

Załącznik nr 2

A U T O R E F E R A T

Adam Rachocki

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
Środowiskowe Laboratorium Badań Radiospektroskopowych

Poznań 2015

Mojej kochanej żonie Joannie, córeczce Uli oraz synkom Czarłowi i Bartłowi

1. Imię i nazwisko: Adam Rachocki

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (nazwa, miejsce i rok uzyskania)

Dyplom doktora nauk fizycznych:

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (2006 r.)

Praca doktorska pt. „*Molekularne mechanizmy jądrowej relaksacji magnetycznej i relaksacji dielektrycznej w celulozie i jej pochodnych*” wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc

Recenzenci: prof. dr hab. Bożena Hilczer, prof. dr hab. Jan Wąsicki

Dyplom magistra fizyki:

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Fizyki (2000 r.)

Tytuł: „*Badanie dynamiki molekularnej wybranych cytostatyków metodą NMR*”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

od 2006 roku Adiunkt

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

2000-2005 Doktorant

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

4A. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Wpływ powierzchni granicznych oraz molekuł wody na dynamikę molekularną i transport ładunku w przewodnikach jonowych z molekułami heterocyklicznymi

4B. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (w porządku chronologicznym); (*) – „*autor korespondencyjny*”:

- H1. *¹H NMR relaxation studies of proton-conducting imidazolium salts of dicarboxylic acids*
A. Rachocki*, K. Pogorzelec-Glaser, J. Tritt-Goc
APPLIED MAGNETIC RESONANCE 34 (2008) 163-173
- H2. *The structural dynamics in the proton-conducting imidazolium oxalate*
A. Rachocki*, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, J. Tritt-Goc
JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER 20 (2008) 505101
- H3. *Morphology, molecular dynamics and electric conductivity of carbohydrate polymer films based on alginic acid and benzimidazole*
A. Rachocki*, K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, J. Tritt-Goc
CARBOHYDRATE RESEARCH 346 (2011) 2718-2726
- H4. *Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid*
K. Pogorzelec-Glaser, **A. Rachocki***, P. Ławniczak, A. Łapiński, J. Tritt-Goc
SOLID STATE IONICS 227 (2012) 96-101
- H5. *Structure, hydrogen bond network and proton conductivity of new benzimidazole compounds with dicarboxylic acids*
K. Pogorzelec-Glaser, **A. Rachocki***, P. Ławniczak, A. Pietraszko, Cz. Pawlaczyk, B. Hilczer, M. Pugaczowa-Michalska
CRYSTENGCOMM 15 (2013) 1950-1959
- H6. *Proton Conducting Compound of Benzimidazole with Sebacic Acid: Structure, Molecular Dynamics, and Proton Conductivity*
A. Rachocki*, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, M. Pugaczowa-Michalska, A. Łapiński, B. Hilczer, M. Matczak, A. Pietraszko
CRYSTAL GROWTH & DESIGN 14 (2014) 1211-1220
- H7. *Determining diffusion coefficients of ionic liquids by means of field cycling nuclear magnetic resonance relaxometry*
D. Kruk, R. Meier, **A. Rachocki**, A. Korpała, R. K. Singh, E. A. Rossler*
JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 140 (2014) 244509
- H8. *Proton-conducting microcrystalline cellulose doped with imidazole. Thermal and electrical properties*
I. Smolarkiewicz, **A. Rachocki***, K. Pogorzelec-Glaser, R. Pankiewicz, P. Ławniczak, A. Łapiński, M. Jarek, J. Tritt-Goc
ELECTROCHIMICA ACTA 155 (2015) 38-44
- H9. *Translational dynamics of ionic liquid imidazolium cations at solid/liquid interface in gel polymer electrolyte*
A. Rachocki*, E. Andrzejewska, A. Dembna, J. Tritt-Goc
EUROPEAN POLYMER JOURNAL 71 (2015) 210-220

5. Omówienie celu naukowego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

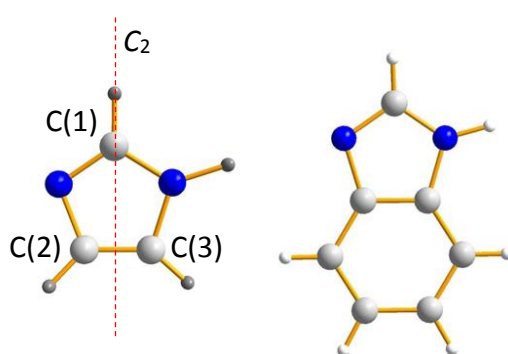
SPIS TREŚCI	str.
5.1. Wprowadzenie	4
5.2. Problem badawczy	6
5.3. Cel naukowy	8
5.4. Badane materiały	8
5.5. Metody badawcze	10
5.6. Wyniki badań	11
A. Efekty powierzchniowe w materiałach z grupy I	11
B. Rola wody w układach z grupy I-III	19
C. Dyfuzja powierzchniowa w układach z grupy IV	26
5.7. Podsumowanie	30
Literatura	32

5.1. Wprowadzenie

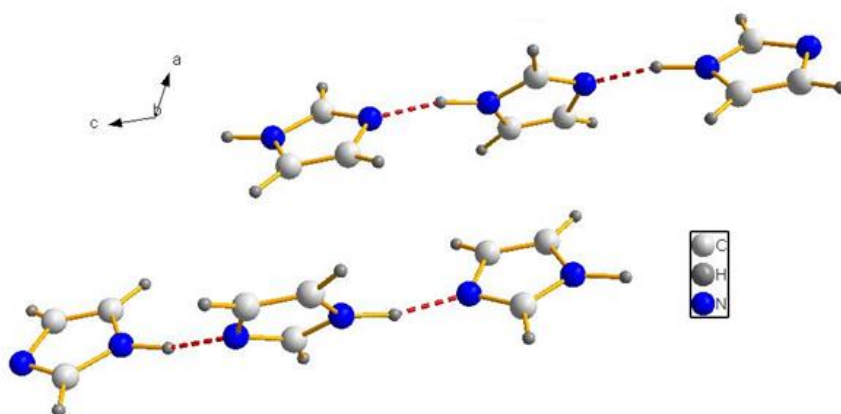
Głównym celem badań, których wyniki przedstawiono w cyklu prac wchodzących w skład dorobku habilitacyjnego, było określenie **wplywu powierzchni granicznych** na transport jonów w przewodnikach jonowych, w których główną rolę odgrywa **lokalna dynamika heterocyklicznych molekuł zawierających atomy azotu**. Równie istotnym zagadnieniem było określenie **roli**, jaką w procesie dyfuzji jonów może pełnić **woda występująca w układzie** w formie słabo lub silnie związanych molekuł (woda zaadsorbowana, zainkludowana, krystalizacyjna).

Spośród różnych molekuł heterocyklicznych do realizacji podjętych badań wybrano cząsteczki *imidazolu* (Im) oraz *benzimidazolu* (BIm), które posłużyły do otrzymania nowych układów o zaplanowanej budowie i własnościach fizyko-chemicznych. Pierścień główny molekuly Im tworzą dwa atomy azotu i trzy atomy węgla, natomiast cząsteczka BIm jest dodatkowo rozbudowana o aromatyczny pierścień benzenowy (rys. 1), co zmniejsza jej powinowactwo do protonu i wpływa na dynamikę molekularną.

Molekuły heterocykliczne wykazują szereg interesujących własności. Do jednych z ważniejszych zaliczyć można ich amfoteryczny charakter, który pozwala na uczestnictwo w wiązaniach wodorowych zarówno w roli **donora**, jak i **akceptora** protonu [1]. Łatwość tworzenia wiązań wodorowych prowadzi do powstania sieci wiązań wodorowych, których długości i kierunki, podobnie jak najbliższe otoczenie protonu, determinuje jego transport. Jako klasyczny przykład może posłużyć czysty, polikrystaliczny imidazol, którego budowę strukturalną przedstawiono na rys. 2. Sąsiednie molekuły są obrócone względem siebie o kąt 62° i połączone za pośrednictwem wiązań wodorowych typu N-H...N o długości 2.81 Å tworząc wzdłuż osi *c* długie łańcuchy [2]. Przewodnictwo protonowe polikrystalicznego imidazolu, które determinowane jest przez lokalną reorientację pierścieni imidazoliowych, osiąga w stanie stałym w temperaturze 363 K wartość rzędu 0.1 S/m [3].



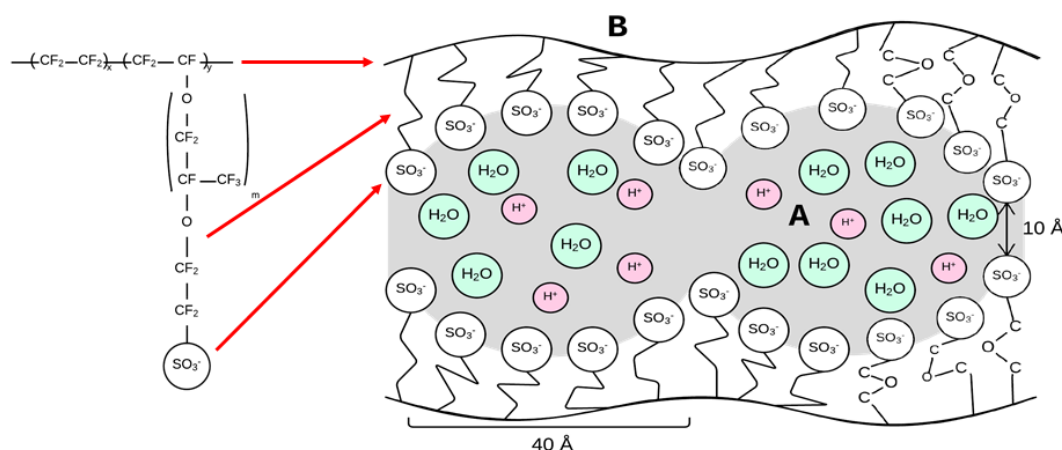
Rys. 1. Heterocykliczne molekuły z atomami azotu; po lewej: imidazol ($T_m = 90^\circ\text{C}$); po prawej: benzimidazol ($T_m = 170^\circ\text{C}$); C_2 – oś reorientacji



Rys. 2. Prezentacja liniowych łańcuchów molekuł heterocyklicznych wzdłuż osi *c* w kryształach imidazolu [2]

Molekuły heterocykliczne wykazują pod pewnymi względami zbliżone właściwości do molekuł wody. Jedne i drugie bardzo chętnie tworzą wiązania wodorowe, wykazują zdolność do tworzenia asocjatów i bardzo łatwo ulegają autodysocjacji. Związki chemiczne, w których zamiast cząsteczek wody wbudowane są molekuły heterocykliczne wyróżniają się jednak wyższą temperaturą topnienia. Na własności te zwrócił uwagę Kreuer (1998 rok), który zaproponował zastąpienie w materiałach protonowo przewodzących cząsteczek wody molekułami

heterocyklicznymi [4]. Nowatorska koncepcja zaowocowała rozwojem inżynierii materiałowej w zakresie poszukiwania **nowych układów protonowo przewodzących otrzymywanych na bazie molekuł heterocyklicznych, które można wykorzystywać w zakresie temperatur powyżej temperatury wrzenia wody**. Dotychczas temperatura 100 °C (a w praktyce znacznie niższa) ograniczała zakres stosowania *uwodnionych przewodników protonowych* takich jak Nafion® – syntetyczny kopolimer tetrafluoroetenu i perfluorowanego eteru oligowinylowego zakończony silnie kwasową resztą sulfonową (rys. 3) [5]. Przewodnictwo protonowe realizowane jest w tym układzie dzięki obecności molekuł wody, które jako „wehikuły” (jony hydroniowe H₃O⁺) umożliwiają transport protonów w kanałach porowatej, dwufazowej struktury kopolimeru. Do wad Nafionu należy zaliczyć silną zależność jego przewodnictwa protonowego od stopnia nawilżenia polimeru. W praktyce, utrzymanie odpowiedniego stopnia wilgotności układu w warunkach intensywnego parowania wody (np. w przedziale temperatur 60-70 °C) znacząco ogranicza zakres jego wykorzystania. Podjęte próby funkcjonalizowania Nafionu molekułami heterocyklicznymi, czy cieczami jonowymi (np. z kationem imidazoliowym), wskazały na korzystną zmianę jego własności elektrycznych i poprawę stabilności termicznej [6-10].

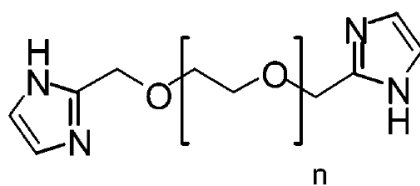


Rys. 3. Chemiczna struktura Nafionu (po lewej) oraz jego schematyczna budowa w skali „nano” (po prawej) z dwoma rozróżnialnymi fazami: **A** – hydrofilowe, kwasowe grupy sulfonowe SO_3^- , **B** – hydrofobowy „teflono-podobny” szkielet polimerowy [5]

5.2. Problem badawczy

Konsekwencją zaproponowanej przez Kreuera idei wykorzystania w przewodnikach protonowych molekuł heterocyklicznych było powstanie nowej klasy związków chemicznych, których przykładem są przewodzące protonowo oligomery czy polimery o ogólnym wzorze $Im-[mer]_n-Im$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), gdzie na końcach łańcuchów (zbudowanych np. z jednostek merowych tlenku etylenu) dołączone były cząsteczki imidazolu (rys. 4) [11]. Usiecienianie powstałej struktury licznymi wiązaniami wodorowymi pomiędzy molekułami imidazolu należącymi do sąsiednich łańcuchów pozwoliło na jej usztywnienie. Obecność wiązań wodorowych (o ściśle określonych długościach i kierunkach) oraz określona dynamika molekuł

heterocyklicznych (tzw. *dyfuzja strukturalna*) umożliwiały jednak efektywny transport protonów (σ na poziomie 10^{-3} S/m w 393 K) wzdłuż charakterystycznych ścieżek przewodnictwa.



Rys. 4. Wzór strukturalny związków typu Im-*n*EO, gdzie $n = 1, 2, 3, 5$ [11]

Istotne badania prowadzące do wyjaśnienia dynamiki molekularnej w przewodnikach protonowych z molekułami imidazolu przeprowadzono przy użyciu magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [12-15]. Na podstawie otrzymanych wyników potwierdzono, że w układach tych kluczową rolę w przewodnictwie protonowym odgrywa dynamika pierścieni heterocyklicznych polegająca na ich reorientacji wokół osi C_2 (por. z rys. 1). Reorientacja ta została dobrze udokumentowana w różnych kryształach molekularnych oraz w polimerowych przewodnikach protonowych głównie dzięki analizie widm ^{13}C NMR, a także potwierdzona wynikami uzyskanymi z obliczeń *ab initio* [17, 18]. Energia aktywacji tego procesu mieści się w przedziale 30-70 kJ/mol [11, 13, 19-21].

Badania NMR dowiodły ponadto, że zarówno w czystym, polikrystalicznym imidazolu, jak i w układach typu *Im*-[*mer*]_{*n*}-*Im* można wyróżnić dwie „fazy”: **uporządkowaną** (tzw. „nieruchliwą”, „sztywną”) oraz **nieuporządkowaną** (tzw. „ruchliwą”) [13, 16]. O ile strukturę fazy uporządkowanej można określić na podstawie badań krystalograficznych, to faza nieuporządkowana wnosi w tych eksperymentach wkład jedynie do tła pomiarowego. Również w badaniach metodą spektroskopii impedancyjnej mierzona jest efektywna odpowiedź całej próbki na przyłożone pole elektryczne. Metoda NMR pozwoliła natomiast rozróżnić dynamikę molekuł heterocyklicznych wbudowanych w uporządkowane obszary polimerowego materiału protonowo przewodzącego od dynamiki molekuł imidazolu z obszarów nieuporządkowanych. Eksperymenty przeprowadzone na izotopie węgla ^{13}C metodą dwuwymiarowej (2D) spektroskopii wymiennej NMR dowiodły, że pomiędzy obydwoma fazami nie ma wymiany lub jest ona bardzo słaba. Badania te są zgodne z wynikami pomiarów czasów relaksacji spin-sieć (T_1) protonów, które wykazały istnienie dwóch składowych w procesie relaksacji dających się opisać dwoma czasami T_1 różniącymi się od siebie nawet o dwa lub trzy rzędy wielkości. Obserwowane dwie składowe powiązano odpowiednio z protonami fazy „ruchliwej” i „sztywnej”. Postulowano, że **głównie ruchliwe molekuly fazy nieuporządkowanej są odpowiedzialne za przewodnictwo protonowe w tych materiałach**. Oszacowano, iż uczestnictwo fazy „ruchliwej” stanowi zaledwie od kilku do kilkunastu procent w stosunku do wszystkich cząsteczek imidazolu w układzie. Ponadto, otwarte pozostało pytanie

dotyczące **rzeczywistego źródła pochodzenia fazy „ruchliwej” (nieuporządkowanej)** w klasie przewodników protonowych stanowiących przedmiot badań.

5.3. Cel naukowy

Rozważania na temat wyjaśnienia pochodzenia źródła fazy nieuporządkowanej w przewodnikach protonowych z molekułami heterocyklicznymi ograniczały się głównie do stwierdzenia, że występowanie ruchliwych molekuł imidazolu może wiązać się z objętościami kryształu, w których mogą występować liczne defekty sieci krystalicznej. Postulowano również, że źródłem tej fazy może być powierzchnia samego kryształu. W literaturze przedmiotu nie podjęto jednak systematycznych badań, które pozwoliłyby na dokładne wyjaśnienie tego problemu. Stąd nadrzędnym celem badań, których wyniki przedstawiono w cyklu publikacji stanowiących podstawę habilitacji, była próba wyjaśnienia **natury fazy nieuporządkowanej**, w której molekuły heterocykliczne wykazują znacznie większą ruchliwość niż w fazie uporządkowanej. **Przyjęto roboczą hipotezę, że źródłem fazy nieuporządkowanej** w badanej grupie materiałów **mogą być obszary graniczne polikrystalicznych ziaren**. Cel naukowy prowadzonych badań wiązał się więc z próbą zweryfikowania tej hipotezy, jak również z odpowiedzią na pytanie dotyczące **rzeczywistego udziału przewodnictwa elektrycznego związanego z powierzchnią ziaren** w odniesieniu do przewodnictwa całego układu. W przypadku matryc polimerowych wypełnionych cieczami jonowymi efekt powierzchniowy był analizowany w odniesieniu do **dyfuzji jonów wzdłuż nieregularnej powierzchni matrycy na granicy faz polimer-ciecz jonowa**. Z uwagi na podobieństwo pomiędzy molekułami heterocyklicznymi a cząsteczkami wody, podjęto również próbę określenia **roli, jaką odgrywa woda** (np. zaadsorbowana na powierzchni ziaren, bądź wbudowana w sieć krystaliczną) w krystalicznych oraz polimerowych materiałach z molekułami heterocyklicznymi.

5.4. Badane materiały

Otrzymane i scharakteryzowane w ramach podjętych badań układy z molekułami heterocyklicznymi sklasyfikowano w cztery grupy, które wymieniono w tabeli 1.

Tabela 1. Klasyfikacja zbadanych materiałów jonowo przewodzących

- l) Krystaliczne układy protonowo przewodzące z **molekułami heterocyklicznymi połączonymi ze słabymi, organicznymi kwasami dikarboksyłowymi** o różnej liczbie n atomów węgla w łańcuchu alifatycznym. W ramach tej klasy związków zsyntezowano następujące sole:
 - z **molekułą imidazolu** [H1, H2]: *szczawian imidazoliowy* ($n = 2$) w formie bezwodnej (*Im-OXA*) oraz z wodą zaadsorbowaną na powierzchni ziaren

i/lub zainkludowaną w objętości kryształu (*Im-OXA^{ad}*), *suberynian diimidazoliowy*, *di-Im-SUB*, ($n = 8$) oraz *monohydraty szczawianu imidazoliowego*, *Im-OXA-H₂O*, i *adypinianu imidazoliowego*, *Im-ADI-H₂O*, ($n = 6$) z wodą chemicznie wbudowaną w strukturę krystaliczną związków,

- z molekułą benzimidazolu [H5, H6]: *glutarynian benzimidazoliowy*, *BIm-GLU*, ($n = 5$), *pimelinian benzimidazoliowy*, *BIm-PIM*, ($n = 7$) oraz *sebacynian benzimidazoliowy*, *BIm-SEB*, ($n = 10$).

II) Krystaliczne układy powstałe w wyniku połączenia **molekuł imidazolu z bardzo silnym, nieorganicznym kwasem**: *dihydrat selenianu(VI) imidazoliowego* (*Im-Se-2H₂O*) [H4].

III) **Polimery pochodzenia naturalnego** (*kwas alginowy* [H3] oraz *mikrokrystaliczna celuloza* [H8]) **sfunkcjonalizowane molekułami heterocyklicznymi** (odpowiednio *benzimidazolem* i *imidazolem*).

IV) **Matryce polimerowe wypełnione cieczami jonowymi z kationem imidazoliowym**: *poliakrylowa matryca wypełniona tetrafluoroboranem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym* ($[BMIm]^+ [BF_4]^-$) [H9]; w ramach tego zagadnienia zbadano również czyste ciecze jonowe: *[BMIm][BF₄]*, *heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy* ($[BMIm][PF_6]$) oraz *tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy* ($[EMIm][SCN]$) [H8].

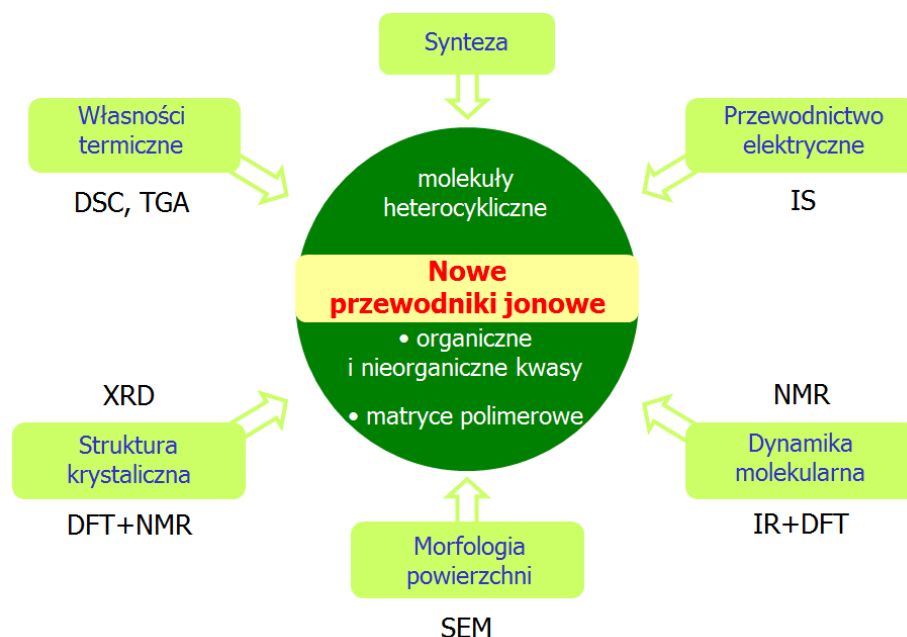
Wymienione w tabeli 1 nowo zsyntezowane układy jonowo przewodzące należy zaliczyć do materiałów, które szczególnie w ostatnich dwóch dziesięcioleciach są intensywnie poszukiwane i analizowane z uwagi na możliwość ich potencjalnego zastosowania w różnych **urządzeniach elektrochemicznych**, do których można zaliczyć: *ogniwa paliwowe* (nisko- i wysokotemperaturowe), *akumulatory z elektrolitem stałym* (np. w formie żelu polimerowego), *mikrobaterie* (umieszczane w niewielkich układach scalonych, czy pamięciach), *kondensatory elektrochemiczne* (a wśród nich *superkondensatory* i *ultrakondensatory*), *czujniki elektrochemiczne* (wykorzystywane do pomiaru stężenia gazów), *urządzenia elektrochromowe*, *separatory tlenu z powietrza*, czy *pompy tlenowe*.

Spośród wymienionych w tabeli 1 materiałów istotną podgrupę stanowią przewodniki protonowe, które potencjalnie mogą być wykorzystane jako **elektrolity stałe w wodorowych ogniwach paliwowych** (I, II oraz III grupa). Ogniwa takie już dziś stanowią alternatywę dla skoncentrowanych (małe elektrownie) jak i rozproszonych (pojazdy mechaniczne, przenośny sprzęt elektroniczny) konwencjonalnych źródeł energii. Atrakcyjność tych urządzeń wynika głównie z braku emisji zanieczyszczeń w czasie ich pracy (jedynym produktem spalania jest woda) oraz wysokiej ich sprawności. Układy sklasyfikowane w grupie IV należą z kolei do przewodników jonowych, które w formie żelowego elektrolitu polimerowego mogą być

wykorzystane np. do projektowania nowoczesnych **baterii i akumulatorów**, których potrzeba modernizacji w czasach zdominowanych przez ogromną liczbę przenośnej elektroniki codziennego użytku (mobilne aparaty telefoniczne, przenośne komputery, aparaty fotograficzne) stanowi ciągle wyzwanie.

5.5. Metody badawcze

Zastosowana strategia badawcza, zilustrowana schematycznie na rys. 5, obejmowała wykorzystanie różnych metod doświadczalnych oraz teoretycznych ukierunkowanych na realizację głównych celów opisywanego osiągnięcia naukowego.



Rys. 5. Graficzna prezentacja metod badawczych wykorzystanych do realizacji celów opisywanego osiągnięcia naukowego

Dzięki syntezie otrzymano do badań w większości przypadków nowe materiały charakteryzujące się dużym przewodnictwem jonowym. Oznaczenie struktury otrzymanych związków krystalicznych dokonano na podstawie pomiarów rentgenowskich (XRD) na monokryształach. Różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz analizę termogravimeryczną (TGA) wykorzystano do określania stabilności termicznej badanych układów oraz do wyznaczenia ich temperatur topnienia, krystalizacji, czy przemiany szklistej, a także w zakresie weryfikacji obecności wody (zarówno tej zaadsorbowanej na powierzchni ziaren, jak i wbudowanej w strukturę). Badania lokalnego uporządkowania strukturalnego i dynamiki molekularnej prowadzono różnymi technikami magnetycznego rezonansu jądrowego wykorzystując spektroskopię, relaksometrię oraz dyfuzjometrię NMR. Komplementarny charakter wykorzystanych technik pozwolił uzyskać różnorodność informacji (m.in. ^1H i ^{13}C widma NMR, zależności częstotliwościowe czasów relaksacji spin-sieć protonów, zależności

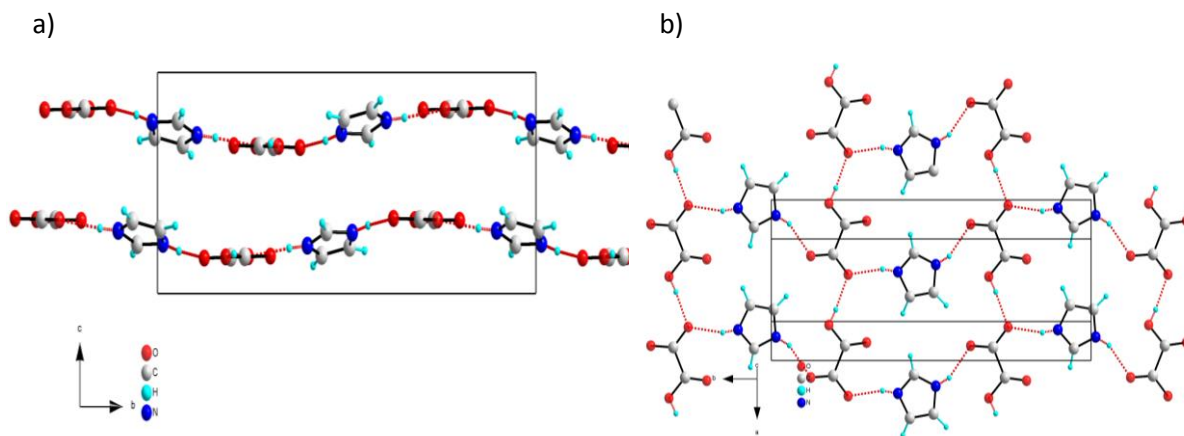
temperaturowe współczynników dyfuzji) w zakresie analizowanych efektów powierzchniowych. Strukturalne badania NMR zostały wsparte teoretycznymi obliczeniami przeprowadzonymi w zakresie wyznaczenia wartości parametrów głównych elementa tensora ekranowania chemicznego metodą *gauge-including projector-augmented wave* (GIPAW) [22], co pozwoliło na uzyskanie teoretycznych widm NMR dla wybranych struktur periodycznych i porównanie ich z wynikami doświadczalnymi. Lokalną dynamikę molekularną analizowano również metodą spektroskopii w podczerwieni (IR), na potrzeby której przeprowadzono obliczenia kwantowo-mechaniczne w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) przy użyciu pakietu *Gaussian* [23]. Ważny obszar badawczy wiązał się z wykonaniem pomiarów przewodnictwa elektrycznego dla otrzymanych materiałów metodą spektroskopii impedancyjnej (IS). Uzyskane rezultaty, w połączeniu z wynikami otrzymanymi z eksperymentów NMR, pozwoliły na określenie mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w badanych układach. Mikrostrukturę oraz topografię powierzchni mikrokryształitów w wybranych materiałach zobrazowano wykorzystując elektronową mikroskopię skaningową (SEM).

5.6. Wyniki badań

A. Efekty powierzchniowe w materiałach z grupy I

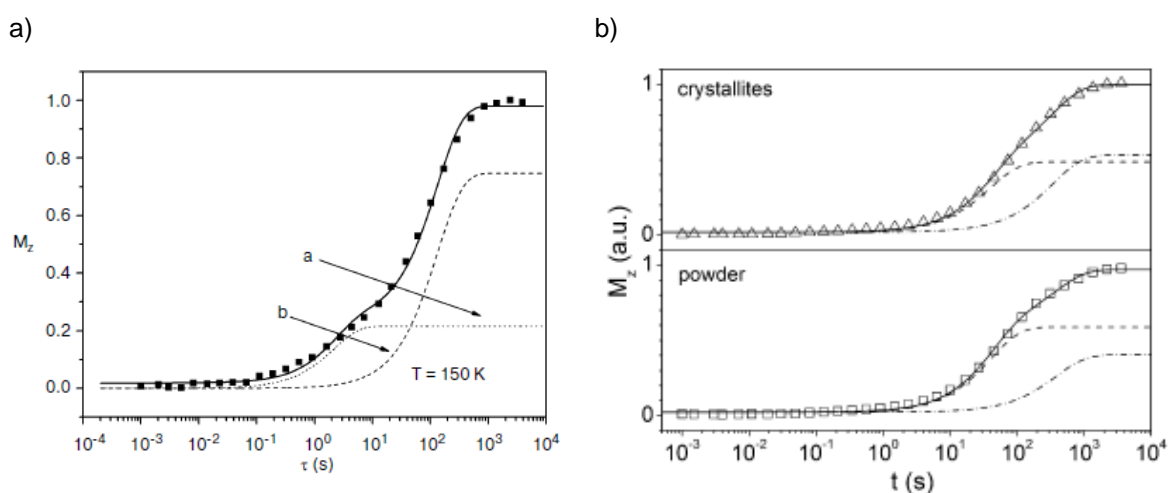
We wszystkich krystalicznych przewodnikach protonowych należących do grupy I (tabela 1), otrzymanych w wyniku połączenia kwasów dikarboksylowych z molekułami heterocyklicznymi (imidazolem, czy benzimidazolem), **zidentyfikowano zarówno fazę uporządkowaną, jak i nieuporządkowaną.**

Strukturę krystalograficzną fazy uporządkowanej określono na podstawie badań rentgenograficznych. Stwierdzono, że cechą charakterystyczną przewodników protonowych z grupy I jest ich **warstwowa budowa** [H1,H2,H5,H6]. Ułożenie warstw w komórce elementarnej oraz wizualizację motywu strukturalnego w pojedynczej warstwie zaprezentowano na rys. 6 na przykładzie *solii imidazolu z kwasem szczawiowym (Im-OXA)* [H1, H2]. Sól ta krystalizuje w układzie o symetrii jednoskośnej i grupie przestrzennej $P2_1/n$. Parametry komórki elementarnej wynoszą: $a = 5.6995 \text{ \AA}$, $b = 17.529 \text{ \AA}$, $c = 6.819 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 150.63^\circ$ [24]. W obrębie każdej z pofalowanych warstw widoczne są łańcuchy (wstęgi) utworzone przez molekuly kwasu szczawiowego (OXA), między którymi wbudowane są molekuly imidazolu (Im). Aniony kwasu szczawiowego połączone są między sobą wiązaniami typu **O-H...O** o długości 2.59 \AA , natomiast kationy imidazoliowe sieciują sąsiednie łańcuchy za pomocą wiązań wodorowych typu **N-H...O** o długości 2.74 \AA .



Rys. 6. Budowa strukturalna *szczawianu imidazoliowego (Im-OXA)*: a) wzajemne ułożenie sąsiednich warstw w komórce element., b) wizualizacja motywu strukturalnego w pojedynczej warstwie [H2]

Podobną, warstwową budowę wykazują pozostałe układy z **grupy I**, tj. *sól imidazolu i kwasu adypinowego (Im-ADI)* [H1], *sól imidazolu i kwasu suberynowego (di-Im-SUB)* [H1], jak również *sól benzimidazolu i kwasu sebacynowego (BIm-SEB)* [H6] oraz *sól benzimidazolu i kwasu glutarowego (BIm-GLU)* [H5]. Wyjątek od tej reguły stanowił związek *benzimidazolu z kwasem pimelinowym (BIm-PIM)* [H5]. W tym przypadku należy raczej mówić o architekturze typu „sandwich” z powtarzającymi się naprzemiennie warstwami kwasów oraz dimerów BIm.



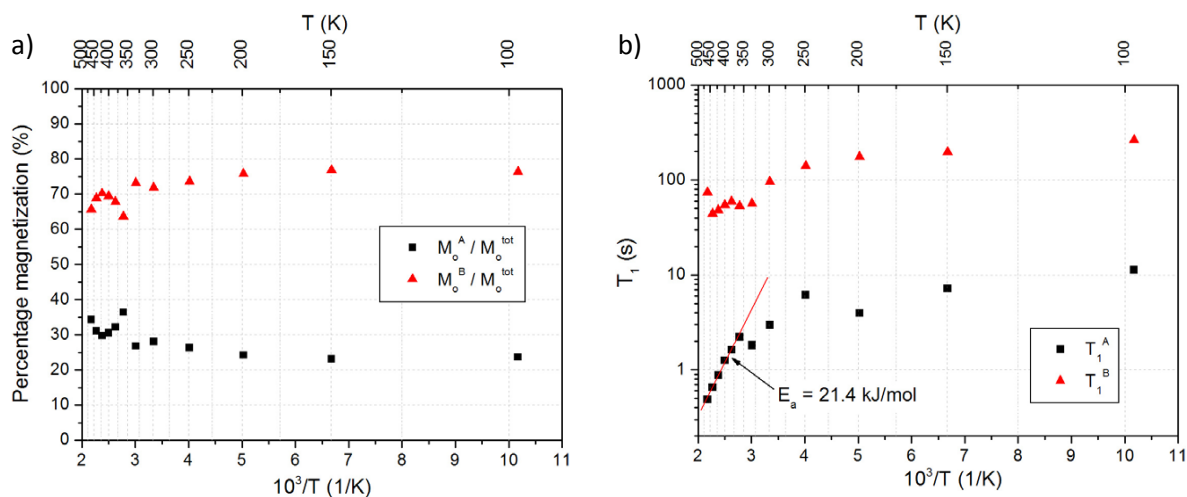
Rys. 7. a) Odrost magnetyzacji zarejestrowany w 150 K dla sproszkowanej próbki *suberynianu diimidazoliowego (di-Im-OXA)* [H1]; linia ciągła jest dopasowaniem funkcji dwueksponencjalnej ze składowymi a ($T_1^a = 2.15$ s, $M_0^a = 0.22$) oraz b ($T_1^b = 133.5$ s, $M_0^b = 0.75$);

b) Odrost magnetyzacji zarejestrowany w temp. pok. dla sproszkowanej próbki *sebacynianu benzimidazoliowego, BIm-SEB*, (panel dolny) oraz dla próbki *BIm-SEB* w postaci krystalitów o rozmiarach liniowych 0.1 - 1.3 mm (panel górny) [H6]; linia przerywana oznacza szybko relaksującą składową, której udział w stanie równowagi zwiększa się dla proszku do 60% (dla próbki z krystalitami o wielkości 0.1 - 1.3 mm wynosił on 48%)

Obecność fazy nieuporządkowanej stwierdzono we wszystkich układach krystalicznych z grupy I przy użyciu metody NMR, która jest wyjątkowo czuła na lokalne zmiany otoczenia molekuł. W pracach [H1] i [H2] pokazano, że w przewodnikach protonowych zbudowanych z kwasów dikarboksyłowych i molekuł heterocyklicznych **lokalna dynamika molekuł w fazach**

uporządkowanej i nieuporządkowanej znajduje swe odzwierciedlenie w jądrowej relaksacji spin-sieć. Pomiar czasu relaksacji spin-sieć (T_1) protonów pozwolił na zaobserwowanie dwuskładowego procesu powrotu magnetyzacji do stanu równowagi termodynamicznej po zaburzeniu polem magnetycznym B_1 . Obserwowany dwueksponencjalny odrost podłużnej składowej magnetyzacji daje się opisać krótkim (rzędu sekund) oraz długim (rzędu kilkuset sekund) czasem relaksacji T_1 . Przykładową kinetykę procesu relaksacji spin-sieć protonów *di-Im-SUB* przedstawiono na rys. 7a. Krótki czas T_1 przypisano relaksacji protonów w fazie nieuporządkowanej, a długi – relaksacji protonów fazy uporządkowanej. Stwierdzono ponadto, że udziały związane z szybko i wolno relaksującą składową magnetyzacji można powiązać w sposób ilościowy, odpowiednio z fazą nieuporządkowaną i uporządkowaną. Jest to bardzo ważny aspekt prowadzonych badań, gdyż metoda NMR, jako jedna z nielicznych, pozwoliła na bezpośrednie wyznaczenie ilościowe udziałów obu faz – w rentgenografii możliwe było uzyskanie informacji pochodzącej jedynie od obszarów uporządkowanych.

Pomiary czasów relaksacji T_1 protonów w *Im-OXA*, *di-Im-SUB*, oraz *Im-ADI-H₂O* wykonane w szerokim zakresie temperatur (95 – 470 K) [H1] pozwoliły wykazać, że około 30% protonów obecnych w próbce można odnieść do fazy nieuporządkowanej („ruchliwej”), w której molekuly wykazują znacznie większą dynamikę niż w fazie uporządkowanej. Pozostałe 70% to protony należące do uporządkowanej fazy o znacznie mniejszej ruchliwości molekuł. Z badań tych wynika ponadto, że udział fazy nieuporządkowanej rośnie w niewielkim stopniu wraz ze wzrostem temperatury. Tendencję tę przedstawiono na przykładzie *Im-OXA* na rys. 8a [H1, H2].

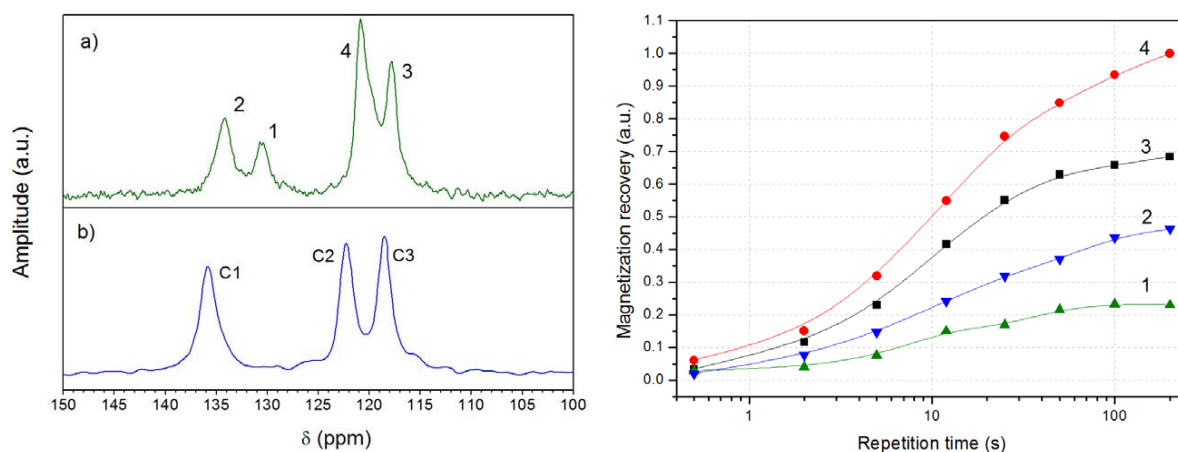


Rys. 8. a) Temperaturowa zależność udziałów magnetyzacji w *Im-OXA* powiązanych z szybkim (kwadraty) i wolnym (trójkąty) procesem relaksacji protonów [H2]; b) Temperaturowa zależność czasów relaksacji spin-sieć w *Im-OXA* [H1, H2]; energię aktywacji $E_a = 21.4$ kJ/mol powiązano z procesem reorientacji pierścieni imidazoliowych

Obserwowane w funkcji temperatury zróżnicowanie dynamiczne molekuł w obu fazach (rys. 8b) pozwoliło na oszacowanie energii aktywacji związanej z reorientacją pierścieni Im. Energia ta, rozumiana jako energia niezbędna na pokonanie przez molekułę bariery na obrót o 180° wokół osi C_2 (rys. 1), wynosiła odpowiednio około 21, 48 i 66 kJ/mol w *Im-OXA*,

Im-ADI-H₂O i *di-Im-SUB*. Zgodnie z postulowanym *mechanizmem Grothussa* (*dyfuzją strukturalną*), taki kooperatywny proces reorientacji molekuł imidazolu jest warunkiem koniecznym, aby doszło do migracji protonu wzdłuż dalekozasięgowych ścieżek przewodnictwa.

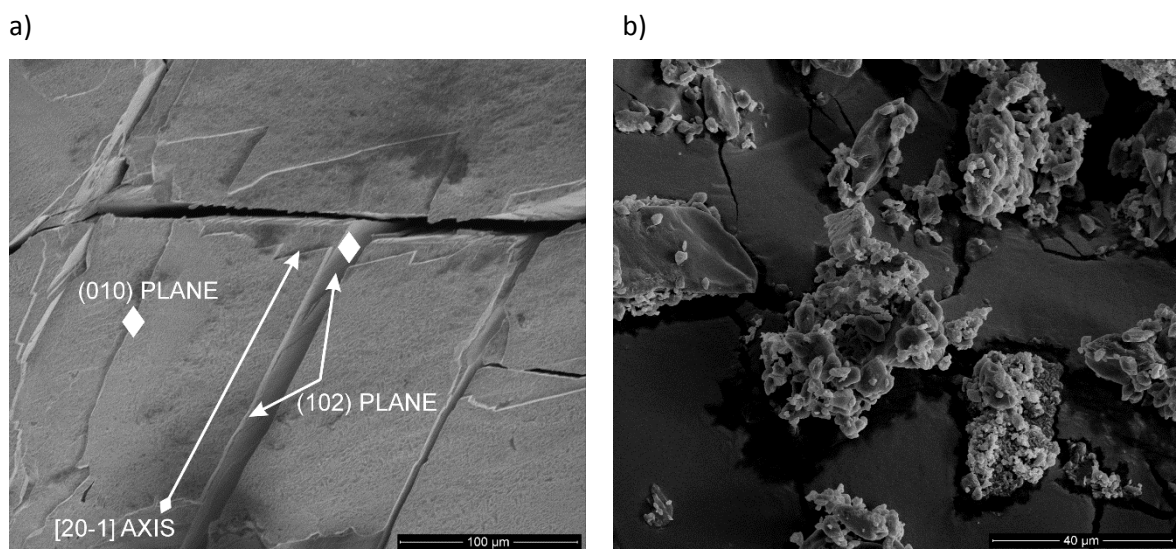
W pracy [H2] kontynuowano badanie zróżnicowania dynamicznego molekuł imidazolu w *Im-OXA*. Spośród związków należących do grupy I (tabela 1) układ ten wytypowano jako modelowy z uwagi na jego wyjątkowo prostą budowę (rys. 6). Badania relaksacji protonów poszerzone zostały o eksperymenty wysokiej zdolności rozdzielczej NMR wykonane dla proszku na izotopie węgla ¹³C. Zarejestrowane techniką ¹H-¹³C CP/MAS widma potwierdziły **obecność dwóch faz** w *Im-OXA* oraz **zróżnicowanie dynamiczne** molekuł w tych fazach. Na rys. 9a przedstawiono fragment widma eksperymentalnego uzyskanego w pokojowej temperaturze dla *Im-OXA*. Obserwowane w zakresie 110 – 140 ppm sygnały rezonansowe (oznaczone na rysunku cyframi 1-4) przypisano atomom węgla z pierścieni imidazoliowych. Ustalono, że linie 1 i 2 pochodzą od tzw. atomów „wierzchołkowych” C(1) należących do molekuł Im odpowiednio z fazy nieuporządkowanej i uporządkowanej, natomiast linia 3, to sygnał rezonansowy, który przypisano tzw. atomom „bazowym” C(2) i C(3) imidazolu z fazy nieuporządkowanej. Atomy „bazowe” należące do pierścieni Im z fazy uporządkowanej dają z kolei wkład do linii 4. Obserwowana w sposób selektywny kinetyka procesu relaksacji spin-sieć jąder izotopu ¹³C, którą przedstawiono na rys. 10, potwierdza zasadność tak zinterpretowanych sygnałów rezonansowych. Z rysunku wynika, że linie 1 i 3 (faza nieuporządkowana) znacznie szybciej powracają w procesie relaksacji do stanu równowagi termodynamicznej w przeciwieństwie do sygnałów 2 i 4 (faza uporządkowana). Jest to zgodne z omawianymi wcześniej wynikami relaksacji protonów, co potwierdza, że dynamika molekuł Im w fazie nieuporządkowanej jest znacznie większa niż w fazie z porządkiem strukturalnym.



Rys. 9 (po lewej). a) Zakres widma ¹H-¹³C CP/MAS NMR w *Im-OXA* przypisany pierścieniom imidazolu [H2]; b) Widmo węglowe Im w ciele stałym w kompleksie *bisimidazol/DPTHA* [25]; oznaczenia C(1), C(2) i C(3) są zgodne z oznaczeniami na rys. 1

Rys. 10 (po prawej). Odrost do stanu równowagi termodynamicznej amplitudy sygnałów 1, 2, 3 i 4 obserwowanych w widmie *Im-OXA* na rys. 9a [H2]

Ponadto, w pracy [H2] podjęto szczegółową analizę sygnałów rezonansowych pochodzących od atomów „bazowych” C(2) i C(3) obserwowanych w widmie eksperymentalnym w zakresie 115-125 ppm (rys. 9a). Zasadniczo, dla unieruchomionych w sieci krystalicznej molekuł Im możliwe jest zaobserwowanie dwóch odseparowanych sygnałów pochodzących od atomów C(2) i C(3) w sytuacji, gdy ich lokalne otoczenie jest wystarczająco zróżnicowane. Taki przypadek przedstawiono na rys. 9b na przykładzie kompleksu *bisimidazol/DPTHA* [25]. Na skutek efektywnej dynamiki pierścieni imidazoliowych (związanej z ich szybką reorientacją wokół osi C₂) położenie sygnałów w widmie NMR może zostać uśrednione i obserwowana jest pojedyncza linia pochodząca od atomów „bazowych” C(2) i C(3). Takie założenie zostało przyjęte dla molekuł imidazolu z fazy „ruchliwej” *Im-OXA*. Pojedynczy sygnał pochodzący od atomów C(2) i C(3) imidazolu może być również zaobserwowany i w takim przypadku, gdy molekuły Im wykonują jedynie oscylacje w płaszczyźnie pierścienia lub wokół osi C₂), natomiast lokalne otoczenie chemiczne atomów C(2) i C(3), wynikające z budowy strukturalnej związku, jest równoważne. Z porównania widma doświadczalnego *Im-OXA* (rys. 9a) z wynikiem teoretycznym (rys. 12a), który otrzymano wykorzystując dane strukturalne *Im-OXA*, wynika, że taka właśnie sytuacja ma miejsce w **obszarach uporządkowanych** *Im-OXA*, gdzie w widmie teoretycznym uzyskano pojedynczy sygnał przy 120 ppm pochodzący od atomów C(2) i C(3); zakres badań związany z teoretycznymi obliczeniami *ab initio* będzie szerzej omówiony w dalszej części autoreferatu.

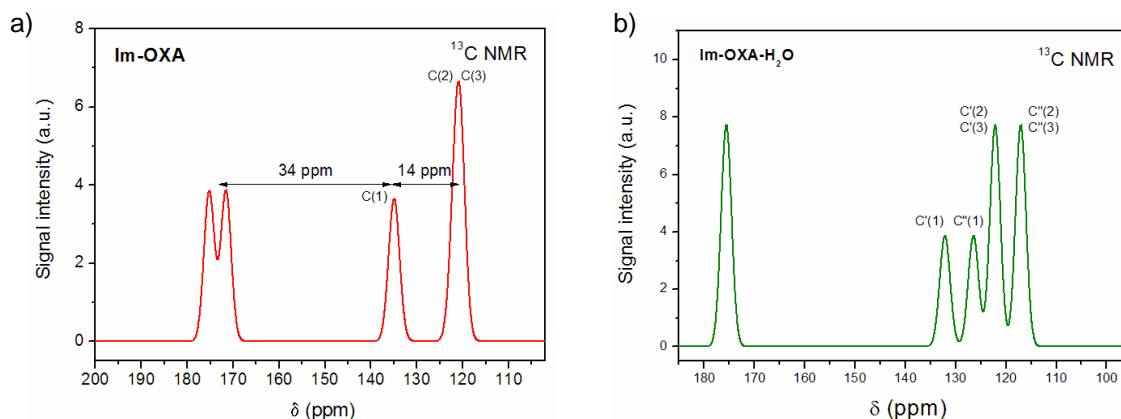


Rys. 11. Obrazy SEM uzyskane dla: a) monokryształu *sebacynianu benzimidazoliowego (BIm-SEB)* otrzymanego bezpośrednio z hodowli oraz b) sproszkowanej próbki *BIm-SEB* [H6];

W pracach [H5] i [H6] badania ukierunkowano na **określenie źródła pochodzenia fazy nieuporządkowanej** w grupie materiałów otrzymanych w wyniku połączenia kwasów dikarboksyłowych z molekułami heterocyklicznymi. Przyjęto roboczą hipotezę, że **źródłem fazy nieuporządkowanej jest powierzchnia ziaren**, w obrębie której struktura krystaliczna układu jest silnie zdefektowana, co z kolei stwarza korzystne warunki dla zwiększonej dynamiki molekuł

tej fazy. W przypadku *sebacynianu benzimidazoliowego (BIm-SEB)* powierzchnię wyhodowanego kryształu zobrazowano za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) i porównano ją z powierzchnią próbki sproszkowanej [H6]. Na podstawie otrzymanych obrazów powierzchni krystalitów *BIm-SEB* (rys. 11) ustalono, że w przypadku próbki sproszkowanej (zdjęcie po prawej) powierzchnia ziaren jest **silnie rozwinięta**, co może oznaczać, iż porządek krystalograficzny wyznaczony dla monokryształu na podstawie pomiarów rentgenograficznych nie jest w tym przypadku zachowany, a układ wiązań wodorowych, w wyniku silnego zdefektowania struktury, będzie zasadniczo różny od tego pochodzącego z głębi ziarna. Pojedyncze ziarno można więc w tym przypadku traktować jako **kompozyt (układ dwufazowy) z fazą nieuporządkowaną w obszarach powierzchni ziaren oraz z fazą uporządkowaną pochodzącą od obszarów krystalicznych z głębi ziaren**.

Spektroskopowe i relaksacyjne badania NMR, których wyniki przedstawiono w pracy [H6], potwierdziły słuszność stawianej hipotezy. W przypadku *BIm-SEB* możliwe było wykonanie pomiarów relaksacji spin-sieć protonów dla próbek znacząco różniących się wielkością ziaren (*próbka A*: krystality o liniowych rozmiarach 0.1-1.3 mm, *próbka B*: forma sproszkowana z ziarnami o średnim rozmiarze $\sim 30 \mu\text{m}$) – rys. 7b. Badania dowiodły, że udział fazy związanej z nieporządkiem na powierzchni ziaren wzrasta z około 48% w przypadku próbki A do około 60% dla próbki proszkowej.



Rys. 12. Teoretyczne widma ^{13}C NMR otrzymane dla *Im-OXA* (a) i *Im-OXA-H₂O* (b) na podstawie obliczeń wykonanych metodą GIPAW; w zakresie 110-140 ppm występują sygnały pochodzące od molekuł imidazolu, natomiast sygnały leżące w zakresie 170-180 ppm związane są z atomami węgla należącymi do molekuł kwasu szczawiowego

Ważnym aspektem prowadzonych badań NMR było wykonanie obliczeń teoretycznych z pierwszych zasad, na podstawie których wyznaczono wartości parametrów głównych elementów tensora ekranowania chemicznego jąder atomowych w danym układzie krystalicznym. W tym celu wykorzystano metodę GIPAW (*gauge including projected augmented-wave* [22]), dzięki której w ramach teorii funkcjonału gęstości, posługując się przybliżeniem PAW (*projected augmented-wave* [26]) zaimplementowanym w kodzie *Quantum Espresso* [27], zoptymalizowano strukturę krystalograficzną oraz zbadano strukturę elektronową

danego układu. Obliczenia z pierwszych zasad pozwoliły na wysymulowanie **teoretycznych widm ^1H oraz ^{13}C NMR**. Uzyskane wyniki teoretyczne okazały się niezwykle pomocne przy identyfikacji poszczególnych sygnałów w widmach eksperymentalnych ([H5, H6]) oraz ułatwiły identyfikację wkładu pochodzącego od fazy uporządkowanej (a pośrednio również od fazy nieuporządkowanej). Ważnym podkreślenia jest fakt, że dzięki metodzie GIPAW możliwe było wyznaczenie teoretycznego widma NMR dla **struktury periodycznej** a nie jedynie dla izolowanych molekuł jak w przypadku zastosowania pakietu Gaussian. Otrzymane wyniki bardzo dobrze korespondowały z danymi doświadczalnymi. Przykładowe teoretyczne widmo ^{13}C NMR otrzymane dla modelowego *Im-OXA* zaprezentowano na rys. 12a. Porównanie ilości sygnałów rezonansowych pochodzących od atomów węgla imidazolu w widmie teoretycznym (zakres 110-140 ppm) oraz przedstawionym wcześniej widmie eksperymentalnym (rys. 9a) pozwala w sposób niezależny wywnioskować, że w rzeczywistym układzie *Im-OXA* wstępuje dodatkowa faza. Faza ta nie jest widoczna w eksperymentach rentgenowskich, na podstawie których wyznaczono dane strukturalne, które następnie wykorzystano do obliczeń widm NMR.

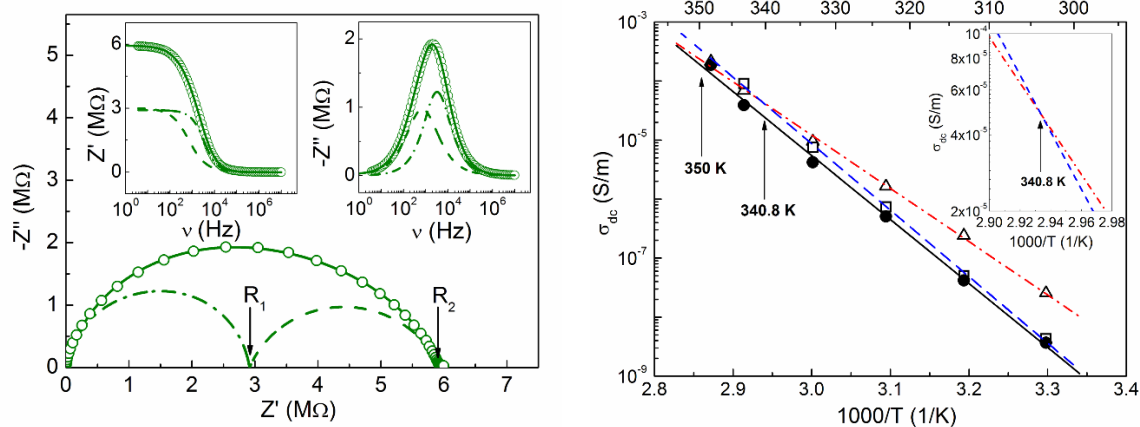
Identyfikacja dwóch faz w przewodnikach protonowych z molekułami heterocyklicznymi oraz określenie pochodzenia ich rzeczywistego źródła skłoniło do poszerzenia zakresu prowadzonych badań pod kątem oszacowania **wkładu, jaki wnosi każda z faz do przewodnictwa protonowego** danego układu. W tym celu wykonano temperaturowe pomiary przewodnictwa elektrycznego metodą spektroskopii impedancyjnej dla *BIm-SEB*, *BIm-GLU* i *BIm-PIM* oraz podjęto próbę **rozdzielenia przyczynków** pochodzących od obszarów wewnątrzziarnowych (uporządkowanych, krystalicznych) i tych związanych z obszarami powierzchni ziaren (z nieporządkiem strukturalnym). Otrzymane wyniki zostały zawarte w pracach [H5] i [H6].

Na rys. 13 przedstawiono przykładowe widmo impedancyjne w postaci wykresu Nyquista, $-Z''(Z')$, zarejestrowane dla *glutarynianu benzimidazoliowego (BIm-GLU)* w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz w temperaturze 343 K [H5]. Jak wynika z rysunku odpowiedź impedancyjna ma charakter złożony i może być opisana na płaszczyźnie zespolonej **dwoma półokręgami**, które powiązano odpowiednio z **udziałami fazy uporządkowanej i nieuporządkowanej**. Układ zastępczy dla próbek wykazujących taką odpowiedź został przybliżony szeregowo połączonym podwójnym obwodem równoległym *RC*:

$$Z^*(\omega) = Z' - jZ'' = \frac{R_1}{1 + (j\omega R_1 C_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{R_2 - R_1}{1 + (j\omega(R_2 - R_1)C_2)^{1-\alpha_2}}, \quad (1)$$

gdzie, R_1 i C_1 oznaczają odpowiednio opór oraz pojemność części krystalicznej próbki (faza uporządkowana), R_2 jest sumą rezystancji dwóch udziałów (części krystalicznej i pochodzącej od obszarów powierzchni ziaren), natomiast C_2 jest pojemnością jedynie obszarów granicznych. Udział obydwu faz w odpowiedzi impedancyjnej jest szczególnie dobrze widoczny w całym

zakresie zastosowanych częstotliwości pomiarowych na wykresach przedstawiających zależności dyspersyjne $Z'(\nu)$ i $Z''(\nu)$ – rys. 13. Pojemności C_1 , które wyznaczono dla obszarów uporządkowanych, były na poziomie pF, natomiast obszary powierzchni ziaren charakteryzowały się pojemnościami C_2 o ponad 4 rzędy wielkości większymi i wynosiły dziesiąte części nF.

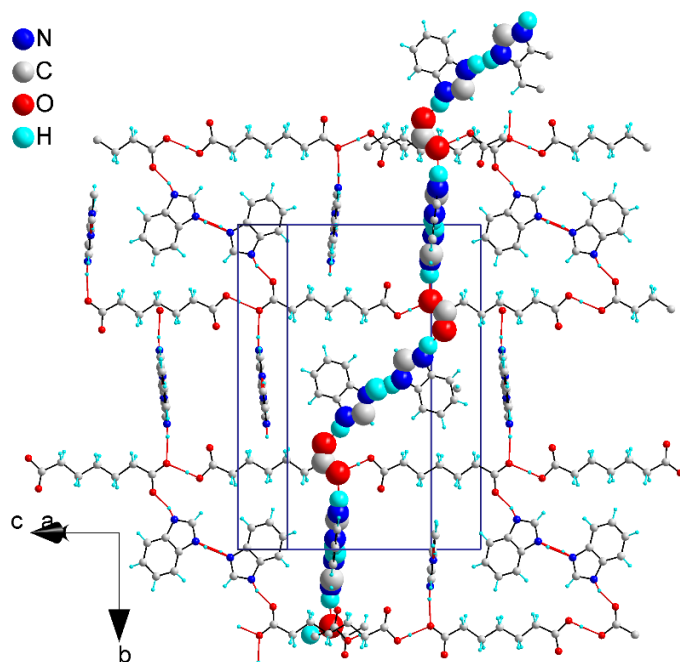


Rys. 13 (po lewej). Wykres Nyquista i częstotliwościowe zależności rzeczywistej i urojonej składowej impedancji w *Blm-GLU* zarejestrowane w temperaturze 343 K [H5]

Rys. 14 (po prawej). Temperaturowa zależność stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego wyznaczona dla polikrystalicznej próbki *Blm-SEB* (czarne kółka) [H6]; kwadraty oznaczają wkład do przewodnictwa pochodzący od obszarów powierzchni ziaren, natomiast trójkąty – wkład od obszarów krystalicznych z wnętrza ziaren

Zaproponowana analiza odpowiedzi impedancyjnej pozwoliła na wyznaczenie w funkcji temperatury **wkładu do przewodnictwa protonowego pochodzącego od fazy uporządkowanej i nieuporządkowanej**. Na rys. 14 przedstawiono temperaturową zależność stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego w *sebacynianie benzimidazoliowym (Blm-SEB)* (czarne kółka) z rozdzieleniem na część pochodzącą od obszarów krystalicznych (trójkąty) i część związaną z granicami ziaren (kwadraty) [H6]. Otrzymane wyniki pokazują, że dopiero w wyższych temperaturach (powyżej 341 K), bliskich temperaturze mięknienia, wkład protonów z fazy nieuporządkowanej do całkowitego przewodnictwa protonowego przewyższa udział pochodzący od fazy krystalicznej. Całkowita energia aktywacji związana z obydwoma procesami wynosi w tym przypadku $E_a = 2.13$ eV, natomiast energie aktywacji przypisane do przewodnictwa w obszarach wewnątrz i na granicy ziaren wnoszą odpowiednio 1.79 i 2.23 eV.

Znajomość struktury fazy krystalicznej pozwoliła na zaproponowanie możliwej drogi dyfuzji protonu w danym kryształce [H5, H6]. Na rys. 15 zaprezentowano możliwą ścieżkę transportu protonów w *Blm-PIM* [H5]. Zaproponowana droga migracji protonu obejmuje: transfer protonu w wiązaniu O-H...O pomiędzy sąsiednimi molekułami kwasu pimelinowego (PIM), transfer protonu w wiązaniu O...H-N pomiędzy molekułą kwasu a molekułą Blm, transfer protonu w wiązaniu N-H...N wewnątrz dimeru Blm i dalej transfer protonu w wiązaniu N-H...O do sąsiedniej warstwy kwasów PIM.



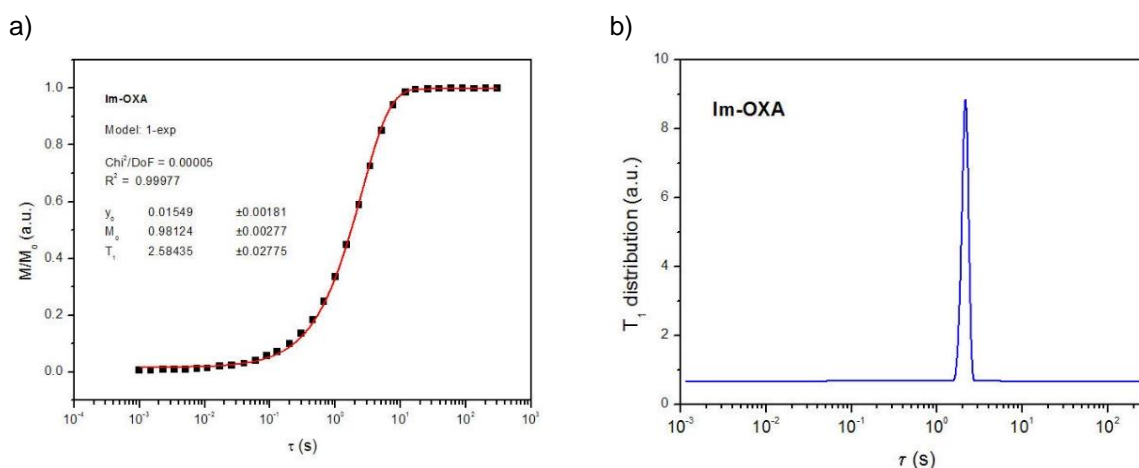
Rys. 15. Zaproponowana ścieżka transportu protonów w *pime-linianie benzimidazoliowym* (Blm-PIM) [H5]

B. Rola wody w układach z grupy I-III

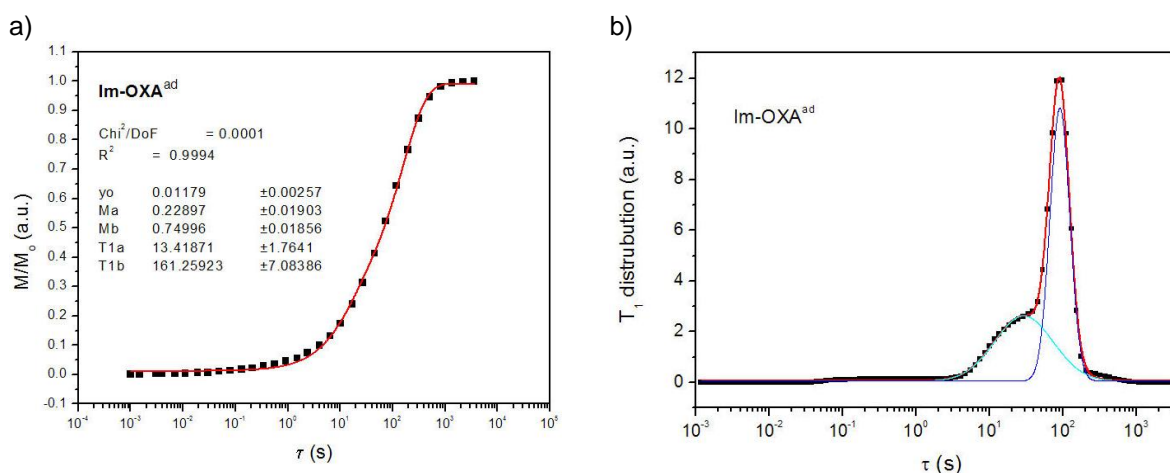
Wpływ silnie rozwiniętej powierzchni ziaren na przewodnictwo protonowe w układach typu *molekuła heterocykliczna + kwas dikarboksylowy* skłonił do głębszej analizy roli jaką może odgrywać woda oraz jej dynamika molekularna w procesie dyfuzji protonów. Oddzielnym problemem było określenie stabilności termicznej układów protonowo przewodzących, w których wbudowane były molekuly wody. Powyższe zagadnienia analizowano zarówno w krystalicznych (grupa I i II), jak i polimerowych (grupa III) przewodnikach protonowych.

Amfoteryczny charakter molekuł heterocyklicznych, który przybliża je pod tym względem do cząsteczek wody, sprawia, że jedne i drugie bardzo chętnie łączą się ze sobą w czasie syntezy danego związku chemicznego. Otrzymanie „uwodnionych” przewodników protonowych zawierających molekuly heterocykliczne jest więc częstym zjawiskiem, przy czym celowe wprowadzenie do układu molekuł wody może prowadzić do powstania związku, który wykazuje odmienne właściwości od formy bezwodnej. W pracy [H1] badano relaksację spin-sieć protonów w *monohydracie adypinianu imidazoliowego* (*Im-ADI-H₂O*), której dwuskładnikowy charakter był zbliżony z wynikami otrzymanymi dla pozostałych badanych układów z tej grupy. Jednakże na przykładzie *szczawianu imidazoliowego* można pokazać, że w zależności od sposobu prowadzenia syntezy i hodowli kryształu materiał końcowy może występować w trzech formach: i) **bezwodnej** (*Im-OXA*), ii) **z wodą zaadsorbowaną na powierzchni i/lub zainkludowaną w objętości kryształu** (*Im-OXA^{ad}*), oraz iii) **z wodą krystalizacyjną**, tj. wbudowaną w strukturę (*Im-OXA-H₂O*). Stwierdzono, że dla *bezwodnego Im-OXA* proces relaksacji podłużnej przebiega

w sposób **jednoeksponecjalny**, co nasuwa wniosek, że układ ten jest **jednofazowy**. Przykładowy wynik dopasowania jednoeksponecjalnej funkcji do danych eksperymentalnych (300 MHz dla ^1H , $T_1 = 2.6$ s) zaprezentowano na rys. 16a. Z kolei na rys. 16b przedstawiono rozkład czasów relaksacji T_1 uzyskany dla tego samego zbioru danych doświadczalnych po zastosowaniu algorytmu wykorzystującego odwrotną transformację Laplace'a w oprogramowaniu UPEN [28]. Z wykresu wynika, że rozkład czasów T_1 jest w tym przypadku niewielki (obserwowana jest wąska linia), co świadczy o dużej jednorodności strukturalnej układu. Otrzymany wynik jest bardzo istotny z punktu widzenia roli, jaką odgrywa woda w procesie kształtowania się nieuporządkowanej fazy w badanej grupie materiałów.



Rys. 16. Odrost magnetyzacji podłużnej w bezwodnym szczawianie imidazoliowym (*Im-OXA*) w temp. pokojowej i polu $B_0 = 7$ T (a), rozkład czasu relaksacji T_1 obliczony przy wykorzystaniu oprogramowania UPEN (b).

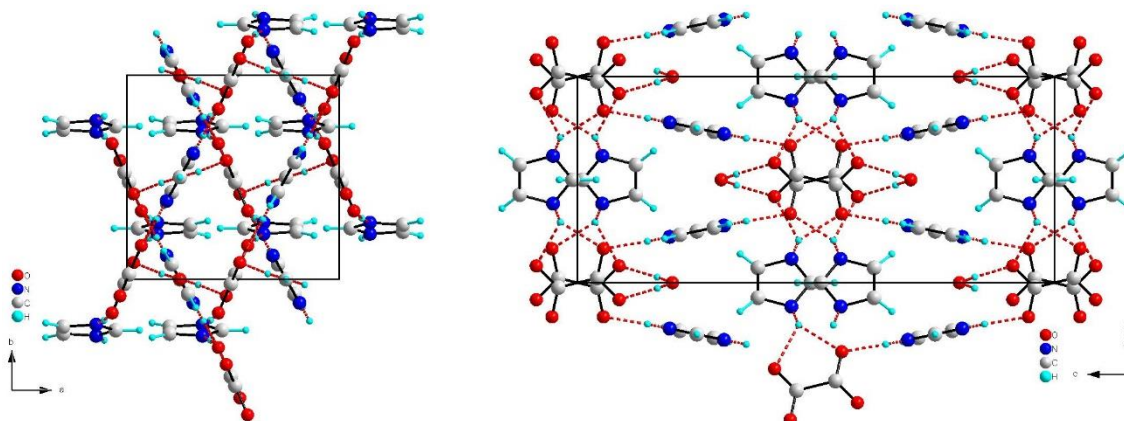


Rys. 17. Odrost magnetyzacji podłużnej w szczawianie imidazoliowym z wodą zaadsorbowaną na powierzchni ziaren i/lub zainkludowaną w objętości kryształu (*Im-OXA^{ad}*) (a), rozkład czasu relaksacji T_1 obliczony przy wykorzystaniu oprogramowania UPEN (b)

Dwueksponecjalny proces relaksacji spin-sieć ($T_1^a \sim 13$ s, $T_1^b \sim 160$ s) zaobserwowano natomiast w *Im-OXA^{ad}* (układ z wodą zaadsorbowaną na powierzchni i/lub zainkludowaną w objętości kryształu) – rys. 17a. Dla tego związku, podobnie jak dla większości otrzymanych

materiałów powstałych z połączenia *molekuł heterocyklicznych z kwasami dikarboksyłowymi*, obserwuje się duży rozkład czasów relaksacji T_1 , który w skali półlogarytmicznej daje się przybliżyć sumą dwóch funkcji typu Gauss (rys. 17b). Szerokość składowej rozkładu związanej z szybszym procesem relaksacji (maksimum pików wypada przy mniejszych wartościach τ) jest bliska jednej dekadzie skali czasu, natomiast szerokość drugiej składowej (związanej z wolniejszym procesem relaksacji) wynosi w przybliżeniu 1/3 dekady.

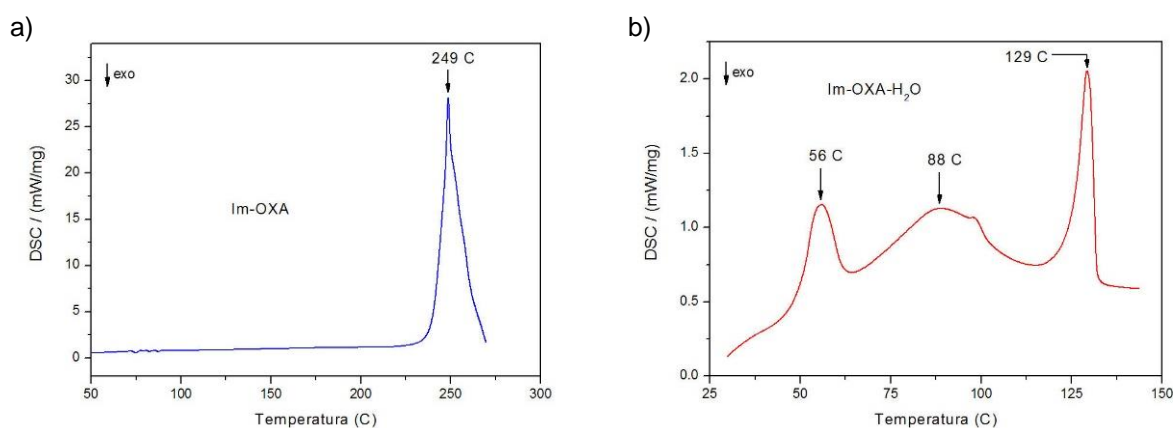
Na rys. 18 zaprezentowano strukturę *monohydratu szczawianu imidazoliowego (Im-OXA-H₂O)*. Związek ten krystalizuje w układzie o symetrii ortorombowej i grupie przestrzennej *Pnna*. Parametry komórki elementarnej wynoszą: $a = 8.2939 \text{ \AA}$, $b = 7.9334 \text{ \AA}$, $c = 18.3015 \text{ \AA}$. W odróżnieniu od *bezwodnej formy Im-OXA* (por. rys. 6), szczawian imidazoliowy z wbudowanymi strukturalnie molekułami wody nie tworzy typowej struktury warstwowej, jaką wykazywały dotychczas omawiane przewodniki protonowe z grupy I, lecz charakteryzuje go układ krzyżujących się warstw z trójwymiarową (3D) siecią wiązań wodorowych. W takim związku możliwe jest wyróżnienie dwóch rodzajów kationów imidazoliowych różniących się wzajemną orientacją w komórce elementarnej, co znajduje odzwierciedlenie w widmach NMR. Z porównania prezentowanych wcześniej teoretycznych widm ¹³C NMR, obliczonych na podstawie danych strukturalnych *bezwodnego Im-OXA* (rys. 12a) oraz *monohydratu Im-OXA-H₂O* (rys. 12b), widać zróżnicowanie lokalnego otoczenia dwóch typów kationów w *Im-OXA-H₂O* – w zakresie 110-140 ppm obserwowane są podwójne sygnały pochodzące od atomów węgla pierścieni imidazoliowych. Przewidywania teoretyczne zostały potwierdzone wynikami doświadczalnymi.



Rys. 18. Przykładowe motywy strukturalne *monohydratu szczawianu imidazoliowego (Im-OXA-H₂O)*

Badania kalorymetryczne wykonane przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dostarczyły informacji na temat stabilności termicznej bezwodnych i uwodnionych przewodników protonowych. Na rys. 19 przedstawiono przykładowe termogramy DSC otrzymane dla *Im-OXA* i *Im-OXA-H₂O*. W przypadku bezwodnego *Im-OXA* obserwowano pojedynczy pik endotermiczny z maksimum położonym w $T = 249 \text{ }^\circ\text{C}$, który związany jest z procesem topnienia związku (rys. 19a). Termogram DSC otrzymany dla *Im-OXA-H₂O* jest

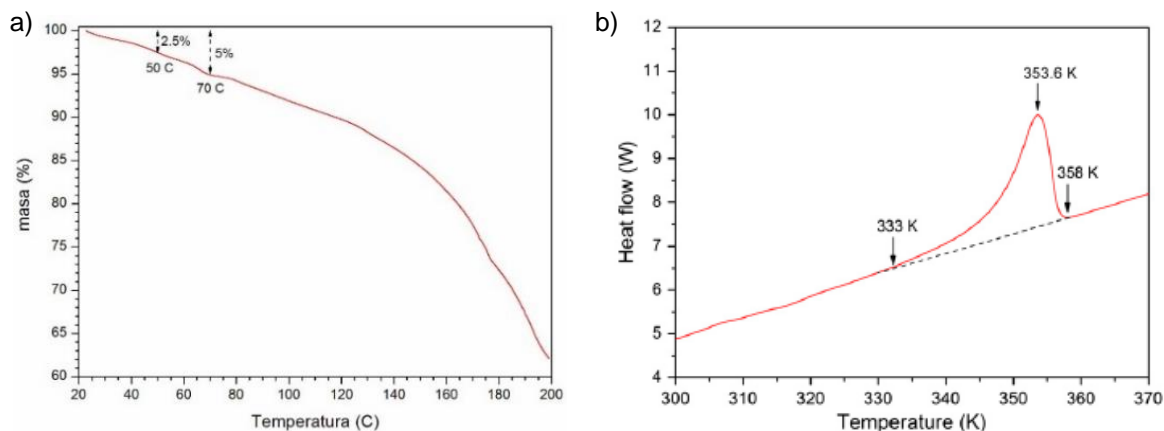
bardziej złożony (rys. 19b). Charakterystyczne jest, że temperatura topnienia (T_m) tego układu jest niższa aż o 120 stopni od temperatury topnienia *Im-OXA* – maksimum pików związanego z procesem topnienia *Im-OXA-H₂O* obserwowano w $T = 129\text{ °C}$. W zakresie 65-115 °C widoczny jest szeroki pik endotermiczny, który można powiązać z „wyjściem” z układu wody krystalizacyjnej. W zakresie najniższych temperatur obserwowany jest jeszcze jeden efekt (pik z maksimum w $T = 56\text{ °C}$) związany z pozbywaniem się z układu wody najslabiej związanej (tj. wody zaadsorbowanej na powierzchni ziaren i/lub zainkludowanej w objętości kryształu). Potwierdzona w pomiarach DSC niska stabilność termiczna *monohydratu szczawianu imidazoliowego* znajduje swe odzwierciedlenie w pomiarach przewodnictwa elektrycznego, w których stopniowa dehydratacja układu ma wpływ na wyznaczoną wartość przewodności.



Rys. 19. Termogramy DSC otrzymane dla *Im-OXA* (a) i *Im-OXA-H₂O* (b)

W pracy [H4] przedstawiono wyniki badań otrzymane dla *dihydratu selenianu(VI) imidazoliowego (Im-SeO₄-2H₂O)* – **grupa II**, tj. materiału protonowo przewodzącego z wodą wbudowaną w strukturę kryształu wykazującego odmienną budowę niż układy dotąd omawiane. Związek otrzymano w wyniku połączenia silnego nieorganicznego kwasu selenowego z imidazolem. Struktura krystaliczna *Im-SeO₄-2H₂O* należy do układu o symetrii tetragonalnej o parametrach komórki elementarnej: $a = b = 8.103(2)\text{ Å}$, $c = 18.862(5)\text{ Å}$ [H4]. Analiza termogravimetryczna TGA i kalorymetryczna DSC przeprowadzona dla *Im-SeO₄-2H₂O* potwierdziły – podobnie, jak to miało miejsce w przypadku omawianego wcześniej monohydratu *Im-OXA-H₂O* – niską stabilność termiczną układu, dla którego zaobserwowano proces stopniowej dehydratacji oraz niską temperaturę topnienia ($T_m \sim 80\text{ °C}$) – rys. 20a i 20b. Wyniki badań przewodnictwa elektrycznego *Im-SeO₄-2H₂O* wskazują jednak na znacznie większe wartości przewodności elektrycznej niż w przypadku *Im-OXA-H₂O*. W temperaturze 60 °C, a więc tuż przed rozpoczęciem procesu topnienia związku, przewodność stałoprądowa osiągnęła wartość **0.1 S/m**. Tak wysokie przewodnictwo można z jednej strony wytłumaczyć dużą dynamiką zarówno anionów SeO_4^{2-} oraz kationów imidazoliowych – charakter zarejestrowanego widma ^{13}C NMR, z uśrednionym położeniem sygnałów pochodzących od atomów węgla C(2) i C(3) imidazolu, wydaje się potwierdzać tę tezę [H4]. Jednakże równie istotny wydaje się być wkład

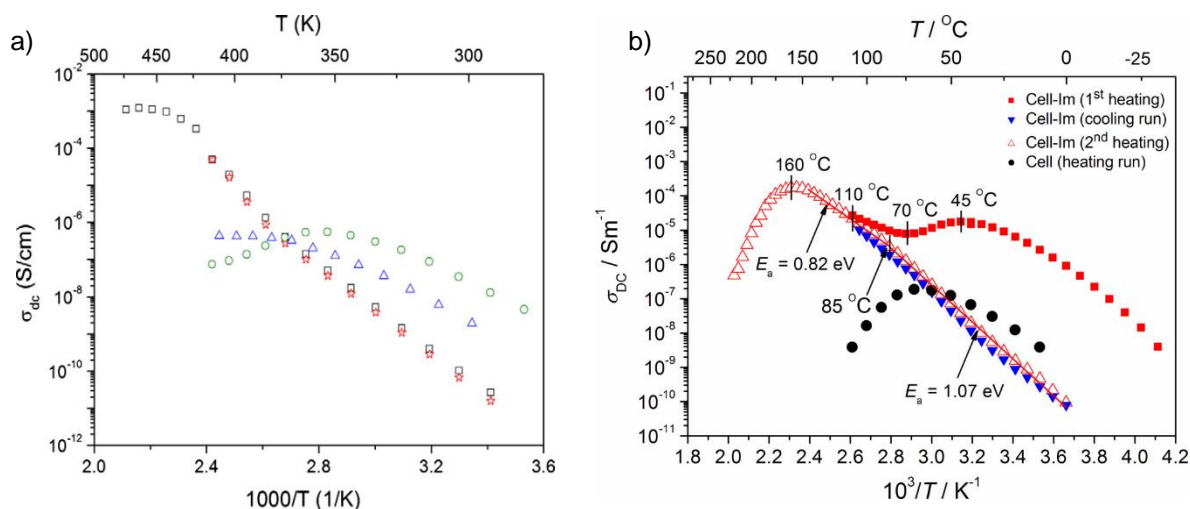
jaki wnoszą w tym przypadku molekuly wody wbudowanej w strukturę krystaliczną układu z uwagi na fakt, że prawdopodobna ścieżka transportu protonów musi w tym przypadku obejmować również wiązania wodorowe z molekulami wody krystalicznej.



Rys. 20. Termogramy TGA (a) oraz DSC (b) dla $Im-SeO_4-2H_2O$ [H4]

Zagadnienie obecności molekul wody w układach protonowo przewodzących z **grupy III** było dyskutowane w pracach [H3] i [H8]. Zarówno *kwasy alginowy* (AA), jak i mikrokrystaliczna *celuloza* (CELL), które funkcjonalizowano *molekulami heterocyklicznymi*, należą do hydrofilowych polimerów pochodzenia naturalnego. Łatwość przyłączania przez te polimery cząsteczek wody wynika głównie z obecności grup $-OH$. Sposób funkcjonalizowania kwasu alginowego i celulozy był odmienny i wynikał z różnych własności fizyko-chemicznych obu polimerów. Kwas alginowy, podobnie jak celuloza, nie rozpuszcza się w wodzie, jednak w przeciwieństwie do celulozy, bardzo dobrze ją wchłania, zwiększając przy tym swoją objętość. W przypadku kwasu alginowego proces pęcznienia układu na skutek absorpcji wody, w której wcześniej rozpuszczono czysty *benzimidazol*, posłużył do wprowadzenia molekul heterocyklicznych w przestrzenie międzyłańcuchowe kopolimeru. Po usunięciu wody metodą powolnego odparowania otrzymano przezroczystą **folię polimerową kwasu alginowego z molekulami benzimidazolu** (*BIm-AA-film*) [H3]. Funkcjonalizacja nierozpuszczalnej i słabo wchłaniającej wodę celulozy dotyczyła z kolei powierzchni jej mikrokrystalicznych ziaren [H8]. W tym przypadku należy raczej mówić o **kompozycie *Im-CELL*** otrzymanym w wyniku **impregnacji ziaren celulozy molekulami imidazolu**. Interesujące wyniki badań przewodnictwa elektrycznego otrzymane dla tych układów przedstawiono na rys. 21. Wartości przewodnictwa stałoprądowego wyznaczone w zakresie do ok. 100 °C dla *BIm-AA-film* (rys. 21a) są wyraźnie mniejsze od wartości otrzymanych dla *folii kwasu alginowego* uzyskanej bez dodatku molekul heterocyklicznych (*AA-film* – trójkąty na rys. 21a), jak również dla czystego *kwasu alginowego* w postaci sprasowanego proszku (*AA* – kółka na rys. 21a). W tym zakresie temperatur, to właśnie proszkowa próbka *AA* wykazuje największe przewodnictwo elektryczne. Sytuacja drastycznie zmienia się w zakresie temperatur powyżej 100 °C. Na skutek gwałtownego pozbywania się wody z układu przewodnictwo w próbce proszkowej *AA* zaczyna maleć, a dla próbki *AA-film* stabilizuje

się na poziomie 5×10^{-5} S/m. Powyżej 100 °C jedynie **folie domieszkowane molekułami benzimidazolu, *BIm-AA-film*** (kwadraty na rys. 21a), **wykazują dalszy wzrost przewodnictwa aż do temperatury ~170 °C** osiągając maksymalną wartość rzędu 10^{-1} S/m.



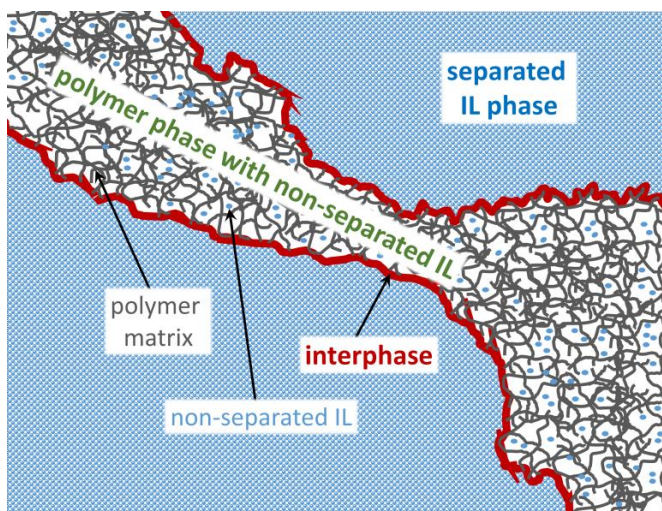
Rys. 21. Temperaturowe zależności przewodnictwa stałoprądowego w polimerowych przewodnikach protonowych otrzymanych w wyniku połączenia: a) kwasu alginowego z benzimidazolem (kółka – czysty proszek kwasu alginowego, trójkąty – folia czystego kwasu alginowego, kwadraty i gwiazdki – folie kwasu alginowego z dodatkiem benzimidazolu otrzymane z różnych syntez) [H3], b) mikrokrystalicznej celulozy z imidazolem (pełne kółka – czysta mikrokrystaliczna celuloza w pierwszym cyklu grzania, pełne kwadraty – kompozyt Im-CELL w pierwszym cyklu grzania, pełne trójkąty – Im-CELL w czasie chłodzenia, puste trójkąty – drugi cykl grzania kompozytu Im-CELL) [H8]

Dla czystej *mikrokrystalicznej celulozy* charakter temperaturowej zależności przewodnictwa stałoprądowego (czarne kółka na rys. 21b) jest analogiczny jak dla próbki proszkowej czystego *kwasu alginowego*, z tą różnicą, że obserwowane maksimum przewodności wypada w niższej temperaturze (~ 60 °C) i jest na poziomie zaledwie 2×10^{-7} S/m. Zaimpregnowanie powierzchni ziaren celulozy molekułami imidazolu (*Im-CELL*) zwiększa przewodnictwo stałoprądowe wyznaczone dla sprasowanej próbki proszkowej o ok. dwa rzędy wielkości w stosunku do próbki *CELL* (kwadraty na rys. 21b), jednakże proces stopniowej dehydratacji układu manifestowany jest wyraźnym zmniejszaniem wartości przewodnictwa w zakresie temperatur 45-70 °C. Powtarzalność wyników w cyklu chłodzenia i ponownego ogrzewania *Im-CELL* (trójkąty na rys. 21b) uzyskano po wygrzaniu próbki w temperaturze 110 °C, które doprowadziło do pozbycia się wody z układu. Maksymalną wartość przewodności dla *Im-CELL* (na poziomie 2×10^{-4} S/m) zaobserwowano w 160 °C, a więc w temperaturze zbliżonej jak w przypadku próbki *BIm-AA-film* (porównaj z rys. 21a).

W pracy [H3] przedstawiono również wyniki badań protonowej relaksacji spin-sieć przeprowadzonych dla czystego *kwasu alginowego* oraz *foli* otrzymanych z i bez domieszki molekuł benzimidazolu oraz różniących się stopniem nawilżenia. Zbadano również wpływ obecności wody w tych układach na kształt szerokich linii ¹H NMR. Ważnym wynikiem było,

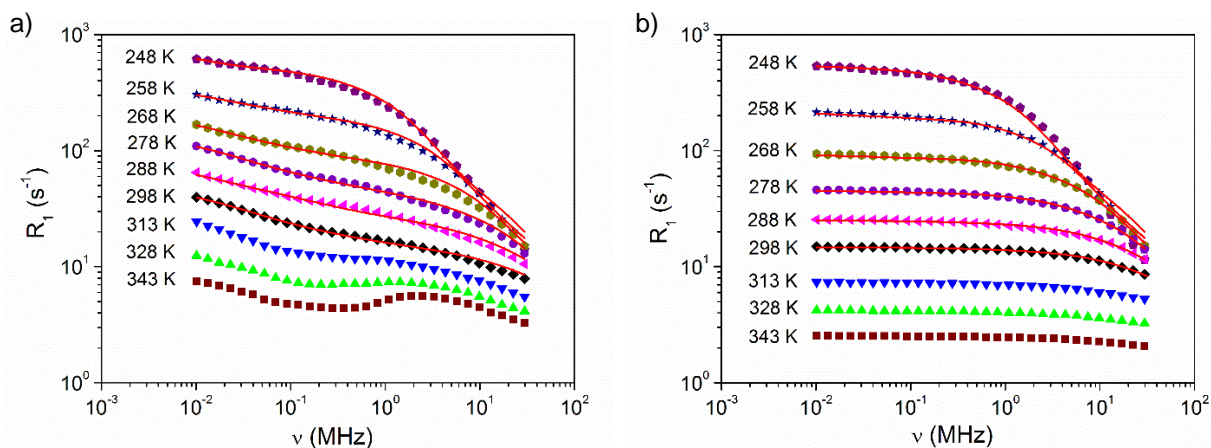
zaobserwowanie dla czystego kwasu alginowego w postaci proszku **dwuskładnikowego** procesu relaksacji protonów, który, odmiennie niż w krystalicznych układach protonowo przewodzących z grupy I, można wyjaśnić **zróznicowaną dynamiką molekularną jednostek merowych dwóch różnych bloków kopolimeru**, tj. bloku złożonego z jednostek *guluronowych* i *mannurowych*. Charakterystyczną zmianą obserwowaną w przypadku badanych *folii* (zarówno czystego kwasu alginowego, jak i z dodatkiem benzimidazolu) było zaobserwowanie **pojedynczego** czasu relaksacji spin-sieć. Świadczyć to może o zmianie wzajemnego ułożenia łańcuchów polimerowych oraz o dużym ich stopniu usieciowania w otrzymanych foliach, w wyniku czego proces dyfuzji spinowej przebiega w tych układach znacznie efektywniej niż w przypadku proszkowych próbek czystego kwasu alginowego. Temperaturowe zależności czasów relaksacji spin-sieć wyznaczone w przedziale temperatur od -30 do 80 °C dla szeregu folii różniących się stopniem uwodnienia pozwoliły wykazać, że wraz ze zmniejszeniem stopnia uplastycznia matryc polimerowych ich dynamika ulega spowolnieniu, a czas relaksacji T_1 wzrasta. Najdłuższe czasy relaksacji zaobserwowano dla folii *BIm-AA-film*, co świadczy o stabilizacji układu na poziomie molekularnym na skutek wprowadzenia molekuł benzimidazolu. Obserwacja ta jest zgodna z omawianymi wcześniej wynikami stałoprądowego przewodnictwa dla BIm-AA-film w zakresie temperatur poniżej 100 °C.

W przypadku celulozy funkcjonalizowanej molekułami imidazolu (*Im-CELL*) ważnym wynikiem było wykazanie, że oprócz wody bezpośrednio związanej z powierzchnią ziaren pewna jej część jest dodatkowo uwikłana w wiązania z molekułami heterocyklicznymi [H8]. Efekt ten był szczególnie dobrze udokumentowany dzięki spektroskopowym badaniom w podczerwieni (IR). Zarówno dla czystej *mikrokrystalicznej celulozy*, jak i kompozytu *Im-CELL* w absorpcyjnych widmach IR zaobserwowano intensywne pasmo pochodzące od molekuł wody w zakresie 1649 cm^{-1} (rys. 22a). W przypadku *Im-CELL* pasmo to wykazywało charakterystyczną asymetrię od strony mniejszych wartości liczb falowych (por. z rys. 22b). Dokładna analiza wyników otrzymanych w funkcji temperatury pozwoliła na zidentyfikowanie przy 1590 cm^{-1} dodatkowego pasma, które przypisano **cząsteczkom wody powierzchniowej zaangażowanej w wiązania z molekułami imidazolu**. Jak wynika z rys. 22a, silnie maskowane pasmo obserwowane przy 1590 cm^{-1} jest coraz lepiej widoczne w zakresie wyższych temperatur, gdy na skutek odparowywania wody powierzchniowej intensywność pasma przy 1649 cm^{-1} ulega wyraźnemu zmniejszeniu. Obserwacja ta prowadzi do wniosku, że molekuły wody uwikłane dodatkowo w wiązania z molekułami heterocyklicznymi są termicznie bardziej stabilne w kompozycie *Im-CELL* niż cząsteczki wody zaangażowane jedynie w wiązania z łańcuchami polimerowymi. Weryfikacja sposobu łączenia cząsteczek heterocyklicznych z powierzchnią ziaren celulozy jest aktualnie w obszarze dalszych badań, jednakże hipoteza, iż pewna ich ilość (a możliwe, że większość molekuł imidazolu) łączy się z powierzchnią mikrokrystalicznych ziaren głównie przez molekuły wody wydaje się być słuszna, tym bardziej, że jak wykazała



Rys. 23. Morfologia elektrolitu polimerowego z separacją faz; IL – ionic liquid

W celu przeanalizowania procesów dyfuzji translacyjnej jonów cieczy jonowej w takim dwufazowym układzie wykorzystano **relaksometrię FFC ^1H NMR** polegającą na pomiarze czasów relaksacji spin-sieć (T_1) w funkcji pola magnetycznego. Technikę tę stosowano już wcześniej do śledzenia procesów dynamicznych zarówno molekuł cieczy polarnych jak i niepolarnych uwięzionych w różnych materiałach porowatych [29, 30]. Pokazano, że w silnie porowatych układach istnieje zróżnicowanie dynamiczne pomiędzy molekułami cieczy zaadsorbowanej na powierzchni porów a tymi z ich wnętrza. W zależności od wielkości porów obserwowano również efekt tzw. geometrycznego ograniczenia, manifestujący się zmianą szybkości i charakteru dyfuzji molekuł [31].

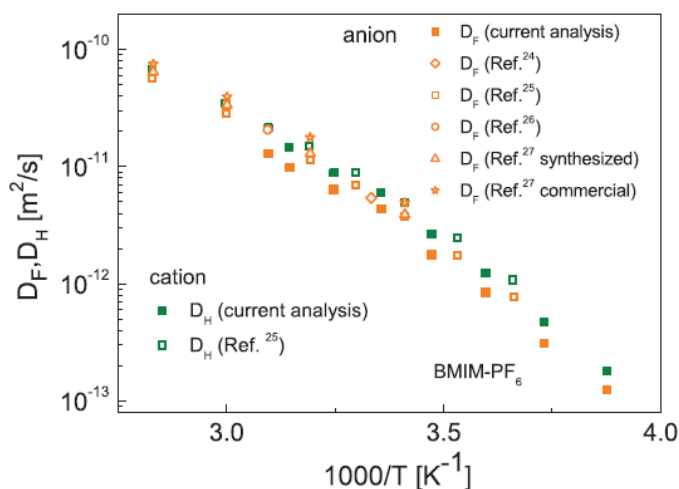


Rys. 24. Częstotliwościowe zależności odwrotności czasów relaksacji spin-sieć protonów ($R_1 = 1/T_1$) otrzymane w układzie *polimer-ciecz jonowa* (a) oraz uzyskane dla czystej cieczy jonowej [BMIm][BF₄] (b) [H9]

Na rys. 24a przedstawiono wyniki pomiarów czasów relaksacji spin-sieć protonów w funkcji częstotliwości precesji Larmora od 10 kHz do 30 MHz (co odpowiada wartościom pola magnetycznego z zakresu 0.235 mT - 0.7 T) przeprowadzonych dla żelowego elektrolitu *polimer-ciecz jonowa* w zakresie temperatur od 248 do 343 K. Na wszystkich przedstawionych profilach relaksacji widoczna jest **silna zależność dyspersyjna** zarówno w zakresie **niskich** (poniżej

100 kHz), jak i **wysokich** częstotliwości. Niskoczęstotliwościowej dyspersji **nie obserwuje się** natomiast na profilach relaksacji otrzymanych dla **czystej cieczy jonowej** [BMIm][BF₄] – por. z rys. 24b. W celu interpretacji uzyskanych wyników konieczne było zastosowanie odpowiednich modeli teoretycznych pozwalających na prawidłowy opis relaksacji protonów zarówno w przypadku czystej *cieczy jonowej*, jak i w układzie *polimer-ciecz jonowa*.

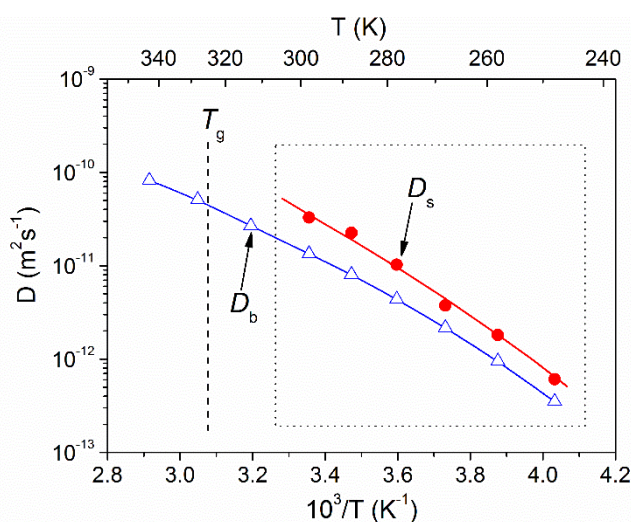
W pracy [H8] przedstawiono wyniki badań następujących czystych cieczy jonowych: [EMIm][SCN] (*tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy*), [BMIm][BF₄] (*tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy*) oraz [BMIm][PF₆] (*heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy*). Dla wszystkich wymienionych układów eksperymenty FFC NMR przeprowadzono w zakresie rezonansu jąder atomów wodoru (¹H), natomiast w przypadku [BMIm][PF₆] badania poszerzono o rezonans jąder atomów fluoru (¹⁹F). Do opisu uzyskanych wyników posłużono się modelem dyfuzyjnym *nieoddziaływujących sztywnych (twardych) kul* (FFHS) [32, 33], w którego założeniach kształt molekuł jest przybliżony sferami, w centrum których umiejscowione są spiny, zaś dyfuzja translacyjna molekuł jest opisana równaniem dyfuzji Ficka. Wykorzystany model teoretyczny pozwolił na **wyznaczenie współczynników dyfuzji translacyjnej jonów w układach czystych cieczy jonowych przy użyciu relaksometrii FFC NMR**. Na rys. 25 przedstawiono przykładowe wyniki otrzymane dla kationów (¹H NMR) i anionów (¹⁹F NMR) w układzie [BMIm][PF₆].



Rys. 25. Przykładowe wyniki stałych dyfuzji translacyjnej otrzymane metodą FFC ¹H i ¹⁹F NMR dla jonów cieczy [BMIm]⁺[PF₆]⁻ wraz z porównaniem z danymi literaturowymi [H8]; D_H i D_F – współczynniki dyfuzji odpowiednio kationu i anionu

Zastosowaną do czystych cieczy jonowych metodykę badawczą wykorzystano do badania **stałego elektrolitu polimerowego z cieczą jonową [BMIm][BF₄] uwięzioną w obszarach niejednorodnej matrycy poliakrylowej** [H9]. Odseparowaną w dużych basenach (o rozmiarach rzędu μm) ciecz jonową potraktowano jako ciecz typu *bulk*, przy czym w opisie dynamiki rotacyjnej kationów imidazoliowych uwzględniono w tym przypadku również ich reorientacje wzdłuż osi krótkiej i długiej (model *Woessnera* [34]), co podyktowane było wydłużonym kształtem i analizą konformacyjną jonów [BMIm]. Do opisu dynamiki translacyjnej kationów zaproponowano model *Torrey* stosowany dla izotropowych lepkich cieczy [35]. Z kolei dynamikę translacyjną kationów [BMIm] oddziaływujących z powierzchnią matrycy

polimerowej, manifestującą się silną zależnością dyspersyjną w zakresie niskich częstotliwości pomiarowych (rys. 24a), analizowano zakładając dodatkowy mechanizm relaksacji związany z reorientacją jonów wywołaną ich translacyjnymi przemieszczeniami wzdłuż nieregularnej powierzchni matrycy polimerowej (*reorientation mediated by translational displacements – RMTD* [36, 37]). Przemieszczenia takie, w połączeniu z charakterystycznymi oddziaływaniami elektrostatycznymi pomiędzy kationami a polarnymi grupami matrycy, prowadzą do zmiany orientacji jonów zgodnie z topologią powierzchni samej matrycy. Zmiana orientacji jonów pociąga za sobą z kolei zmianę kierunku wewnątrzcząsteczkowego wektora spin-spin względem zewnętrznego pola magnetycznego, co wywołuje modulację w czasie wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania dipolowego i prowadzi do efektywnej relaksacji spin-sieć w zakresie niskich częstotliwości. Czas korelacji związany z mechanizmem RMTD jest o kilka rzędów wielkości dłuższy od czasu korelacji przypisanego procesowi dyfuzji rotacyjnej molekuł, która również powoduje modulację oddziaływania wewnątrzcząsteczkowego.



Rys. 26. Temperaturowe zależności współczynników dyfuzji kationów imidazoliowych wyznaczone metodą relaksometrii FFC NMR dla cieczy jonowej w stanie *bulk* (D_b) oraz dla jonów migrujących wzdłuż powierzchni matrycy polimerowej w elektrolicie polimer-ciecz jonowa (D_s); T_g oznacza temperaturę przemiany szklistej matrycy polimerowej [H9]

Zastosowanie modelu RMTD do opisu dynamiki translacyjnej kationów imidazoliowych migrujących wzdłuż powierzchni porów matrycy polimerowej pozwoliło na wyznaczenie **współczynników dyfuzji powierzchniowej**. Ważnym wynikiem badań było wykazanie, że stałe dyfuzji kationów przemieszczających się wzdłuż powierzchni matrycy polimerowej mają większe wartości (2-3-krotnie w zależności od temperatury) od współczynników dyfuzji kationów w odseparowanych obszarach *bulk* (rys. 26). Wynik ten, podobnie jak zaobserwowany dwukrotny wzrost przewodności elektrolitycznej w polimerowym elektrolicie w stosunku do czystej cieczy jonowej, pozwolił na sformułowanie hipotezy o obecności tzw. **międzyfazy**, która może pełnić rolę „łącznika” pomiędzy fazą odseparowanej cieczy jonowej a fazą polimerową (por. rys. 23). Najprawdopodobniej w obrębie tej „nowej” fazy występują sprzyjające warunki do powstania dalekozasięgowych ścieżek przewodnictwa jonowego, wzdłuż których możliwy jest efektywny transport jonów, co może tłumaczyć zwiększenie przewodnictwa elektrolitu polimer-ciecz jonowa względem czystej cieczy jonowej.

5.7. Podsumowanie

Otrzymanie wyżej omówionych wyników dotyczących roli wody i wpływu powierzchni granicznych na własności przewodników jonowych z molekułami heterocyklicznymi zawierającymi atomy azotu (łącznie zbadano 15 układów) było możliwe dzięki wykorzystaniu komplementarnych metod badawczych. Dla otrzymanych soli molekuł heterocyklicznych z kwasami dikarboksyłowymi i kwasem selenowym wyznaczono struktury krystalograficzne. Lokalną dynamikę molekularną układów scharakteryzowano metodami jądrowego rezonansu magnetycznego (pomiarów czasów relaksacji spin-sieć, widma dużej zdolności rozdzielczej w ciele stałym ^1H - ^{13}C CP/MAS NMR, relaksometria FFC NMR) uzupełnionymi obliczeniami teoretycznymi widm dla struktury periodycznej. Zbadano temperaturowe zależności przewodnictwa protonowego metodą spektroskopii impedancyjnej oraz topografię powierzchni próbek metodą elektronowej mikroskopii skanującej. **Przeprowadzone badania dostarczyły informacji o wpływie powierzchni granicznych ziaren/kryształitów na dynamikę protonów i molekuł heterocyklicznych oraz o udziale fazy nieuporządkowanej w przewodnictwie protonowym.**

Dla układów zawierających wodę krystalizacyjną i/lub zaadsorbowaną badania poszerzono o spektroskopię w podczerwieni oraz o analizę stabilności termicznej metodami dynamicznymi (DSC, TG). Na podstawie tych określono **wpływ wody na powstawanie nieporządku strukturalnego i na makroskopowe przewodnictwo protonowe.**

Dzięki wykorzystaniu w szerokim zakresie temperatur metody FFC (*fast field cycling*) ^1H NMR oraz zastosowaniu przy opisie uzyskanych wyników odpowiednich modeli teoretycznych (m.in. FFHS, Torrey, Woessner, RMTD) scharakteryzowano dynamikę rotacyjną i translacyjną kationów imidazoliowych w czystych cieczach jonowych oraz w usieciowanych układach polimerowych wypełnionych cieczami jonowymi. Przeprowadzone badania pozwoliły otrzymać **informację o zróżnicowanej dyfuzji translacyjnej kationów cieczy jonowej uwięzionej w porowatej matrycy polimerowej.**

Do najważniejszych osiągnięć pracy habilitacyjnej zaliczam:

i) **scharakteryzowanie dynamiki molekuł heterocyklicznych w następujących jonowo przewodzących układach:**

- **w solach imidazolu i benzimidazolu ze słabymi kwasami dikarboksyłowymi o różnej długości łańcucha alifatycznego;** dla 7 związków zbadano strukturę i dynamiczne własności fazy o uporządkowaniu krystalicznym dalekiego zasięgu oraz własności fazy nieuporządkowanej, charakteryzującej się znacznie większą dynamiką molekularną niż faza uporządkowana. Fazę nieuporządkowaną powiązano z powierzchniami granicznymi

ziaren/kryształitów. Wykazano zależność udziału fazy uporządkowanej oraz nieuporządkowanej w próbce od technologii jej otrzymywania. Określono również wkład jaki wnosi każda z tych faz do przewodnictwa protonowego;

- **w solach imidazolu z silnym nieorganicznym kwasem**; wyznaczono strukturę fazy krystalicznej *dihydratu selenianu imidazoliowego* i pokazano, że dynamikę kationu imidazoliowego w tej strukturze charakteryzują libracje oraz reorientacje wokół osi C₂ pierścienia. Ta efektywna dynamika umożliwia dyfuzję strukturalną protonów przez kryształ;
- **w polimerach pochodzenia naturalnego sfunkcjonalizowanych molekułami heterocyklicznymi**; stwierdzono, że funkcjonalizacja **kwasy alginowej benzimidazolem** prowadzi do silnego usieciowania polimeru, spowalnia jego dynamikę molekularną i uśrednia dynamikę jednostek guluronowych i mannurowych. W przypadku **mikrokrystalicznej celulozy** stwierdzono, że funkcjonalizacja **imidazolem** wiąże się z impregnacją powierzchni jej ziaren molekułami heterocyklicznymi. Dynamika molekuł imidazolu na powierzchni ziaren jest uwarunkowana siłą wiązań wodorowych z molekułami wody, poprzez które molekuły heterocykliczne są połączone z łańcuchami polimeru;
- **w cieczach jonowych uwięzionych w matrycach polimerowych**; wykazano, że dynamika translacyjna kationów imidazoliowych migrujących wzdłuż powierzchni usieciowanej matrycy jest nieoczekiwanie większa od dyfuzji translacyjnej jonów w czystej cieczy jonowej oraz znajdujących się wewnątrz obszarów porowatej matrycy i nie oddziaływujących z matrycą.

ii) **powiązanie dynamiki molekuł wchodzących w skład badanych układów z własnościami elektrycznymi otrzymanych materiałów:**

- **dla soli kationów heterocyklicznych z kwasami dikarboksyłowymi** składających się z ziaren o uporządkowanym wnętrzu krystalicznym i obszarów z nieporządkiem strukturalnym określono wkład jaki wnosi każda z faz do przewodnictwa protonowego. Stwierdzono, że chociaż lokalna dynamika protonów w fazie nieuporządkowanej jest znacznie większa niż w fazie krystalicznej (proces cyklicznego zrywania i rekonstrukcji wiązań wodorowych), to dalekozasięgowy transport tych "bardziej swobodnych" protonów jest ograniczony przez nieporządek strukturalny i defekty. Trudno doszukać się w takiej fazie dalekozasięgowych ścieżek przewodnictwa. Natomiast w części uporządkowanej materiału, dzięki odpowiedniej aranżacji struktury krystalicznej i dynamice najbliższego otoczenia protonów, możliwa jest dalekozasięgową dyfuzja strukturalna (mechanizm Grotthussa). Dla *glutarynianu*, *pimelinianu* oraz *sebacynianu benzimidazoliowego* zaproponowano ścieżki transportu protonów w kryształach;

- stwierdzono, że *dihydrat selenianu imidazoliowego* posiada dużą przewodność elektryczną w temperaturze pokojowej (rzędu 10^{-3} S/m), co jest związane nie tylko z dużą dynamiką molekuł imidazolu i tetraedrów SeO_4 , ale również z dynamiką sieci wiązań wodorowych utworzonych przez wodę krystalizacyjną;
- pokazano, że dynamika molekuł heterocyklicznych w **foliach kwasu alginowego domieszkowanego benzimidazolem** wpływa na wzrost przewodności elektrycznej układu, która w temperaturze $170\text{ }^\circ\text{C}$ osiąga wartość rzędu 10^{-1} S/m i przewyższa o blisko 3 rzędy maksymalną wartość przewodności folii czystego kwasu alginowego silnie limitowaną punktem wrzenia wody. Podobny wzrost maksymalnej wartości przewodnictwa elektrycznego (o około 3 rzędy wielkości względem czystej celulozy) oraz poszerzenie temperaturowego zakresu wykorzystania materiału wykazano dla bezwodnej **mikrokrystalicznej celulozy, której powierzchnię ziaren sfunkcjonalizowano molekułami imidazolu.**
- w żelowym elektrolicie polimerowym zaproponowano obecność **międzyfazy** pełniącej rolę „łącznika” pomiędzy fazą polimeru (ciałostalową matrycą polimerową) a fazą cieczy jonowej uwięzionej w porach usieciowanej matrycy. W obrębie międzyfazy postulowany jest obniżony stopień agregacji jonów i możliwość kreowania nowych ścieżek przewodnictwa jonowego, wzdłuż których możliwy jest efektywny transport jonów.

Reasumując, badania przeprowadzone przy użyciu wielu komplementarnych metod eksperymentalnych dla wybranych przewodników jonowych opartych na molekułach heterocyklicznych zawierających atomy azotu pozwoliły na analizę efektów wyjątkowo rzadko analizowanych w tego typu układach. Szczególnie ważną rolę wydają się odgrywać procesy dynamiczne obserwowane w obszarach granicznych „faz”. Dogłębna analiza i zrozumienie procesów fizycznych zachodzących w tych obszarach na poziomie molekularnym może być pomocne przy projektowaniu nowych materiałów jonowo przewodzących z przeznaczeniem do zastosowania w różnego typu urządzeniach elektrochemicznych.

Podziękowania

Pragnę wyrazić swoją wdzięczność Pani profesor dr hab. Jadwidze Tritt-Goc za merytoryczne wsparcie oraz życzliwość okazaną w trakcie mojej wieloletniej pracy naukowej.

Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, w szczególności ze Środowiskowego Laboratorium Badań Radiospektroskopowych, za wszelką pomoc i miłą atmosferę pracy.

Szczególne podziękowania składam mojej Żonie za okazaną cierpliwość i wyrozumiałość oraz za nieocenioną rolę mamy i trud włożony w wychowywanie naszych dzieci. Dziękuję również moim Rodzicom i Teściom za okazane wsparcie w okresach mojej najbardziej intensywnej pracy zawodowej.

Literatura

- [1] J. A. Joule, G. F. Smith, *Chemia związków heterocyklicznych*, PWN, Warszawa, 1984
- [2] G. Will; *Z. Kristallogr.* **129** (1969) 211
- [3] A. Kawada, A. R. McGhie, M. M. Tabes; *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 3121
- [4] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Meier; *Electrochim. Acta* **43** (1998) 1281
- [5] K. A. Mauritz, R. B. Moore; *Chem. Rev.* **104** (2004) 4535
- [6] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly; *J. Power Sources* **103** (2001) 1
- [7] J. Z. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, D. R. MacFarlane; *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1703
- [8] Y. Z. Fu, A. Manthiram; *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) 1
- [9] J. D. Kim, T. Mori, S. Hayashi, I. Honma; *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) 290
- [10] M. Schuster, W. H. Meyer, G. Wegner, H. G. Herz, M. Ise, K. D. Kreuer, J. Maier; *Solid State Ionics* **145** (2001) 85
- [11] I. Fischbach, H. W. Spiess, K. Saalwachter, G. R. Goward; *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 18500
- [12] D. Sebastiani, G. Goward, I. Schnell, H. W. Spiess; *J. Mol. Struct.* **625** (2003) 282
- [13] G. R. Goward, M. F. H. Schuster, D. Sebastiani, L. Schnell, H. W. Spiess; *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9322
- [14] G. R. Goward, K. Saalwachter, I. Fischbach, H. W. Spiess; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **24** (2003) 150
- [15] B. S. Hickman, M. Mascal, J. Titman, I. G. Wood; *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 11486
- [16] V. O. Zavel'sky, V. N. Babin, M. S. Vysokovskaya, E. I. Fedin; *J. Phys. Org. Chem.* **4** (1991) 271
- [17] M. Iannuzzi; *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 204710-1
- [18] M. Iannuzzi, M. Parrinello; *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 025901
- [19] J. T. Daycock, G. P. Jones, J. R. N. Evans, J. M. Thomas; *Nature* **218** (1968) 672
- [20] S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.* **20** (1966) 783
- [21] K. Xu, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4303
- [22] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. dal Corso, P. Giannozzi; *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 515
- [23] M. J. Frisch *et al.*; Gaussian 03, Revision B. 03, 2003, Inc., Pittsburgh PA
- [24] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley; *Cryst. Growth. Des.* **1** (2001) 29
- [25] M. J. Potrzebowski, M. Cypriak, M. Michalska, A. E. Koziol, S. Kazmierski, W. Ciesielski, J. Klinowski; *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 4488

- [26] P. E. Blochl; *Phys. Rev B* **50** (1994) 17953
- [27] P. Giannozzi *et al.*; *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 395502–1–19
- [28] G. C. Borgia, R. J. S. Brown, P. Fantazzini; *J. Magn. Reson.* **132** (1998) 65
- [29] S. Stapf, R. Kimmich, R. -O. Seitter; *PhysRevLett* **75** (1995) 2855
- [30] F. Barberon, J.-P. Korb, D. Petit, V. Morin, E. Bermejo; *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 116103
- [31] R. Kimmich; *Principles of Soft-Matter Dynamics. Basic Theories, Non-invasive Methods, Mesoscopic Aspects*, ch. 7, p. 549-635, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2012
- [32] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, ch. VIII, p. 289-305, Oxford University Press: Oxford, 1961
- [33] L. P. Hwang; J. H. Freed; *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 4017
- [34] H.C. Torrey, *Phys. Rev.* **92** (1953) 962
- [35] D.E. Woessner, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 1
- [36] T. Zavada, R. Kimmich; *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 6229
- [37] R. Kimmich, *NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry*, Springer, Berlin, 1997

Adem Ruchocki