

Wysokociśnieniowe badania wykonane w ramach mojej pracy doktorskiej dostarczyły wielu nowych informacji o krystalizacji, strukturze i właściwościach soli 44'-bipirydyny (44'biPy) oraz pochodnej imidazoliny. W trakcie badań monowodnego bromowodorku 44'biPy otrzymałam nową, wcześniej nieznaną fazę tego związku. Kryształ otrzymany w ciśnieniu atmosferycznym (faza  $\alpha$ ) można ścisnąć co najmniej do 1.32 GPa bez zmian strukturalnych, jednak po rekrytalizacji tego związku w wysokim ciśnieniu otrzymuje się nową fazę  $\beta$ . Podczas ogrzewania komory wysokociśnieniowej do 473 K zachodzi reakcja N,N-dimetylacji, natomiast w trakcie rekrytalizacji w temperaturze powyżej 423 K mamy do czynienia z reakcją diprotonacji badanego związku. Nadchloran 44'biPy w zależności od warunków krystalizacji ulega różnym przemianom. W ciśnieniu atmosferycznym podczas rekrytalizacji dihydratu w roztworze metanolu powstają dwa typy kryształów: trójskośna bezwodna sól oraz jednoskośny ćwierćhydrat. Wszystkie wysokociśnieniowe krystalizacje z roztworu metanolu prowadzą do otrzymania solwatu z metanolem. Gdy metanol zostaje zastąpiony etanolem, w wysokim ciśnieniu powstaje nowa odmiana polimorficzna bezwodnej soli, która powyżej 0.60 GPa ulega przemianie fazowej do trzeciej formy. Trzy nowe odmiany polimorficzne 44'biPyHClO<sub>4</sub> są pierwszymi znanymi kryształami monosoli 44'biPy, w strukturze których nie występuje woda. W chwili rozpoczęcia przeze mnie doktoratu dane literaturowe wskazywały, że wszystkie monosole 44'biPy zawierają kationy 44'biPyH<sup>+</sup> w konformacji ze skrzyconymi pierścieniami (kąt  $\tau$  równy około 30°), natomiast wszystkie disole zawierały kationy w konformacji płaskiej z dikationami współpłaszczyznowymi. Jedynymi wyjątkami są jednoskośne formy 44'biPy<sub>2</sub>HCl oraz 44'biPy<sub>2</sub>HBr. Stwierdziłam na podstawie moich badań, że obserwowane konformacje 44'biPy wynikają z oddziaływań w strukturze kryształu. W disolach dikationy leżą najczęściej na środku inwersji (np. 44'biPyHBr, 44'biPyHI), który wymusza konformację płaską. W monosolach ich stechiometria związana jest z niższą symetrią wykluczającą położenie na centrum inwersji. Najistotniejsze dla zagadnienia konformacji kationów były odkryte przeze mnie nowe odmiany 44'biPyHBr·H<sub>2</sub>O i 44'biPyHClO<sub>4</sub>, gdzie w ciśnieniu krytycznym kation 44'biPyH<sup>+</sup> zmienia swoją konformację: w 44'biPyHBr·H<sub>2</sub>O z konformacji skrzyconej w płaską powyżej 0.55 GPa; a w 44'biPyHClO<sub>4</sub> z płaskiej w skrzyconą. Udało mi się powiązać konformację kationów ze zmianą ich otoczenia w kryształach oraz symetrią. W fazie  $\alpha$  44'biPyHBr·H<sub>2</sub>O kationy występują w konformacji skrzyconej o około 30°, natomiast w fazie  $\beta$  kąt między pierścieniami wynosi 0°. Stwierdziłam, że za zmianę w konformacji tego związku odpowiedzialna jest transformacja łańcuchów H<sub>2</sub>O···Br<sup>-</sup>. W fazie  $\beta$  łańcuch ten zwiększa częstotliwość motywów zygzakowatych. W fazie  $\alpha$  jedna sinusoidalna linia łańcucha wiązań H<sub>2</sub>O···Br<sup>-</sup> odpowiada parametrowi *b*, natomiast w

fazie  $\beta$  dwie sinusoidalne linie tego łańcucha odpowiadają parametrowi  $c$ . Łańcuchy te w fazie  $\alpha$  pozostawiają sinusoidalne luki wypełniane przez atomy wodoru ze skrzyżowanych pierścieni, w fazie  $\beta$  luki te przekształcają się w liniowy szereg, czego wynikiem jest płaska konformacja kationów. W fazie  $\alpha$   $44'$ biPyHClO<sub>4</sub> kationy występują w konformacji z pierścieniami skrzyżowanymi, po wysokociśnieniowej rekrytalizacji z roztworu etanolu w ciśnieniu 0.30 GPa dochodzi do zmiany struktury z układu trójskośnego do rombowego. W fazie  $\beta$  kationy posiadają konformację płaską. Zmiana ta związana jest położeniem kationów  $44'$ biPyH<sup>+</sup> na płaszczyźnie zwierciadlanej. Położenie to wymusza konformację płaską. W ciśnieniu powyżej 0.60 GPa powstaje kolejna faza  $44'$ biPyHClO<sub>4</sub> (faza  $\gamma$ ). Następuje zmiana symetrii z układu rombowego do jednoskośnego. Za zmianę konformacji odpowiedzialna jest właśnie zmiana symetrii, czyli zanik płaszczyzny zwierciadlanej. Analiza ściśliwość badanych związków wykazała niezwykle rzadkie zjawiska: ujemną ściśliwość liniową i powierzchniową. Większość substancji kurczy się pod wpływem wysokiego ciśnienia we wszystkich kierunkach. Istnieje jednak niewielka grupa materiałów, która podczas ściskania wydłuża się w jednym lub dwóch kierunkach. Zjawisko rozszerzalności w wysokim ciśnieniu w jednym kierunku nazywane jest ujemną ściśliwością liniową (NLC), a w dwóch kierunkach ujemną ściśliwością powierzchniową (NAC). Materiały wykazujące takie zjawiska mogą zostać wykorzystane na przykład do produkcji czujników ciśnienia. W zbadanych przeze mnie związkach występują NLC dla  $44'$ biPy2CH<sub>3</sub>Br. W strukturze tej parametr  $a$  wydłuża się między 0.1 MPa i 0.35 GPa, podczas gdy parametry  $b$  oraz  $c$  ulegają skróceniu. Zjawisko NAC występuje dla  $44'$ biPyHBr·H<sub>2</sub>O oraz dla pochodnej imidazoliny. Podczas przejścia z  $\alpha$ - $44'$ biPyHBr·H<sub>2</sub>O do  $\beta$ - $44'$ biPyHBr·H<sub>2</sub>O wszystkie parametry komórki elementarnej ulegają wydłużeniu, a spadek objętości wynika ze zmiany kąta  $\beta$ . Struktura pochodnej imidazoliny nie ulega anomalnej zmianie, natomiast parametry  $a$  i  $b$  do 0.08 GPa wydłużają się, a tylko parametr  $c$  ulega skróceniu. Zmiana ta wiąże się z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. W kierunkach wzdłuż wiązań NH $\cdots$ N oraz Cl $\cdots$ Cl występuje najmniejsza ściśliwość. Kierunek [z] prostopadły do tych wiązań ulega największej kompresji, może to być również związane z zanikiem krótkich kontaktów wzdłuż tego kierunku. Otrzymane ogólne wyniki moich badań pozwalają przewidywać właściwości badanych związków i pokazują nowe perspektywy w prowadzeniu poszukiwań materiałów relaksorowych oraz ferroelektrycznych.