. Benzoesan imidazoliowy

Właściwości termiczne **BenImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami: DSC, TGA oraz DTG. Analizę z wykorzystaniem metody DSC przeprowadzono w zakresie temperatur od 293 do 420 K (rysunek 98). Pomiary przeprowadzono dla trzech szybkości zmiany temperatury: 5 K·min⁻¹, 10 K·min⁻¹ oraz 15 K·min⁻¹ (rysunek 98).



Rys. 98. Krzywe DSC **BenImi** zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (linia zielona), $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (linia czerwona) oraz $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (linia czarna).

Na rysunku 99 przedstawiono krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla **BenImi** dla szybkości zmiany temperatury równej $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (dolny panel). W górnym panelu przedstawiono krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

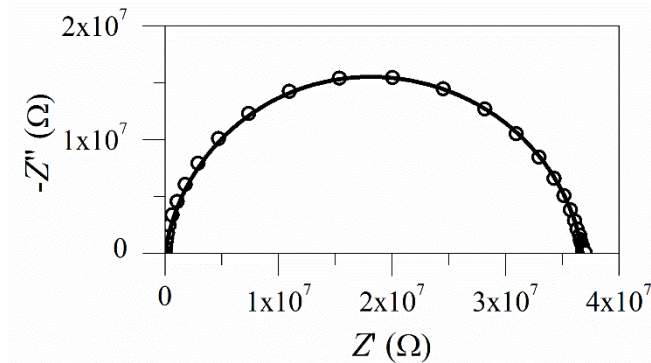


Rys. 99. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ (dolny panel), krzywa DSC zarejestrowana dla szybkości zmiany temperatury równej $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ dla **BenImi**.

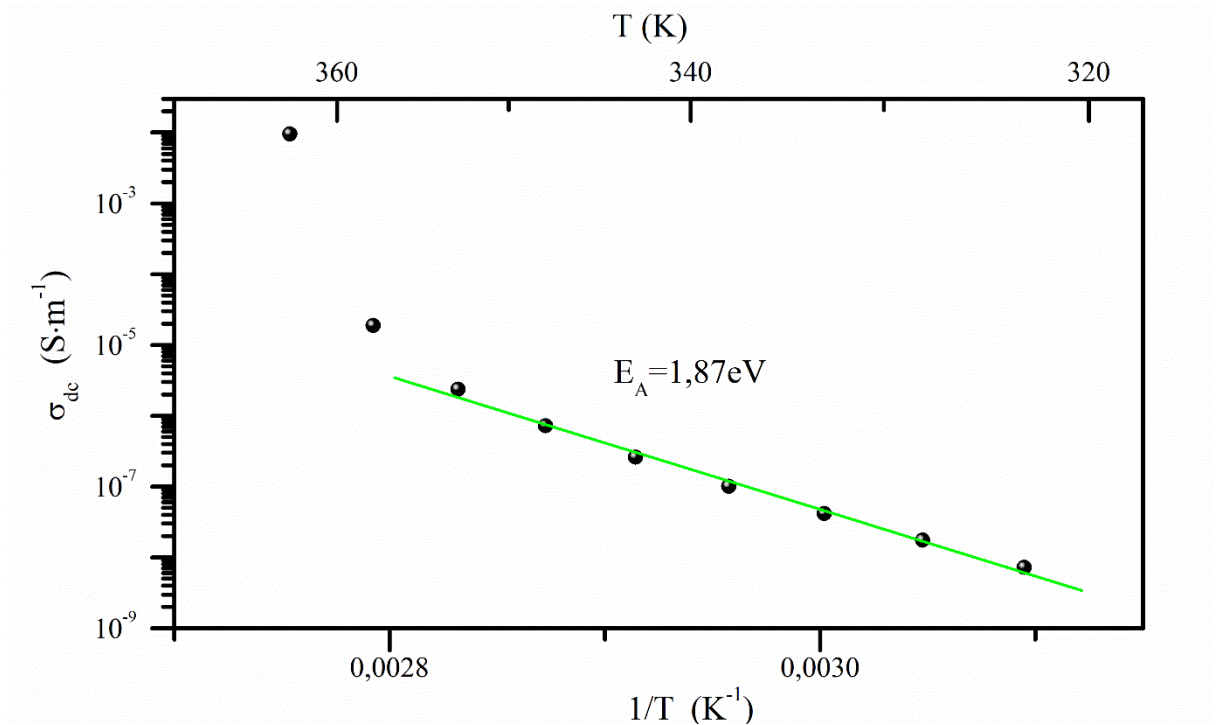
Zaobserwowano jeden pik endotermiczny z maksimum przy 373 K (rysunek 98 oraz górny panel na rysunku 99). Pozycja tego piku zmienia się wraz ze zmianą szybkości zmiany temperatury: 373 K (dla 5 K/min), 374 K (dla 10 K/min) oraz 375 K (dla 15 K/min). Związany

jest on z procesem topnienia **BenImi**. Ubytek masy zaczyna się w 365 K (rysunek 99 dolny panel). Świadczy on o degradacji próbki równocześnie z procesem topnienia.

Własności transportowe **BenImi** przeanalizowano na podstawie wyników otrzymanych metodami spektroskopii impedancyjnej oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Pomiar impedancji przeprowadzono w zakresie temperatur od 273 do 363 K. Na podstawie otrzymanych wartości impedancji (rysunek 100) obliczono wartość stałoprądowej przewodności elektrycznej właściwej (σ_{DC} , wykorzystując zależność 16). Przedstawiono ją na rysunku 101 w funkcji $1/T$.



Rys. 100. Wykres Nyquista **BenImi** otrzymany dla 353 K.



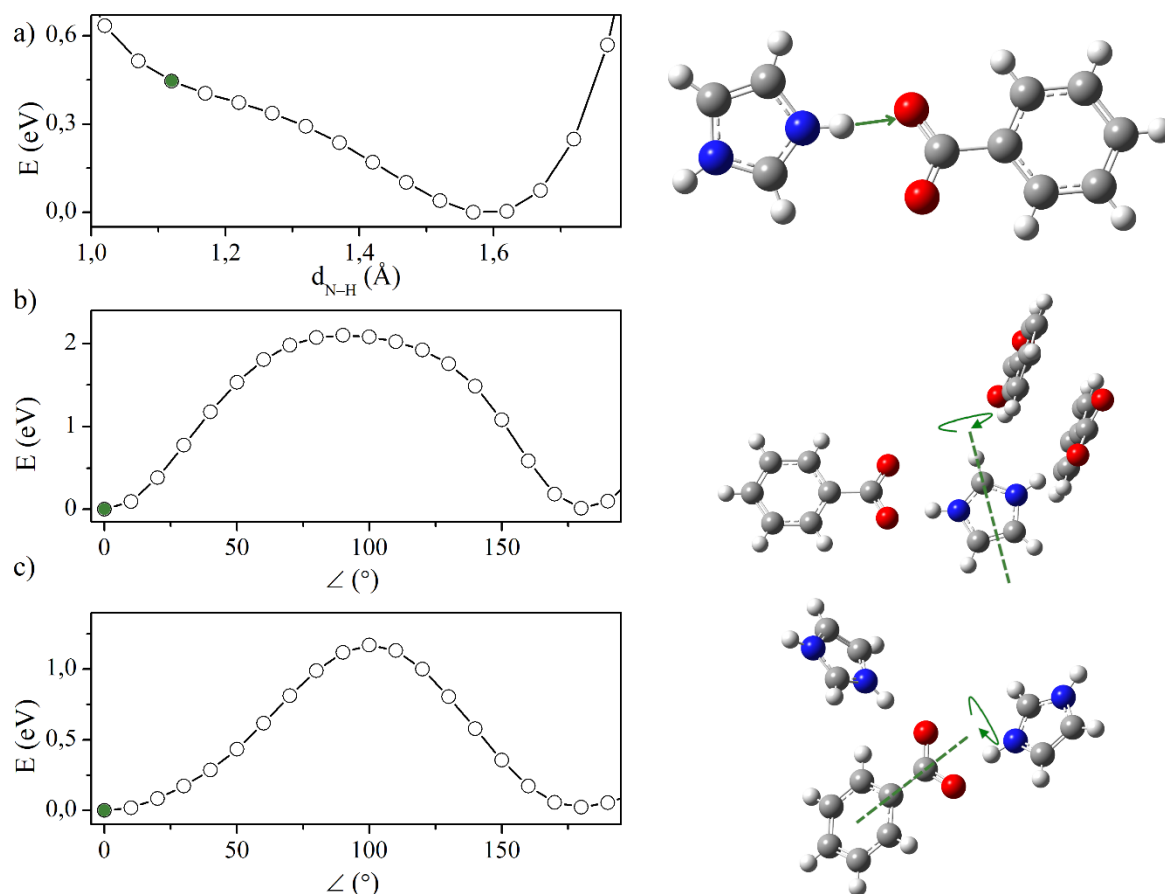
Rys. 101. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej **BenImi** przedstawiona w zakresie temperatur od 323 do 380 K z dopasowaniem do modelu (kolor zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.

Analizie poddano odpowiedź układu w zakresie temperatur od 313 do 353 K. Odpowiedź próbki, w całym analizowanym zakresie temperatur, jest w postaci jednego

półokręgu. Na rysunku 100 pokazano jakość dopasowania dla temperatury 353 K. Analizowany półokrąg powiązany z odpowiedzią objętościową.

Obserwujemy maksymalną wartość przewodności elektrycznej właściwej równą $2,36 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ dla $T=353 \text{ K}$. Powyżej 353 K następuje gwałtowny wzrost przewodności elektrycznej właściwej. Związany jest on z procesem topnienia soli. Wartość przewodności elektrycznej właściwej, w temperaturze pokojowej, wynosi $\sigma_{\text{DC}}=10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Na podstawie temperaturowej zależności przewodności elektrycznej właściwej obliczono wartość energii aktywacji (zależność Arrheniusa patrz rozdz. 4). Wynosi ona 1,87 eV (dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych wykonano w zakresie temperatur od 323 do 353 K) (rysunek 101).

Metodami chemii kwantowej oszacowano energię aktywacji, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwy był przeskok protonu wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (rysunek 102a). W obliczeniach proton przesuwany był, z krokiem 0,5 Å, wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ od atomu azotu do atomu tlenu. Dla każdego położenia protonu liczona była energia całkowita układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 102a. Obliczona na jego podstawie energia aktywacji wynosi 0,10 eV (rysunek 102a). Ponadto przeprowadzono obliczenia energii, która musi zostać dostarczona do układu, aby możliwa była rotacja **Imi**⁺ oraz **Ben**⁻ wokół własnej osi symetrii o 180°. Anion/kation obracany był o kąt od 0° do 180° z krokiem co 10°. Dla każdego punktu liczone energii całkowite układu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 102b i c odpowiednio dla kationu i anionu. Energii aktywacji, którą należy dostarczyć do układu aby kation i anion obrócić o 180° wokół ich osi symetrii, wynoszą odpowiednio: 2,10 eV (rysunek 102b) oraz 1,15 eV (rysunek 102c).

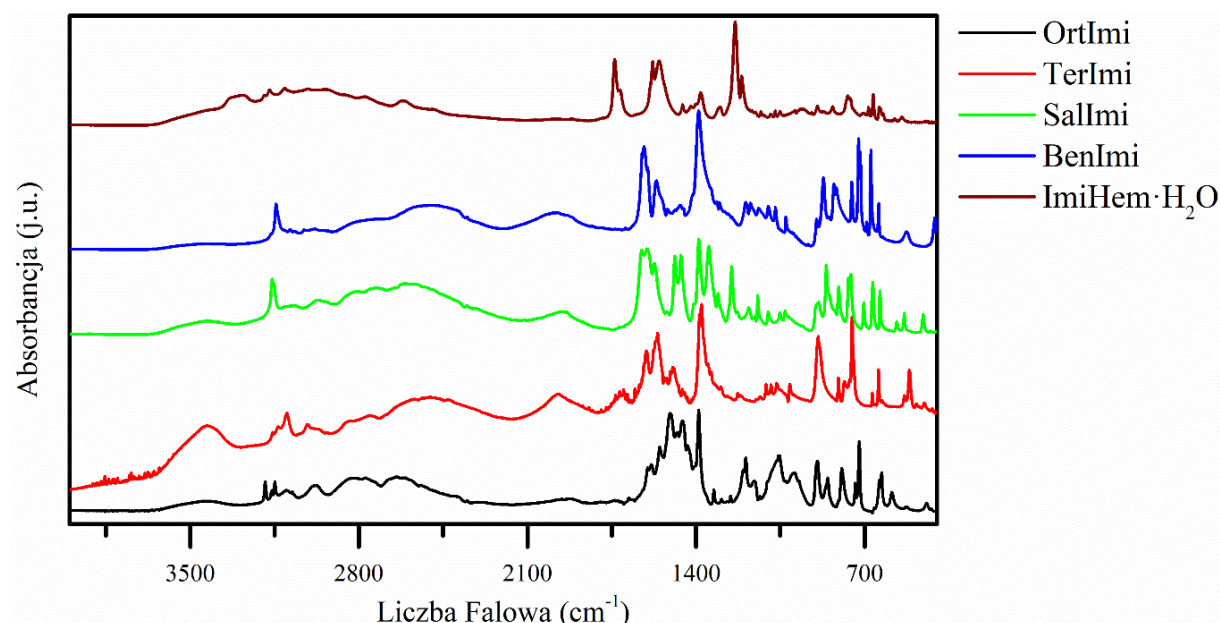


Rys. 102. Skany energii potencjalnej: przeskok protonu z Imi^+ na Ben^- wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (a); rotacja Imi^+ wokół osi symetrii (b); rotacja Ben^- wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.

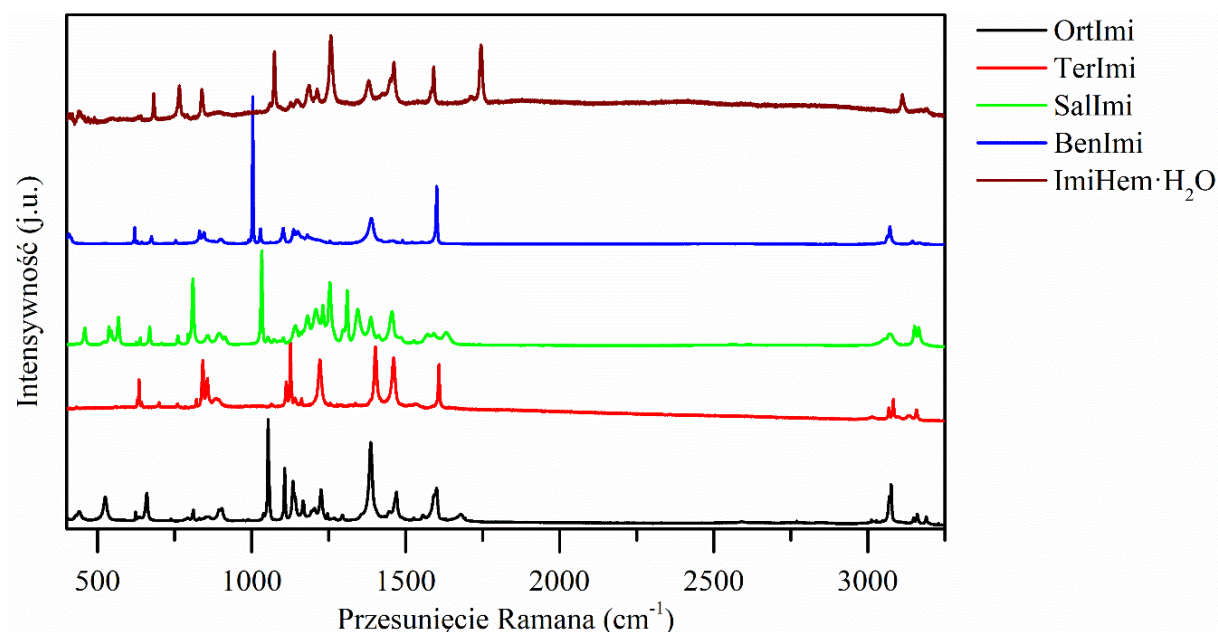
8. Właściwości spektroskopowe soli aromatycznych kwasów karboksylowych

W poniższym rozdziale przedstawiono właściwości spektroskopowe soli imidazoliowych: **OrtImi**, **TerImi**, **SlalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**. Podzielono go na dwa podrozdziały prezentujące dwa zakresy spektralne: 3500 – 1900 cm⁻¹ oraz 1900 – 500 cm⁻¹.

Na rysunkach 103 oraz 104 przedstawiono widma w podczerwieni oraz Ramana badanych soli: **OrtImi**, **TerImi**, **SlalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**. Na podstawie widm, zarejestrowanych techniką widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni oraz techniką rozproszeniową Ramana, opisano strukturę oscylacyjną badanych soli.



Rys. 103. Widma IR badanych soli od dołu: **OrtImi**, **TerImi**, **SlalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**.



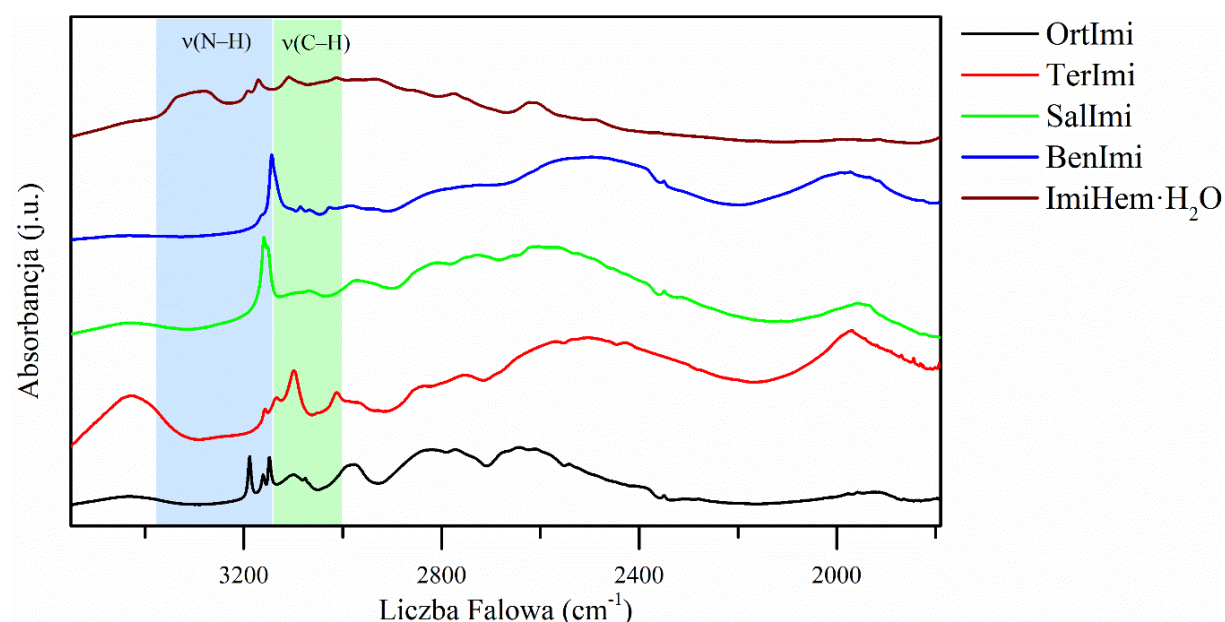
Rys. 104. Widma Ramana badanych soli od dołu: **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**.

8.1. Zakres spektralny 3500 - 1900 cm⁻¹

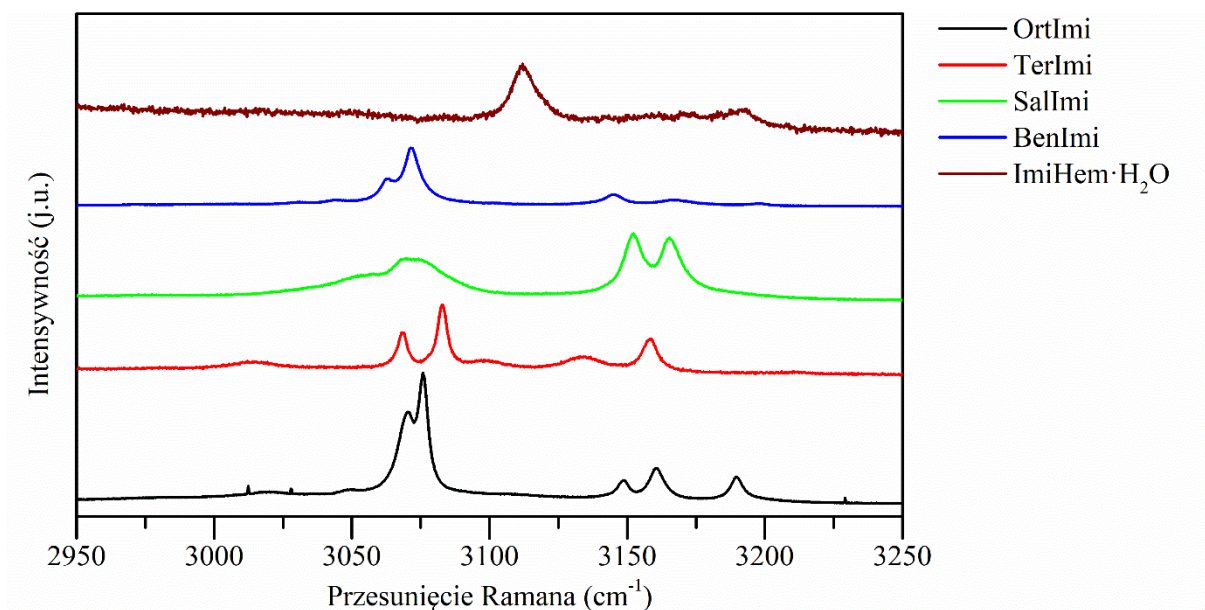
W zakresie 3500 – 3000 cm⁻¹ obserwujemy pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązania $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ oraz $\nu(\text{C-H})$. Pasma związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{O-H})$ obserwujemy przy 2582 cm⁻¹ w przypadku **SalImi**. Pasma przypisano na podstawie długości wiązania $d_{\text{O}\cdots\text{O}} = 2,53 \text{ \AA}$, wykorzystując wykres przedstawiony na rysunku 22 [139]. Pasma to jest związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{O-H})$, które uczestniczy w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym średniej mocy O10a–H10a \cdots O9a (rysunek 56). W **ImiHem·H₂O** występują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe O1w–H1w \cdots O8a, O1'w–H1'w \cdots O9a, O12a–H12a \cdots O1w oraz O15'a–H15'a \cdots O1'w o długościach $d_{\text{O}\cdots\text{O}}$ równych: 2,75 Å, 2,69 Å, 2,72 Å oraz 2,67 Å. Na podstawie wykresu przedstawionego na rysunku 22 [139] przypisano trzy pasma związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{O-H})$: 2934, 3011 oraz 3107 cm⁻¹. W widmie Ramana obserwujemy jedno szerokie pasmo przy 3111 cm⁻¹ związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{O-H})$ (rysunek 106).

Drganie związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{N-H})$ występuje w zakresie 3500 – 3100 cm⁻¹ w przypadku amin dwurzędowych [147]. W przypadku jonu imidazoliowego, na podstawie [147] przypisano pasma: 3188, 3156, 3159 oraz 3143 cm⁻¹ związane z rozciąganiem wiązania N–H odpowiednio dla **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**. Zmiana położenia pasma wynika z różnej długości wiązania N⁺–H \cdots O⁻ w badanych solach (tabela 12, Dodatek 1). W widmie Ramana obserwujemy pasma 3189, 3158, 3165 oraz 3145 cm⁻¹ związane z rozciąganiem wiązania N–H odpowiednio dla **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**

oraz **BenImi**. W **ImiHem·H₂O** możemy wyróżnić 6 różnych wiązań wodorowych N⁺–H···O[–] (rysunek 73). Dwa wiązania wodorowe średniej mocy N1b–H1b···O8a oraz N2'b–H2'b···O8'a ($d_{N\cdots O}$ wynosi 2,78 Å oraz 2,71 Å), którym na podstawie [147] przypisano pasma 3190 cm^{–1} oraz 3170 cm^{–1}. Ponadto cztery wiązania wodorowe słabej mocy N2b–H2b···O14'a, N2b–H2b···O8'a, N1'b–H1'b···O8'a oraz N2'b–H2'b···O14'a ($d_{N\cdots O}$ wynosi 2,85 Å, 3,07 Å, 2,87 Å oraz 2,86 Å), którym przypisano szerokie pasmo w zakresie 3226 – 3397 cm^{–1} związane z rozciąganiem wiązania N–H (rysunek 105). W widmie Ramana **ImiHem·H₂O** obserwujemy jedno, mało intensywne pasmo przy 3191 cm^{–1} związane z rozciąganiem wiązania N–H w mostku wodorowym N⁺–H···O[–]. Pasma w zakresie 3100 – 3000 cm^{–1} związane są z drganiami rozciągającymi $\nu(C-H)$, a w 3000 – 1900 cm^{–1} obserwujemy pasma sumacyjne oraz mody kombinacyjne (rysunek 105).



Rys. 105. Widmo IR w zakresie 3500 – 1900 cm^{–1} soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**.

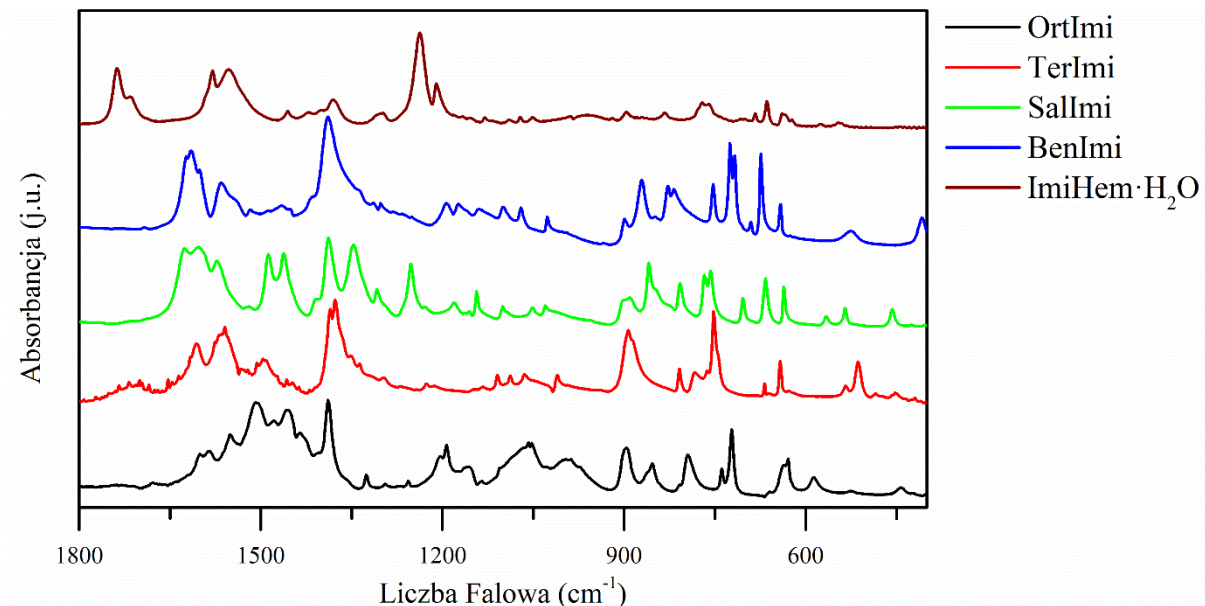


Rys. 106. Widma Ramana w zakresie 2950 – 3250 cm^{-1} soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**.

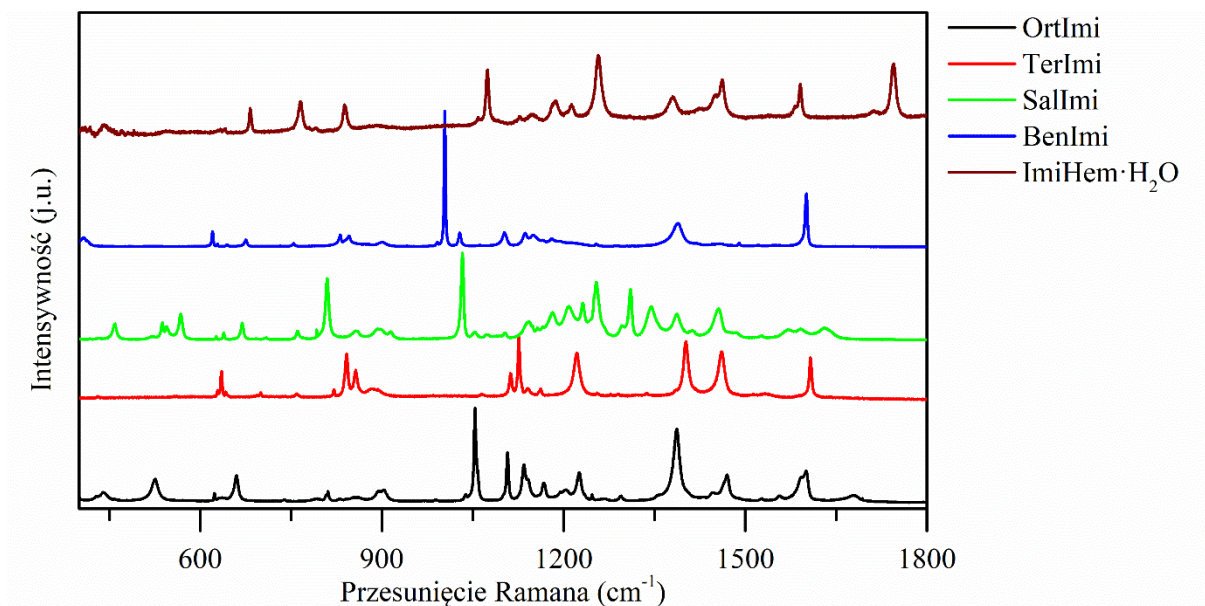
8.2. Zakres spektralny 1900 – 500 cm^{-1}

Zakres między 1900 a 500 cm^{-1} nazywa się potocznie zakresem „fingerprint”, czyli zakresem „odcisku palca”. Widmo w tym zakresie jest unikalne dla każdego związku i pozwala zidentyfikować badaną substancję. W zakresach 1650 – 1540 cm^{-1} oraz 1450 – 1360 cm^{-1} występują odpowiednio pasma związane z rozciąganiem asymetrycznym $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ oraz symetrycznym $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ wiązań C–O w grupie karboksylanowej. Pasma te są intensywne oraz charakterystyczne dla soli, w których doszło do przeniesienia protonu z cząsteczki kwasu na cząsteczkę zasady (rysunki 40 i 41). W widmach badanych soli obserwujemy pasma $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ dla liczb falowych: 1585 i 1388 cm^{-1} (**OrtImi**), 1566 i 1385 cm^{-1} (**TerImi**), 1572 i 1388 cm^{-1} (**SalImi**), 1565 i 1389 cm^{-1} (**BenImi**) oraz 1553 i 1378 cm^{-1} (**ImiHem·H₂O**) (opis przedstawiono w rozdziale 5). Dodatkowym potwierdzeniem przeniesienia protonu w badanych solach jest brak w widmie pasma związanego z rozciąganiem grupy karbonylowej (intensywne pasmo obserwowane w zakresie 1700 – 1640 cm^{-1}). Występuje ono tylko w **ImiHem·H₂O**, co wynika z przeniesienia protonu tylko z jednej z trzech grup karboksylowych w położeniach 1, 2 i 3 w kwasie hemimelitowym. W wyniku syntezy, proton został przeniesiony jedynie z grupy karboksylowej w położeniu 2. Z tego względu obserwujemy pasma 1737 oraz 1714 cm^{-1} związane z drganiem rozciągającym grupę karbonylową $\nu(\text{C=O})$ (rysunek 107). W **SalImi** występuje także intensywne pasmo 1346 cm^{-1} , które związane jest z drganiem deformacyjnym grupy hydroksylowej $\delta(\text{O-H})$.

W **ImiHem·H₂O** obserwujemy pasmo 1236 cm⁻¹ związane z drganiem rozciągającym wiązania C–O w grupie karboksylowej COOH.



Rys. 107. Widma IR w zakresie 1900 – 500 cm⁻¹ soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**.



Rys. 108. Widma Ramana w zakresie 500 – 1800 cm⁻¹ soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**.

Mody pierścieniowe (ang. „ring mode”) występują w zakresie od 1620 do 1400 cm⁻¹ [147]. Drganie rozciągające węgiel–węgiel w pierścieniu aromatycznym (które są dłuższe od wiązania podwójnego, a krótsze niż wiązanie pojedyncze) znajdują się dla liczb falowych 1608, 1614, 1625 oraz 1622 cm⁻¹ odpowiednio dla soli **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**. Pasma związane z rozciąganiem wiązania $\nu(\text{C}=\text{COO})$, w pierścieniu jonu kwasowego, obserwujemy

dla liczb falowych 1506, 1496, 1486 oraz 1544 cm^{-1} odpowiednio dla soli **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**. Położenie pasm, związanych z deformacją wiązań w pierścieniu aromatycznym, zależy od tego, w jaki sposób został on podstawiony. Pasma, które pozwalają stwierdzić występowanie pierścienia aromatycznego oraz określić, czy został on podstawiony jedną czy dwoma grupami są związane z drganiem deformacyjnym pierścieniowym (występuje przy $690 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) oraz drganiem deformacyjnym $\delta(\text{C-H})$, które występuje w zakresie 1000 – 700 cm^{-1} . Warto wspomnieć, że $\delta(\text{C-H})$ jest bardzo intensywnym pasmem, zazwyczaj najintensywniejszym w wymienionym zakresie. Drganie deformacyjne pierścieniowe obserwujemy dla soli **Sallmi** oraz **BenImi** przy 703 oraz 673 cm^{-1} . W przypadku soli **OrtImi** oraz **TerImi** nie obserwujemy tego pasma, ze względu na odpowiednio *orto* i *para* podstawienie grup karboksylowych do pierścienia aromatycznego. Pasma $\delta(\text{C-H})$ obserwujemy przy 723, 754, 757 oraz 722 cm^{-1} odpowiednio dla soli **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**.

W pierścieniu jonu imidazoliowego występuje jedno wiązanie podwójne $\text{C}=\text{C}$. Zazwyczaj pasma związane z drganiem rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ znajdują się w zakresie od 1660 – 1635 cm^{-1} . W przypadku badanych soli **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi** pasmo to znajduje się przy liczbach falowych odpowiednio 1601, 1606, 1602 i 1615 cm^{-1} . Różnica w zakresie wynika z wydłużenia wiązania podwójnego, które tworzy pierścień heterocykliczny. Drgania związane z deformacją wiązania $\delta(\text{C-H})$ obserwujemy w zakresie 1000 – 650 cm^{-1} . W przypadku badanych soli pasma te występują przy 793, 808, 808 oraz 752 cm^{-1} odpowiednio dla **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**. Ze względu na obecność dwóch wiązań N-H obserwujemy dwa drgania deformacyjne płaszczyznowe oraz pozapłaszczyznowe. Drganie w płaszczyźnie obserwujemy przy 1455, 1456, 1462 oraz 1446 cm^{-1} odpowiednio dla **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**. Drganie pozapłaszczyznowe $\delta(\text{N-H})$ obserwujemy przy 895, 893, 858 i 870 cm^{-1} odpowiednio dla **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**. Pasma związane z drganiem deformacyjnym wiązania N-H - $\delta(\text{N-H})$ jest bardzo intensywne oraz poszerzone (wynika to z faktu, że wiązanie N-H bierze udział w wiązaniu wodorowym $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$). Pasma związane z drganiem rozciągającym wiązania pojedynczego C-N znajdują się przy 1550, 1435, 1255 cm^{-1} (**OrtImi**), 1529, 1448, 1222 cm^{-1} (**TerImi**), 1519, 1408, 1228 cm^{-1} (**Sallmi**) oraz 1516, 1446, 1249 cm^{-1} (**BenImi**). Pasma te są słabej intensywności w widmie w podczerwieni a intensywne w widmie Ramana. Pasma związane z drganiami deformacyjnymi $\delta(\text{C-C-N})$ oraz $\delta(\text{C-N-C})$ znajdują się przy 1103, 808, 642 cm^{-1} (**OrtImi**), 1109, 793, 628 cm^{-1} (**TerImi**), 1100, 808, 636 cm^{-1} (**Sallmi**) oraz 1098, 817, 641 cm^{-1} (**BenImi**).

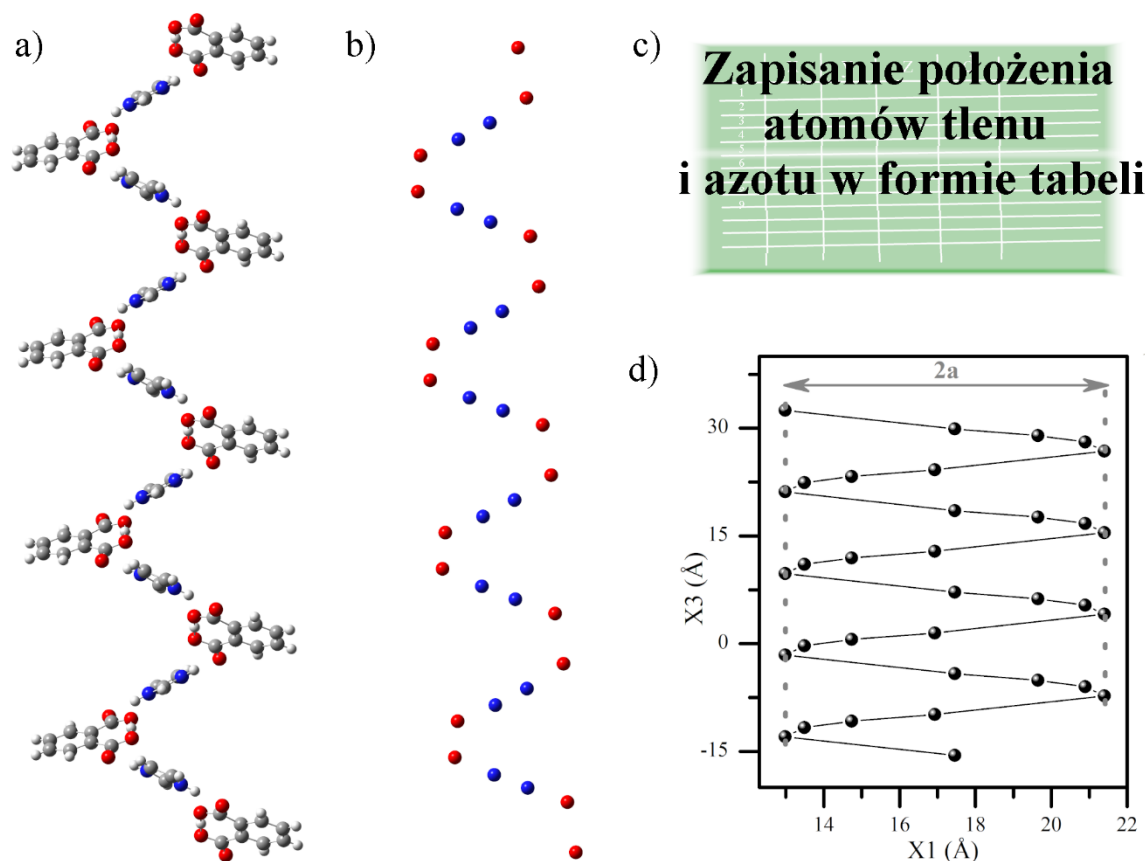
9. Opis helikalnej sieci wiązań wodorowych

W poniższym rozdziale przedstawiono opis helikalnej sieci utworzonej przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$ w **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**. W pierwszym podrozdziale przedstawiono analizę geometrii helikalnej struktury. Dla **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi** przeprowadzono analizę struktury helikalnej w funkcji temperatury. W drugim podrozdziale przedstawiono porównanie ze sobą dwóch struktur wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ utworzonych w solach kwasu hemimelitowego z imidazolem oraz pirazolem.

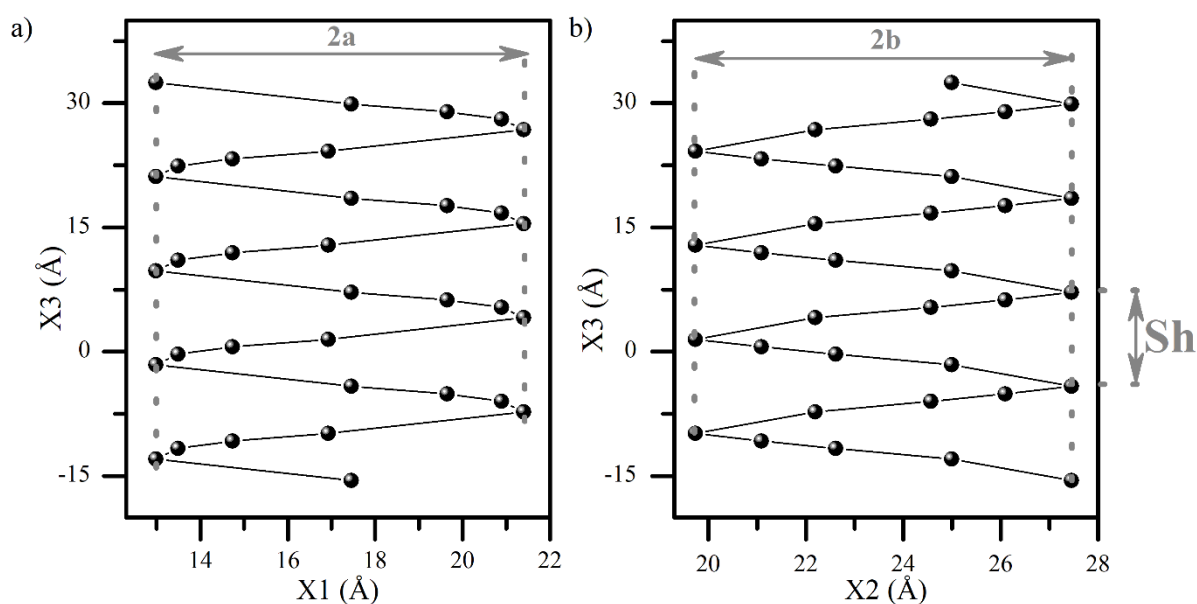
9.1. Helikalna sieć wiązań wodorowych w badanych solach imidazoliowych

W grupie badanych soli imidazoliowych możemy zauważyć, że sieć wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ układa się w kształt helikalny (rysunek 109). W sieci krystalicznej badanych soli możemy wyróżnić trzy różne ułożenia jonów połączonych wiązaniami wodorowymi: łańcuch spiralny utworzony przez oddziaływania $N^+-H\cdots O^-$ w **OrtImi** (rysunek 43), krata utworzona przez wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ (jeden jon **Ter²⁻** jest częścią dwóch różnych helis) w **TerImi** (rysunek 50) oraz motyw jodełkowy w **Sallmi** (rysunek 57) oraz **BenImi** (rysunek 65).

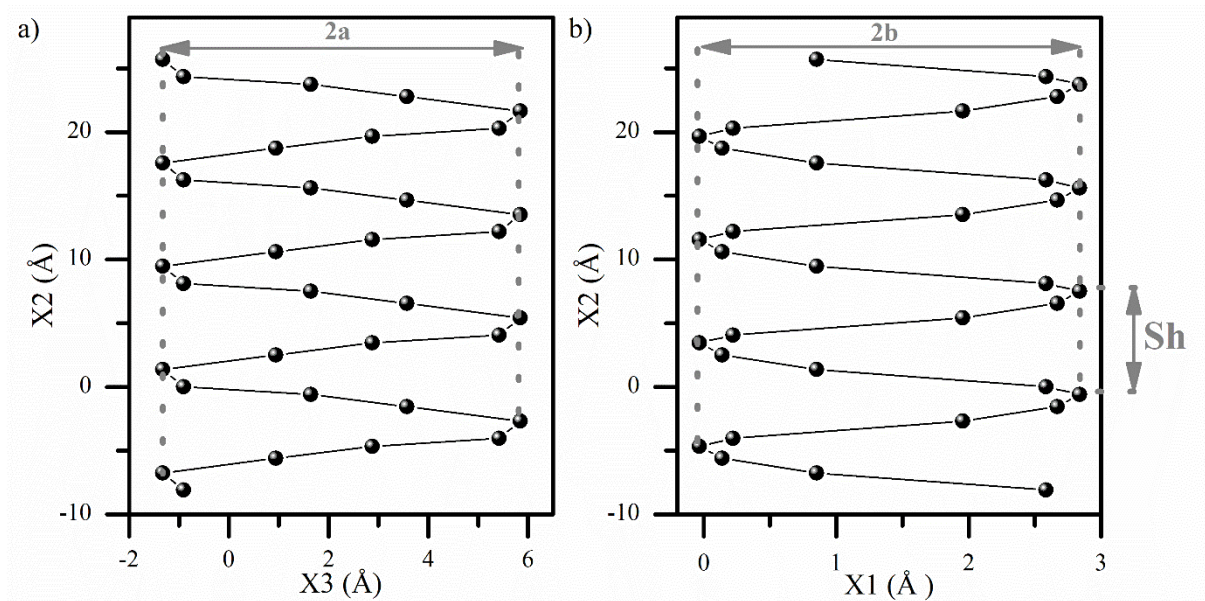
Dla analizowanych soli (**OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**) przygotowano fragmenty struktury krystalicznej (rysunek 109a), które wykorzystano do odczytania parametrów helisy. Dla każdej analizowanej soli wycięto fragment struktury krystalicznej złożonej z 17 jonów: 8 jonów **Imi⁺** oraz 9 anionów (odpowiednio **Ort⁻**, **Ter²⁻**, **Sal⁻**, **Ben⁻** oraz **Hem⁻**), które połączone są w strukturze wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$ (przykład dla **OrtImi** przedstawiono na rysunku 109a). Wykorzystano w tym celu program Diamond 4.0. W następnym kroku pozostawiono atomy tworzące helikoidalną sieć wiązań wodorowych, tj.: tlenu oraz azotu (rysunek 109b). W kolejnym etapie wykorzystano program GaussView, przy pomocy którego wyeksportowano pozycje atomów O oraz N w formie tabeli (rysunek 109c). Tabela została wczytana do programu OriginPro8.0. Na jej podstawie wykreślono rzuty układów helikalnych na odpowiednie płaszczyzny tak, by helisa narastała wzdłuż osi odciętych (np. dla **OrtImi** wzdłuż kierunku krystalograficznego X₃, rysunek 109d oraz 110). Wykreślone rzuty helisy dla **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O** przedstawiono na rysunkach: 111, 112, 113 oraz 114.



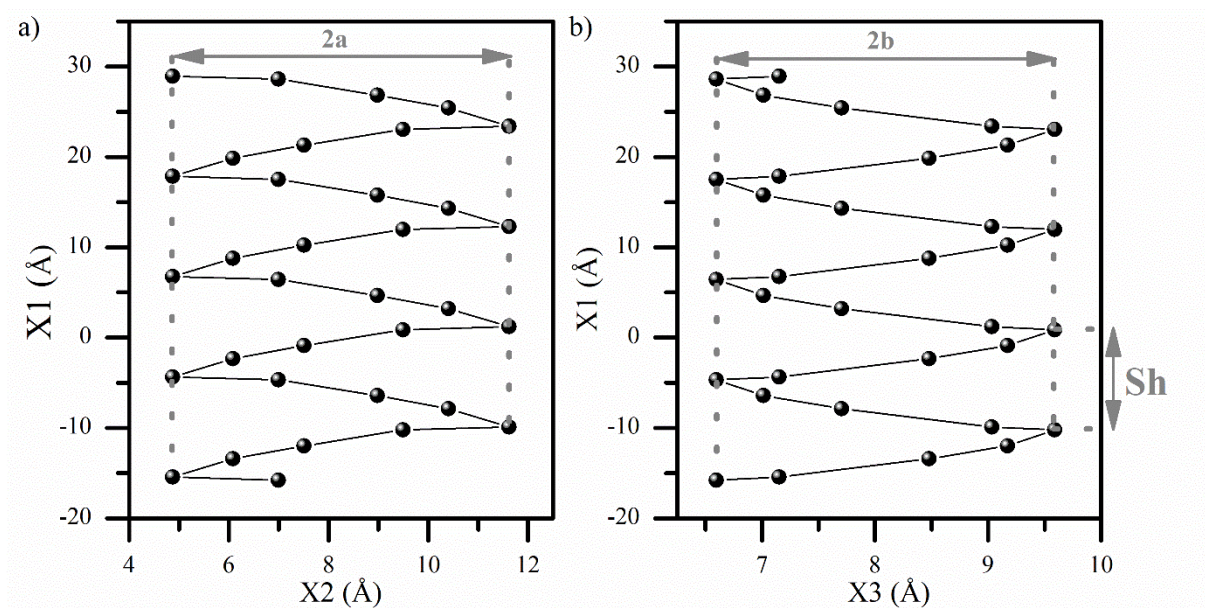
Rys. 109. Opis sposobu odczytania parametrów opisujących helisę na przykładzie helisy utworzonej w strukturze krystalicznej **OrtImi**: Wycięcie ze struktury krystalicznej helikoidy składającej się z 8 **Imi**⁺ oraz 9 **Ort**⁻ (a); położenia atomów azotu i tlenu w przestrzeni 3D (po usunięciu atomów węgla oraz wodoru) (b); wyeksportowanie położenia atomów N oraz O z programu GaussView do formy tabeli (c); import danych do programu Origin oraz wykreślenie odpowiednich rzutów na płaszczyznę (d).



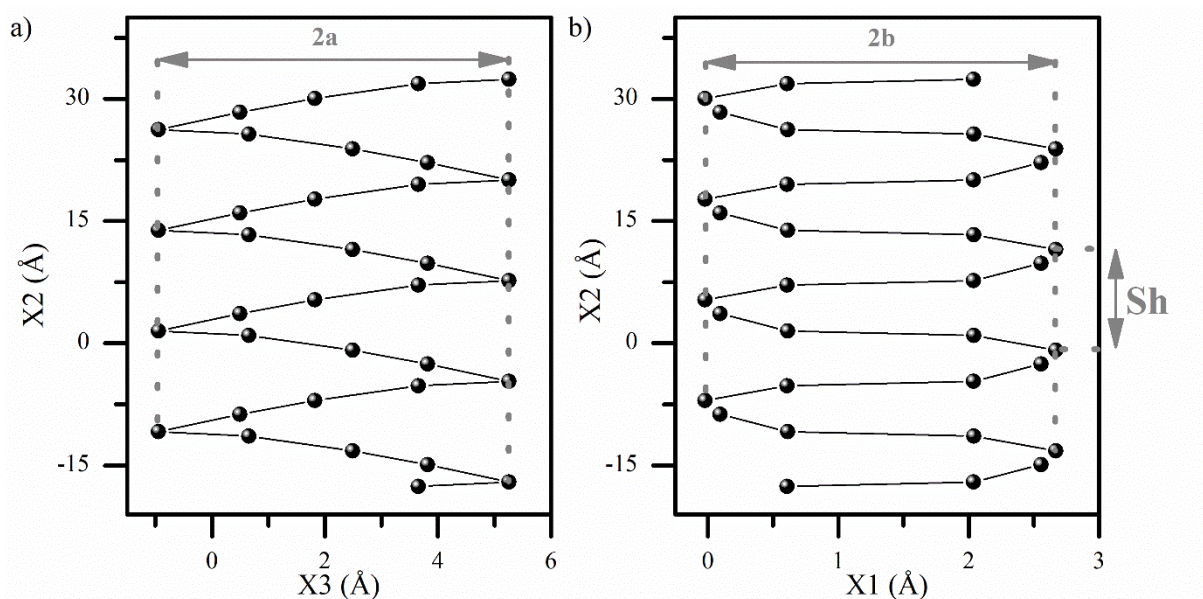
Rys. 110. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej **OrtImi** na płaszczyznę X1X3 (a) oraz X2X3 (b).



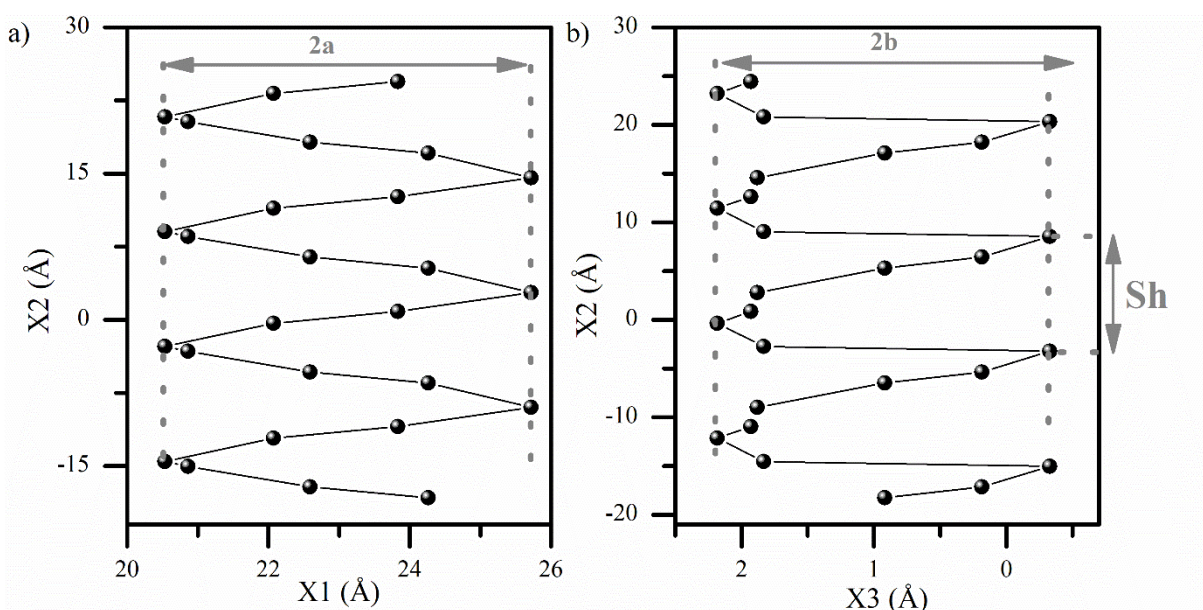
Rys. 111. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej **TerImi** na płaszczyźnie X_3X_2 (a) oraz X_1X_2 (b).



Rys. 112. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej **SalImi** na płaszczyźnie X_2X_1 (a) oraz X_3X_1 (b).



Rys. 113. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej **BenImi** na płaszczyźnie X_3X_2 (a) oraz X_1X_2 (b).



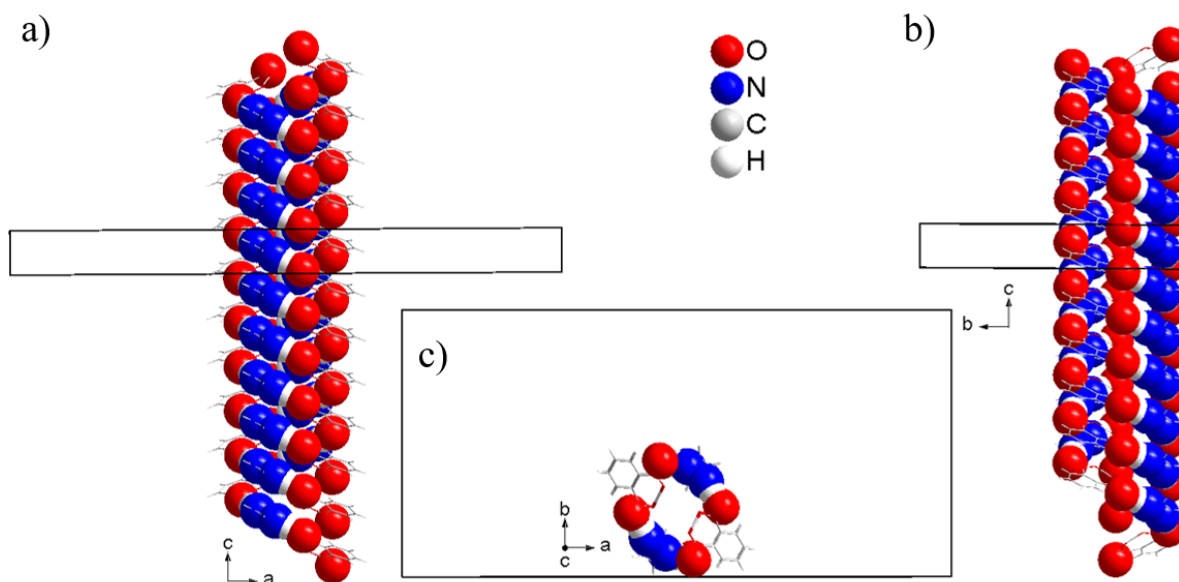
Rys. 114. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej **ImiHem·H₂O** na płaszczyźnie X_1X_2 (a) oraz X_3X_2 (b).

Na podstawie rzutów helikoidy na odpowiednie płaszczyzny, odczytano położenia skrajnych punktów (zaznaczone linią przerywaną na rysunku 109d). Na podstawie odczytanych wartości ($2a_h$, $2b_h$ oraz Sh (skok helisy)) obliczono parametry helikoidy dla **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** oraz **HemImi·H₂O**; a_h (półś wielka), b_h (półś mała). Parametry a_h i b_h wynikają z eliptycznego kształtu podstawy helikoidy. Na podstawie parametrów a_h i b_h obliczono półogniskową (c_h , równanie 1), mimośród (e_h , równanie 2), pole powierzchni (S_h ,

równanie 3) oraz obwód (l_h , równanie 4) elipsy. Obliczone dane przedstawiono w tabelach 9 oraz 10.

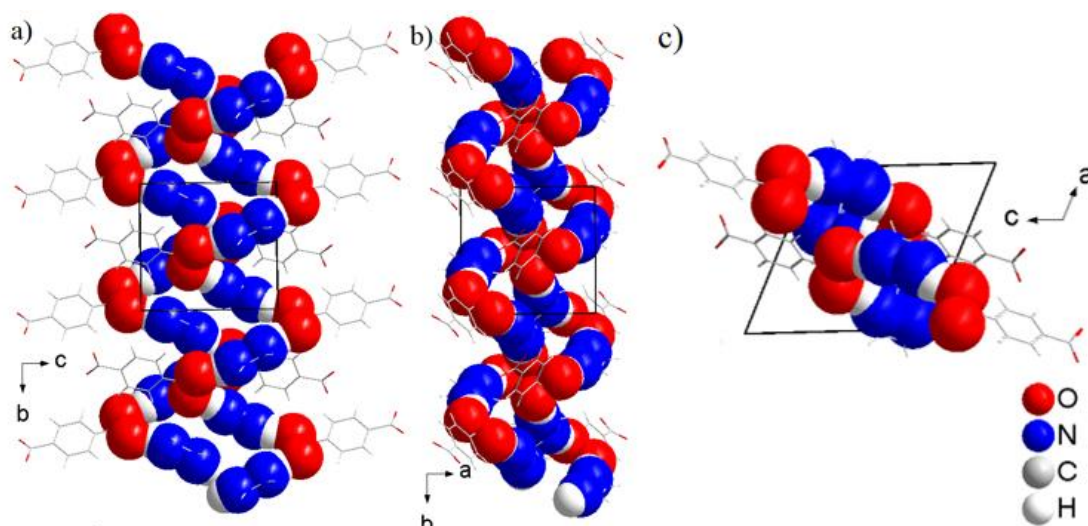
Przeprowadzono analizę parametrów helisy w zależności od ilości oraz podstawienia grup karboksylowych w anionie. Dla każdej soli imidazoliowej odczytano parametry helisy na podstawie struktury krystalicznej otrzymanej w 130 K. Analizę parametrów helikoidy dla **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** w 100, 180, 240 oraz 300 K przedstawiono w rozdziale poświęconym właściwościom termicznym soli.

W **OrtImi** parametry helikoidy a_h , b_h i Sh wynoszą odpowiednio: 4,21, 3,86 oraz 11,35 Å. Struktura helikoidalna **OrtImi** składa się z trzech przeplatających się wzajemnie helikoid (rysunek 115). Wszystkie trzy helikoidy narastają wokół jednej elipsy wzdłuż kierunku [010] (rysunek 115). Rzut na płaszczyznę ab (rysunek 115c) przedstawia elipsoidalną powierzchnię pola podstawy helikoidy. Helikoidy w **OrtImi** są lewoskrętne [127].

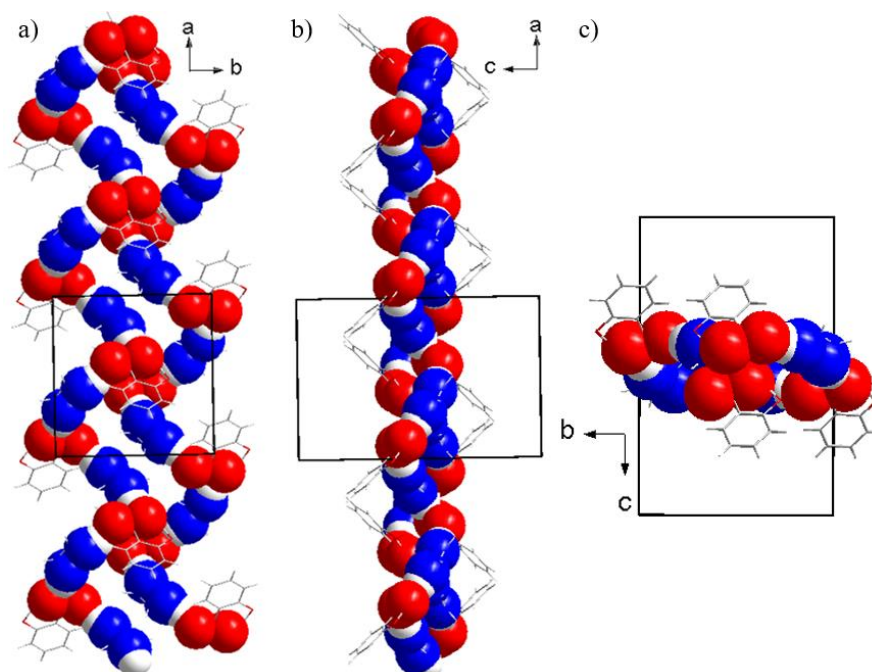


Rys. 115. Struktura helikoidalna **OrtImi** przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: ac (a) bc (b) oraz ab (c).

W przypadku pozostałych trzech soli (dla $T=130$ K) parametry helikoidy a_h , b_h i Sh wynoszą odpowiednio: 3,59, 1,44, 8,14 Å (**TerImi**), 3,37, 1,49, 11,10 Å (**SalImi**) oraz 3,10, 1,33, 12,36 Å (**BenImi**). W układach helikoidalnych wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ w **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** możemy wyróżnić dwie helikoidy przeplatające się tylko częściowo co jest widoczne na rysunkach 116 oraz 117, gdzie przedstawiono odpowiednio rzut na płaszczyznę ac oraz bc i ac . Rzuty na płaszczyznę ac , bc , ac odpowiednio dla **TerImi**, **SalImi**, **BenImi** przedstawiają elipsoidalną powierzchnię pola podstawy helikoidy. Dla każdego badanego układu zaobserwowano, że jedna helikoida jest prawoskrętna, a druga lewoskrętna.



Rys. 116. Struktura helikoidalna **TerImi** przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: *ac* (a) *bc* (b) oraz *ab* (c).



Rys. 117. Struktura helikoidalna **SalImi** przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: *ac* (a) *bc* (b) oraz *ab* (c).

W **ImiHem·H₂O** powierzchnia kationów jest skręcona do powierzchni anionów pod kątami 19,8° (**Imi⁺** do **Hem⁻**) oraz 15,62° (**Imi⁺** do **Hem⁻**) (oznaczenia jonów przedstawiono na rysunku 39). Ponadto połowa cząsteczek **Imi⁺** tworzy wiązania wodorowe N⁺–H···O⁻ z dwoma różnymi grupami karboksylowymi. Opisany układ cząsteczek kationów prowadzi do utworzenia w przybliżeniu helikoidalnej struktury wiązań wodorowych. Parametry *a_h*, *b_h* oraz *Sh* są odpowiednio równe: 1,59, 1,26 oraz 11,74 Å. Zaburzenie struktury helikoidalnej w soli imidazoliowej kwasu hemimelitowego jest spowodowane obecnością cząsteczek wody, które łączą jony kwasowe.

Tab. 9. Parametry helikoidy dla **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**: a_h (półoś wielka), $2a_h$, b_h (półoś mała), $2b_h$ oraz Sh (skok helisy).

	T (K)	$2a_h$ (Å)	a_h (Å)	$2b_h$ (Å)	b_h (Å)	Sh (Å)
OrtImi	130	8,42	4,21	7,72	3,86	11,35
TerImi	300	7,13	3,57	2,85	1,42	8,32
	240	7,15	3,57	2,85	1,43	8,26
	180	7,16	3,58	2,87	1,43	8,16
	130	7,19	3,59	2,87	1,44	8,14
	100	7,19	3,60	2,88	1,44	8,08
Sallmi	300	6,73	3,37	3,09	1,55	11,07
	240	6,73	3,37	3,05	1,52	11,09
	180	6,74	3,37	3,02	1,51	11,12
	130	6,75	3,37	2,99	1,49	11,10
	100	6,76	3,38	2,99	1,49	11,06
BenImi	300	6,36	3,18	2,61	1,35	12,22
	240	6,29	3,15	2,63	1,34	12,27
	180	6,23	3,12	2,67	1,33	12,35
	130	6,21	3,10	2,69	1,33	12,36
	100	6,17	3,09	2,70	1,32	12,41
ImiHem ·H₂O	130	3,18	1,59	2,52	1,26	11,74

Tab. 10. Parametry elipsy obliczone na podstawie wartości półosi wielkiej i małej.

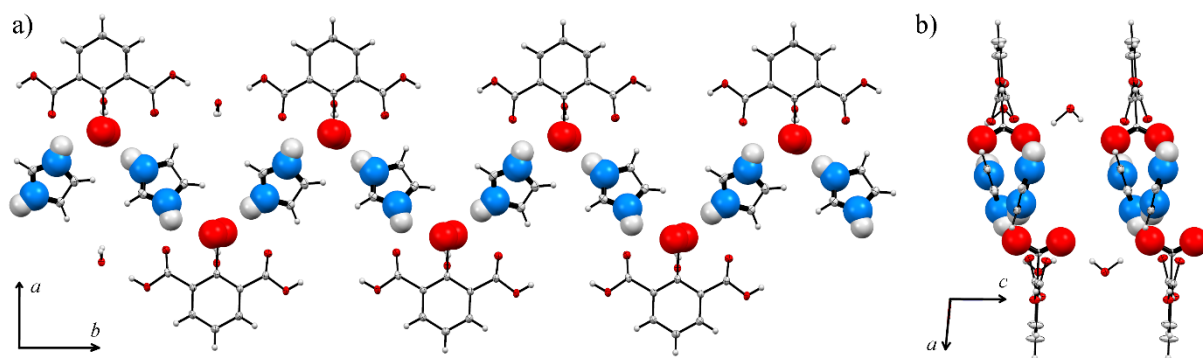
	T (K)	c_h (Å)	e_h	S_h (Å ²)	l_h (Å)
OrtImi	130	1,68	0,39	51,02	25,35
TerImi	300	3,27	0,92	15,95	16,40
	240	3,28	0,92	15,99	16,43
	180	3,28	0,92	16,12	16,48
	130	3,29	0,92	16,22	16,53
	100	3,29	0,92	16,23	16,54
Sallmi	300	2,99	0,88	16,36	15,96
	240	3,00	0,89	16,12	15,91
	180	3,01	0,89	15,99	15,89
	130	3,02	0,89	15,85	15,87
	100	3,03	0,89	15,85	15,88
BenImi	300	2,89	0,91	13,00	14,69
	240	2,86	0,91	13,00	14,61
	180	2,82	0,90	13,05	14,54
	130	2,79	0,90	13,12	14,52
	100	2,78	0,89	13,09	14,47

9.2. Analiza helikoidalnej struktury wiązań wodorowych w solach kwasu hemimelitowego

Badania, w grupie soli imidazoliowych **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **HemImi·H₂O**, pokazały występowanie helikoidalnej sieci utworzonej przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Pojawiło się pytanie, czy w innych solach aromatycznych kwasów karboksylowych z cząsteczkami heterocyklicznymi występuje sieć helikalna? W celu odpowiedzi na powyższe pytanie, przeprowadzono syntezę kwasu hemimelitowego z pirazolem, w reakcji której otrzymano uwodniony hemimelitan pirazoliowy (**PyrHem·H₂O**).

Analiza struktury wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ w **PyrHem·H₂O** pokazała, że występuje układ warstwowy jonów kwasowych i zasadowych. Kationy pirazoliowe tworzą układ pierścieniowych wiązań wodorowych $N-H\cdots O$ $R_4^4(14)$ (rysunek 77a). Pomiędzy anionami zlokalizowane są cząsteczki wody. W warstwowy sposób układają się także jony kwasowe w soli imidazoliowej. Kationy imidazoliowe tworzą łańcuch wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ $C_2^2(8)$ wzdłuż kierunku [010] (rysunek 118). Parametry komórki elementarnej soli pirazoliowej i imidazoliowej tylko nieznacznie się od siebie różnią (rozdziały 6.5 oraz 6.6).

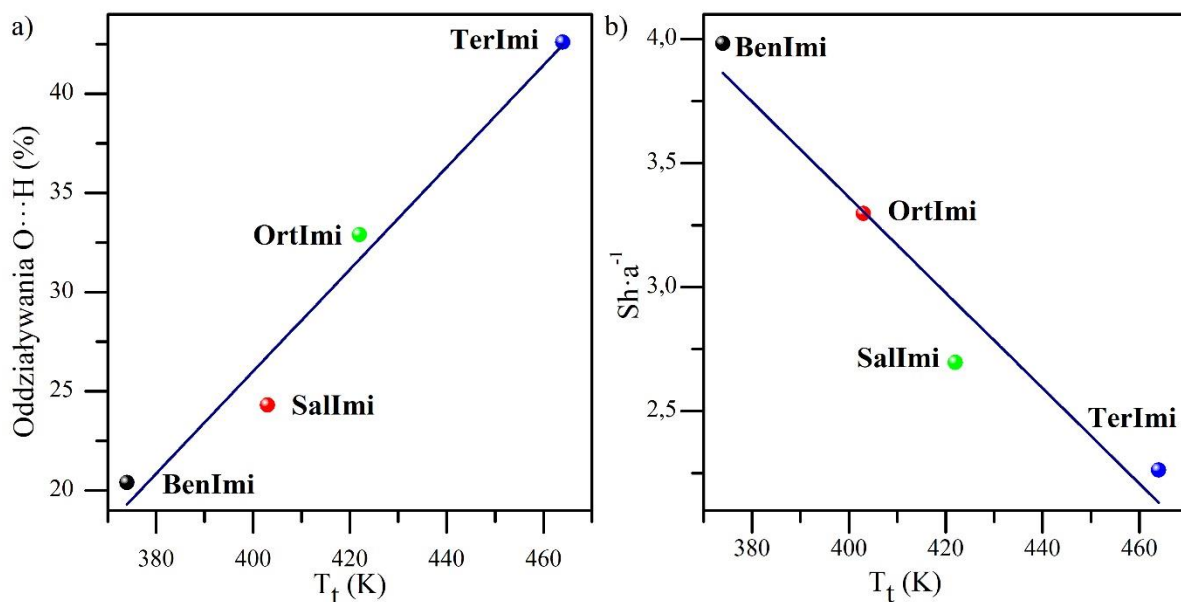
W każdej badanej soli imidazoliowej (**OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O**) wyróżniono łańcuchowy motyw wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$. Motyw ten układa się w każdym z nich w strukturę helikalną. W soli pirazoliowej (**PyrHem·H₂O**) wiązania $N^+-H\cdots O^-$ tworzą motyw pierścieniowy $R_4^4(14)$.



Rys. 118. Struktura helikalna dla soli **HemImi·H₂O** przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: *ab* (a) oraz *ac* (b).

10. Helikalna sieć wiązań wodorowych a właściwości termiczne soli

W poniższym rozdziale przedstawiono właściwości termiczne soli imidazoliowych z aromatycznymi kwasami karboksylowymi. W helikalnej sieci, utworzonej przez kationy i aniony połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$, na własności termiczne soli powinna mieć wpływ moc wiązań wodorowych oraz ich ułożenie w przestrzeni. Na rysunku 119 przedstawiono wielkości procentowego udziału oddziaływań $O\cdots H$ w kryształach oraz skoku helisy, podzielonej przez wartość półosi wielkiej, w zależności od temperatury topnienia badanych soli.



Rys. 119. Wielkości wkładu oddziaływań $O\cdots H$ w kryształach (a) oraz skoku helisy podzielonej przez wartość półosi wielkiej (b) w zależności od temperatury topnienia badanych soli.

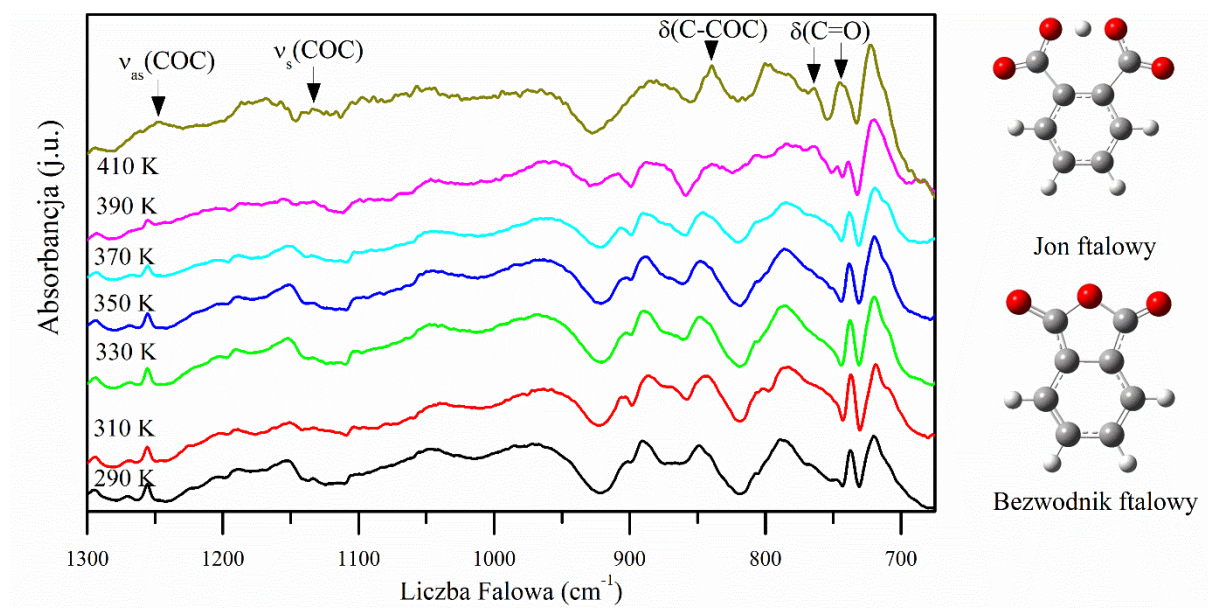
Dla soli, które charakteryzuje większa wartość temperatury topnienia, obserwuje się większy wkład oddziaływań $O\cdots H$ do wszystkich oddziaływań w kryształach. Może to oznaczać, że właściwości termiczne soli imidazoliowych zależą głównie od oddziaływań bliskozasięgowych. Wkład oddziaływań $O\cdots H$ od anionu do oddziaływań z jego pierwszą strefą koordynacyjną będzie tym większy, im więcej międzycząsteczkowych wiązań wodorowych zostanie utworzonych w strukturze krystalicznej.

Na rysunku 119b obserwujemy, że czym większa jest wartość temperatury topnienia soli tym mniejsza wartość skoku helisy podzielonej przez wartość półosi wielkiej. Oznacza to, że nie bez znaczenia dla właściwości termicznych jest uporządkowanie dalekozasięgowe.

W przypadku badanych soli istnieje pewna korelacja pomiędzy rozmiarem helisy (wielkość mikroskopowa) a właściwościami termicznymi (wielkość makroskopowa).

10.1. Ortoftalan imidazoliowy

W zarejestrowanym dla **OrtImi** termogramie DSC obserwujemy pik endotermiczny w 358 K (dla prędkości grzania $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). W podobnej temperaturze obserwujemy ubytek masy równy 0,4% w termogramie TGA. W celu wyjaśnienia natury występowania procesu, przeprowadzono badania widm w podczerwieni w funkcji temperatury **OrtImi** (rysunek 120). Powyżej 370 K obserwujemy nowe pasma: 1246 , 1138 , 839 , 765 oraz 746 cm^{-1} . Pasma w 1246 cm^{-1} oraz 1138 cm^{-1} przypisano do asymetrycznego i symetrycznego rozciągania wiązania C–O–C [243, 244]. Intensywne pasmo przy 839 cm^{-1} związane jest z drganiem deformacyjnym wiązania C–C–OC [245]. Ponadto pasma w 765 i 746 cm^{-1} związane są z drganiem deformacyjnym wiązania C=O [246]. Nowe pasma, które obserwujemy w widmach **OrtImi**, świadczą o przemianie jonu kwasowego w bezwodnik ftalowy (na rysunku 120, po prawej stronie, przedstawiono strukturę cząsteczkową jonu ftalowego oraz bezwodnika ftalowego).

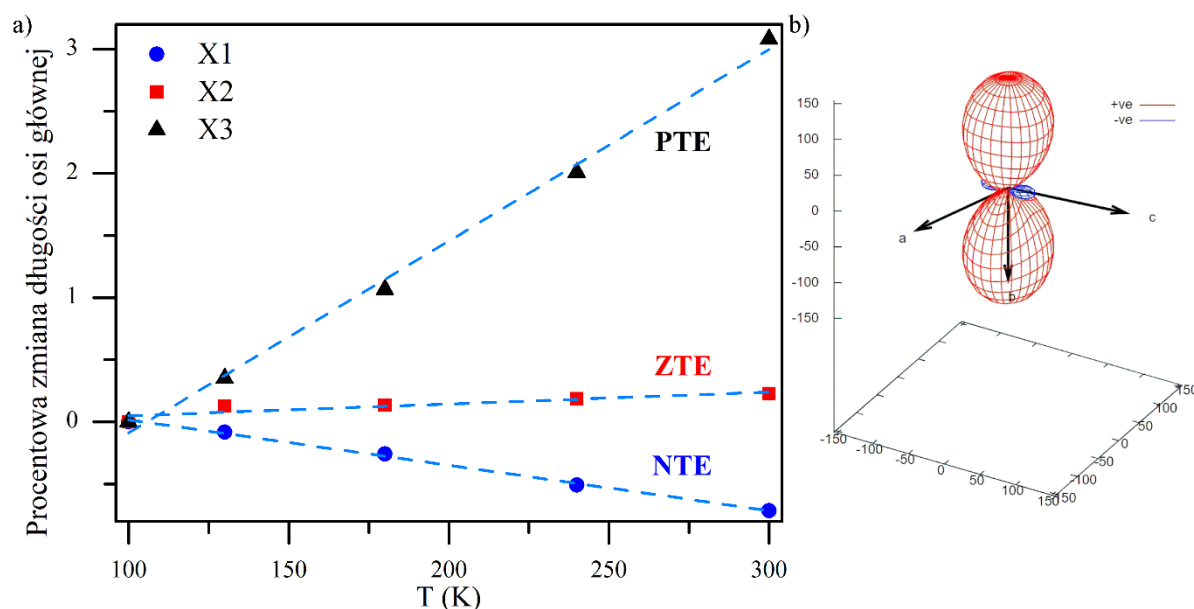


Rys. 120. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni **OrtImi**. Po prawej stronie przedstawiono struktury cząsteczkowe jonu ftalowego oraz bezwodnika ftalowego.

10.2. Tereftalan imidazoliowy

Badania temperaturowe struktury krystalicznej **TerImi** pokazały różne zachowanie parametrów komórki elementarnej a , b i c wraz ze zmianą temperatury (Roz. 1.4 i 2.2). W zakresie od 150 do 300 K wartość parametru a nieznacznie się zmienia (rysunek 52a).

Wartość parametru b zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury, a wartość parametru c zmniejsza się (rysunek 52a). Objętość komórki elementarnej V zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury (rysunek 52b). Podjęto próbę wyjaśnienia natury obserwowanych zmian temperaturowych.



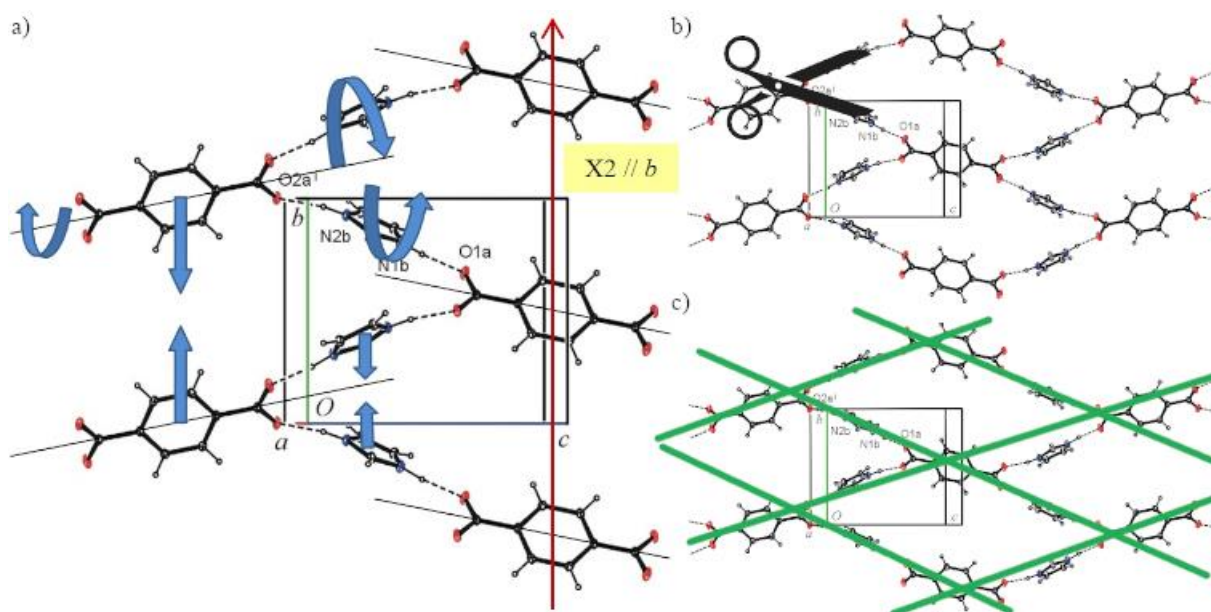
Rys. 121. Procentowa zmiana długości wzdłuż osi głównej w funkcji temperatury **TerImi** (a), współczynniki rozszerzalności temperaturowej wzdłuż osi X1, X2, X3 (b). Jednostką współczynnika rozszerzalności jest $10^{-6} \cdot K^{-1}$.

Przeprowadzono badania spektroskopowe oraz poddano szczegółowej analizie parametry struktury krystalicznej **TerImi**. Zaobserwowano, że skróceniu ulegają odległości międzyatomowe wzdłuż kierunku X1 [0,1262, 0, 0,9920]. Zmiany te związane są ze zmianami w kierunku równoległym do spiralnych łańcuchów, który tworzą kationy i aniony połączone wiązaniami wodorowymi $N^+ - H \cdots O^-$, ułożonych wzdłuż parametrem c komórki elementarnej. Wydłużenie odległości międzyatomowych w kierunku X3 [0, -1, 0] związane jest z parametrem b komórki elementarnej ułożonych prostopadle do spiralnych łańcuchów. Wydłużenie odległości międzycząsteczkowych wzdłuż kierunku X2 [-0,9604, 0, -0,2786] zachodzi równoległe do łańcuchów uformowanych przez wiązania wodorowe $C - H \cdots O$ (związane z parametrem a). Współczynniki liniowej rozszerzalności temperaturowej równe są $-36,5(9)$, $9,5(5)$, oraz $154,4(1) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ odpowiednio dla kierunków X1, X2 oraz X3. Analiza wartości współczynników liniowej rozszerzalności pokazała, że w kierunku X1 obserwujemy ujemną rozszerzalność temperaturową, w kierunku X2 bliską zeru rozszerzalność temperaturową (zmiany na poziomie 0,2%) oraz w kierunku X3 dodatnią rozszerzalność temperaturową. Współczynnik objętościowej rozszerzalności temperaturowej wynosi

$126,9(6) \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ i wskazuje na dodatnią rozszerzalność objętościową. Wyniki analizy zależności termicznej parametrów komórki elementarnej **TerImi**, w której występuje współistnienie ujemnej, bliskiej zeru oraz dodatniej rozszerzalności termicznej w trzech kierunkach krystalograficznych, pokazano na rysunku 121. Zaobserwowane zjawisko zerowej, dodatniej oraz ujemnej rozszerzalności termicznej jest rzadko spotykane w literaturze.

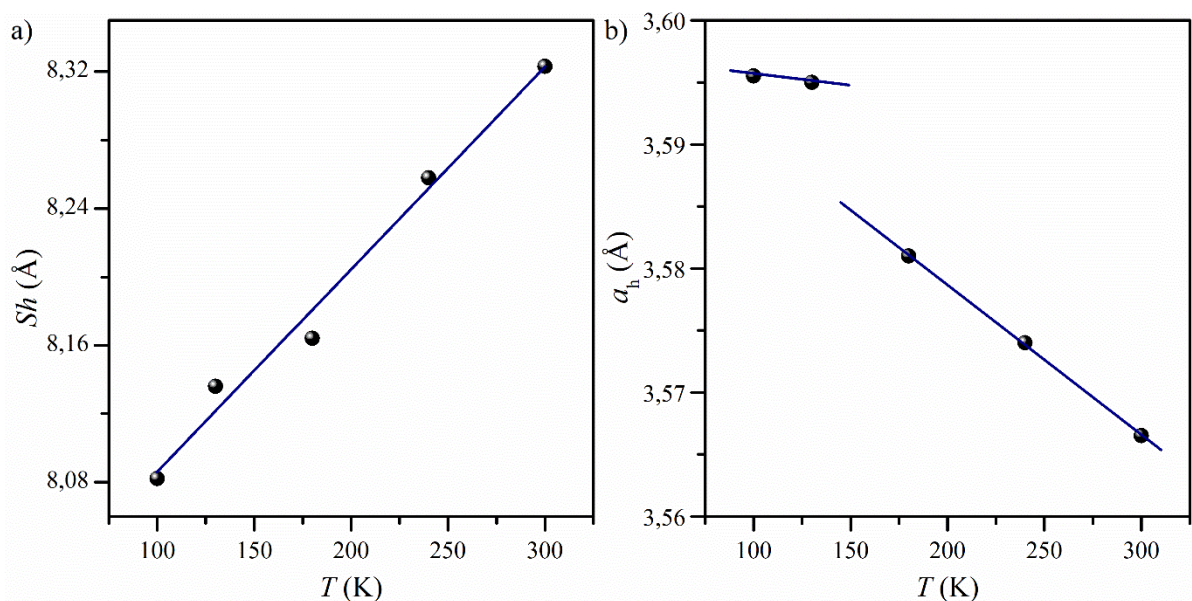
W sieci krystalicznej **TerImi** aniony oddziałują z kationami poprzez wiązania wodorowe średniej mocy $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ oraz słabej mocy $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Wraz ze zmniejszaniem temperatury zwiększeniu ulega kąt wiązań wodorowych $\angle\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ oraz $\angle\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Analiza zmian długości wiązań wodorowych pokazała, że jednowymiarowy łańcuch, uformowany przez słabe wiązania wodorowe $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, jest bardziej podatny na odkształcenie pod wpływem temperatury niż spiralny łańcuch uformowany przez cząsteczki połączone wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$. Zmiany w długości wiązania wodorowego $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ są większe niż w przypadku wiązań wodorowych $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$. Dla $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ odległość donor-akceptor (100/300 K) wynosi $2,6362(14)/2,6352(19) \text{ \AA}$ i $2,6324(13)/2,6342(17) \text{ \AA}$, a w przypadku wiązania wodorowego $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ $3,0743(17)/3,102(2) \text{ \AA}$ i $3,3001(17)/3,360(2) \text{ \AA}$.

W strukturze krystalicznej **TerImi** zmienia się ułożenie jonów w sieci krystalicznej wraz ze zmianą temperatury (rysunek 122a). Kąt dwuścienny pomiędzy symetryczną grupą karboksylanową oraz pierścieniem fenyłowym zmienia się wraz ze zmianą temperatury. W 100 K kąt ten równy jest $16,27^\circ$, a w 300 K wynosi $17,04^\circ$. Pierścień fenyłowy jest skręcony w stosunku do grup karboksylanowych. Obserwowane zmiany wskazują na obrót jonu imidazoliowego wokół osi przechodzącej przez atomy węgla pierścienia pięcioczłonowego (rysunek 122a). Po zmniejszeniu temperatury kryształu zmniejsza się odległość między anionami kwasowymi. Ruch libracyjny wpływa na dynamikę wiązań wodorowych (zwłaszcza w kierunku poprzecznym). Ułożenie jonów w warstwie przypomina składaną kratę (rysunek 122c). Wraz ze zmniejszaniem temperatury, odległość pomiędzy jonami wzdłuż osi X_3 ($\parallel b$) zmniejsza się, prowadząc do zwiększenia odległości pomiędzy jonami w kierunku X_1 ($\parallel c$). W zakresie temperaturowym od 300 do 150 K, jon imidazoliowy obraca się, co skutkuje zmniejszeniem odległości pomiędzy warstwami (kierunek X_2 , $\parallel a$). Naturę występowania anomalnej rozszerzalności temperaturowej możemy opisać mechanizmem ruchu nożycowego albo składanej kraty (rysunek 122b i c). Ułożenie jonów połączonych wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ w **TerImi** w kratę prowadzi do zmian temperaturowych indukowanych w przestrzeni 2D.



Rys. 122. Sieć wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ w rzucie na płaszczyznę (-301) . Strzałki przedstawiają kierunek ruchu jonów wraz ze zmniejszaniem temperatury (a); graficzne przedstawienie mechanizmu wyjaśniającego ujemną rozszerzalność temperaturową: mechanizm nożycowy (b) oraz mechanizm składanej kraty (c).

Przeprowadzono analizę zmian indukowanych temperaturą w układzie helikalnym w **TerImi** (parametry helisy zestawiono w tabelach 9 oraz 10). Powiązano zmiany indukowane temperaturą wzdłuż kierunków głównych X1, X2 i X3 z parametrami helisy. Wzdłuż kierunku X1, który związany jest z ujemną rozszerzalnością temperaturową, wyznaczany jest parametr półosi wielkiej elipsy. Wzdłuż kierunku X2, związanym z bliską zeru rozszerzalnością temperaturową, wyznaczany jest parametr półosi małej elipsy. Kierunek główny X3, związany z dodatnią rozszerzalnością temperaturową, związany jest z skokiem helisy. Na rysunku 123 przedstawiono ewolucję temperaturową skoku helisy oraz parametru a_h elipsy. Podczas zwiększania temperatury obserwujemy zwiększanie się skoku helisy, a więc wydłużanie struktury helikalnej (rysunek 123a). Wymiary poprzeczne helisy opisane są wartościami parametrów elipsy, do których zaliczamy półoś wielką (a_h) oraz małą (b_h). Parametr a_h elipsy wraz ze zwiększaniem temperatury zmniejsza swoją wartość (rysunek 123b), a parametr b_h zwiększa swoją wartość (tabela 9). Ujemna rozszerzalność temperaturowa, w układzie helikalnym w **TerImi**, związana jest z parametrem a_h elipsy, a więc z siecią wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$.



Rys. 123. Ewolucja temperaturowa skoku helisy (a) oraz półośi wielkiej elipsy a_h (b) **TerImi**.

Analiza ujemnej rozszerzalności w **TerImi** pokazała, że jest ona związana z wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Ponadto wraz ze zmianą temperatury, zaobserwowano zmiany parametrów helisy oraz kąta pomiędzy grupą karboksylanową a pierścieniem fenyłowym. Świadczy to o tym, że układ przechodząc do struktury o niższej energii całkowitej „dokonuje zmian” nie tylko w wymiarach samej helisy, ale także w jej strukturze wewnętrznej.

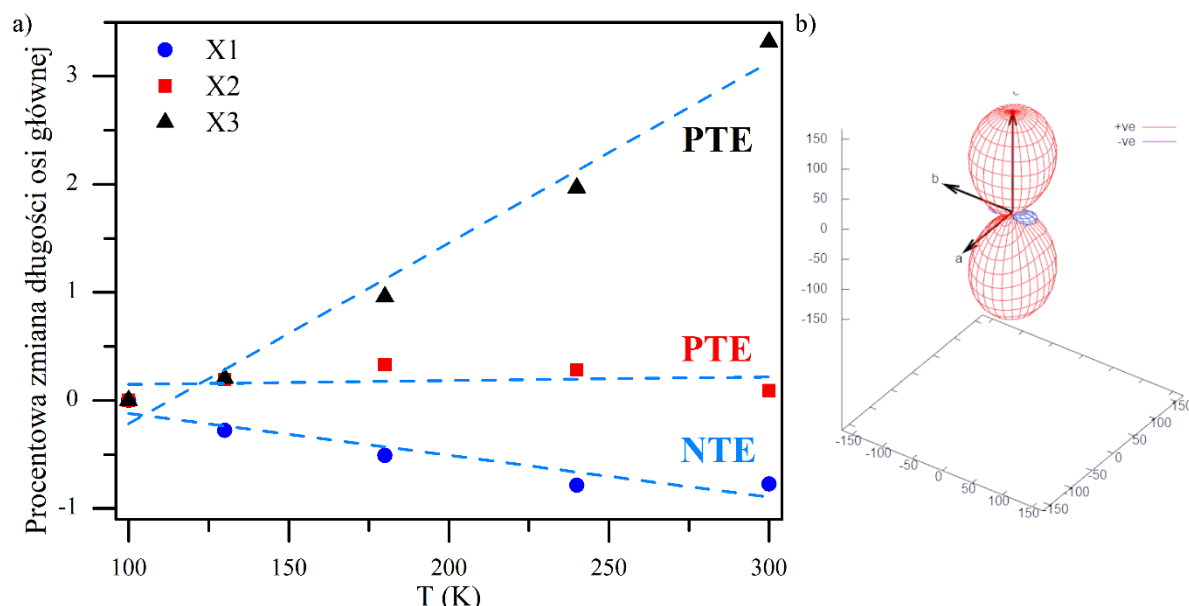
10.3. Salicylan imidazoliowy

W **SalImi** występuje jodelkowe ułożenie anionów i kationów w strukturze krystalicznej. Jony połączone są wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$ tworząc strukturę helikalną. W sieci wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ możemy wyróżnić motyw łańcuchowy $C_2^2(8)\vec{a}\vec{b}$.

Dla **SalImi** przeanalizowano ewolucję temperaturową parametrów a , b i c komórki elementarnej oraz objętości V . Analiza ta pokazała, że wartości parametrów c oraz V zwiększają się wraz ze zwiększaniem temperatury, a parametru b zmniejsza się. Wartość parametru a w zakresie temperatur od 100 do 180 K zwiększa się, a w zakresie od 180 do 300 K zmniejsza się.

Analiza rozszerzalności temperaturowej w **SalImi** pokazała, że skróceniu ulegają odległości międzyatomowe wzdłuż kierunku X3 [0, 0, 1] ($\parallel c$) oraz nieznacznie w kierunku X2 [-1, 0, 0] ($\parallel a$). Zmiany w kierunku X3 związane są głównie ze zmianami w wiązaniami wodorowymi $C-H\cdots\pi$, a w kierunku X2 ze zmianami wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$. Zwiększenie odległości międzyatomowych w kierunku X1 [0, -1, 0] ($\parallel b$) w dominującym stopniu związane jest z parametrem b komórki elementarnej, prostopadłym do

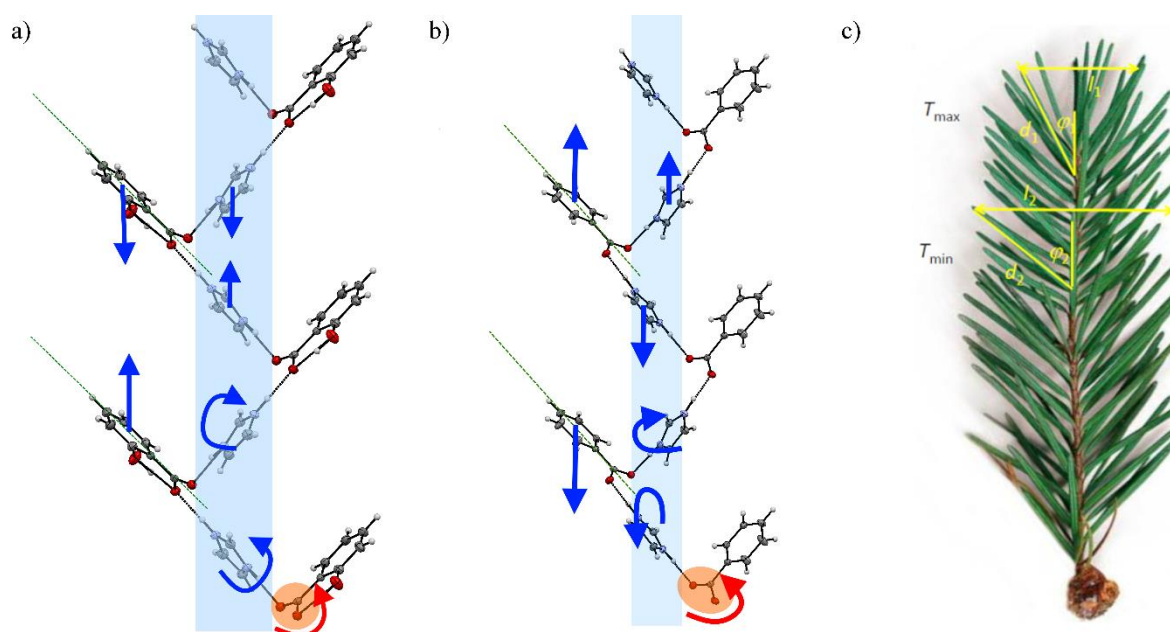
spiralnych łańcuchów uformowanych przez wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$. Współczynniki liniowej rozszerzalności temperaturowej równe są: $-28,8(6)$, $3,34(8)$ oraz $167,2(3) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ odpowiednio dla kierunków X1, X2 oraz X3. Analiza wartości współczynników liniowej rozszerzalności temperaturowej pokazała, że w kierunku X1 obserwujemy ujemną rozszerzalność temperaturową, a w kierunku X3 dodatnią. W kierunku X2 obserwujemy bliską zeru wartość współczynnika rozszerzalności liniowej. Bliska zeru wartość współczynnika rozszerzalności temperaturowej związana jest ze zmianą zachowania parametru a komórki elementarnej (zwiększa się w zakresie temperatur od 100 do 180 K, a zmniejsza w zakresie od 180 do 300 K). Współczynnik objętościowej rozszerzalności temperaturowej równy jest $134,1(2) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ i wskazuje na dodatnią rozszerzalność temperaturową. Analiza współczynników liniowej rozszerzalności temperaturowej pokazała, że w **SalImi** występuje dodatnia oraz ujemna rozszerzalność temperaturowa (rysunek 124).



Rys. 124. Procentowa zmiana długości wzdłuż osi głównej w funkcji temperatury **SalImi** (a), współczynniki rozszerzalności temperaturowej wzdłuż osi X1, X2, X3 (b). Jednostką współczynnika rozszerzalności jest $10^{-6} \cdot K^{-1}$.

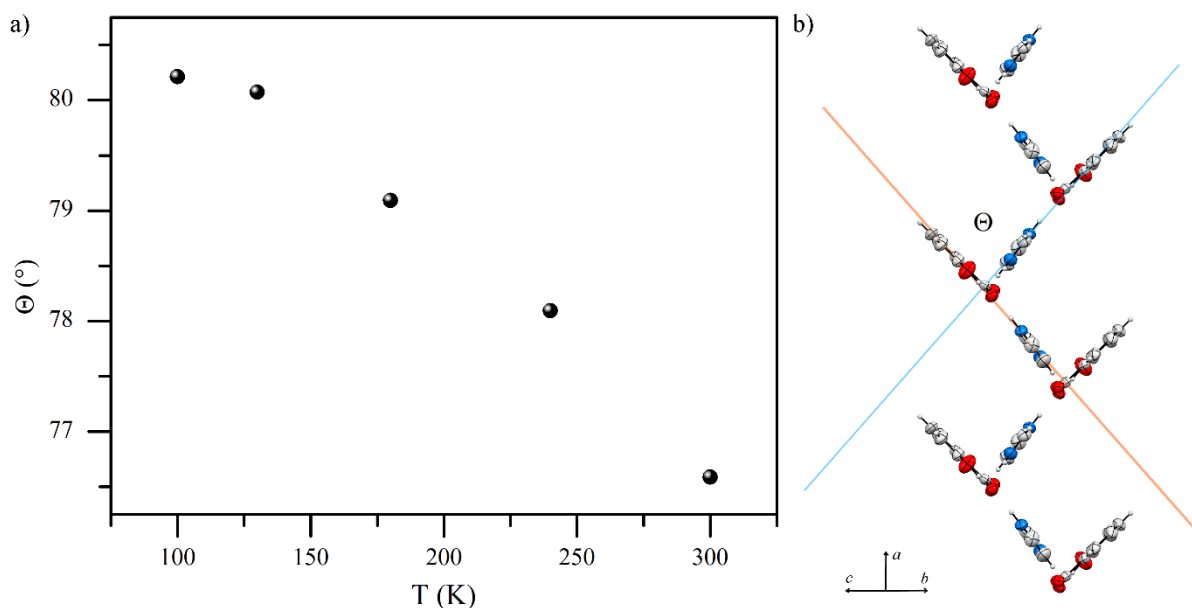
W sieci krystalicznej **SalImi** aniony oddziałują z kationami poprzez wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ tworząc strukturę helikoidalną. Kation z anionem są dodatkowo połączone wiązaniami wodorowymi $C-H\cdots O$. Wraz ze zmniejszaniem temperatury w **SalImi** zmniejsza się kąt $\angle N1a-H1a\cdots O9b$ i zwiększają się kąty $\angle N2a-H2a\cdots O8b$ oraz $\angle C1a-H1a\cdots O9b$. Względne zmiany w długości wiązania wodorowego $C-H\cdots O$ są większe niż w przypadku wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$. Dla $N^+-H\cdots O^-$ odległość donor-akceptor (100/300 K) wynosi 2,69/2,73 Å i 2,68/2,70 Å, a w przypadku wiązania wodorowego $C-H\cdots O$ 3,28/3,34 Å.

W strukturze krystalicznej **SalImi** zmienia się względny układ molekuł w sieci krystalicznej wraz ze zmianą temperatury. Kąt dwuścienny pomiędzy symetryczną grupą karboksylanową oraz pierścieniem fenylowym zmienia się wraz ze zmianą temperatury. W 100 K kąt ten równy jest $6,11^\circ$, a w 300 K wynosi $6,58^\circ$. Pierścień fenylowy jest skręcony w stosunku do grup karboksylanowych. Obserwowane zmiany wskazują na obrót jonu imidazoliowego wokół osi przechodzącej przez atomy węgla pierścienia pięciocząłowego (rysunek 125a). Po schłodzeniu kryształu zmniejsza się odległość między anionami w **SalImi** (rysunek 125a). Ruch libracyjny wpływa na dynamikę wiązań wodorowych, zwłaszcza w kierunku poprzecznym. W **SalImi** jony ułożone są w jodełkę (rysunek 125). Wraz ze zmniejszaniem temperatury w **SalImi**, odległość pomiędzy jonami wzdłuż osi X3 (\parallel c) zmniejsza się, prowadząc do zwiększenia odległości pomiędzy jonami w kierunku X1 (\parallel b) i X2 (a). Dodatkowo w **SalImi** jon imidazoliowy wykonuje ruch libracyjny, który prowadzi do zmniejszenia odległości pomiędzy jonami (kierunek X3, \parallel c) (rysunek 125).



Rys. 125. Sieć wiązań wodorowych $N^+-H \cdots O^-$ pokazana w rzucie na płaszczyznę (0-10) **SalImi** (a) oraz (-8,62, -0,05, 2,12) **BenImi** (b). Niebieskie strzałki przedstawiają kierunek ruchu jonów wraz ze zmniejszaniem temperatury. Graficzne przedstawienie mechanizmu wyjaśniającego ujemną rozszerzalność termiczną (c).

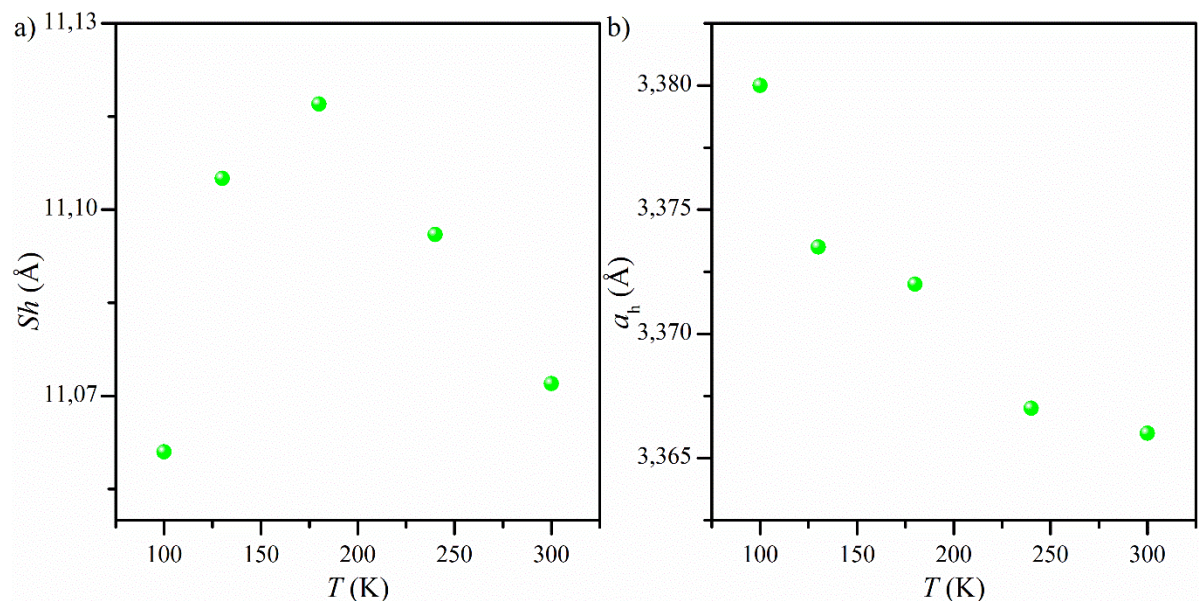
Kąt pomiędzy płaszczyzną anionu i kationu θ w 300 K jest równy $76,6^\circ$ dla **SalImi** (rysunek 126). W 100 K wynosi on $80,2^\circ$. W **SalImi** wartość kąta θ zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury. Zmniejszanie wartości kąta θ wraz ze zwiększaniem temperatury prowadzi do „składania struktury jodełkowej” wzdłuż kierunku X1[0, -1, 0] (wzdłuż którego obserwujemy NTE w **SalImi**).



Rys. 126. Zmiana kąta θ pomiędzy płaszczyzną anionu i kationu w funkcji temperatury (a) oraz kąt θ zaznaczony w strukturze krystalicznej **SalImi** (b).

Przeprowadzono analizę zmian indukowanych temperaturą w układzie helikalnym w **SalImi** (parametry helisy zestawiono w tabelach 9 oraz 10). Powiązано zmiany indukowane temperaturą wzdłuż kierunków głównych X1, X2 oraz X3 z parametrami helisy. Wzdłuż kierunku X1 ($\parallel b$), który związany jest z ujemną rozszerzalnością temperaturową, wyznaczana jest wartość półosi wielkiej elipsy. Wzdłuż kierunku głównego X2 ($\parallel a$), który związany jest z bliską zeru rozszerzalnością temperaturową, wyznaczana jest wartość skoku helisy. Wzdłuż kierunku X3 ($\parallel c$), związanym z dodatnią rozszerzalnością temperaturową, wyznaczana jest długość półosi małej elipsy. Na rysunku 127 przedstawiono ewolucję temperaturową skoku helisy oraz półosi wielkiej elipsy a_h . Podczas zwiększania temperatury w **SalImi** obserwujemy zwiększanie wartości skoku helisy do 180 K, a następnie jest zmniejszanie do 300 K (rysunek 127a). Parametr skoku helisy zmienia się podobnie jak parametr a komórki elementarnej (rysunek 60a). Wartość półosi wielkiej elipsy a_h zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury (rysunek 127b), a półosi małej b_h zwiększa (Tabela 9). Parametr a_h układu się wzdłuż kierunku wyznaczonego przez wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$, a parametr b_h wzdłuż kierunku wyznaczonego przez wiązania wodorowe $C-H\cdots O$. Ujemna rozszerzalność temperaturowa, w układzie helikalnym w **SalImi**, związana jest z półosią wielką elipsy, a dodatnia z półosią małą elipsy. W soli tej ujemna rozszerzalność temperaturowa może zostać wyjaśniona mechanizmem „rozkładanej helisy”. Wraz z obniżeniem temperatury obserwujemy zmniejszanie długości półosi wielkiej elipsy oraz zwiększanie półosi małej elipsy. Wartość skoku helisy nieznacznie się zmienia, co wynika

z tego, że w kierunku tym kompensowane są zmiany dodatniej i ujemnej rozszerzalności temperaturowej.



Rys. 127. Ewolucja temperaturowa skoku helisy (a) oraz półosi wielkiej elipsy a_h (b) **SalImi**.

Analiza ujemnej rozszerzalności w **SalImi** pokazała, że jest ona związana z wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Ponadto wraz ze zmianą temperatury, zaobserwowano zmiany parametrów helisy oraz kąta pomiędzy grupą karboksylanową a pierścieniem fenyłowym. Świadczy to o tym, że układ przechodząc do struktury o niższej energii całkowitej „dokonuje zmian” nie tylko w wymiarach samej helisy, ale także w jej strukturze wewnętrznej.

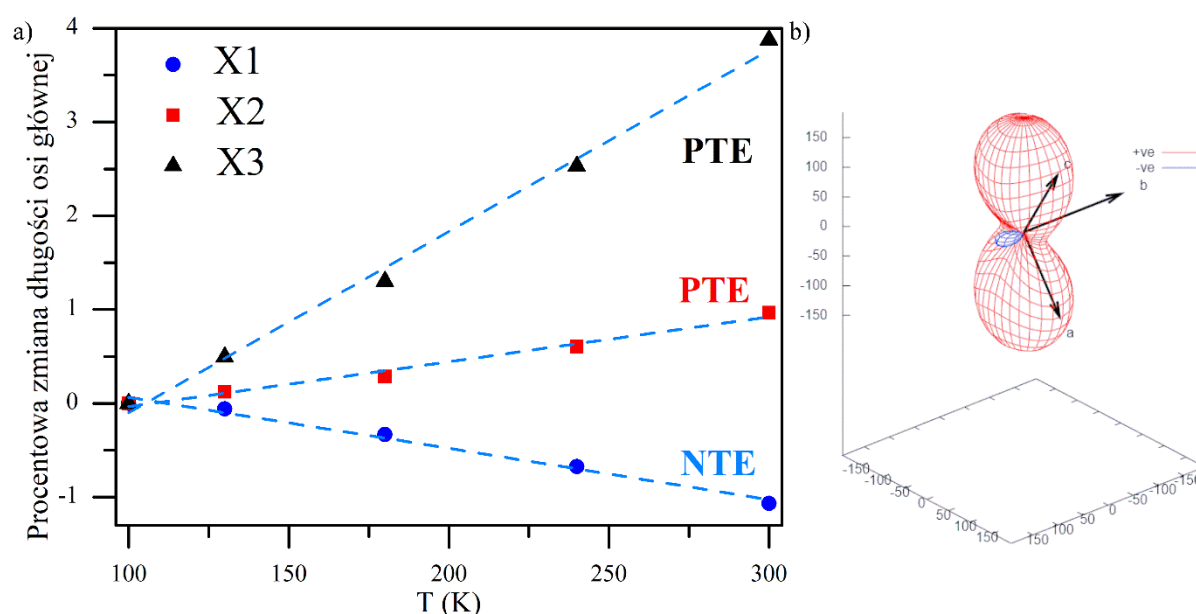
10.4. Benzoesan imidazoliowy

W **BenImi** występuje jodełkowe ułożenie anionów i kationów w strukturze krystalicznej. Jony połączone są wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$ tworząc strukturę helikalną. W sieci wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ możemy wyróżnić łańcuchowy motyw $C_2^2(8)\vec{a}\vec{b}$.

Dla **BenImi** przeanalizowano ewolucję temperaturową parametrów a , b i c komórki elementarnej oraz objętości V . Analiza parametrów komórki elementarnej **BenImi** pokazała, że wartości parametrów a , c oraz V zwiększają się wraz ze zwiększaniem temperatury, a parametru b zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury.

Analiza liniowej rozszerzalności temperaturowej w **BenImi** pokazała, że skróceniu ulegają odległości międzyatomowe wzdłuż kierunku X2 [0,7488, 0, 0,6628] ($\parallel c$) oraz X3 [-0,6838, 0, 0,7297] ($\parallel a$). Zmiany w kierunkach X2 związane są głównie z wiązaniami wodorowymi $C-H\cdots O$ oraz w X3 ze zmianą siły oddziaływań $C-H\cdots \pi$. Wydłużenie odległości

międzyatomowych w kierunku X1 [0,-1,0] ($\parallel b$) w dominującym stopniu związane jest z parametrem b komórki elementarnej, równoległego do spiralnych łańcuchów uformowanych przez kationy i aniony połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Współczynniki liniowej rozszerzalności temperaturowej równe są: $-54,6(2)$, $47,8(8)$ oraz $193,2(5) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ odpowiednio dla X1, X2 oraz X3. Analiza ich wartości pokazała, że w kierunku X1 obserwujemy ujemną rozszerzalność temperaturową, a w kierunkach X2 i X3 dodatnią rozszerzalność temperaturową. Współczynnik objętościowej rozszerzalności temperaturowej równy jest $187,7(2) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$, który wskazuje na dodatnią rozszerzalność temperaturową objętości. Analiza współczynników liniowej rozszerzalności temperaturowej pokazała, że w **BenImi** występuje dodatnia oraz ujemna rozszerzalności temperaturowa (rysunek 128).



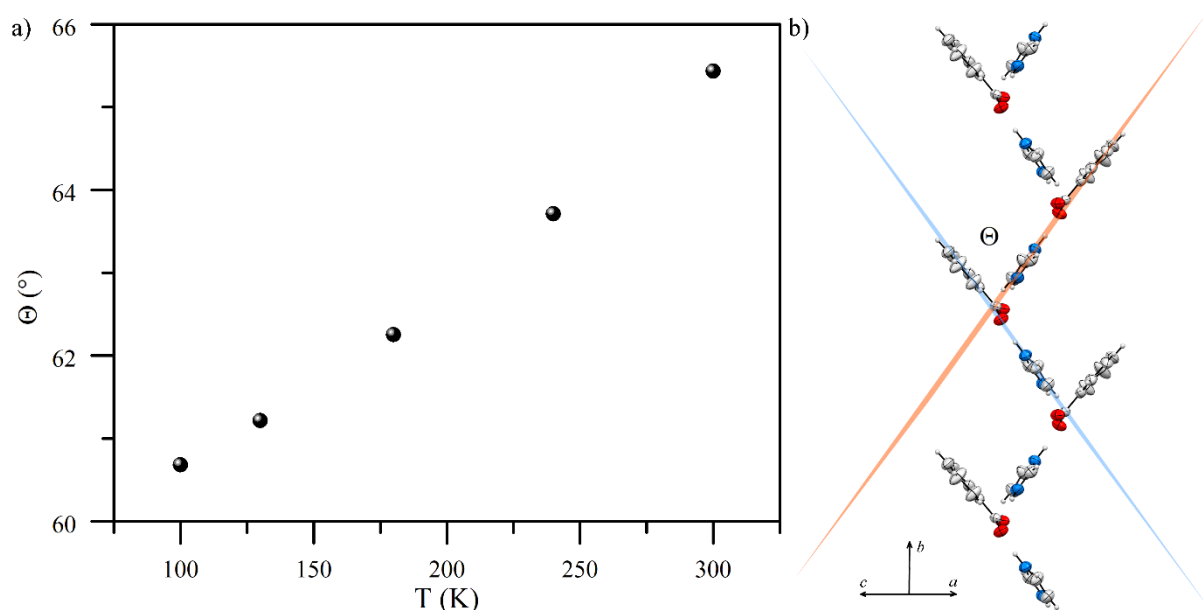
Rys. 128. Procentowa zmiana długości wzdłuż osi głównej w funkcji temperatury **BenImi** (a), współczynniki rozszerzalności temperaturowej wzdłuż osi X1, X2, X3 (b). Jednostką współczynnika rozszerzalności jest $10^{-6} \cdot K^{-1}$.

W sieci krystalicznej **BenImi** aniony oddziałują z kationami poprzez wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ tworząc strukturę helikalną. W **BenImi** kąt $\angle N^+-H\cdots O^-$ zwiększa się wraz ze zmniejszaniem temperatury. Zmiany w długości wiązania wodorowego $C-H\cdots O$ są większe niż w przypadku wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$. Dla $N^+-H\cdots O^-$ odległość donor-akceptor (100/300 K) wynosi 2,69/2,73 Å i 2,68/2,70 Å, a w przypadku wiązania wodorowego $C-H\cdots O$ 3,28/3,34 Å. Zmiany w długości wiązania wodorowego $N^+-H\cdots O^-$ są większe w **SalImi** niż w przypadku **BenImi** (2,60/2,61 Å oraz 2,65/2,67 Å).

W strukturze krystalicznej **BenImi** zmienia się względny układ molekuł w sieci krystalicznej wraz ze zmianą temperatury. Kąt dwuścienny pomiędzy symetryczną grupą

karboksylanową oraz pierścieniem fenylowym zmienia się wraz ze zmianą temperatury. W 100 K kąt ten równy jest $7,59^\circ$, a w 300 K wynosi $9,16^\circ$ w **BenImi**. Pierścień fenyłowy jest skręcony w stosunku do grup karboksylanowych. Obserwowane zmiany wskazują na obrót jonu imidazoliowego wokół osi przechodzącej przez atomy węgla pierścienia pięciocząłowego (rysunek 125b). Po schłodzeniu kryształu zwiększa się odległość między anionami kwasowymi w **BenImi** (rysunek 125b). Ruch libracyjny wpływa na dynamikę wiązań wodorowych, zwłaszcza w kierunku poprzecznym. W **BenImi** jony ułożone są w jodełkę (rysunek 125b). W **BenImi** wraz ze zmniejszaniem temperatury zwiększają się odległości pomiędzy jonami w kierunku X1 ($\parallel b$), prowadząc do zwiększenia odległości wzdłuż kierunku X2 ($\parallel c$) i X3 ($\parallel a$). Dodatkowo w **BenImi** jon imidazoliowy wykonuje ruch libracyjny, który prowadzi do zwiększenia odległości pomiędzy jonami (kierunek X1, $\parallel b$) (rysunek 125b).

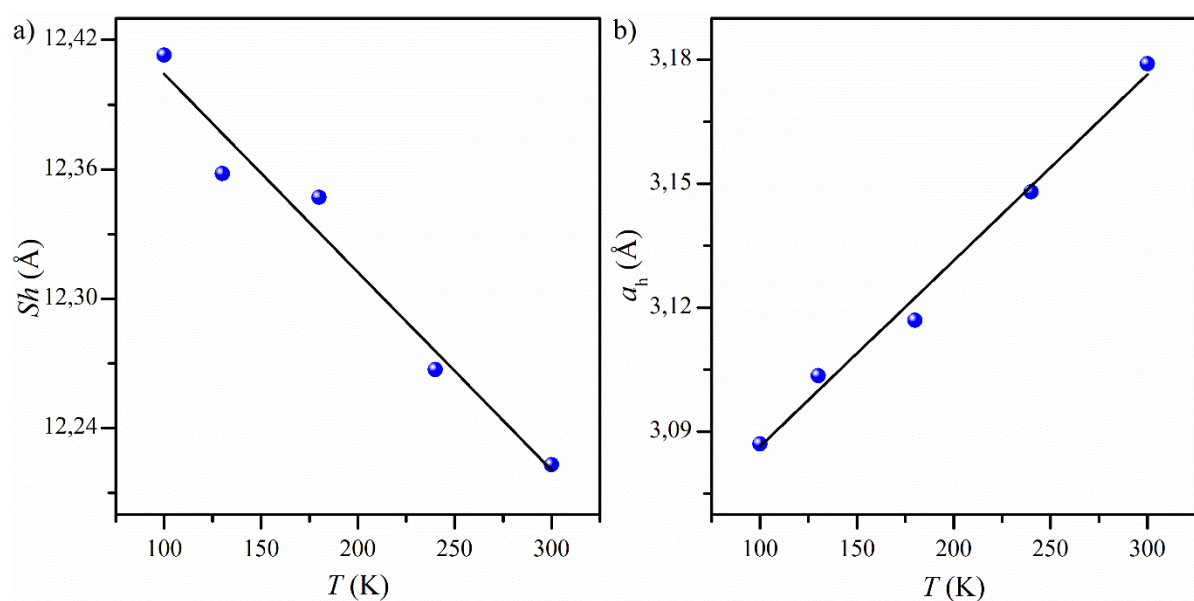
Kąt pomiędzy płaszczyzną anionu i kationu θ w 300 K jest równy $65,4^\circ$ dla **BenImi** (rysunek 129). W 100 K wynosi on $60,7^\circ$. Wartość kąta θ zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury, przez co prowadzi do „rozkładania struktury jodełkowej” wzdłuż kierunku X1 $[0,-1,0]$ (wzdłuż którego obserwujemy NTE w **BenImi**).



Rys. 129. Zmiana kąta θ pomiędzy płaszczyzną anionu i kationu w funkcji temperatury (a) oraz kąt θ zaznaczony w strukturze krystalicznej **BenImi** (b).

Przeprowadzono analizę zmian indukowanych temperaturą w układzie helikalnym w **BenImi** (parametry helisy zestawiono w tabelach 9 oraz 10). Powiązano zmiany indukowane temperaturą wzdłuż kierunków głównych X1, X2 oraz X3 z parametrami helisy. Wzdłuż kierunku X1, który związany jest z ujemną rozszerzalnością temperaturową,

wyznaczana jest wartość skoku helisy. Kierunki główne X2 i X3, związane z dodatnią rozszerzalnością temperaturową, powiązano odpowiednio z półosią wielką oraz półosią małą elipsy. Na rysunku 130 przedstawiono ewolucję temperaturową skoku helisy oraz półosi wielkiej elipsy a_h . Podczas zwiększania temperatury w **BenImi** obserwujemy zmniejszanie wartości skoku helisy (rysunek 130a) oraz zwiększanie wartości półosi wielkiej elipsy a_h (rysunek 130b) oraz półosi małej elipsy b_h (tabela 9). Ujemna rozszerzalność temperaturowa w helisie w **BenImi** związana jest ze skokiem helisy, a dodatnia rozszerzalność temperaturowa z wartościami półosi wielkiej i małej elipsy. W układzie helikalnym w **BenImi** anomalna rozszerzalność temperaturowa może zostać wyjaśniona mechanizmem „składanej helisy”. Wraz z obniżaniem temperatury obserwujemy zmniejszanie wartości skoku helisy wzdłuż kierunku X1. Zmiany te są głównie związane z wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Zmiany te prowadzą do zwiększania się parametrów elipsy, które powiązano z kierunkami głównymi X2 oraz X3.



Rys. 130. Ewolucja temperaturowa skoku helisy (a) oraz półosi wielkiej elipsy a_h (b) **BenImi**.

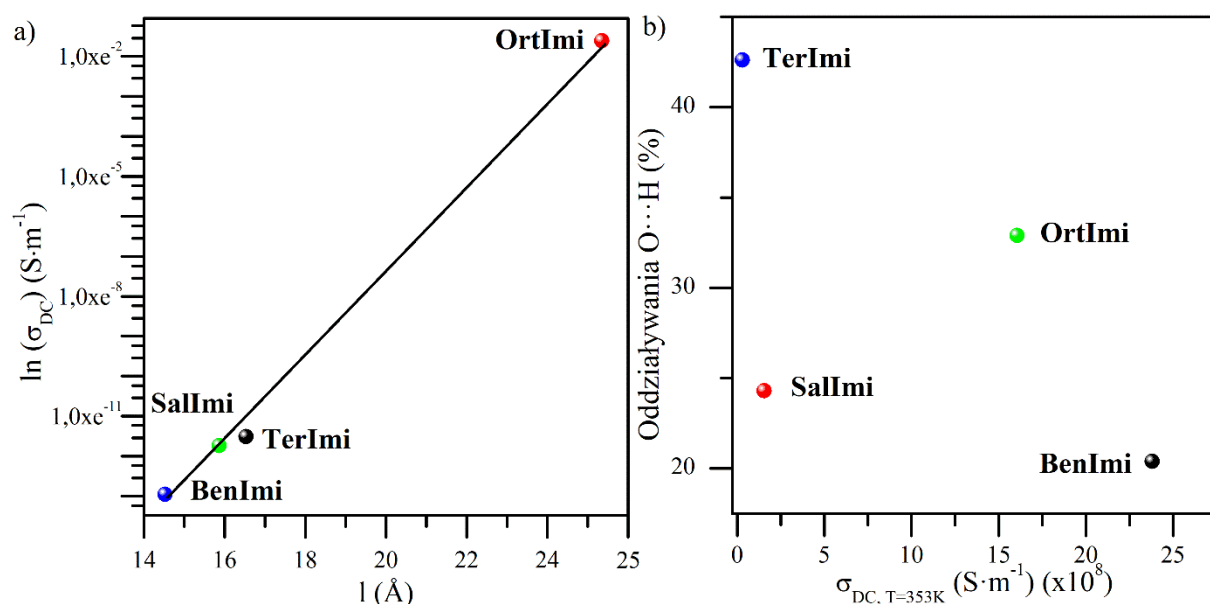
Analiza ujemnej rozszerzalności w **BenImi** pokazała, że jest ona związana z wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Wraz ze zmianą temperatury zaobserwowano zmiany parametrów helisy oraz kąta pomiędzy grupą karboksylanową a pierścieniem fenyłowym. Świadczy to o tym, że układ przechodząc do struktury o niższej energii całkowitej „dokonuje zmian” nie tylko w wymiarach samej helisy, ale także w jej strukturze wewnętrznej.

11. Helikalna sieć wiązań wodorowych a właściwości transportowe soli

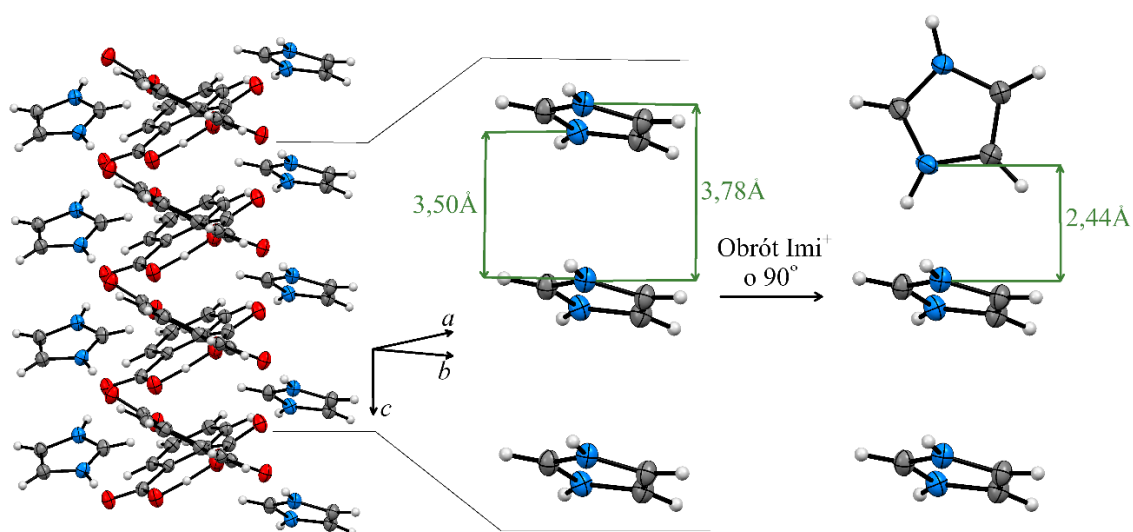
Właściwości transportowe, w solach kwasów karboksylowych cząsteczek heterocyklicznych, zależą od rozmiarów cząsteczek, które uczestniczą w mechanizmie Grotthussa, ich ułożenia w sieci krystalicznej oraz ich oddziaływań z otoczeniem. Budowa cząsteczek, które uczestniczą w przewodnictwie protonowym, powinna zapewniać brak zawad sterycznych. Warunek ten jest istotny ze względu na dalekozasięgową migrację protonu, w której konieczna jest niska bariera energetyczna, związana z rotacją cząsteczek. Ponadto międzycząsteczkowe wiązania wodorowe powinny być średniej i słabej mocy, co zapewniałoby ich łatwe zerwanie i zwiększyłoby prawdopodobieństwo lepszych właściwości transportowych badanych soli. W solach imidazoliowych właściwości transportowe determinowane są także przez rozmiar cząsteczek, ich symetrię oraz występowanie odpowiednich motywów wiązań wodorowych, które zapewniłyby liczne ścieżki przewodzenia protonów.

Przeprowadzono analizę wpływu zmian indukowanych temperaturą w helikalnej architekturze wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ na właściwości transportowe soli imidazoliowych z aromatycznymi kwasami karboksylowymi. Na rysunku 131 przedstawiono zależności przewodności elektrycznej właściwej w funkcji obwodu elipsy oraz wartość wkładu oddziaływań $O\cdots H$ od anionu, do wszystkich oddziaływań w kryształach, w funkcji przewodności elektrycznej właściwej. Zaobserwowano, że czym większe wartości obwodu elipsy, tym większa wartość przewodności elektrycznej właściwej (rysunek 131a). Największa wartość obwodu elipsy oraz wartość przewodności elektrycznej właściwej charakteryzuje **OrtImi**. Sól tę od pozostałych (**TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**) wyróżniają dodatkowe, wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $O-H\cdots O$, które współtworzą elipsę (rysunek 115c). Mogą one wpływać na większą gęstość ścieżek przewodzenia, co przekładałoby się na większą gęstość prądu w układzie helikalnym w **OrtImi**. Ponadto struktura helikalna w **OrtImi** składa się z trzech przeplatających się wzajemnie lewoskrętnych helis (rysunek 115a i b), w których zarówno aniony jak i kationy ułożone są nad sobą. Obrót jonu imidazoliowego o 90° prowadzi do odległości $N\cdots N$, pomiędzy sąsiednimi kationami, równej $2,44 \text{ \AA}$ (rysunek 132). Wynik ten sugeruje, że możliwe jest utworzenie dodatkowych ścieżek przewodzenia protonu $N-H\cdots N$, co także może prowadzić do większej gęstości prądu protonu w **OrtImi**. W **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** wyróżniamy dwie helikoidy, które się przeplatają częściowo i jedna jest lewoskrętna, a druga prawoskrętna (rysunki 116 i 117).

W **Sallmi** oraz **BenImi** nie ma możliwości utworzenia dodatkowych ścieżek umożliwiających dyfuzję protonu. W **TerImi** obrócić się muszą dwa jony imidazoliowe, aby skrócić odległość $N\cdots N$ do 2,44 Å (mniejsze prawdopodobieństwo utworzenia dodatkowej ścieżki przewodzenia protonu niż w **OrtImi**, opis przedstawiono w rozdziale 11.2). Analiza własności przewodzących pokazała, że **BenImi** charakteryzuje najniższa maksymalna wartość przewodności elektrycznej właściwej. Ponadto grupa hydroksylowa w podstawieniu *orto* oraz dwie grupy karboksylowe wpływają na polepszenie własności przewodzących otrzymanych z nich soli. Większa liczba grup karboksylowych zapewnia dodatkowe połączenia w sieci wiązań wodorowych, co przekłada się na większą liczbę ścieżek przewodzenia ładunku.



Rys. 131. Zależności przewodności elektrycznej właściwej w funkcji obwodu elipsy (a) oraz przewodności elektrycznej właściwej od procentowego udziału oddziaływań typu O...H (b).



Rys. 132. Ułożenie cząsteczek w strukturze krystalicznej w **OrtImi** z zaznaczonymi odległościami $N\cdots N$ pomiędzy dwoma sąsiadującymi cząsteczkami **Imi**⁺ oraz po obrocie Imi⁺ o 90°.

Zależność wartości wkładu oddziaływań $O\cdots H$ od anionu, do wszystkich oddziaływań w kryształach, w funkcji przewodności elektrycznej właściwej w 353 K przedstawiono na rysunku 131b. Zaobserwowano, że większym wartościom przewodności elektrycznej właściwej odpowiadają mniejsze wartości wkładu do oddziaływań $O\cdots H$. Obserwacja ta nie dotyczy **SalImi**, a więc soli, w której do pierścienia kwasu podstawione są grupy karboksylowa i hydroksylowa w podstawieniu *orto*. Pozostałe trzy sole zostały zsyntezowane z kwasów różniących się ilością grup karboksylowych i ich ułożeniem. Oddziaływania $O\cdots H$ utrudniają rotację cząsteczek biorących udział w przewodnictwie protonowym, ponieważ silniej wiążą ze sobą sąsiadujące jony. W konsekwencji obserwujemy, że czy większa ilość oddziaływań $O\cdots H$, tym niższe są wartości przewodności elektrycznej właściwej soli.

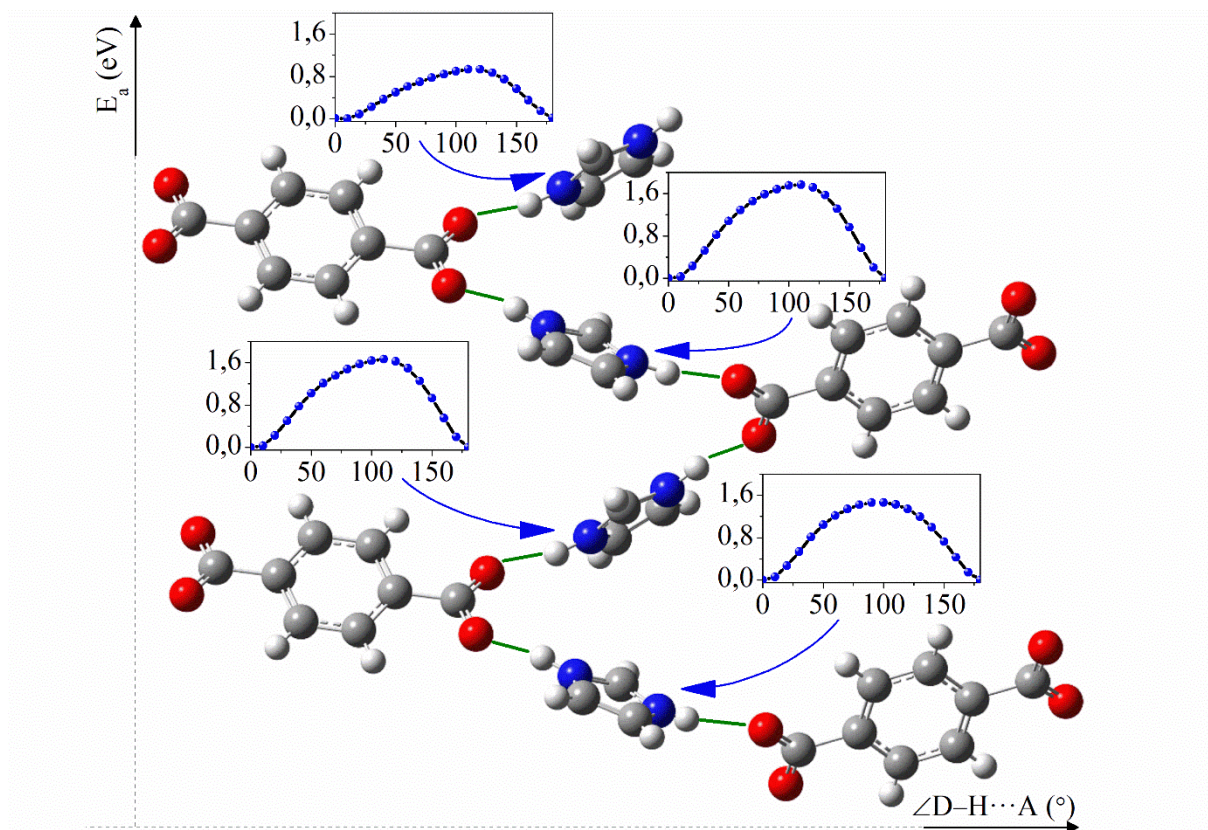
Zaproponowano ścieżki przewodzenia protonu w badanych solach. Proton transportowany jest wzdłuż wiązania wodorowego $N^+-H\cdots O^-$ od atomu donora do atomu akceptora. Następnie dochodzi do zerwania wiązań wodorowych i obrotu jonu wokół jego osi symetrii. W kolejnym etapie utworzone zostają nowe wiązania wodorowe i dochodzi do transportu protonu wzdłuż wiązania wodorowego. Dla zaproponowanych ścieżek dyfuzji protonu przeprowadzono analizę mechanizmu transportu protonu, w badanych solach, metodami chemii kwantowej MP2/6-31++G(d) oraz DFT (wb97xd/6-311++G(d,p)). Obliczone zostały bariery energetyczne przeskoku protonu w mostku wodorowym $N^+-H\cdots O^-$ oraz rotacji o kąt 360° grup karboksylanowych, anionu i kationu wokół osi symetrii. Porównano energię potrzebną na obrót grupy COO^- w jonie **Ter²⁻** oraz całego jonu **Ter²⁻** w **TerImi** (rysunek 145, Dodatek 2). Energia, która jest potrzebna aby obrócić COO^- jest wyższa, niż do obrotu **Ter²⁻**. Z uwagi na przedstawioną obserwację, w analizie mechanizmu transportu protonu w badanych solach, rozważono obrót jonu kwasowego.

Wysokość bariery energetycznej w mostku wodorowym $N^+-H\cdots O^-$, którą musi pokonać proton, aby przeskoczyć z donora na akceptor, jest równa 0,17 eV (**OrtImi** i **TerImi**) oraz 0,10 eV (**SalImi** oraz **BenImi**). Wartości te mają zbliżoną wartość do energii obliczonej dla uwodornionego szczawianu pirazoliowego, która równa się 0,15 eV [70]. Wysokość bariery energetycznej, którą musi pokonać kation, aby obrócić się wokół własnej osi symetrii, wynosi 1,60 (**OrtImi**), 2,10 (**TerImi**), 1,71 (**SalImi**) oraz 2,10 eV (**BenImi**). Wysokość bariery energetycznej, którą musi pokonać anion, aby obrócić się wokół własnej osi symetrii, wynosi 2,40 (**OrtImi**), 1,60 (**TerImi**), 1,44 (**SalImi**) oraz 1,15 eV (**BenImi**). Opisane wartości energii aktywacji, w grupie badanych soli, zostały przedstawione w tabeli 11 razem z wartością energii aktywacji wyznaczoną na podstawie danych eksperymentalnych. Energie aktywacji, obliczone

dla jonów w **OrtImi**, korelują z energią aktywacji otrzymaną w eksperymencie. W **TerImi**, **SallImi** oraz **BenImi** obliczone energie aktywacji są nieznacznie wyższe, niż otrzymane w eksperymencie. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń zauważono, że najniższą wartość energii aktywacji rotacji jonu imidazoliowego charakteryzuje **OrtImi**.

Układ jonów w **TerImi** (struktury krystalicznej otrzymanej w 300 K), który wybrano do obliczeń, przedstawiono na rysunku 133. Obliczenia przeprowadzono metodami chemii kwantowej na poziomie teorii DFT (wb97xd/6-311++G(d,p)). Ponadto w strukturze krystalicznej **TerImi** uwzględniliśmy jedną helisę (w strukturze krystalicznej wyróżniamy dwie helisy, które się częściowo na siebie nakładają (rysunek 117)). Z drugiej jednak strony wartość przewodności elektrycznej właściwej zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury (ma charakter aktywacyjny), a obliczenia przeprowadzono dla struktury krystalicznej otrzymanej w 300 K. Z przedstawionych powodów do obliczeń wybrano jedną helisę i przeprowadzono dla niej obliczenia.

Przeanalizowano wartości energii potencjalnej przeskoku protonu z **Imi**⁺ na **Ter**²⁻ (dla każdego z siedmiu wiązań wodorowych N⁺-H⁺···O⁻, rysunek 146, Dodatek 2) oraz rotacji **Imi**⁺ (każdego z czterech w wybranym układzie, rysunek 133) i **Ter**²⁻ (każdego z czterech w wybranym układzie, rysunek 147, Dodatek 2) w strukturze helikoidalnej. Bariera energetyczna, którą musi pokonać proton, aby przeskoczyć z **Imi**⁺ na **Ter**²⁻ wzdłuż wiązania wodorowego N⁺-H⁺···O⁻ mieści się w zakresie 0,15-0,2 eV. Energia, która musi zostać dostarczona do **Imi**⁺, aby możliwy był jego obrót o 180° wzdłuż osi symetrii i transport protonu do kolejnego wiązania wodorowego N⁺-H⁺···O⁻, mieści się w zakresie 0,8-1,6 eV. Aby możliwy był obrót **Ter**²⁻ wzdłuż jego osi symetrii i transport protonu do kolejnego wiązania wodorowego N⁺-H⁺···O⁻, należy dostarczyć energię z zakresu 0,3-0,6 eV. Otrzymane na podstawie obliczeń wartości energii aktywacji obrotu anionu i kationu korelują z wartościami energii aktywacji otrzymanych na podstawie eksperymentu (1,00 oraz 1,70 eV).



Rys. 133. Skany energii potencjalnej **TerImi** rotacji **Imi⁺** wokół osi symetrii. Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej.

Tab. 11. Wartości energii aktywacji przeskoku protonu w mostku wodorowym ($E_a(P)$), obrotu kationu oraz anionu wokół ich osi symetrii (odpowiednio $E_a(K)$ i $E_a(A)$) (obliczone metodami chemii kwantowej metodą MP2/6-31++G(d)) oraz wartość energii aktywacji wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych ($E_a(eks.)$) badanych soli imidazoliowych.

	$E_a(P)$ (eV)	$E_a(K)$ (eV)	$E_a(A)$ (eV)	$E_a(eks.)$ (eV)
OrtImi	0,17	1,60	2,40	2,34, 1,15
TerImi	0,17	2,10	1,60	1,00, 1,70
SalImi	0,10	1,71	1,44	1,50
BenImi	0,10	2,10	1,15	1,87

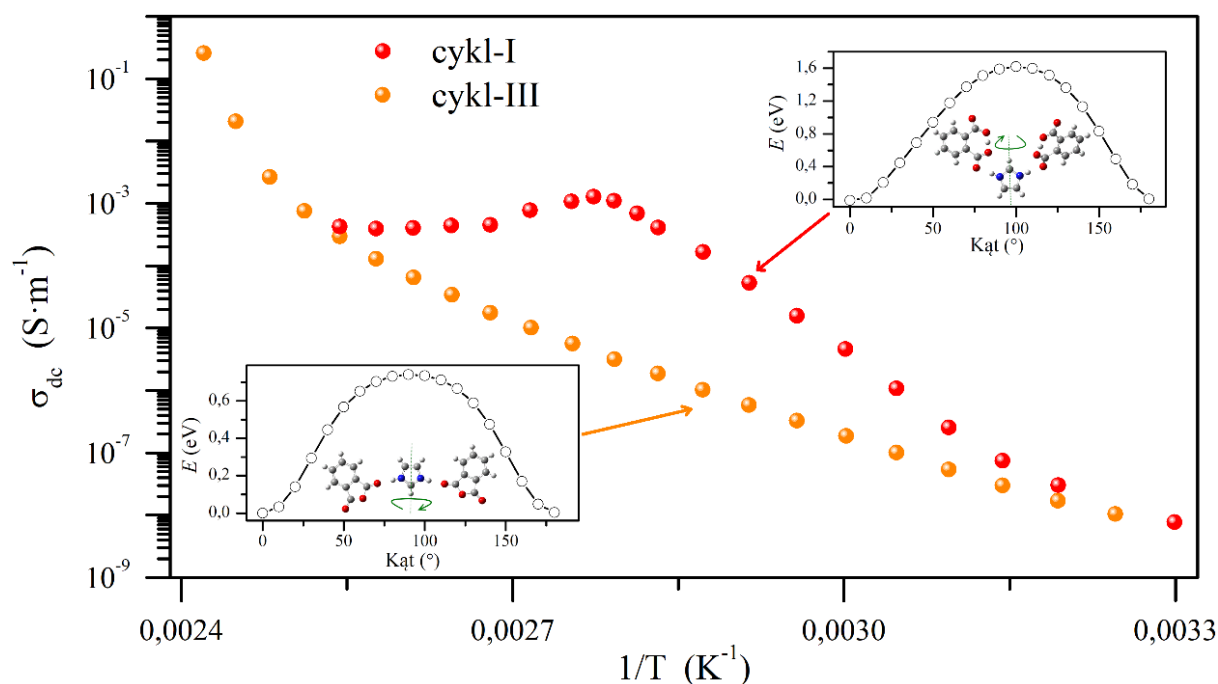
Z punktu widzenia teorii możliwy jest obrót wokół osi symetrii anionu jak i kationu. Z punktu widzenia analizy energetycznej procesu dyfuzji protonu możliwe jest zastosowanie mechanizmu Grotthussa do opisu właściwości transportowych nośników ładunku w badanych solach. Porównując energię aktywacji obrotu jonów oraz odpowiednie energie aktywacji wyznaczone eksperymentalnie można zauważyć, że są one zbliżone do siebie. Różnice wynikają z przybliżeń wziętych w rozważaniach teoretycznych. Należy pamiętać, że podczas obliczeń zaniedbujemy drgania termiczne czy sprzężenie proton-fonon. Bariera energetyczna

dla przeskoku protonu wzdłuż mostka wodorowego jest o jeden rząd wielkości niższa niż odpowiednia bariera rotacji. Z tego względu, w porównaniu teorii z eksperymentem, skupiamy się na energii aktywacji związanej z rotacją jonów. Wysokość bariery energetycznej zależy od ilości jonów, które są związane poprzez wiązania wodorowe z obracającym kationem/anionem, a więc od siły i ilości wiązań wodorowych, które tworzy on z najbliższym otoczeniem. Wysokość bariery energetycznej będzie także od siły oddziaływania pomiędzy protonami a fononami.

Analiza ewolucji temperaturowej widm NMR wysokiej zdolności rozdzielczej dla **OrtImi** pokazała, że przesunięcia chemiczne, związane z odpowiednimi parami atomów węgla i wodoru, odpowiadają pojedynczym, szerokim pikom. Sytuacja taka jest możliwa w dwóch przypadkach: 1) kiedy otoczenie chemiczne po obu stronach jonu jest takie samo lub 2) cząsteczka rotuje i nie jesteśmy w stanie odróżnić różnych przesunięć chemicznych dla każdej części (w wyniku otrzymujemy szeroki pik) [20, 73]. Na podstawie powyższych badań co prawda nie można jednoznacznie stwierdzić występowania mechanizmu Grotthussa, ale też nie można wykluczyć jego występowania.

11.1. Ortoftalan imidazoliowy

W celu sprawdzenia, w jaki sposób przemiana jonu ftalowego w bezwodnik ftalowy wpływa na energię aktywacji w procesie przewodzenia, przeprowadzono obliczenia kwantowo-mechaniczne rotacji jonów wokół ich osi symetrii. Pokazują one, że energia rotacji **Imi**⁺ jest większa w momencie, kiedy otoczona jest przez anion ftalanianowy, a dwukrotnie mniejsza w otoczeniu cząsteczek bezwodnika ftalowego. Związane jest to z obecnością wiązań wodorowych C–H···O, które dodatkowo stabilizują strukturę krystaliczną utworzoną przez kationy i aniony w **OrtImi**. W strukturze z bezwodnikiem ftalowym wiązania wodorowe C–H···O nie zostaną utworzone (rysunek 134). W efekcie w eksperymencie obserwujemy wyższą wartość energii aktywacji dla pierwszego grzania, a niższą dla drugiego.

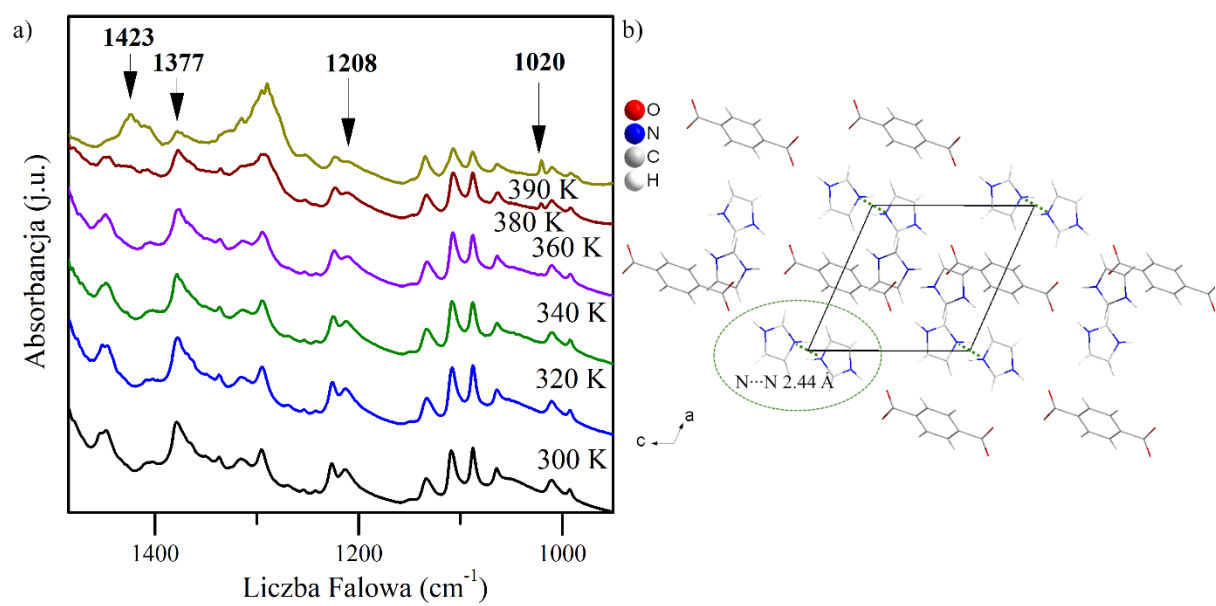


Rys. 134. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej **OrthImi**. We wstawkach, na rysunku, przedstawiono wyniki obliczeń bariery rotacji (opis w tekście).

11.2. Tereftalan imidazoliowy

W zależności temperaturowej przewodności elektrycznej właściwej (rysunek 91) obserwujemy zmianę energii aktywacji w 370 K dla **TerImi** z 1,0 na 1,7 eV. E_a powyżej 370 K jest podobna do wartości obserwowanych w literaturze [240]. Obserwowanie dwóch różnych liniowych obszarów na wykresie wskazuje na rywalizację pomiędzy dwoma albo więcej mechanizmami dyfuzji protonów [241]. Podobne zachowanie zaobserwowano dla przewodnika jonowego $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ [242] oraz szczawianu pirazoliowego [70].

W celu wyjaśnienia obserwowanej anomalii przeprowadzono analizę ewolucji temperaturowej widm w podczerwieni oraz struktury krystalicznej **TerImi** (rysunek 135a). Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni pokazała, że powyżej 370 K pojawiają się dodatkowe pasma: 1423, 1377, 1208 oraz 1020 cm^{-1} . Mogą one zostać przypisane do układu utworzonego przez dwie cząsteczki imidazolu połączonych wiązaniem wodorowym $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ [150]. Ponadto analiza struktury krystalicznej w 300 K pokazała, że odległości $\text{N}\cdots\text{N}$ pomiędzy sąsiadującymi kationami są równe 2,44 Å. Wyniki te sugerują, że powyżej 370 K pojawiają się w strukturze krystalicznej nowe ścieżki przewodzenia protonu (pomiędzy sąsiadującymi kationami, rysunek 135b).

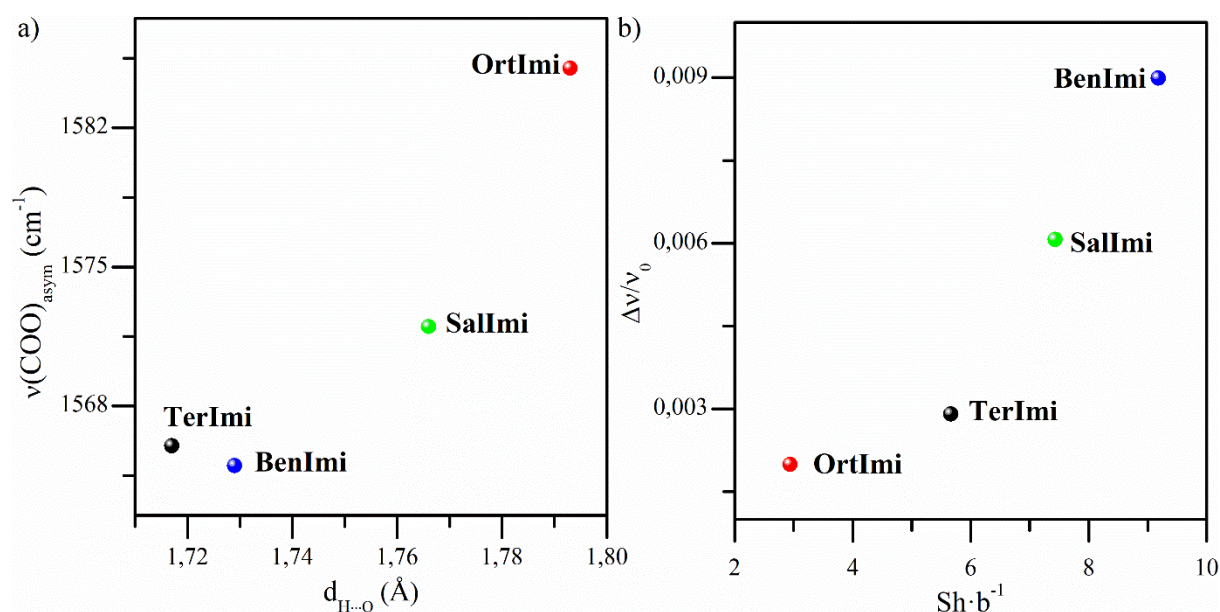


Rys. 135. Ewolucja temperaturowa widma w podczerwieni **TerImi** (a) oraz struktura krystaliczna **TerImi** (b).

12. Helikalna sieć wiązań wodorowych a właściwości spektroskopowe soli

W poniższym rozdziale przedstawiono zmiany struktury oscylacyjnej w funkcji temperatury i ciśnienia w badanych solach imidazoliowych z aromatycznymi kwasami karboksylowymi. Analiza ewolucji temperaturowej struktury oscylacyjnej badanych soli (**OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**) pozwoliła wyjaśnić naturę zjawiska anomalnej rozszerzalności temperaturowej.

Przeprowadzono analizę wpływu oddziaływań występujących w helikoidalnej sieci na własności optyczne soli imidazoliowych z aromatycznymi kwasami karboksylowymi. Na rysunku 136 przedstawiono położenie pasma $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$ w funkcji odległości pomiędzy atomami wodoru i tlenu w mostku wodorowym $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ oraz parametr tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ w funkcji skoku helisy podzielonego przez wartość półosi małej elipsy b_h .



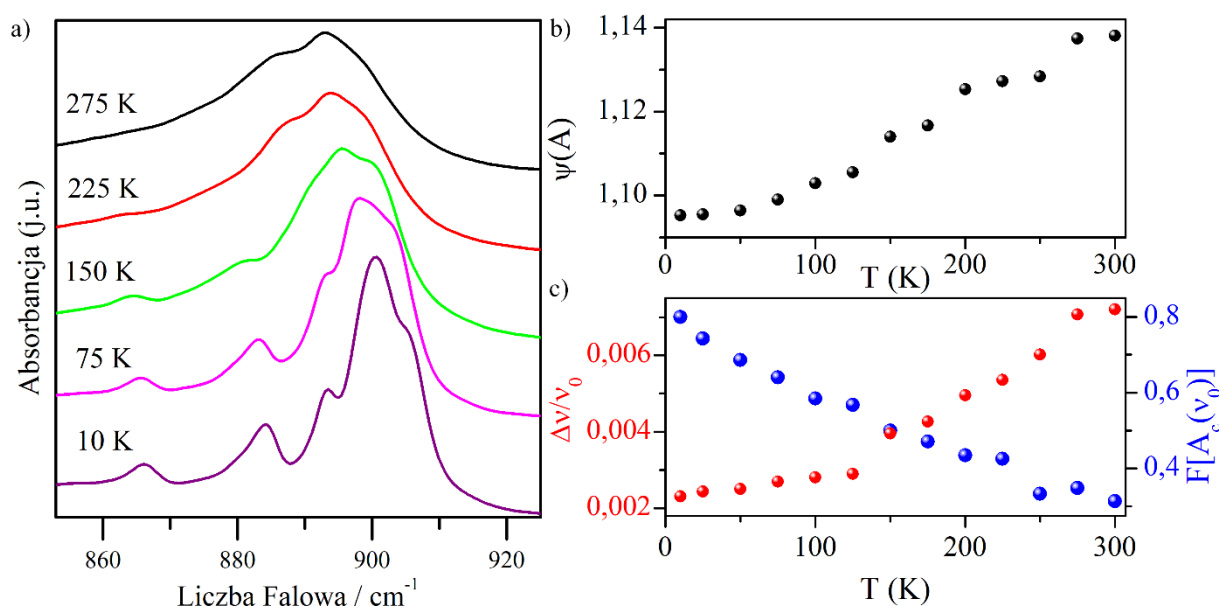
Rys. 136. Położenie pasma $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$ w funkcji odległości $\text{H}\cdots\text{O}$ (a), Parametr tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ w funkcji skoku helisy podzielonego przez wartość półosi krótkiej elipsy b_h (b).

Zaobserwowano, że wraz ze zwiększaniem odległości pomiędzy atomami wodoru i tlenu w mostku wodorowym, położenie pasma związanego z drganiem asymetrycznym rozciągającym wiązania C–O w grupie karboksylanowej COO^- ($\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$) ulega przesunięciu batochromowemu (rysunek 136a). Położenie pasma w widmie w podczerwieni, które związane jest z drganiami mostka wodorowego (tabela 2), zależy od parametrów geometrycznych wiązania wodorowego.

Pokazano, że wraz ze zwiększaniem wartości skoku helisy podzielonego przez wartość półosi małej elipsy, zwiększa się wartość parametru tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ (rysunek 136b). Przedstawiona korelacja sugeruje, że anomalna rozszerzalność temperaturowa, w grupie badanych soli imidazoliowych, związana jest z helikoidalną architekturą utworzoną przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$.

12.1. Tereftalan imidazoliowy

Na rysunku 137a przedstawiono ewolucję temperaturową widm w podczerwieni **TerImi** w zakresie $870 - 930\text{ cm}^{-1}$. W zakresie tym obserwujemy pasma związane z drganiami deformacyjnymi pozapłaszczyznowymi wiązania N–H. Wraz z obniżaniem temperatury obserwujemy wzrost intensywności oraz zmniejszenie szerokości połówkowych pasm (rysunek 137a).



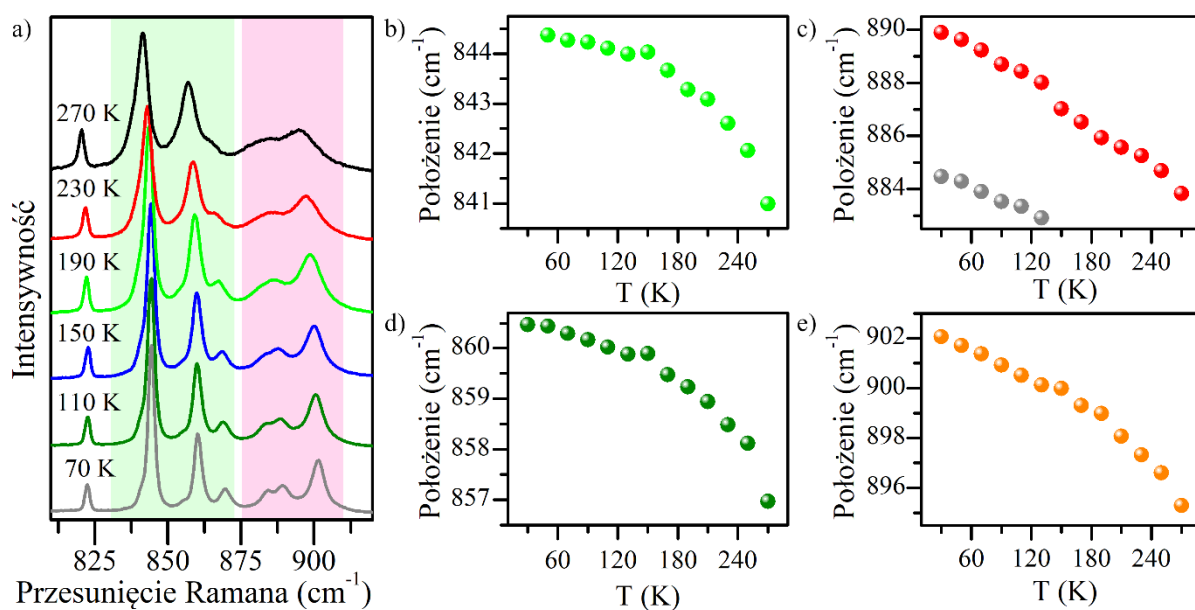
Rys. 137. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni **TerImi** (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_c(\nu_0)]$) (c).

Przeprowadzono analizę obserwowanych zmian w widmie w podczerwieni **TerImi**. Pasma 893 cm^{-1} , związane z drganiami deformacyjnymi wiązania $\gamma(NH)$ charakteryzuje niesymetryczny kształt pasma (rysunek 137a). Analiza kształtu pasma na podstawie [132] pokazała, że analizowane pasmo charakteryzuje anharmoniczność „twarda” (ang. „hard”). Na podstawie równania 8 obliczono współczynnik anharmoniczności. Zależność współczynnika anharmoniczności dla **TerImi** w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 137b. Jego wartość zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury.

Na rysunku 137c przedstawiono ewolucję temperaturową parametru tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ (czerwone punkty) oraz intensywności pasma $F[A_C(\nu_0)]$ (niebieskie punkty). Wartość parametru tłumienia zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury, a intensywność pasma zmniejsza. Podsumowując, wraz ze zwiększaniem temperatury obserwujemy zwiększanie współczynnika anharmoniczności oraz parametru tłumienia oraz zmniejszanie intensywności pasma. Analiza zmian parametrów spektroskopowych w funkcji temperatury wykazała występowanie anomalii w temperaturze 150 K.

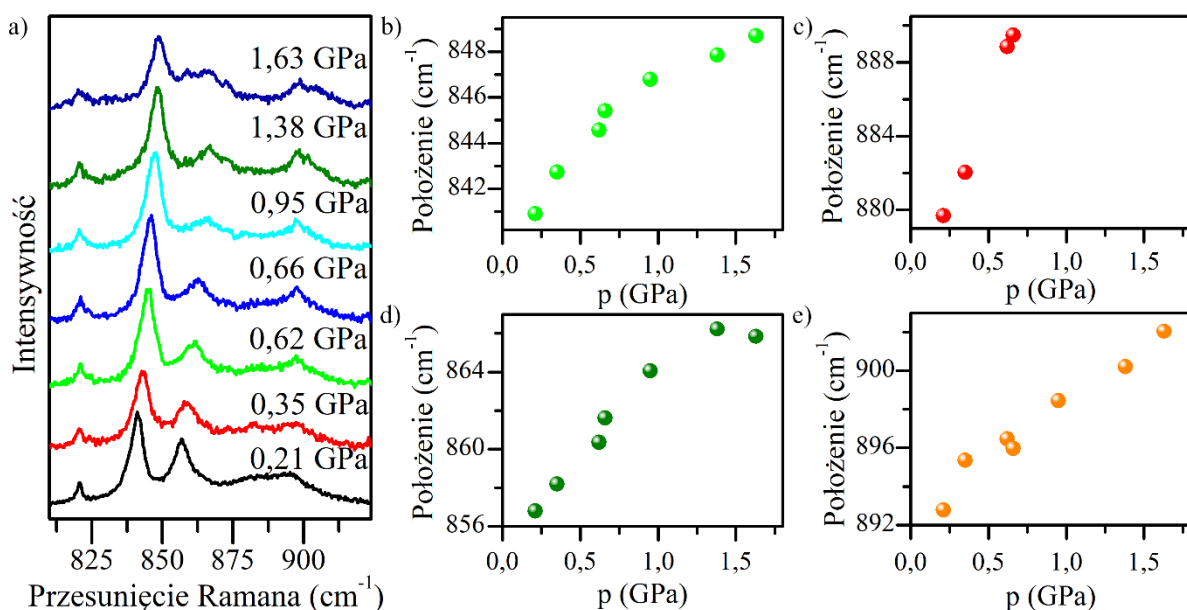
Wartość współczynnika anharmoniczności większa od 1 i zwiększająca się wraz ze zwiększaniem temperatury wprowadza ujemny wkład do funkcji Grüneisena. Wynik ten świadczy o występowaniu ujemnej rozszerzalności temperaturowej w **TerImi** [132, 133]. Anomalna rozszerzalność temperaturowa, obserwowana w **TerImi**, może zostać wyjaśniona na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania” (ang. Bond-rotation effect) [247].

W celu wyjaśnienia natury anomalii, występującej w 150 K, zarejestrowano widma Ramana w funkcji temperatury w zakresie 800 – 930 cm^{-1} (rysunek 138a). Na rysunku 138a, na zielonym tle, przedstawiono pasma związane z drganiami występującymi w anionie: 841 cm^{-1} związane z drganiem deformacyjnym wiązania CCH oraz 857 cm^{-1} związane z modem oddychającym pierścienia (związane pośrednio z wiązaniami wodorowymi $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$). Na różowym tle przedstawiono pasma związane z drganiami w kationie: 882 cm^{-1} związane z drganiem deformacyjnym wiązania CCN oraz 891 cm^{-1} związane z drganiem deformacyjnym wiązania CNH (związane pośrednio z wiązaniami wodorowymi $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$). Na rysunku 138b-e przedstawiono ewolucję temperaturową drgań związanych odpowiednio z anionem i kationem w **TerImi**. Położenie pasm 841, 857 oraz 891 cm^{-1} wykazuje anomalię w 150 K. W przypadku pasma 882 cm^{-1} obserwujemy rozszczepienie pasma poniżej 150 K. Przeprowadzona analiza spektralna pokazała, że anomalia w 150 K ma związek ze zmianami w dynamice wiązań wodorowych $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ oraz $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$. Wynika ona ze zmiany kompensacji dodatniej oraz ujemnej rozszerzalności temperaturowej w **TerImi**.



Rys. 138. Ewolucja temperaturowa widm Ramana **TerImi** (a); Zależność temperaturowa położenia pasm (b-e).

W celu określenia, czy w funkcji ciśnienia obserwujemy w **TerImi** podobne zmiany jak w funkcji temperatury, zarejestrowano widma Ramana w funkcji ciśnienia od atmosferycznego do 1,63 GPa (rysunek 139a). Na rysunku 139a przedstawiono pasma związane z anionem: 841 cm^{-1} związane z drganiem deformacyjnym wiązania CCH oraz 857 cm^{-1} związane z modem oddychającym pierścienia. Ponadto przedstawiono pasma związane z kationem: 882 cm^{-1} pochodzące od drgania deformacyjnego wiązania CCN oraz 891 cm^{-1} związane z drganiem deformacyjnym wiązania CNH. Na rysunku 139a i b przedstawiono ewolucję ciśnieniową drgań związanych odpowiednio z anionem i kationem w **TerImi**.

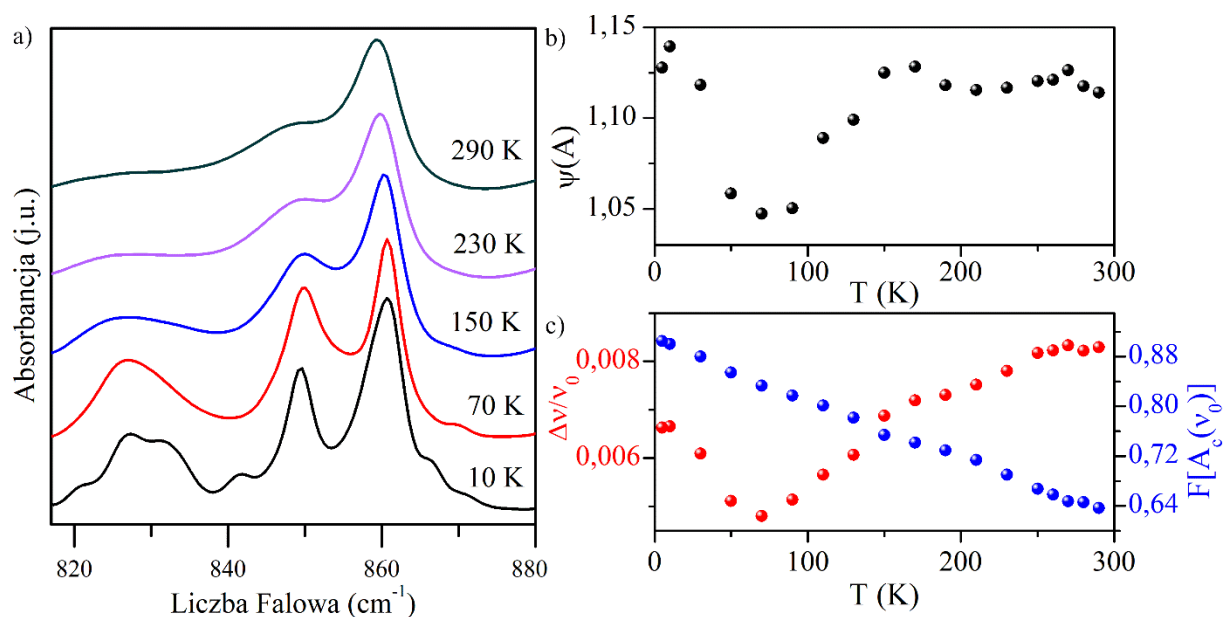


Rys. 139. Widma Ramana **TerImi** w funkcji ciśnienia (a); Zależność położenia pasma od ciśnienia hydrostatycznego (b-e).

Analiza widm Ramana w funkcji ciśnienia **TerImi** (rysunek 139) pokazała, że zależność położenia pasm 841 oraz 857 cm⁻¹ w funkcji ciśnienia charakteryzuje anomalia w 0,65 GPa. Ponadto nie obserwujemy pasma 857 cm⁻¹ powyżej 0,65 GPa, a maksimum pasma 891 cm⁻¹ przesuwa się w stronę większej wartości liczby falowej wraz ze zwiększaniem ciśnienia (rysunek 139b-e). Anomalie wykazują tylko pasma związane z anionem. Porównanie zachowania tych samych pasm w funkcji ciśnienia i temperatury pokazało, że charakter zmian różni się dla zmian temperaturowych i zmian ciśnieniowych. Jeśli w **TerImi** występuje anomalna rozszerzalność ciśnieniowa, to natura występujących zmian fizycznych jest związana z innym mechanizmem niż anomalna rozszerzalność temperaturowa.

12.2. Salicylan imidazoliowy

Przeprowadzono analizę ewolucji temperaturowej widm w podczerwieni **SalImi**. Na rysunku 140a przedstawiono widma w podczerwieni **SalImi** w 290, 230, 150, 70 oraz 10 K. Uwagę skupiono na paśmie 859 cm⁻¹, które związane jest z drganiem deformacyjnym wiązania N–H. Wraz ze zmniejszaniem temperatury obserwujemy zwiększanie intensywności pasma oraz zmniejszanie jego szerokości połówkowej.



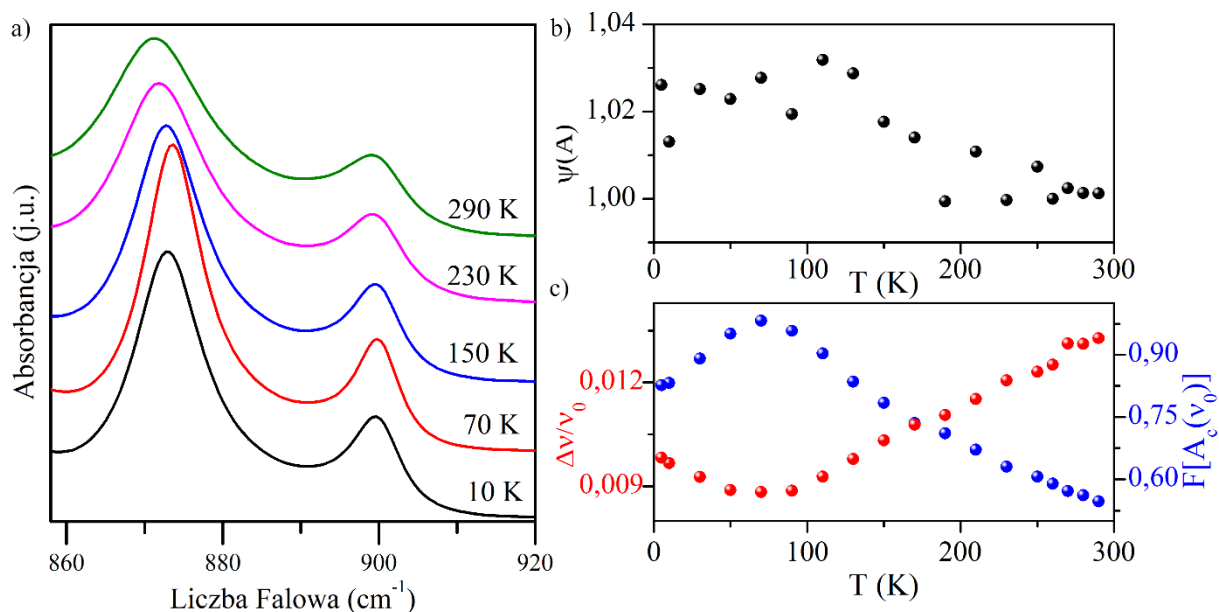
Rys. 140. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni **SalImi** (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_c(\nu_0)]$) (c).

Analiza kształtu pasm 859 cm^{-1} w **SalImi** pokazała, że jest ono niesymetryczne. Pasma jest związane z drganie deformacyjnym wiązania N–H o charakterze anharmonicznym. Analiza kształtu pasma na podstawie [132] pokazała, że analizowane pasmo charakteryzuje anharmoniczność „twarda” (ang. „hard”, $a > b$ [132]). Na podstawie równania 8 obliczono współczynnik anharmoniczności. Zależność współczynnika anharmoniczności dla **SalImi** w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 140b (górny panel). Jego wartość zwiększa się wraz ze zwiększaniem temperatury w zakresie od 70 do 300 K. Na rysunku 140c przedstawiono ewolucję temperaturową parametru tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ (czerwone sfery) oraz intensywności pasma $F[A_c(\nu_0)]$ (niebieskie sfery). Wartość parametru tłumienia zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury w zakresie od 5 do 70 K i rośnie w zakresie od 70 do 300 K. Intensywność analizowanego pasma zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury.

Wartość współczynnika anharmoniczności dla **SalImi** większa od 1 wprowadza ujemny wkład do funkcji Grüneisena, co prowadzi do ujemnej rozszerzalności temperaturowej [132, 133]. Anomalna rozszerzalność temperaturowa, obserwowana w **SalImi**, może zostać wyjaśniona na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania” (ang. Bond-rotation effect) [247].

12.3. Benzoesan imidazoliowy

Przeprowadzono analizę ewolucji temperaturowej widm w podczerwieni **BenImi**. Na rysunku 141a przedstawiono widma w podczerwieni **BenImi** w 290, 230, 150, 70 oraz 10 K. Uwagę skupiono na paśmie 873 cm^{-1} , które związane jest z drganiem deformacyjnym wiązania N–H. Wraz ze zmniejszaniem temperatury obserwujemy zwiększanie intensywności pasma oraz zmniejszanie jego szerokości połówkowej.



Rys. 141. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni **BenImi** (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_c(\nu_0)]$) (c).

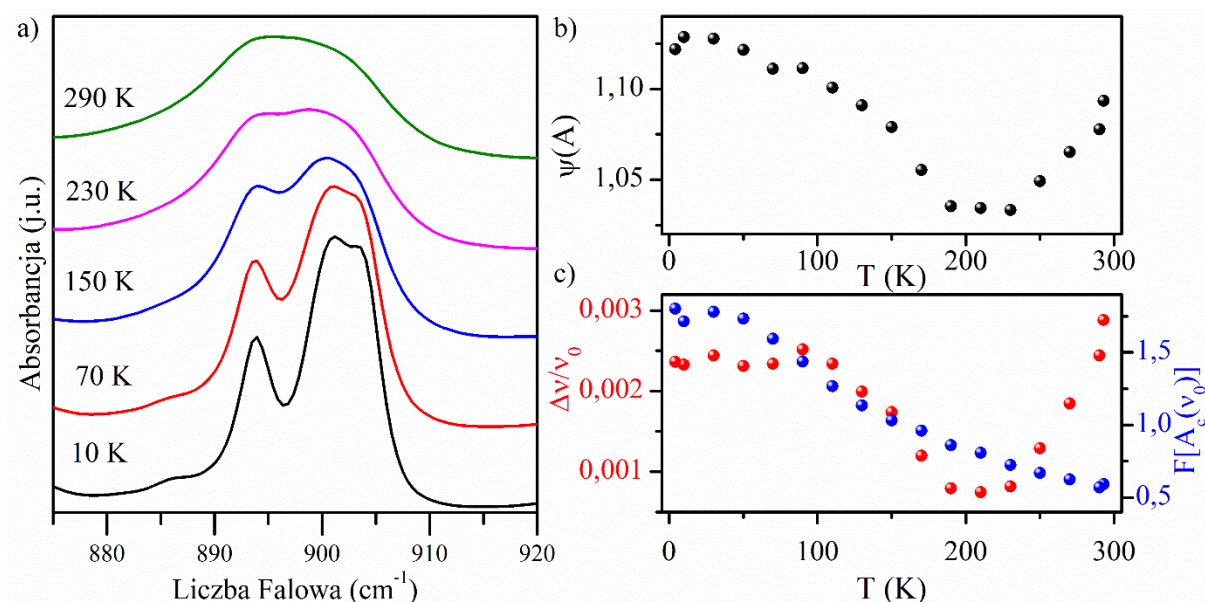
Analiza kształtu pasma 873 cm^{-1} w **BenImi** pokazała, że jest ono niesymetryczne. Pasma jest związane z drganiem deformacyjnym wiązania N–H o charakterze anharmonicznym. Analiza kształtu pasma na podstawie [132] pokazała, że analizowane pasmo charakteryzuje anharmoniczność „miękką” (ang. „soft”, $a < b$). Na podstawie równania 9 obliczono współczynnik anharmoniczności. Zależność współczynnika anharmoniczności dla **BenImi** w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 141b. Jego wartość zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury w zakresie od 120 do 300 K. Na rysunku 141c przedstawiono ewolucję temperaturową parametru tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ (czerwone sfery) oraz intensywności pasma $F[A_c(\nu_0)]$ (niebieskie sfery). Wartość parametru tłumienia zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury w zakresie od 5 do 70 K i rośnie w zakresie od 70 do 300 K. Intensywność analizowanego pasma zwiększa się w zakresie od 5 do 70 K i maleje w zakresie od 70 do 300 K.

Wartość współczynnika anharmoniczności dla **BenImi** większa od 1 wprowadza ujemny wkład do funkcji Grüneisena, co prowadzi do ujemnej rozszerzalności temperaturowej [132, 133]. Jego wartość dla **BenImi** maleje wraz ze zwiększaniem temperatury, jednak jego wartość w całym analizowanym zakresie temperatur, jest większa od 1. Anomalna rozszerzalność temperaturowa, obserwowana w **BenImi**, może zostać wyjaśniona na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania” (ang. Bond-rotation effect) [247].

12.4. Ortoftalan imidazoliowy

Strukturę krystaliczną **OrtImi** zarejestrowano dla jednej temperatury (w 130 K). Wynikało to z bardzo długiego czasu potrzebnego na otrzymanie struktury, równego ok. 30 h w 130 K (wraz ze zwiększaniem temperatury czas pomiaru znacznie się wydłuża). Ze względu na występowanie anomalnej rozszerzalności temperaturowej w badanych solach **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** zdecydowano się na sprawdzenie występowania tego zjawiska w **OrtImi** metodą spektroskopii w podczerwieni.

Na rysunku 142a przedstawiono ewolucję temperaturową widm w podczerwieni **OrtImi** w zakresie od 870 do 920 cm^{-1} . W zakresie tym obserwujemy pasma związane z drganiami deformacyjnymi pozapłaszczyznowymi wiązania N–H. Wraz z obniżaniem temperatury zaobserwowano zwiększanie intensywności pasma oraz zmniejszanie jego szerokości połówkowej. Widoczne jest także rozszczepienie pasma na dwie składowe (rysunek 142a).



Rys. 142. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni **OrtImi** (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_C(\nu_0)]$) (c).

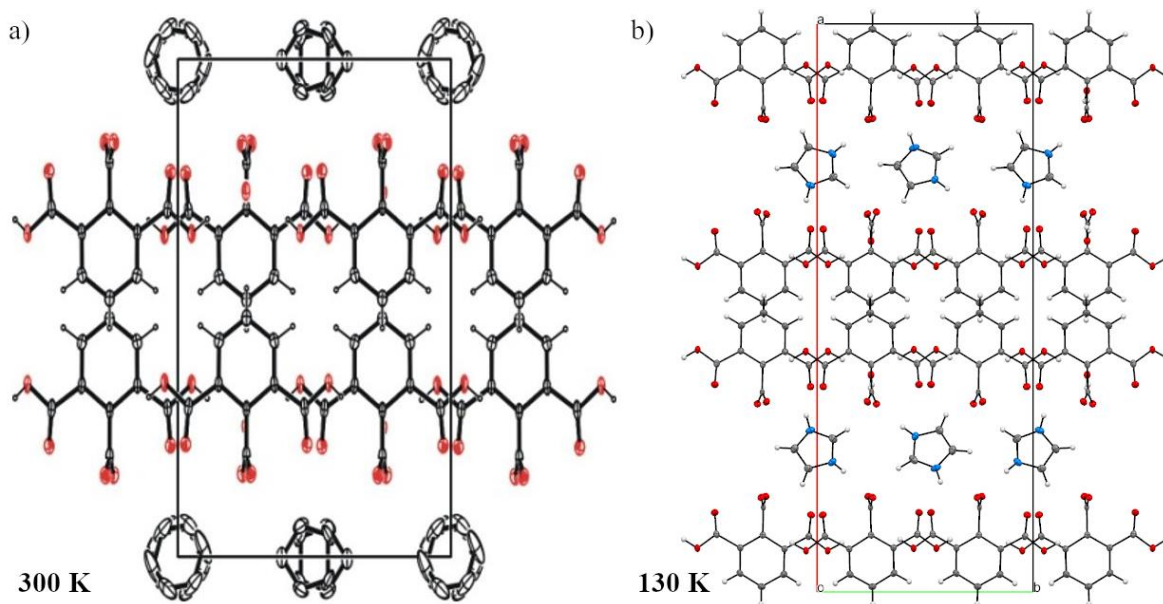
Przeprowadzona została analiza obserwowanych zmian w widmie w podczerwieni dla **OrtImi**. Pasmo 897 cm^{-1} związane jest z drganiem deformacyjnym wiązania N–H o charakterze anharmonicznym. Analiza kształtu pasma na podstawie [132] pokazała, że analizowane pasmo charakteryzuje anharmoniczność „twarda” (ang. „hard”, $a > b$). Na podstawie równania 8 obliczono współczynnik anharmoniczności. Zależność współczynnika anharmoniczności dla **OrtImi** w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 142b. Jego wartość zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury w zakresie od 5 do 210 K, a w zakresie od 210 do 300 K zwiększa. Na rysunku 142c przedstawiono ewolucję temperaturową parametru tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ (czerwone sfery) oraz intensywności pasma $F[A_C(\nu_0)]$ (niebieskie sfery). Wartość parametru tłumienia zmniejsza się w zakresie od 5 do 210 K, a w zakresie od 210 do 300 K zwiększa się. Intensywność analizowanego pasma zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury.

Podobnie jak w **TerImi**, **Sallmi** oraz **BenImi**, wartość współczynnika anharmoniczności jest większa od 1 co wskazuje, że w **OrtImi** występuje zjawisko anomalnej rozszerzalności termicznej.

12.5. Uwodniony hemimelitan imidazoliowy

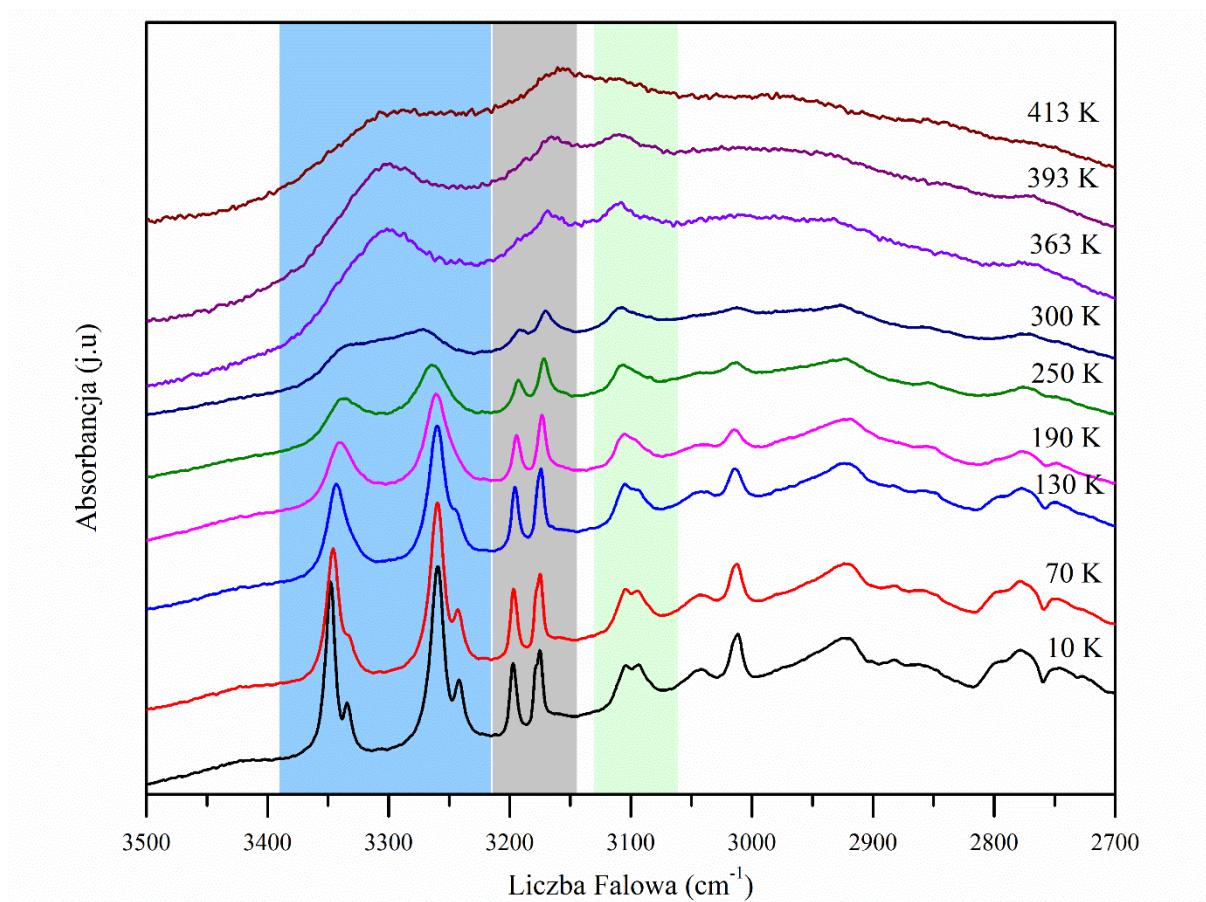
Na rysunku 143 przedstawiono struktury krystaliczne **ImiHem·H₂O** zarejestrowane w 300 K oraz 130 K. W 300 K możliwe było zdefiniowanie podsieci kwasowej, w której tylko proton z grupy COOH w położeniu 2 został przeniesiony na cząsteczkę imidazolu. Niestety nie było

możliwe zdefiniowanie podsieci zasadowej (rysunek 143a). Widoczne są jedynie położenia cząsteczek, w których nie są dokładnie zdefiniowane położenia atomów. W 130 K możliwe było udokładnienie struktura krystaliczna badanej soli. Obserwujemy w niej podsieć kwasową, w której podobnie jak w 300 K, przeniesiony został tylko proton z grupy COOH w położeniu 2. Opisane wyniki sugerują, że w 300 K obserwujemy nieporządek dynamiczny podsieci zasadowej. W obniżonej temperaturze (w 130 K) struktura jest uporządkowana (rysunek 143b).



Rys. 143. Struktura krystaliczna **ImiHem·H₂O** zarejestrowana w 300 K (a) oraz 130K (b).

W celu potwierdzenia przedstawionej wyżej tezy, zarejestrowano widma IR w funkcji temperatury w zakresie od 5 do 300 K (na rysunku 144 przedstawiono widmo IR w wybranych temperaturach). Analizie poddano pasma znajdujące się w zakresie $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$, które związane są z rozciąganiem wiązania N–H. Wiązania N–H uczestniczą w wiązaniach wodorowych $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}^-$, które łączy aniony z kationami. W temperaturze pokojowej, we wspomnianym zakresie, obserwujemy jedno pasmo, które składa się z co najmniej dwóch składowych. W najniższej temperaturze (5 K) obserwujemy w zakresie $3400 - 3200\text{ cm}^{-1}$ cztery intensywne pasma. Analiza widm w zakresie drgań rozciągających wiązanie N–H wskazuje, że w zakresie wyższych temperatur obserwujemy nieporządek dynamiczny. Wraz ze zmniejszaniem temperatury, poniżej 250 K, podsieć zasadowa ulega uporządkowaniu.



Rys. 144. Widma IR **ImiHem·H₂O** zarejestrowane w funkcji temperatury. Kolorem niebieskim oznaczono obszar występowania pasm związanych z rozciąganiem wiązań N–H, szarym - O–H oraz zielonym - C–H.

Nieporządek strukturalny kationów w strukturze krystalicznej zaobserwowano w malonianie imidazoliowym [74, 88, 90]. Jednak w porównaniu do **ImiHem·H₂O** jon imidazoliowy może znajdować się w dwóch równoważnych położeniach z prawdopodobieństwem równych 50%. Ponadto zmniejszenie temperatury nie prowadzi do otrzymania struktury uporządkowanej. Inne zachowanie zaobserwowano w bursztynianie imidazoliowym oraz glutarynianie imidazoliowym [63]. W 300 K kation w strukturze krystalicznej jest uporządkowany [63]. W 280 K kation jest nieuporządkowany w 26% oraz uporządkowany w 74%. Podobnie jak w bursztynianie imidazoliowym oraz glutarynianie imidazoliowym [63] w **ImiHem·H₂O** obniżenie temperatury prowadzi do otrzymania struktury, w której kation jest w 100% uporządkowany.

13. Podsumowanie

Głównym celem rozprawy doktorskiej było znalezienie korelacji pomiędzy budową helikoidalnej sieci wiązań wodorowych, w związkach otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych, a jej właściwościami fizycznymi (termicznymi, transportowymi oraz spektroskopowymi). Dodatkowym celem pracy było wyjaśnienie natury przemian fizycznych indukowanych temperaturą w badanej grupie soli imidazoliowych oraz zbudowanie nowego stanowiska pomiarowego, które umożliwiłoby pomiar widm Ramana w funkcji ciśnienia.

Na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych oraz cząsteczek heterocyklicznych otrzymano sześć nowych soli: ortoftalan imidazoliowy (**OrtImi**), tereftalan imidazoliowy (**TerImi**), salicylan imidazoliowy (**Sallmi**), benzoesan imidazoliowy (**BenImi**), uwodniony hemimelitan imidazoliowy (**ImiHem·H₂O**) oraz uwodniony hemimelitan pirazoliowy (**PyrHem·H₂O**). Struktury krystaliczne **OrtImi** oraz **PyrHem·H₂O** zdeponowano w bazie krystalograficznej CCDC, a struktura **ImiHem·H₂O** zostanie zdeponowana w bazie krystalograficznej w najbliższym czasie (publikacja w przygotowaniu). Właściwości fizyczne soli **OrtImi**, **TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **PyrHem·H₂O** opisaliśmy i opublikowaliśmy w literaturze naukowej o zasięgu międzynarodowym (*Electrochim. Acta* (2019), *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2019), *Cryst. Growth Des.* (2021), *Molecule* (2021)).

Badane sole imidazoliowe wyróżnia helikalna sieć złożona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Ponadto obserwujemy skręcenie grup karboksylanowych względem pierścienia fenyłowego, które spowodowane jest oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami zasady i kwasu, które razem w solach imidazoliowych tworzą strukturę helikalną, a w pirazoliowej planarną. Struktury te charakteryzuje łańcuchowy motyw wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ $C_2^2(12)\vec{a}\vec{b}$ (**OrtImi**) oraz $C_2^2(8)\vec{a}\vec{b}$ (**TerImi**, **Sallmi**, **BenImi** oraz **ImiHem·H₂O**). W **PyrHem·H₂O** wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ tworzą motyw pierścieniowy $R_4^4(14)$, który uniemożliwia utworzenie sieci helikoidalnej. W uwodnionych solach kwasu hemimelitowego wyróżniono helikoidalną sieć wiązań wodorowych utworzonych z udziałem wody oraz grup karboksylanowych, które tworzą motyw łańcuchowy $C_2^2(5)$.

Przeprowadzono analizę wpływu podstawienia i liczby grup karboksylowych w kwasie na właściwości termiczne soli imidazoliowych. Wszystkie otrzymane sole charakteryzują temperatury topnienia wyższe niż 360 K. Najniższą temperaturą topnienia, równą 373 K,

charakteryzuje **BenImi** (zawiera jedną grupę karboksylową). Podstawienie większą liczbą grup karboksylowych, w badanej grupie soli, prowadzi do większej wartości temperatury topnienia. Zauważono korelację pomiędzy wkładem oddziaływań $O\cdots H$ od anionu do wszystkich oddziaływań z jego najbliższym otoczeniem a temperaturą topnienia. Czym większy jest ten wkład tym wyższa temperatura topnienia soli.

Zaproponowano wyjaśnienie mechanizmu anomalnej rozszerzalności temperaturowej w trzech badanych solach imidazoliowych (**TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**). W **TerImi** współczynniki liniowej rozszerzalności temperaturowej równe $-36,5(9)$, $9,5(5)$ oraz $154,4(1) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ wzdłuż kierunków głównych X_1 , X_2 i X_3 świadczą o występowaniu kombinacji ujemnej, bliskiej zeru oraz dodatniej rozszerzalności temperaturowej. Naturę występowania anomalnej rozszerzalności temperaturowej opisano mechanizmem nożycowym albo składanej kraty. W **SalImi** oraz **BenImi** współczynniki liniowej rozszerzalności temperaturowej są równe odpowiednio $-28,8(6)$ oraz $-54,6(2) \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ wzdłuż kierunku głównego X_1 i świadczą o ujemnej rozszerzalności temperaturowej. Naturę występowania anomalnej rozszerzalności termicznej możemy opisać mechanizmem składania lub rozkładania struktury jodełkowej. W każdej z omówionych soli wyróżniono mechanizm rozciąganej albo ściskanej helisy. Zmiana parametrów helisy, jak skok helisy, wartość półosi wielkiej i małej, zależą od sposobu ułożenia wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ w sieci krystalicznej. W kierunku występowania wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ obserwujemy ujemną rozszerzalność temperaturową, a w kierunku ułożenia wiązań wodorowych $C-H\cdots O$ dodatnią rozszerzalność temperaturową. Analiza ujemnej rozszerzalności temperaturowej w **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** pokazała, że jest ona związana z siecią wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$. Wraz ze zmianą temperatury zaobserwowano zmiany parametrów helisy oraz kąta pomiędzy grupą karboksylanową a pierścieniem fenyłowych. Świadczy to o tym, że układ przechodząc do struktury o niższej energii całkowitej „dokonuje zmian” nie tylko w wymiarach samej helisy, ale także w jej strukturze wewnętrznej.

W badanych solach imidazoliowych analizę transportu protonu przeprowadzono na podstawie metod eksperymentalnych oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Zaproponowano mechanizm Grotthussa do opisu właściwości transportowych. W celu potwierdzenia występowania mechanizmu Grotthussa przeprowadzono badania NMR wysokiej zdolności rozdzielczej w ciele stałym w funkcji temperatury. Jednak ze względu na wysoką symetrię jonów, w strukturze krystalicznej badanych soli, nie było możliwe wyciągnięcie jednoznacznych wniosków, czy jony rotują.

Powiązano parametry helisy (parametry mikroskopowe) z przewodnością elektryczną właściwą (parametr makroskopowy). Zauważono korelację pomiędzy przewodnością elektryczną właściwą a obwodem elipsy. Czym większe wartości obwodu elipsy tym większa wartość przewodności elektrycznej właściwej. Najwyższa wartość obwodu elipsy oraz przewodności elektrycznej właściwej charakteryzuje **OrtImi**. Sól tę od pozostałych badanych soli (**TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**) wyróżniają dodatkowe, wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $O-H\cdots O$, które współtworzą elipsę. Mogą one wpływać na większą gęstość prądu w układzie helikalnym w **OrtImi**. Ponadto struktura helikalna w **OrtImi** składa się z trzech, przeplatających się wzajemnie helis, w których zarówno aniony jak i kationy ułożone są nad sobą. Obrót jonu imidazoliowego o 90° prowadzi do odległości $N\cdots N$, pomiędzy sąsiadującymi kationami, równej 2,44 Å. Wynik ten sugeruje, że możliwe jest utworzenie dodatkowych ścieżek przewodzenia protonu $N-H\cdots N$, które mogą prowadzić do większej gęstości prądu w **OrtImi**. Analiza właściwości przewodzących pokazała, że **BenImi** charakteryzuje najniższa maksymalna wartość przewodności elektrycznej właściwej. Przedstawiona analiza pokazała, że podstawienie *orto* grupy hydroksylowej oraz karboksylowej oraz dwie grupy karboksylowe w pierścieniu kwasu wpływają na polepszenie właściwości przewodzących otrzymanych soli.

Analiza ewolucji temperaturowej widm w podczerwieni i Raman pozwoliła wyjaśnić zmiany właściwości termicznych oraz transportowych obserwowane w funkcji temperatury w badanych solach imidazoliowych. Analiza ewolucji temperaturowej widm pokazała, że w solach **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi** występuje zjawisko anomalnej rozszerzalności temperaturowej, które może zostać wyjaśniona na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania”. Ponadto analiza ewolucji temperaturowej widm IR w **OrtImi** wskazuje, że sól tą charakteryzuje anomalna rozszerzalność temperaturowa, która także może zostać wyjaśniona na poziomie atomowym „efektem rotacji wiązania”. Anomalna rozszerzalność temperaturowa, w grupie badanych soli imidazoliowych, związana jest z siecią helikoidalną utworzoną przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$. Wraz ze zwiększaniem temperatury zmniejszają się odległości pomiędzy atomami donora oraz akceptora protonu.

Utworzono nowe stanowisko pomiarowe umożliwiające rejestrowanie widm spektroskopowych w funkcji ciśnienia hydrostatycznego. Ponadto zaprojektowano i przystosowano komorę kriostatu do wymiarów kowadła diamentowego, co umożliwiło prowadzenie pomiarów spektroskopowych równocześnie w funkcji temperatury i ciśnienia. Przeprowadzono szereg pomiarów widm Ramana **TerImi** w funkcji ciśnienia i temperatury.

Wstępna analiza pokazała, że zmiany obserwowane w funkcji temperatury nie pokrywają się ze zmianami obserwowanymi w funkcji ciśnienia. Wynik ten wskazuje, że jeśli w **TerImi** występuje anomalna rozszerzalność ciśnieniowa, to jest ona związana z innym mechanizmem niż anomalna rozszerzalność temperaturowa.

Zaobserwowano występowanie nieporządku dynamicznego w **ImiHem·H₂O**. W wysokich temperaturach, powyżej 300 K w soli tej występuje nieporządek dynamiczny jonów imidazoliowych. Wraz z obniżaniem temperatury poniżej 300 K kationy porządkują się w strukturze krystalicznej. W 130 K możliwe było zarejestrowanie struktury krystalicznej z uporządkowanym położeniem kationów.

Cel postawiony w rozprawie doktorskiej został osiągnięty. Udało się znaleźć korelację pomiędzy helikalną siecią wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ a właściwościami termicznymi, transportowymi i spektroskopowymi badanych soli. Ponadto wyjaśniono naturę obserwowanych przemian fizycznych indukowanych temperaturą i zbudowano stanowisko umożliwiające badanie przemian fizycznych w funkcji ciśnienia. Udało się otrzymać dwa związki o wyróżniających się właściwościach fizycznych na tle podobnych związków opisanych w literaturze naukowej. W grupie badanych soli imidazoliowych (**OrtImi**), charakteryzuje przewodność elektryczna właściwa na poziomie $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ oraz temperatura topnienia równa 422 K. W badanej grupie soli imidazoliowych, można podjąć dalsze badania tej soli mające na celu znalezienie odpowiedzi, czy możliwe jest praktyczne zastosowanie tego materiału jako membrany w ogniwach paliwowych. Sukcesem było także otrzymanie **TerImi**, którą charakteryzuje wysoka temperatura topnienia równa 464 K.

Wyjaśnienie mechanizmu transportu protonu w solach imidazoliowych poszerza wiedzę na temat własności transportowych badanych materiałów. Pozwala określić wpływ cząsteczek i jonów, tworzących strukturę krystaliczną, na własności transportowe związków otrzymanych na ich bazie. Podejście takie pozwala powiązać własności makroskopowe, jak przewodność elektryczną właściwą, z mikroskopowymi (jak struktura krystaliczna). W konsekwencji możliwe jest bardziej świadome planowanie struktur i przewidywanie własności nowo otrzymanego materiału.

Sukcesem w badaniach otrzymanych soli imidazoliowych było także zauważenie występowania anomalnej rozszerzalności temperaturowej oraz wyjaśnienie natury tego zjawiska. Dalszym etapem pracy będą badania strukturalne oraz spektroskopowe w funkcji ciśnienia, które pozwolą odpowiedzieć na pytanie, czy występuje w nich także ujemna rozszerzalność ciśnieniowa. W przyszłości planuje się także przeprowadzenie analizy występowania nieporządku dynamicznego w **ImiHem·H₂O** oraz wyjaśnienie jego wpływu

na właściwości transportowe. Ponadto przeprowadzone zostaną badania w funkcji ciśnienia, które pozwolą określić wpływ ciśnienia na przemianę porządek-nieporządek w soli kwasu hemimelitowego.

Bibliografia

- [1] B. B. Hao, X. X. Wang, C. X. Zhang, and Q. Wang, „Two Hydrogen-Bonded Organic Frameworks with Imidazole Encapsulation: Synthesis and Proton Conductivity,” *Cryst. Growth Des.*, 21, 3908–3915, **2021**.
- [2] A. Martinelli, J. M. Otero-Mato, M. N. Garaga, K. Elamin, S. M. Rahman, J. W. Zwanziger, U. W. Zwanziger, and L. M. Varela, „A New Solid-State Proton Conductor: The Salt Hydrate Based on Imidazolium and 12-Tungstophosphate,” *J. Am. Chem. Soc.*, 143, 13895–13907, **2021**.
- [3] Y. Hori, S. Dekura, Y. Sunairi, T. Ida, M. Mizuno, H. Mori, and Y. Shigeta, „Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 12, 5390-5394, **2021**.
- [4] Cz. Pawlaczyk, A. Pawłowski, M. Połomska, K. Pogorzelec-Glaser, B. Hilczer, A. Pietraszko, E. Markiewicz, P. Ławniczak, and L. Szcześniak, „Anhydrous proton conductors for use as solid electrolytes,” *Phrase transition*, 83, 854-867, **2010**.
- [5] P. Lama, R. K. Das, V. J. Smith, and L. J. Barbour, „A combined stretching–tilting mechanism produces negative, zero and positive linear thermal expansion in a semi-flexible Cd(II)-MOF,” *Chem. Commun.*, 50, 6464-6467, **2014**.
- [6] S. Bhattacharya and B. K. Saha, „Uniaxial Negative Thermal Expansion in an Organic Complex Caused by Sliding of Layers,” *Cryst. Growth Des.*, 12, 4716-4719, **2012**.
- [7] B. K. Saha, „Thermal Expansion in Organic Crystals,” *J. Indian Inst. Sci.*, 97, 177-191, **2017**.
- [8] J. S. O. Evans, „Negative thermal expansion materials,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 19, 3317-3326, **1999**.

- [9] W. Miller, C. W. Smith, D. S. Mackenzie, and K. E. Evans, „Negative thermal expansion: a review,” *J. Mater. Sci.*, 44, 5441-5451, **2009**.
- [10] C. Lind, „Two decades of negative thermal expansion research: where do we stand?,” *Materials*, 5, 1125-1154, **2012**.
- [11] A. L. Ramaswamy, H. Shin, R. W. Armstrong, C. H. Lee, and J. Sharma, „Nanosecond and picosecond laser-induced cracking and ignition of single crystals of ammonium perchlorate,” *J. Mater. Sci.*, 31, 6035-6042, **1996**.
- [12] J. G. Bennett, K. S. Haberman, J. N. Johnson, and B. W. Asay, „A constitutive model for the non-shock ignition and mechanical response of high explosives,” *J. Mech. Phys. Solids*, 46, 2303-2322, **1998**.
- [13] A. W. Sleight, „Negative thermal expansion materials”. Patent US53225 59A, **1994**.
- [14] R. Roy, D. K. Agrawal, and H. A. McKinstry, „Very low thermal expansion coefficient materials,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19, 59-81, **1989**.
- [15] K. D. Tran, T. J. Groshens, and J. G. Nelson, „Fabrication of near-zero thermal expansion $(\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-MoO}_3$ ceramic composite using the reaction sintering process,” *Mater. Sci. Eng.*, 303, 234-240, **2001**.
- [16] W. Zieliński and A. Katrusiak, „Hydrogen Bonds $\text{NH}\cdots\text{N}$ in Compressed Benzimidazole Polymorphs,” *Cryst. Growth Des.*, 13, 696-700, **2013**.
- [17] T. Masłowski, A. Drzewiński, P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, and J. Ulner, „The proton conductivity in benzimidazolium azelate under moderate pressure,” *Solid State Ionic*, 278, 114-119, **2015**.
- [18] S. Mohamed, D. A. Tocher, M. Vickers, P. G. Karamertzanis, and S. L. Price, „Salt or Cocrystal? A New Series of Crystal Structures Formed from Simple Pyridines and Carboxylic Acids,” *Cryst. Growth Des.*, 9, 2881-2889, **2009**.
- [19] L. Hu, V. T. Bui, S. Fan, W. Guo, S. Pal, Y. Ding, and H. Lin, „Supramolecular assemblies of polybenzimidazole and aromatic polycarboxylic acids with superior

- mechanical and H₂/CO₂ separation properties,” *J. Mater. Chem. A*, 10, 10872-10879, **2022**.
- [20] M. Bielejewski, M. Pinto-Salazar, Ł. Lindner, R. Pankiewicz, G. Buntkowsky, and J. Tritt-Goc, „Dynamics and Proton Transport in Imidazole-Doped Nanocrystalline Cellulose Revealed by High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C*, 124, 18886-18893, **2020**.
- [21] Y. Sunairi, A. Ueda, J. Yoshida, K. Suzuki, and H. Mori, „Anisotropic Proton Conductivity Arising from Hydrogen-Bond Patterns in Anhydrous Organic Single Crystals, Imidazolium Carboxylates,” *J. Phys. Chem. C*, 122, 11623-11632, **2018**.
- [22] K. D. Kreuer, „Proton Conductivity: Materials and Applications,” *Chem. Mater.*, 8, 610-641, **1996**.
- [23] D. Das, T. Jacobs, and L. J. Barbour, „Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material,” *Nature Mater*, 9, 36-39, **2010**.
- [24] „Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040,” Ministerstwo Klimatu i Środowiska, Warszawa, **2021**.
- [25] C. Y. Tsai, E. O. Salawu, H. Li, G. Y. Lin, T. Y. Kuo, L. Voon, A. Sharma, K. D. Hu, Y. Y. Cheng, S. Sahoo, L. Stuart, C. W. Chen, Y. Y. Chang, Y. L. Lu, S. Ke, C. L. Ortiz, B. S. Fang, C. C. Wu, C. Y. Lan, H. W. Fu., and L. W. Yang, „Helical structure motifs made searchable for functional peptide design,” *Nat. Commun.*, 13, 1-14, **2022**.
- [26] Y. Li, Z. Qian, L. Ma, S. Hu, D. Nong, C. Xu, F. Ye, Y. Lu, G. Wei, and M. Li, „Single-molecule visualization of dynamic transitions of pore-forming peptides among multiple transmembrane positions,” *Nat. Commun.*, 7, 1-9, **2016**.
- [27] E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. Nolte, and A. E. Rowan, „Helical poly(isocyanides): past, present and future,” *Polym. Chem.*, 2, 33-47, **2011**.
- [28] C. Schmuck, „Molecules with Helical Structure: How To Build a Molecular Spiral Staircase,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 2448-2452, **2003**.

- [29] M. Kauranen, T. Verbiest, C. Boutton, M. N. Teerenstra, K. Clays, A. J. Schouten, R. J. Nolte, and A. Persoons, „Supramolecular Second-Order Nonlinearity of Polymers with Orientationally Correlated Chromophores,” *Science*, 270, 966-969, **1995**.
- [30] M. Miyasaka, M. Pink, S. Rajca, and A. Rajca, „Noncovalent Interactions in the Asymmetric Synthesis of Rigid, Conjugated Helical Structures,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 5954-5957, **2009**.
- [31] B. Moulton and M. J. Zaworotko, „From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids,” *Chem. Rev.*, 101, 1629-1658, **2001**.
- [32] K. V. Domasevitch, I. Boldog, E. B. Rusanov, J. Hunger, S. Blaurock, M. Schröder, and J. Sieler, „Helical Bipyrazole Networks Conditioned by Hydrothermal Crystallization,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 1095-1100, **2005**.
- [33] J. J. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. Nolte, and N. A. Sommerdijk, „Chiral Architectures from Macromolecular Building Blocks,” *Chem. Rev.*, 101, 4039-4070, **2001**.
- [34] A. E. Rowan and R. J. Nolte, „Helical Molecular Programming,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 63-68, **1998**.
- [35] T. J. Katz, „Syntheses of Functionalized and Aggregating Helical Conjugated Molecules,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 1921-1923, **2000**.
- [36] H. Birkedal, D. Schwarzenbach, and P. Pattison, „Observation of Uniaxial Negative Thermal Expansion in an Organic Crystal,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 754-756, **2002**.
- [37] M. I. Tamboli, Y. Okamoto, Y. Utsumi, T. Furuishi, S. Wang, D. Umeda, O. D. Putra, K. Fukuzawa, H. Uekusa, and E. Yonemochi, „Crystal Structures of Antiarrhythmic Drug Disopyramide and Its Salt with Phthalic Acid,” *Crystals*, 11, 1-19, **2021**.
- [38] S. H. Dale, M. R. Elsegood, M. Hemmings, and A. L. Wilkinson, „The co-crystallisation of pyridine with benzenepolycarboxylic acids: The interplay of strong and weak hydrogen bonding motifs,” *CrystEngComm*, 6, 207-214, **2004**.

- [39] Z. Shahbazi, „Mechanical Model of Hydrogen Bonds in Protein Molecules,” *American Journal of Mechanical Engineering*, 3, 47-54, **2015**.
- [40] M. P. O'Donnell, J. P. Stacey, I. V. Chenchiah, and A. Pirrera, „Multiscale tailoring of helical lattice systems for bespoke thermoelasticity,” *J. Mech. Phys. Solids*, 133, 1-14, **2019**.
- [41] F. Bardak, C. Karaca, S. Bilgili, A. Atac, T. Mavis, A. M. Asiri, M. Karabacak, and E. Kose, „Conformational, electronic, and spectroscopic characterization of isophthalic acid (monomer and dimer structures) experimentally and by DFT,” *Spectrochim. Acta A*, 165, 33-46, **2016**.
- [42] L. H. Dos Santos, A. Krawczuk, C. H. Franco, and R. Diniz, „Crystal structure, vibrational frequencies and polarizability distribution in hydrogen-bonded salts of pyromellitic acid,” *Acta Cryst.*, B76, 144-156, **2020**.
- [43] Y. S. de Oliveira, W. S. Costa, P. F. Borges, M. S. de Santana, and A. P. Ayala, „The design of novel metronidazole benzoate structures: exploring stoichiometric diversity,” *Acta. Cryst. C*, 75, 483-495, **2019**.
- [44] S. Henke, A. Schneemann, and R. A. Fischer, „Massive Anisotropic Thermal Expansion and Thermo-Responsive Breathing in Metal–Organic Frameworks Modulated by Linker Functionalization,” *Adv. Funct. Mater.*, 23, 5990-5996, **2013**.
- [45] M. R. Gołdyn, D. Larowska, and E. Bartoszak-Adamska, „Novel Purine Alkaloid Cocrystals with Trimesic and Hemimellitic Acids as Coformers: Synthetic Approach and Supramolecular Analysis,” *Cryst Growth Des.*, 21, 396-413, **2021**.
- [46] P. Kobylis, M. Kasprzyk, A. Nowacki, and M. Caban, „An investigation of the ionicity of selected ionic liquid matrices used for matrix-assisted laser desorption/ionization,” *J. Mol. Liq.*, 349, 118106, **2022**.
- [47] X. Ding, N. Juneja, A. W. Crawford, E. W. Reinheimer, D. K. Unruh, and K. M. Hutchins, „Influence of Multiple Hydrogen Bonds on Thermal Expansion Within and Between Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Sheets,” *Cryst. Growth Des.*, 19, 7380-7384, **2019**.

- [48] H. T. Flakus, B. Hachula, J. T. Hołaj-Krzak, F. A. Al-Agel, and N. Rekik, „“Long-distance” H/D isotopic self-organization phenomena in scope of the infrared spectra of hydrogen-bonded terephthalic and phthalic acid crystals,” *Spectrochim. Acta A*, 173, 65-74, **2017**.
- [49] P. Lama, A. Hazra, and L. J. Barbour, „Accordion and layer-sliding motion to produce anomalous thermal expansion behaviour in 2D-coordination polymers,” *Chem. Commun.*, 55, 12048-12051, **2019**.
- [50] S. Jin, H. Zhang, H. Liu, X. Wen, M. Li, and D. Wang, „Structure of eight molecular salts assembled from noncovalent bonding between carboxylic acids, imidazole, and benzimidazole,” *J. Mol. Struct.*, 1096, 157-170, **2015**.
- [51] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, and M. Pilley, „Design of supramolecular layers via self-assembly of imidazole and carboxylic acids,” *Cryst. Growth. Des.*, 1, 29-38, **2001**.
- [52] L. Gao, Y. Hu, H. Zhang, Y. Liu, Z. Song, and Y. Dai, „DFT computational study on decarboxylation mechanism of salicylic acid and its derivatives in the anionic state,” *J. Mol. Struct.*, 1116, 56-61, **2016**.
- [53] K. Chuchev, and J. J. BelBruno, „Mechanism of decarboxylation of ortho-substituted benzoic acids,” *J. Mol. Struct.*, 807, 1-9, **2007**.
- [54] A. Arunkumar, and P. Ramasamy, „Synthesis, crystal structure, spectral and thermal properties of 4-dimethylaminopyridinium salicylate monohydrate,” *Appl. Phys. A*, 111, 1165-1173, **2013**.
- [55] J. Li, Z. Zhao, P. Ren, C. Sun, and M. Zhou, „Covalent symmetrization of the hexagonal networks of trimesic acids at high pressure,” *Optik*, 127, 5396-5399, **2016**.
- [56] L. Sun, Y. Zhao, Y. Shang, C. Sun, and M. Zhou, „The phase stability of terephthalic acid under high pressure,” *Chem. Phys. Lett.*, 689, 56-61, **2017**.
- [57] L. Kang, K. Wang, X. Li, and B. Zou, „High Pressure Structural Investigation of Benzoic Acid: Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction,” *J. Phys. Chem. C*, 120, 14758-14766, **2016**.

- [58] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, and S. Kitagawa, „One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity,” *Nat. Mater.*, 8, 831-836, **2009**.
- [59] X. Meng, H. N. Wang, S. Y. Song, and H. J. Zhang, „Proton-conducting crystalline porous materials,” *Chem. Soc. Rev.*, 46, 464-480, **2017**.
- [60] B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, „Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs,” *Nature*, 453, 207–211, **2008**.
- [61] K. C. Ranjeesh, R. Illathvalappil, S. D. Veer, J. Peter, V. C. Wakchaure, Goudappagouda, K. V. Raj, S. Kurungot, and S. S. Babu, „Imidazole-Linked Crystalline Two-Dimensional Polymer with Ultrahigh Proton-Conductivity,” *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 14950-14954, **2019**.
- [62] Y. Chen and J. Jiang, „Imidazole-linked porphyrin-based conjugated microporous polymers for metal-free photocatalytic oxidative dehydrogenation of N-heterocycles,” *Sustainable Energy Fuels*, 5, 6478-6487, **2021**.
- [63] Y. Sunairi, S. Dekura, A. Ueda, T. Ida, M. Mizuno, and H. Mori, „Anhydrous Purely Organic Solid-State Proton Conductors: Effects of Molecular Dynamics on the Proton Conductivity of Imidazolium Hydrogen Dicarboxylates,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, 89, 051008, **2020**.
- [64] I. C. Martins, D. Al-Sabbagh, K. Meyer, M. Maiwald, G. Scholz, and F. Emmerling, „Insight into the Structure and Properties of Novel Imidazole-Based Salts of Salicylic Acid,” *Molecules*, 24, 1-16, **2019**.
- [65] I. Honma and M. Yamada, „Bio-inspired Membranes for Advanced Polymer Electrolyte Fuel Cells. Anhydrous Proton-Conducting Membrane via Molecular Self-Assembly,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80, 2110-2123, **2007**.
- [66] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, „Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology,” *Chem. Rev.*, 104, 4637-4678, **2004**.

- [67] J. A. Joule and G. F. Smith, *Chemia związków heterocyklicznych*, Warszawa: PWN, **1984**.
- [68] K. D. Kreuer, M. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, and J. Maier, „Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids,” *Electrochim. Acta*, 43, 1281-1288, **1998**.
- [69] L. Wang, L. Zhao, M. Liu, R. Chen, Y. Yang, and Y. Gu, „Multi-component hydrogen-bonding salts formed between imidazole and aromatic acids: Synthons cooperation and crystal structures,” *Sci. China Chem.*, 55, 2115-2122, **2012**.
- [70] M. Widelicka, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, P. Ławniczak, R. Pankiewicz, and A. Łapiński, „Order-disorder phase transition in an anhydrous pyrazole-based proton conductors: the enhancement of electrical transport properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 25653, **2017**.
- [71] B. Dwivedi, A. Shrivastava, L. Negi, and D. Das, „Colossal Positive and Negative Axial Thermal Expansion Induced by Scissor-like Motion of a Two-Dimensional Hydrogen Bonded Network in an Organic Salt,” *Cryst. Growth Des.*, 19, 2519-2524, **2019**.
- [72] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, and E. Markiewicz, „Electrical conductivity in new imidazolium salts of dicarboxylic acids,” *Materials Science-Poland*, 24, 245-252, **2006**.
- [73] K. Pogorzelec-Glaser, C. Pawlaczyk, A. Pietraszko, and E. Markiewicz, „Crystal structure and electrical conductivity of imidazolium succinate,” *J. Power Sources*, 173, 800-805, **2007**.
- [74] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, and B. Hilczer, „Effect of disordered imidazole substructure on proton dynamics in imidazolium malonic acid salt,” *Acta Cryst. B*, 77, 31-40, **2021**.
- [75] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and application.*, NJ: Wiley & Sons, **2005**.
- [76] M. D. Ward, „Design of crystalline molecular networks with charge-assisted hydrogen bonds,” *ChemComm*, 47, 5838-5842, **2005**.

- [77] P. Colomban, Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices, New York: Cambridge University Press, **1992**.
- [78] W. Münch, K. D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, and G. Seifert, „The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study,” *Solid State Ionics*, 145, 437-443, **2001**.
- [79] T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, and M. Mizuno, „Analysis of Molecular Motion of Proton-conductive Imidazolium Hydrogen Succinate Crystal Using Solid-state NMR,” *Chem. Lett.*, 42, 1323-1325, **2013**.
- [80] Ź. Wojnarowska and M. Paluch, „Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids,” *J. Phys.: Condens. Matter*, 27, 1-20, **2015**.
- [81] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, and J. Tritt-Goc, „The structural dynamics in the proton-conducting imidazolium oxalate,” *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 505101, **2008**.
- [82] J. W. Traer and G. R. Goward, „The proton dynamics of imidazole methylphosphonate: an example of cooperative ionic conductivity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 263-272, **2010**.
- [83] L. Zhao, I. Smolarkiewicz, H. H. Limbach, H. Breitzke, K. Pogorzelec-Glaser, R. Pankiewicz, J. Tritt-Goc, T. Gutmann, and G. Buntkowsky, „Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR,” *J. Phys. Chem. C*, 120, 19574-19585, **2016**.
- [84] J. Luo, O. Conrad, and I. F. Vankelecom, „Imidazolium methanesulfonate as a high temperature proton conductor,” *J. Mater. Chem. A*, 1, 2238-2247, **2013**.
- [85] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, and J. Tritt-Goc, „¹H NMR Relaxation Studies of Proton-Conducting Imidazolium Salts of Dicarboxylic Acids,” *Appl Magn Reson*, 34, 163-173, **2008**.
- [86] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Z. J. Frączek, K. Pogorzelec-Glaser, and Cz. Pawlaczyk, „Electric conductivity of benzimidazolium azelate as a function of

- competitive variables: temperature and hydrostatic pressure,” *Solid State Ionics*, 225, 268-271, **2012**.
- [87] I. d. Pedro, A. Garcia-Saiz, J. Dupont, P. Migowski, O. Vallcorba, J. Junquera, J. Rius, and J. Rodríguez Fernández, „On the Colossal and Highly Anisotropic Thermal Expansion Exhibited by Imidazolium Salts,” *Cryst. Growth Des.*, 15, 5207-5212, **2015**.
- [88] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, and B. Hilczer, „Impedance spectroscopy studies of proton conductivity in imidazolium malonate,” *Solid State Ionics*, 306, 25-30, **2017**.
- [89] M. Mizuno, M. Chizuwa, T. Umiyama, Y. Kumagai, T. Miyatou, R. Ohashi, T. Ida, M. Tansho, and T. Shimizu, „Local structure and molecular motions in imidazolium hydrogen malonate crystal as studied by ^2H and ^{13}C NMR,” *Hyperfine Interact.*, 230, 95-100, **2015**.
- [90] S. K. Callear, M. B. Hursthouse, and T. L. Threlfall, „A systematic study of the crystallisation products of a series of dicarboxylic acids with imidazole derivatives,” *CrystEngComm*, 12, 898-908, **2010**.
- [91] G. D. Barrera, J. A. Bruno, T. H. Barron, and N. L. Allan, „Negative thermal expansion,” *J. Phys.: Condens. Matter*, 17, R217-R252, **2005**.
- [92] O. Sato, „Dynamic molecular crystals with switchable physical properties,” *Nat. Chem.*, 8, 644-656, **2016**.
- [93] J. R. Salvador, F. Guo, T. Hogan, and M. G. Kanatzidis, „Zero thermal expansion in YbGaGe due to an electronic valence transition,” *Nature*, 425, 702-705, **2003**.
- [94] W. Sleight, „Isotropic negative thermal expansion,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28, 29-43, **1998**.
- [95] E. R. Engel, V. J. Smith, C. X. Bezuidenhout, and L. J. Barbour, „Uniaxial negative thermal expansion facilitated by weak host–guest interactions,” *Chem. Commun.*, 50, 4238-4241, **2014**.

- [96] K. Y. Wang, M. L. Feng, L. J. Zhou, J. R. Li, X. H. Qi, and X. Y. Huang, „A hybrid with uniaxial negative thermal expansion behaviour: the synergistic role of organic and inorganic component,” *Chem. Commun.*, 50, 14960-14963, **2014**.
- [97] I. Grobler, V. J. Smith, P. M. Bhatt, S. A. Herbert, and L. J. Barbour, „Tunable Anisotropic Thermal Expansion of a Porous Zinc(II) Metal–Organic Framework,” *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 6411-6414, **2013**.
- [98] H. Takahashi and R. Tamura, „Low temperature phase transition induced biaxial negative thermal expansion of 2,4-dinitroanisole,” *CrystEngComm*, 17, 8888-8896, **2015**.
- [99] Y. Y. Zhao, F. X. Hu, L. F. Bao, J. Wang, H. Wu, Q. Z. Huang, R. R. Wu, Y. Liu, F. R. Shen, H. Kuang, M. Zhang, W. L. Zuo, X. Q. Zheng, J. R. Sun, and B. G. Shen, „Giant Negative Thermal Expansion in Bonded MnCoGe-Based Compounds with Ni₂In-Type Hexagonal Structure,” *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1746-1749, **2015**.
- [100] B. A. Marinkovic, M. Ari, R. R. de Avillez, F. Rizzo, F. F. Ferreira, K. J. Miller, M. B. Johnson, and M. A. White, „Correlation between AO₆ Polyhedral Distortion and Negative Thermal Expansion in Orthorhombic Y₂Mo₃O₁₂ and Related Materials,” *Chem. Mater.*, 21, 2886-2894, **2009**.
- [101] A. L. Goodwin, K. W. Chapman, and C. J. Kepert, „Guest-Dependent Negative Thermal Expansion in Nanoporous Prussian Blue Analogues M^{II}Pt^{IV}(CN)₆·x{H₂O} (0 ≤ x ≤ 2; M = Zn, Cd),” *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17980-17981, **2005**.
- [102] P. Hu, J. Chen, X. Sun, J. Deng, X. Chen, R. Yu, L. Qiao, and X. Xing, „Zero thermal expansion in (1-x)PbTiO₃-xBi(Mg,Ti)_{1/2}O₃ piezoceramics,” *J. Mater. Chem.*, 19, 1648-1652, **2009**.
- [103] H. L. Zhou, R. B. Lin, C. T. He, Y. B. Zhang, N. Feng, Q. Wang, F. Deng, J. P. Zhang, and X. M. Chen, „Direct visualization of a guest-triggered crystal deformation based on a flexible ultramicroporous framework,” *Nat. Commun.*, 4, 1-8, **2013**.
- [104] R. S. Krishnan, R. Srinivasan, and S. Devanarayanan, Thermal Expansion of Crystals, International Series in the Science of the Solid State, Pergamon Press, **1979**.

- [105] T. H. Barron and G. K. White, Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures, Springer US, **1999**.
- [106] A. W. Sleight, „Thermal contraction,” *Endeavour*, 19, 64-68, **1995**.
- [107] S. Bhattacharya and B. K. Saha, „Interaction Dependence and Similarity in Thermal Expansion of a Dimorphic 1D Hydrogen-Bonded Organic Complex,” *Cryst. Growth Des.*, 13, 3299-3302, **2013**.
- [108] A. Forni, P. Metrangolo, T. Pilati, and G. Resnati, „Halogen Bond Distance as a Function of Temperature,” *Cryst. Growth Des.*, 4, 291-295, **2004**.
- [109] V. G. Saraswatula and B. K. Saha, „The effect of temperature on interhalogen interactions in a series of isostructural organic systems,” *New J. Chem.*, 38, 897-901, **2014**.
- [110] V. G. Saraswatula, D. Sharada, and B. K. Saha, „Stronger $\pi \cdots \pi$ Interaction Leads to a Smaller Thermal Expansion in Some Charge Transfer Complexes,” *Cryst. Growth Des.*, 18, 52-56, **2018**.
- [111] J. Li, A. Yokochi, T. G. Amos, and A. W. Sleight, „Strong Negative Thermal Expansion along the O–Cu–O Linkage in CuScO₂,” *Chem. Mater.*, 14, 2602-2606, **2002**.
- [112] J. S. Evans, T. E. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, and A. W. Sleight, „Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈ and HfW₂O₈,” *Chem. Mater.*, 8, 2809-2823, **1996**.
- [113] S. Bhattacharya, V. G. Saraswatula, and B. K. Saha, „Thermal Expansion in Alkane Diacids—Another Property Showing Alternation in an Odd–Even Series,” *Cryst. Growth Des.*, 13, 3651-3656, **2013**.
- [114] T. A. Mary, J. S. Evans, T. Vogt, and A. W. Sleight, „Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈,” *Science*, 272, 90-92, **1996**.
- [115] A. L. Goodwin and C. J. Kepert, „Negative thermal expansion and low-frequency modes in cyanide-bridged framework materials,” *Phys. Rev. B*, 71, 140301(R), **2005**.

- [116] K. W. Chapman, P. J. Chupas, and C. J. Kepert, „Direct Observation of a Transverse Vibrational Mechanism for Negative Thermal Expansion in Zn(CN)_2 : An Atomic Pair Distribution Function Analysis,” *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15630-15636, **2005**.
- [117] S. G. Duyker, V. K. Peterson, G. J. Kearley, A. J. Ramirez-Cuesta, and C. J. Kepert, „Negative Thermal Expansion in LnCo(CN)_6 (Ln=La, Pr, Sm, Ho, Lu, Y): Mechanisms and Compositional Trends,” *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, 5266-5270, **2013**.
- [118] Y. Wu, V. K. Peterson, E. Luks, T. A. Darwish, and C. J. Kepert, „Interpenetration as a Mechanism for Negative Thermal Expansion in the Metal–Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{btb})_2$ (MOF-14),” *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53, 5175-5178, **2014**.
- [119] A. Shrivastava, L. Negi, and D. Das, „Area negative thermal expansion in a mixed metal mixed organic MOF: “elevator-platform” mechanism induced by O–H \cdots O hydrogen bonding,” *CrystEngComm*, 20, 4719-4723, **2018**.
- [120] S. Bhattacharya and B. K. Saha, „Steric guided anomalous thermal expansion in a dimorphic organic system,” *CrystEngComm*, 16, 2340-2343, **2014**.
- [121] L. D. DeVries, P. M. Barron, E. P. Hurley, C. Hu, and W. Choe, „“Nanoscale Lattice Fence” in a Metal–Organic Framework: Interplay between Hinged Topology and Highly Anisotropic Thermal Response,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 14848-14851, **2011**.
- [122] X. Ding, D. K. Unruh, R. H. Groeneman, and K. M. Hutchins, „Controlling thermal expansion within mixed cocrystals by tuning molecular motion capability,” *Chem. Sci.*, 11, 7701-7707, **2020**.
- [123] K. M. Hutchins, D. K. Unruh, F. A. Verdu, and R. H. Groeneman, „Molecular Pedal Motion Influences Thermal Expansion Properties within Isostructural Hydrogen-Bonded Co-crystals,” *Cryst. Growth Des.*, 18, 566-570, **2018**.
- [124] E. A. Lord, „Helical Structures: The Geometry of Protein Helices,” *Struct. Chem.*, 13, 305-314, **2002**.

- [125] K. Hauser, Y. He, M. Garcia-Diaz, C. Simmerling, and E. Coutsiyas, „Characterization of Biomolecular Helices and Their Complementarity Using Geometric Analysis,” *J. Chem. Inf. Model.*, 57, 864-874, **2017**.
- [126] S. Harteis and S. Schneider, „Making the Bend: DNA Tertiary Structure and Protein-DNA Interactions,” *Int. J. Mol. Sci.*, 15, 12335-12363, **2014**.
- [127] C. J. Pugh, C. M. Robertson, and A. Steiner, „The Helical Structure of Diallylamine in the Solid State,” *J. Chem. Crystallogr.*, 50, 422-427, **2020**.
- [128] U. N. Aribas, M. Ermis, A. Kutlu, N. Eratli, and M. H. Omurtag, „Forced vibration analysis of composite-geometrically exact elliptical cone helices via mixed FEM,” *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 29, 1456-1474, **2020**.
- [129] Z. H. Xie and D. M. Qiu, „Study on High-Order Elliptical Gear Parametric Design, Automatic Modeling and Motion Simulation,” *Appl. Mech. Mater.*, 271, 1147-1154, **2013**.
- [130] R. P. Riek and R. M. Graham, „The elusive p-helix,” *J. Struct. Biol.*, 173, 153-160, **2011**.
- [131] R. Chang, Physical chemistry for the chemical and biological, 3rd edn. red., Sausalito: University Science Books, **2000**.
- [132] J. N. Plendl and L. C. Mansur, „Anomalous Thermal Expansion with Infrared Spectroscopy,” 11, 1194-1199, **1972**.
- [133] J. N. Plendl, „Some New Interrelation in the Properties of Solids Based on Anharmonic Cohesive Forces,” *Phys. Rev.*, 123, 1172-1180, **1961**.
- [134] N. Shan, A. D. Bond, and W. Jones, „Crystal engineering using 4,4'-bipyridyl with di- and tricarboxylic acids,” *Crystal Engineering*, 5, 9-24, **2002**.
- [135] A. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt, „Definition of the hydrogen bond,” *Pure Appl. Chem.*, 83, 1637-1641, **2011**.

- [136] S. J. Grabowski, *Hydrogen bonding - New Insign*, 3, Netherlands: Springer, **2006**.
- [137] F. García-Reyes, A. C. Fantoni, M. Barón, R. M. Romano, G. M. Punte, and G. A. Echeverría, „Role of weak C—H...O and strong N—H...O intermolecular interactions on the high-symmetry molecular packing of trans-cyclohexane-1,4-dicarboxamide,” *Acta Cryst. C*, 74, 1068-1078, **2018**.
- [138] C. E. Galvez, M. Rocha, M. B. Villecco, G. A. Echeverría, O. E. Piro, M. d. H. Loandos, and D. M. Gil, „Role of hydrogen bonds and weak non-covalent interactions in the supramolecular assembly of 9-hydroxyeucaliptol: crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and DFT calculations,” *J. Mol. Model.*, 27, 1-13, **2021**.
- [139] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, New York: Oxford University Press, **1997**.
- [140] A. Novak, „Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data,” 18, Berlin, Heidelberg, Springer, **1974**.
- [141] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, M. Pugaczowa-Michalska, A. Łapiński, B. Hilczer, M. Matczak, and A. Pietraszko, „Proton Conducting Compound of Benzimidazole with Sebacic Acid: Structure, Molecular Dynamics, and Proton Conductivity,” *Cryst. Growth Des.*, 14, 1211-1220, **2014**.
- [142] K. Pogorzelec-Glaser, A. Rachocki, P. Ławniczak, A. Pietraszko, C. Pawlaczyk, B. Hilczer, and M. Pugaczowa-Michalska, „Structure, hydrogen bond network and proton conductivity of new benzimidazole compounds with dicarboxylic acids,” *CrystEngComm*, 15, 1950, **2013**.
- [143] R. Jagan and K. Sivakumar, „Self-assembled supramolecular sheet and channel-type frameworks in the p-phenetidinium hydrogen phthalate and cyclohexylaminium hydrogen phthalate hemihydrate salts,” *Acta Cryst. C*, 67, o373-o377, **2011**.
- [144] G. A. Jeffrey and J. Mitra, „The Hydrogen-Bonding Patterns in the Pyranose and Pyranoside Crystal Structures,” *Acta Cryst. B*, 39, 469-480, **1983**.

- [145] P. K. Devi and K. Venkatachalam, „Structural, optical, mechanical and density functional theory studies of 1H-pyrazol-2-ium hydrogen oxalate crystal,” *Mater. Chem. Phys.*, 183, 210-219, **2016**.
- [146] M. Widelicka, P. Ławniczak, A. Pietraszko, K. Pogorzelec-Glaser, and A. Łapiński, „Investigation of the thermal and conductive properties of oxalic acid salts with planar and undulating proton-conducting layers,” *CrystEngComm*, 22, 2031-2041, **2020**.
- [147] B. Smith, *Infrared spectral interpretation: A systematic approach*, London, New York, Washington: CRC Press, **1999**.
- [148] L. Sobczyk, *Metody spektroskopii oscylacyjnej*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, **1979**.
- [149] L. Sobczyk, „Wiązanie wodorowe - wybrane zagadnienia,” *Wiadomości chemiczne*, 55, 594-627, **2001**.
- [150] M. J. Wójcik, J. Kwiendacz, M. Boczar, Ł. Boda, and Y. Ozaki, „Theoretical and spectroscopic study of hydrogen bond vibrations in imidazole and its deuterated derivative,” *Chem. Phys.*, 372, 72-81, **2010**.
- [151] A. M. Yaremko, H. Ratajczak, A. J. Barnes, J. Baran, P. Durlak, and Z. Latajka, „Fermi resonance and strong anharmonic effects in the absorption spectra of the ν -OH (ν -OD) vibration of solid H- and D-benzoic acid,” *Chem. Phys.*, 364, 51-63, **2009**.
- [152] U. Koch and P. L. Popelier, „Characterization of C-H-O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density,” *J. Phys. Chem.*, 99, 9747-9754, **1995**.
- [153] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. asi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Hona, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C.

- Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision B.03), Pittsburgh: Gaussian, **2003**.
- [154] L. A. Burns, Á. Vázquez-Mayagoitia, B. G. Sumpter, and C. D. Sherrill, „Density-functional approaches to noncovalent interactions: A comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals,” *J. Chem. Phys.*, 134, 084107:1-25, **2011**.
- [155] L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, **2011**.
- [156] M. Kumar and A. Venkatnathan, „Quantum Chemistry Study of Proton Transport in Imidazole Chains,” *J. Phys. Chem. B*, 119, 3213-3222, **2015**.
- [157] X. Lu, H. Jain, and O. Kanert, „Low-temperature electrical conductivity of oxide glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, 172, 1436-1440, **1994**.
- [158] R. F. Bader, „A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications,” *Chem. Rev.*, 91, 893-928, **1991**.
- [159] S. Wojtulewski and S. J. Grabowski, „Different donors and acceptors for intramolecular hydrogen bonds,” *Chem. Phys. Lett.*, 378, 388-394, **2003**.
- [160] N. Castillo, C. F. Matta, and R. J. Boyd, „The first example of a cage critical point in a single ring: A novel twisted α -helical ring topology,” *Chem. Phys. Lett.*, 409, 265-269, **2005**.
- [161] I. Rozas, I. Alkorta, and J. Elguero, „Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors,” *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 11154-11161, **2000**.
- [162] S. J. Grabowski and P. Lipkowski, „Characteristics of X-H $\cdots\pi$ Interactions: Ab Initio and QTAIM Studies,” *J. Phys. Chem. A*, 115, 4765-4773, **2011**.

- [163] E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte, „Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities,” *Chem. Phys. Lett.*, 285, 170-173, **1998**.
- [164] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, „Hirshfeld surface analysis,” *CrystEngComm*, 11, 19-32, **2009**.
- [165] M. A. Spackman and J. J. McKinnon, „Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals,” *CrystEngComm*, 4, 378-392, **2002**.
- [166] M. Etter, „Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds,” *Acc. Chem. Res.*, 23, 120-126, **1990**.
- [167] M. Etter, „Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry,” *J. Phys. Chem.*, 95, 4601-4610, **1991**.
- [168] S. Mittapalli, M. K. Mannava, U. B. Khandavilli, S. Allu, and A. Nangia, „Soluble Salts and Cocrystals of Clotrimazole,” *Cryst. Growth Des.*, 15, 2493-2504, **2015**.
- [169] X. Wang, M. Kong, D. Li, J. Fang, Z. Deng, and H. Zhang, „Stanozolol-aromatic carboxylic acid crystalline complexes: flexible tautomeric/ionization states and supramolecular synthons,” *CrystEngComm*, 21, 2144-2153, **2019**.
- [170] R. Łyszczek, „Synthesis, characterization and thermal behaviour of hemimellitic acid complexes with lanthanides(III),” *J. Therm. Anal. Calorim.*, 91, 595-599, **2008**.
- [171] C. K. Scheck and F. H. Frimmel, „Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen,” *Wat. Res.*, 29, 2346-2352, **1995**.
- [172] K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, J. Baran, B. Hilczer, J. Małecki, M. Połomska, and P. Ławniczak, „Structure and molecular dynamics of bis-1H-1,2,4-triazole succinic acid complex crystals,” *CrystEngComm*, 13, 3698-3709, **2011**.
- [173] A. W. Sleight, „Isotropic negative thermal expansion,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28, 29-43, **1998**.

- [174] A. Shrivastava and D. Das, „Axial Positive, Negative, and Zero Thermal Expansion in a Mixed-Metal Mixed-Linker Coordination Compound: Role of 2D Layer in the Thermal Expansion Property,” *Cryst. Growth Des.*, 19, 4908-4913, **2019**.
- [175] G. R. Goward, M. F. Schuster, D. Sebastiani, L. Schnell, and H. W. Spiess, „High-Resolution Solid-State NMR Studies of Imidazole-Based Proton Conductors: Structure Motifs and Chemical Exchange from ^1H NMR,” *J. Phys. Chem.*, B106, 9322-9334, **2002**.
- [176] G. R. Goward, K. Saalwächter, I. Fischbach, and H. W. Spiess, „Reorientation phenomena in imidazolium methyl sulfonate as probed by advanced solid-state NMR,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 24, 150-162, **2003**.
- [177] A. Kawada, A. R. McGhie, and M. M. Labes, „Protonic Conductivity in Imidazole Single Crystal,” *J. Chem. Phys.*, 52, 3121, **1970**.
- [178] T. Grancha, J. Ferrando-Soria, J. Cano, P. Amorós, B. Seoane, J. Gascon, M. Bazaga-García, E. R. Losilla, A. Cabeza, D. Armentano, and E. Pardo, „Insights into the Dynamics of Grotthuss Mechanism in a Proton-Conducting Chiral bioMOF,” *Chem. Mater.*, 28, 4608-4615, **2016**.
- [179] S. R. Benhabbour, R. P. Chapman, G. Scharfenberger, W. H. Meyer, and G. R. Goward, „Study of Imidazole-Based Proton-Conducting Composite Materials Using Solid-State NMR,” *Chem. Mater.*, 6, 1605-1612, **2005**.
- [180] P. Knauth and M. L. di Vona, *Solid state proton conductors: properties and applications in fuel cells*, Wielka Brytania: John Wiley & Sons, **2012**.
- [181] K. Pogorzelec-Glaser, A. Rachocki, P. Ławniczak, A. Łapiński, and J. Tritt-Goc, „Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid,” *Solid State Ionics*, 227, 96-101, **2012**.
- [182] J. T. Daycock, G. P. Jones, J. R. Evans, and J. M. Thomas, „Rotation of imidazole in the solid state and its significance in deciding the nature of charge migration in biological materials,” *Nature*, 218, 672-673, **1968**.

- [183] M. E. Franke and U. Simon, „Solvate-supported proton transport in zeolites,” *ChemPhysChem*, 5, 465-472, **2004**.
- [184] H. G. Herz, K. D. Kreuer, J. Maier, G. Scharfenberger, M. F. Schuster, and W. H. Mayer, „New fully polymeric proton solvents with high proton mobility,” *Electrochim. Acta*, 48, 2165-2171, **2003**.
- [185] I. Fischbach, H. W. Spiess, K. Saalwächter, and G. R. Goward, „Solid State NMR Spectroscopic Investigations of Model Compounds for Imidazole-Based Proton Conductors,” *J. Phys. Chem. B*, 108, 18500-18508, **2004**.
- [186] K. Xu, „Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries,” *Chem. Rev.*, 104, 4303-4418, **2004**.
- [187] Ł. Lindner, M. Zdanowska-Frączek, Z. Czapla, and Z. Frączek, „A closer look at superionic phase transition in $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$: impedance spectroscopy under pressure,” *Acta Cryst. B*, 76, 336-342, **2020**.
- [188] F. Wooten, Optical properties of solids, New York: Academic Press, INC., **1972**.
- [189] F. Billes, H. Endrédi, and G. Jalsovszky, „Vibrational spectroscopy of diazoles,” *J. Mol. Struct.*, 465, 157-172, **1999**.
- [190] R. Thirumurugan and K. Anitha, „Dipicolinate salt of imidazole: Discovering its structure and properties using different experimental methodologies and quantum chemical investigations,” *J. Mol. Struct.*, 1155, 267-277, **2018**.
- [191] G. Wojciechowski, B. Brzezinski, P. Naumov, S. Chantrapromma, A. R. Ibrahim, H. K. Fun, and S. W. Ng, „Structural, spectroscopic and theoretical studies of the 2:2 complex of 5,5'-dibromo-2,2'-biphenol with 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene,” *J. Mol. Struct.*, 598, 153-159, **2001**.
- [192] G. Maheshwaran, K. Velsankar, G. Parvathy, R. Kaliammal, M. Krishna-Kumar, and S. Sudhahar, „Effective growth and characterization of piperazinium orthophthalate single crystal yielding high second harmonic generation efficiency,” *Chinese J. Phys.*, 64, 65-78, **2020**.

- [193] K. Furić and J. R. Durig, „Proton-pair disorder in dimers of aromatic carboxylic acids: vibrational spectra of benzoic acid at low temperatures,” *Chem. Phys. Lett.*, 126, 92-97, **1986**.
- [194] M. Boczar, Ł. Boda and M. J. Wójcik, „Theoretical model for a tetrad of hydrogen bonds and its application to interpretation of infrared spectra of salicylic acid,” *J. Chem. Phys.*, 124, 084306:1-12, **2006**.
- [195] M. Amudha, R. Rajkumar, V. Thayanithi, and P. Praveen-Kumar, „Growth and Characterization of Benzimidazolium Salicylate: NLO Property from a Centrosymmetric Crystal,” *Adv. Opt. Tech.*, 2015, 1-9, **2015**.
- [196] H. G. Brittain, „Vibrational Spectroscopic Studies of Cocrystals and Salts. 1. The Benzamide-Benzoic Acid System,” *Cryst. Growth Des.*, 9, 2492-2499, **2009**.
- [197] M. K. Marchewka, „Infrared and Raman spectra of the new melaminium salt: 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium hydrogenphthalate,” *Mater. Lett.*, 58, 843-848, **2004**.
- [198] H. G. Brittain, „Vibrational Spectroscopic Studies of Cocrystals and Salts. 3. Cocrystal Products Formed by Benzenecarboxylic Acids and Their Sodium Salts,” *Cryst. Growth Des.*, 10, 1990-2003, **2010**.
- [199] R. Diniz, H. A. De Abreu, W. B. De Almeida, M. T. Sansiviero, and N. G. Fernandes, „X-ray Crystal Structure of Triaquacopper(II) Dihydrogen 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate Trihydrate and Raman Spectra of Cu²⁺, Co²⁺, and Fe²⁺ Salts of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic (Pyromellitic) Acid,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5, 1115-1123, **2002**.
- [200] R. Diniz, H. A. De Abreu, W. B. De Almeida, N. G. Fernandes, and M. T. Sansiviero, „Vibrational spectra of Na, K, Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ salts of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic (pyromellitic) acid—a short hydrogen bond evidence,” *Spectrochim. Acta A*, 61, 1747-1757, **2005**.
- [201] R. Diniz, M. S. Dantas, N. G. Fernandes, and M. T. Sansiviero, „A short hydrogen bond investigation by polarized Raman spectra of Co²⁺ and Zn²⁺ salts of pyromellitic acid,” *Spectrochim. Acta A*, 67, 372-377, **2007**.

- [202] H. Sato, J. Dybal, R. Murakami, I. Noda, and Y. Ozaki, „Infrared and Raman spectroscopy and quantum chemistry calculation studies of C–H···O hydrogen bondings and thermal behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoate,” *J. Mol. Struct.*, 744, 35-46, **2005**.
- [203] J. M. Bakker, L. M. Aleese, G. von Helden, and G. Meijer, „The infrared absorption spectrum of the gas phase neutral benzoic acid monomer and dimer,” *J. Chem. Phys.*, 119, 11180-11185, **2003**.
- [204] Y. Shyma-Mary, P. J. Jojo, C. Van Alsenoy, M. Kaur, M. S. Siddegowda, H. S. Yathirajan, H. I. Nogueira, and S. M. Cruz, „Vibrational spectroscopic studies (FT-IR, FT-Raman, SERS) and quantum chemical calculations on cyclobenzaprinium salicylate,” *Spectrochim. Acta A*, 120, 340-350, **2014**.
- [205] S. Zięba, A. Mizera, K. Pogorzelec-Glaser, and A. Łapiński, „Proton conducting system [ImH₂]₂SeO₄·H₂O investigated with vibrational spectroscopy,” *Spectrochim. Acta, Part A*, 180, 224-233, **2017**.
- [206] S. Viswanathan, K. Narayanan, M. K. Marchewka, G. Sethuraman, and A. Gopalakrishnan, „Growth, Vibrational and Thermal Studies on Melaminium Phthalate Single Crystals,” *J. Phys. Sci.*, 25, 93-111, **2014**.
- [207] Y. Tao, Z. A. Dreger, and Y. M. Gupta, „High pressure effects on benzoic acid dimers: Vibrational spectroscopy,” *Vib. Spectrosc.*, 73, 138-143, **2014**.
- [208] D. J. Dunstan and I. L. Spain, „The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction,” *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 22, 913-923, **1989**.
- [209] I. L. Spain and D. J. Dunstan, „The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use,” *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 22, 923-933, **1989**.
- [210] A. Katrusiak, „High-pressure crystallography,” *Acta Cryst. A*, 64, 135-148, **2008**.
- [211] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar, „Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, 78, 104102, **2008**.

- [212] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fat'yanov, P. D. Asimow, T. Mashimo, and R. M. Wentzcovitch, „Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020),” *High Pressure Research*, 40, 1-16, **2020**.
- [213] G. M. Sheldrick, „A short history of SHELX,” *Acta Crystallogr. C*, 64, 112-122, **2008**.
- [214] G. M. Sheldrick, „SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination,” *Acta Cryst. A*, 71, 3-8, **2015**.
- [215] G. M. Sheldrick, „Crystal structure refinement with SHELXL,” *Acta Crystallogr. C*, 71, 3-8, **2015**.
- [216] S. W. Joo, S. W. Han, H. S. Han, and K. Kim, „Adsorption and stability of phthalic acid on a colloidal silver surface: surface-enhanced Raman scattering study,” *J. Raman Spectrosc.*, 31, 145-150, **2000**.
- [217] S. Kundu, N. Kumari, S. R. Soni, S. Ranjan, R. Kumar, A. Sharon, and A. Ghosh, „Enhanced Solubility of Telmisartan Phthalic Acid Cocrystals within the pH Range of a Systemic Absorption Site,” *ACS Omega*, 3, 15380-15388, **2018**.
- [218] C. M. Park and R. J. Sheehan, *Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids*, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc, **2000**.
- [219] T. C. Bruice and G. L. Schmir, „Imidazole Catalysis. II. The Reaction of Substituted Imidazoles with Phenyl Acetates in Aqueous Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 148-156, **1958**.
- [220] H. W. Ehrlich, „The Crystal and Molecular Structure of Pyrazole,” *Acta Cryst.*, 13, 946-952, **1960**.
- [221] H. Freeman, F. Huq, J. Rosalky, and I. Taylor, „The crystal and molecular structure of imidazolium sulphate dihydrate,” *Acta Crystallogr.*, B31, 2833-2837, **1975**.
- [222] S. Martinez-Carrera, „The crystal structure of imidazole at 150 C,” *Acta Crystallogr.*, 20, 783-789, **1966**.

- [223] C. H. Yu and R. Q. Zhu, „1H-Pyrazol-2-ium hydrogen oxalate,” *Acta Cryst. E*, 68, 01911-1-4, **2012**.
- [224] F. Krebs-Larsen, M. S. Lehmann, I. Søtofte, and S. E. Rasmussen, „A Neutron Diffraction Study of the Crystal and Molecular Structure of Pyrazole, C₃H₄N₂,” *Acta Chem. Scand.*, 27, 3248-3258, **1970**.
- [225] F. González-Sánchez, „Infra-red spectra of the benzene carboxylic acids,” *Spectrochim. Acta*, 12, 17-33, **1958**.
- [226] J. S. Loring, M. Karlsson, W. R. Fawcett, and W. H. Casey, „Infrared spectra of phthalic acid, the hydrogen phthalate ion, and the phthalate ion in aqueous solution,” *Spectrochim. Acta A*, 57, 1635-1642, **2001**.
- [227] G. N. Tripathi and S. J. Sheng, „Solid-state Vibrational spectra and structures of Terephthalic Acid and the Terephthalate ion,” *J. Mol. Struct.*, 57, 21-34, **1979**.
- [228] G. Klausberger, K. Furić, and L. Colombo, „Vibrational spectra and normal mode calculations of benzoic acid single crystals,” *J. Raman Spectrosc.*, 6, 277-281, **1977**.
- [229] W. Lewandowski and H. Barańska, „Vibrational and Electronic Spectroscopic Study of Lanthanides and Effect of Sodium on the Aromatic System of Benzoic Acid,” *J. Raman Spectrosc.*, 17, 17-22, **1986**.
- [230] G. J. Perpétuo and J. Janczak, „Structural and spectroscopic characterization of 1-(diaminomethylene) thiuron-1-ium benzoate and bis(1-(diaminomethylene)thiuron-1-ium) phthalate trihydrate,” *J. Mol. Struct.*, 1105, 434-443, **2016**.
- [231] M. K. Marchewka and M. Drozd, „Ethylenediammonium dication: H-bonded complexes with terephthalate, chloroacetate, phosphite, selenite and sulfamate anions. Detailed vibrational spectroscopic and theoretical studies of ethylenediammonium terephthalate,” *Spectrochim. Acta A*, 99, 223-233, **2012**.
- [232] H. T. Varghese, C. Y. Panicker, D. Philip, K. Sreevalsan, and V. Anithakumary, „IR, Raman and SERS spectra of disodium terephthalate,” *Spectrochim. Acta A*, 68, 817-822, **2007**.

- [233] B. Humbert, M. Alnot, and F. Quilès, „Infrared and Raman spectroscopical studies of salicylic and salicylate derivatives in aqueous solution,” *Spectrochim. Acta A*, 54, 465-476, **1998**.
- [234] S. Zięba, A. Dubis, P. Ławniczak, A. Gzella, K. Pogorzelec-Glaser, and A. Łapiński, „Effect of counter ions on physical properties of imidazole-based proton conductors,” *Electrochim. Acta*, 306, 575-589, **2019**.
- [235] S. Zięba, A. Gzella, A. T. Dubis, and A. Łapiński, „Combination of Negative, Positive, and Near-Zero Thermal Expansion in Bis(imidazolium) Terephthalate with a Helical Hydrogen-Bonded Network,” *Cryst. Growth Des.*, 21, 3838-3849, **2021**.
- [236] Z. Tian, „Bisimidazolium terephthalate,” *Acta Crystallogr.*, 63, o4067, **2007**.
- [237] S. Zięba, A. Piotrowska, A. Mizera, P. Ławniczak, K. H. Markiewicz, A. Gzella, A. T. Dubis, and A. Łapiński, „Spectroscopic and Structural Study of a New Conducting Pyrazolium Salt,” *Molecules*, 26, 4657, **2021**.
- [238] A. Duvel, M. Wilkening, R. Uecker, S. Wegner, V. Sepelak, and P. Heitjans, „Mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF₃: the impact of grain boundaries and structural disorder on ionic,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 11251-11262, **2010**.
- [239] R. Elwej, A. Queslati, and F. J. Hlel, „Electrical and dielectric properties of C₇H₁₂N₂(H₂PO₄)₂·1/2H₂O,” *Adv. Diel.*, 2, 1230014-1230024, **2012**.
- [240] N. Bonanos, B. C. H. Steele, and E. P. Butler, „Applications of impedance spectroscopy,” w *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, application*, Wiley-Interscience, **2005**.
- [241] R. J. Cava and E. A. Rietman, „Ionic conductivity of beta-AgI,” *Phys. Rev. B*, 30, 6896, **1984**.
- [242] B. Lopez-Bermudez, W. G. Zeier, S. Zhou, A. J. Lehner, J. Hu, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, and B. C. Melot, „Lithium-ion conductivity in Li₆Y(BO₃)₃: a thermally and electrochemically robust solid electrolyte,” *J. Mater. Chem. A*, 4, 6972, **2016**.

- [243] C. Binet and J. C. Lavalley, „Comment on "Thermal conversion of methoxy species on dimethyl ether adsorber CeO₂," *J. Phys. Chem.*, 101, 1484-1485, **1997**.
- [244] C. Binet, M. Daturi, and J. C. Lavalley, „IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states," *Catal. Today*, 50, 207-225, **1999**.
- [245] G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, „Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly[lactic] acids," *Polymer*, 39, 267-273, **1998**.
- [246] G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, „Morphology of poly[glycolic acid] by IR and Raman spectroscopies," *Spectrochim. Acta Part A*, 53, 1399-1403, **1997**.
- [247] J. A. Bruno, N. L. Allan, T. H. Barron, and A. D. Turner, „Thermal expansion of polymers: Mechanism in orthorombic polyethylene," *Phys. Rev. B*, 58, 8416-8427, **1998**.
- [248] Y. Özdemir, N. Özkan, and Y. Devrim, „Fabrication and characterization of cross-linked polybenzimidazole based membranes for high temperature PEM fuel cells," *Electrochim. Acta*, 245, 1-13, **2017**.
- [249] P. Colomban, Proton conductors, Cambridge: Cambridge University Press, **1992**.
- [250] S. Scheiner, „Acc. Chem. Res.," *Bent hydrogen bonds and proton transfers*, 27, 402-408, **1994**.
- [251] M. W. Verbrugge and R. F. Hill, „Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes: I. A Macrohomogeneous Mathematical Model," *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3770, **1990**.
- [252] R. Bouchet, E. Siebert, and G. Vitter, „Acid-Doped Polybenzimidazole as the Membrane of Electrochemical Hydrogen Sensors," *J. Electrochem. Soc.*, L95, 144, **1997**.
- [253] G. A. Eisman, „The application of Dow Chemical's perfluorinated membranes in proton-exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, 29, 389-398, **1990**.

- [254] P. Costamagna and S. Srinivasan, „Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects,” *J. Power Sources*, 102, 253-269, **2001**.
- [255] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, „Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, 103, 1-9, **2001**.
- [256] J. A. Kerres, „Development of ionomer membranes for fuel cells,” *J. Membr. Sci.*, 185, 3-27, **2001**.
- [257] K. D. Kreuer, „On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells,” *J. Membr. Sci.*, 185, 29-39, **2001**.
- [258] H. Nakajima, S. Nomura, T. Sugimoto, S. Nishikawa, and I. Honma, „High Temperature Proton Conducting Organic/Inorganic Nanohybrids for Polymer Electrolyte Membrane: Part II,” *J. Electrochem. Sci.*, 149, A953, **2002**.
- [259] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, and D. D. DesMarteau, „Proton Conductivity in Nafion® 117 and in a Novel Bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide Ionomer Membrane,” *J. Electrochem. Soc.*, 145, 107, **1998**.
- [260] Y. Z. Fu and A. Manthiram, „Nafion–Imidazole– H₃PO₄ Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, 154, B8, **2007**.
- [261] J. D. Kim, T. Mori, S. Hayashi, and I. Honma, „Anhydrous Proton-Conducting Properties of Nafion–1,2,4-Triazole and Nafion–Benzimidazole Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, 154, A290, **2007**.
- [262] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Ł. Lindner, and A. Pawłowski, „Uncommon first universality of conductivity in superprotonic (NH₄)₃H(SeO₄)₂ single crystals,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 6051-6058, **2019**.
- [263] M. Bielejewski, Ł. Lindner, R. Pankiewicz, and J. Tritt-Goc, „The kinetics of thermal processes in imidazole-doped nanocrystalline cellulose solid proton conductor,” *Cellulose*, 27, 1989-2001, **2020**.

- [264] M. R. Chierotti and R. Gobetto, „Solid-state NMR studies of weak interactions in supramolecular systems,” *Chem. Commun.*, 14, 1621-1634, **2008**.
- [265] S. Zięba, A. T. Dubis, A. K. Gzella, P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, and A. Łapiński, „Toward a new type of proton conductor based on imidazole and aromatic acids,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 17152-17162, **2019**.
- [266] G. Bolla and A. Nangia, „Pharmaceutical cocrystals: walking the talk,” *Chem. Commun.*, 52, 8342-8360, **2016**.
- [267] G. R. Desiraju, „Crystal engineering. From molecules to materials,” *J. Mol. Struct.*, 656, 5-15, **2003**.

Spis rysunków

Rys. 1. Struktura krystaliczna izocyjanopeptydu przedstawiająca trzy molekuly połączone wiązaniami wodorowymi (a) oraz schematyczne przedstawienie polimeru z układem wiązań wodorowych pomiędzy grupami amidowymi (b). Rysunek przygotowany na podstawie [27].	16
Rys. 2. Wiązania wodorowe w oligoamidzie o wąskiej helisie (a) oraz szerokiej helisie (b). Przygotowano na podstawie [28].	17
Rys. 3. Struktura helikalna utworzona przez cząsteczki helicen (a), oligomer heteroarenu (b) (przygotowano na podstawie [34]) oraz wody (c) (przygotowano na podstawie [36]).	18
Rys. 4. Warstwy utworzone przez cząsteczki połączone wiązaniami wodorowymi równoległe do płaszczyzny (213) oraz struktura warstwowa wzdłuż kierunku 120 w $\text{TPH} \cdot \text{TMSA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) (przygotowano na podstawie [45]). Warstwa utworzona przez cząsteczki połączone wiązaniami wodorowymi w $\text{TA} \cdot 4,4'\text{BIPY}$ (b) (przygotowano na podstawie [47]).	19
Rys. 5. Wiązania wodorowe utworzone pomiędzy cząsteczkami w związkach otrzymanych na bazie aromatycznych kwasów karboksylowych w kokryształach kwasu tereftalowego z 4,4'-bipirydyną ($\text{TA} \cdot 4,4'\text{BIPY}$) (a), polybenzimidazolu z kwasem trimelitowym (b) oraz 3,4-dinitrobenzoianem imidazoliowym (c). Opracowano na podstawie [19, 47, 51].	20
Rys. 6. Położenie dwóch sąsiadujących warstw w $\text{BTA} \cdot \text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ w 120 K (po lewej) oraz 300 K (po prawej). Opracowano na podstawie [6].	21
Rys. 7. Przykłady kwasów karboksylowych, które wykorzystuje się do syntezy soli imidazoliowych: alifatyczne kwasy dikarboksylowe o różnej liczbie n grup CH_2 w łańcuchu alifatycznym (a), kwas aromatyczny z jedną grupą karboksylową (b) oraz kwas aromatyczny z dwoma grupami karboksylowymi (c). Opracowano na podstawie [51].	22
Rys. 8. Schematyczne przedstawienie ułożenia cząsteczek w warstwach utworzonych przez imidazol i kwasy karboksylowe: dla imidazolu z alifatycznymi kwasami dikarboksylowymi (a, b, c), dla imidazolu z kwasem aromatycznym (izoftalowym) (d). Czerwone kwadraty reprezentują aniony, niebieskie koła – kationy, linie przerywane – wiązania wodorowe, strzałka – kierunek ułożenia wodoru w wiązaniu wodorowym $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Opracowano na podstawie [51].	23
Rys. 9. Motywy wiązań wodorowych imidazolu z kwasami karboksylowymi $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}^-$ 1D (a) oraz 2D (b). Opracowano na podstawie [76].	23
Rys. 10. Schematy przedstawiające mechanizmy dyfuzji protonu: wehikułowy (a), przeskokowy (b) oraz Grotthussa (c). Opracowano na podstawie [80].	24

Rys. 11. Schemat reorientacji pierścienia jonu imidazoliowego wokół osi symetrii prostopadłej do płaszczyzny pierścienia (libracja) (a) oraz równoległej do jego płaszczyzny (rotacja) (b). Opracowano na podstawie [79].	24
Rys. 12. Przemiany fazowe indukowane ciśnieniem pomiędzy fazami alfa (α), beta (β) i gamma (γ) w kryształ benzimidazolu. Przygotowano na podstawie [16].	25
Rys. 13. Mechanizmy, na podstawie których wyjaśnia się zjawisko NTE: „transverse vibration” (a), „scissors effect” (b), „accordion motion” (c), „jack motion” (d), „fencing mechanism” (e) oraz „pedal-wheel motion” (f). Opracowano na podstawie [10, 49, 71, 119, 121, 122].	28
Rys. 14. Tworzenie struktury helikalnej o promieniu r oraz skoku helisy Sh (a), prawoskrętna i lewoskrętna helisa z zaznaczoną średnicą oraz skokiem helisy (Sh) (b) oraz helisa o powierzchni elipsy z zaznaczonymi półosiami wielką (a_h) oraz małą (b_h) (c).	29
Rys. 15. Przypadki możliwych zjawisk zachowania kryształów wraz ze zwiększaniem temperatury: dodatnia rozszerzalność temperaturowa – PTE (1), zerowa rozszerzalność temperaturowa – ZTE (2), ujemna rozszerzalność temperaturowa – NTE (3) (a). Zdjęcia mikroskopowe przedstawiające zmianę wymiarów geometrycznych kryształu wraz ze zwiększaniem temperatury obserwowane dla soli: (S,S)-octa-3,5-diyn-2,7-diol (opracowano na podstawie [23]) (b) oraz $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3](\text{ox})$ (en = etylenodiamina, ox = anion kwasu szczawowego) (opracowano na podstawie [92]) (c).	31
Rys. 16. Asymetryczna studnia potencjału, w której: E_i oznaczono poziomy energii oraz r_i jako odległość międzyatomową (a). Schematyczne przedstawienie drgania podłużnego w M–O–M (b) i poprzecznego (odpowiedzialnego za NTE w niektórych strukturach) (c). Opracowano na podstawie [9].	32
Rys. 17. Sieć krystaliczna MO_4 . Czarne okręgi reprezentują M, a białe – O (a) i rotacyjne przemieszczenie atomów w sieci krystalicznej MO_4 o kąt $\pi-2\theta$ (b). Opracowano na podstawie [91].	32
Rys. 18. Układ helikalny w (S,S)-octa-3,5-diyn-2,7-diol z zaznaczoną pojedynczą helisą (pomiędzy zielonymi liniami na rysunku) wraz z zaznaczonym kierunkiem zmian zachodzących podczas zmniejszania temperatury (opracowano na podstawie [23]). Schemat pasma asymetrycznego z zachowaniem „hard” (b) oraz „soft” (c) (opracowano na podstawie [132]).	33
Rys. 19. Kwas tereftalowy połączony z pirydyną wiązaniami wodorowymi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ (oznaczone niebieskim tłem jako $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$, D – donator protonu, A – akceptor protonu). Opracowano na podstawie [38].	35

Rys. 20. Schemat wiązania wodorowego $D-H\cdots A-Y$ z zaznaczonymi wielkościami: długości donor-wodór $r_{(D-H)}$, donor-akceptor $R_{(D\cdots A)}$, wodór-akceptor $R_{(H\cdots A)}$ i kąt wiązania wodorowego $\angle D-H\cdots A$.	36
Rys. 21. Studnie potencjału w mostku wodorowym: z podwójnym minimum asymetrycznym (a) i symetrycznym (b) oraz pojedynczym minimum (c). D – położenie donora wodoru, A – położenie akceptora wodoru.	37
Rys. 22. Długość wiązania wodorowego $R_{(D\cdots A)}$ w funkcji częstości drgania rozciągającego $\nu(D-H)$. Opracowano na podstawie [139].	39
Rys. 23. Studnia potencjału z podwójnym minimum asymetrycznym w funkcji współrzędnej położenia q z zaznaczonymi energią asymetryczną Δ oraz wysokością bariery energii V . Opracowano na podstawie [157].	40
Rys. 24. Układ jonów, w soli kwasu tereftalowego, z obliczonymi punktami krytycznymi wiązania (BCP) – oznaczone zielonymi punktami oraz punktami krytycznymi pierścienia (RCP) – oznaczone czarnymi punktami.	40
Rys. 25. Powierzchnie Hirshfelda z zaznaczony odległościami d_i oraz d_e (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla cząsteczki formamidu odpowiednio na podstawie odległości d_e (b) oraz d_i (c). Największe przykrycie sfer, wyznaczonych przez promień Van der Waalsa, oznaczono kolorem czerwonym, średnie – żółtym i zielonym, najmniejsze – niebieskim. Opracowano na podstawie [165].	42
Rys. 26. Wykres „fingerprint” formamidu (a) oraz imidazolu (b). Kolorem czerwonym oznaczono dużą ilość punktów typu (d_e , d_i), żółty, zielony – średnia ilość, niebieski – mała ilość. Opracowano na podstawie [165].	43
Rys. 27. Motywy opisujące sieć wiązań wodorowych: ogólny wzór, w którym X oznacza jeden z symboli: D (wiązanie wodorowe jako motyw skończony), C (łańcuch wiązań wodorowych), S (wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe) albo R (motyw pierścieniowy wiązań wodorowych), X1 i X2 oznaczają odpowiednio liczbę atomów donora i akceptora protonu w danym motywie, X3 – liczba atomów tworzących powtarzający się motyw (a). Przykłady motywów: łańcuchowy (C) (b), wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (S) (c), motywy pierścieniowe (e i f). Opracowano na podstawie [166].	44
Rys. 28. Wiązania wodorowe $N^+-H\cdots O^-$ oraz $C-H\cdots O$ (a) oraz łańcuch utworzony przez wiązania wodorowe $O-H\cdots O$ (b) w soli klotrimazolu z kwasem 2,4,6-trihydroxybenzoesowym. Opracowano na podstawie [168].	45

Rys. 29. Krzywe DSC zarejestrowane dla: STAN (1), STAN-DBA (2), STAN-DHA (3) oraz STAN-PHA (4) (a) oraz wzory strukturalne cząsteczek: STAN, DBA, DHA oraz PHA (b). Opracowano na podstawie [169].	46
Rys. 30. Transport protonu pomiędzy cząsteczkami wody (a) oraz pomiędzy cząsteczkami imidazolu (b). Opracowano na podstawie [1, 178].	48
Rys. 31. Proces transportu protonu pomiędzy cząsteczkami imidazolu. Przeskok protonu w mostku wodorowym (a); obrót cząsteczki imidazolu wokół osi symetrii (b); utworzenie nowych wiązań wodorowych z defektem D (c). Opracowano na podstawie [78].	49
Rys. 32. Widma ^1H - ^{15}N CPMAS NMR nanokrystalicznej celulozy dopowanej imidazolem (dla rotacji 7,5 kHz) w funkcji temperatury (a) oraz wartość przewodności elektrycznej właściwej w funkcji czasu w warunkach podwyższonego ciśnienia w $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ (b). Opracowano na podstawie [20, 187].	50
Rys. 33. Widma IR (górny panel) oraz Ramana (dolny panel) dipikolinianu imidazoliowego (strukturę cząsteczkową przedstawiono na dolnym panelu). Opracowano na podstawie [190].	51
Rys. 34. Widma w podczerwieni w zakresie „fingerprint” kwasu benzoowego (niebieska linia), benzoesu sodu (zielona linia) oraz związku 1:1 kwasu benzoowego i benzoesu sodu (czerwona linia). Po prawej stronie przedstawiono wzory strukturalne cząsteczek wchodzących w skład badanych substancji. Opracowano na podstawie [198].	53
Rys. 35. Kowadło diamentowe Diacell® CryoDAC-Mega z wyszczególnionymi elementami, z których jest ona zbudowana.	58
Rys. 36. Kowadło diamentowe Diacell® CryoDAC-Mega umieszczone w komorze kriostatu Oxford Inst. CF 2102 dostosowanym do jej rozmiarów.	59
Rys. 37. Substraty wykorzystane do procesu syntezy soli (kolejno od góry od lewej): Imi , Pyr , Ort , Ter , Sal , Ben oraz Hem . Przedstawiono numerację atomów węgla.	64
Rys. 38. Część asymetryczna komórki elementarnej soli: OrtImi (a), TerImi (b), SalImi (c), BenImi (d), ImiHem·H₂O (e) oraz PyrHem·H₂O (f).	67
Rys. 39. Jony tworzące struktury krystaliczne badanych soli: Imi⁺ , Pyr⁺ , Ort⁻ , Ter²⁻ , Sal⁻ , Ben⁻ , Hem⁻ , w , w' , Imi'⁺ oraz Hem'⁻ . Przedstawiono numerację atomów węgla, azotu oraz tlenu.	69
Rys. 40. Widma IR kwasów: Ort , Ter , Sal , Ben , Hem (a) oraz soli: OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi , ImiHem·H₂O , PyrHem·H₂O (b). Zaznaczono zakresy 1800 – 1600 cm^{-1} (szare tło) oraz 1340 – 1200 cm^{-1} (zielone tło).	75

Rys. 41. Widma IR w zakresie 1800 – 1000 cm ⁻¹ OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi , PyrHem·H₂O oraz ImiHem·H₂O zarejestrowane w matrycy KBr.	76
Rys. 42. Struktura krystaliczna OrtImi z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O8a (1), N2b–H2b···O11a (2), C1b–H1b···O9a (3), C1b–H1b···O12a (4), C1b–H1b···O11a (4), C2b–H2b···O11a (5) oraz O9a–H9a···O12a (6).....	78
Rys. 43. Struktura helikalna w OrtImi utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi N ⁺ –H···O ⁻ (zaznaczone niebieskimi kształtami) (a), dwie helisy połączone wiązaniami wodorowymi C–H···O (zaznaczone zielonymi kształtami) (b).	79
Rys. 44. Warstwa utworzona z anionów i kationów w OrtImi , połączonych wiązaniami wodorowymi C–H···O, równoległa do płaszczyzny <i>ab</i>	79
Rys. 45. Ułożenie pierścieni fenyłowych, w strukturze krystalicznej OrtImi , z zaznaczonymi odległościami pomiędzy anionami (a), pierścienie fenylenowe w rzucie prostopadłym do ich płaszczyzny (b). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.....	80
Rys. 46. Układ jonów w OrtImi , dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).....	81
Rys. 47. Powierzchnia Hirshfelda, wyznaczona dla kationu, w OrtImi (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda, wyznaczona dla anionu, w OrtImi (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).....	81
Rys. 48. Procentowy udział oddziaływań w OrtImi pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).	82
Rys. 49. Struktura krystaliczna TerImi z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O5a (1), N2b–H2b···O6a (2), C1b–H1b···O5a (3), C2b–H2b···O6a (4) oraz C1b–H1b···N2b (5).....	83
Rys. 50. Struktura krystaliczna TerImi w temperaturze 130,0(1) K.....	84
Rys. 51. Warstwa, w strukturze krystalicznej TerImi , utworzona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi C–H···O prostopadła do płaszczyzny <i>ab</i> (a) i równoległa do płaszczyzny <i>ac</i> (b).....	85
Rys. 52. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej <i>a</i> , <i>b</i> i <i>c</i> (a), objętości komórki elementarnej <i>V</i> (b) oraz kąta β (c) dla TerImi	85
Rys. 53. Układ jonów w TerImi , dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).....	86

Rys. 54. Powierzchnia Hirshfelda, wyznaczona dla TerImi dla kationu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla anionu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).	87
Rys. 55. Procentowy udział oddziaływań w TerImi pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).	87
Rys. 56. Struktura krystaliczna SalImi z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O9a, N2b–H2b···O8a, C1b–H1b···O9a oraz O10a–H10a···O9a.	89
Rys. 57. Struktura helikalna w SalImi utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowych N–H···O (zaznaczone niebieskimi kształtami) (a), dwie helisy połączone wiązaniami wodorowymi C–H···O (zaznaczone zielonymi kształtami) (b).	89
Rys. 58. Warstwa, w strukturze krystalicznej SalImi , utworzona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi C–H···O równoległa do płaszczyzny <i>ab</i>	90
Rys. 59. Jony, w strukturze krystalicznej SalImi , z zaznaczonymi kontaktami C–H··· π (Ph) (a) oraz π (Ph)··· π (Im) (b).	90
Rys. 60. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej <i>a</i> , <i>b</i> i <i>c</i> (a) oraz objętości komórki elementarnej <i>V</i> (b) dla SalImi	91
Rys. 61. Układ jonów w SalImi , dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).	92
Rys. 62. Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla SalImi dla kationu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla anionu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).	92
Rys. 63. Procentowy udział oddziaływań w SalImi pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).	93
Rys. 64. Struktura krystaliczna BenImi z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O9a, N2b–H2b···O8a ⁱ oraz C1b–H1b···O9a.	94
Rys. 65. Struktura helikalna w BenImi utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowych N–H···O (zaznaczone niebieskimi kształtami) (a) oraz dwie helisy połączone wiązaniami wodorowymi C–H···O (zaznaczone zielonymi kształtami) (b).	95

Rys. 66. Jony, w strukturze krystalicznej BenImi , z zaznaczonymi kontaktami C–H··· π (Ph) (a) oraz π (Im)··· π (Im ^{iv}) (b).....	95
Rys. 67. Warstwa, w strukturze krystalicznej BenImi , utworzona z anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi C–H···O, równoległa do płaszczyzny <i>ab</i>	96
Rys. 68. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej <i>a</i> , <i>b</i> i <i>c</i> (a), objętości komórki elementarnej <i>V</i> (b) oraz kąta β (c) dla BenImi	96
Rys. 69. Układ jonów w BenImi , dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).....	97
Rys. 70. Powierzchnia Hirshfelda BenImi wyznaczona dla kationu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (a). Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla anionu (po lewej) oraz wyznaczony dla niej wykres „odcisku palca” (ang. fingerprint) (po prawej) (b).....	98
Rys. 71. Procentowy udział oddziaływań w BenImi pomiędzy kationem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (a) oraz anionem, a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (b).	98
Rys. 72. Struktura planarna w ImiHem·H₂O utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowych N ⁺ –H···O [–] tworzące helisę (zaznaczone niebieskimi kształtami) oraz łańcuch wiązań wodorowych O–H···O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (a), struktura helikalna utworzona przez cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi O–H···O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (b) oraz struktura planarna utworzona przez wiązania wodorowe C–H···O (zaznaczone zielonymi kształtami) (c).	100
Rys. 73. Struktura krystaliczna ImiHem·H₂O z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O14'a, N2b–H2b···O9'a, N1'b–H1'b···O8'a, N2'b–H2'b···O14'a, C2b–H2b···O11'a, C1'b–H1'b···O9'a, C2'b–H2'b···O11'a, O1w–H1w···O8a, O1'w–H1'w···O9a, O12a–H12a···O1w oraz O15'a–H15'a···O1'w.	101
Rys. 74. Układ cząsteczek i jonów w ImiHem·H₂O , dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).	102
Rys. 75. Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla Imi⁺ (a), wykres „odcisku palca” (b), procentowy udział oddziaływań w ImiHem·H₂O pomiędzy kationem a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (c).	103

Rys. 76. Struktura krystaliczna PyrHem·H₂O z oznaczonymi wiązaniami wodorowymi: N1b–H1b···O8a, N2b–H2b···O9a, C3b–H3b···O14a, C5b–H5b···O11a, O1a–H1w···O8a, O1w–H1w···O9a, O15a–H15a···O1w oraz O12a–H12a···O1w.....	104
Rys. 77. Struktura planarna w PyrHem·H₂O utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi N ⁺ –H···O [–] (zaznaczone niebieskimi kształtami) oraz łańcuch wiązań wodorowych O–H···O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (a), struktura helikalna utworzona przez cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi O–H···O (zaznaczone pomarańczowymi kształtami) (b) oraz struktura planarna utworzona przez wiązania wodorowe C–H···O (zaznaczone zielonymi kształtami) (c).....	105
Rys. 78. Układ cząsteczek i jonów w PyrHem·H₂O , dla którego przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem QTAiM. Zielone punkty odpowiadają punktom krytycznym wiązań (BCP).	106
Rys. 79. Powierzchnia Hirshfelda wyznaczona dla Pyr⁺ (a), wykres „odcisku palca” (b), procentowy udział oddziaływań w PyrHem·H₂O pomiędzy kationem a jonami w jego pierwszej strefie koordynacyjnej (c).	107
Rys. 80. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) OrtImi zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ^{–1} (dolny panel) oraz krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ^{–1} dla cyklu-I (szara linia) oraz cyklu-III (czerwona linia) (górny panel).	108
Rys. 81. Krzywe DSC OrtImi zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: 5 K·min ^{–1} (linia zielona), 10 K·min ^{–1} (linia czerwona) oraz 15 K·min ^{–1} (linia czarna). Cykl-I (dolny panel), cykl-III (górny panel).	109
Rys. 82. Wykresy Nyquista OrtImi otrzymane dla trzech temperatur: 323 K (a), 353 K (b) oraz 383 K (c) dla cyklu I.	110
Rys. 83. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej OrtImi zarejestrowana dla trzech cykli: cykl-I w zakresie od 293 do 403 K (czerwone punkty), cykl-II w zakresie od 403 do 293 K (niebieskie punkty) oraz cykl-III w zakresie od 293 do 413 K (pomarańczowe punkty).	110
Rys. 84. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej OrtImi przedstawiona dla dwóch cykli: cykl-I w zakresie od 293 do 403 K (czerwone punkty) oraz cykl-III w zakresie od 293 do 413 K (pomarańczowe punkty) z dopasowaniem do modelu (kolor niebieski oraz zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.....	111

Rys. 85. Widmo NMR wysokiej zdolności rozdzielczej OrtImi w funkcji temperatury ^{13}C (a) oraz ^1H (b). Numerację atomów przedstawiono na rysunku 39, ssb – artefakty.	113
Rys. 86. Widma 2D HETCOR NMR ^1H - ^{13}C OrtImi w 258 K (niebieskie linie) oraz 353 K (czerwone linie). Niebieskimi i czerwonymi punktami oznaczono maksima pików odpowiednio w 258 oraz 353 K.	114
Rys. 87. Skany energii potencjalnej dla OrtImi : przeskok protonu z Imi ⁺ na Ort ⁻ wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (a); rotacja Imi ⁺ wokół osi symetrii (b); rotacja Ort ⁻ wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.	115
Rys. 88. Krzywe DSC TerImi zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: 5 K·min ⁻¹ (linia zielona), 10 K·min ⁻¹ (linia czerwona) oraz 15 K·min ⁻¹ (linia czarna).	116
Rys. 89. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) TerImi zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ⁻¹ (dolny panel), krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ⁻¹	116
Rys. 90. Wykresy Nyquista TerImi otrzymane dla 373 K.	117
Rys. 91. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej TerImi zarejestrowana w zakresie temperatur od 355 do 423 K z dopasowaniem do modelu (kolor niebieski oraz zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.	118
Rys. 92. Skany energii potencjalnej TerImi : przeskok protonu z Imi ⁺ na Ter ²⁻ wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (a); rotacja Imi ⁺ wokół osi symetrii (b); rotacja Ter ²⁻ wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.	119
Rys. 93. Krzywe DSC SalImi zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: 5 K·min ⁻¹ (linia zielona), 10 K·min ⁻¹ (linia czerwona) oraz 15 K·min ⁻¹ (linia czarna).	120
Rys. 94. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ⁻¹ (dolny panel), krzywe DSC zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ⁻¹ dla SalImi	120
Rys. 95. Wykres Nyquista SalImi otrzymany dla 353 K.	121
Rys. 96. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej SalImi zarejestrowana w zakresie temperatur od 323 do 380 K z dopasowaniem do modelu (kolor zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.	121

Rys. 97. Skany energii potencjalnej: przeskok protonu z Imi ⁺ na Sal ⁻ wzdłuż wiązania wodorowego N ⁺ –H···O ⁻ (a); rotacja Imi ⁺ wokół osi symetrii (b); rotacja Sal ⁻ wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.	123
Rys. 98. Krzywe DSC BenImi zarejestrowane dla trzech szybkości zmiany temperatury: 5 K·min ⁻¹ (linia zielona), 10 K·min ⁻¹ (linia czerwona) oraz 15 K·min ⁻¹ (linia czarna).	124
Rys. 99. Krzywe TGA (czarna linia) oraz DTG (niebieska linia) zarejestrowane dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ⁻¹ (dolny panel), krzywa DSC zarejestrowana dla szybkości zmiany temperatury równej 10 K·min ⁻¹ dla BenImi	124
Rys. 100. Wykres Nyquista BenImi otrzymany dla 353 K.	125
Rys. 101. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej BenImi przedstawiona w zakresie temperatur od 323 do 380 K z dopasowaniem do modelu (kolor zielony), na podstawie którego wyznaczono energie aktywacji.	125
Rys. 102. Skany energii potencjalnej: przeskok protonu z Imi ⁺ na Ben ⁻ wzdłuż wiązania wodorowego N ⁺ –H···O ⁻ (a); rotacja Imi ⁺ wokół osi symetrii (b); rotacja Ben ⁻ wokół osi symetrii (c). Kierunek rotacji oznaczono na rysunkach po prawej stronie strzałkami; oś obrotu oznaczono linią przerywaną. Geometria modelowego układu, odpowiadająca oznaczonemu punktowi na wykresach, przedstawiono po prawej stronie.	127
Rys. 103. Widma IR badanych soli od dołu: OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O	128
Rys. 104. Widma Ramana badanych soli od dołu: OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O	129
Rys. 105. Widmo IR w zakresie 3500 – 1900 cm ⁻¹ soli OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O	130
Rys. 106. Widma Ramana w zakresie 2950 – 3250 cm ⁻¹ soli OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O	131
Rys. 107. Widma IR w zakresie 1900 – 500 cm ⁻¹ soli OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O	132
Rys. 108. Widma Ramana w zakresie 500 – 1800 cm ⁻¹ soli OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O	132
Rys. 109. Opis sposobu odczytania parametrów opisujących helisę na przykładzie helisy utworzonej w strukturze krystalicznej OrtImi : Wycięcie ze struktury krystalicznej helikoidy składającej się z 8 Imi ⁺ oraz 9 Ort ⁻ (a); położenia atomów azotu i tlenu w przestrzeni 3D (po	

usunięciu atomów węgla oraz wodoru) (b); wyeksportowanie położenia atomów N oraz O z programu GaussView do formy tabeli (c); import danych do programu Origin oraz wykreślenie odpowiednich rzutów na płaszczyznę (d).....	135
Rys. 110. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej OrtImi na płaszczyzny X1X3 (a) oraz X2X3 (b).....	135
Rys. 111. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej TerImi na płaszczyzny X3X2 (a) oraz X1X2 (b).....	136
Rys. 112. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej SalImi na płaszczyzny X2X1 (a) oraz X3X1 (b).....	136
Rys. 113. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej BenImi na płaszczyzny X3X2 (a) oraz X1X2 (b).....	137
Rys. 114. Rzut helisy utworzonej w strukturze krystalicznej ImiHem·H₂O na płaszczyzny X1X2 (a) oraz X3X2 (b).....	137
Rys. 115. Struktura helikoidalna OrtImi przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: <i>ac</i> (a) <i>bc</i> (b) oraz <i>ab</i> (c).....	138
Rys. 116. Struktura helikoidalna TerImi przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: <i>ac</i> (a) <i>bc</i> (b) oraz <i>ab</i> (c).....	139
Rys. 117. Struktura helikoidalna SalImi przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: <i>ac</i> (a) <i>bc</i> (b) oraz <i>ab</i> (c).....	139
Rys. 118. Struktura helikalna dla soli HemImi·H₂O przedstawiona jako rzut na płaszczyznę: <i>ab</i> (a) oraz <i>ac</i> (b).....	141
Rys. 119. Wielkości wkładu oddziaływań O···H w kryształ (a) oraz skoku helisy podzielonej przez wartość półosi wielkiej (b) w zależności temperatury topnienia badanych soli.	142
Rys. 120. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni OrtImi . Po prawej stronie przedstawiono struktury cząsteczkowe jonu fialowego oraz bezwodnika fialowego.....	143
Rys. 121. Procentowa zmiana długości wzdłuż osi głównej w funkcji temperatury TerImi (a), współczynniki rozszerzalności temperaturowej wzdłuż osi X1, X2, X3 (b). Jednostką współczynnika rozszerzalności jest 10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	144
Rys. 122. Sieć wiązań wodorowych N ⁺ —H···O ⁻ w rzucie na płaszczyznę (-301). Strzałki przedstawiają kierunek ruchu jonów wraz ze zmniejszaniem temperatury (a); graficzne przedstawienie mechanizmu wyjaśniającego ujemną rozszerzalność temperaturową: mechanizm nożycowy (b) oraz mechanizm składanej kraty (c).	146
Rys. 123. Ewolucja temperaturowa skoku helisy (a) oraz półosi wielkiej elipsy <i>a_h</i> (b) TerImi	147

Rys. 124. Procentowa zmiana długości wzdłuż osi głównej w funkcji temperatury SalImi (a), współczynniki rozszerzalności temperaturowej wzdłuż osi X1, X2, X3 (b). Jednostką współczynnika rozszerzalności jest $10^{-6} \cdot K^{-1}$	148
Rys. 125. Sieć wiązań wodorowych $N^+ - H \cdots O^-$ pokazana w rzucie na płaszczyznę (0-10) SalImi (a) oraz (-8,62, -0,05, 2,12) BenImi (b). Niebieskie strzałki przedstawiają kierunek ruchu jonów wraz ze zmniejszaniem temperatury. Graficzne przedstawienie mechanizmu wyjaśniającego ujemną rozszerzalność termiczną (c).	149
Rys. 126. Zmiana kąta θ pomiędzy płaszczyzną anionu i kationu w funkcji temperatury (a) oraz kąt θ zaznaczony w strukturze krystalicznej SalImi (b).	150
Rys. 127. Ewolucja temperaturowa skoku helisy (a) oraz półosi wielkiej elipsy a_h (b) SalImi	151
Rys. 128. Procentowa zmiana długości wzdłuż osi głównej w funkcji temperatury BenImi (a), współczynniki rozszerzalności temperaturowej wzdłuż osi X1, X2, X3 (b). Jednostką współczynnika rozszerzalności jest $10^{-6} \cdot K^{-1}$	152
Rys. 129. Zmiana kąta θ pomiędzy płaszczyzną anionu i kationu w funkcji temperatury (a) oraz kąt θ zaznaczony w strukturze krystalicznej BenImi (b).	153
Rys. 130. Ewolucja temperaturowa skoku helisy (a) oraz półosi wielkiej elipsy a_h (b) BenImi	154
Rys. 131. Zależności przewodności elektrycznej właściwej w funkcji obwołu elipsy (a) oraz przewodności elektrycznej właściwej od procentowego udziału oddziaływań typu $O \cdots H$ (b).	156
Rys. 132. Ułożenie cząsteczek w strukturze krystalicznej w OrtImi z zaznaczonymi odległościami $N \cdots N$ pomiędzy dwoma sąsiadującymi cząsteczkami Imi ⁺ oraz po obrocie Imi ⁺ o 90°.	156
Rys. 133. Skany energii potencjalnej TerImi rotacji Imi ⁺ wokół osi symetrii. Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej.	159
Rys. 134. Zależność temperaturowa przewodności elektrycznej właściwej OrtImi . We wstawkach, na rysunku, przedstawiono wyniki obliczeń bariery rotacji (opis w tekście).	161
Rys. 135. Ewolucja temperaturowa widma w podczerwieni TerImi (a) oraz struktura krystaliczna TerImi (b).	162
Rys. 136. Położenie pasma $\nu(COO)_{asym}$ w funkcji odległości $H \cdots O$ (a), Parametr tłumienia $\Delta\nu/\nu_0$ w funkcji skoku helisy podzielonego przez wartość półosi krótkiej elipsy b_h (b).	163

Rys. 137. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni TerImi (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_c(\nu_0)]$) (c).....	164
Rys. 138. Ewolucja temperaturowa widm Ramana TerImi (a); Zależność temperaturowa położenia pasm (b-e).....	166
Rys. 139. Widma Ramana TerImi w funkcji ciśnienia (a); Zależność położenia pasma od ciśnienia hydrostatycznego (b-e).....	167
Rys. 140. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni SalImi (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_c(\nu_0)]$) (c).....	168
Rys. 141. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni BenImi (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[A_c(\nu_0)]$) (c).	169
Rys. 142. Ewolucja temperaturowa widm w podczerwieni OrtImi (a); ewolucja temperaturowa współczynnika anharmoniczności ($\Psi(A)$) (b), współczynnika tłumienia ($\Delta\nu/\nu_0$) oraz intensywności pasma ($F[AC(\nu_0)]$) (c).	171
Rys. 143. Struktura krystaliczna ImiHem·H₂O zarejestrowana w 300 K (a) oraz 130K (b).	172
Rys. 144. Widma IR ImiHem·H₂O zarejestrowane w funkcji temperatury. Kolorem niebieskim oznaczono obszar występowania pasm związanych z rozciąganiem wiązań N–H, szarym - O–H oraz zielonym - C–H.	173
Rys. 145. Skany energii potencjalnej TerImi z obliczoną barierą energetyczną, którą musi pokonać grupa COO ⁻ (czerwone punkty) oraz Ter²⁻ (czarne punkty), aby wykonać obrót o 180° wokół osi symetrii. Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej. Czerwonym oraz szarym tłem po prawej stronie zaznaczono grupę karboksylanową oraz jon tereftalowy, dla których przeprowadzono obliczenia.	229
Rys. 146. Skany energii potencjalnej TerImi przeskoku protonu z Imi⁺ na Ter²⁻ wzdłuż wiązania wodorowego N ⁺ –H···O ⁻ . Zmieniano położenie protonu wzdłuż wiązania wodorowego od atomu donora (N) do atomu akceptora (O). Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej.....	230
Rys. 147. Skany energii potencjalnej TerImi z obliczoną barierą energetyczną, którą musi pokonać Ter²⁻ , aby wykonać obrót o 180° wokół osi symetrii (czerwone wykresy). Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej.....	231

Spis tabel

Tab. 1. Podział wiązań wodorowych ze względu na kryteria: geometryczne, energetyczne i spektroskopowe [139].....	36
Tab. 2. Drgania charakterystyczne występujące w widmie IR brane pod uwagę w analizie dynamiki sieci wiązań wodorowych [148].....	38
Tab. 3. Podział wiązań wodorowych na podstawie parametrów topologicznych QTAiM w punkcie krytycznym wiązania: $\nabla 2\rho$ BCP – laplasjan gęstości elektronowej, HBCP – energia całkowita gęstości elektronowej. Opracowano na podstawie [161].	41
Tab. 4. Parametry charakteryzujące substraty, które wykorzystano do procesu syntezy: Ort , Ter , Sal , Ben , Hem , Imi oraz Pyr	65
Tab. 5. Obrazy mikroskopowe otrzymanych soli: OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi , ImiHem·H₂O oraz PyrHem·H₂O , ich temperatury topnienia (T_f), wydajność procesu syntezy (W), typowe rozmiary oraz wskazano ich pokrój.....	66
Tab. 6. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w Imi⁺ odczytane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) otrzymanych dla soli: OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi oraz ImiHem·H₂O . Oznaczenia atomów przedstawiono na rysunku 39.....	72
Tab. 7. Długości wiązań (Å) oraz kąty (°) w Pyr⁺ odczytane z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) dla soli PyrHem·H₂O . Oznaczenia atomów przedstawiono na rysunku 39.	73
Tab. 8. Pasma związane z drganiami rozciągającymi grupy karboksylanowej: $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ oraz $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ w OrtImi , TerImi , SalImi , BenImi , PyrHem·H₂O oraz ImiHem·H₂O	75
Tab. 9. Parametry helikoidy dla OrtImi , TerImi , SalImi oraz BenImi : a_h (półoś wielka), $2a_h$, b_h (półoś mała), $2b_h$ oraz Sh (skok helisy).....	140
Tab. 10. Parametry elipsy obliczone na podstawie wartości półosi wielkiej i małej.....	140
Tab. 11. Wartości energii aktywacji przeskoku protonu w mostku wodorowym ($E_{a(P)}$), obrotu kationu oraz anionu wokół ich osi symetrii (odpowiednio $E_{a(K)}$ i $E_{a(A)}$) (obliczone metodami chemii kwantowej metodą MP2/6-31++G(d)) oraz wartość energii aktywacji wyznaczona na podstawie danych eksperymentalnych ($E_{a(eks.)}$) badanych soli imidazoliowych.	159
Tab. 12. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w OrtImi , TerImi , SalImi oraz BenImi	222
Tab. 13. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w ImiHem·H₂O oraz PyrHem·H₂O	223

Tab. 14. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w OrtImi , TerImi , Sallmi , BenImi , ImiHem·H₂O oraz PyrHem·H₂O obliczone metodą DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)).	224
Tab. 15. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w OrtImi , TerImi , Sallmi , BenImi , ImiHem·H₂O oraz PyrHem·H₂O obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).	225
Tab. 16. Ewolucja temperaturowa parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w TerImi .	226
Tab. 17. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w funkcji temperatury w TerImi obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).	226
Tab. 18. Ewolucja temperaturowa parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w Sallmi .	227
Tab. 19. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w funkcji temperatury w Sallmi obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).	227
Tab. 20. Ewolucja temperaturowa parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w BenImi .	228
Tab. 21. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w funkcji temperatury w BenImi obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).	228

Dodatek 1. Parametry geometryczne i energetyczne wiązań wodorowych w badanych solach

Tab. 12. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi** oraz **BenImi**.

	D–H···A	r_{D-H} (Å)	$R_{H···A}$ (Å)	$R_{D···A}$ (Å)	$\angle D-H···A$ (°)
OrtImi	O9a–H9a···O12a	1,21(4)	1,18(4)	2,382(2)	172(4)
	N1b–H1b···O8a	0,95(3)	1,79(3)	2,735(2)	178(5)
	N2b–H2b···O11a ⁱ	0,96(3)	1,79(3)	2,745(2)	178(5)
	N2b–H2b···O12a ⁱ	0,96(3)	2,45(3)	3,063(2)	122(2)
	C1b–H1b···O9a ⁱⁱ	0,95	2,47	3,007(2)	116
	C1b–H1b···O12a ⁱ	0,95	2,54	3,062(3)	114
	C2b–H2b···O11a ⁱⁱⁱ	0,95	2,47	3,253(3)	139
	Kody symetrii: (i) 1-x, 3/2-y, -3/2+z; (ii) x, y, -1+z; (iii) x, -1/2+y, -3/2+z				
TerImi	N1b–H1b···O5a	0,956(18)	1,694(18)	2,6356(14)	167,4(18)
	N2b–H2b···O6a ⁱ	0,942(17)	1,717(17)	2,6332(13)	163,3(17)
	C1b–H1b···O5a ⁱⁱ	0,95	2,17	3,0808(18)	159
	C2b–H2b···O6a ⁱⁱⁱ	0,95	2,42	3,3077(17)	155
	C1b–H1b···N1b	0,95	3,44		119
	Kody symetrii: (i) ½-x, ½+y, ½-z; (ii) -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z; (iii) ½+x, 3/2-y, -1/2+z				
SalImi	O10a–H10a···O9a	0,96(2)	1,62(2)	2,5285(14)	156(2)
	N1b–H1b···O9a	0,93(2)	1,77(2)	2,6950(15)	173(2)
	N2b–H2b···O8a ⁱ	0,93(2)	1,77(2)	2,6798(15)	166(2)
	C3b–H3b···O10a ⁱⁱ	0,95	2,42	3,2537(18)	147
	C3b–H3b··· π Ph ⁱⁱⁱ	0,95	2,69	3,5777(16)	156
	Kody symetrii: (i) -1/2+x, 3/2-y, 1-z; (ii) -1/2+x, ½-y, 1-z; (iii) ½-x, 1-y, ½+z				
BenImi	N1b–H1b···O9a	0,94(2)	1,67(2)	2,6033(14)	168,4(16)
	N2b–H2b···O8a ⁱ	0,922(18)	1,730(18)	2,6495(14)	174,6(18)
	C1b–H1b···O9a ⁱⁱ	0,95	2,38	3,2032(17)	145
	C2b–H2b··· π (Ph ⁱⁱⁱ)	0,95	2,66	3,5531(16)	156
	Kody symetrii: (i) ½-x, ½+y, ½-z; (ii) -1/2+x, 3/2-y, -1/2+z; (iii) ½+x, 3/2-y, -1/2+z				

Tab. 13. Parametry geometryczne wiązań wodorowych w **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O**.

	D–H···A	r_{D-H} (Å)	$R_{H···A}$ (Å)	$R_{D···A}$ (Å)	$\angle D-H···A$ (°)
ImiHem·H₂O	N1b–H1b···O8a	0,85	1,93	2,78	173,6
	N2b–H2b···O9'a	0,83	2,47	3,07	128,9
	N2b–H2b···O14'a	0,83	2,14	2,85	143,7
	N2'b–H2'b···O8'a	0,79	1,92	2,71	171,9
	N1'b–H1'b···O8'a	0,86	2,33	2,87	120,2
	N2'b–H2'b···O14'a	0,86	2,20	2,87	133,8
	C2'b–H2'b···O8a	0,95	2,26	3,19	168,6
	O12a–H12a···O1w	0,87	1,85	2,72	176,0
	O15'a–H15a···O1'w	0,91	1,77	2,67	171,7
	O1w–H1w···O8a	0,74	2,06	2,78	163,9
	C1'b–H1b···O9'a	0,95	2,58	2,99	106,5
	O1w–H1w···O8a	0,97	1,79	2,75	175,1
	O1'w–H1'w···O9a	0,84	1,85	2,69	171,7
PyrHem·H₂O	N1b–H1b···O8a	0,89	1,85	2,71	165,2
	N2b–H2b···O9a ⁱ	0,91	1,87	2,76	165,2
	O12a–H12a···O1w ⁱⁱ	0,90	1,82	2,72	175,3
	O15a–H15a···O1w	0,90	1,83	2,72	172,3
	O1w–H1w···O8a ⁱⁱⁱ	0,92	1,86	2,77	171,3
	O1w–H1w···O9a ^{iv}	0,92	1,86	2,77	171,3
	C3b–H3b···O14a ⁱ	0,93	2,46	3,06	122,0
	C3b–H3b···O14a ^v	0,93	2,55	3,07	116,0
	C5b–H5b···O11a	0,93	2,56	3,03	112,0
	C5b–H5b···O11a ^{vi}	0,93	2,35	3,07	134,0

Tab. 14. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O** obliczone metodą DFT (B3LYP/6-311++G(d,p)).

	D–H···A	ρ_{BCP} (Hartree)	$\Delta\rho_{\text{BCP}}$ (Hartree)	G_{BCP} (Hartree)	V_{BCP} (Hartree)	H_{BCP} (Hartree)	E_{HB} (kcal·mol ⁻¹)
OrtImi	N2b–H2b···O11a ⁱ	0,0356	0,1345	0,0335	-0,0334	0,0001	-10,48
	N1b–H1b···O8a	0,0346	0,1399	0,0339	-0,0328	0,0011	-10,29
	C1b–H1b···O12a ⁱ	0,0088	0,0377	0,0078	-0,0062	0,0016	-1,95
	O9a–H9a···O12a	0,1674	-0,3977	0,0909	-0,2812	-0,1903	-88,23
TerImi	N1b–H1b···O5a	0,0443	0,1576	0,0425	-0,0456	-0,0031	-14,31
	N2b–H2b···O6a ⁱ	0,0417	0,1579	0,0410	-0,0426	-0,0016	-13,37
	C1b–H1b···N1b	0,0015	0,0013	0,0002	-0,0001	0,0001	-0,03
	C1b–H1b···O5a ⁱⁱ	0,0096	0,0359	0,0075	-0,0059	0,0015	-1,82
SalImi	O10a–H10a···O9a	0,0536	0,1882	0,0539	-0,0608	-0,0069	-19,08
	N1b–H1b···O9a	0,0372	0,1448	0,0363	-0,0363	-0,0001	-11,17
	N2b–H2b···O8a ⁱ	0,0363	0,1476	0,0362	-0,0356	0,0007	-11,17
	C1b–H1b···O9a ⁱⁱ	0,0055	0,0212	0,0043	-0,0033	0,0010	-1,04
BenImi	N1b–H1b···O9a	0,0333	0,2121	0,0527	-0,0524	0,0003	-16,44
	N2b–H2b···O8a ⁱ	0,0378	0,2564	0,0638	-0,0635	0,0003	-19,89
	C1b–H1b···O9a ⁱⁱ	0,0096	0,0447	0,0102	-0,0091	0,0010	-2,82
ImiHem·H₂O	N2b–H2b···O9'a	0,0086	0,0343	0,0069	-0,0054	0,0016	-1,69
	N1b–H1b···O8a	0,0272	0,1211	0,0266	-0,0229	0,0037	-7,17
	O1w–H1w···O8a	0,0199	0,0851	0,0184	-0,0154	0,0029	-4,84
	O1'w–H1'w···O9a	0,0371	0,1231	0,0315	-0,0323	-0,0007	-10,13
	O15'a–H15'a···O1'w	0,0304	0,1207	0,0283	-0,0265	0,0018	-8,32
	O12a–H12a···O1w	0,0363	0,1401	0,0345	-0,0340	0,0005	-10,67
	C2'b–H2'b···O8'a	0,0128	0,0459	0,0093	-0,0072	0,0022	-2,24
	C1'b–H1'b···O9'a	0,0101	0,0380	0,0081	-0,0066	0,0014	-2,08
PyrHem·H₂O	N2b–H2b···O9a ⁱ	0,0305	0,1106	0,0262	-0,0250	0,0014	-7,84
	N1b–H1b···O8a	0,0315	0,1202	0,0283	-0,0266	0,0017	-8,35
	O1w–H1w···O8a ⁱⁱⁱ	0,0296	0,1087	0,0258	-0,0243	0,0014	-7,62
	O1w–H1w···O9a ^{iv}	0,0307	0,1106	0,0265	-0,0253	0,0012	-7,94
	O15a–H15a···O1w	0,0340	0,1262	0,0309	-0,0302	0,0007	-9,48
	O12a–H12a···O1w ⁱⁱ	0,0333	0,1241	0,0302	-0,0293	0,0009	-9,19
	C3b–H3b···O14a ⁱ	0,0099	0,0375	0,0077	-0,0061	0,0016	-1,91
	C5b–H5b···O11a	0,0089	0,0346	0,0071	-0,0056	0,0015	-1,76

Tab. 15. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w **OrtImi**, **TerImi**, **SalImi**, **BenImi**, **ImiHem·H₂O** oraz **PyrHem·H₂O** obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).

	D–H···A	ρ_{BCP} (Hartree)	$\Delta\rho_{\text{BCP}}$ (Hartree)	G_{BCP} (Hartree)	V_{BCP} (Hartree)	H_{BCP} (Hartree)	E_{HB} (kcal·mol ⁻¹)
OrtImi	N2b–H2b···O11a ⁱ	0,0348	0,1230	0,0303	-0,0298	0,0004	-9,37
	N1b–H1b···O8a	0,0352	0,1255	0,0309	-0,0304	0,0005	-9,55
	C1b–H1b···O12a ⁱ	0,0089	0,0355	0,0073	-0,0058	0,0015	-1,83
	O9a–H9a···O12a	0,1733	-0,2844	0,0983	-0,2677	-0,1694	-84,01
TerImi	N1b–H1b···O5a	0,0466	0,1452	0,0406	-0,0448	-0,0043	-14,08
	N2b–H2b···O6a ⁱ	0,0437	0,1456	0,0389	-0,0415	-0,0026	-13,05
	C1b–H1b···N1b	0,0015	0,0057	0,0011	-0,0007	0,0004	-0,22
	C1b–H1b···O5a ⁱⁱ	0,0167	0,0604	0,0127	-0,0102	0,0024	-3,21
SalImi	O10a–H10a···O9a	0,0574	0,1667	0,0513	-0,0609	-0,0096	-19,12
	N1b–H1b···O9a	0,0395	0,1316	0,0343	-0,0358	-0,0014	-11,23
	N2b–H2b···O8a ⁱ	0,0377	0,1423	0,0353	-0,0350	0,0003	-10,99
	C1b–H1b···O9a ⁱⁱ	0,0054	0,0213	0,0043	-0,0033	0,0010	-1,05
BenImi	N1b–H1b···O9a	0,0512	0,1520	0,0445	-0,0510	-0,0065	-16,02
	N2b–H2b···O8a ⁱ	0,0415	0,1538	0,0394	-0,0403	-0,0009	-12,65
	C1b–H1b···O9a ⁱⁱ	0,0100	0,0376	0,0077	-0,0059	0,0059	-1,85
ImiHem·H₂O	N2b–H2b···O9'a	0,0086	0,0345	0,0345	-0,0054	0,0016	-1,71
	N1b–H1b···O8a	0,0270	0,1211	0,0265	-0,0228	0,0038	-7,14
	O1w–H1w···O8a	0,0198	0,0854	0,0184	-0,0155	0,0029	-4,85
	O1'w–H1'w···O9a	0,0366	0,1245	0,0316	-0,0320	-0,0004	-10,04
	O15'a–H15'a···O1'w	0,0302	0,1209	0,0284	-0,0265	0,0019	-8,32
	O12a–H12a···O1w	0,0361	0,1407	0,0246	-0,0339	0,0006	-10,66
	C2'b–H2'b···O8'a	0,0128	0,0461	0,0094	-0,0072	0,0022	-2,26
	C1'b–H1'b···O9'a	0,0120	0,0383	0,0082	-0,0067	0,0014	-2,11
PyrHem·H₂O	N2b–H2b···O9a ⁱ	0,0303	0,1099	0,0261	-0,0247	0,0014	-7,76
	N1b–H1b···O8a	0,0314	0,1197	0,0282	-0,0266	0,0017	-8,34
	O1w–H1w···O8a ⁱⁱⁱ	0,0294	0,1094	0,0258	-0,0243	0,0015	-7,62
	O1w–H1w···O9a ^{iv}	0,0304	0,1113	0,0265	-0,0252	0,0013	-7,91
	O15a–H15a···O1w	0,0338	0,1277	0,0311	-0,0302	0,0008	-9,49
	O12a–H12a···O1w ⁱⁱ	0,0331	0,1255	0,0304	-0,0294	0,0010	-9,21
	C3b–H3b···O14a ⁱ	0,0089	0,0348	0,0072	-0,0057	0,0015	-1,78
	C5b–H5b···O11a	0,0099	0,0377	0,0078	-0,0062	0,0016	-1,94

Tab. 16. Ewolucja temperaturowa parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w **TerImi**.

D–H···A	T (K)	r_{D-H} (Å)	$R_{H···A}$ (Å)	$R_{D···A}$ (Å)	$\angle D-H···A$ (°)
N2b–H2b···O6a ⁱ	100	0,88	1,77	2,63	164,0
	130	0,94	1,71	2,63	163,2
	180	0,94	1,71	2,63	162,2
	240	0,93	1,72	2,63	162,5
	300	0,95	1,71	2,63	161,1
C1b–H1b···N1b	100	0,95	3,43	3,98	119,1
	130	0,95	3,44	3,99	119,1
	180	0,93	3,46	4,01	119,7
	240	0,94	3,49	4,03	119,3
	300	0,93	3,51	4,06	119,8
N1b–H1b···O5a	100	0,88	1,77	2,63	167,6
	130	0,95	1,69	2,63	167,4
	180	0,95	1,69	2,63	167,5
	240	0,94	1,70	2,63	167,2
	300	0,94	1,71	2,63	165,2

Tab. 17. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w funkcji temperatury w **TerImi** obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).

D–H···A	T (K)	ρ_{BCP} (Hartree)	$\Delta\rho_{BCP}$ (Hartree)	G_{BCP} (Hartree)	V_{BCP} (Hartree)	H_{BCP} (Hartree)	E_{HB} (kcal·mol ⁻¹)
N2b–H2b···O6a ⁱ	100	0,0379	0,1449	0,0357	-0,0352	0,0005	-11,04
	130	0,0437	0,1456	0,0389	-0,0415	-0,0026	-13,04
	180	0,0443	0,1454	0,0392	-0,0421	-0,0029	-13,23
	240	0,0425	0,1461	0,0384	-0,0403	-0,0019	-12,65
	300	0,0437	0,1446	0,0387	-0,0414	-0,0026	-12,98
C1b–H1b···N1b	100	0,0015	0,0057	0,0010	-0,0007	0,0004	-0,22
	130	0,0014	0,0057	0,0010	-0,0007	0,0004	-0,22
	180	0,0014	0,0054	0,0010	-0,0006	0,0004	-0,20
	240	0,0013	0,0051	0,0009	-0,0006	0,0003	-0,19
	300	0,0012	0,0049	0,0009	-0,0005	0,0003	-0,18
N1b–H1b···O5a	100	0,0387	0,1448	0,0361	-0,0361	0,0001	-11,33
	130	0,0466	0,1452	0,0406	-0,0448	-0,0043	-14,08
	180	0,0467	0,1452	0,0406	-0,0449	-0,0043	-14,08
	240	0,0458	0,1457	0,0401	-0,0439	-0,0038	-13,78
	300	0,0448	0,1448	0,0394	-0,0426	-0,0032	-13,38

Tab. 18. Ewolucja temperaturowa parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w **SalImi**.

D–H...A	<i>T</i> (K)	<i>r</i> _{D–H} (Å)	<i>R</i> _{H...A} (Å)	<i>R</i> _{D...A} (Å)	∠D–H...A (°)
O10a–H...O9a	100	0,97	1,61	2,53	155,6
	130	0,96	1,62	2,53	155,5
	180	0,98	1,59	2,53	156,4
	240	0,99	1,58	2,52	155,8
	300	1,02	1,56	2,53	155,6
N1b–H...O9a	100	0,92	1,77	2,69	174,5
	130	0,93	1,77	2,69	172,5
	180	0,92	1,79	2,71	171,7
	240	0,91	1,81	2,72	169,9
	300	0,94	1,80	2,73	168,6
N2b–H...O8a ⁱ	100	0,95	1,74	2,68	165,8
	130	0,93	1,76	2,68	166,0
	180	0,93	1,77	2,69	167,2
	240	0,93	1,77	2,69	170,2
	300	0,91	1,80	2,70	170,1

Tab. 19. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w funkcji temperatury w **SalImi** obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).

D–H...A	<i>T</i> (K)	ρ_{BCP} (Hartree)	$\Delta\rho_{\text{BCP}}$ (Hartree)	<i>G</i> _{BCP} (Hartree)	<i>V</i> _{BCP} (Hartree)	<i>H</i> _{BCP} (Hartree)	<i>E</i> _{HB} (kcal·mol ⁻¹)
O10a–H...O9a	100	0,0590	0,1654	0,0520	-0,0627	-0,0107	-19,69
	130	0,0573	0,1667	0,0513	-0,0609	-0,0096	-19,11
	180	0,0612	0,1659	0,0535	-0,0655	-0,0121	-20,57
	240	0,0630	0,1647	0,0544	-0,0676	-0,0132	-21,22
	300	0,0663	0,1619	0,0558	-0,0713	-0,0154	-22,37
N1b–H...O9a	100	0,0393	0,1332	0,0345	-0,0357	-0,0012	-11,21
	130	0,0395	0,1316	0,0343	-0,0358	-0,0014	-11,23
	180	0,0370	0,1278	0,0323	-0,0327	-0,0004	-10,28
	240	0,0351	0,1241	0,0307	-0,0305	0,0002	-9,58
	300	0,0363	0,1217	0,0309	-0,0313	-0,0005	-9,85
N2b–H...O8a ⁱ	100	0,0395	0,1435	0,0364	-0,0370	-0,0006	-11,62
	130	0,0377	0,1423	0,0353	-0,0350	0,0003	-10,99
	180	0,0367	0,1400	0,0343	-0,0337	0,0006	-10,57
	240	0,0372	0,1402	0,0536	-0,0328	-0,0208	-10,30
	300	0,0344	0,1362	0,0325	-0,0310	0,0015	-9,73

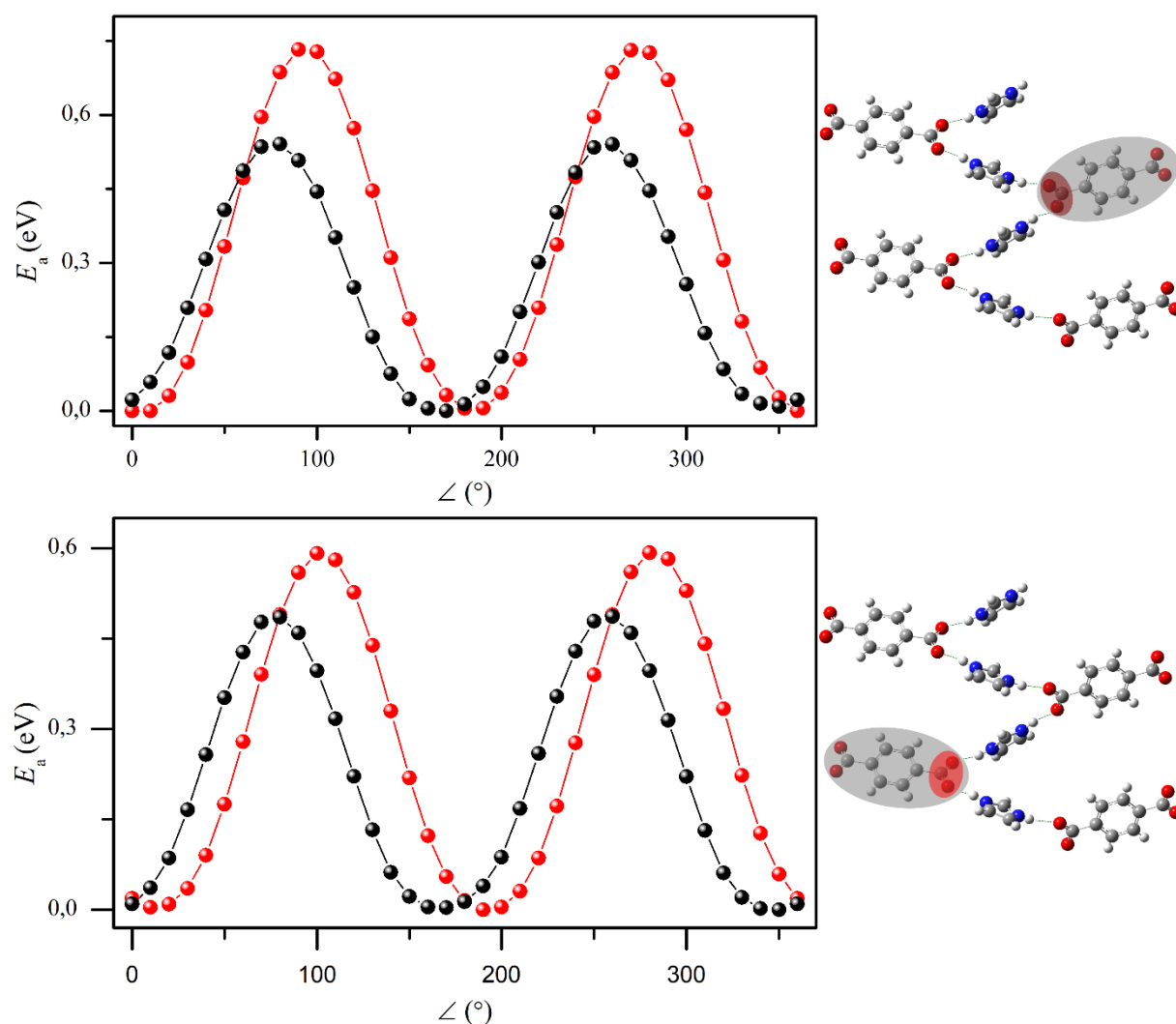
Tab. 20. Ewolucja temperaturowa parametrów geometrycznych wiązań wodorowych w **BenImi**.

D–H···A	T (K)	r_{D-H} (Å)	$R_{H···A}$ (Å)	$R_{D···A}$ (Å)	$\angle D-H···A$ (°)
N1b–H···O9a	100	0,95	1,66	2,60	169,4
	130	0,94	1,67	2,60	168,4
	180	0,88	1,74	2,61	166,5
	240	1,02	1,60	2,61	169,6
	300	0,98	1,65	2,61	168,2
N2b–H···O8a ⁱ	100	0,88	1,77	2,65	175,9
	130	0,92	1,73	2,65	174,6
	180	0,88	1,77	2,65	175,9
	240	0,91	1,75	2,66	175,0
	300	0,84	1,83	2,67	175,5

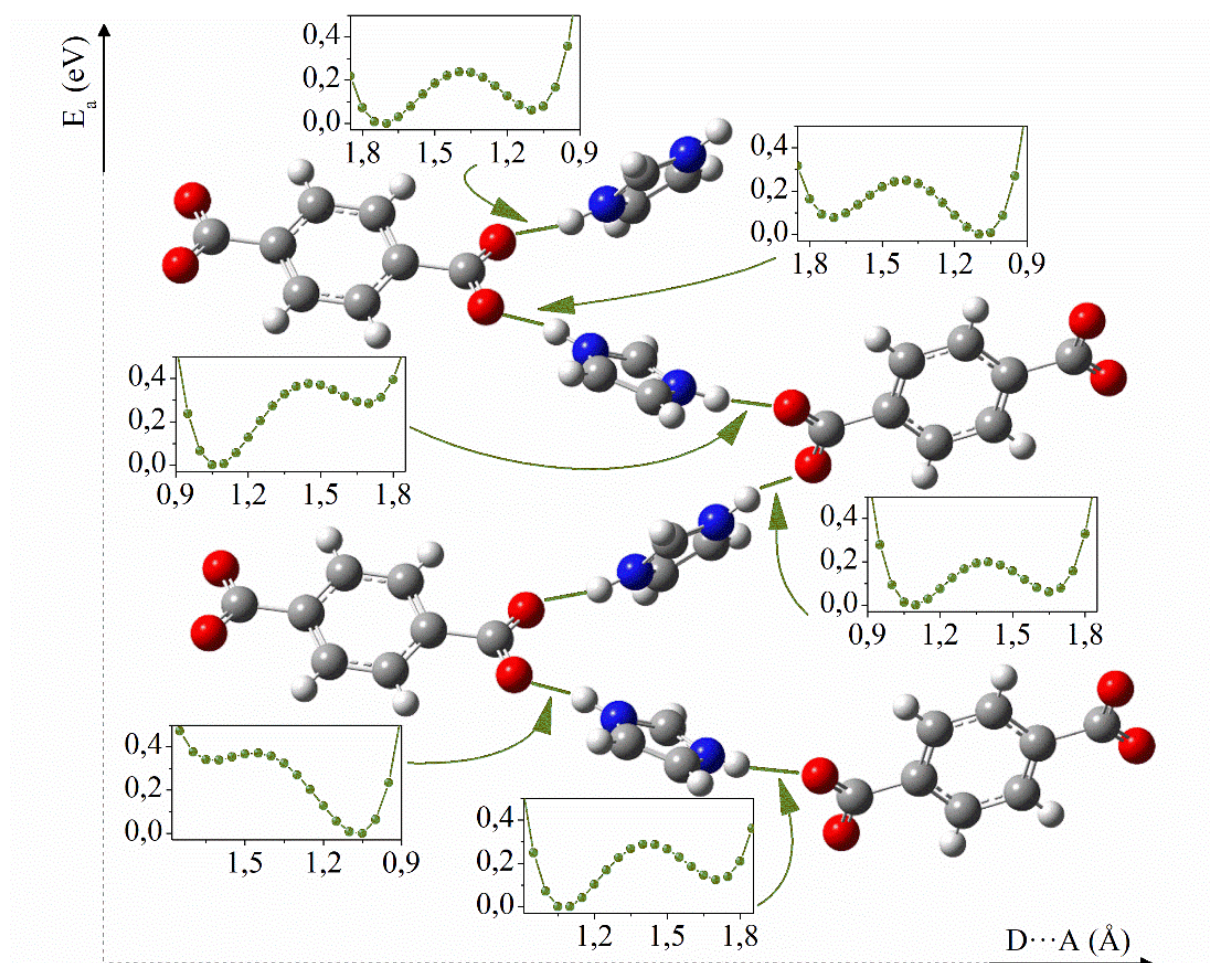
Tab. 21. Parametry energetyczne wiązań wodorowych w funkcji temperatury w **BenImi** obliczone metodą DFT (WB97XD/6-311++G(d,p)).

D–H···A	T (K)	ρ_{BCP} (Hartree)	$\Delta\rho_{BCP}$ (Hartree)	G_{BCP} (Hartree)	V_{BCP} (Hartree)	H_{BCP} (Hartree)	E_{HB} (kcal·mol⁻¹)
N1b–H···O9a	100	0,0527	0,1523	0,0454	-0,0528	-0,0074	-16,58
	130	0,0512	0,1520	0,0445	-0,0510	-0,0065	-16,02
	180	0,0432	0,1535	0,0401	-0,0418	-0,0017	-13,11
	240	0,0609	0,1420	0,0485	-0,0615	-0,0130	-19,31
	300	0,0541	0,1454	0,0449	-0,0535	-0,0086	-16,79
N2b–H···O8a ⁱ	100	0,0377	0,1525	0,0371	-0,0360	0,0010	-11,31
	130	0,0415	0,1538	0,0394	-0,0403	-0,0009	-12,65
	180	0,0372	0,1504	0,0365	-0,0353	0,0011	-11,10
	240	0,0393	0,1516	0,0378	-0,0377	-0,0001	-11,85
	300	0,0325	0,1426	0,0327	-0,0297	0,0029	-9,34

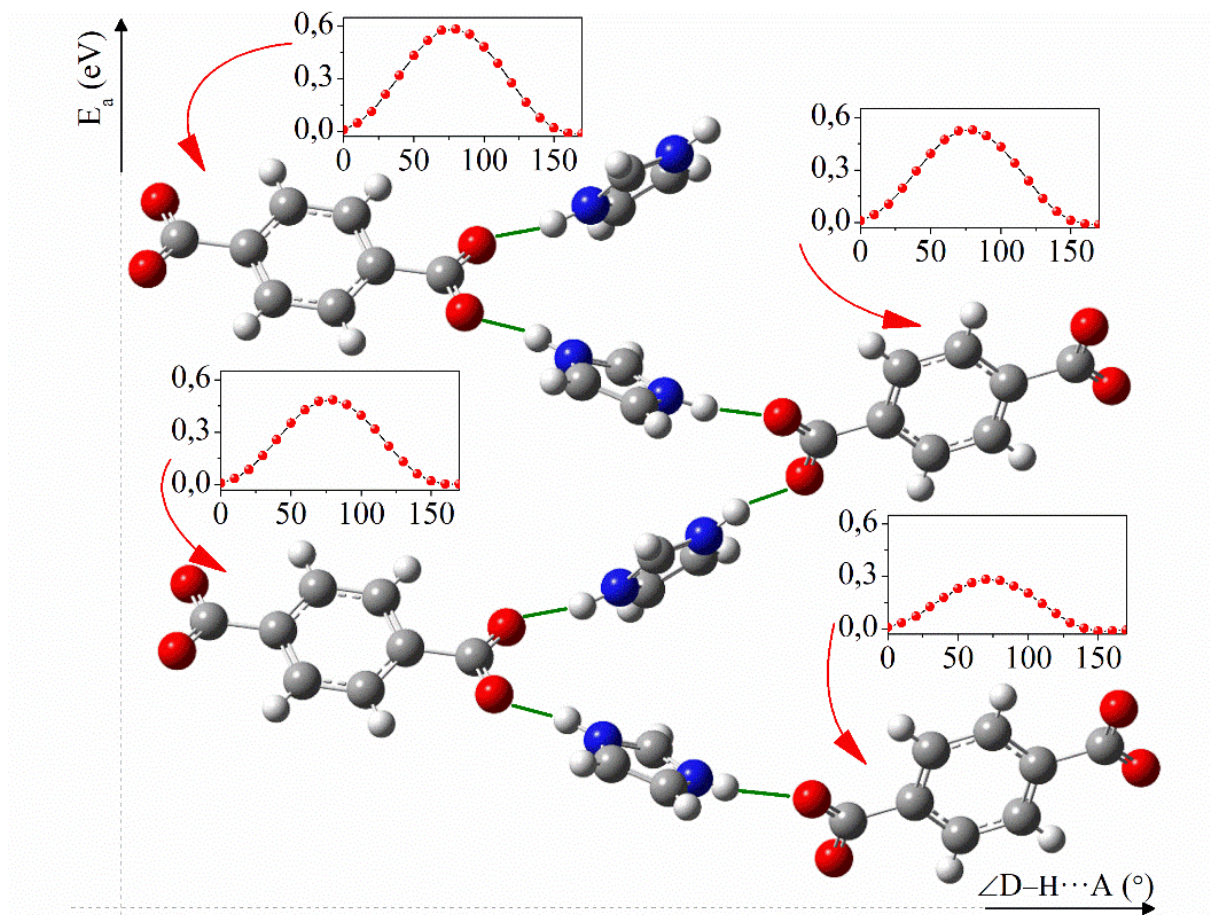
Dodatek 2. Skany energii potencjalnej obliczone dla struktury helikalnej w tereftalanie imidazoliowym



Rys. 145. Skany energii potencjalnej **TerImi** z obliczoną barierą energetyczną, którą musi pokonać grupa COO⁻ (czerwone punkty) oraz Ter²⁻ (czarne punkty), aby wykonać obrót o 180° wokół osi symetrii. Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej. Czerwonym oraz szarym tłem po prawej stronie zaznaczono grupę karboksylanową oraz jon tereftalowy, dla których przeprowadzono obliczenia.



Rys. 146. Skany energii potencjalnej **TerImi** przeskoku protonu z **Imi⁺** na **Ter²⁻** wzdłuż wiązania wodorowego $\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}^-$. Zmieniano położenie protonu wzdłuż wiązania wodorowego od atomu donora (N) do atomu akceptora (O). Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej.



Rys. 147. Skany energii potencjalnej **TerImi** z obliczoną barierą energetyczną, którą musi pokonać **Ter²⁻**, aby wykonać obrót o 180° wokół osi symetrii (czerwone wykresy). Geometria początkowa wynikała ze struktury krystalicznej.

Dodatek 3. Życiorys naukowy autorki

Wykształcenie

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

Międzynarodowe Studium Doktoranckie (10.2017 – obecnie)

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Własności optyczne, termiczne i transportowe przewodników protonowych z dynamiczną, helikoidalną siecią wiązań wodorowych utworzoną przez sole imidazoliowe aromatycznych kwasów karboksylowych”

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej (04.2016 – 07.2017)

Tytuł zawodowy: magister (dyplom z wyróżnieniem)

Tytuł pracy magisterskiej: „Badania oddziaływań międzycząsteczkowych metodami spektroskopowymi w grupie pochodnych 4-tiazolidynonu”

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

Ocena: bardzo dobry z wyróżnieniem

Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej (09.2012 – 02.2016)

Tytuł zawodowy: inżynier (dyplom z wyróżnieniem)

Tytuł pracy dyplomowej: „Projekt stanowiska pomiarowego do badań widm odbiciowych w zakresie światła widzialnego”

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

Ocena: bardzo dobry z wyróżnieniem

Realizowane projekty naukowe

Preludium 18 (2019/35/N/ST5/03324); przyznany przez Narodowe Centrum Nauki. Temat projektu: „Wpływ temperatury i ciśnienia na helikalną sieć wiązań wodorowych nowych elektrolitów stałych”. Realizowany jest on w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (kierownik projektu, 07.2020 – 07.2023).

Diamantowy Grant VI edycja (0158/DIA/2017/46); przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Temat projektu: “Analiza właściwości fizykochemicznych nowych przewodników protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych”. Realizowany był on w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (kierownik projektu, 08.2017 – 08.2020).

Program Operacyjny Kapitał Ludzki (UDA-POKL-04.01.02-00-093/12-00). Temat projektu: “Fizyka Techniczna – Współczesne Laboratorium Nanotechnologia”. Projekt był realizowany na Politechnice Poznańskiej (uczestnik projektu, 09.2012 – 12.2015).

Publikacje naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

Zięba, S., Gzella, A.K., Dubis, A.T., Łapiński, A. (2021). *Combination of Negative, Positive, and Near-Zero Thermal Expansion in Bis(imidazolium) Terephthalate with a Helical Hydrogen-Bonded Network*. Grystal Growth & Design, 21 (7), 3838-3849.

DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00167 (IF= 4,010, PM=100).

Zięba, S., Dubis, A.T., Gzella, A.K., Ławniczak, P., Pogorzelec-Glaser, K., Łapiński, A. (2019). Toward a new type of proton conductors based on imidazole and aromatic acids. PhysicalChemistryChemicalPhysics, 21, 17152-17162.

DOI: 10.1039/C9CP01888C (IF=3,945, PM=100)

Zięba, S., Dubis, A.T., Ławniczak, P., Gzella, A.K., Pogorzelec-Glaser, K., Łapiński, A. (2019). Effect of counter ions on physical properties of imidazole-based proton conductors. Electrochimica Acta, 306, 575-589.

DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.125 (IF=7,336, PM=100).

Zięba, S., Piotrowska, A., Mizera, A., Ławniczak, P., Markiewicz, K.H., Gzella, A.K., Dubis, A.T., Łapiński, A. (2021). Spectroscopic and Structural Study of a New Conducting Pyrazolium Salt. Molecules, 26 (15), 4657.

DOI: 10.3390/molecules26154657 (IF= 4,927, PM=140)

Publikacje naukowe niewchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

Zięba, S., Mizera, A., Pogorzelec-Glaser, K., Łapiński, A. (2017). Proton conducting system (ImH₂)₂SeO₄·2H₂O investigated with vibrational spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A, 180, 224-233. DOI: 10.1016/j.saa.2017.02.049 (IF= 4,831, PM=140).

Pyrih A., Łapiński A., Zięba S., Lesyk R., Jaskólski R., Gzella A. K. (2022). Proton tautomerism and stereoisomerism of 4-amino-1,3-thiazol-2(5H)-one derivatives bearing substituents with opposite electronic effects: synthesis, structure, and spectroscopic studies. CrystEngComm (w recenzji).

Otrzymane stypendia, nagrody i wyróżnienia

Stypendium START 2022 przyznane przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej (07.2022 – 06.2023).

Medal “Wyróżniającego się Absolwenta Politechniki Poznańskiej” przyznany przez Rektora Politechniki Poznańskiej, Poznań (04.10.2017).

Nagroda Dziekana Wydziału Fizyki Technicznej za uzyskanie najlepszych na Wydziale wyników w nauce, Politechnika Poznańska, Poznań (07.07.2017).

Nominacja do nagrody Naukowiec Przyszłości 2021 w kategorii: Nauki ścisłe i techniczne dla innowacyjnej przyszłości, za realizację projektu badawczego pt. „Wpływ temperatury i ciśnienia na helikalną sieć wiązań wodorowych nowych elektrolitów stałych” (28.10.2020).

Stypendium Dyrektora Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (04.2018 – 10.2020).

Nagroda za zajęcie I miejsca za najlepszy referat, XII Copernican International Young Scientists Conference, Toruń (28-29.06.2018).

Stypendium Rektora Politechniki Poznańskiej; przyznawane jest ono 10% najlepszym studentom na Wydziale Fizyki Technicznej (09.2013 – 06.2017).

Nagroda za zajęcie I miejsca w konkursie na najlepszy referat w sesji studenckiej, XV Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków, Poznań (18-21.11.2016).

Stypendium na kierunku zamawianym; przyznawane jest ono 30% najlepszym studentom na Wydziale Fizyki Technicznej (finansowane w ramach programu Unii Europejskiej “Fizyka Techniczna – Współczesne Laboratorium Nanotechnologia”, 09.2013 – 12.2015).

Wystąpienia konferencyjne (prezentacje ustne)¹

1. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Andrzej K. Gzella, Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, The influence of pressure and temperature on the hydrogen bond network of imidazole-based proton conductors, Conference on Science at Extreme Conditions (CSEC-2021), London 26-30.07.2021.
2. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Paweł Ławniczak, Andrzej K. Gzella, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, *Physical properties of imidazole-based proton conductors*, Polish Scientific Networks, Poznań 19-21.09.2019.
3. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Andrzej K. Gzella, Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, *Investigations of proton conducting materials composed of imidazole and aromatic acids*, International Conference OPTO 2019, Toruń 23-27.07.2019.
4. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Paweł Ławniczak, Andrzej K. Gzella, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, *Wpływ podstawienia pierścienia aromatycznego na właściwości fizyczne przewodników protonowych zawierających molekuły imidazolu*, 61 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 26-28.06.2019.
5. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Andrzej K. Gzella, Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, *Analiza sieci wiązań wodorowych w soli ortoftalanu imidazoliowego – materiału przewodzącego protonowo*, III Ogólnopolska Studencka Fizyczno-Optyczna Konferencja, Wrocław 15-16.12.2018.
6. Andrzej Łapiński, **Sylwia Zięba**, Małgorzata Widelicka, Alina T. Dubis, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, *Nowe, bezwodne elektrolity stałe z cyklicznymi cząsteczkami*, Kryształ Molekularne, Łódź 03-07.09.2018.
7. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Paweł Ławniczak, Andrzej K. Gzella, Andrzej Łapiński, *Investigations of a proton conducting material: phthalic acid and imidazole salt*, XII Copernican International Young Scientists Conference, Toruń 28-29.06.2018.

¹ Podkreślone zostało imię i nazwisko osoby prezentującej wyniki.

8. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Andrzej K. Gzella, Marcin Kowiel, Andrzej Łapiński, *Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych metodami spektroskopowymi w grupie pochodnych 2-fenyloamino-4-tiazolidynonu*, Ogólnopolskie Studenckie Mikrosymposium Chemików „Chemia – przyszłość zaczyna się dziś”, Białystok 30.03 – 02.04.2017.
9. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Tomasz Runka, Michał Głowacki, Andrzej Łapiński, *Badania spektroskopowe ortokrzemianów lutetu i gadolinu domieszkowanych jonami metali ziem rzadkich*, XV Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków, Poznań 18-21.11.2016.
10. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, Andrzej K. Gzella, Marcin Kowiel, *Badanie zjawiska tautomerii protonowej oraz stereoisomerii w grupie pochodnych 4-tiazolidynonu metodami chemii kwantowej oraz spektroskopii oscylacyjnej*, VI Ogólnopolska Konferencja Nowoczesne Metody Doświadczalne, Lublin 27-29.11.2015.
11. Martyna Stańczuk, **Sylwia Zięba**, Tomasz Buchwald, *Application of Raman spectroscopy in analysis of changes compositional structure of human enamel*, Open Readings, 57 Scientific Conference for students of Physics and Natural Sciences, Wilno 19-21.03.2014.
12. Martyna Stańczuk, **Sylwia Zięba**, *Zastosowanie mikrospektroskopii Ramana w analizie zmian strukturalnych w szkliwie ludzkiego zęba wywołanych próchnicą*, Fizyczno-Astronomiczna Konferencja, Karpacz 6-8.12.2013.

Wystąpienia konferencyjne (prezentacje plakatowe)

1. Paweł Ławniczak, **Sylwia Zięba**, Agata Piotrowska, Alina T. Dubis, Andrzej K. Gzella, Karolina Markiewicz, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, *Crystal structure and electronic properties of new proton conducting pyrazolium salt*, 62 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 24-25.06.2021.
2. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Andrzej K. Gzella, Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, *The influence of the position of carboxyl groups on the thermal and conductivity properties of proton conductors*, 12TH Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction, Poznań 14-16.04.2019.
3. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej K. Gzella, Andrzej Łapiński, *Wpływ pozycji grup karboksylowych na własności fizyczne przewodników protonowych*, III Ogólnopolska Studencka Fizyczno-Optyczna Konferencja, Wrocław 15-16.12.2018.
4. **Sylwia Zięba**, Alina T. Dubis, Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej K. Gzella, Andrzej Łapiński, *Changes in physical properties of proton conductors by switching the position of carboxyl group*, XII Copernican International Young Scientists Conference, Toruń 28-29.06.2018.
5. Adam Mizera, **Sylwia Zięba**, Andrzej Łapiński, *Badania właściwości optycznych tlenku grafenu metodami chemii kwantowej*, XV Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych Fizyków, Poznań 18-21.11.2016.

6. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński, *Strukturalne i spektroskopowe badania przewodnika protonowego $(ImH_2)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$* , Krysztaly Molekularne, Kazimierz Dolny 12-16.09.2016.
7. Andrzej Łapiński, Adam Mizera, **Sylwia Zięba**, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, *Badania strukturalne oraz spektroskopowe uwodnionego selenianu imidazoliowego*, 58 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 22-24.06.2016.
8. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, *Spectral investigations of proton conducting material $(IMD)_2SeO_4 \cdot 2H_2O$* , XXII Polish-Czech Seminar, Huścisko 16-20.05.2016.
9. Adam Mizera, **Sylwia Zięba**, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Radosław Pankiewicz, Andrzej Łapiński, *Badanie spektroskopowe i termiczne nikotynianu celulozy*, VI Ogólnopolska Konferencja Nowoczesne Metody Doświadczalne, Lublin 27-29.11.2015.
10. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, Andrzej K. Gzella, Marcin Kowiel, *Badanie właściwości fizykochemicznych izomerów pochodnych 4-Tiazolidynonu za pomocą metod spektroskopii oscylacyjnej*, II Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców, Poznań 14.11.2015.
11. Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Kamila Nowicka, Adam Mizera, **Sylwia Zięba**, Andrzej Łapiński, Adam Pietraszko, *Badania strukturalne oraz spektroskopowe nowych przewodników protonowych*, 57 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 24-26.06.2015.
12. **Sylwia Zięba**, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, *Badanie spektroskopowe nowych przewodników protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych*, Sympozjum Młodych Naukowców Wydziału Fizyki, Warszawa 20.05.2015.
13. **Sylwia Zięba**, Martyna Stańczuk, Tomasz Buchwald, *The application Raman Spectroscopy in medicine*, Open Readings, 57 Scientific Conference for students of Physics and Natural Sciences, Wilno 19-21.03.2014.

Doświadczenie dydaktyczne:

Opiekun pomocniczy pracy inżynierskiej pani Agaty Piotrowskiej, studentki Politechniki Poznańskiej. Temat pracy inżynierskiej: "Projekt i wykonanie stanowiska do badań widm osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia w podczerwieni" (praca obroniona z wyróżnieniem, 09.2019-01.2020).

Opiekun pomocniczy laboratorium inżynierskiego pani Agaty Piotrowskiej, studentki Politechniki Poznańskiej. Temat pracy inżynierskiej: "Projekt i wykonanie stanowiska do badań widm osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia w podczerwieni" (09.2019-01.2020).

Wygłoszenie wykładu popularnonaukowego w ramach cyklu wykładów Fizyka Warta Poznania. Temat wykładu: „Podróż do wnętrza Ziemi – wysokie ciśnienia” (15.11.2019).

Opiekun pomocniczy laboratorium specjalistycznego pani Agaty Piotrowskiej, studentki Politechniki Poznańskiej. Temat pracy przejściowej: "Badanie własności optycznych nowych przewodników protonowych - soli na bazie kwasu hemimelitowego" (03-09.2019).

Zorganizowanie stanowiska „Światelka w ciemnościach” dla uczestników Nocy Naukowców 2019 na terenie Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Poznań (27.09.2019).

Zorganizowanie zajęć laboratoryjnych „Zjawisko absorpcji światła w życiu codziennym” dla uczniów liceum na terenie Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (13.04.2018).

Staż naukowe i praktyki studenckie:

Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku. Zakres prowadzonych działań: zapoznanie się z metodami spektroskopii NMR oraz IR wykorzystywanymi do określenia struktury związków chemicznych; zapoznanie się z metodami wykorzystywanymi do badań własności termicznych (17-23.11.2019).

Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku. Zakres prowadzonych działań: przeprowadzenie analizy oddziaływań molekularnych z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis na sferze całkującej. Przeprowadzenie badań morfologii powierzchni badanych kryształów techniką mikroskopii SEM (03-14.02.2019).

Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku. Zakres prowadzonych działań: przeprowadzenie procesu rekrytalizacji otrzymanych soli imidazoliowych. Określenie składu otrzymanych produktów reakcji syntezy (23-27.04.2018).

Staż naukowy na Uniwersytecie w Białymstoku. Zakres prowadzonych działań: zapoznanie się z wyposażeniem oraz pracą w laboratorium chemicznym, synteza soli na bazie imidazolu oraz aromatycznych kwasów karboksylowych (09-11.01.2017).

Praktyka specjalistyczna w Instytucie Fizyki Molekularnej w Poznaniu. Zakres prowadzonych działań: zapoznanie się z metodami obliczeniowymi chemii kwantowej (metody półempiryczne, HF oraz DFT), zapoznanie się z pracą w Centrum Superkomputerowym Cyfronet w Krakowie oraz ze specjalistycznym oprogramowaniem (Gaussian 09, GaussView 4.1) (08.2016).

Staż dla najlepszych studentów w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki: "Fizyka Techniczna – Nowoczesne Laboratorium Nanotechnologa". Odbyto go w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. Zakres prowadzonych działań: pomiary własności optycznych (metodami spektroskopii w podczerwieni oraz Ramana) nikotynianu celulozy oraz uwodnionego selenianu imidazoliowego (materiału przewodzącego protonowo), pomiary własności optycznych w funkcji temperatury, analiza sieci wiązań wodorowych oraz krótkich kontaktów (01.07 – 30.09.2015).

Praktyka studencka w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. Zakres prowadzonych działań: pomiary własności optycznych (metodami spektroskopii w podczerwieni oraz Ramana) materiałów przewodzących protonowo: azelainianu benzimidazoliowego, sebacynianu benzimidazoliowego, glutarynianu benzimidazoliowego oraz pimelainianu benzimidazoliowego (18.08– 05.09.2014).

Praktyka studencka w Dziale Konserwacji Muzealiów, w Muzeum Archeologicznym w Biskupinie. Zakres prowadzonych działań: Zapoznanie się ze sprzętem laboratoryjnym oraz zasadą jego użytkowania, monitoringiem warunków zalegania drewna archeologicznego na terenie półwyspu biskupińskiego oraz badaniem stopnia degradacji drewna dębowego i sosnowego przed i po procesach konserwacji (07-31.07.2014).

Uczestnictwo w letniej szkole w 7th German-Polish Summer School 2013 on Microsystems Technology, Niemcy, Brandenburg (24.08 – 07.09.2013).

Informacje dodatkowe:

Członek Komitetu organizacyjnego Noccy Naukowców 2022, organizowanego w ramach projektu „NIGHT4FUTURE” (numer projektu: 101061250, 05.2022 – 04.2024).

Udział w NETZSCH-Gerätebau Webinar: **High pressure DSC in practice** (15.06.2021).

Udział w warsztatach: **14TH Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction**, Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań (19-20.04.2021).

Wolontariat podczas Noccy Naukowców 2018 organizowanej w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (28.10.2018).

Przewodnicząca Samorządu Doktorantów w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. Członek Rady Naukowej IFM PAN w Poznaniu (01.2019-12.2020).

Udział w szkoleniu: **Analiza termiczna – innowacyjna metoda FlashDSC oraz praktyczne porównanie technik badawczych na przykładzie oznaczeń glass transition**, Mettler Toledo, Poznań (25.09.2018).

Udział w warsztatach: **10TH Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction**, Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań (08-09.09.2017).

Sylwia Zięba, “Badania spektroskopowe ortokrzemianów lutetu i gadolinu”, **Seminarium ogłoszone na zaproszenie na Uniwersytecie w Białymstoku**, Białystok (01.2017).