

Załącznik nr 3

AUTOREFERAT W JĘZYKU POLSKIM

**INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**



DR INŻ. KATARZYNA POGORZELEC-GLASER

AUTOREFERAT

**PROJEKTOWANIE I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH
ELEKTROLITÓW STAŁYCH PRZEWODZĄCYCH
PROTONOWO**

**ZAŁĄCZNIK DO WNIOSKU O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA
HABILITACYJNEGO**

POZNAŃ 2019

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | DANE OSOBOWE | 2 |
| 2 | WYKSZTAŁCENIE..... | 2 |
| 3 | DOTYCHCZASOWE ZATRUDNIENIE | 3 |
| 4 | WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DO UBIEGANIA SIĘ O STOPIEŃ DOKTORA HABILITOWANEGO..... | 3 |
| 5 | OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DO UBIEGANIA SIĘ O STOPIEŃ DOKTORA HABILITOWANEGO..... | 5 |
| | 5.1 WSTĘP | 5 |
| | 5.2 CEL PRACY | 8 |
| | 5.3 ETAPY PRACY NAUKOWEJ I METODYKA BADAŃ..... | 8 |
| | 5.4 OMÓWIENIE WYNIKÓW..... | 11 |
| | 5.4.1 STRUKTURA I PRZEWODNICTWO POŁĄCZEŃ IMIDAZOLU Z KWASAMI NIEORGANICZNYMI | 11 |
| | 5.4.2 STRUKTURA I PRZEWODNICTWO POŁĄCZEŃ CZĄSTECZEK HETEROCYKLICZNYCH Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI | 16 |
| | 5.4.3 KOMPOZYTY NA BAZIE BIOPOLIMERÓW I CZĄSTECZEK HETEROCYKLICZNYCH | 44 |
| | 5.5 PODSUMOWANIE | 48 |
| | 5.6 POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NIEWCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ | 50 |
| 6 | SPIS TABEL | 52 |
| 7 | SPIS RYSUNKÓW | 52 |
| 8 | LITERATURA | 54 |

1 DANE OSOBOWE

Katarzyna Pogorzelec-Glaser

Instytut Fizyki Molekularnej

Polskiej Akademii Nauk

ul. Smoluchowskiego 17

60-179 Poznań

2 WYKSZTAŁCENIE

1995-2000 – studia magisterskie- Fizyka Techniczna, Politechnika Poznańska, specjalność:
„Fizyka Materiałów i Nanotechnologie”

1999-2000 Studium Pedagogiczne, Politechnika Poznańska

2000 – mgr inż. Fizyki Technicznej. Temat pracy magisterskiej: *”Badanie efektów orientacji domen krystalicznych w kompozytach polimerowych kondensowanych w polu elektrycznym”*, promotor: Prof. dr hab. Józef Garbarczyk

2000-2005 – studia doktoranckie, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Polimerów, Politechnika Poznańska

2005 - dr inż. Technologii Chemicznej. Temat pracy doktorskiej: *”Analiza struktury krystalicznej i molekularnej soli imidazoliowych kwasów dikarboksylowych”*, promotor: prof. dr hab. Józef Garbarczyk

Recenzenci: prof. dr hab. Adam Pietraszko, prof. dr hab. Jan Skowroński

2005 - Studia Podyplomowe z zakresu Logistyki, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Temat pracy *„Analiza kosztów działań (ABC) w przedsiębiorstwie XYZ”*, promotor: prof. dr hab. Marek Ciesielski (wynik bardzo dobry)

2011 - Studia Podyplomowe „Zarządzanie bezpieczeństwem i higieną pracy”, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Temat pracy *„Ocena ryzyka zawodowego w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu dla wybranych stanowisk pracy”*, promotor: dr Janusz Rymaniak (wynik bardzo dobry)

3 DOTYCHCZASOWE ZATRUDNIENIE

2006 –obecnie Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu

stanowisko: starszy specjalista ds. chemii

2004-2006 – Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie

stanowisko: asystent

4 WYKAZ PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DO UBIEGANIA SIĘ O STOPIEŃ DOKTORA HABILITOWANEGO

1H Pogorzelec-Glaser K., Rachocki A., Ławniczak P., Łapiński A., Tritt-Goc J.

Synthesis and characterization of a new proton-conducting material based on imidazole and selenic acid

(2012) *Solid State Ionics*, 227, 96-101

IF=2.14

2H Widelicka M., **Pogorzelec-Glaser K.**, Pietraszko A., Ławniczak P., Pankiewicz R., Łapiński A.

Order-disorder phase transition in an anhydrous pyrazole-based proton conductor: The enhancement of electrical transport properties

(2017) *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (37), 25653-25661

IF=3.91

3H Ławniczak P., **Pogorzelec-Glaser K.**, Pietraszko A., Hilczer B.

Impedance spectroscopy studies of proton conductivity in imidazolium malonate

(2017) *Solid State Ionics*, 306, 25-30

IF=2.75

4H Pogorzelec-Glaser K., Pawlaczyk Cz., Pietraszko A., Markiewicz E.

Crystal structure and electrical conductivity of imidazolium succinate

(2007) *Journal of Power Sources*, 173 (2 SPEC. ISS.), 800-805

IF=2.86

5H Pogorzelec-Glaser K., Pietraszko A., Baran J., Hilczer B., Małecki J., Połomska M., Ławniczak P.

Structure and molecular dynamics of bis-1H-1,2,4-triazole succinic acid complex crystals

(2011) *CrystEngComm.*, 13, 3698–3709

IF=3.84

6H Ławniczak P., **Pogorzelec-Glaser K.**, Pawlaczyk C., Pietraszko A., Szcześniak L.
New 2-methylimidazole-dicarboxylic acid molecular crystals: Crystal structure and proton conductivity

(2009) *Journal of Physics Condensed Matter*, 21 (34), art. no. 345403

IF=2.19

7H **Pogorzelec-Glaser K.**, Rachocki A., Ławniczak P., Pietraszko A., Pawlaczyk Cz., Hilczer, B., Pugaczowa-Michalska M.

Structure, hydrogen bond network and proton conductivity of new benzimidazole compounds with dicarboxylic acids

(2013) *CrystEngComm*, 15, 1950–1959

IF= 3.86

8H Rachocki A., **Pogorzelec-Glaser K.**, Ławniczak P., Pugaczowa-Michalska M., Łapiński A., Hilczer B., Matczak M., Pietraszko A.

Proton conducting compound of benzimidazole with sebacic acid: Structure, molecular dynamics, and proton conductivity

(2014) *Crystal Growth and Design*, 14 (3), 1211-1220

IF=4.89

9H Rachocki A., **Pogorzelec-Glaser K.**, Pawlaczyk C., Tritt-Goc J.

Morphology, molecular dynamics and electric conductivity of carbohydrate polymer films based on alginic acid and benzimidazole

(2011) *Carbohydrate Research*, 346 (17), 2718-2726

IF=2.33

10H Smolarkiewicz I., Rachocki A., **Pogorzelec-Glaser K.**, Ławniczak P., Pankiewicz R., Tritt-Goc, J.

Effect of surface coating of microcrystalline cellulose by imidazole molecules on proton conductivity

(2016) *European Polymer Journal*, 78, 186–194

IF=3.53

Impact factor (IF) został podany zgodnie z rokiem publikacji.

Sumaryczny *impact factor* publikacji z cyklu [1H-10H]: **32.3**

Średni IF prac = **3.23**

Szczegółowy wykaz opublikowanych prac naukowych znajduje się w załączniku nr 6. Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie części z wyżej wymienionych publikacji znajdują się w załączniku 8. Kopie publikacji z cyklu [1H-10H] stanowią załącznik 5.

5 OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ DO UBIEGANIA SIĘ O STOPIEŃ DOKTORA HABILITOWANEGO

5.1 WSTĘP

Problematyka dotycząca alternatywnych źródeł energii i towarzyszące wyzwania związane z jej pozyskiwaniem oraz magazynowaniem są obecnie inspiracją dla wielu zespołów naukowych na całym świecie^{1,2,3,4,5,6}. Najnowsze światowe trendy wiążą się z zastosowaniem ogniw paliwowych, które oparte są na tzw. elektrolitach stałych (np. Proton Exchange Membrane - PEM)⁷.

Aktualnie na skalę przemysłową jako elektrolity stałe stosowane są w dużej mierze elektrolity polimerowe, które bazują na stałym polimerze organicznym. Najczęściej wykorzystywanym materiałem jest kwas poli[nadfluorosulfonowy], kopolimer tetrafluoroetyleny i perfluorowanych monomerów zawierających grupę sulfonową (Nafion®)⁸. Poważną wadą tego elektrolitu, ograniczającą jego praktyczne wykorzystanie jest to, że przewodzenie ściśle związane jest z obecnością wody i tym samym przewodnictwo protonowe zależy od wilgotności polimeru⁹. Powyższa właściwość bardzo komplikuje konstrukcję ogniwa ze względu na konieczność utrzymania w niej stałej wilgotności. Poza tym rola wody w przewodnictwie ogranicza też temperaturę pracy tych ogniw do 90°C (poniżej temperatury wrzenia wody), co w konsekwencji powoduje istotne problemy techniczne związane z trwałością elektrod.

Otrzymywanie nowych materiałów, które w stanie stałym wykazują duże przewodnictwo protonowe zwłaszcza w wyższych temperaturach (powyżej temp. 90-100°C) jest obecnie jednym z kluczowych wyzwań, z którymi należy się zmierzyć przy projektowaniu wysokowydajnych wodorowych ogniw paliwowych. Niezbędnym elementem konstrukcyjnym takich ogniw jest membrana oddzielająca dwie elektrody, stanowiąca elektrolit stały charakteryzujący się dobrym przewodnictwem protonowym i zerowym przewodnictwem elektronowym.

Obecnie najbardziej **obiecującą strategią w projektowaniu elektrolitów stałych** jest metoda oparta na otrzymaniu materiałów przewodzących, posiadających **zaplanowaną i zdefiniowaną architekturę przestrzenną**.

Elementami determinującymi wzajemną aranżację cząsteczek w sieci krystalicznej są przede wszystkim wiązania wodorowe, które służą do tworzenia struktur dwu i trójwymiarowych. Możliwość kontrolowania ilości tych połączeń oraz ich siły stanowi najważniejszy środek służący do zamierzonego otrzymywania materiałów charakteryzujących się dużym przewodnictwem protonowym. Wiązania wodorowe powodują, że cząsteczki wykazują tendencję do tworzenia supramolekularnych agregatów, które z kolei decydują o własnościach makroskopowych, takich jak przewodnictwo elektryczne. Z tego powodu poznanie czynników decydujących o bilateralnym uporządkowaniu i konfiguracji molekuł jest kluczowym zagadnieniem pozwalającym projektować związki posiadające dobre własności przewodzące.

Jednym z kierunków rozwiązania problemu jest poszukiwanie tzw. bezwodnych protonowych elektrolitów stałych, tj. takich materiałów, w których migracja protonów przez ciało stałe odbywa się z udziałem innych niż woda molekuł. Cząsteczkami, które znane są z tego, że biorą czynny udział w przeskoku protonów w ciałach stałych są związki heterocykliczne, takie jak imidazol lub jego pochodne. Molekuły te ze względu na swoją budowę mogą odgrywać rolę zarówno akceptora, jak i donora protonów (posiadają właściwości amfoteryczne). Krystaliczny imidazol wykazuje dużą łatwość w tworzeniu wiązań wodorowych, których długości i kierunki, podobnie jak najbliższe otoczenie protonu determinuje jego transport. Czysty polikrystaliczny imidazol wykazuje przewodnictwo rzędu 0,1 S/m w temp. 360 K, które jest warunkowane przez lokalną reorientację pierścieni imidazoliowych (mechanizm Grotthusa)¹⁰. Przewodnictwo elektryczne zależy zatem od zdolności do swobodnej migracji protonów związanej z wzajemnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w sieci krystalicznej.

Oprócz molekuł heterocyklicznych równie ważnym kryterium jest dobór odpowiednich związków tworzących z tymi cząsteczkami dynamiczną strukturę wiązań wodorowych. Mocne kwasy nieorganiczne oraz niektóre kwasy organiczne (w szczególności kwasy dikarboksyłowe) wydają się być idealnymi związkami modelowymi spełniającymi ten warunek^{11,12}.

W przypadku kwasów organicznych obecność dwóch grup karboksylowych (łatwość jonizacji) sprzyja tworzeniu oddziaływań z cząsteczkami, takimi jak imidazol.

Z doniesień literaturowych wynika, że połączenia imidazolu z silnymi kwasami nieorganicznymi, takimi jak kwas siarkowy i fosforowy charakteryzują się bardzo dobrym przewodnictwem protonowym w stanie ciekłym². Brak jest natomiast jakichkolwiek doniesień literaturowych dot. przewodnictwa podobnych układów w stanie stałym.

Reasumując dotychczasowy stan wiedzy, poszukiwanie nowych przewodników protonowych bazuje na syntezie związków, w których obecna jest dynamiczna sieć wiązań wodorowych umożliwiającą swobodny transport protonów w fazie stałej.

Fragmentaryczne informacje dot. pełnej charakterystyki strukturalnej stałych przewodników protonowych oraz brak przemyślanej strategii związanej z odpowiednim doбором połączeń związków heterocyklicznych skłoniły mnie do podjęcia badań mających na celu znalezienie materiałów wykazujących wysokie przewodnictwo protonowe. W literaturze przedmiotu w dalszym ciągu brak jest jednolitej spójnej teorii łączącej budowę strukturalną z mechanizmem przewodnictwa protonowego.

W swojej pracy naukowej [1H-10H] zajmowałam się połączeniami imidazolu oraz innych molekuł heterocyklicznych (2-metyloimidazolu, benzimidazolu, triazolu, pirazolu) z kwasami nieorganicznymi oraz słabszymi kwasami dikarboksyłowymi. Badania dotyczące **strategii projektowania nowych przewodników protonowych** zostały podjęte przeze mnie po raz pierwszy i opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym między innymi takich jak *Solid State Ionics*, *Crystal Growth and Design*, *CrystEngComm*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *Journal of Power Sources*, *European Polymer Journal*.

Oprócz w/w elektrolitów niskocząsteczkowych o budowie krystalicznej, ważnym aspektem, zwłaszcza w ostatnim czasie jest poszukiwanie nowych materiałów przewodzących, które są ekologiczne. Takie materiały powinny być biodegradowalne oraz cechować się niskimi kosztami produkcji. Poszukuje się przewodników protonowych, w których cząsteczkami heterocyklicznymi funkcjonalizuje się polimery naturalne np. chitynę z imidazolem, pochodne imidazolu z karagenem^{46,47}. W takich materiałach przewodnictwo protonowe zależy w dużej mierze od **koncentracji molekuł heterocyklicznych**¹³. Dlatego drugim kierunkiem badawczym było zaprojektowanie i otrzymanie przeze mnie materiałów kompozytowych

opartych na polimerach naturalnych, które charakteryzowałyby się dobrymi własnościami przewodzącymi.

Opracowałam koncepcję syntezy polegającej na dyspergowaniu w matrycy polimerowej (celuloza lub kwas alginowy) określonych ilości wypełniacza w postaci w/w molekuł heterocyklicznych. Dla otrzymanych kompozytów zaproponowano teoretyczny mechanizm przewodnictwa protonowego^{14,15,16,17,18,19}.

Przedmiotem moich badań było zatem **opracowanie strategii otrzymywania nowych materiałów krystalicznych oraz kompozytów polimerowych** charakteryzujących się przewodnictwem protonowym i dobrą stabilnością termiczną. Dla materiałów krystalicznych podjęłam próbę wyjaśnienia mechanizmu przewodnictwa w oparciu o wnikliwą analizę strukturalną.

5.2 CEL PRACY

Głównym celem mojej pracy było **zaprojektowanie nowych materiałów przewodzących protonowo**, stabilnych termicznie w szerokim zakresie temperatur opartych na połączeniach:

1. Kwasów nieorganicznych z molekułami związków heterocyklicznych
2. Kwasów dikarboksylowych z cząsteczkami związków heterocyklicznych, takimi jak: imidazol, 2-metyloimidazol, triazol, pirazol oraz benzimidazol.
3. Naturalnych związków wielkocząsteczkowych ze związkami heterocyklicznymi

W/w zadania realizowałam poprzez następujące cele szczegółowe:

- opracowanie metody otrzymywania przewodników protonowych oraz jej optymalizacja
- opis struktury molekularnej oraz krystalicznej badanych związków
- analiza oddziaływania wewnątrz- oraz międzycząsteczkowych
- opis własności termicznych badanych układów
- badania własności przewodzących
- analiza mechanizmów przewodzenia
- badanie wpływu budowy molekularnej i krystalicznej na własności przewodzące

5.3 ETAPY PRACY NAUKOWEJ I METODYKA BADAŃ

Strategia niniejszej pracy polegała na zaprojektowaniu stabilnych termicznie związków o jak największym przewodnictwie protonowym. Koncepcja badań opierała się na **przeemyślanym doborze związków**, które determinowałyby określone właściwości

przewodzące. Opierając się na dotychczasowych danych literaturowych jako obiekty badawcze postanowiłam wykorzystać połączenia związków heterocyklicznych z cząsteczkami kwasów. Logiczną konsekwencją było sprawdzenie takich parametrów, jak: długość i geometria przestrzenna łańcucha kwasowego, liczba atomów azotu w pierścieniu heterocyklicznym, wielkość cząsteczki heterocyklicznej, temperatury topnienia oraz pK_a poszczególnych molekuł na własności przewodzące otrzymanych związków.

Sole kwasów nieorganicznych oraz dikarboksylowych otrzymałam na drodze ich bezpośredniej syntezy z odpowiednim związkiem heterocyklicznym. Otrzymane sole oczyszczano poprzez powtórny rekrytalizację. Jednym z trudniejszych etapów pracy badawczej było **opracowanie optymalnej metody otrzymywania kryształów**, które mogłyby zostać wykorzystane do badań strukturalnych. W tym celu wielokrotnie przeprowadziłam krystalizację na drodze:

- powolnego odparowania rozpuszczalnika,
- przez zarodkowanie,
- metodą dyfuzyjną

Do zbadania wybranych właściwości fizyko-chemicznych dla nowo otrzymanych związków wykorzystałam następujące metody badawcze:

- Analizę elementarną – określenie składu pierwiastkowego nowo otrzymanych związków
- Dyfrakcję rentgenowską proszkową – wyznaczenie stopnia krystaliczności kompozytów
- Dyfrakcję rentgenowską dla monokryształów – określenie struktury krystalicznej i molekularnej otrzymanych soli
- DSC – charakterystyka właściwości termicznych
- Spektroskopia IR oraz Raman – identyfikacja siły i geometrii wiązań wodorowych
- Analizę Hirshfelda – określenie ilościowe oraz jakościowe charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych
- SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa – zobrazowanie morfologii materiału
- Spektroskopię impedancyjną – określenie przewodności elektrycznej otrzymanych materiałów
- Spektroskopię NMR – zbadanie dynamiki molekularnej otrzymanych związków

Jako obiekty badawcze wybrałam połączenia wybranych kwasów dikarboksylowych, kwasu selenowego oraz polimerów naturalnych ze związkami heterocyklicznymi zawierającymi azot. Poniżej przedstawiono zestawienie związków, które są przedmiotem niniejszej rozprawy habilitacyjnej:

- Selenian imidazoliowy dwuhydrat
- Szczawian pirazoliowy
- Szczawian imidazoliowy bezwodny oraz monohydrat
- Malonian diimidazoliowy
- Bursztynian imidazoliowy
- Bursztynian triazoliowy
- Glutarynian benzimidazoliowy
- Glutarynian 2-metyloimidazoliowy monohydrat
- Pimelinian benzimidazoliowy
- Suberynian triazoliowy
- Suberynian 2-metyloimidazoliowy
- Azelainian 2-metyloimidazoliowy
- Sebacynian benzimidazoliowy
- Kompozyt celulozy i imidazolu (budowa amorficzna)
- Sól kwasu alginowego z benzimidazolem (budowa amorficzna)

Przedstawione poniżej rezultaty badań poprzez ich wnikliwą interpretację, **przyczyniają się do poszerzenia wiedzy o strukturze krystalicznej** nowo otrzymanych związków oraz stanowią wyczerpującą analizę dotyczącą **korelacji pomiędzy budową molekularną a właściwościami przewodzącymi w/w związków.**

Na początku zaprezentowane zostały wyniki dot. struktury i własności przewodzących **solii nieorganicznej** - selenianu imidazoliowego.

W dalszej części niniejszego referatu przedstawiłam charakterystykę strukturalną oraz własności przewodzące dla **solii organicznych kwasów dikarboksylowych z wybranymi związkami heterocyklicznymi.** Chcąc zachować logiczną spójność i uwypuklić korelację pomiędzy strukturą a przewodnictwem analizę rozpocząłam od opisu soli kwasu szczawowego, który jest „najkrótszym” kwasem dikarboksylowym. Kolejnymi opisywanymi solami są związki posiadające w cząsteczce kwasu coraz dłuższy łańcuch alifatyczny (liczbę n grup metylenowych $-(CH_2)-$).

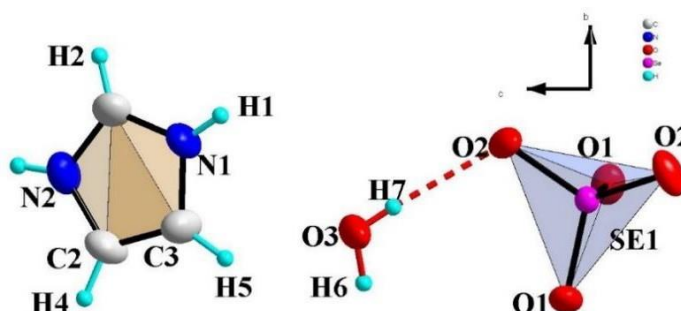
Ostatnia część niniejszej pracy poświęcona jest związkom opartym na połączeniach polimerów naturalnych (kwas alginowy oraz celuloza) ze związkami heterocyklicznymi.

5.4 OMÓWIENIE WYNIKÓW

5.4.1 STRUKTURA I PRZEWODNICTWO POŁĄCZEŃ IMIDAZOLU Z KWASAMI NIEORGANICZNYMI

Pierwszą analizowaną strukturą jest *sól imidazoliowa kwasu selenowego*. Wybór mocnego kwasu nieorganicznego został podyktowany wcześniejszymi badaniami Kreuera², z których wynika, że połączenia imidazolu z kwasem siarkowym i fosforowym (w fazie ciekłej) charakteryzują się b. dobrymi właściwościami przewodzącymi²⁰. Jak dotąd w literaturze przedmiotu nie badano własności przewodzących soli imidazoliowych kwasów nieorganicznych występującej w postaci stałej. Wybór kwasu selenowego został podyktowany jego właściwościami chemicznymi. Kwas ten jest mocniejszy zarówno od kwasu siarkowego jak i fosforowego, przez co łatwiej ulega jonizacji, a w konsekwencji jest bardziej podatny na tworzenie wiązań wodorowych z molekułami heterocyklicznymi.

Selenian imidazoliowy [1H] krystalizuje w postaci dwuhydratu w układzie tetragonalnym i posiada następujące parametry komórki elementarnej: $a=b=8,103(2)\text{\AA}$, $c=18,862(5)\text{\AA}$ - grupa przestrzenna $P4_12_12$. Komórka elementarna zawiera osiem jonów imidazoliowych, cztery jony selenianowe oraz osiem cząsteczek wody. Na poniższym rysunku przedstawiono część niezależną komórki elementarnej.

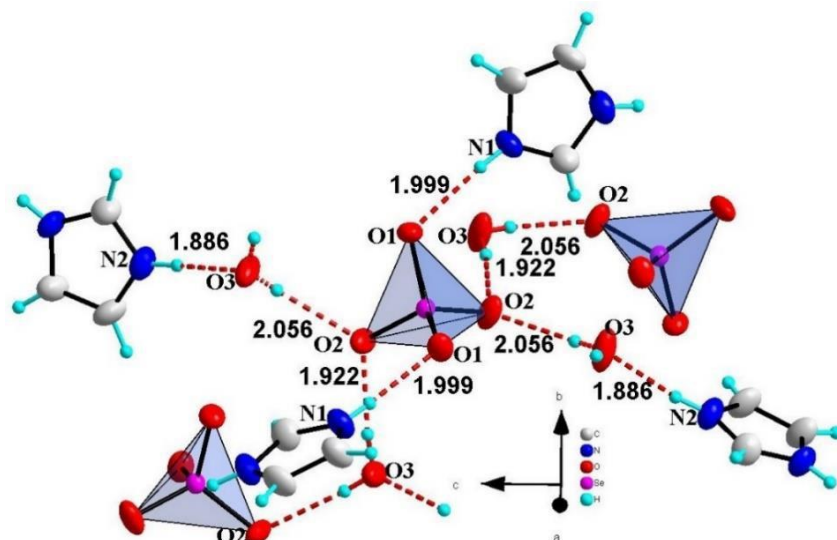


Rysunek 1. Część niezależna selenianu imidazoliowego dwuhydratu

W analizowanej soli występują liczne wiązania wodorowe, które scalają cząsteczki w trójwymiarową sieć. W strukturze krystalograficznej aniony selenianowe nie posiadają konfiguracji idealnego symetrycznego tetraedru. Tetraedr ten jest zniekształcony i posiada następujące długości wiązań: $\text{Se-O}(1)=1,629\text{\AA}$, $\text{Se-O}(2)=1,632\text{\AA}$ i kąty O-Se-O odpowiednio

109,25° oraz 109,41° [**1H**]. Zniekształcenie tetraedru wynika z wzajemnej interakcji z otaczającymi atomami wodoru i jest skorelowane z ilością i siłą tych oddziaływań.

W analizowanej soli każdy anion selenianowy jest otoczony czterema cząsteczkami wody oraz dwoma kationami imidazoliowymi.



Rysunek 2. Otoczenie jonu selenianowego - wiązania wodorowe w selenianie imidazoliowy dwuhydracie [**1H**]

Biorąc pod uwagę atomy tlenu należące do anionu selenianowego można zauważyć, że tworzą one dwa silne wiązania O-H...O z cząsteczką wody (2,78 Å i 2,76 Å) i wiązania N-H...O z imidazolem mające długość 2,83 Å.

Z kolei cząsteczki wody uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych z imidazolem i jonem selenianowym (odległość odpowiednio 2,71-2,75 Å). Ponadto z badań strukturalnych *selenianu imidazoliowego dwuhydratu* wynika, że kąt walencyjny w cząsteczce wody (H-O-H) jest równy 111,9°. Taka wartość jest bliska kątowi występującemu w jonie hydroniowym H₃O⁺ - 113° (w „izolowanej” cząsteczce wody kąt ten wynosi 104,4°). Te dane mogą wskazywać, że w strukturze opisywanej soli występują również jony hydroniowe, które geometrycznie tworzą trygonalną piramidę z jonem tlenu występującym w pozycji centralnej i symetrycznie rozłożonymi atomami wodoru.

Biorąc pod uwagę cząsteczkę imidazolu można zauważyć, że kation imidazoliowy zajmuje pozycję C1 i jest płaski wykazując charakterystyczną deformację heterocyklicznego pierścienia od symetrycznej formy pentagonalnej. Atomy azotu należące do imidazolu tworzą prawie liniowe wiązania wodorowe N-H...O w kierunku jonu selenianowego (2,83 Å) i do cząsteczki wody (2,71-2,75 Å). Kąty walencyjne tych wiązań wynoszą odpowiednio 169,4° i 171,8°.

W tabeli 1 przedstawiono porównanie długości wiązań występujących w selenianie imidazoliowym, w połączeniu imidazolu z kwasem siarkowym²¹ oraz w obojętnej cząsteczce imidazolu.²²

| | X-ray data | | | DFT calculations ^a | |
|---------------------------|---|--|----------|-------------------------------|-------|
| | (ImH ₂) ₂ SeO ₄ · 2H ₂ O [5] | (ImH ₂) ₂ SO ₄ · 2H ₂ O [6] | ImH [33] | ImH ₂ ⁺ | ImH |
| Bond lengths ^b | | | | | |
| N(1)-C(1) | 1.317 | 1.323 | 1.326 | 1.334 | 1.312 |
| N(2)-C(1) | 1.315 | 1.333 | 1.349 | 1.334 | 1.367 |
| N(1)-C(3) | 1.363 | 1.373 | 1.378 | 1.383 | 1.380 |
| N(2)-C(2) | 1.359 | 1.377 | 1.369 | 1.383 | 1.377 |
| C(2)-C(3) | 1.333 | 1.335 | 1.358 | 1.360 | 1.370 |
| Bond angles ^b | | | | | |
| N(1)-C(1)-N(2) | 108.2 | 108.4 | 111.3 | 107.1 | 111.5 |
| C(1)-N(1)-C(3) | 108.9 | 108.7 | 105.4 | 109.9 | 107.2 |
| C(1)-N(2)-C(2) | 108.8 | 108.2 | 107.2 | 109.9 | 105.5 |
| N(1)-C(3)-C(2) | 106.8 | 107.4 | 109.8 | 106.5 | 105.1 |
| N(2)-C(2)-C(3) | 107.3 | 107.3 | 106.3 | 106.5 | 110.6 |

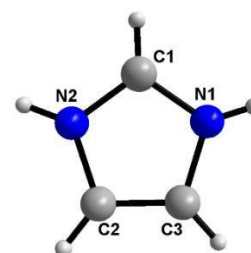


Tabela 1. Długości wiązań (Å) oraz kąty walencyjne (°) dla imidazolu oraz kationu imidazoliowego [1H]

Dane eksperymentalne zostały porównane z wynikami obliczeń metodami DFT, które przeprowadzono wykorzystując metodę B3LYP/6-311++G(d,p) dla jonu imidazoliowego i obojętnej cząsteczki imidazolu. W jonie imidazoliowym kąt N-C-N jest równy kątom C-N-C w przeciwieństwie do obojętnej cząsteczki imidazolu, w której kąty te przyjmują różne wartości. Ponadto w kationie imidazoliowym wiązania N1C1, N2C1, N1C3, N2C2 są strukturalnie równoważne w przeciwieństwie do obojętnej cząsteczki imidazolu, w której wiązanie N1-C1 jest krótsze niż wiązanie N2-C1. Natomiast wiązanie N1-C3 jest odpowiednio dłuższe od wiązania N2-C2.

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA) |
|--------------------|----------|----------|-----------|----------|
| N(1)-H(1)...O(1)#2 | 0.767(6) | 1.999(6) | 2.7646(8) | 175.8(6) |
| N(2)-H(3)...O(3)#3 | 0.835(7) | 1.886(7) | 2.7137(8) | 171.1(7) |
| O(3)-H(6)...O(2)#4 | 0.840(7) | 1.922(7) | 2.7570(9) | 172.7(6) |
| O(3)-H(7)...O(2) | 0.724(6) | 2.056(6) | 2.7785(8) | 175.3(7) |

Tabela 2 Wiązania wodorowe dla selenianu imidazoliowego dwuhydratu

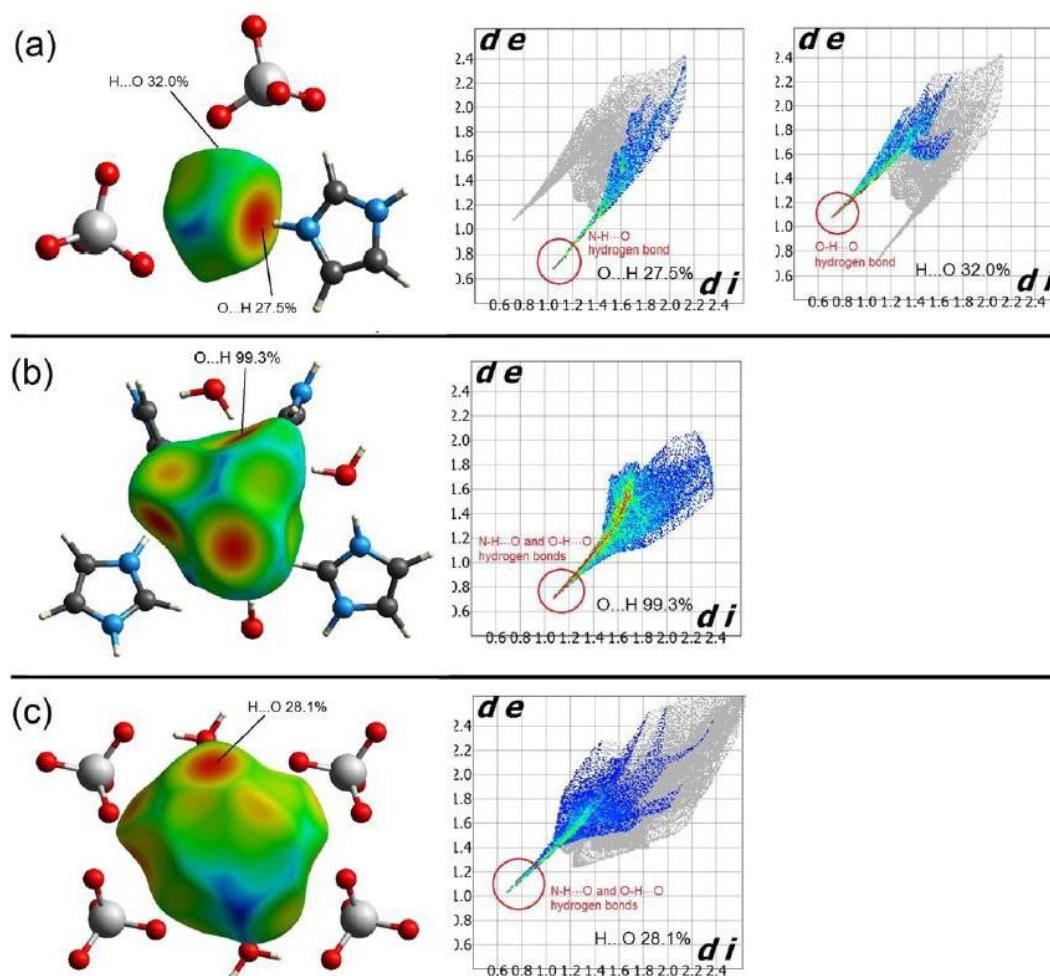
Międzycząsteczkowe oddziaływania w selenianie imidazoliowym dwuhydracie zostały również przeanalizowane za pomocą analizy Hirshfelda^{23,24}. Powierzchnie Hirshfelda dla cząsteczki wody, anionu selenianowego i kationu imidazoliowego są przedstawione na rysunku 3.

Dominujące oddziaływania H...O oraz O...H są przedstawione na powierzchni Hirshfelda za pomocą czerwonych obszarów (odzwierciedlają silne wiązania wodorowe).

Powierzchnie zielone i niebieskie dotyczą natomiast słabszych oddziaływań międzycząsteczkowych.

Wzajemne interakcje można zilustrować graficznie za pomocą dwuwymiarowego wykresu tzw. "odcisku palca" (fingerprint). Wartości na osi rzędnych i odciętych (di i de) reprezentują odpowiednio odległości od powierzchni Hirshfelda do najbliższego atomu na zewnątrz i wewnątrz powierzchni.

Jeżeli wartość di jest większa od de przyjmuje się, że atom pełni rolę akceptora, natomiast gdy di jest mniejsze od de atom pełni funkcję donora.



Rysunek 3. Rysunek 3 Powierzchnie Hirshfelda dla cząsteczki wody (a), jonu selenianowego (b) oraz kationu imidazoliowego (c)

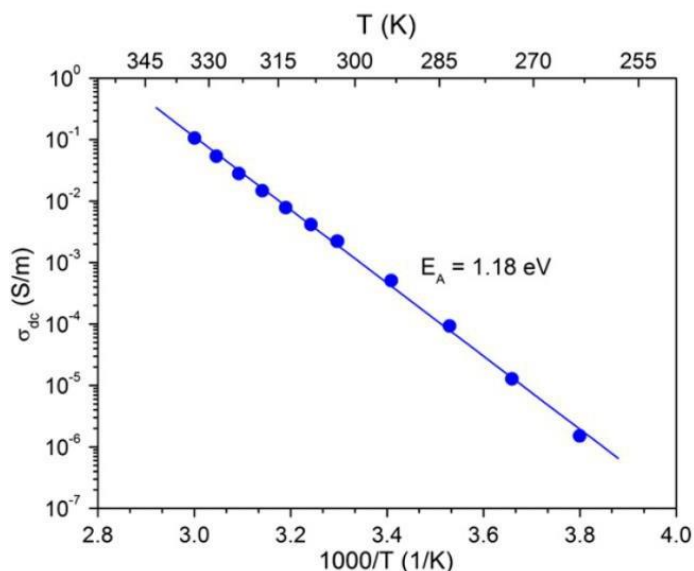
W przypadku analizowanej soli wykres ten może być wykorzystany do zidentyfikowania i charakterystyki dominujących oddziaływań $H \cdots O$ oraz $O \cdots H$, które pokazane są jako „piki” znajdujące się w lewej dolnej części wykresu²⁵.

Ponadto metoda ta może posłużyć również do analizy ilościowej wiązań wodorowych. W anionie selenianowym dominującą rolę odgrywają wiązania $O \cdots H$, które stanowią aż 99,3% wszystkich typów oddziaływań (wykres b). Z kolei biorąc pod uwagę cząsteczkę wody można

zauważyć, że ilościowy udział wiązań wodorowych $H\cdots O$ oraz $O\cdots H$ jest podobny i wynosi odpowiedni 32% i 27,5% (wykres a).

Jak już wcześniej wspomniano celem pracy było otrzymanie soli bezwodnych, które znalazłyby potencjalne zastosowanie w ogniwach paliwowych pracujących w wyższych temperaturach 373 K (powyżej $100^{\circ}C$ – temp. wrzenia wody). Pomimo wielokrotnie podjętych przeze mnie prób krystalizacji, nie udało się otrzymać soli w postaci bezwodnej. Będzie to przedmiotem dalszych badań.

Wyniki spektroskopii impedancyjnej wskazują na stosunkowo duże wartości przewodnictwa elektrycznego. Dla analizowanej soli najwyższą przewodność stałoprądową wynoszącą 0,1 S/m zaobserwowano w temperaturze 333 K ($60^{\circ}C$). Za tak wysoką wartość przewodnictwa odpowiedzialne są wbudowane cząsteczki wody, które biorą czynny udział w mechanizmie transportu protonów.



Rysunek 4. Wykres Arrheniusa dla selenianu imidazoliowego dwuhydratu [1H]

Analiza termiczna (TGA i DSC) potwierdziła niską temperaturą topnienia - $T_m=353$ K ($80^{\circ}C$), co również dyskwalifikuje ten związek jako potencjalny przewodnik wysokotemperaturowy (powyżej 363 K / $90^{\circ}C$).

Jak już wcześniej wspomniałam *selenian imidazoliowy dwuhydrat* jest jedyną solą nieorganiczną będącą przedmiotem moich badań. W dalszej części niniejszego referatu przedstawione są wyniki dotyczące połączeń związków heterocyklicznych z kwasami organicznymi (dikarboksylowymi) i polimerami naturalnymi. W przypadku połączeń związków heterocyklicznych z kwasami dikarboksylowymi kolejność omawianych związków podyktowana jest rosnącą długością łańcucha - liczbą grup metylenowych n ($-CH_2-$).

5.4.2 STRUKTURA I PRZEWODNICTWO POŁĄCZEŃ CZĄSTECZEK HETEROCYKLICZNYCH Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

Na początku niniejszego rozdziału zostaną omówione wyniki dotyczące soli najkrótszego kwasu dikarboksylowego, a mianowicie kwasu szczawowego z imidazolem oraz pirazolem.

Kwas szczawowy wydawał się najbardziej obiecującym materiałem badawczym ze względu na wysoką temperaturę topnienia w stosunku do pozostałych homologów ($T_m=375\text{K} / 101,7^\circ\text{C}$). Poza tym kwas ten jest jednym z najsilniejszych kwasów karboksylowych – jego stała dysocjacji K_{a1} wynosi $5,4 \times 10^{-2}$, a K_{a2} odpowiednio $5,2 \times 10^{-5}$ (efekt indukcyjny)²⁶. Oczekiwałam, że krótki szkielet kwasu będzie sprzyjał formowaniu dużej liczby wiązań wodorowych z cząsteczkami heterocyklicznymi, a tym samym należałoby się spodziewać dobrych właściwości przewodzących.

Z kolei dobór związków heterocyklicznych takich jak imidazol i pirazol (metamery) wiązał się z chęcią sprawdzenia wpływu położenia atomów azotu w pierścieniu heterocyklicznym na zdolność do formowania warstw o określonej architekturze, a w szczególności:

- Wzajemnej konformacji grup karboksylowych/anionów karboksylanowych w kwasie szczawowym oraz względem pierścienia heterocyklicznego
- Liczby i siły wiązań wodorowych oraz słabszych oddziaływań międzypierścieniowych π - π

Obydwa związki heterocykliczne wykazują charakter amfoteryczny, jednakże pirazol – 1,2-diazol jest znacznie słabszą zasadą niż jego analog - imidazol (1,3-diazol, pK_{aH} pirazolu=2,5 natomiast pK_{aH} imidazolu=7,0)²⁷. Wynika to z faktu, iż ładunek dodatni w jonie pirazoliowym w mniejszym stopniu ulega delokalizacji, niż to ma miejsce w przypadku kationu imidazoliowego. Tak znaczna różnica zasadowości powinna determinować siłę wzajemnych oddziaływań z molekułami kwasu, a w konsekwencji wpływać na własności przewodzące tych związków.

Jako pierwszą przedstawiono charakterystykę soli pirazoliowej kwasu szczawowego, a następnie soli imidazoliowej tegoż kwasu.

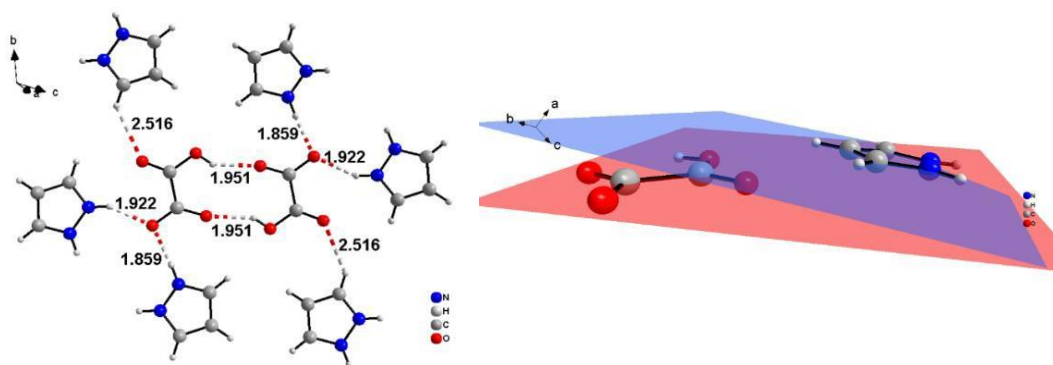
Szczawian pirazoliowy [2H] krystalizuje w układzie trójskośnym z następującymi parametrami komórki elementarnej: $a=3,7286(7)\text{Å}$, $b=9,836(2)\text{Å}$, $c=10,487(2)\text{Å}$, $\alpha=117,35(3)^\circ$, $\beta=97.01(3)^\circ$ i $\gamma=93.65(3)^\circ$. Komórka elementarna składa się z dwóch kationów pirazoliowych oraz dwóch jednoujemnych anionów szczawianowych. Deprotonacji ulega tylko jedna grupa karboksylowa kwasu szczawowego, natomiast druga grupa uczestniczy w tworzeniu wiązania wodorowego z sąsiadującą cząsteczką kwasu. Interesujące jest, że w

analizowanej strukturze cząsteczki kwasu szczawiowego tworzą osobliwe dimery otoczone sześcioma kationami pirazoliowymi. Po wnikliwej analizie bazy CSD²⁸ stwierdziłam, że taka aranżacja cząsteczek kwasu nie występuje w żadnej innej strukturze kwasu szczawiowego z molekułami heterocyklicznymi (pięcio- i sześcioczłonowymi).

Analizowany związek tworzy warstwy leżące równoległe do płaszczyzny (112). Odległość między warstwami wynosi w przybliżeniu 3,5 Å, a pomiędzy atomami w kolejnych warstwach równa się w przybliżeniu podwójnemu promieniowi van der Waalsa. Warstwy zbudowane są z jednowymiarowych łańcuchów rozciągających się w kierunku [111]. W analizowanej strukturze występują liczne wiązania wodorowe N-H...O i O-H...O. Długości oddziaływań N-H...O pomiędzy cząsteczkami pirazolu i kwasu szczawiowego mieszczą się w zakresie 2,70-3,21 Å, a kąty walencyjne przyjmują wartości pomiędzy 137-169°.

Długości wiązań O-H...O pomiędzy cząsteczkami kwasu szczawiowego wynoszą 2,67 Å (kątem 147,4°). Stosunkowo mała wartość kąta wiązania wodorowego (nieliniowość) wynika z konformacji *anty-anty* grupy karboksylowej i anionu karboksylanowego.

Kolejną osobliwością w analizowanym związku jest to, że pierścienie heterocykliczne nie są planarne względem cząsteczki kwasu. Kąt nachylenia płaszczyzny kationów pirazoliowych wynosi około 7,51° względem płaskich dimerów kwasu szczawiowego.

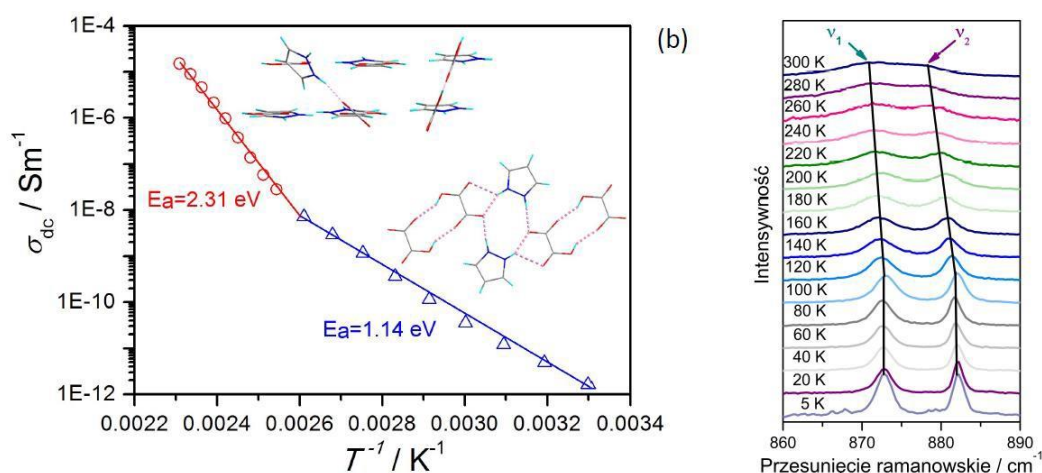


Rysunek 5. Wiązania wodorowe w szczawianie pirazoliowym (na rysunku podano odległości H...O Å). Kąt między płaszczyzną kwasu szczawiowego i cząsteczką pirazolu (po prawej)

Dla *szczawianu pirazoliowego* w temperaturze ok. 380 K zaobserwowano dwukrotny wzrost energii aktywacji oraz wzrost wartości przewodnictwa aż o siedem rzędów wielkości. Stwierdzono, że w pokojowej temperaturze układ jest jednowymiarowy pod względem własności przewodzących oraz, że wraz ze wzrostem temperatury występują efekty przedprzejściowe, które skutkują przejściem fazowym typu porządek-nieporządek [2H]. Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost przewodnictwa aż o tyle rzędów wartości jest możliwy dzięki temu, że układ przechodzi do fazy nieuporządkowanej, w której możliwy jest

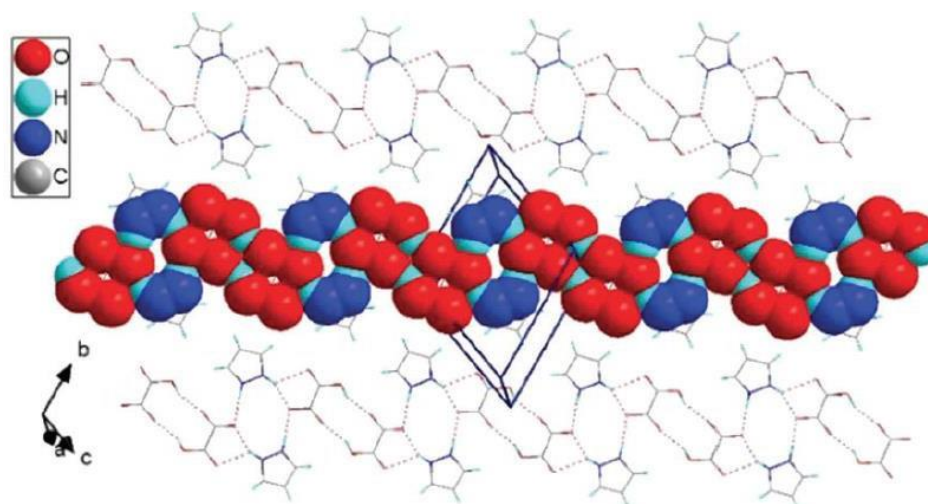
transport protonów pomiędzy warstwami (układ staje się quasi-dwuwymiarowy). Zmiany energii aktywacji związane są z pojawieniem się alternatywnych ścieżek przewodzenia. Niniejsza propozycja wytłumaczenia własności przewodzących w tej klasie związków o budowie warstwowej została zaproponowana po raz pierwszy. Możliwość taka wynika z faktu, iż szczawian pirazolu jest w pewien sposób układem wyjątkowym, tzn. wszystkie występujące wiązania wodorowe są średniej i słabej mocy. W przypadku innych soli kwasów dikarboksylovych wiązania wodorowe pomiędzy kwasami są zdecydowanie silniejsze.

Na poniższym rysunku pokazano ewolucję temperaturową pasm związanych z dynamiką sieci wiązań wodorowych obserwowanych przy $\nu_1=870\text{ cm}^{-1}$ oraz $\nu_2=880\text{ cm}^{-1}$.



Rysunek 6. Wykres Arrheniusa wraz z zaproponowanym przez nas układem wiązań wodorowych powyżej i poniżej temperatury przemiany fazowej w 380 K (a), ewolucja temperaturowa widm Ramana pokazująca przemianę w temperaturze 100 K (b).

Dla analizowanej struktury zaproponowano możliwą „ścieżkę” przeskoku protonów. Założono, że przeskok protonów w kryształach może odbywać się wzdłuż kierunku [111].

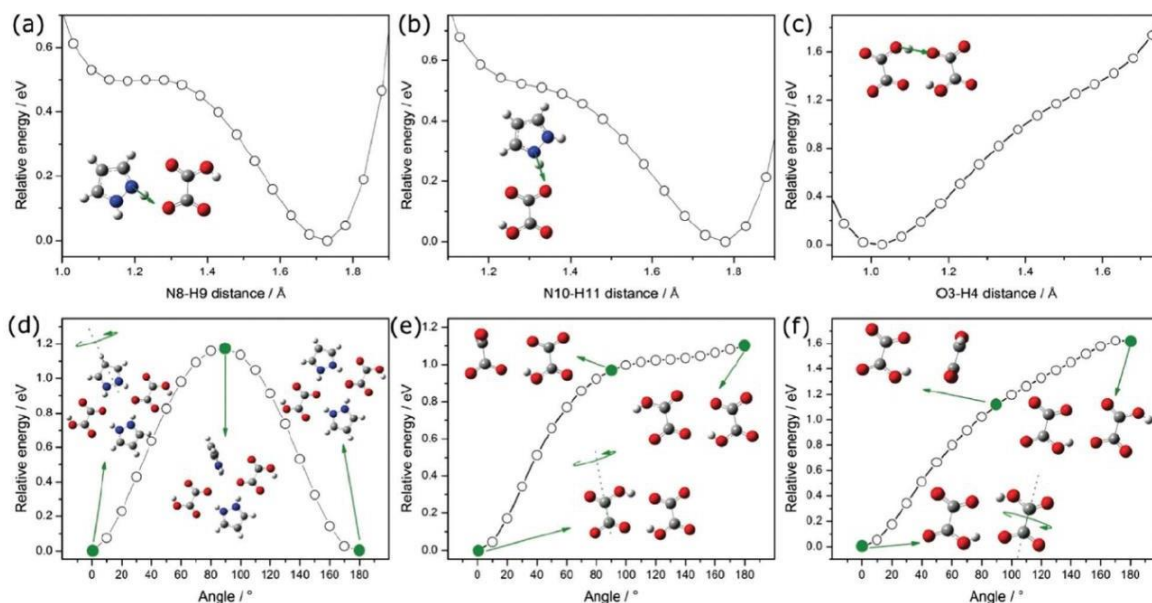


Rysunek 7. Rysunek 7. Prawdopodobna ścieżka przeskoków protonów wzdłuż kierunku [111] w szczawianie pirazoliowym [2H]

W celu dokładnego wyjaśnienia mechanizmu przewodnictwa założono dwie możliwe hipotezy a mianowicie ruch protonu w obrębie molekuł kwas-pirazol, w którym uczestniczą wiązania N-H...O oraz przeskok protonu związany z obrotem cząsteczki pirazolu. Podczas obrotu następuje migracja protonu z cząsteczki heterocyklicznej do najbliższej grupy karboksylowej (bądź też anionu karboksylanowego). W trakcie rotacji następuje kolejno zerwanie i utworzenie nowego wiązania wodorowego. Przeskok protonu związany z rotacją pierścienia heterocyklicznego zachodzi ze stosunkowo dużą szybkością, co potwierdziły badania NMR²⁹.

Dodatkowo dla analizowanej soli określono również barierę energetyczną na podstawie modelu ADWP³⁰. Dla wszystkich typów wiązań wodorowych bariera ta wynosi około 0,15eV. Zaproponowany transfer protonu z jednej molekuly na kolejną przedstawiony jest na poniższym rysunku. Z obliczeń DFT wynika, że możliwy jest obrót kationów pirazoliowych o 180° z energią aktywacji 1,17eV. Z kolei w przypadku kwasu szczawiowego możliwy jest obrót wzdłuż wiązania C-C (energia aktywacji 1,10eV).

Wyznaczona energia aktywacji pokrywa się z danymi otrzymanymi z wykresu Arrheniusa w zakresie temperatur od 300 do 393 K ($E_a=1,14\text{eV}$). Zdolność do rotacji jest wprost proporcjonalna do wzrostu temperatury. Przy temperaturze 383 K następuje przejście z fazy uporządkowanej do nieuporządkowanej. Energia aktywacji wzrasta w tej temperaturze z 1,14 do 2.31eV.

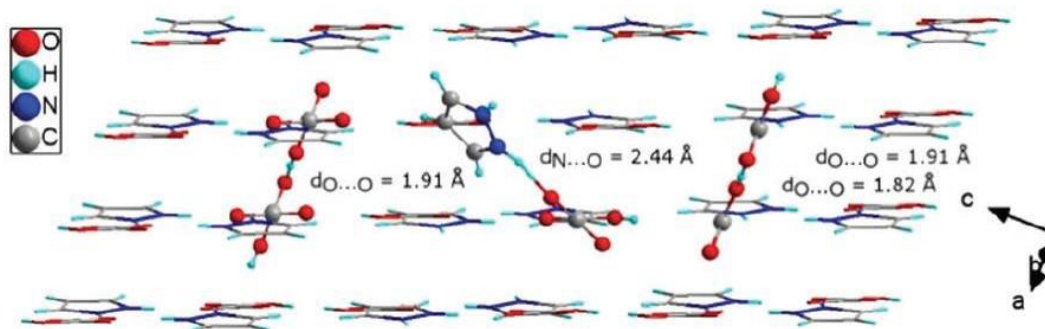


Rysunek 8. Zależność energii aktywacji dla przeskoku protonu w szczawianie pirazoliowym [2H]

Pomimo wzrostu energii aktywacji wzrasta również przewodnictwo w zakresie od 300 do 433 K. Podobne zjawisko zostało zaobserwowane dla $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ przez Lopeza-Bermudeza³¹. W celu wyjaśnienia takiego zachowania zaproponowano dwa mechanizmy (zilustrowane na rysunku 8), a mianowicie:

1. Proces transferu protonu, który składa się z dwóch etapów. W pierwszej kolejności następuje obrót kationów pirazoliowych o 45° , a następnie przeskok protonu pomiędzy warstwami, w konsekwencji tworząc nowe wiązanie $\text{N-H}\cdots\text{O}$
2. Migracja protonu będąca wynikiem rotacji grupy karboksylowej (o kąt około 70°) z równoczesnym przeskokiem protonu pomiędzy tymi grupami, a następnie utworzenie nowego wiązania wodorowego $\text{O-H}\cdots\text{O}$. W wyższych temperaturach istnieje również możliwość całkowitego obrotu grup karboksylowych wokół wiązania C-C. Taki obrót wymaga jednakże wyższej energii aktywacji. Dla izolowanych dimerów kwasu szczawowego energia ta wynosi 1,62 eV.

Graficzna interpretacja powyższych założeń przedstawiona jest na rysunku 9.

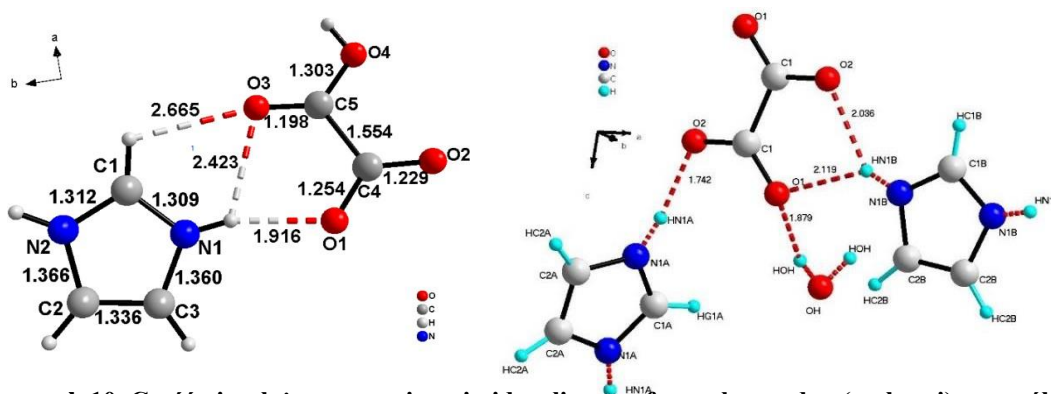


Rysunek 9. Możliwe mechanizmy transferu protonów w szczawianie pirazoliowym pomiędzy sąsiadującymi warstwami [2H]

Podobne mechanizmy transportu protonu są charakterystyczne dla przewodników protonowych mocnych kwasów nieorganicznych - w siarczanach i selenianach³².

Drugą otrzymaną solą kwasu szczawiowego jest *sól imidazoliowa kwasu szczawiowego*. Udało się otrzymać zarówno sól bezwodną jak i w postaci monohydratu³³.

Poniżej przedstawiono części niezależne soli kwasu szczawiowego. *Bezwodny szczawian imidazoliowy* krystalizuje w układzie o symetrii jednoskośnej i grupie przestrzennej $P2_1/n$. Parametry komórki elementarnej wynoszą: $a=5.6995(4)$ Å, $b=17.529(4)$ Å, $c=6.819(2)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 150.63(4)^\circ$. Stosunek stechiometryczny cząsteczek kwasu do imidazolu wynosi 1:1. Komórka elementarna składa się z czterech cząsteczek.

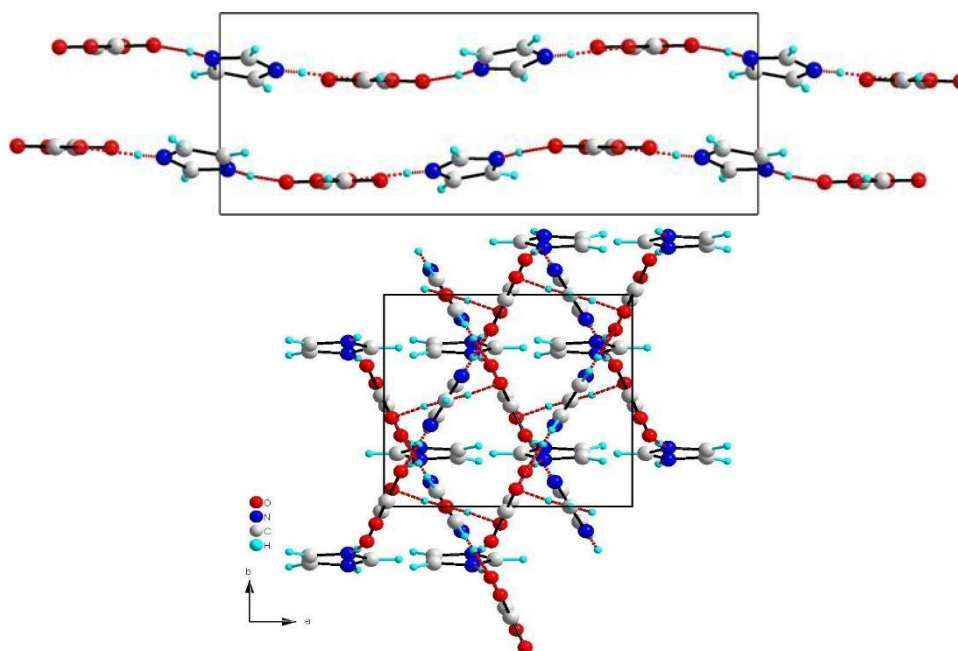


Rysunek 10. Część niezależna szczawianu imidazoliowego forma bezwodna (po lewej) oraz sól w postaci monohydratu (po prawej)

W soli bezwodnej kwas szczawiowy występuje w postaci jednowymennych anionów. Niezdysocjowana grupa karboksylowa tworzy wiązanie $O-H \cdots O$ z sąsiadującą cząsteczką kwasu (anionem karboksylanowym). Zarówno cząsteczki kwasów jak i kationów imidazoliowych tworzą równoległe łańcuchy wzdłuż osi a . Molekuły kwasu połączone są liniowym wiązaniem wodorowym $O-H \cdots O$, którego długość wynosi $2,58$ Å (kąt $170,38^\circ$, konformacja *syn-syn*). Niewielki rozmiar (długość łańcucha) cząsteczki kwasu szczawiowego sprzyja formowaniu licznych wiązań wodorowych. Pierścienie imidazoliowe połączone są z cząsteczkami kwasu wiązaniami $N-H \cdots O$ o długości $2,72$ - $2,75$ Å oraz dodatkowo słabszymi wiązaniami $C-H \cdots O$ o długości $3,19$ - $3,33$ Å. Każdy kation imidazoliowy uczestniczy w tworzeniu czterech oddziaływań wodorowych z sąsiadującymi cząsteczkami kwasu szczawiowego.

Szczawian imidazoliowy monohydrat krystalizuje w układzie o symetrii ortorombowej i grupie przestrzennej $Pnna$. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: $a = 8.2939$ Å, $b = 7.9334$ Å, $c = 18.3015$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. W strukturze omawianej soli możliwe jest wyróżnienie dwóch rodzajów kationów imidazoliowych różniących się wzajemną orientacją przestrzenną w komórce elementarnej. Molekuły kwasu tworzą bifurkacyjne

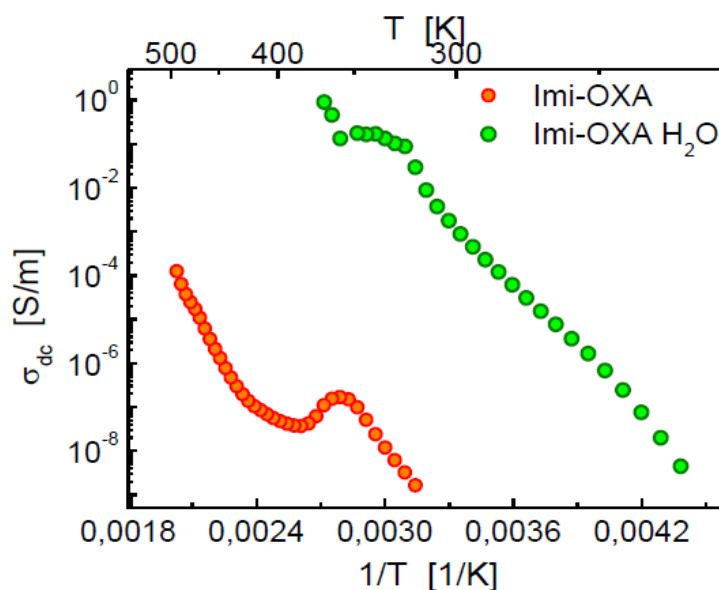
wiązania wodorowe N-H...O z molekułami imidazolu oraz wiązania O-H...O z cząsteczkami wody. To właśnie molekuly wody są jednocześnie łącznikami pomiędzy kolejnymi warstwami tworząc trójwymiarową sieć wiązań wodorowych. Na rysunku nr 11 można zauważyć odmienną architekturę sieci krystalicznej. Postać bezwodna tworzy warstwy (spłaszczone sinusoida), które stabilizowane są słabymi oddziaływaniami pomiędzy pierścieniami imidazoliowymi (oddziaływania π - π). Z kolei szczawian imidazoliowy monohydrat cechuje się budową trójwymiarową. Obecność wody wpływa na tworzenie dodatkowych wiązań wodorowych pomiędzy warstwami. Porównanie aranżacji przestrzennej obydwu soli pokazane jest na poniższym rysunku.



Rysunek 11. Porównanie sieci krystalicznych szczawianu imidazoliowego (bezwodnego – górna część rysunku) oraz formy uwodnionej (dolna część rysunku).

Zbadanie postaci uwodnionej miało na celu sprawdzenie roli dodatkowych nośników ładunku (wody) na właściwości elektryczne.

Analiza porównawcza wykazała, że uwodniony szczawian imidazoliowy wykazuje stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne rzędu 0,1 S/m w temperaturze $T=325\text{K}$, natomiast bezwodny szczawian imidazoliowy osiąga maksimum przewodnictwa elektrycznego $1,3 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ dopiero w temperaturze $T=493\text{K}$.



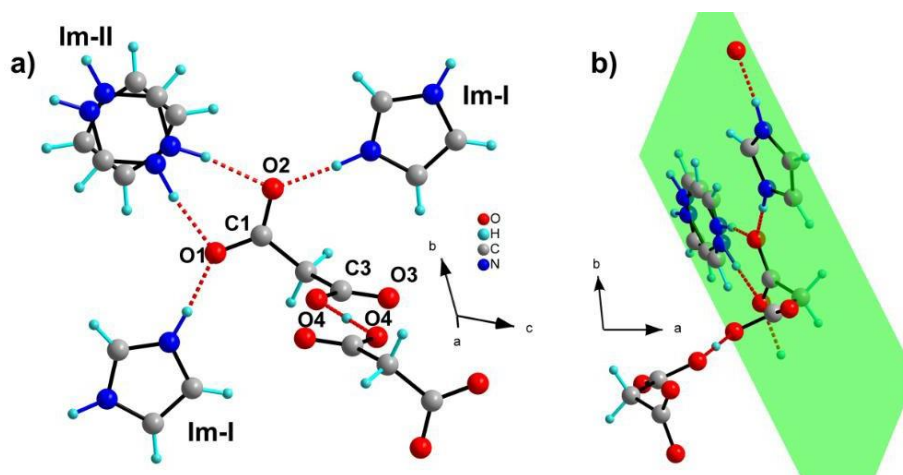
Rysunek 12. Porównanie przewodnictwa soli imidazoliowych kwasu szczawiowego (postać uwodniona - kolor zielony; postać bezwodna kolor czerwony).

Jednoznacznie można stwierdzić, że wbudowana cząsteczka wody w dużym stopniu „wspomaga” mechanizm przewodnictwa (nawet powyżej 0,1 S/m), jednak obniża stabilność termiczną związku. Wysoka wartość przewodnictwa elektrycznego tłumaczona jest wzrostem liczby nośników ładunku (pochodzących od cząsteczki wody).

Biorąc pod uwagę długość łańcucha kwasowego (ilość grup metylenowych) kolejną analizowaną w niniejszej monografii strukturą jest *malonian diimidazoliowy* [3H]. Kwas malonowy jest kolejnym homologiem, posiadającym w swoim łańcuchu jedną grupę metylenową, która oddziela sąsiadujące grupy karboksylowe.

Malonian diimidazoliowy jest wyjątkiem wśród wcześniej analizowanych soli imidazoliowych kwasów dikarboksylowych ze względu na występowanie w strukturze dwóch różnych rodzajów cząsteczek imidazolu: uporządkowanych i nieuporządkowanych (analizując szczegółowo bazę CSD stwierdziłam, że brak jest wcześniejszych doniesień literaturowych dotyczących nieuporządkowania molekuł imidazolu w połączeniach z kwasami organicznymi). Opisywana sól posiada stosunkowo wysoką temperaturę topnienia $T_m=395$ K (122°C), co daje możliwość jej potencjalnych zastosowań w ogniwach paliwowych.

Omawiana sól krystalizuje w układzie trójskośnym – grupa przestrzenna *P-1*. Komórka elementarna składa się z dwóch cząsteczek kwasu, dwóch uporządkowanych cząsteczek imidazolu i jednej cząsteczki imidazolu, która wykazuje nieporządek strukturalny z obsadzeniem połówkowym 1/2. Dość interesujące jest to, że przeprowadzone badania niskotemperaturowe potwierdzają, że układ zachowuje nieuporządkowanie w całym zakresie temperaturowym (od 12 K do temp. bliskiej topnienia 395 K).

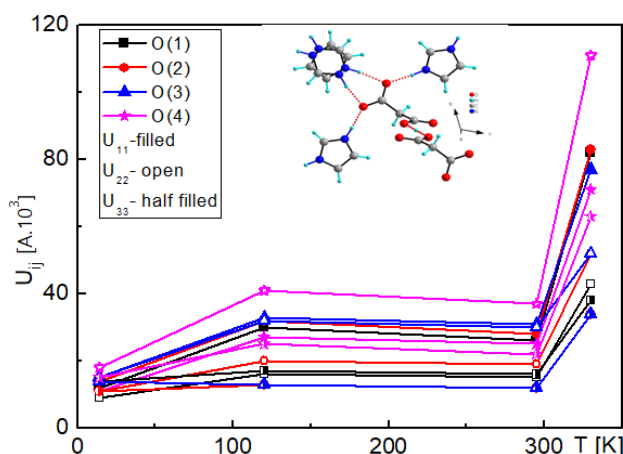


Rysunek 13. Malonian diimidazoliowy rzut na płaszczyznę $(-2 -1 1)$ (a); cząsteczki kwasu malonowego połączone wiązaniem wodorowym $O4 \cdots H4 \cdots O4$ z atomem wodoru znajdującym się w centrum symetrii (b)

Podobnie jak w przypadku kwasu szczawowego kwas malonowy tworzy dimery połączone liniowym wiązaniem wodorowym. Jednakże wzajemne ułożenie cząsteczek kwasów jest zupełnie odmienne w porównaniu z omawianymi wcześniej solami kwasu szczawowego. Liniowość wiązania spowodowana jest konformacją *syn-syn* sąsiadujących grup karboksylowych, które leżą w jednej płaszczyźnie. Analizując natomiast konformację grupy karboksylowej i anionu karboksylanowego w obrębie tej samej cząsteczki kwasu malonowego można zauważyć, że płaszczyzny przechodzące przez te grupy tworzą ze sobą kąt torsyjny 78° . Każdy anion karboksylanowy połączony jest wiązaniami wodorowymi $N-H \cdots O$ z trzema kationami imidazoliowymi. Długości tych wiązań mieszczą się w zakresie $2,65$ - $2,75$ Å. Kąty walencyjne wynoszą od $170,96^\circ$ do $178,38^\circ$.

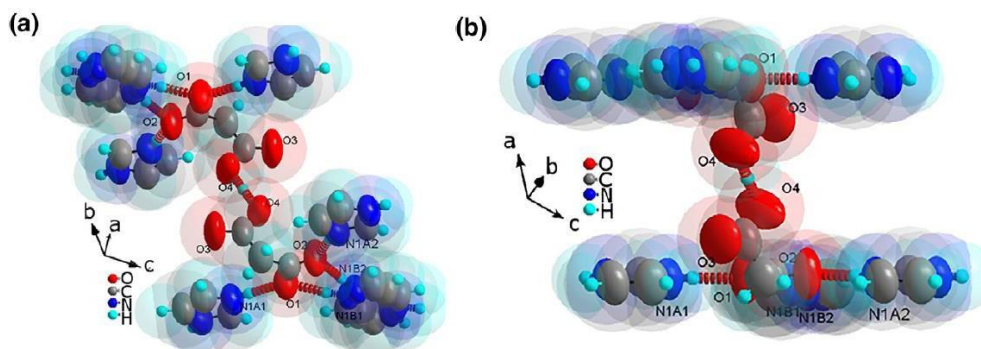
Badania DSC wykazały, że związek ten ulega pirolizie (reakcja egzotermiczna), która rozpoczyna się w temp. 392 K (118°C). Jest to proces nieodwracalny, gdyż drugi cykl nie wykazuje już żadnych anomalii. Dokładna analiza termogramu DSC pokazuje, że przy pierwszym cyklu grzania w temp. ~ 318 K występuje zwiększenie nachylenia krzywej DSC (zwiększenie szybkości pobierania ciepła przez sieć malonianu diimidazoliowego). Temperatura ta jest bliska przemianie do fazy superjonowej (320 K).

Potwierdzeniem badań termicznych jest poniższy rysunek, który ilustruje temperaturowe zmiany przesunięć wszystkich atomów tlenu biorących udział w tworzeniu wiązań wodorowych z imidazolem. Powyżej temp. 295 K można zauważyć znaczne zwiększenie drgań atomów tlenu umożliwiające zerwanie wiązań wodorowych i przeskok protonów pomiędzy molekułami kwasu oraz imidazolu.



Rysunek 14. Temperaturowe zmiany przesunięć dla atomów tlenu uwikłanych w wiązania wodorowe z imidazolem w 14 K, 120 K, 295 K i 330 K

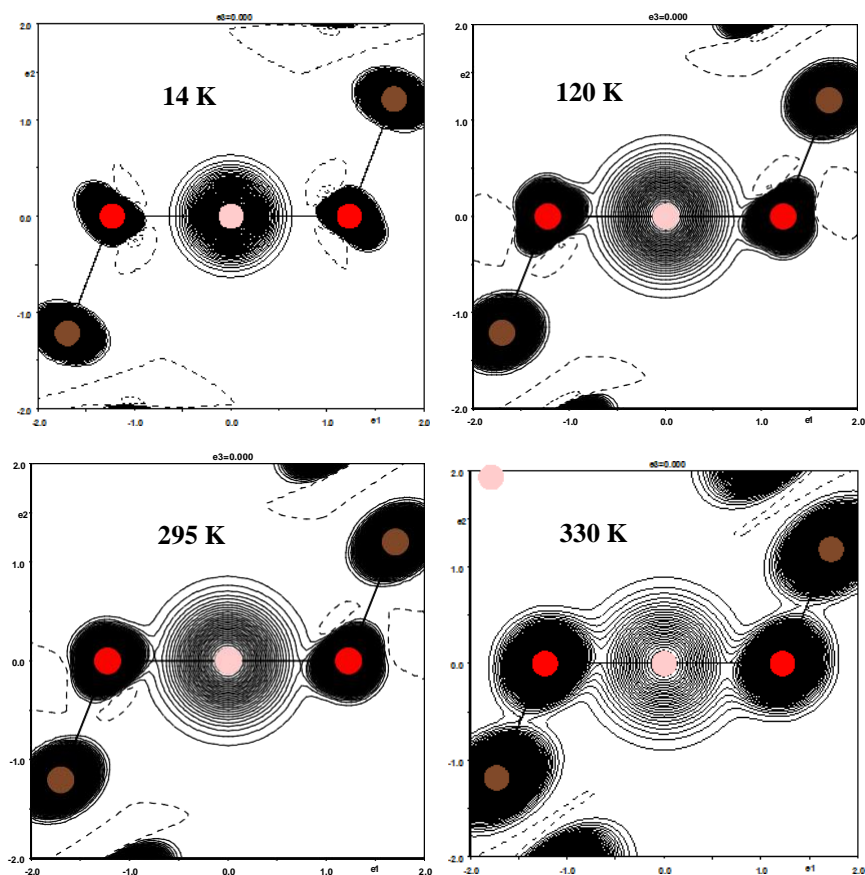
Architektura warstw malonianu diimidazoliowego w temp. 280 K i 340 K pozostaje niezmienna. W niższej temperaturze pierścienie imidazoliowy zachowuje nieuporządkowanie. Warstwy są równoległe do płaszczyzny (-2-11). Trójwymiarowa struktura składa się z warstw obróconych o kąt 180° wokół osi *a*. Poniższy rysunek przedstawia dimery kwasu malonowego otoczone pierścieniami imidazoliowymi w rzucie na płaszczyznę (-321). Rozmiary atomów odpowiadają ich rzeczywistej wielkości. Wibracje termiczne atomów wodoru zostały przedstawione jako sfery (przybliżenie izotropowe). Wibracje pozostałych atomów zostały pokazane w postaci elipsoid (przybliżenie anizotropowe).



Rysunek 15. Temperaturowe parametry przesunięcia atomów ; fragment warstwy na płaszczyznę (-3 2 1) (a) i (-3 7 -4) (b) w 340 K [3H]

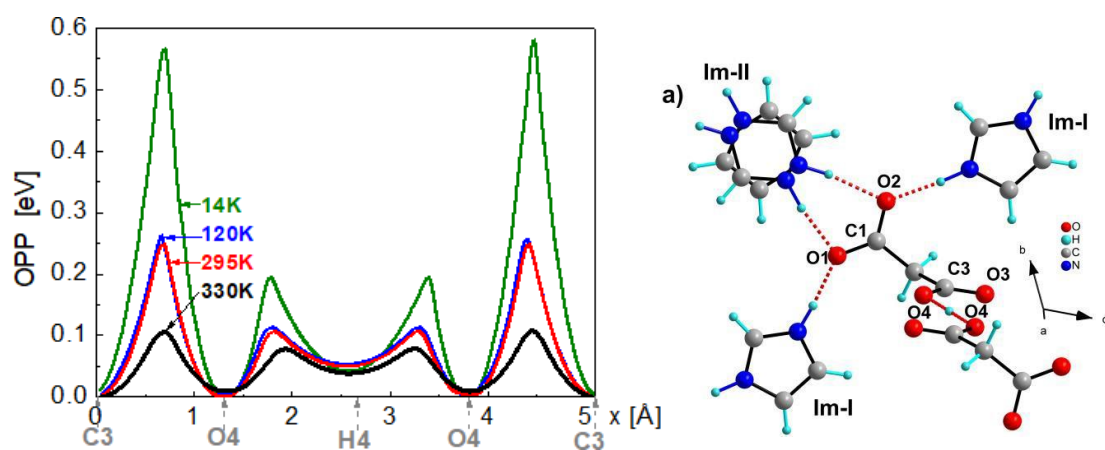
W celu określenia możliwie najbardziej prawdopodobnej ścieżki transferu protonu w malonianie diimidazoliowym przeprowadzono analizę funkcji rozkładu gęstości **JPDF**³⁴ (Joint Probability Density Function) - w temperaturach 14 K, 120 K, 295 K, 330 K. Co ciekawe, szczegółowa analiza gęstości elektronowej w zależności od temp. jednoznacznie wykazała, że proton znajdujący się pomiędzy grupami karboksylowymi również charakteryzuje się b. dużym „rozmyciem” powodującym jego delokalizację, a tym samym wnosi istotny wkład w

mechanizm przewodnictwa protonowego. Poniższy rysunek przedstawia mapy JPDF wyliczone za pomocą programu JANA2006^{35,36} dla protonu H4 łączącego sąsiadujące atomy tlenu (należące do grup karboksylowych posiadających konformację *syn-syn*) w różnych temperaturach. W miarę wzrostu temperatury pozycja protonu jest coraz bardziej rozmyta (delokalizacja protonu).



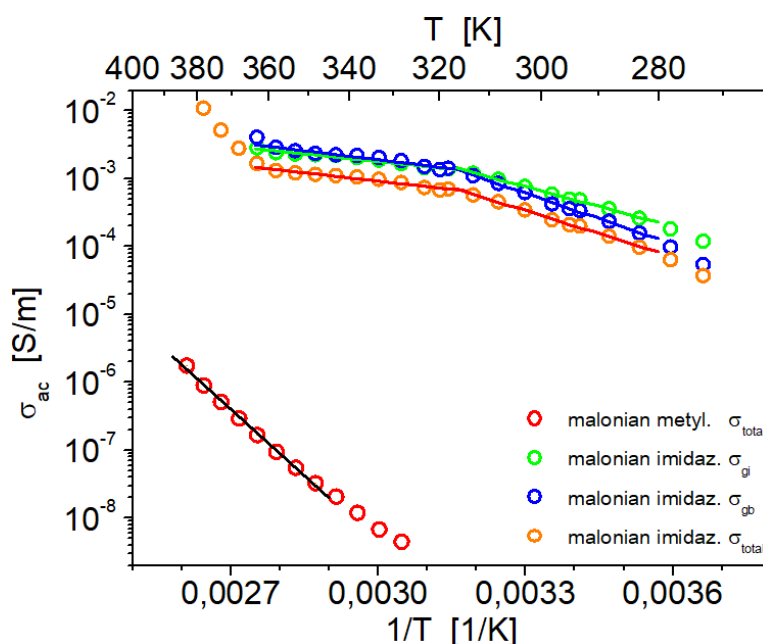
Rysunek 16. Mapy JPDF wyliczone za pomocą programu JANA dla protonu H4 łączącego atomy tlenu kwasu dikarboksylowego (*syn-syn*) w różnych temperaturach

W celu uzyskania informacji dotyczącej obliczenia bariery potencjału w dimerze kwasu malonowego (wiązanie $O4 \cdots H4 \cdots O4$) wykorzystano metodę OPP (One Particle Potential), która pozwala określić barierę dla migracji wybranego jonu w obrębie zdefiniowanej sieci krystalicznej. Na rysunku 17 przedstawiono barierę dla ruchu protonu H4 w różnych temperaturach. Z przeprowadzonej analizy wynika, że bariery energetyczne pomiędzy $O4 \cdots H4 \cdots O4$ w dimerach kwasu malonowego maleją wraz ze wzrostem temperatury. Zmiany bariery C3-O4 są znacznie większe niż w $O4$ -H4.



Rysunek 17. Bariera dla ruchu protonu H4 w różnych temperaturach

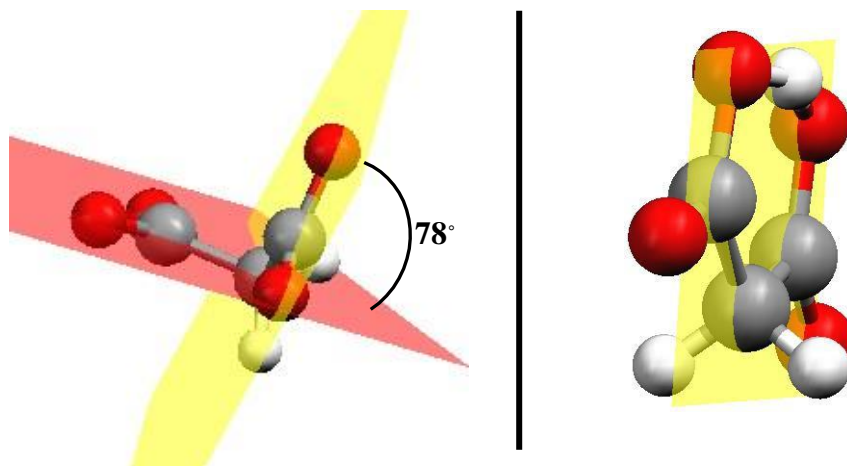
W celu określenia właściwości przewodzących przeprowadzono pomiary spektroskopii impedancyjnej w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz w temperaturach od 273 K do 380 K.



Rysunek 18. Wykres Arrheniusa dla malonianu diimidazoliowego i malonianu 2-metyloimidazoliowego

Przewodnictwo charakteryzują dwie energie aktywacji: $E_{a1} = 0,50\text{eV}$ w niskich temperaturach (od 273 K do 318 K) i $E_{a2} = 0,17\text{eV}$ w temperaturach w zakresie $318\text{ K} \leq T \leq 358\text{ K}$. Pomiędzy 315 K a 363 K energia aktywacji ma wartość $E_{a2} = 0,17\text{ eV}$, co można uznać za energię aktywacji szybkiego transportu protonów. Przewodnictwo w temp. 365 K wynosi $3 \times 10^{-2}\text{ S/m}$ (rysunek 18).

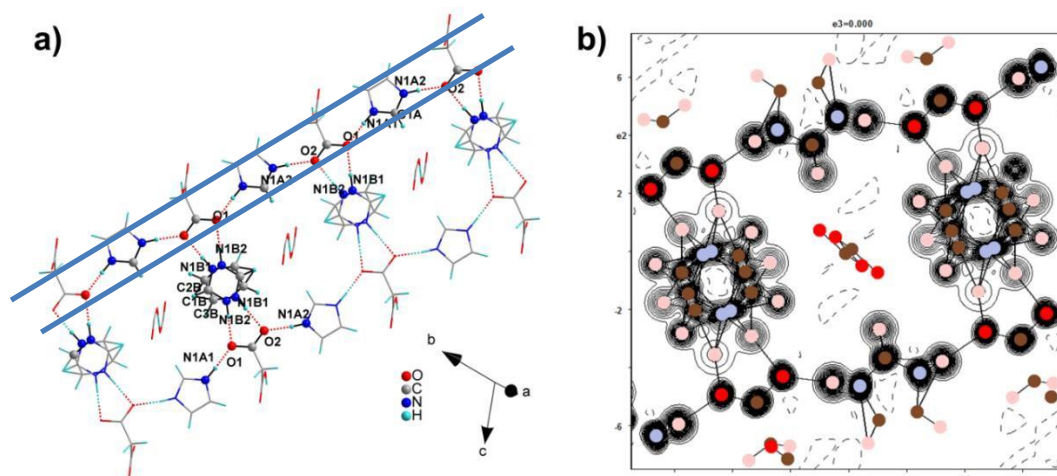
Wprowadzenie grupy metylowej do cząsteczki imidazolu (2-metyloimidazol) powoduje uporządkowanie strukturalne w *malonianie 2-metyloimidazoliowym*. Ponadto konformacja grup karboksylowych kwasu malonowego ulega zmianie – grupy te leżą w jednej płaszczyźnie (rysunek 19) tworząc silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe O...H...O (2,42 Å). Pierścienie 2-metyloimidazoliowe zachowują planarność względem cząsteczek kwasu i łączą się z nimi wiązaniami N-H...O (2,70-2,72 Å).



Rysunek 19. Konformacja cząsteczek kwasu malonowego w malonianie diimidazoliowym (po lewej) i malonianie 2-metyloimidazoliowym (po prawej)

Jak należało się spodziewać wprowadzenie zawady sterycznej w postaci grupy metylowej obniżyło znacząco wartość przewodnictwa (o cztery rzędy) w porównaniu z malonianem diimidazoliowym (rysunek 18).

Zważywszy na trójwymiarową strukturę, możliwe ścieżki przewodnictwa dla *malonianu diimidazoliowego* przedstawiono na rysunku 20.

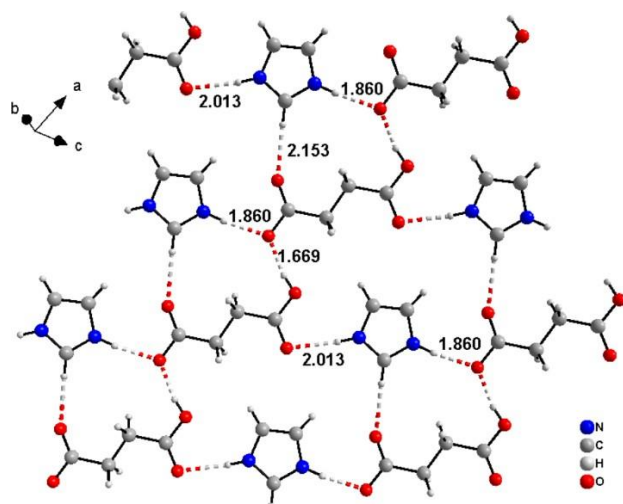


Rysunek 20. Możliwe ścieżki dyfuzji protonów wzdłuż kierunku [0 1 1] (a); Mapa JPDF dla wybranego fragmentu warstwy malonianu diimidazoliowego (b)

Biorąc pod uwagę długość łańcucha kwasowego, kolejnymi związkami będącymi przedmiotem moich badań były dwie sole kwasu bursztynowego, mianowicie *bursztynian imidazoliowy* [4H] oraz *bursztynian triazoliowy* [5H] (1H-1,2,4-triazol). Dobór różnych cząsteczek heterocyklicznych (zawierających dwa i trzy atomy azotu) miał na celu sprawdzenie wpływu budowy pierścienia heterocyklicznego na właściwości przewodzące oraz na wzajemną aranżację przestrzenną molekuł kwasu i heterocykli.

Z teoretycznego punktu widzenia obecność trzech atomów azotu w pierścieniu triazolowym powinna sprzyjać formowaniu większej ilości oddziaływań międzycząsteczkowych i tym samym powinna ułatwiać migrację protonu w sieci krystalicznej. Hipoteza ta znajduje potwierdzenie w postaci temperatur topnienia i wrzenia tych heterocykli. 1H-1,2,4-triazol tworzy liczne wiązania wodorowe, posiada znacznie wyższą temperaturę topnienia $T_m=393$ K (120°C) w porównaniu do imidazolu, dla którego temp. topnienia jest o 30 K niższa $T_m=362$ K (89°C). Tak znaczna różnica temperatur topnienia spowodowana jest łatwością tworzenia wiązań wodorowych przez molekułę triazolu. Z drugiej strony wartości pK_a dla 1H-1,2,4-triazolu są znacznie niższe ($pK_{a1}=2.39$, $pK_{a2}=9.97$) w porównaniu do imidazolu ($pK_{a1}=7.18$, $pK_{a2}=14.52$). Różnica ta spowodowana jest rozmyciem ładunku w obrębie pierścienia heterocyklicznego cząsteczki triazolu^{37,38,39}.

W przypadku *bursztynianu imidazoliowego* [4H] struktura krystaliczna została wyznaczona po raz pierwszy przez MacDonalda³. Sól ta krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P-1* (podobnie jak w przypadku malonianu diimidazoliowego). Komórka elementarna malonianu bursztynowego zawiera jedną cząsteczkę kationu imidazoliowego i jedną cząsteczkę kwasu bursztynowego. Kationy imidazoliowe i aniony bursztynianowe tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny (01-1). Odległość między warstwami wynosi około 3,8 Å. Dodatkowo pierścienie heterocykliczne są nachylone względem płaszczyzny kwasu pod kątem 3,87 Å. W obrębie warstwy cząsteczki kwasu połączone są silnymi wiązaniami wodorowymi N-H \cdots O z kationami imidazoliowymi. Grupy karboksylowe należące do kwasu bursztynowego przyjmują konformację *anty-anty*.

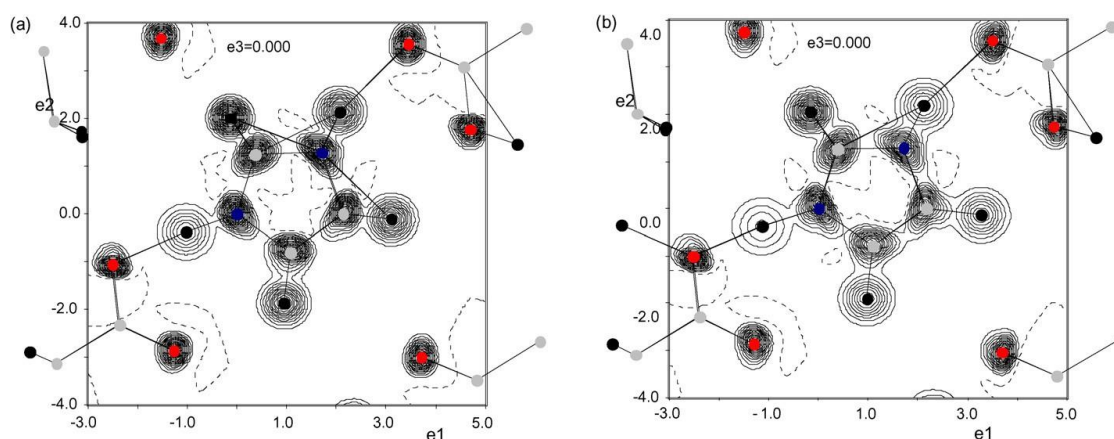


Rysunek 21. Upakowanie cząsteczek oraz wiązania wodorowe w bursztynianie imidazoliowym

Wzdłuż osi *a* cząsteczki kwasu tworzą łańcuchy, które są odseparowane molekułami heterocyklicznymi. Każdy kation imidazoliowy uczestniczy w tworzeniu dwóch liniowych ($172\text{-}174^\circ$) wiązań wodorowych z anionami bursztynianowymi. Długości tych wiązań (donor-akceptor) wynoszą $2.71\text{-}2.87 \text{ \AA}$.

W celu sprawdzenia możliwości transferu protonu pomiędzy cząsteczką kwasu i imidazolu przeprowadzono analizę funkcji gęstości prawdopodobieństwa, która dostarcza informacji odnośnie barier potencjału dla przeskoku protonu.

Rozmycie poszczególnych atomów imidazolu (displacement factors) wzrasta znacznie wraz ze wzrostem temperatury. W celu sprawdzenia tej hipotezy przeprowadzono powtórne udokładnienie struktury przy użyciu anharmonicznego modelu Gram-Charliera⁴⁰.

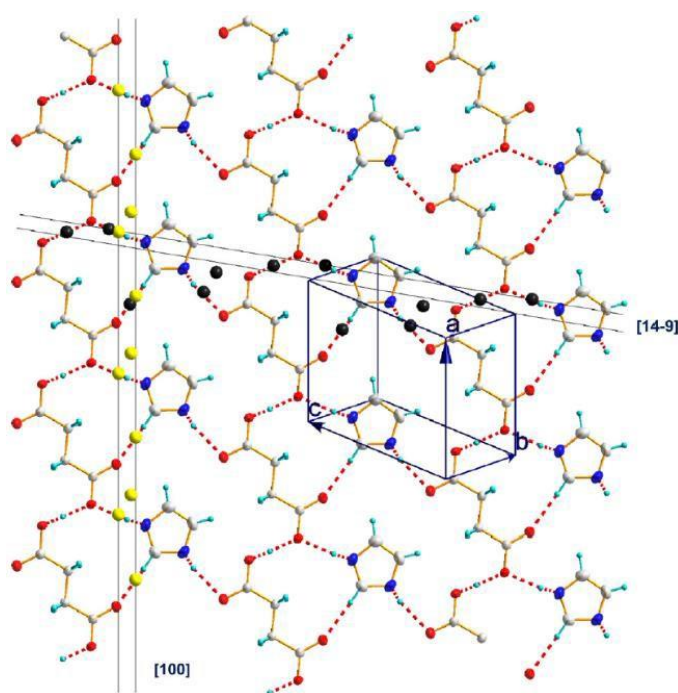


Rysunek 22. Mapy PDFS dla bursztynianu imidazoliowego w 298K (a) i 330K (b) [4H]

Rysunek 22 przedstawia prawdopodobieństwo dystrybucji atomów węgla i azotu oraz wskazuje na mocną librację cząsteczki imidazolu względem swojej płaszczyzny.

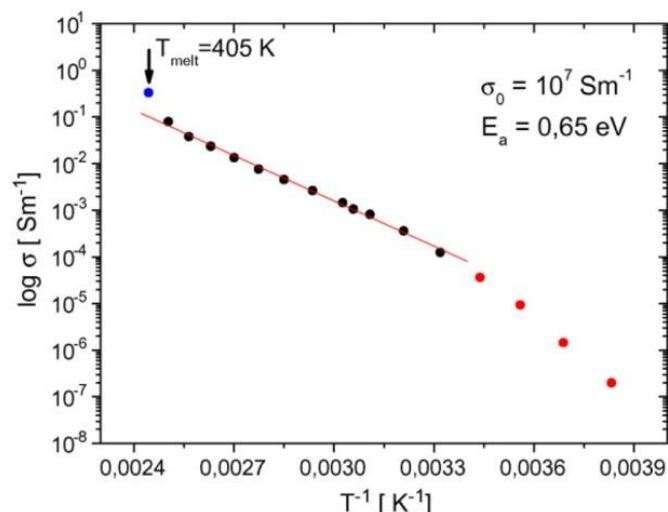
Obliczony spadek bariery potencjału dla protonów z wartości 60 meV w temperaturze 298 K do 40 meV w temperaturze 330 K potwierdza możliwość migracji tych protonów.

Ze względu na to, że struktura krystaliczna bursztynianu imidazoliowego tworzy warstwy, w analizowanym związku kationy imidazoliowe wykazują duże ruchy w płaszczyźnie (01-1), które z kolei są czynnikiem warunkującym możliwość swobodnej dyfuzji protonów. Na podstawie obliczeń wynikających z teorii Gram-Charliera oraz wyników dotyczących prawdopodobieństwa rozkładu gęstości ładunku zaproponowano możliwą migrację protonów w kierunku [100], dla którego bariera potencjału przyjmuje najmniejsze wartości 0,65 eV. Alternatywną „ścieżką” przeskoku protonów w obrębie warstwy jest kierunek [14-9].



Rysunek 23. Dwuwymiarowa sieć wiązań oraz możliwe ścieżki migracji protonów w bursztynianie imidazoliowym wzdłuż kierunku [14-9] [4H]

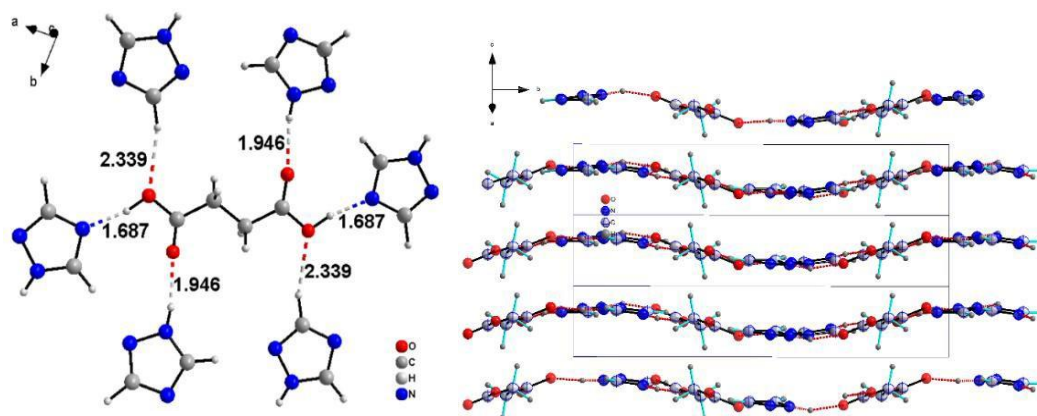
Dla otrzymanej soli przeprowadzono badania przewodnictwa jonowego dla polikrystalicznej próbki. Niestety nie udało się wykonać pomiarów dla monokryształu, dla którego wartości przewodnictwa byłyby potwierdzeniem silnej anizotropii. Poniższy wykres Arrheniusa, przedstawia zależność przewodnictwa od temperatury. Największa wartość przewodnictwa próbka osiąga w temperaturze 405 K (132°C) 8×10^{-2} S/m.



Rysunek 24. Zależność przewodnictwa od temperatury – bursztynian imidazoliowy [4H]

Drugą solą kwasu bursztynowego jest *bursztynian triazoliowy* [5H], zawierający trzy atomy azotu w pierścieniu heterocyklicznym. Opisywany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_1/c$. Strukturalne badania niskotemperaturowe wykazują, że sól ta zachowuje swoją symetrię, aż do temp. 12 K.

Komórka elementarna składa się z dwóch cząsteczek triazolu i jednej cząsteczki kwasu bursztynowego (stosunek stechiometryczny kwasu do triazolu wynosi 1:2, co jest rzadkością w przypadku połączeń kwasów dikarboksylowych ze związkami heterocyklicznymi pięcio- i sześcioczłonowymi). Osobliwością analizowanej soli jest również to, że cząsteczki kwasu bursztynowego są obojętne (tym samym molekule triazolu również nie występują w postaci kationów).



Rysunek 25. Fragment warstwy bursztynianu triazoliowego – otoczenie kwasu bursztynowego (po lewej), struktura warstwową rzut na płaszczyznę (5 0 2) po prawej [5H]

Z tego względu, że w strukturze krystalicznej możemy wyróżnić niezjonizowane cząsteczki triazolu oraz kwasu bursztynowego analizowaną strukturę możemy zatem rozpatrywać jako kompleks molekularny albo kokryształ. Z analizy strukturalnej wynika, że bursztynian triazoliowy charakteryzuje się budową warstwową. Warstwy są równoległe do płaszczyzny (102). Warstwy w obrębie kryształu nie są płaskie, ale przypominają spłaszczoną sinusoidę, podobnie jak w przypadku bursztynianu imidazoliowego⁴¹ [4H]. Średnia odległość pomiędzy warstwami wynosi 3,54 Å. Każda warstwa tworzy dwuwymiarową sieć cząsteczek triazolu i kwasu bursztynowego połączonych wiązaniami wodorowymi. Dodatkowo pomiędzy warstwami występują słabsze oddziaływania van der Waalsa i wiązania typu π - π pomiędzy pierścieniami triazolu.

Jak już wcześniej wspomniano wzajemny stosunek stechiometryczny kwasu bursztynowego do triazolu wynosi 1:2. Konsekwencją tego jest to, że molekula kwasu bursztynowego jest otoczona aż przez sześć cząsteczek triazolu. Dwie niezjonizowane grupy karboksylowe kwasu bursztynowego tworzą sześć wiązań wodorowych z najbliższymi cząsteczkami triazolu (każda grupa karboksylowa uczestniczy w tworzeniu trzech wiązań wodorowych). Długości wiązań donor-akceptor mieszczą się w zakresie 2,64-2,79 Å w temperaturze pokojowej i odpowiednio 2,60 Å i 2,77 Å w temperaturze 12 K.

Badania przewodnictwa elektrycznego wykazały, że *bursztynian triazoliowy* okazał się być gorszym przewodnikiem (2×10^{-4} S/m w temp 345 K, energia aktywacji 1,09 eV) w porównaniu z *bursztynianem imidazoliowym* (8×10^{-2} S/m w temp 405 K, energia aktywacji 0,65 eV). Również niższa temp. topnienia soli triazoliowej 350 K oraz gorsze przewodnictwo dyskwalifikuje ten związek jako potencjalny przewodnik protonowy. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że czynnikiem determinującym przewodnictwo jest wartość pK_a . Bursztynian triazoliowy (podobnie jak sól imidazoliowa) tworzy warstwy, jednakże występuje w postaci obojętnych cząsteczek (kokryształ). Na skutek delokalizacji (rozmycia) ładunku w pierścieniu triazoliowym zdolność do przyłączenia protonów jest zdecydowanie mniejsza, co w konsekwencji powoduje spadek przewodnictwa.

Kontynuując badania związane z zależnością wzajemnego upakowania molekuł w sieci krystalicznej na zjawisko przewodnictwa protonowego otrzymałam kolejne sole kwasów dikarboksylowych. Do badań wybrałam kwasy posiadające w swoim szkielecie dłuższe łańcuchy począwszy od kwasu glutarowego (liczba grup metylenowych $n=3$), a skończywszy na kwasie sebacynowy (posiadającym osiem grup metylenowych $n=8$).

Oprócz wydłużenia łańcucha kwasowego drugą istotną różnicą w porównaniu do wcześniej omawianych związków jest to, że zamiast prostych pięcioczłonowych molekuł

heterocyklicznych wykorzystałam związki posiadające dodatkowo grupę metylową (2-metyloimidazol) lub pierścień aromatyczny (benzimidazol). Dobór tych związków był logiczną konsekwencją wynikającą z wcześniej otrzymanych wyników. Poniżej przedstawiono wyniki dotyczące korelacji struktury krystalicznej z własnościami przewodzącymi tychże soli.

Zgodnie z postawioną hipotezą zwiększenie ilości grup metylenowych ($3 \leq n \leq 8$) w cząsteczce kwasu oraz dodatkowe wprowadzenie zawady sterycznej do związków heterocyklicznych (w postaci grupy metylowej lub sześcioczłonowego pierścienia aromatycznego) powinno prowadzić do „unieruchomienia” tychże molekuł skutkując znacznym obniżeniem zdolności do wymiany (migracji) protonów, a w konsekwencji do obniżenia przewodnictwa. W celu sprawdzenia tej hipotezy poniżej przedstawiono wyniki dotyczące nast. soli:

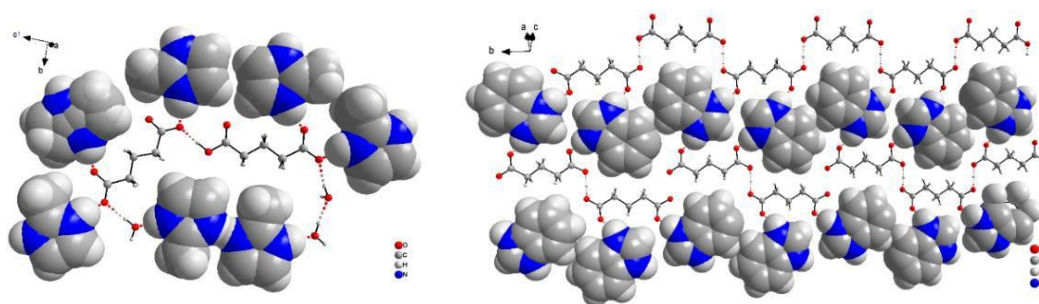
- Glutarynian benzimidazoliowy [7H]
- Glutarynian 2-metyloimidazoliowy monohydrat [6H]
- Pimelinian benzimidazoliowy [7H]
- Suberynian 2-metyloimidazoliowy [6H]
- Azelainian 2-metyloimidazoliowy [6H]
- Sebacynian benzimidazoliowy [8H]

Glutarynian 2-metyloimidazoliowy monohydrat [6H] krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P-1*. Sól tę otrzymano w postaci monohydratu. Cząsteczki tworzą warstwy równoległe do płaszczyzny (211). Podobnie jak pozostałe sole charakteryzuje się budową warstwową. Cząsteczki kwasu glutarowego tworzą dimery połączone wiązaniem wodorowym. Otoczenie tych dimerów składa się z siedmiu pierścieni 2-metyloimidazoliowych oraz dwóch cząsteczek wody. Szkielet warstwy zbudowany jest z połączeń pomiędzy kwasami O-H \cdots O, których długość wynosi 2,54 Å i kącie 178° (konformacja *syn-anty* grupy karboksylowej i anionu karboksylanowego). Cząsteczki 2-metyloimidazolu łączą się z anionami kwasowymi poprzez wiązania wodorowe N-H \cdots O o długości 2,61-2,73 Å. Dodatkowo warstwy stabilizowane są słabszymi oddziaływaniami π - π występującymi pomiędzy pierścieniami heterocyklicznymi.

Podobnie jak w przypadku *malonianu diimidazoliowego* jeden z pierścieni 2-metyloimidazoliowych wykazuje nieuporządkowanie. Kolejną osobliwością opisywanej struktury jest to, że można w niej wyodrębnić jedno- i dwuujemne aniony karboksylanowe.

Ze względu na obecność wody sól charakteryzuje się dobrymi własnościami przewodzącymi ($3,3 \times 10^{-2}$ S/m w 325 K). Niestety zarówno obecność wody jak i niska temp. topnienia (369 K) dyskwalifikują ten związek jako potencjalny materiał przewodzący.

Glutarynian benzimidazoliowy [7H] - sól składa się z jednej cząsteczki benzimidazolu i jednej cząsteczki kwasu glutarowego. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. W komórce elementarnej znajduje się łącznie osiem cząsteczek. W strukturze można wyróżnić płaskie warstwy równoległe do płaszczyzny (-102). Cząsteczki kwasu glutarowego połączone są wiązaniami wodorowymi typu O-H \cdots O (konformacja *anty-anty*), którego długość wynosi 2,48 Å oraz z płaskimi cząsteczkami benzimidazolu oddziaływaniami N-H \cdots O o długości 2,67-2,74 Å.



Rysunek 26. Struktura warstwową w glutarynianie 2-metyloimidazoliowym monohydracie (po lewej) i glutarynianie benzimidazoliowym (po prawej)

Strukturę stabilizują międzywarstwowe słabsze oddziaływania π - π pomiędzy cząsteczkami benzimidazolu. Na rysunku 26 przedstawiono upakowanie cząsteczek w obrębie warstwy dla glutarynianu 2-metyloimidazoliowego monohydratu oraz glutarynianu benzimidazoliowego.

Wyniki dotyczące przewodnictwa glutarynianu benzimidazoliowego 3×10^{-4} S/m są potwierdzeniem wcześniej postawionej hipotezy dotyczącej zmniejszenia możliwości przeskoku protonów poprzez celowe wprowadzenie zawady sterycznej do pierścienia heterocyklicznego. Tym samym uzyskane rezultaty eksperymentalne są zbieżne z wcześniejszymi założeniami i potwierdzają właściwy kierunek podjętych badań.

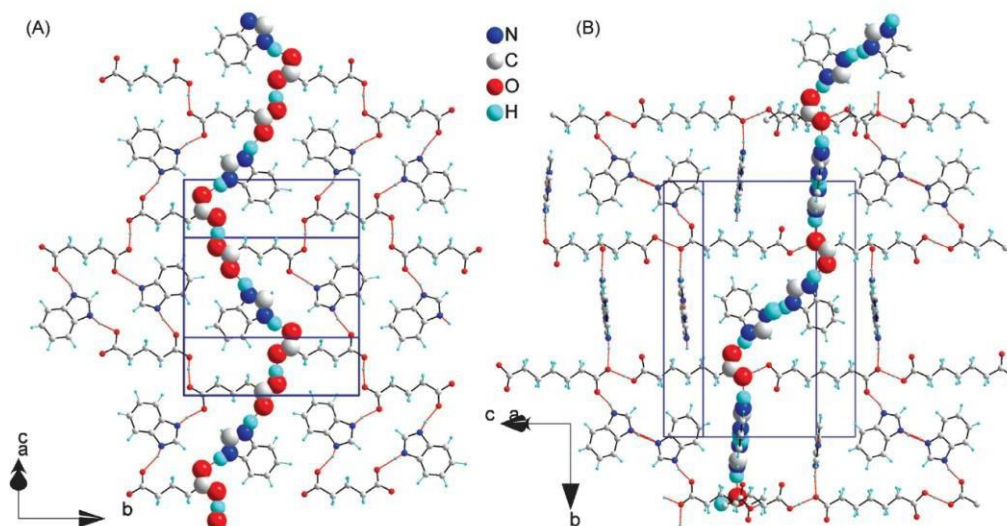
Pimelinian benzimidazoliowy [7H] – część niezależna zbudowana jest z jednej cząsteczki kwasu i dwóch cząsteczek benzimidazolu. Ilość cząsteczek w komórce elementarnej wynosi 4. Sól krystalizuje podobnie jak glutarynian w układzie jednoskośnym $P2_1/n$. Architektura kryształu przypomina budowę typu „sandwich” z naprzemiennie ułożonymi warstwami kwasu pimelinowego i warstwami benzimidazolu. Warstwy zbudowane z kwasu pimelinowego są prawie płaskie w płaszczyźnie (10-3).

Cząsteczki kwasu pimelinowego powiązane są bardzo silnymi wiązaniami liniowymi O-H \cdots O 2,50 Å (grupa karboksylanowe i sąsiadująca grupa karboksylowa posiadają konformację *syn-syn*) i tworzą łańcuchy równoległe do kierunku [30-1]. Warstwy

benzimidazolu są zbudowane z dwóch symetrycznie nierównocennych dimerów i połączone są silnymi wiązaniami N \cdots H-N, których długość wynosi 2,67-2,70 Å. Oprócz wymienionych oddziaływań można wyróżnić wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami kwasu i benzimidazolu (N-H \cdots O o długości 2,65-2,72 Å).

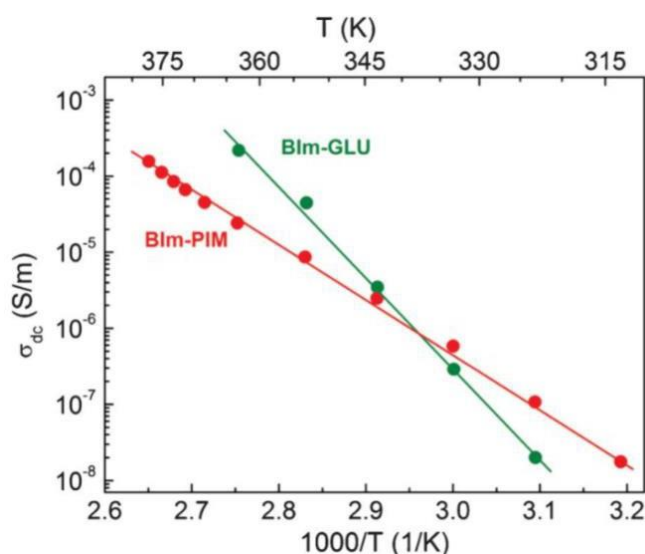
Znajomość wzajemnej aranżacji przestrzennej cząsteczek pozwoliła na zaproponowanie możliwej drogi dyfuzji protonu w danym kryształ [7H]. Na poniższym rysunku przedstawiono prawdopodobną ścieżkę migracji protonów dla *glutarynianu* i *pimelinianu benzimidazoliowego*. W przypadku glutarynianu, który posiada znacznie wyższą energię aktywacji (2,4 eV) przeskok protonu następuje w obrębie dwuwymiarowej warstwy pomiędzy grupami karboksylowymi a molekułami benzimidazolu. W pimelinianie benzimidazoliowym energia aktywacji jest zdecydowanie niższa (1,4 eV). Spowodowane jest to budową trójwymiarową sieci krystalicznej. Transfer protonu zachodzi:

- w obrębie wiązań O-H \cdots O pomiędzy sąsiednimi molekułami kwasu glutarowego lub pimelinowego,
- w wiązaniu N-H \cdots O pomiędzy cząsteczką odpowiedniego kwasu a molekułą benzimidazolu,
- w wiązaniu N-H \cdots N pomiędzy dimerem benzimidazoliowym i dalej transfer protonu w wiązaniu N-H \cdots O do sąsiedniej warstwy kwasu pimelinowego.



Rysunek 27. Możliwe ścieżki przewodnictwa w glutarynianie i pimelinianie benzimidazoliowym [7H]

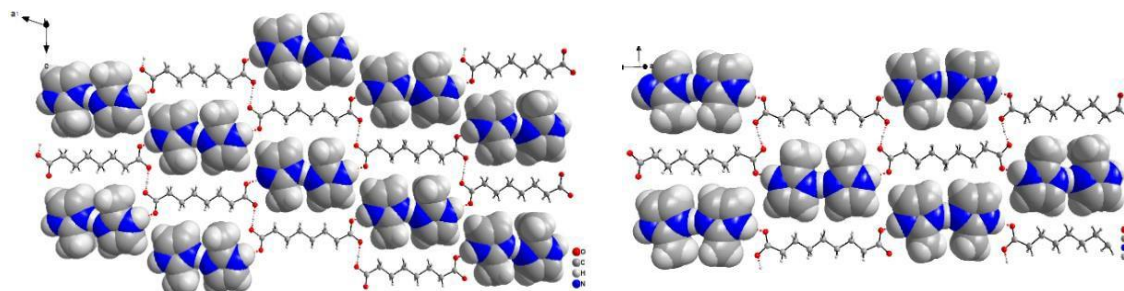
Na rys. 28 przedstawione zostały wyniki przewodnictwa dla glutarynianu i pimelinianu benzimidazoliowego. W pobliżu temperatury topnienia dla obydwu soli przewodnictwo osiąga podobną wartość 2×10^{-4} S/m.



Rysunek 28. Porównanie przewodnictwa glutarynianu (Bim-GLU) oraz pimelinianu benzimidazoliowego (Bim-PIM) [7H]

Poniżej przedstawiono wyniki dotyczące *suberynianu 2-metyloimidazoliowego* [6H] oraz *azelainianu 2-metyloimidazoliowego* [6H]. *Suberynianu 2-metyloimidazoliowy* krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$ i posiada budowę warstwową. Warstwy utworzone są przez płaskie molekuly kwasu i cząsteczki 2-metyloimidazolu. W obydwu związkach pierścienie 2-metyloimidazoliowe tworzą dimery, które połączone są wiązaniami N-H...N o długości 2,68-2,73 Å (rysunek 29). W soli kwasu suberynowego grupy metylowe należące do sąsiadujących dimerów skierowane są w przeciwnym kierunku, natomiast w przypadku soli kwasu azelainowego grupy te zorientowane są w tym samym kierunku.

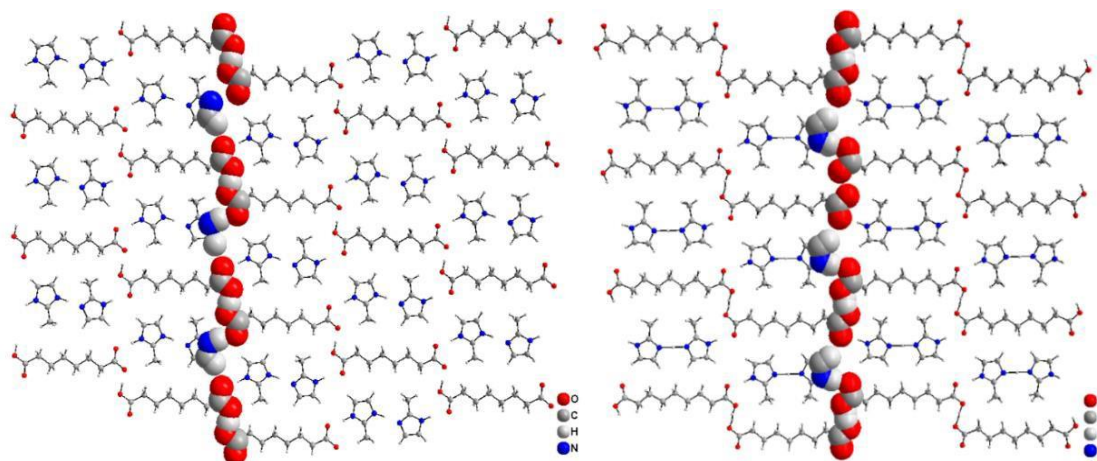
Molekuly 2-metyloimidazolu tworzą wiązania typu N-H...O z cząsteczkami kwasu suberynowego i azelainowego. Długości tych wiązań wahają się w przedziale 2,71-2,87 Å. W obydwu analizowanych solach pomiędzy molekułami kwasów występują wiązania O-H...O (konformacja *anty-anty*) o długości 2,47 Å.



Rysunek 29. Architektura warstwy w suberynianie 2-metyloimidazoliowym (po lewej) i azelainianie 2-metyloimidazoliowym (po prawej).

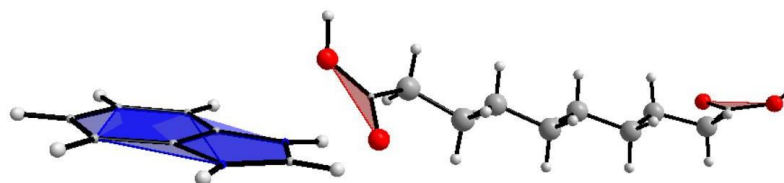
Porównując energię aktywacji można zauważyć, że wartości te dla analizowanych soli są b. podobne i mieszczą się w zakresie 1,1-1,5eV. Pomiary przewodnictwa dla w/w soli potwierdzają hipotezę dotyczącą pogorszenia własności przewodzących wraz ze wzrostem łańcucha kwasowego.

Pomimo bardzo podobnej architektury warstw sól kwasu suberynowego charakteryzuje się nieco gorszym przewodnictwem ($2,4 \times 10^{-4}$ S/m w 348K) w porównaniu z solą 2-metyloimidazoliową kwasu azelainowego ($6,9 \times 10^{-4}$ S/m w 353K). Na rysunku 30 przedstawiono możliwe ścieżki migracji protonów dla omawianych soli.



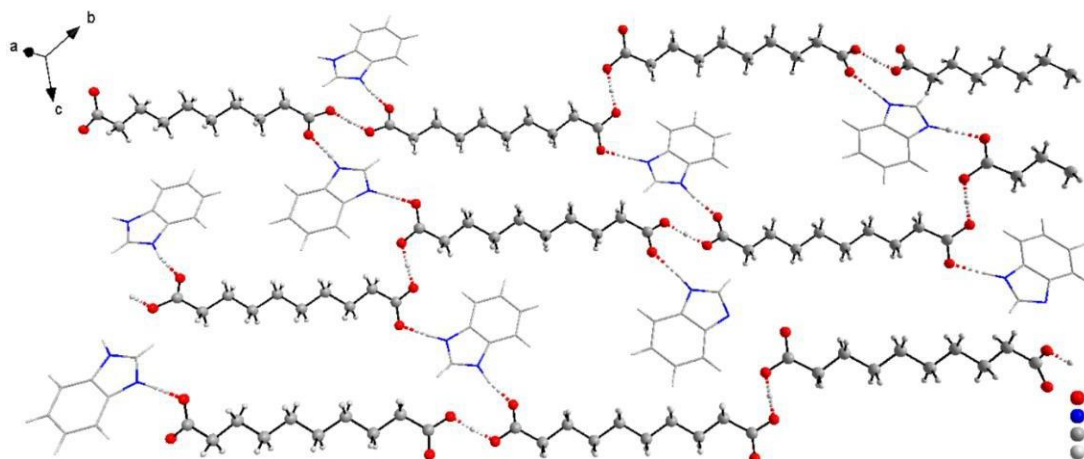
Rysunek 30. Możliwe ścieżki transferu protonu w suberynianie 2-metyloimidazoliowym (po lewej) i azelaininie 2-metyloimidazoliowym (po prawej)

Ostatnią analizowaną solą należącą do rodziny kwasów dikarboksylowych jest *sebacynian benzimidazoliowy* [8H], który krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P-1*. W komórce elementarnej znajdują się dwie cząsteczki benzimidazolu i dwie cząsteczki kwasu sebacynowego. Cząsteczka kwasu sebacynowego zbudowana jest z ośmiu grup metylenowych ($n=8$). Podobnie jak pozostałe sole sebacynian benzimidazoliowy tworzy strukturę zbudowaną z warstw, które są równoległe do płaszczyzny (102). Cząsteczki kwasu sebacynowego połączone są między sobą silnym wiązaniem $O \cdots H-O$ mającymi długość 2,41-2,44 Å. Cząsteczki benzimidazolu łączą się z grupami karboksylowymi wiązaniami $N \cdots H-O$ o długości 2,67-2,70 Å. Strukturę warstwową stabilizują słabe wiązania van der Waalsa.



Rysunek 31. Nachylenie płaszczyzny pierścienia benzimidazoliowego względem cząsteczki kwasu. Konformacja grup karboksylowych w kwasie sebacynowym

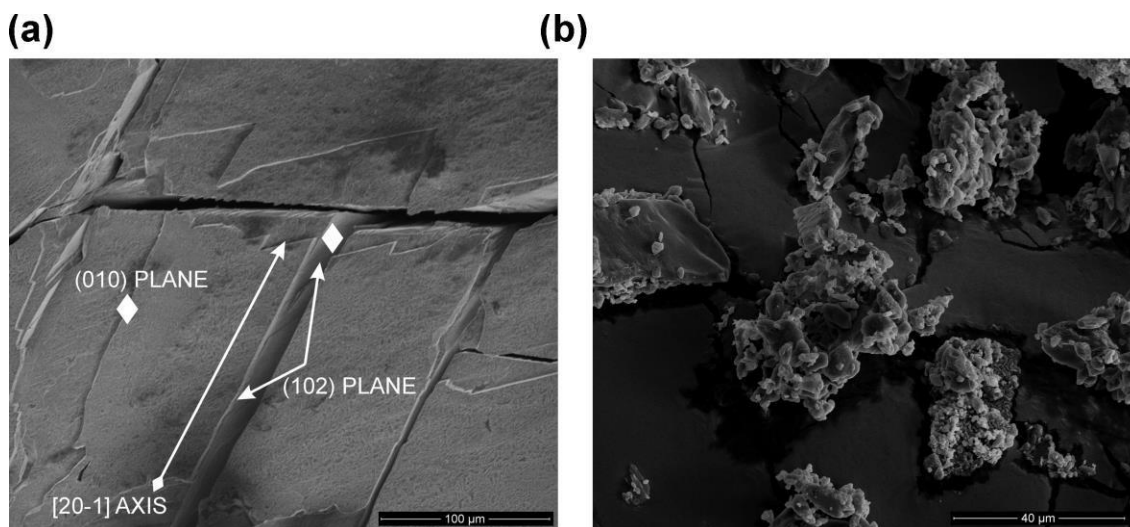
Wzajemne „skręcenie” grup karboksylowych i anionów karboksylanowych należących do tej samej cząsteczki kwasu sebacynowego powoduje, że w analizowanej strukturze występuje jednocześnie konformacja *syn-syn* i *anty-anty* (rysunek 31 i 32).



Rysunek 32. Struktura warstwy sebacynianu benzimidazoliowego

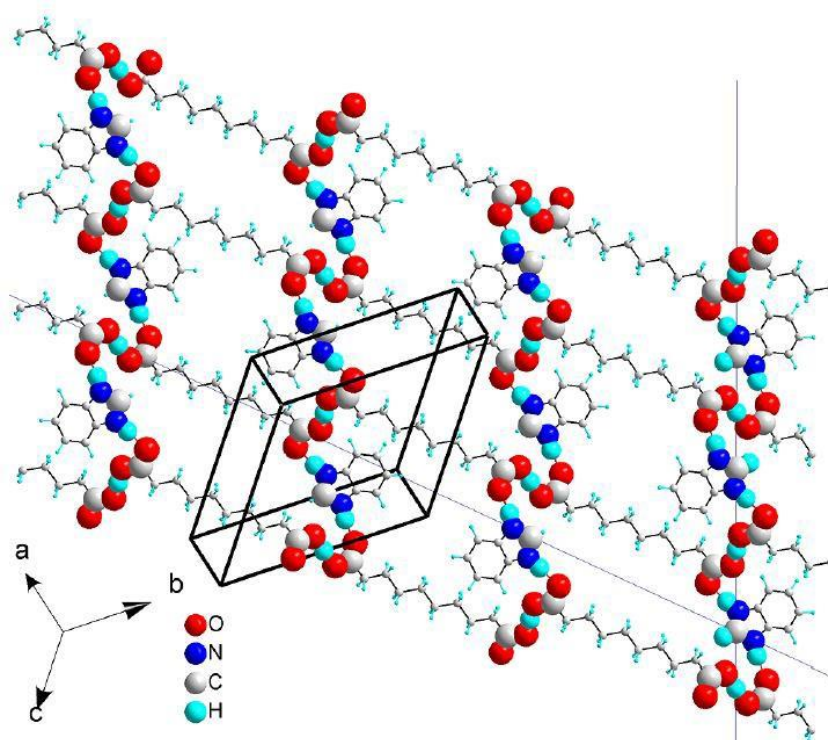
Zmniejszenie ilości wiązań wodorowych prowadzi do obniżenia temp. topnienia, która dla sebacynianu benzimidazoliowego wynosi $T_m=362$ K (89°C). Mała stabilność termiczna ogranicza zastosowanie tej soli jako potencjalnego elektrolitu stałego.

Badania przewodnictwa wykonane zostały dla próbek proszkowych. Podobnie jak w przypadku pimelianu benzimidazoliowego udało się wyróżnić dwa udziały przewodnictwa pochodzące od ziaren oraz od obszarów międzyziarnowych (3×10^{-4} S/m w 348 K). Potwierdzeniem tego są obrazy SEM (Rys. 33).



Rysunek 33. Obrazy SEM dla a) monokryształu sebacynianu benzimidazoliowego b) sproszkowana próbka. Orientacja płaszczyzn została określona na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych [8H]

Na poniższym rysunku przedstawiono potencjalną ścieżkę migracji protonów w obszarach o uporządkowanej strukturze.



Rysunek 34. Możliwe ścieżki przewodnictwa dla sebacynianu benzimidazoliowego [8H]

Mechanizm przeskoaku protonów wiąże się z migracją pomiędzy grupami polarnymi kwasu i atomami azotu w cząsteczkach benzimidazolu. Ze względu na długość łańcucha kwasowego oraz wielkość cząsteczki benzimidazolu liczba wiązań wodorowych w sebacynianie benzimidazoliowym jest znacznie mniejsza i tym samym transfer protonu jest utrudniony.

Obszerna analiza strukturalna wybranych połączeń związków heterocyklicznych z kwasem selenowym oraz kwasami dikarboksyłowymi pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków dotyczących własności przewodzących skorelowanych z przestrzenną aranżacją molekuł w sieci krystalicznej:

1. Uwodnione sole kwasów nieorganicznych (selenian imidazoliowy dwuhydrat) jak i organicznych (szczawian imidazoliowy monohydrat) charakteryzują się najwyższymi wartościami przewodnictwa osiągającymi wartość 0,1 S/m. Jednakże z uwagi na obecność cząsteczek wody w sieci krystalicznej i tym samym niską stabilność temperaturową (maksymalna temp. pracy 90°C) związki te mają ograniczone własności aplikacyjne.
2. W przypadku bezwodnych soli kwasów dikarboksyłowych **wartość przewodnictwa jest silnie skorelowana z architekturą przestrzenną** otrzymanych związków, a mianowicie:

- a. Cząsteczki związków heterocyklicznych posiadających w swoim pierścieniu zarówno różną liczbę jak i odmienne położenie atomów azotu (imidazol, pirazol, triazol) charakteryzują się zróżnicowanym momentem dipolowym z uwagi na wzajemne położenie heteroatomów w pierścieniu. Naprzeciwległe umiejscowienie atomów azotu (pozycja 1,3) w pięcioczłonowym pierścieniu powoduje, że imidazol charakteryzuje się największym momentem dipolowym spośród analizowanych heterocykli (triazol, pirazol). Ze względu na większą polarność w porównaniu z pozostałymi azolami imidazol zdaje się być cząsteczką „uprzywilejowaną”. Kation imidazoliowy jest symetryczny i tworzy zawsze wiązania wodorowe z najbliższymi (różnymi) cząsteczkami kwasów. To z kolei ułatwia jego rotację i tym samym zwiększa liczbę możliwych ścieżek przewodnictwa (np. pomiędzy sąsiadującymi warstwami).
- b. Położenie heteroatomów w pierścieniu jest kolejnym czynnikiem warunkującym wzajemne interakcje z molekułami kwasów dikarboksylowych. Pirazol z uwagi na bliskie sąsiedztwo atomów azotu wykazuje silną tendencję do tworzenia interakcji z mniejszą liczbą otaczających go anionów karboksylanowych, względnie grup karboksylowych. Położenie atomów azotu w pozycji 1,2 sprzyja tworzeniu głównie silnych oddziaływań wyłącznie z najbliższym anionem karboksylanowym jednocześnie ograniczając możliwość transferu protonu do kolejnych molekuł pirazolu bądź polarnych cząsteczek kwasu. Możliwość swobodnej rotacji pierścienia jest utrudniona. Powoduje to ograniczenie transferu protonów w obrębie warstwy jak i w kierunku prostopadłym (pomiędzy warstwami). Potwierdzeniem tej hipotezy jest przewodnictwo szczawianu pirazoliowego. W miarę wzrostu temperatury przewodnictwo wzrasta o kilka rzędów, jednakże nie przekracza wartości 10^{-4} S/m.
- c. Wprowadzenie dodatkowego heteroatomu - obecność aż trzech atomów azotu w cząsteczce (triazol) skutkuje natychmiastowym zwiększeniem ilości wiązań wodorowych (unieruchomieniem cząsteczki) z otaczającymi molekułami kwasów. Tendencja ta uwidacznia się zwłaszcza dla „krótkich” kwasów dikarboksylowych, takich jak kwas szczawiowy czy malonowy. Siła, jak i ilość tych oddziaływań jest tak duża, że wyklucza swobodną migrację protonów w obrębie sieci krystalicznej.
- d. Spośród otrzymanych soli najwyższymi wartościami przewodnictwa charakteryzuje się malonian diimidazoliowy (3×10^{-2} S/m) oraz bursztynian imidazoliowy (8×10^{-2} S/m).
- e. W przypadku malonianu diimidazoliowego nieuporządkowanie pierścienia heterocyklicznego oraz specyficzna konformacja cząsteczki kwasu są czynnikami

warunkującymi przewodnictwo protonowe. Z obliczeń teoretycznych wynika, że nieuporządkowany pierścień imidazoliowy charakteryzuje się dużą zdolnością do rotacji, zwiększając tym samym prawdopodobieństwo i możliwą liczbę ścieżek przeskoku protonów. Jak już wspomniano drugim ważnym czynnikiem warunkującym dobre przewodnictwo malonianu diimidazoliowego jest wzajemna konformacja grup kwasowych kwasu malonowego. Nieplanarna konformacja anionu karboksylanowego względem grupy karboksylowej należącej do tej samej cząsteczki kwasu powoduje, że anion karboksylanowy wchodzi w interakcje z trzema kationami imidazoliowymi. Ponadto konsekwencją specyficznej przestrzennej aranżacji cząsteczek kwasu malonowego jest zbudowanie trójwymiarowej struktury, w której z łatwością może zachodzić transfer protonów niezależnie od wybranego kierunku krystalograficznego. Tym samym w malonianie diimidazoliowym nie występują wyraźnie odseparowane dwuwymiarowe warstwy, tak jak w przypadku pozostałych soli. Krótki łańcuch alifatyczny kwasu malonowego (niewielka odległość pomiędzy anionami karboksylanowymi / grupami karboksylowymi) oraz symetryczna budowa cząsteczki imidazolu wraz z jego nieuporządkowaniem w sieci krystalicznej są czynnikiem sprzyjającym i warunkującym przeskoki protonów.

- f. Spośród bezwodnych soli bursztynian imidazoliowy charakteryzuje się największą wartością przewodnictwa osiągającą wartość 8×10^{-2} S/m. Struktura krystaliczna omawianej soli cechuje się budową warstwową w przeciwieństwie do malonianu diimidazoliowego. Analizując wzajemne upakowanie cząsteczek imidazolu i kwasu bursztynowego w obrębie dwuwymiarowej warstwy można zauważyć kilka charakterystycznych cech. W bursztynianie imidazoliowych wiązanie wodorowe występujące pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami kwasów przybierają konformację *trans-trans*. Każda molekula kwasu tworzy wiązania wodorowe tylko z dwoma cząsteczkami imidazolu. Z kolei kation imidazoliowy jest stosunkowo słabo związany (tworzy dwa wiązania wodorowe $N-H \cdots O$) z najbliższymi molekułami kwasu bursztynowego. Stosunkowo krótki łańcuch alifatyczny kwasu bursztynowego w połączeniu z dużą „ruchliwością” kationu imidazoliowego (niewielka liczba wiązań wodorowych $N-H \cdots O$) jest czynnikiem ułatwiającym i zarazem warunkującym swobodny transfer protonów w obrębie warstwy.
- g. Na podstawie danych eksperymentalnych oraz szczegółowej analizy strukturalnej wynika, że spośród wszystkich kwasów dikarboksylowych kwas malonowy i kwas bursztynowy charakteryzują się „optymalną odległością” grup

karboksylowych/anionów karboksylanowych należących do tej samej cząsteczki kwasu.

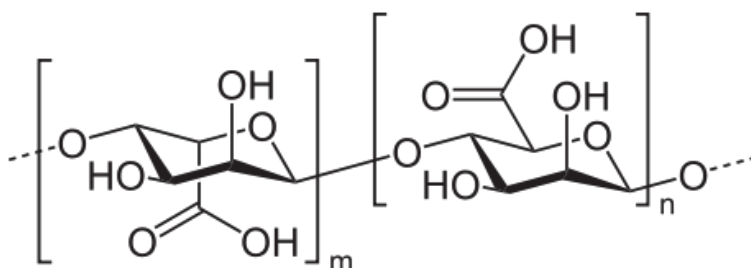
- h. Zgodnie z oczekiwaniami i przewidywaniami teoretycznymi wprowadzenie dodatkowej zawady sterycznej do pierścienia heterocyklicznego w postaci grupy metylowej (2-metyloimidazol) bądź też obecność pierścienia aromatycznego (benzimidazol) powoduje znaczne ograniczenie „ruchliwości” molekuł heterocyklicznych w sieci krystalicznej skutkujące obniżeniem wartości przewodnictwa. Obecność dodatkowych podstawników w znacznym stopniu zmniejsza możliwość rotacji pierścienia heterocyklicznego, a tym samym zdolność przenoszenia protonów do sąsiadujących molekuł drastycznie maleje.
- i. Wydłużenie łańcucha alifatycznego kwasów (zwiększenie grup metylenowych n (CH_2) $_n$) skutkuje zmniejszeniem przewodnictwa analizowanych soli. Rozsuniecie polarnych grup kwasowych powoduje zmniejszenie przewodnictwa nawet przy zachowaniu podobnej aranżacji molekuł w obrębie dwuwymiarowej warstwy (podobna architektura strukturalna).
- j. Trend ten jest zauważalny dla wszystkich kwasów dikarboksylowych posiadających w swojej cząsteczce pięć lub więcej grup metylenowych (niezależnie od rodzaju cząsteczki heterocyklicznej). Szczegółowa analiza strukturalna dowodzi, że dla analizowanych soli (pimeliniany $n=5$, suberyniany $n=6$, azelainiany $n=7$ oraz sebacyniany $n=8$) spadek przewodnictwa o dwa lub trzy rzędy w porównaniu z solą kwasu malonowego lub bursztynowego spowodowany jest stosunkowo małym wzajemnym „wysyceniem” kwasowych grup polarnych i pierścieni heterocyklicznych. Powoduje to znaczne zmniejszenie możliwości transferu protonów w obrębie warstwy lub pomiędzy warstwami. Z drugiej strony drastyczne skrócenie łańcucha alifatycznego (kwas szczawiowy $n=0$) wywiera podobny skutek. Ze względu na bardzo niewielką odległość grup karboksylowych/anionów karboksylanowych należących do tej samej cząsteczki kwasu ilość i siła wiązań wodorowych zwiększa się znacząco powodując unieruchomienie molekuł heterocyklicznych. W tym przypadku w obrębie warstwy następuje znaczące „usztynienie” pierścieni imidazoliowych (poprzez wiązania $\text{N-H}\cdots\text{O}$) odpowiedzialnych za migrację protonów. Brak swobodnej rotacji skutkuje znacznym zmniejszeniem przewodnictwa.

5.4.3 KOMPOZYTY NA BAZIE BIOPOLIMERÓW I CZĄSTECZEK HETEROCYKLIKZNYCH

Drugim podjętym przeze mnie kierunkiem poszukiwań nowych elektrolitów stałych były badania związane z wykorzystaniem związków opartych na polimerach naturalnych (kwas alginowy oraz celuloza) domieszkowanych związkami heterocyklicznymi. Celem mojej pracy było opracowanie technologii wytwarzania nowych, trwałych i tanich membran polimerowych przewodzących protonowo w temperaturach powyżej 373 K (100°C). Zarówno kwas alginowy, jak i mikrokrystaliczna celuloza klasyfikowane są jako związki hydrofilowe posiadające grupy hydroksylowe podatne na funkcjonalizację związkami heterocyklicznymi.

Celuloza jest najczęściej występującym w przyrodzie polisacharydem. Długie łańcuchy polimeru ułożone są w wiązках obok siebie, a struktura ta jest stabilizowana poprzez wiązania wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi -OH. Celuloza posiada także istotne właściwości, a mianowicie jest polimerem bezbarwnym, bezwonnym oraz nietoksycznym o dużej wytrzymałości mechanicznej, biodegradowalności i wysokiej pojemności sorpcyjnej. Materiał ten cechuje wysoka powierzchniowa hydrofilowość, mała rozpuszczalność i odporność na hydrolizę. Ze względu na znikomą rozpuszczalność w konwencjonalnych rozpuszczalnikach funkcjonalizacja czystej celulozy okazała się bardzo skomplikowana. Z uwagi na budowę morfologiczną i własności fizyko-chemiczne oraz specyficzną odporność celulozy na modyfikacje wewnątrz ziaren materiał ten wykazuje podatność na funkcjonalizację jedynie na swojej powierzchni. Z tego powodu mamy do czynienia z tzw. „impregnacją powierzchniową”. Do tej pory jesteśmy jedyną grupą badawczą, której udało się zsyntezować nowe materiały przewodzące protonowo na bazie czystej mikrokrystalicznej celulozy.

Drugim wybranym polimerem naturalnym jest kwas alginowy (rysunek 35) występujący w algach morskich i zawierający n liniowych łańcuchów 1,4 β -D-kwasu mannurowego i m łańcuchów α -L-kwasu guluronowego.



Rysunek 35. Fragment kwasu alginowego

Obydwa te kwasy połączone są kowalencyjnie w różne sekwencje lub bloki. Kwas alginowy jest materiałem nietoksycznym, biodegradowalnym i biokompatybilnym. Polimer ten jest bardzo tani, co jest jego wielką zaletą.

Duża podatność do przyłączania molekuł heterocyklicznych takich jak imidazol, czy jego pochodne były czynnikiem determinującym celowość podjętych badań. Kwas alginowy wydaje się być zatem idealnym kandydatem ze względu na jego powinowactwo względem związków o budowie polarnej.

W dotychczasowej literaturze można spotkać wiele prac poświęconych badaniom dyfuzji strukturalnej w układach imidazol (jego pochodne) – polimer^{42,43,44,45}. Dotychczasowe badania skupiały się na układach zbudowanych z imidazolu połączonego z fosforanem chityny lub kwasem alginowym, bądź też 1,2,4-triazolu z kwasem alginowym. Osiągnięte w tych pracach wartości przewodnictwa są jednak zbyt małe do zastosowań jako membrany w ogniwach paliwowych³⁰.

Inkorporacja cząsteczek heterocyklicznych do matrycy polimerowej powoduje, że otrzymana wartość przewodności jest zazwyczaj mniejsza niż dla czystych związków heterocyklicznych. Jednakże umożliwia ona stworzenie nowych materiałów, które łączą w sobie możliwość transportu protonów w temperaturach powyżej 100 °C zachowując przy tym b. dobre własności mechaniczne.

W przypadku kwasu alginowego funkcjonalizacja cząsteczkami heterocyklicznymi minimalnie obniża temperaturę dekompozycji^{46,47} natomiast w przypadku chityny i karagenu, stabilność termiczna kompozytu wrosła^{48,49}. Dla kompozytu chityny z imidazolem, wzrost ten wynosił aż 40 stopni w porównaniu z czystą matrycą polimerową (160 °C)³².

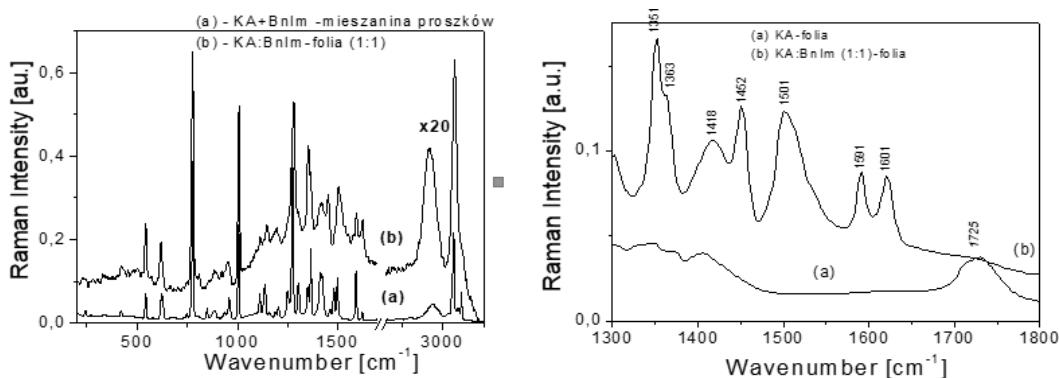
Wprowadzenie cząsteczek imidazolu i benzimidazolu do matrycy polimerowej zostało przeprowadzone poprzez rozpuszczenie cząsteczek heterocyklicznych i kwasu alginowego (pęcznienie) w wodzie a następnie usunięciu wody poprzez odparowanie i suszenie. W efekcie otrzymano cienkie, przezroczyste folie o grubości 30-100 μm.

Do otrzymania folii użyto kwasu alginowego (zawierającego ~61% kwasu mannurowego i ~39% kwasu guluronowego) i benzimidazolu w różnych stosunkach molowych (1:0,5; 1:1; 1:1,5). Dla otrzymanych kompozytów przeprowadzono badania termiczne, za pomocą spektroskopii impedancyjnej oraz ramanowskiej [9H].

W celu zidentyfikowania połączeń w otrzymanych foliach przeprowadzono badania metodą spektroskopii ramanowskiej, która stanowi niezwykle użyteczne narzędzie pozwalające na znalezienie związku pomiędzy własnościami makroskopowymi materiału a jego strukturą molekularną. Każde zmiany w strukturze molekuł i jej otoczeniu powodują zmiany w położeniu

pasem ramanowskich, w ich szerokości połówkowej czy intensywności. Efekty te pozwalają uzyskać informacje dotyczące zmian w badanym materiale na poziomie molekularnym. Na poniższych rysunkach przedstawiono widma ramanowskie dla mieszaniny proszków kwasu alginowego i benzimidazolu (a) oraz folii kwas alginowy-benzimidazol (b).

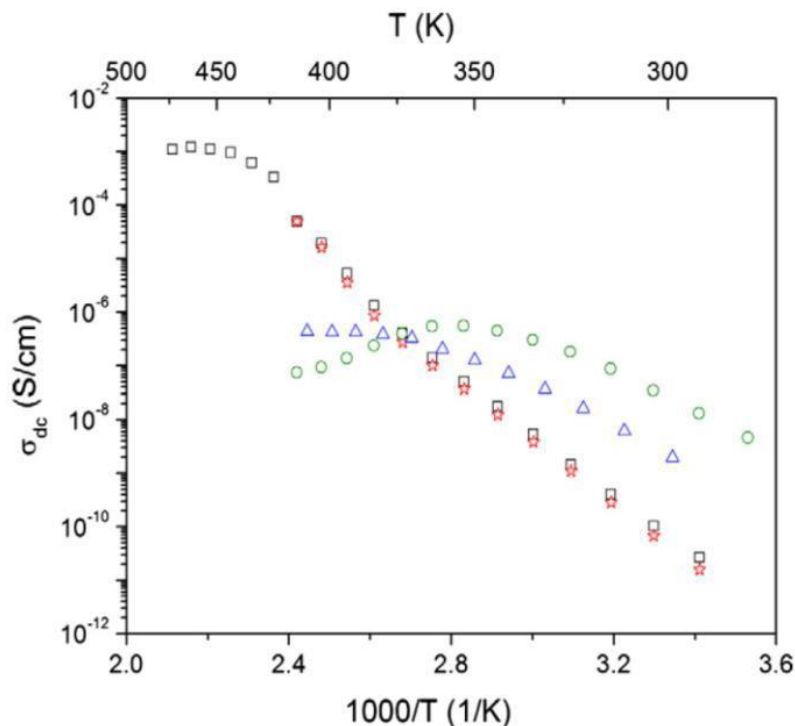
Widma ramanowskie folii kwas alginowy-benzimidazol charakteryzuje znacznie mniejsza intensywność pasm ramanowskich, niż obserwowana w mieszaninie proszków.



Rysunek 36. Widma ramanowskie mieszaniny proszków kwasu alginowego i benzimidazolu (a) oraz folii: kwas alginowy : benzimidazol (po lewej). Widma ramanowskie folii z kwasu alginowego (a) i folii kwas alginowy : benzimidazol (1:1) (po prawej)

Porównując obydwa widma, można zauważyć, że widmo folii nie jest superpozycją widm pochodzących od materiałów wyjściowych. Najbardziej znaczące różnice obserwujemy w zakresie 1300-1800 cm^{-1} widma ramanowskiego. Widoczne poszerzenie pasm ramanowskich w widmie folii świadczy o zwiększonym nieporządku strukturalnym. W widmie ramanowskim folii 1:1 pojawiają się nowe pasma przy częstościach $\sim 1418 \text{ cm}^{-1}$, 1452 cm^{-1} i 1501 cm^{-1} , charakterystyczna dla nowego związku, jakim jest kompozyt kwas alginowy : benzimidazol. Porównując widma ramanowskie kwasu alginowego i folii zauważyłam zanik pasma przy 1725 cm^{-1} w widmie analizowanego związku. Pasma to jest związane z drganiem rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{O})$ grupy $-\text{COOH}$. Pojawienie się nowych pasm w widmie ramanowskim świadczy więc o przeniesieniu protonu z grupy $-\text{COOH}$ do azotu w molekuie benzimidazoliowej i jednocześnie powstaje nowa grupa $-\text{COO}$. Tak więc widmo ramanowskie potwierdziło powstanie nowego związku.

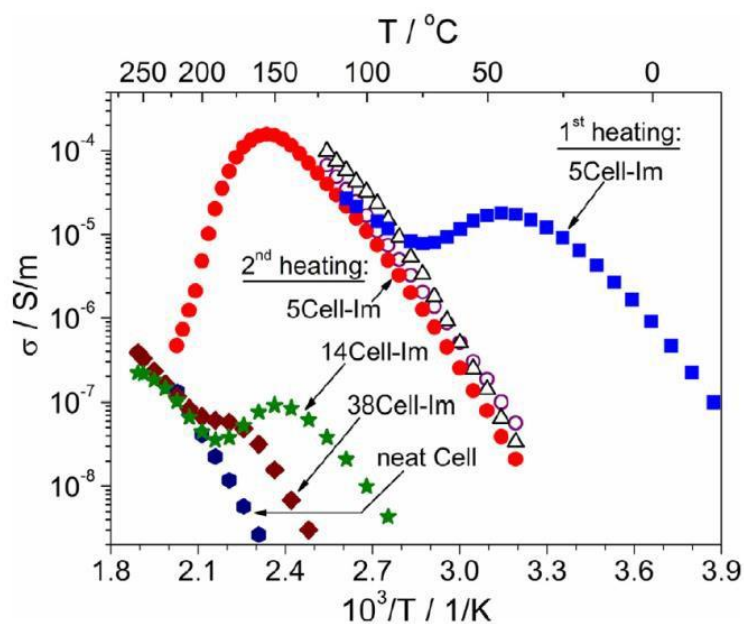
Otrzymane wyniki przewodnictwa [9H] jednoznacznie wskazują, że w zakresie temperatur poniżej 373 K (100°C) największe przewodnictwo wykazuje próbka czystego kwasu alginowego. Trend ten ulega odwróceniu w miarę wzrostu temperatury. Folie domieszkowane benzimidazolem wykazują stały wzrost przewodnictwa powyżej 373 K (100°C) i osiągają wartość maksymalną w zakresie 443-448 K ($170\text{-}175^\circ\text{C}$) – 10^{-1} S/cm .



Rysunek 37. Temperaturowe zależności przewodnictwa stałoprądowego w polimerowych przewodnikach protonowych otrzymanych w wyniku połączenia: kwasu alginowego z benzimidazolem (kółka – czysty proszek kwasu alginowego, trójkąty – folia czystego kwasu alginowego, kwadraty i gwiazdki – folie kwasu alginowego z dodatkiem benzimidazolu) [9H]

Z kolei modyfikacja nierozpuszczalnej i słabo wchłaniającej wodę celulozy polegała na otrzymaniu dwufazowego układu (kompozytu) celuloza/imidazol [10H].

Czysta mikrokrystaliczna celuloza wykazuje analogiczne właściwości przewodzące jak kwas alginowy.



Rysunek 38. Zależność temperaturowa przewodnictwa od temperatury dla różnych kompozytów celulozy z imidazolem [10H]

Celuloza domieszkowana imidazolem osiąga wartość przewodności elektrycznej 2.0×10^{-4} S/m w 433 K (160°C). Wartość ta jest o pięć rzędów wielkości wyższa niż dla czystej celulozy w tej samej temperaturze.

Wzrost przewodności w porównaniu z czystą matrycą celulozy można wyjaśnić udziałem w przewodnictwie cząsteczek heterocyklicznych, którymi sfunekjonalizowano powierzchnię mikroziaren. Obserwujemy nie tylko znaczący wzrost wartości przewodności, ale również znaczne przesunięcie jego maksimum w kierunku wyższych temperatur aż o 90° w stosunku do matrycy celulozowej. Oznacza to, że modyfikacja mikrokrystalicznej celulozy cząsteczkami imidazolu w celu uzyskania bezwodnego, ciałostalowego przewodnika protonowego zakończyła się powodzeniem.

Warto podkreślić, że zgodnie z moją wiedzą, są to pierwsze wyniki dotyczące połączeń czystej celulozy (nie jej pochodnych)⁵⁰, które zostały już kilkakrotnie zacytowane. Szereg autorów uwypukla jej innowacyjność⁵¹. Kolejna monografia, w której jestem współautorem została wskazana jako interesująca przez Edytorów czasopism Analytical Chemistry oraz The Journal of Physical Chemistry B & C⁵².

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że funkcjonalizacja polimerów naturalnych jest obiecującym kierunkiem dalszych badań dot. poszukiwania stałych bezwodnych elektrolitów. Zwłaszcza naturalne związki wielkocząsteczkowe, charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością są zdecydowanie lepszym materiałem do zastosowań w nowoczesnych ogniwach paliwowych. Dobra rozpuszczalność warunkuje łatwość wprowadzenia i równomierność dystrybucji związków heterocyklicznych w matrycy polimerowej. To z kolei wpływa na większą łatwość migracji protonów, a w konsekwencji powoduje wzrost przewodnictwa materiału.

5.5 PODSUMOWANIE

Podsumowując, w ramach przeprowadzonych badań podstawowych, przedstawionych w pracach **1H-10H** otrzymałam w fazie stałej i scharakteryzowałam nowe połączenia imidazolu i jego pochodnych z wybranymi kwasami organicznymi, nieorganicznymi oraz biopolimerami. Łącznie otrzymałam siedemnaście nowych związków w tym piętnaście niskocząsteczkowych oraz dwa kompozyty z polimerami wielkocząsteczkowymi.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że **niniejsza praca badawcza ma na celu opracowanie strategii projektowania nowych materiałów o potencjalnym zastosowaniu aplikacyjnym (ogniwa paliwowe)**. Pomimo tego, że dla niektórych nowo otrzymanych związków wartość przewodnictwa elektrycznego osiąga niższe wartości niż oczekiwano, to

szczegółowa analiza konformacyjna stanowi istotny wkład w zrozumienie przewodnictwa protonowego na poziomie molekularnym. **Znajomość zależności pomiędzy strukturą a innymi własnościami fizykochemicznymi może stanowić cenną wskazówkę dotyczącą projektowania kolejnych materiałów o jeszcze lepszych własnościach przewodzących.** Z uwagi na konieczność poszukiwania materiałów przewodzących opartych na polimerach biodegradowalnych (przyjaznych ekologicznie) drugim kierunkiem badań było wykorzystanie celulozy oraz kwasu alginowego.

Dotychczasowe wyniki badań są bardzo obiecujące. Dotychczas udało się opracować technologię wytwarzania cienkich, przezroczystych folii o zdecydowanie lepszych własnościach przewodzących w porównaniu do wcześniej otrzymanych kompozytów opartych na mikrokrystalicznej celulozie.

Do najważniejszych osiągnięć zaliczam w tym przypadku opracowanie technologii wytwarzania kompozytów przewodzących protonowo, opartych na tychże polimerach. Warto nadmienić, że obecnie jesteśmy **pierwszą grupą badawczą**, której udało się opracować powtarzalne warunki syntezy mikrocelulozy z wybranymi cząsteczkami heterocyklicznymi. Z przeprowadzonych badań wynika, że domieszkowanie naturalnych materiałów wielkocząsteczkowych pochodnymi imidazolu powoduje znaczny wzrost przewodnictwa w porównaniu z „czystymi” polimerami.

Powyższe badania uważam za **znaczący wkład w rozwój nowych przewodników protonowych.**

Do najważniejszych osiągnięć pracy habilitacyjnej zaliczam:

1. Opracowanie efektywnych metod syntezy i odpowiednich metod krystalizacji nowych soli kwasów organicznych i nieorganicznych zawierających w swojej budowie cząsteczki heterocykliczne, takie jak: imidazol, 2-metyloimidazol, triazol, benzimidazol, pirazol
2. Wyznaczenie struktury krystalicznej i molekularnej soli zawierających cząsteczki heterocykliczne
3. Określenie wpływu przestrzennej aranżacji cząsteczek na zdolność do tworzenia pomiędzy cząsteczkami supramolekularnych syntonów (wiązania wodorowe) oraz zbadanie dynamiki molekularnej
4. Zaproponowanie komplementarnych metod badawczych (dyfraktometria rentgenowska, NMR, IR, DCS, TGA, Raman, analiza elementarna, SEM, spektroskopia impedancyjna) umożliwiających dogłębne i wyczerpujące wyjaśnienie korelacji pomiędzy strukturą molekularną a własnościami przewodzącymi.

5. Określenie czynników warunkujących własności przewodzące dla otrzymanych związków na podstawie budowy chemicznej substratów (np. wielkość i geometria molekuł) i ich wybranych własności fizykochemicznych (pK_a , moment dipolowy, rozpuszczalność, stabilność termiczna)
6. Określenie korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną i molekularną a właściwościami przewodzącymi
7. Zaproponowanie mechanizmu przewodzenia oraz zaproponowanie ścieżek migracji protonów w nowo otrzymanych związkach
8. Opracowanie technologii wytwarzania przewodzących protonowo cienkich transparentnych folii składających się z biopolimerów i cząsteczek heterocyklicznych

5.6 POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA NIEWCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY HABILITACYJNEJ

Do najważniejszych moich osiągnięć naukowych niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej mogę zaliczyć:

1. Opracowanie syntezy, krystalizacja i określenie struktury krystalicznej i molekularnej wraz z wyznaczeniem przejścia fazowego dla CuP_2O_7 ;

Pogorzelec-Glaser K., Pietraszko A., Hilczer B., Połomska M.; Structure and phase transitions in CuP_2O_7 , (2006) *Phase Transitions*, 79 (6-7), pp. 535-544

2. Opracowanie metody krystalizacji, wyznaczenie struktury i przejścia fazowego w niskiej temperaturze dla siarczanu amfetaminy;

Pogorzelec-Glaser K., Kaszyńska J., Rachocki A., Tritt-Goc J., Piślewski N., Pietraszko A., *The crystal structure and evidence of the phase transition in d-amphetamine sulfate, as studied by X-ray crystallography, DSC and NMR spectroscopy* (2009) *New Journal of Chemistry*, 33 (9), pp. 1894-1900

Olejniczak I., **Pogorzelec-Glaser K.**

Lattice dynamics through the structural phase transition in D-amphetamine sulfate (2012) *Journal of Physical Chemistry A*, 116 (40), pp. 9854-9862

3. Opracowanie technologii wytwarzania nanocząstek Fe_3O_4 o ściśle zdefiniowanych wielkościach oraz ich kompozytów z kwasem alginowym

Śmiłowicz M., **Pogorzelec-Glaser K.**, Łapiński A., Motała R., Grobela M., Andrzejewski, B.

Spectroscopic and quantum chemical studies of interaction between the alginic acid and

Fe₃O₄ nanoparticles; (2017) Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 182, pp. 1-7

4. Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek BiFeO₃ przy użyciu metody mikrofalowej Andrzejewski B., Chybczyńska K., **Pogorzelec-Glaser K.**, Hilczer B., Łęska B., Pankiewicz R., Cieluch P.

Magnetic properties of BiFeO₃ micro-cubes synthesized by microwave agitation; (2013) Phase Transitions, 86 (7), pp. 748-757

5. Opracowanie metody wytwarzania nowych polimerów o właściwościach ferroelektrycznych

Hilczer B., Markiewicz E., **Pogorzelec-Glaser K.**, Połomska M., Pietraszko A.

Dielectric relaxation in confined ferroelectric polymer; (2011) Ferroelectrics, 417 (1), pp. 124-135

03.04.2019

K. Pogorzelec-Glaser

6 SPIS TABEL

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Długości wiązań (Å) oraz kąty walencyjne (°) dla imidazolu oraz kationu imidazoliowego [1H] | 13 |
| Tabela 2 Wiązania wodorowe dla selenianu imidazoliowego dwuhydratu | 13 |

7 SPIS RYSUNKÓW

| | |
|--|----|
| Rysunek 1. Część niezależna selenianu imidazoliowego dwuhydratu | 11 |
| Rysunek 2. Otoczenie jonu selenianowego - wiązania wodorowe w selenianie imidazoliowy dwuhydracie [1H] | 12 |
| Rysunek 3. Rysunek 3 Powierzchnie Hirshfelda dla cząsteczki wody (a), jonu selenianowego (b) oraz kationu imidazoliowego (c) | 14 |
| Rysunek 4. Wykres Arrheniusa dla selenianu imidazoliowego dwuhydratu [1H] | 15 |
| Rysunek 5. Wiązania wodorowe w szczawianie pirazoliowym (na rysunku podano odległości $H \cdots O$ Å). Kąt między płaszczyzną kwasu szczawowego i cząsteczką pirazolu (po prawej) | 17 |
| Rysunek 6. Wykres Arrheniusa wraz z zaproponowanym przez nas układem wiązań wodorowych powyżej i poniżej temperatury przemiany fazowej w 380 K (a), ewolucja temperaturowa widm Ramana pokazująca przemianę w temperaturze 100 K (b) | 18 |
| Rysunek 7. Rysunek 7. Prawdopodobna ścieżka przeskoku protonów wzdłuż kierunku [111] w szczawianie pirazoliowym [2H] | 19 |
| Rysunek 8. Zależność energii aktywacji dla przeskoku protonu w szczawianie pirazoliowym [2H] | 20 |
| Rysunek 9. Możliwe mechanizmy transferu protonów w szczawianie pirazoliowym pomiędzy sąsiadującymi warstwami [2H] | 20 |
| Rysunek 10. Część niezależna szczawianu imidazoliowego forma bezwodna (po lewej) oraz sól w postaci monohydratu (po prawej) | 21 |
| Rysunek 11. Porównanie sieci krystalicznych szczawianu imidazoliowego (bezwodnego – górna część rysunku) oraz formy uwodnionej (dolna część rysunku) | 22 |
| Rysunek 12. Porównanie przewodnictwa soli imidazoliowych kwasu szczawowego (postać uwodniona - kolor zielony; postać bezwodna kolor czerwony) | 23 |
| Rysunek 13. Malonian diimidazoliowy rzut na płaszczyznę (-2 -1 1) (a); cząsteczki kwasu malonowego połączone wiązaniem wodorowym $O4 \cdots H4 \cdots O4$ z atomem wodoru znajdującym się w centrum symetrii (b) | 24 |
| Rysunek 14. Temperaturowe zmiany przesunięć dla atomów tlenu uwikłanych w wiązania wodorowe z imidazolem w 14 K, 120 K, 295 K i 330 K | 25 |
| Rysunek 15. Temperaturowe parametry przesunięcia atomów ; fragment warstwy na płaszczyznę (-3 2 1) (a) i (-3 7 -4) (b) w 340 K [3H] | 25 |
| Rysunek 16. Mapy JPDF wyliczone za pomocą programu JANA dla protonu $H4$ łączącego atomy tlenu kwasu dikarboksylowego (<i>syn-syn</i>) w różnych temperaturach | 26 |
| Rysunek 17. Bariera dla ruchu protonu $H4$ w różnych temperaturach | 27 |
| Rysunek 18. Wykres Arrheniusa dla malonianu diimidazoliowego i malonianu 2-metyloimidazoliowego | 27 |
| Rysunek 19. Rysunek 19. Konformacja cząsteczek kwasu malonowego w malonianie diimidazoliowym (po lewej) i malonianie 2-metyloimidazoliowym (po prawej) | 28 |
| Rysunek 20. Możliwe ścieżki dyfuzji protonów wzdłuż kierunku [0 1 1] (a); Mapa JPDF dla wybranego fragmentu warstwy malonianu diimidazoliowego (b) | 28 |
| Rysunek 21. Upakowanie cząsteczek oraz wiązania wodorowe w bursztynianie imidazoliowym | 30 |
| Rysunek 22. Mapy PDFS dla bursztynianu imidazoliowego w 298K (a) i 330K (b) [4H] | 30 |
| Rysunek 23. Dwuwymiarowa sieć wiązań oraz możliwe ścieżki migracji protonów w bursztynianie imidazoliowym wzdłuż kierunku [14-9] [4H] | 31 |
| Rysunek 24. Zależność przewodnictwa od temperatury – bursztynian imidazoliowy [4H] | 32 |
| Rysunek 25. Fragment warstwy bursztynianu triazoliowego – otoczenie kwasu bursztynowego (po lewej), struktura warstwowa rzut na płaszczyznę (5 0 2) po prawej [5H] | 32 |
| Rysunek 26. Struktura warstwowa w glutarynianie 2-metyloimidazoliowym monohydracie (po lewej) i glutarynianie benzimidazoliowym (po prawej) | 35 |
| Rysunek 27. Możliwe ścieżki przewodnictwa w glutarynianie i pimelinianie benzimidazoliowym [7H] | 36 |
| Rysunek 28. Porównanie przewodnictwa glutarynianu (Bim-GLU) oraz pimelinianu benzimidazoliowego (BIm-PIM) [7H] | 37 |

| | |
|---|----|
| Rysunek 29. Architektura warstwy w suberynianie 2-metyloimidazoliowym (po lewej) i azelainianie 2-metyloimidazoliowym (po prawej)..... | 37 |
| Rysunek 30. Możliwe ścieżki transferu protonu w suberynianie 2-metyloimidazoliowym (po lewej) i azelainianie 2-metyloimidazoliowym (po prawej)..... | 38 |
| Rysunek 31. Nachylenie płaszczyzny pierścienia benzimidazoliowego względem cząsteczki kwasu. Konformacja grup karboksylowych w kwasie sebacynowym | 38 |
| Rysunek 32. Struktura warstwy sebacynianu benzimidazoliowego | 39 |
| Rysunek 33. Obrazy SEM dla a) monokryształu sebacynianu benzimidazoliowego b) sproszkowana próbka. Orientacja płaszczyzn została określona na podstawie pomiarów dyfrakcyjnych [8H]..... | 39 |
| Rysunek 34. Możliwe ścieżki przewodnictwa dla sebacynianu benzimidazoliowego [8H]..... | 40 |
| Rysunek 35. Fragment kwasu alginowego | 44 |
| Rysunek 36. Widma ramanowskie mieszaniny proszków kwasu alginowego i benzimidazolu (a) oraz folii: kwas alginowy : benzimidazol (po lewej). Widma ramanowskie folii z kwasu alginowego (a) i folii kwas alginowy : benzimidazol (1:1) (po prawej)..... | 46 |
| Rysunek 37. Temperaturowe zależności przewodnictwa stałoprądowego w polimerowych przewodnikach protonowych otrzymanych w wyniku połączenia: kwasu alginowego z benzimidazolem (kółka – czysty proszek kwasu alginowego, trójkąty – folia czystego kwasu alginowego, kwadraty i gwiazdki – folie kwasu alginowego z dodatkiem benzimidazolu) [9H]..... | 47 |
| Rysunek 38. Zależność temperaturowa przewodnictwa od temperatury dla różnych kompozytów celulozy z imidazolem [10H]..... | 47 |

8 LITERATURA

- ¹ T. Norby, *Nature*, 2001, 410, 877
- ² S.M. Haile, et al., *Nature*, 2001, 410, 910
- ³ J. Tollefson, *Nature*, 2010, 464, 1262
- ⁴ M. Sadakiyo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9906
- ⁵ A. Hurd et al., *Nature Chemistry*, 2009, 1, 705
- ⁶ G.K.H. Shimizu et al., *Science*, 2013, 341, 354
- ⁷ Y. Özdemir et al., *Electrochim. Acta*, 2017, 245, 1
- ⁸ Norby T., *Solid State Ionics*, 1999, 125, 1–11
- ⁹ Kreuer K. D., *Journal of Membrane Science*, 2001, 185, 29–39
- ¹⁰ A. Kawada, A. R. McGhie, M. M. Tabes; *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 3121
- ¹¹ Klaus-Dieter Kreuer, *Chem. Mater.* 1996, 8, 610–641
- ¹² John C. MacDonald, Pieter C. Dorrestein, and Malissa M. Pilley, *Crystal Growth & Design*, 2001, Vol. 1, No. 1, 29–38
- ¹³ Persson J.C., Jannasch P., *Macromolecules* 2005, 38, 3283
- ¹⁴ Jankowska I, Pankiewicz R, Pogorzelec-Glaser K, Ławniczak P, Łapiński A, Tritt-Goc J. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200, 536–542
- ¹⁵ Tritt-Goc J., Jankowska I., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Ławniczak P. *Cellulose*, 2018, 25 (1), 281–291
- ¹⁶ Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky, G. (2016) *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 120 (35), 19574–19585
- ¹⁷ Smolarkiewicz I., Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Ławniczak P., Pankiewicz R., Tritt-Goc J. *European Polymer Journal*, 2016, 78, 186–194
- ¹⁸ Połomska M., Pogorzelec-Glaser K., Pawlaczyk Cz., Pietraszko A. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 79 (4), 797–800
- ¹⁹ Połomska M., Pogorzelec-Glaser K., Pawlaczyk Cz., *Phase Transitions*, 2010, 83 (10–11), 844–853
- ²⁰ K. D. Kreuer, * A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth and J. Maier, *Electrochimica Acta*, 1998, 43, Nos 10–11, 1281–1288
- ²¹ H.C. Freeman, F. Huq, J.M. Rosalky, I.F. Taylor JR, *Acta Cryst B* 1975, 31, 2833–2837
- ²² S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.* 1996, 20, 783–789
- ²³ J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Crystallogr. B* 2004, 60, 627–668
- ²⁴ M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, 11, 19–32
- ²⁵ Zięba S., Mizera A., Pogorzelec-Glaser K., Łapiński A., (2017) *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 180, 224–233
- ²⁶ R.T. Morrison, R. N. Boyd, *Chemia organiczna*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1985, s. 697
- ²⁷ P. Manocha, SR Wakode, A. Kaur, K. Anand, H. Kumar, *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, 2016, Vol. 1, 7, 12–16
- ²⁸ The Cambridge Structural Database, C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.*, 2016, B72, 171–179
- ²⁹ A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, M. Pugaczowa-Michalska, A. Łapiński, B. Hilczer, M. Matczak and A. Pietraszko, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 1211–1220
- ³⁰ X. Lu, H. Jain and O. Kanert, *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, 172–174, 1436–1440
- ³¹ B. Lopez-Bermudez, W. G. Zeier, S. Zhou, A. J. Lehner, J. Hu, D. O. Scanlon, B. J. Morgan and B. C. Melot, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 6972
- ³² R. Blinc, J. Dolins̆ek, G. Lahajnar and I. Zupancic, *Phys. Status Solidi B*, 1984, 123, K83–K87
- ³³ Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Pietraszko A., Tritt-Goc J. The structural dynamics in the proton-conducting imidazolium oxalate (2008) *Journal of Physics Condensed Matter*, 20 (50), art. no. 505101
- ³⁴ W.F. Kuhs, *Acta Cryst. A* 39, 1983, 148–158
- ³⁵ Petříček V., Dušek M., Palatinus L., 2006, JANA2006, A crystallographic computing system. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.
- ³⁶ Bindi L., M. Evain M., Menchetti S., *Acta Cryst. B*, 2006, 62, 212–219
- ³⁷ Catala'n, J.; Abbound, J.-L. M.; Elguero, J. *Adv. Heterocycl. Chem.* 1987, 41, 187
- ³⁸ Gagliano, R. A., Jr.; Knowlton, R. C.; Byers, L. D. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 5247
- ³⁹ Walba, H.; Isensee, R. W. *J. Org. Chem.* 1956, 21, 702–704
- ⁴⁰ P. Coppens, X-ray Charge Densities and Chemical Bonding, First ed., Oxford University Press, 1997, 38–150
- ⁴¹ J. C. MacDonald, P. C. Dorresteins and M. M. Pilley, *Cryst. Growth and Design.*, 2001, 1, 29
- ⁴² Karadedeli B., Bozkurt A., Baykal A., *Physica B*, 2005, 364, 279

-
- ⁴³ Pu H.T., Qiao L., *Macromol Chem. Phys.*, 2005, 206,263
- ⁴⁴ Persson J.C., Jannasch P., *Solid State Ionics*, 2006, 177, 653
- ⁴⁵ Woudenberg R.C., Yavuzcetin O., Tuominen M.T., Coughlin E.B., *Solid State Ionics*, 2007, 178, 1135
- ⁴⁶ Yamada M., Honma I., *Polymer* 45, 2004, 8349-8354
- ⁴⁷ Gunday S. T., Bozkurt A., *Polymer Journal*, 2008, 40, 104-108
- ⁴⁸ Yamada M., Honma I., *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43, 3688 -3691
- ⁴⁹ Fujishima M., Matsuo Y., Takatori H., Uchida K., *Electrochemistry Communications*, 2008, 10, 1482-1485
- ⁵⁰ Smolarkiewicz I., Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Lawniczak P., Lapiński A., Jarek M., Tritt-Goe J., *Electrochimica Acta*, 2015, 155, 38--44
- ⁵¹ Bayer T., Cuning B. V., Selyanchyn R., Nishihara M., Fujikawa S., Sasaki K., Lyth S. M., *Chemistry of Materials*, 2016, 28, 4805-4814
- ⁵² Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goe J., Gutmann T., Buntkowsky G., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120, 19574-19585

03.04.2019 H. Pogorzelec - Glaser