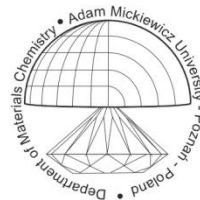




Zakład Chemii Materiałów
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu



MAGDALENA SIKORA

Przekształcenia wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$
i $\text{OH}\cdots\text{O}$ w kryształach molekularnych

*The Transformation of $\text{NH}\cdots\text{N}$ and $\text{OH}\cdots\text{O}$ Hydrogen Bonds
in Molecular Crystals*

Praca przedstawiona
Radzie Naukowej Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu
celem uzyskania stopnia naukowego
doktora nauk chemicznych

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Katrusiak
Promotor pomocniczy: Dr Anna Olejniczak

Poznań, marzec 2014



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU



Fundacja na rzecz Nauki Polskiej

UNIA
EUROPEJSKA



Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Panu Profesorowi Andrzejowi Katrusiakowi, opiekunowi mojej pracy, za poświęcony mi czas, cenne wskazówki, naukową inspirację oraz za okazaną cierpliwość i wiele życzliwości.

Dziękuję dr. Piotrowi Bernatowiczowi za wykonanie spektroskopii NMR ciała stałego oraz obliczeń teoretycznych, a także prof. Markowi Szafrzańskiemu za wykonanie badań dielektrycznych. Badania te umożliwiły dokładne zrozumienie zjawisk zachodzących w 2-fenyloimidazolu.

Dziękuję mgr Paulinie Pojawis za współpracę przy ciśnieniowych badaniach kwasu krokonowego.

Dziękuję także kolegom i pracownikom z Zakładu Chemii Materiałów, a w szczególności Ewie Patyk, Michałowi Kaźmierczakowi, Michalinie Anioła, Annie Olejniczak oraz Kamilowi Dziubkowi za pomoc merytoryczną i techniczną oraz stworzenie miłej i niezapomnianej atmosfery pracy.

W szczególny sposób pragnę podziękować Mężowi, Rodzicom i Siostrze za wsparcie oraz wiarę w moje możliwości nawet wtedy, kiedy sama w siebie wątpiłam.

Badania zawarte niniejszej pracy doktorskiej były finansowane w ramach programu TEAM Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, TEAM 2009-4/6.



**INNOWACYJNA
GOSPODARKA**
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIwersytet
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU



Fundacja na rzecz Nauki Polskiej

UNIA
EUROPEJSKA



Spis treści

1. Wiązania wodorowe NH···N i OH···O w materiałach funkcyjnych	7
2. Metodyka badań	9
2.1 Komora diamentowa.....	9
2.2 Wysokociśnieniowa krystalizacja oraz dyfraktometria monokrystaliczna.	10
2.3 Ciśnienie i jego kalibracja.....	12
2.4 Dyfraktometria monokrystaliczna w zmiennych temperaturach	13
2.5 Zastosowane oprogramowanie.....	13
3. Badane kryształy.....	14
3.1 Pirazol	15
3.2 3,5-Dimetylopirazol.....	21
3.3 4-Bromo-3,5-dimetylopirazol.....	25
3.4 2-Fenylimidazol.....	32
3.5 Kwas krokonowy, C ₅ H ₂ O ₅	35
4. Podsumowanie	41
5. Piśmiennictwo	43
6. Załącznik A: Artykuły naukowe	49
Artykuł A1. Pressure-Controlled Neutral-Ionic Transition and Disordering of NH···N Hydrogen Bonds in Pyrazole. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2013 , 117, 10661.	49
Artykuł A2. Quasistatic Disorder of NH···N Bonds and Elastic-Properties Relationship in 2-phenylimidazole crystals. <i>J. Phys. Chem. C</i> w druku.	59
Artykuł A3. Damping and Resonance Correlations in OH···O Bonded Ferroelectrics. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2013 , 117, 14213.	69
7. Załącznik B: Obrazy dyfrakcyjne warstw	76

1. Wiązania $\text{NH}\cdots\text{N}$ i $\text{OH}\cdots\text{O}$ w materiałach funkcyjnych

Postępująca miniaturyzacja urządzeń elektronicznych, wzrost prędkości ich działania, poszukiwanie efektywnych sposobów elektronicznego zapisywania informacji oraz magazynowania energii sprawiają, iż poszukiwane są nowe materiały ferroelektryczne i relaksorowe. Organiczne materiały mogą zastąpić te obecnie używane oparte na perowskitach z domieszką ołowiu, ze względu na właściwości elastyczne, nietoksyczność, łatwość produkcji oraz utylizacji (Horiuchi *et al.*, 2008). W ferroelektrykach z wiązaniami wodorowymi poniżej temperatury krytycznej (T_c), spontaniczna polaryzacja dielektryczna związana jest z uporządkowanym położeniem protonów, natomiast powyżej T_c polaryzacja spontaniczna zanika, gdy protony ulegają nieporządkowaniu. Najbardziej znanym materiałem tego typu jest diwodorofosforan potasu, (KH_2PO_4 , KDP). W jego strukturze nieporządek protonów następuje powyżej $T_c = 122$ K (Slater, 1941). Zespół naukowy profesora Lucjana Sobczyka na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego zwrócił uwagę na ciekawe właściwości wiązań wodorowych $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ (Sobczyk, 1969). Rzeczywiście wykazano, że materiały z wiązaniami wodorowymi $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ mogą być ferroelektrykami i relaksorami. Kompleksy 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabco) z kwasami HClO_4 , HBF_4 oraz HReO_4 wykazują spontaniczną polaryzację dielektryczną (Katrusiak *et al.*, 1999a; Szafrąński *et al.*, 2002), natomiast kompleksy dabco z kwasem bromowodorowym i jodowodorowym, charakteryzujące się nieuporządkowanym protonem w temperaturze pokojowej wykazują właściwości relaksorowe oraz gigantyczną odpowiedź dielektryczną (Katrusiak *et al.*, 1999b; Budzianowski *et al.*, 2006; Szafrąński, 2009; Olejniczak *et al.*, 2010; Szafrąński *et al.*, 2010). Obecnie poszukiwane są materiały o wyjątkowych właściwościach dielektrycznych wśród kryształów molekularnych z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ oraz $\text{OH}\cdots\text{O}$. Celem badań podjętych w ramach mojej pracy doktorskiej było otrzymanie w ekstremalnych warunkach kryształów z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ pirazolu, 3,5-dimetylopirazolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i 2-fenylimidazolu. Podjęłam również badania mające określić wpływ wysokiego ciśnienia na właściwości dielektryczne kwasu krokonowego, ostatnio odkrytego molekularnego ferroelektryka z wiązaniami $\text{OH}\cdots\text{O}$ i wyjaśnić brak jego przemiany do fazy paraelektrycznej.

Przeprowadzone przeze mnie badania potwierdziły, że kryształy molekularne z wiązaniami wodorowymi $\text{NH}\cdots\text{N}$ i $\text{OH}\cdots\text{O}$ są obiecującą grupą materiałów, ponieważ wykazują właściwości strukturalne charakterystyczne dla budowy kryształów ferroelektrycznych. Moje badania pozwalają także zrozumieć mechanizmy strukturalne związane z występowaniem właściwości dielektrycznych oraz zaobserwować nowe, nieznane dotąd w literaturze zjawiska. Właściwości kryształów molekularnych z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ są nadal słabo poznane. Szczególnie intrygujące jest częste występowanie w tych kryształach w warunkach normalnych nieuporządkowania protonów w wiąźaniach $\text{NH}\cdots\text{N}$, pomimo znacznej odległości $\text{N}\cdots\text{N}$ wynoszącej ponad 2.75 Å. Wysoka polaryzowalność wiązań $\text{NH}\cdots\text{N}$ (Zundel, 1997) jest interesująca ze względu na rolę tych wiązań w kształtowaniu właściwości materiałów i ich możliwe zastosowanie praktyczne.

2. Metodyka badań

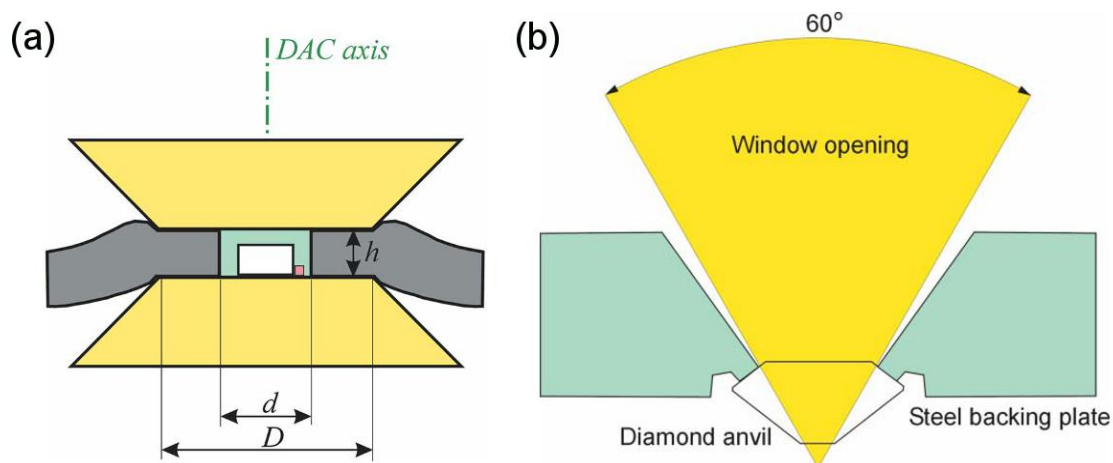
2.1 Komora diamentowa

Niezwykle ważnym etapem rozwoju wysokociśnieniowych badań rentgenograficznych było skonstruowanie komór zaopatrzonych w diamenty. Zbudowana pierwsza w roku 1950 tego typu komora wyposażona była w jeden nawiercony diament i konstrukcja ta nie dała oczekiwanych rezultatów (Lawson, Tang, 1950). Pomiar dyfraktometryczny nie powiódł się, a diamentowy cylinder pękł. Dopiero wykorzystanie w 1958 roku przeciwstawnych kowadeł diamentowych i skonstruowanie z ich użyciem szczęk imadła diamentowego (*ang.* Diamond Anvil Cell, akronim DAC) umożliwiło wykonanie pierwszych wysokociśnieniowych badań spektroskopowych i proszkowych (Jamieson *et al.*, 1959; Weir *et al.*, 1959). Dzięki użyciu w 1962 roku metalowej uszczelki wprowadzonej pomiędzy kowadełka przez Valkenburga możliwe było wykrywanie cieczy (Valkenburg, 1962). Przełomowym okazał się rok 1974 w którym skonstruowano miniaturową komorę wysokociśnieniową Merrilla-Bassetta o wymiarach pozwalających na zamontowanie jej na głowce goniometrycznej i wykonanie badań za pomocą monokrystalicznej dyfraktometrii rentgenowskiej (Merrill, Bassett, 1974).

Obecnie można spotkać się z różnie zmodyfikowanymi komorami wysokociśnieniowymi. W naszym laboratorium wykorzystujemy komory z dyskami berylowymi lub stalowymi. Dyski berylowe dają większą kompletność badań, ze względu na szeroki kąt otwarcia komory równy około 40°. Wadą tak skonstruowanych komór jest fakt, iż ze względu na mięknięcie berylu w temperaturze 500 K nie można ich stosować podczas krystalizacji, w której wymagane jest użycie wysokiej temperatury. Ponadto dyski berylowe dają wysoki poziom tła na rejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych oraz są źródłem dyfrakcyjnych pasków proszkowych, które przesłaniają część obrazu dyfrakcyjnego badanej próbki. Natomiast montowane w komorach dyski stalowe umożliwiają wykonywanie eksperymentu w wyższych temperaturach, jednak kompletność zebranych w trakcie pomiaru danych jest mniejsza, ze względu na

mniejszy kąt otwarcia komory ok. 30° od jej osi. Zaletą tych komór jest ich mniejsza absorpcja oraz niski poziom tła.

W trakcie przeprowadzanych przeze mnie badań korzystałam z wysokociśnieniowej komory diamentowej z dyskami stalowymi, przedstawionej na rysunku 2.1.1.



Rysunek 2.1.1. Schemat działania komory wysokociśnieniowej (a), oraz okno otwarcia w komorze z dyskami stalowymi (Katrusiak, 2008).

2.2 Wysokociśnieniowa krystalizacja oraz dyfraktometria monokrystaliczna

Hydrostatyczne ściskanie kryształów prowadzi często do przemian fazowych, w wyniku których monokryształy ulegają uszkodzeniu. Uniemożliwia to przeprowadzenie monokrystalicznych badań dyfraktometrycznych nowych faz. Nawet jeśli kryształ nie ulega przemianie, wzrost ciśnienia może generować defekty i naprężenia obniżające jakość kryształu. Natomiast metoda wysokociśnieniowej krystalizacji, umożliwia otrzymywanie i badanie struktury materiałów oraz ich właściwości bezpośrednio w warunkach ekstremalnych, czyli w warunkach różniących się znacznie od środowiska w którym żyjemy. Taka krystalizacja jest często jedynym sposobem otrzymania monokryształów nowych faz, poznawanie nowych odmian polimorficznych znanych związków, oraz ich właściwości zależnych od przekształceń strukturalnych. Dlatego wybrałam wysokociśnieniową krystalizację jako główną metodę otrzymywania badanych przeze mnie kryształów. Monokryształy otrzymywane są wewnątrz niewielkiej

komory, otworu (o średnicy $d=0.30 - 0.50$ mm, patrz rysunek 2.1.1) wykonanego w metalowej uszczelce, która umieszczana jest pomiędzy diamentowymi kowadełkami. W DAC kryształy można otrzymywać w warunkach izochorycznych zmieniając temperaturę i ciśnienie, oraz izotermicznych dzięki zmianie objętości i ciśnienia.

Badane przeze mnie związki w warunkach normalnych są ciałami stałymi. Dlatego wysokociśnieniowe krystalizacje rozpoczynałam ładując komory nasyconymi roztworami badanych związków w wybranych rozpuszczalnikach. Następnie stopniowo zwiększałam ciśnienie do wywołania krystalizacji. Po otrzymaniu monokryształu przeprowadzałam pomiary dyfraktometryczne. Wysokociśnieniowe dyfraktometryczne pomiary rentgenowskie prowadziłam także wykorzystując monokryształy wyhodowane w warunkach atmosferycznych. Kryształy takie umieszczałam w komorze, następnie zalewałam je cieczą hydrostatyczną i poprzez dokręcanie śrub generowałam określone ciśnienie. Każdorazowy wybór metody miał na celu uzyskanie jak najdokładniejszych wyników badań strukturalnych.

Rozpuszczalnik dobierałam z uwzględnieniem rozpuszczalności badanej próbki oraz ciśnienia jego krystalizacji która ogranicza zakres hydrostatyczności warunków pomiarowych. Jako rozpuszczalnik najczęściej stosowałam metanol, którego ciśnienie krystalizacji w temperaturze pokojowej wynosi 3.50 GPa (Brugmans, Vos, 1995), oraz mieszaninę metanol:etanol:woda (16:3:1), która jest hydrostatyczna do ciśnienia około 10 GPa (Hazen, Finger, 1982).

Podczas pomiarów w których wykorzystywane były kryształy otrzymywane w warunkach atmosferycznych stosowałam dwa rodzaje cieczy hydrostatycznych, w zależności od panującego wewnątrz komory ciśnienia. Do pomiarów, których ciśnienie nie przekraczało 1.30 GPa używałam fluorinertu 3M, który w takich warunkach nie krystalizuje, natomiast powyżej tego ciśnienia stosowałam mieszaninę n-pentan-izopentan (1:1), która pozostaje stabilna do 7.4 GPa (Klotz *et al.*, 2009).

W trakcie dyfraktometrycznych pomiarów korzystałam z komory Merrilla-Bassetta zamontowanej na statycznej głowicy goniometrycznej, specjalnie przystosowanej do tego rodzaju badań, (Katrusiak, 1999) przedstawionej na rysunku 2.2.1.



Rysunek 2.2.1. Wysokociśnieniowa komora diamentowa z dyskami stalowymi zamontowana na głowicy goniometrycznej.

Pomiary wykonywałam używając monokrystalicznego, czterokołowego dyfraktometru KUMA KM4CCD, wyposażonego w lampę rentgenowską z antykatodą molibdenową ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$). Kryształ umieszczony w komorze ciśnieniowej centrowany był metodą cienia uszczelki (Budzianowski, Katrusiak, 2004). Zakres pomiarowy kąt dyfraktometrycznych opracowany został w taki sposób by zapewnić optymalny dostęp pierwotnej wiązki rentgenowskiej oraz wyjście refleksów przez okienko komory, minimalizacji absorpcji komory i przesłaniania próbki przez uszczelkę (Budzianowski, Katrusiak, 2004).

2.3 Ciśnienie i jego kalibracja

Ciśnienie wewnątrz DAC mierzone było za pomocą spektrometru Photon Control Inc. z wykorzystaniem metody fluorescencji rubinu. Metoda ta oparta jest na niemal liniowej zależności przesunięcia ostrej linii R_1 fluorescencji rubinu (Piermarini *et al.* 1975; Mao *et al.* 1985). Dokładność pomiarów wynosiła do 0.02 GPa.

2.4 Dyfraktometria monokrystaliczna w zmiennych temperaturach

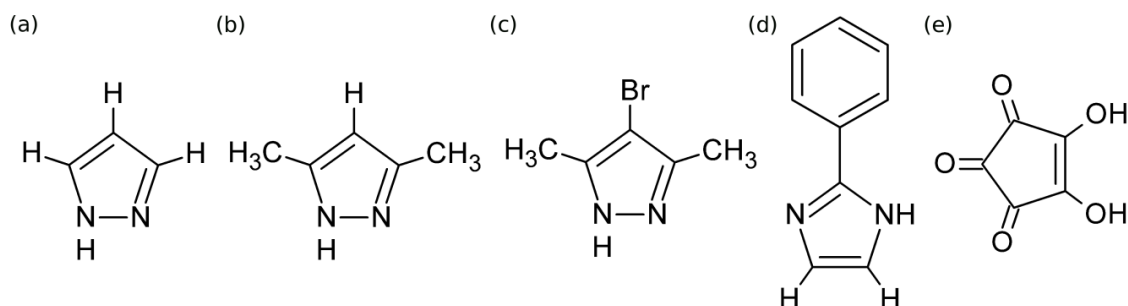
Pomiary wykonywałam używając monokrystalicznego dyfraktometru Xcalibur EOS-CCD z lampą rentgenowską z antykatodą molibdenową ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$). Dyfraktometr wyposażony był w przystawkę niskotemperaturową Cryostream Oxford, której dokładność stabilizacji temperatury wynosiła 0.1 K.

2.5 Zastosowane oprogramowanie

Oprogramowanie CrysAlisCCD oraz CrysAlisRED zastosowałam do zebrania danych i wstępnej ich redukcji (Oxford Diffraction CrysAlisPro, 2010). Intensywności refleksów skorygowałam mając na uwadze efekty absorpcji DAC oraz badanej próbki, przesłanianie jej przez uszczelkę za pomocą programu REDSHABS (Katrusiak, 2003, 2004). Do rozwiązania struktur zastosowałam metody bezpośrednie i udokładałam je stosując programy SHELXS (Sheldrick, 1997a) oraz SHELXL (Sheldrick, 1997b).

3. Badane kryształy

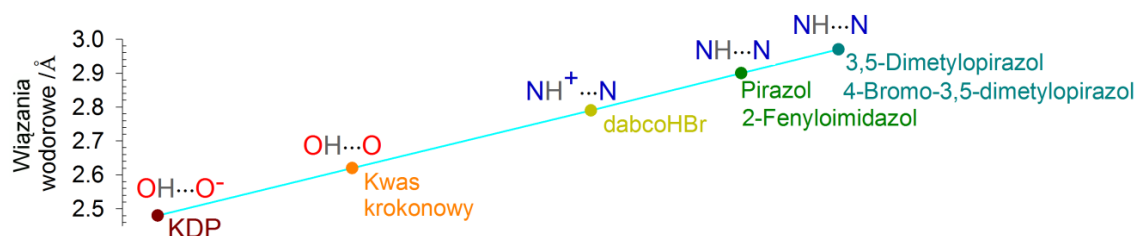
Jako obiekt badań wybrałam grupę prostych symetrycznych związków tworzących w strukturze krystalicznej wiązania międzycząsteczkowe $\text{NH}\cdots\text{N}$ oraz $\text{OH}\cdots\text{O}$. Wybrane przeze mnie związki różnią się charakterem wiązań. W pirazolu (rys. 3.1a) cząsteczki związane są w łańcuchy wiązaniami wodorowymi $\text{NH}\cdots\text{N}$. Według danych literaturowych protony tych wiązań w warunkach atmosferycznych są uporządkowane (Ehrlich, 1960). Wiązania wodorowe w kryształach molekularnych mogą łączyć także cząsteczki w cykliczne trimery. Przykładem związku w którym widoczna jest tego typu agregacja jest 3,5-dimetylopirazol (rys. 3.1b). Jako przykłady związków w których występuje nieuporządkowanie protonów w łańcuchach tworzonych przez wiązania wodorowe $\text{NH}\cdots\text{N}$ wybrałam 4-bromo-3,5-dimetylopirazol (rys. 3.1c) oraz 2-fenylimidazol, którego wzór strukturalny został przedstawiony na rysunku 3.1d. Natomiast kwas krokonowy (rys. 3.1e) jest związkiem, którego właściwości ferroelektryczne zostały niedawno odkryte (Horiuchi *et al.*, 2010). Autorom tego odkrycia nie udało się jednak otrzymać fazy paraelektrycznej kwasu krokonowego. Dlatego wybrałam kwas krokonowy by zbadać wpływ ciśnienia i temperatury na występujące w nim wiązania wodorowe $\text{OH}\cdots\text{O}$ oraz by spróbować otrzymać fazę paraelektryczną w wysokim ciśnieniu.



Rysunek. 3.1 Wzory strukturalne kryształów badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej: (a) pirazol, (b) 3,5-dimetylopirazol, (c) 4-bromo-3,5-dimetylopirazol, (d) 2-fenylimidazol oraz (e) kwas krokonowy.

Molekularne kryształy z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ charakteryzują się wiązaniami wodorowymi znacznie dłuższymi niż znane dotychczas materiały o właściwościach ferroelektrycznych. W solach dabco długości wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$

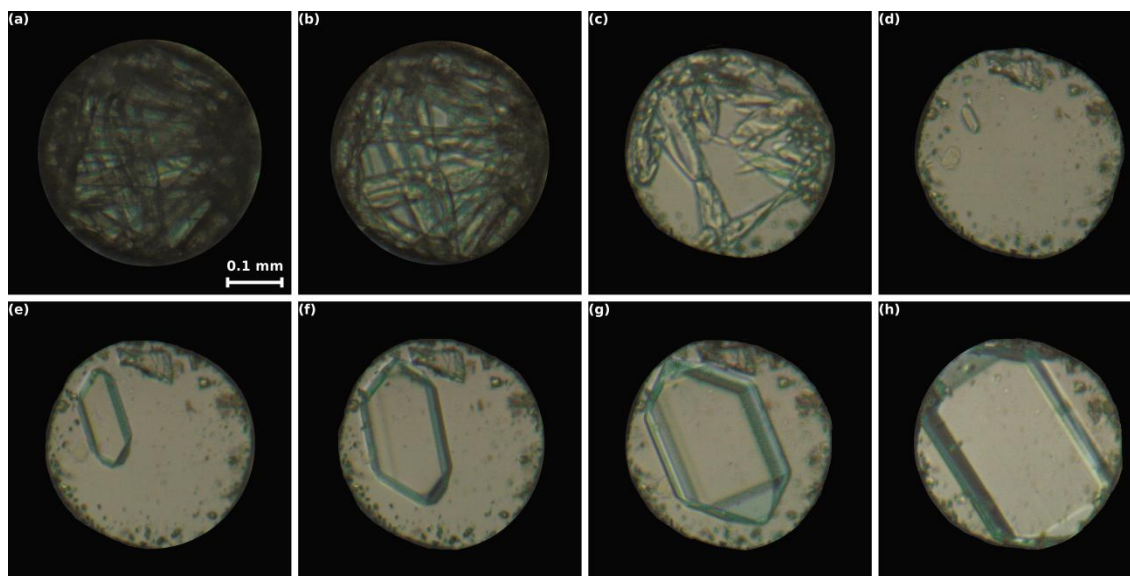
wynoszą odpowiednio 2.79 Å dla dabcoHBr, oraz 2.84 Å dla dabcoHBF₄, natomiast w pirazolu oraz 2-fenylimidazolu długości wiązań NH...N to około 2.90 Å. Jeszcze większe odległości N...N w wiązaniach wodorowych (2.97 Å) występują w 3,5-dimetylopirazolu i 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu. Kwas krokonowy posiada także dłuższe wiązania w odniesieniu do KDP z wiązaniami OH...O⁻. W KDP wiązania te mają długość 2.48 Å, w kwasie krokonowym długość wiązań OH...O jest równa 2.62 Å. Zależności te przedstawione zostały schematycznie na rysunku 3.2. Dlatego jednym z celów mojej pracy było ściśnięcie wiązań wodorowych NH...N w kryształach molekularnych i porównanie ich z klasycznymi ferroelektrykami typu KDP.



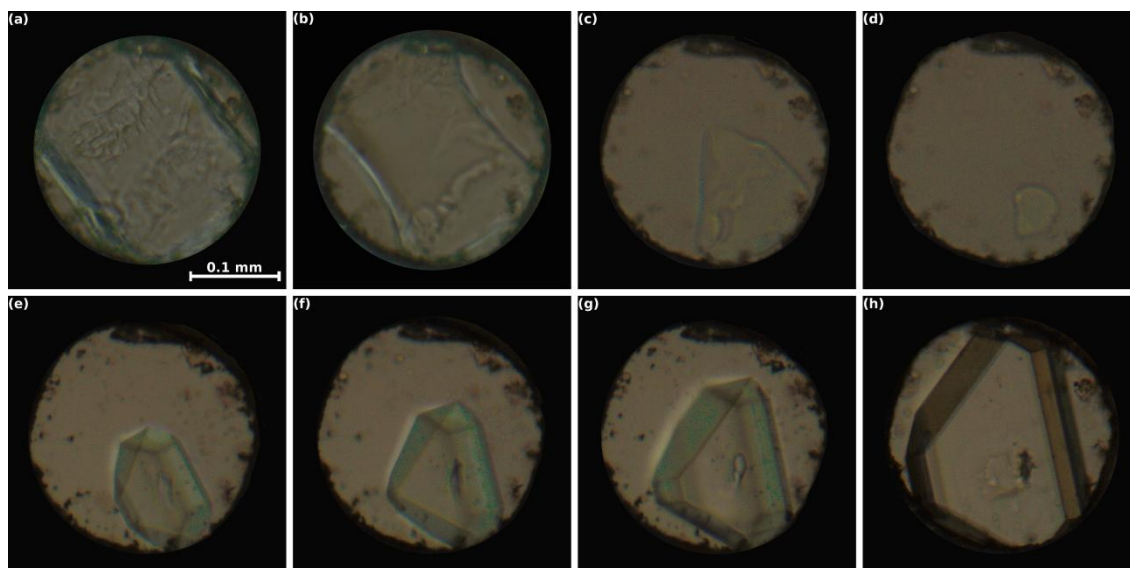
Rysunek. 3.2 Długości wiązań wodorowych w materiałach ferroelektrycznych: KH₂PO₄ (KDP), kwas krokonowy, ferroelektrycznym relaksorze dabcoHBr i w badanych kryształach pirazolu, 3,5-dimetylopirazolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu oraz 2-fenylimidazolu.

3.1. Pirazol

Wysokociśnieniowe krystalizacje pirazolu wykonałam izochorycznie w sposób opisany w części metodycznej. Wszystkie monokryształy wyhodowane zostały z mieszaniny metanol:etanol:woda. Przykładowe krystalizacje *in situ* w DAC przedstawiają rysunki 3.1.1 (α -pirazol) oraz 3.1.2 (β -pirazol). Do niskotemperaturowych pomiarów dyfraktometrycznych przeprowadziłam krystalizacje monokryształów poprzez odparowanie rozpuszczalnika (metanolu) w warunkach atmosferycznych. Przed pomiarem kryształ był pokrywany cienką warstwą kleju, by zapobiec jego sublimacji.

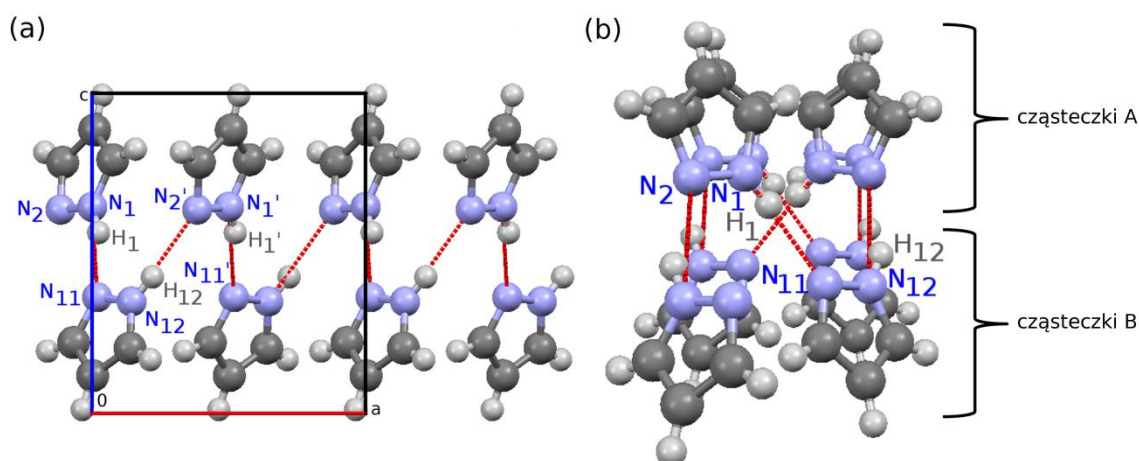


Rysunek 3.1.1 Etapy izochorycznej krystalizacji α -pirazolu: masa polikrystaliczna w ciśnieniu 0.10 GPa i temperaturze 296 K (a), topienie się masy polikrystalicznej w 323 K (b), oraz 423 K (c), jeden pozostały zarodek krystalizacyjny w 433 K (d), wzrost monokryształu w 413 K (e), 387 K (f) oraz 347 K (g). Na zdjęciu (h) widoczny jest monokryształ w 296 K / 0.10 GPa. Okruch rubinu znajduje się przy górnym brzegu uszczelki.



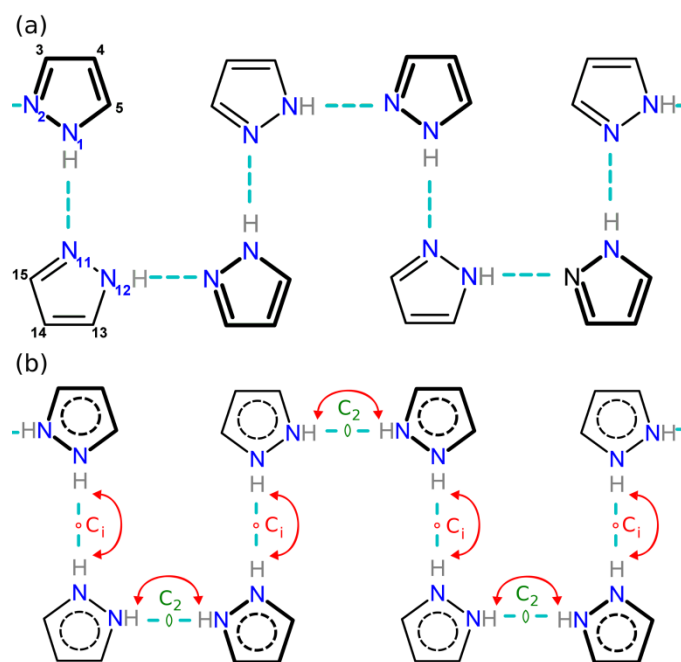
Rysunek 3.1.2 Izochoryczny wzrost kryształu β -pirazolu: wewnątrz komory w 313 K (a), etapy hodowania zarodka krystalizacyjnego 433 K (b), 453 K (c), oraz 463 K (d), wzrost kryształu w 453 K (e), 443 K (f) oraz 393 K (g). Na zdjęciu (h) widoczny jest monokryształ w 296 K / 0.90 GPa. Okruch rubinu znajduje się przy górnym brzegu uszczelki.

Pirazol, $C_3H_4N_2$, to związek aromatyczny o pięciocłonowym pierścieniu, krystalizuje w grupie przestrzennej układu rombowego $Pna2_1$ (Ehrlich, 1960). W swojej strukturze posiada dwie cząsteczki w asymetrycznej części komórki. Molekuły w strukturze poprzez wiązania $NH\cdots N$ tworzą podwójnie skręconą spiralę (rys. 3.1.3). Z przeprowadzonych przeze mnie badań wynika, że pirazol to pierwszy związek molekularny z wiązaniami $NH\cdots N$, który ulega analogicznej przemianie typu porządek-nieporządek protonów w wiązaniami wodorowych jak w ferroelektrykach typu KDP i solach dabcoHA ($HA = HClO_4, HBF_4, HReO_4$). Przemianę tę zaobserwowałam jedynie w wysokim ciśnieniu. Fazę niskociśnieniową oznaczyłam jako pirazol α , a fazę wysokociśnieniową jako pirazol β .

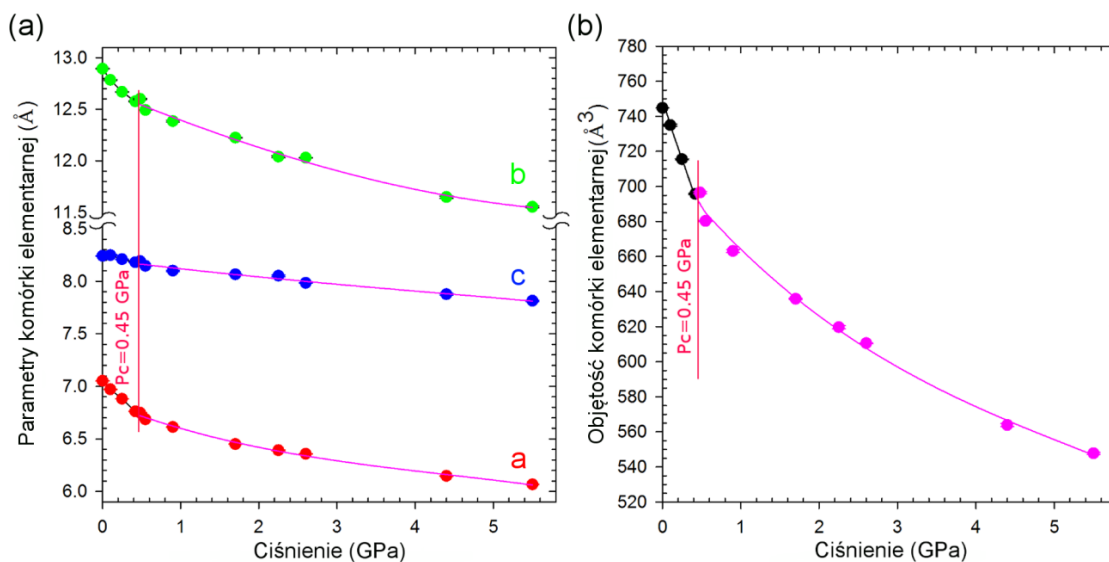


Rysunek 3.1.3 Łańcuchy cząsteczek α -pirazolu w 0.1 MPa z wiązaniami wodorowymi $NH\cdots N$ oznaczonymi czerwonymi liniami kropkowymi: (a) wzdłuż osi $[y]$ oraz (b) wzdłuż osi $[x]$.

Otoczenie cząsteczek α -pirazolu jest pseudosymetryczne i w przybliżeniu odpowiada ono fazie wysokociśnieniowej. Dlatego ciśnienie zmniejsza różnice strukturalne pomiędzy niezależnymi cząsteczkami. Ciśnienie $P_c = 0.45$ GPa wywołuje przemianę do centrosymetrycznej fazy β o symetrii grupy przestrzennej $Pnab$ ($Z' = 1$), w której obserwowany jest nieporządek położenia atomów wodoru przy atomach azotów w wiązaniami wodorowych. Zmiany powstałe w skutek przemiany w łańcuchach przedstawione zostały schematycznie na rysunku 3.1.4. Przemiana ta związana jest z anomaliami ściśliwości parametrów komórki elementarnej oraz jej objętości (rysunek 3.1.5).



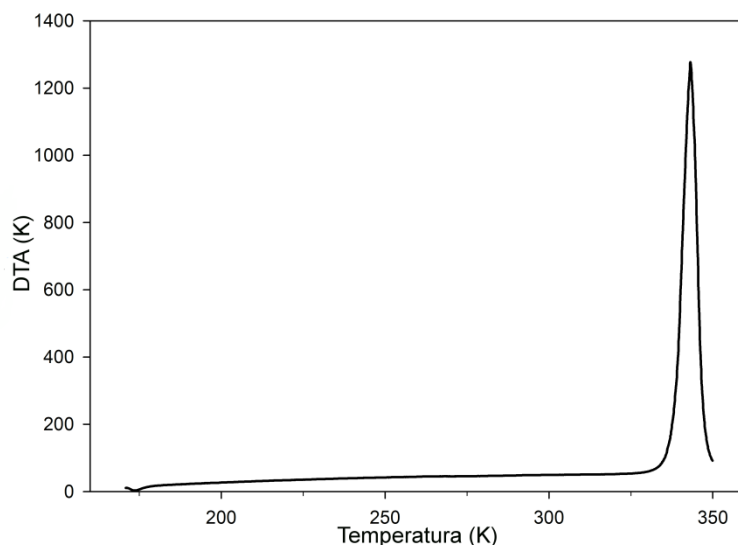
Rysunek 3.1.4 Schematyczny obraz łańcuchów powiązanych wiązaniami wodorowymi NH...N w pirazolu: (a) jedna z dwóch możliwych polaryzacji łańcucha w fazie α , oraz (b) łańcuchy z nieuporządkowanymi atomami wodoru (połowiczne obsadzenie oznaczone czerwonymi strzałkami) w fazie β .



Rysunek 3.1.5 Wykres zależności parametrów komórki elementarnej (a) oraz objętości (b) od ciśnienia. Kolorem fioletowym zaznaczono wartości dla β -pirazolu.

Badania kalorymetryczne potwierdziły, że przemiana fazowa wywołana jest tylko w wysokim ciśnieniu. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

przeprowadzona w atmosferze azotu, wykazała, iż w zakresie temperatur od 170 do 350 K nie występuje przemiana fazowa do fazy β (rysunek 3.1.6.)



Rysunek 3.1.6 Przebieg pomiaru różnicową kalorymetrią skaningową dla grzanego pirazolu, z anomalią odpowiadającą topnieniu próbki w 335.5 K.

Brak przemiany w ciśnieniu atmosferycznym potwierdzony został też przez serię badań dyfraktometrycznych w funkcji temperatury. Wynika z nich natomiast, że w strukturze pirazolu podwyższanie temperatury zwiększa różnice strukturalne niezależnych cząsteczek w α -pirazolu. Prowadzi to do monotonicznych zmian strukturalnych w ramach jednej fazy (α) i upodobnienia się jej w niskiej temperaturze do ciśnieniowej fazy β .

Zaobserwowano również w trakcie udokładniania struktury, że w fazie α protony są także częściowo nieuporządkowane. Wyboru azotu przy którym powinien znajdować się atom wodoru dokonałam poprzez udokładnienie współczynnika obsadzenia (*ang. site occupancy factor, SOF*). W tym celu sprawdziłam położenie atomów wodoru w ten sposób, że atom wodoru przypisałam każdemu z atomów azotu w wyidealizowanych pozycjach tj. wzdłuż dwusiecznej kąta C–N–N a ich czynnik związałam z atomowym czynnikiem przesunięć atomu azotu (*ang. atomic displacement parameter, ATP*) U_{eq} zależnością $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}$. Na współczynniki SOF narzuciłam następujące więzy:

$$SOF(H1) + SOF(H2) = 1 \text{ i}$$

$$SOF(H11) + SOF(H12) = 1 \quad (1)$$

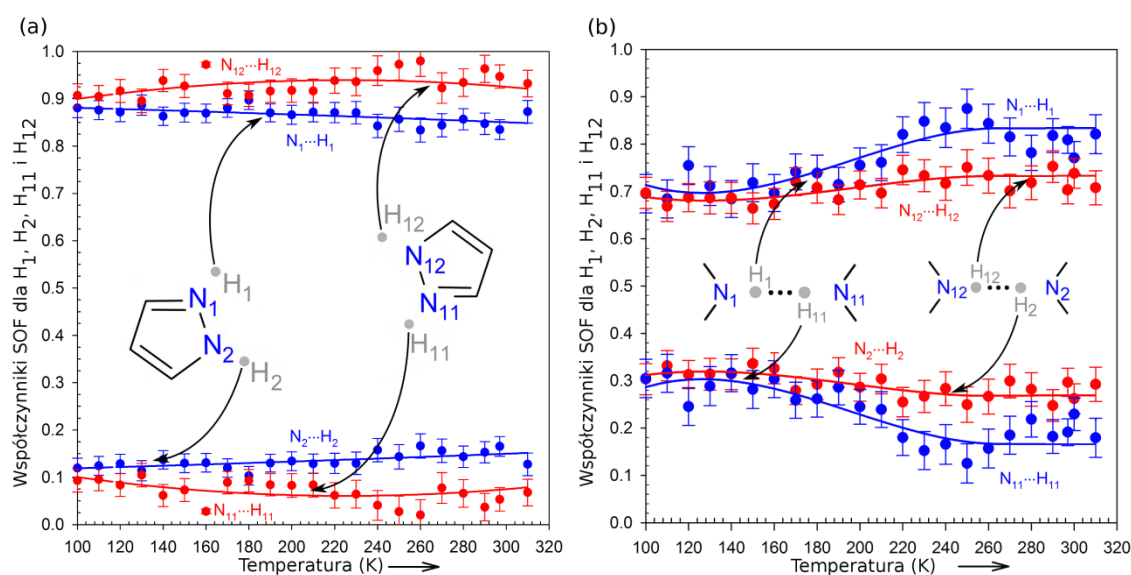
W wyniku udokładnienia pełnomacierzowego struktury uzyskałam wartości około 0.84 dla N1 oraz 0.95 dla N12. Potwierdziły one wcześniejsze przypisanie atomów wodoru na podstawie mapy różnicowej Fouriera (rys. 3.1.5a)

Udokładniałam także strukturę α -pirazolu z współczynnikami SOF ustalającymi jeden proton aminowy w każdym z wiązań $\text{NH}\cdots\text{N}$ (rysunek 3.1.5b):

$$\text{SOF}(\text{H1}) + \text{SOF}(\text{H11}) = 1 \text{ i}$$

$$\text{SOF}(\text{H2}) + \text{SOF}(\text{H12}) = 1 \quad (2)$$

Układ równań 1 odpowiada wyidealizowanym dwóm obojętnym cząsteczkom pirazolu, natomiast układ równań 2 pozwala na wymianę protonów w stanie krystalicznym i częściowe (średnie) zjonizowanie cząsteczek, co fizycznie jest bardziej realne. Ponadto modele struktury udokładnionej z ograniczeniami zawartymi w równaniu 2 uzyskały współczynniki R niższe o około 0.005 dla wszystkich punktów temperatury.



Rysunek 3.1.5 Temperaturowa zależność czynników obsadzenia atomów wodorów H₁, H₂, H₁₁ oraz H₁₂ w α -pirazolu udokładnionych przy warunkach brzegowych określonych za pomocą (a) układu równań (1) oraz (b) układu równań (2).

Analiza otrzymanych wyników pozwoliła stwierdzić, że w ciśnieniu atmosferycznym w pirazolu α występują jonowe defekty, wynikające z dysproporcjonowania cząsteczek pirazolu. Jest to bardzo słabo poznane zjawisko, opisane do tej pory przede wszystkim w wieloskładnikowych systemach

(Casati *et al.*, 2009; Le Cointe *et al.*, Luty, 1987, 1996; Luty *et al.*, 1987; 1992; Katrusiak, 1990) . W kryształach molekularnych jak dotąd znany jest podobny efekt jedynie w polimorfie β 4,6-dihydrosypirymidyny (Katrusiak, Katrusiak, 2003). W pirazolu α udało się wyjaśnić częściową jonizację cząsteczek preferencją położeń atomów wodoru w wiązaniach $\text{NH}\cdots\text{N}$, wynikającą z orientacji cząsteczek w strukturze fazy α . Na podstawie zaproponowanego modelu zróżnicowania jonowego, udało się obliczyć średnią gęstość zdysproporcjonowanych kationów i anionów w sieci pirazolu α .

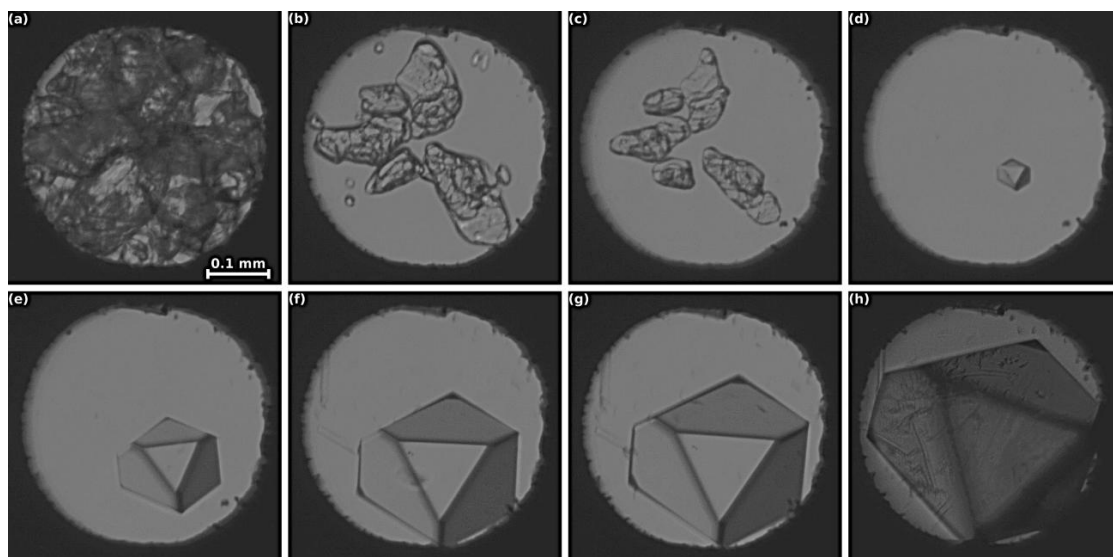
Nieporządek atomów wodoru obserwowany w strukturze pirazolu ma miejsce pomimo długości wiązań wodorowych $\text{N}\cdots\text{N}$, wynoszącej około 2.90 Å. We wcześniej znanych materiałach ferroelektrycznych wiązania wodorowe były znacznie krótsze.

Podsumowując, przejście fazowe obserwowane w pirazolu jest pierwszym znanym przykładem przemiany kryształu molekularnego w częściowo jonowy. Ukazuje ono nowe zależności strukturalne niezbędne dla zrozumienia mechanizmu nieuporządkowania protonów w wiązaniach wodorowych. Wyniki dotyczące tych badań i ich interpretacja zostały omówione w publikacji dołączonej do pracy (załącznik A1).

3.2. 3,5-Dimetylopirazol

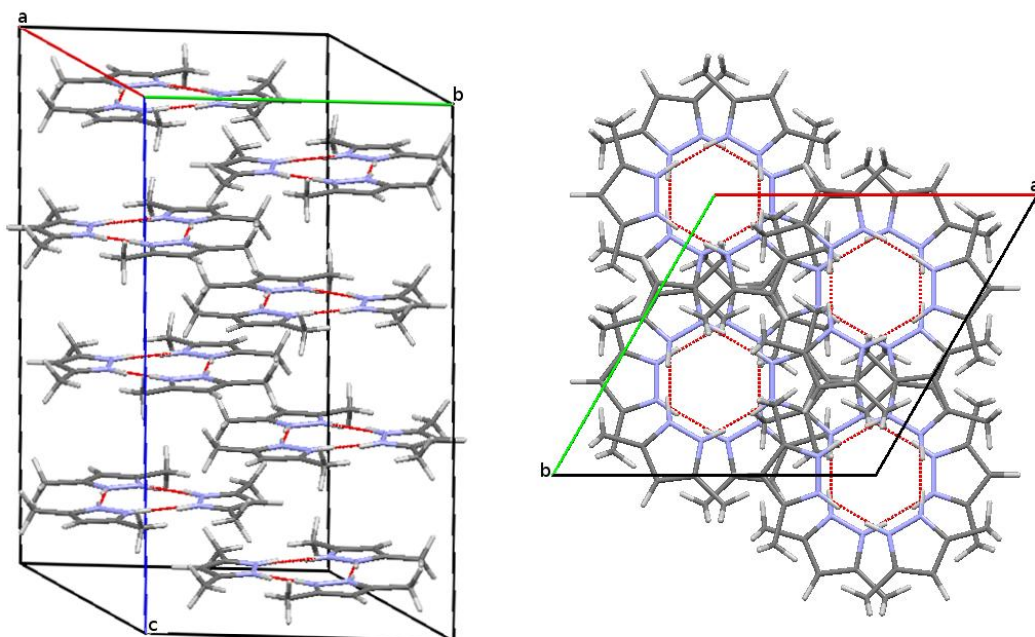
Kryształy 3,5-dimetylopirazolu wyhodowałam w DAC z nasyconych roztworów, w których rozpuszczalnikiem był metanol (rys. 3.2.1).

Cząsteczki pochodnych pirazolu mogą w kryształach tworzyć poprzez wiązania wodorowe $\text{NH}\cdots\text{N}$ łańcuchy (np. Infantes *et al.*, 1999; 1999a) dimery (np. Aguilar-Parrilla *et al.*, 1992; Foces-Foces *et al.*, 1994; Halcrow *et al.*, 1996; Llamas-Saiz *et al.*, 1994) trimery (np. Beagley *et al.*, 1994; Goddard *et al.*, 1999; Llamas-Saiz *et al.*, 1994) oraz tetramery (np. Aguilar-Parrilla *et al.*, 1992; Alkorta *et al.*, 1999). W 3,5-dimetylopirazolu wiązania wodorowe tworzą cykliczne trimery (rysunek 3.2.2). Związek ten krystalizuje w warunkach atmosferycznych w trygonalnej grupie przestrzennej $R\bar{3}c$ (Baldy *et al.*, 1985; Smith *et al.*, 1989). Występujące w strukturze trimery są zorientowane wokół osi 3-krotnej kryształu. Oś 2-krotna prostopadła do wiązań $\text{NH}\cdots\text{N}$ wymusza natomiast nieporządek atomów wodoru w tych wiązaniach.

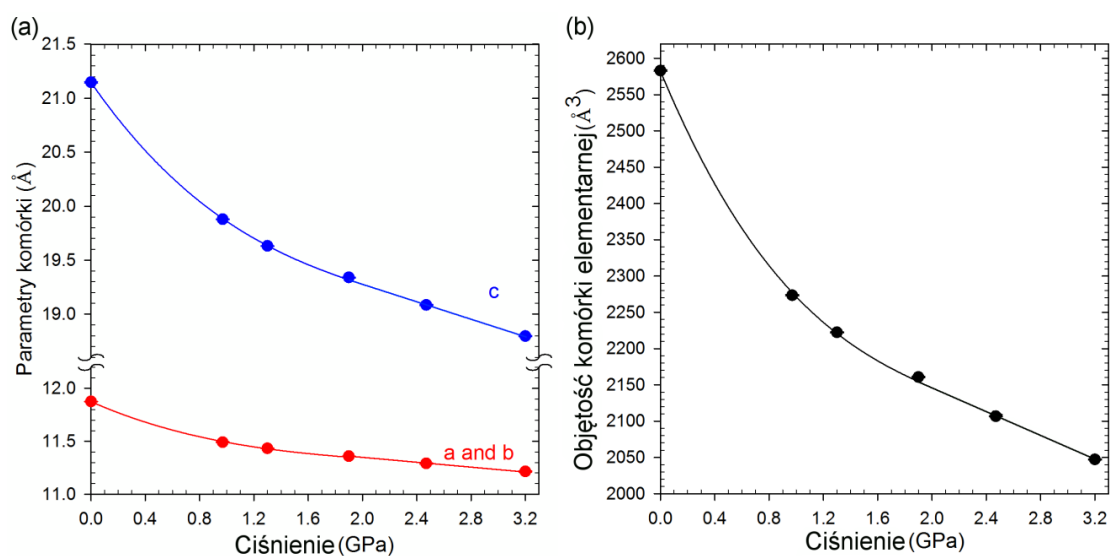


Rysunek 3.2.1 Krystalizacja izochoryczna 3,5-dimetylopirazolu w DAC: (a) masa polikrystaliczna w 363 K; (b) kilka ziaren kryształów w 463 K oraz (c) 473 K, (d) zarodek krystalizacyjny w 483 K, (e) wzrost kryształu w temperaturze 463 K, (f) 443 K oraz (g) 403 K, (h) monokryształ w 296 K / 2.50 GPa. Okruch rubinu znajduje się przy górnym brzegu uszczelki.

Przeprowadzone przeze mnie badania w zakresie od 0.1 MPa do 3.2 GPa pokazały, że atmosferyczna faza trygonalna tych kryształów w badanym zakresie ciśnienia jest stabilna. Potwierdza to monotoniczna ściśliwość parametrów komórki elementarnej oraz jej objętości (rysunek 3.2.3). Najbardziej ściśliwym kierunkiem kryształu jest oś prostopadła do średniej płaszczyzny cyklicznych trimerów (0 0 1).

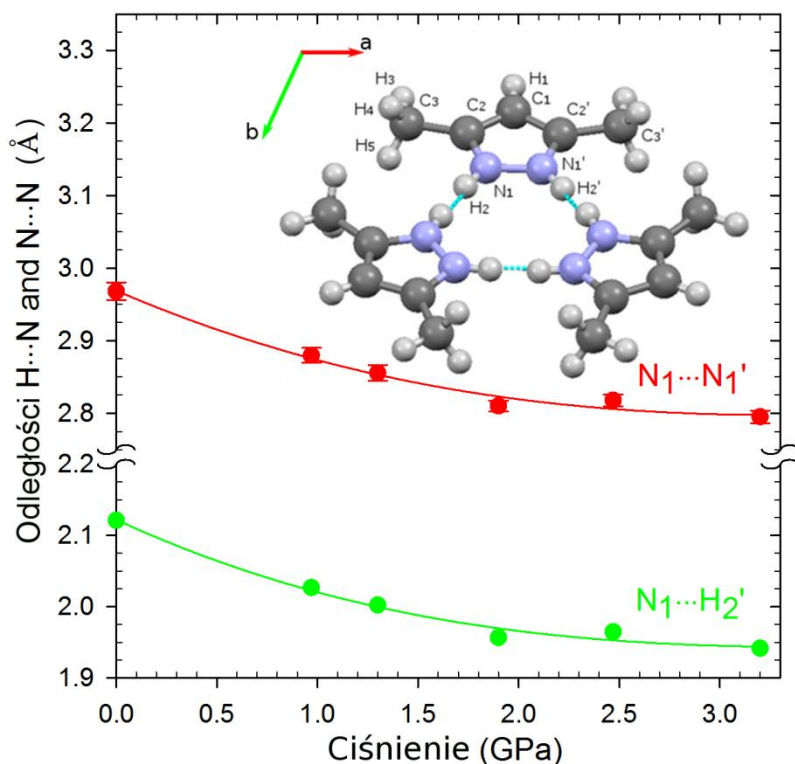


Rysunek 3.2.2 Upakowanie cząsteczek w 3,5-dimetylpirazolu. Wiązania wodorowe zaznaczono czerwonymi przerywanymi liniami.



Rysunek 3.2.3 Zależność parametrów komórki elementarnej (a) oraz objętości (b) od ciśnienia dla 3,5-dimetylpirazolu.

W warunkach atmosferycznych wiązania wodorowe łączące cząsteczki 3,5-dimetylpirazolu są znacznie dłuższe, niż analogiczne wiązania występujące w kryształach pirazolu. Ich długość 296 K/ 0.1 MPa wynosi 2.97(1) Å. Ścisłość ich przedstawiona jest na rysunku 3.2.4. Długości wiązań wodorowych skracają się monotonicznie do 1.9 GPa. Powyżej tego ciśnienia odległości N...N w trimerach zmieniają się nieznacznie, o 0.015 Å.

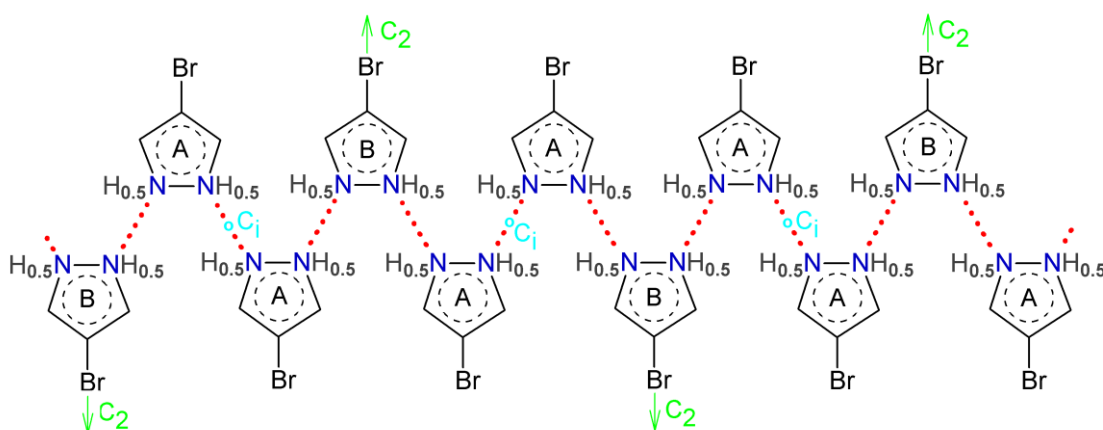


Rysunek 3.2.4 Wykres zależności odległości wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$ od ciśnienia. Wstawiony rysunek przedstawia trimery tworzone przez cząsteczki w strukturze 3,5-dimetylopirazolu.

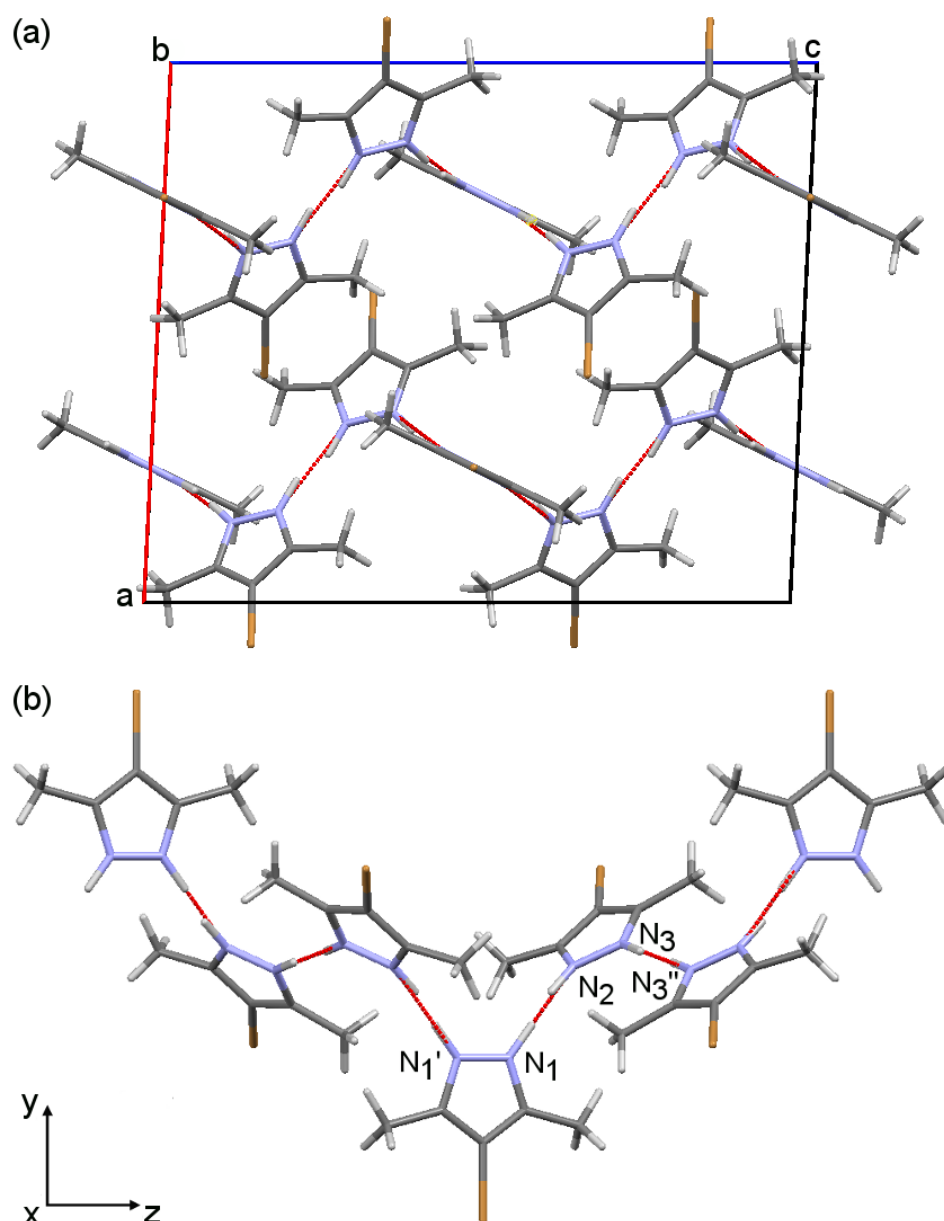
Wykonane wcześniej ciśnieniowe badania dla imidazolu (Paliwoda *et al.*, 2012), pirazolu (Sikora, Katrusiak, 2013) i ich pochodnych (Zieliński, Katrusiak, 2013), pozwoliły na stwierdzenie, iż w związkach tych przemiany strukturalne zachodzą pod wpływem niższych ciśnień. Imidazol przekształca się do nowej fazy w ciśnieniu równym 1.2 GPa, pirazol w 0.45 GPa. Natomiast ciśnienie równe 0.26 GPa wywołuje przemianę w benzimidazolu. Pozostanie atmosferycznej fazy niezmiennej do 3.2 GPa świadczy o stabilności struktury trimerów i ich oddziaływań międzycząsteczkowych.

3.3. 4-Bromo-3,5-dimetylopirazol

4-Bromo-3,5-dimetylopirazol w warunkach atmosferycznych krystalizuje w grupie przestrzennej układu jednoskośnego $I2/a$ (Foces-Foces *et al.*, 1999). W części niezależnej komórki elementarnej znajduje się 1.5 cząsteczki ($Z'=1.5$): cząsteczka oznaczona literą A leży w pozycji ogólnej, a cząsteczka B leży na osi dwukrotnej (rys. 3.3.1). Wiązania wodorowe $NH\cdots N$ w strukturze krystalicznej tworzą łańcuchy biegnące wzdłuż osi $[z]$ (rys. 3.3.2). Atomy wodoru w wiązaniach wodorowych są nieuporządkowane. Uśredniona symetria kryształu i symetria C_2 cząsteczki B wymaga, że oba atomy azotu cząsteczki B są jednakowo protonowane. Symetria kryształu wyklucza pełne uporządkowanie protonów (rys. 3.3.1). Nawet dopuszczając możliwość dysproporcjonowania cząsteczek na kationy i aniony, które posiadają symetrię osi dwukrotnej (C_2), nieporządek protonów wymuszony jest przez układ cząsteczek i elementów symetrii w kryształach.

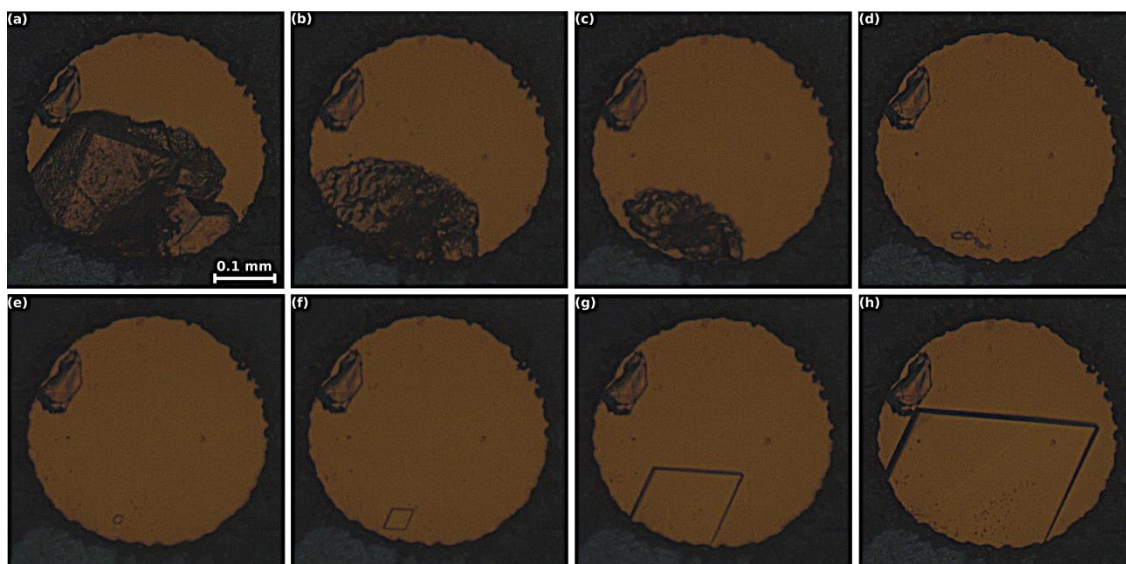


Rysunek 3.3.1 Schemat związanych wodorowo cząsteczek 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu w fazie α. W łańcuchu niezależne cząsteczki powiązane są w sekwencji AABAAB. Na schemacie zaznaczono średnie obsadzenie atomów wodoru wynoszące pomiędzy cząsteczkami AA 0.5 (w wyniku działania centrum inwersji) i pomiędzy cząsteczkami AB 0.5 (wyznaczone na podstawie udokładnienia struktury). W celu przejrzystości schematu pominięto grupy metylowe znajdujące się przy 3 i 5 atomie węgla.

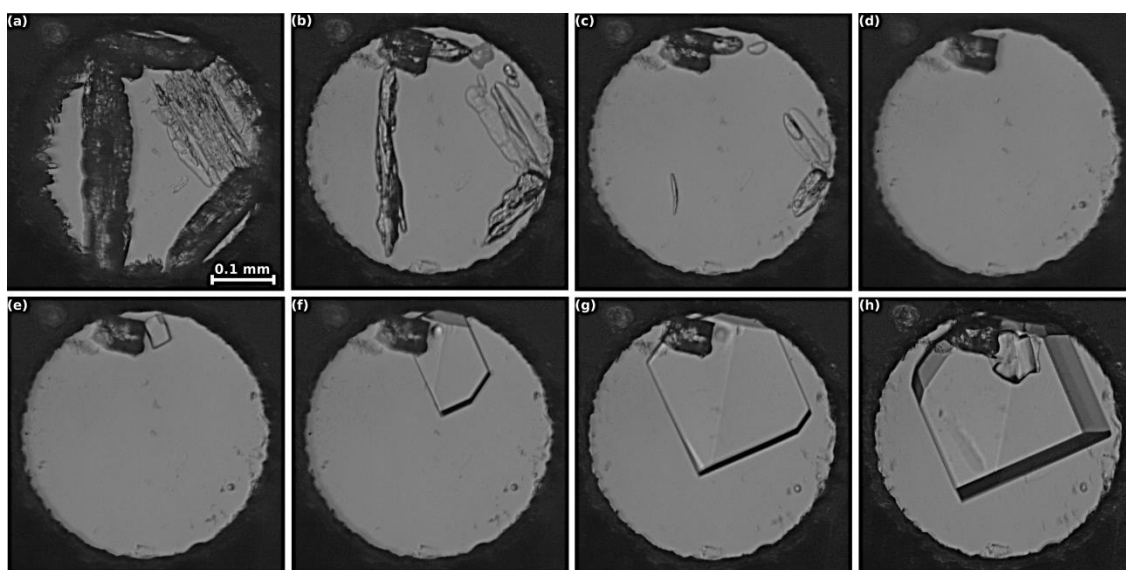


Rysunek 3.3.2 Łańcuchy cząsteczek 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu z wiązaniami wodorowymi NH...N, oznaczonymi czerwonymi kropkowymi liniami (a) wzdłuż osi [y] oraz (b) wzdłuż osi [x]. Kody symetrii dla wiązań wodorowych w fazie α : (i) 0.5-x, y, -z; (ii) 0.5-x, 1.5-y, 0.5-z.

Krystalizacje wysokociśnieniowe w warunkach izochorycznych wykonałam w sposób opisany w części metodycznej. Każdy z otrzymanych przeze mnie kryształów powstał w komorze DAC z roztworu nasyconego badanego związku w metanolu. Przykładowe krystalizacje *in situ* w DAC przedstawiają rysunki 3.3.3 (faza α) oraz 3.3.4 (faza β). Struktury kryształów wyznaczyłam metodą dyfrakcji monokrystalicznej.



Rysunek 3.3.3 Krystalizacja fazy α 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu w DAC: masa polikrystaliczna w 343 K (a); topienie się masy polikrystalicznej: 433 K (b) oraz 443 K (c,d), zarodek krystalizacyjny w 443 K (e), kolejne etapy wzrostu kryształu w temperaturze 433 K (f), 403 K (g). Na zdjęciu (h) widoczny jest monokryształ w 296 K / 1.00 GPa. Okruch rubinu znajduje się przy lewym, górnym brzegu uszczelki.



Rysunek 3.3.4 Etapy krystalizacji fazy β 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu w DAC: masa polikrystaliczna w 333 K (a); topienie się zarodków krystalizacyjnych: 403 K (b) oraz 408 K (c), zarodek krystalizacyjny w 413 K (d), kolejne etapy wzrostu kryształu w temperaturze 403 K (e,f), 393 K (g). Na zdjęciu (h) widoczny jest monokryształ w 296 K / 0.62 GPa. Odłamek rubinu znajduje się przy górnym brzegu uszczelki.

Już morfologia kryształów wyhodowanych w 0.62 GPa wskazała na powstanie nowej fazy 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu. Rozwiązana przeze mnie struktura

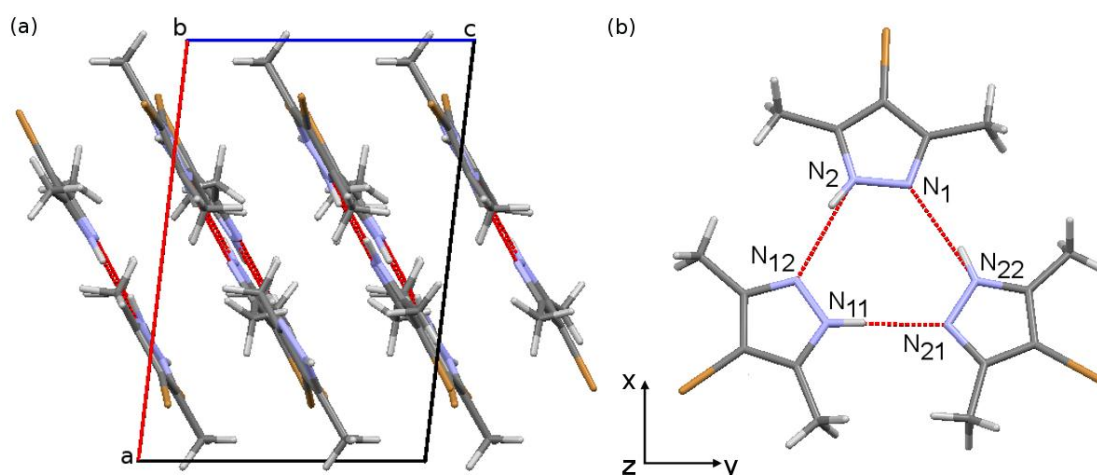
z pomiaru w ciśnieniu 0.62 GPa pokazuje niespotykane dotąd przegrupowanie się cząsteczek w kryształach molekularnych z wiązaniami NH...N. W zakresie ciśnień od 0.50 do 0.62 GPa otrzymałam nową fazę β , w której wiązania wodorowe NH...N tworzą cykliczne trimery (rysunek 3.3.5). Faza β krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$ układu jednoskośnego. Dane krystalograficzne obu faz porównane są w tabeli 3.3.1

Tabela 3.3.1 Wybrane dane strukturalne dla obu faz 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu.

Faza	α	β
p (GPa)	0.60(2)	0.62(2)
T (K)	296	296
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	$I2/a$	$P2_1/c$
Stałe sieciowe		
a (Å)	13.149(3)	11.503(2)
b (Å)	8.8029(8)	21.083(1)
c (Å)	16.671(3)	7.793(2)
β (°)	96.885(17)	96.668(19)
V (Å ³)	1915.7(6)	1877.2(6)
Z/Z'	12/1.5	12/3
ρ (g/cm ³)	1.821	1.858
Kompletność (%)	15.2	18.9
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0510/0.1058	0.0816/0.1962
R_1/wR_2 (wszystkie I)	0.0603/0.1102	0.1123/0.2110

W asymetrycznej części komórki elementarnej fazy β znajdują się 3 cząsteczki 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu ($Z'=3$). Wyniki udokładniania struktury fazy β wskazują, że w wiązaniami NH...N atomy wodoru są uporządkowane. Ciekawym jest też fakt, że kryształy fazy α otrzymywałam w całym zbadanym przeze mnie zakresie ciśnień. Zjawisko współistnienia dwóch faz było znane wcześniej np. w imidazolu (Paliwoda *et al.*, 2012). Faza β natomiast występuje tylko w niewielkim obszarze ciśnień. Przekształcenia łańcuchów, pod wpływem ciśnienia, w agregaty są znane w kwasach karboksylowych, w których łańcuchy

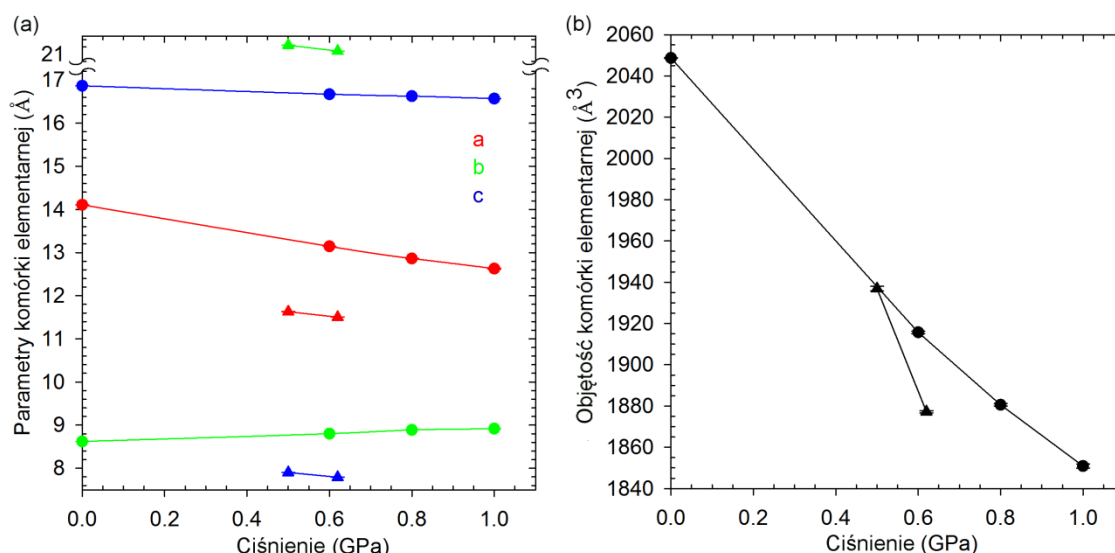
w określonych warunkach przeobrażają się w dimery. Przykładem kwasu ulegającego takiemu przekształceniu jest kwas bromofluorochlorooctowy (Gajda *et al.*, 2009). Należy podkreślić, że otrzymanie fazy β wymagało rekrytalizacji wysokociśnieniowej i że nie można uzyskać tej fazy w wyniku przemiany w ciele stałym.



Rysunek 3.3.5 Upakowanie trimerów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu w fazie β wzdłuż osi [y] (a) oraz rzut trimeru wzdłuż osi [z]. Wiązania wodorowe $\text{NH}\cdots\text{N}$ oznaczono czerwonymi kropkowymi liniami.

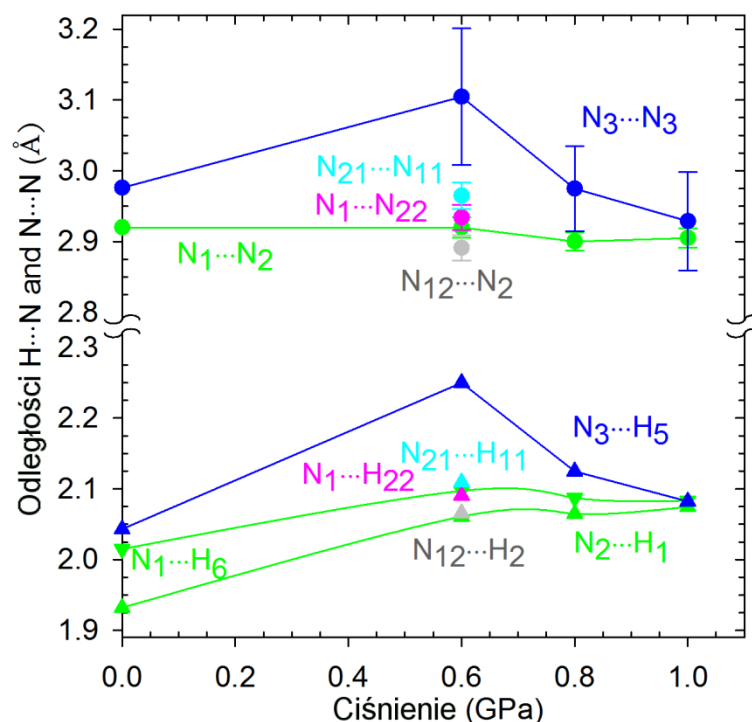
Położenia atomów wodoru przy atomach azotu zostały wyznaczone przy użyciu współczynników obsadzenia, SOF (*ang. site occupancy factor*). Udokładniając strukturę założyłam, że atom wodoru znajduje się w pozycji wyidealizowanej przy każdym z azotów w cząsteczce 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu. Udokładnienie współczynników obsadzenia wskazało na pełne uporządkowanie atomów wodoru.

Ścisłość parametrów komórki elementarnej oraz objętości obu faz przedstawiona jest na rysunku 3.3.6. W fazie α występuje rzadko spotykana negatywna liniowa rozszerzalność wzdłuż parametru c. Oznacza to, że wraz ze wzrostem ciśnienia w jednym kierunku wzrasta jego długość. Taka zależność nie występuje w fazie β . Natomiast objętość kryształu w fazie β silniej zależy od ciśnienia niż objętość kryształu fazy α .



Rysunek 3.3.6 Wykres ściśliwości parametrów komórki elementarnej 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu w fazie α (koła) i fazie β (trójkąty): (a) stałe sieciowe a , b , c , (b) objętość komórki elementarnej.

Długości wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$ dla fazy α oraz fazy β przedstawione zostały na rysunku 3.3.7. W łańcuchach długość wiązania wodorowego $\text{N}_3\text{H}_5\cdots\text{N}_3^{\text{ii}}$ jest bliska 3.0 Å w warunkach normalnych i spada do wartości 2.92 Å w ciśnieniu 1.0 GPa, która jest bliska długości wiązania $\text{N}_1\text{H}_1\cdots\text{N}_2$ w tej samej fazie. Natomiast w trimerze fazy β określonej w ciśnieniu 0.62 GPa długości niezależnych wiązań zbliżone są do wartości wiązania $\text{N}_1\text{H}_1\cdots\text{N}_2$ w ciśnieniu 0.60 GPa fazy α . Na wykresie 3.3.7 przedstawiony został tylko jeden punkt dla fazy β , gdyż nadal trwają udokładnienia struktury w 0.50 GPa.



Rysunek 3.3.7 Wykres zależności długości wiązań wodorowych NH...N Kolorem niebieskim oraz zielonym zaznaczono wiązania występujące w fazie α . Długości wiązań w ciśnieniu atmosferycznym zaczerpnięłam z artykułu Foces-Foces *et al.* (1999).

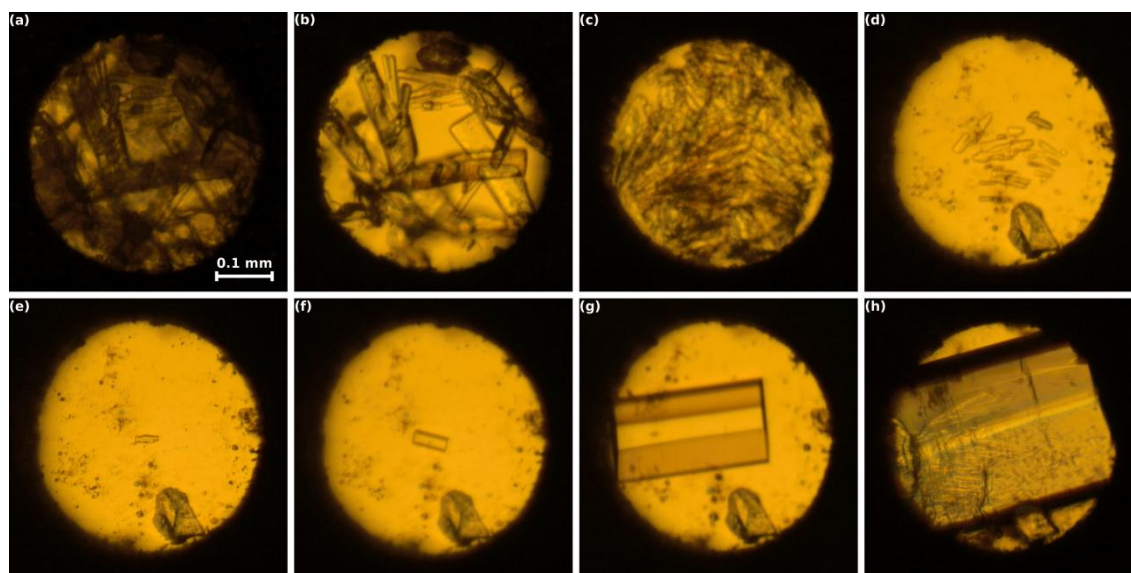
Wysokociśnieniowe badania 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu pokazały nieobserwowaną dotychczas przemianę strukturalną agregatów molekularnych utworzonych przez wiązania wodorowe NH...N w kryształach. Jest zastanawiające, że w obu zaobserwowanych fazach α i β liczba cząsteczek niezależnych jest większa od jedności. Wskazuje to na możliwość zaobserwowania efektu dysproporcjonowania cząsteczek, podobnie jak dla kryształów pirazolu w fazie α . W tym kierunku prowadzę obecnie dalsze badania 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu.

3.4. 2-Fenyloimidazol

Głównymi celami podjęcia badań wysokociśnieniowych 2-fenyloimidazolu było stwierdzenie natury nieuporządkowania atomów wodoru w wiązaniach wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$, sprawdzenie stabilności fazy atmosferycznej oraz zbadanie właściwości dielektrycznych tego kryształu.

Wysokociśnieniowe krystalizacje 2-fenyloimidazolu wykonałam izochorycznie w sposób opisany w części metodycznej. Wszystkie monokryształy wyhodowane zostały z roztworu substancji w metanolu. Przykładowa izochoryczna krystalizacja została przedstawiona na rysunku 3.4.1.

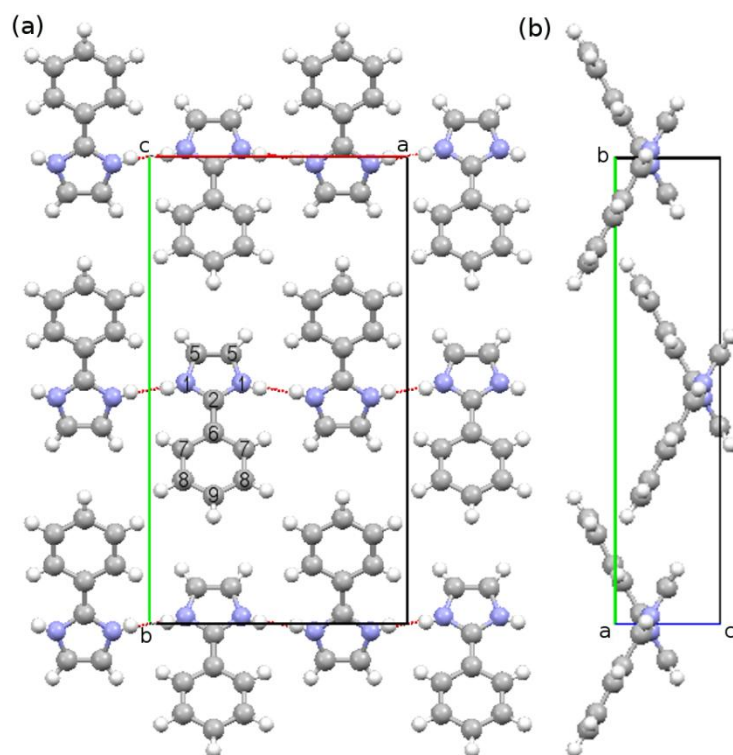
Kryształy niezbędne do dyfraktometrycznych pomiarów rentgenowskich oraz pomiarów stałej dielektrycznej wyhodowałam poprzez odparowanie metanolu z roztworu związku.



Rysunek 3.4.1 Izochoryczny wzrost kryształu 2-fenyloimidazolu: masa polikrystaliczna wypełniająca komorę w 393 K (a), kolejne etapy eliminowania ziaren krystalicznych w 433 K (b), 573 K (c), oraz 583 (d), pojedynczy zarodek krystalizacyjny w 583 K (e), wzrost kryształu w 573 K (f) oraz 503 K (g). Na zdjęciu (h) widoczny jest monokryształ w 296 K / 0.45 GPa. Okruch rubinu znajduje się przy dolnym brzegu uszczelki.

2-Fenyloimidazol krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej układu rombowego *Ama2* (Barforoush *et al.*, 2011). W swojej strukturze krystalicznej cząsteczki połączone są wiązaniami wodorowymi $\text{NH}\cdots\text{N}$ w łańcuchy wzdłuż osi

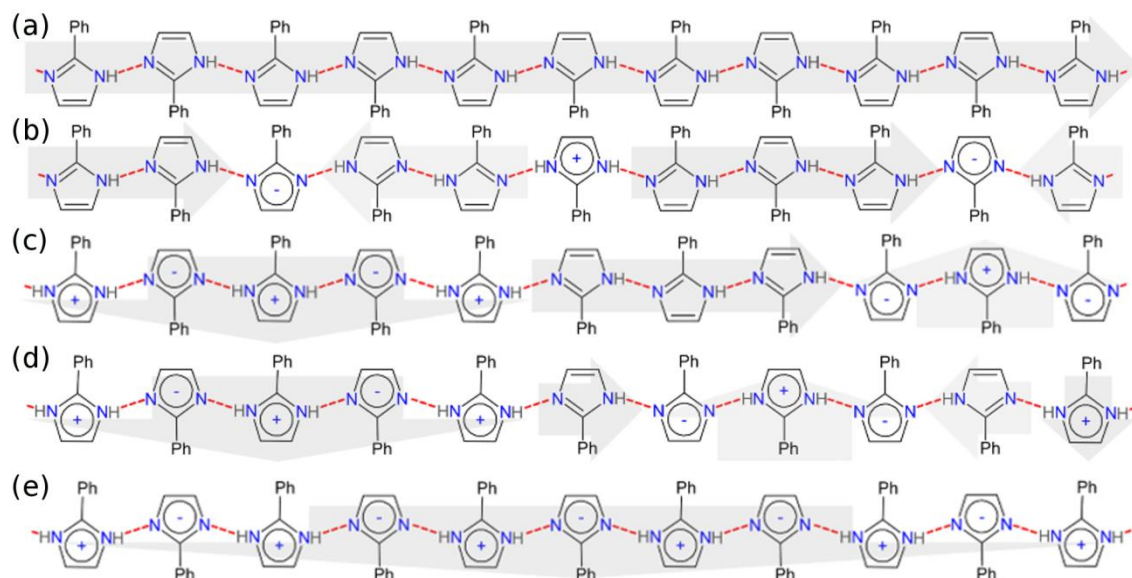
[x], a protony wykazują nieuporządkowanie będące wynikiem uśrednienia ich położenia przy obu związanych wodorowo atomach azotu (rys. 3.4.2). Taki charakter położenia wodorów jest różny od wcześniej znanych kryształów z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$, takich jak pirazol, (Sikora, Katrusiak, 2013) imidazol, (Paliwoda *et al.*, 2012) oraz benzimidazol (Zieliński, Katrusiak, 2012).



Rysunek 3.4.2 Cząsteczki 2-fenylimidazolu tworzące łańcuchy poprzez wiązania wodorowe $\text{NH}\cdots\text{N}$ w komórce elementarnej (a) wzdłuż osi [z], oraz (b) wzdłuż osi [x].

Istnieje kilka modeli strukturalnego nieporządku, dzięki którym można wytłumaczyć charakter wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$ w strukturze 2-fenylimidazolu (rysunek 3.4.3). Niedawno opublikowane przez Horiuchi *et al.* dane (Horiuchi *et al.*, 2013) potwierdzają, iż nieporządek protonów w wiązaniach $\text{NH}\cdots\text{N}$ spotykany jest również w kryształ 2-metylobenzimidazolu, który mimo krystalizacji w centrosymetrycznej grupie przestrzennej, wykazuje właściwości ferroelektryczne. Niespotykane dotąd właściwości wynikają z tego, że w uśrednionej strukturze występuje nieuporządkowanie, które jest zaburzone poprzez występowanie polarnych domen (o symetrii jednoskośnej grupy przestrzennej Pn) charakteryzujących się uporządkowaniem protonów.

Przeprowadzone jednak dla 2-fenyloimidazolu badania nie wykazały ferroelektrycznej polaryzacji, co można zrozumieć także jako brak przeskoków protonów między ich akceptorami oraz donorami w łańcuchach $\text{NH}\cdots\text{N}$. Statyczny charakter nieuporządkowania atomów wodoru potwierdzony został także przez badania spektroskopowe magnetycznego rezonansu jądrowego ciała stałego.



Rysunek 3.4.3 Możliwe układy wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$ oraz dysproporcjonowania cząsteczek w łańcuchach 2-fenyloimidazolu. Schematy przedstawiają łańcuchy: (a) zbudowany z molekuł spolaryzowanych zgodnie w jednym kierunku, (e) zawierający wszystkie cząsteczki w postaci jonów, oraz (b-d) łańcuchy w których występują jonowe i molekularne domeny rozdzielone dysproporcjonowanymi jonami i molekułami. Strzałki wskazują kierunki średniej polaryzacji domen krystalicznych.

Serie temperaturowych, monokrystalicznych badań dyfraktometrycznych w zakresie temperatur od 150 do 340 K wykluczyły, także losowe rozmieszczenie w kryształach spolaryzowanych w jednym kierunku (wzdłuż jego długości) łańcuchów z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$. Ten typ nieporządku powodowałby występowanie rozpraszania dyfuzyjnego, którego nie stwierdzono na obrazach dyfrakcyjnych kryształu (przedstawionych w dodatku B na rysunku B.1).

Obliczenia teoretyczne, oraz analiza wyników badań dyfraktometrycznych, spektroskopii dielektrycznej i spektroskopii NMR ciała stałego pozwoliły stwierdzić, iż w 2-fenyloimidazolu występuje statyczny nieporządek

w łańcuchach, który prowadzi także do nieporządku prostopadłego do tych łańcuchów. Nieporządek atomów wodoru w łańcuchach $\text{NH}\cdots\text{N}$ musi prowadzić do dysproporcjonowania ładunków, przedstawionego na rysunku 3.4.3 (b-d).

Dyfraktometryczne badania temperaturowe 2-fenyloimidazolu pokazały, iż związek ten charakteryzuje się rzadko spotykaną, negatywną termiczną rozszerzalnością wzdłuż kierunku $[0\ 1\ 0]$. Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury, maleje długość parametru b komórki elementarnej.

Wszystkie parametry komórki elementarnej 2-fenyloimidazolu oraz jej objętość zmieniają się monotonicznie w funkcji ciśnienia i temperatury (rys. 7/załącznik A2) co dodatkowo potwierdza, iż w związku tym nie występuje przemiana fazowa w zakresie przeprowadzonych badań.

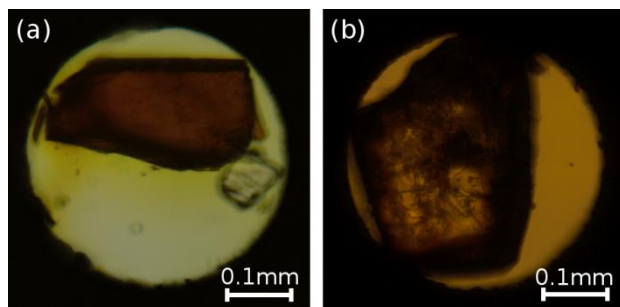
Podsumowując, 2-fenyloimidazol wykazuje ciekawe właściwości związane z występowaniem w strukturze krystalicznej neutralnych łańcuchów oddzielonych od siebie dysproporcjonowanymi cząsteczkami – anionami i kationami. Wykonane przeze mnie badania opublikowane zostały w dołączonym do rozprawy artykule w załączniku A2.

3.5. Kwas krokonowy

Kwas krokonowy, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$ (4,5-dihydroksy-4-cyklopenten-1,2,3-trion), którego cząsteczki tworzą w strukturze łańcuchy wiązań wodorowych $\text{OH}\cdots\text{O}$, to niedawno odkryty ferroelektryk (Horiuchi *et al.*, 2010). Krystalizuje on w grupie przestrzennej $Pca2_1$, układu rombowego. Zarówno badania dielektryczne jak i dyfraktometryczne potwierdzają, iż w strukturze kwasu krokonowego nie następuje przemiana do fazy paraelektrycznej, aż do temperatury jego rozkładu (450 K). Moje badania wysokociśnieniowe początkowo, miały na celu uzyskanie fazy paraelektrycznej kwasu krokonowego (Sikora *et al.* 2013).

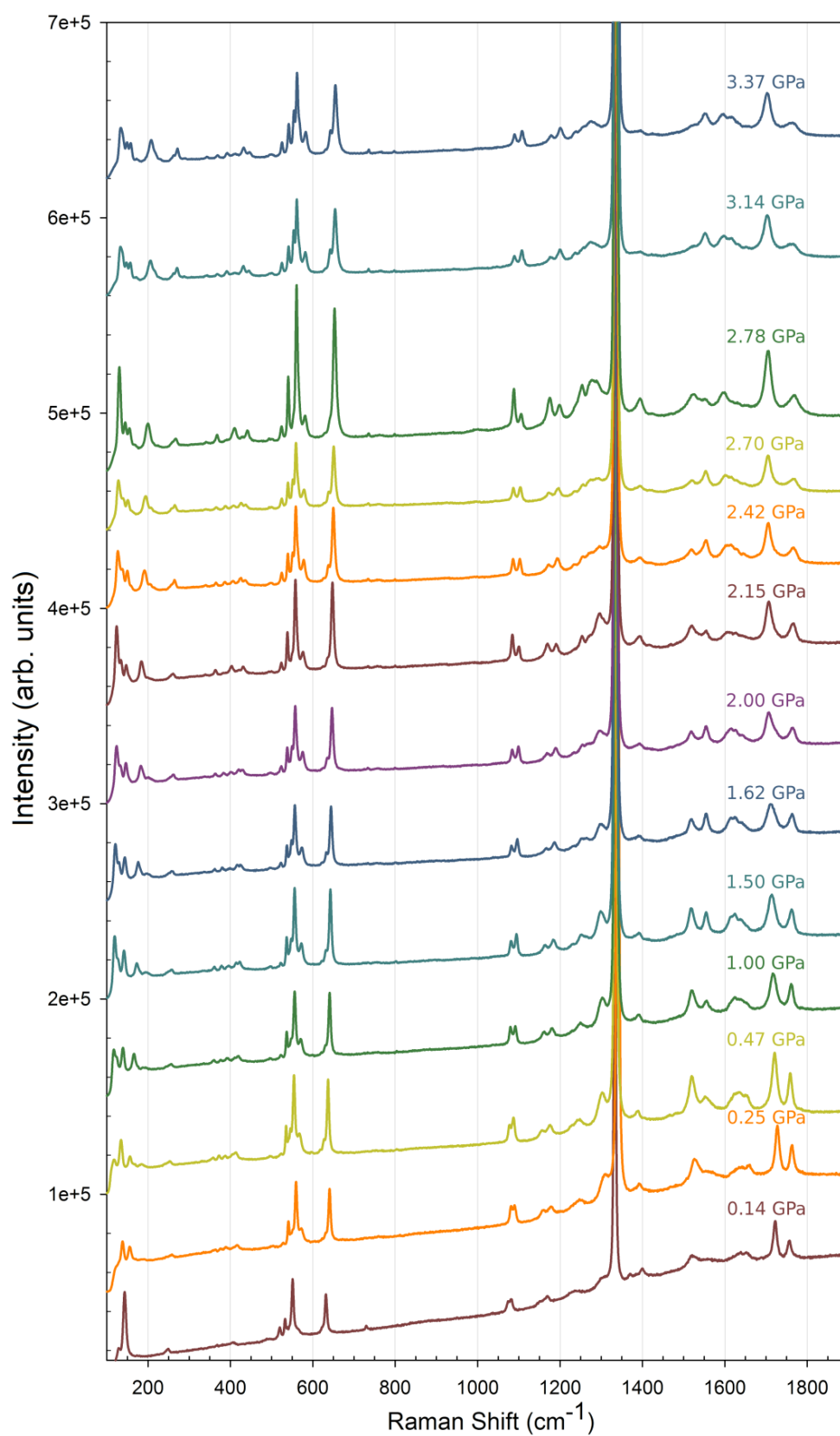
Kryształy kwasu krokonowego otrzymałam poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika, którym był 1M kwas chlorowodorowy. W ten sposób otrzymane monokryształy były umieszczane w DAC i następnie wypełniano ją cieczą hydrostatyczną. Do pomiarów wykonywanych w ciśnieniu do 1.36 GPa używano fluorinertu (rys. 3.5.1a) Powyżej tego ciśnienia kryształy zalewano mieszaniną

izopentan/n-pentan w stosunku objętościowym 1:1 (rys. 3.5.1b), która pozostaje hydrostatyczna do 7.4 GPa (Klotz et al. 2009).



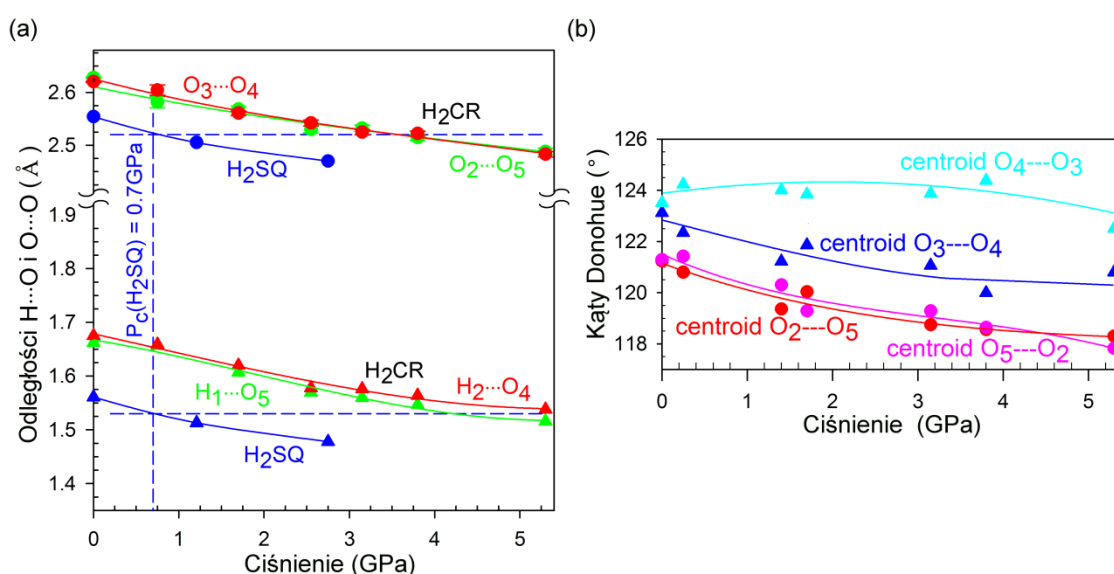
Rysunek 3.5.1. Kryształy kwasu krokonowego umieszczone w DAC użyte podczas pomiarów dyfraktometrycznych (a) w ciśnieniu 0.75 GPa / 296 K, odłamek rubinu widoczny jest przy prawym brzegu uszczelki, oraz (b) w 3.15 GPa / 296 K, odłamki rubinu zostały przesłonięte przez kryształ i znajdują się w środkowej i przy górnej krawędzi komory.

Przeprowadzone przeze mnie dyfraktometryczne badania rentgenowskie wykazały, iż kwas krokonowy także w wysokim ciśnieniu nie przekształca się do fazy paraelektrycznej. Wyniki te zostały potwierdzone przez spektroskopie Ramana (rysunek 3.5.2). Widma nie wykazują zmian, które występowały w wykonanych przez Moritomo *et al.* (Moritomo *et al.* 1990) dla antyferroelektrycznych kryształów kwasu kwadratowego. W widmie ramanowskim kryształów kwasu kwadratowego po przejściu z fazy antyferroelektrycznej do paraelektrycznej zanikają piki przy 161, 313, 859, 1056, 1035 oraz 1516 cm^{-1} odpowiedzialne za zginanie się w płaszczyźnie CO, skręcanie pierścienia, rozciąganie CC i CO oraz zginanie się w płaszczyźnie OH.



Rysunek 3.5.2 Widma Ramana wykonane dla próbki kwasu krokonowego w różnych ciśnieniach i temperaturze 296 K.

Brak przemiany kwasu krokonowego do fazy paraelektrycznej pozostaje w sprzeczności z właściwościami innych ferroelektryków typu KDP, w których ciśnienie obniża temperaturę krytyczną. Dlatego istotne stało się poznanie mechanizmu tłumaczącego brak fazy paraelektrycznej kwasu krokonowego w wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Pomocne okazało się porównanie kwasu krokonowego z jego analogiem – kwasem kwadratowym ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$). Dokładna analiza wiązań wodorowych oraz kątów Donohue (rysunek 3.5.3) obu struktur pozwoliła zrozumieć brak przemiany do fazy paraelektrycznej w kwasie krokonowym.



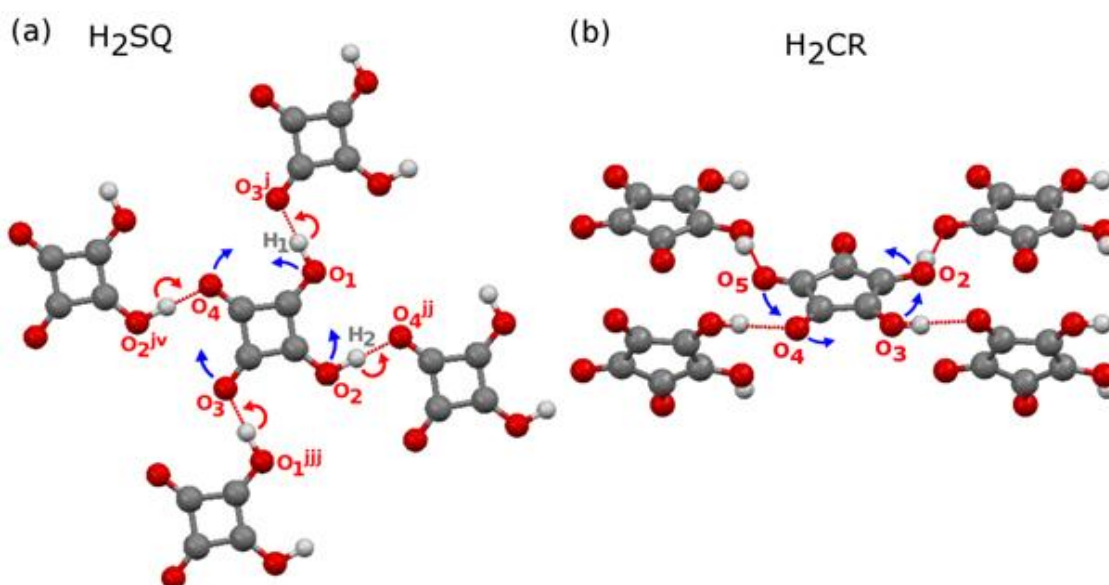
Rysunek 3.5.3 Wykresy zależności (a) długości wiązań wodorowych $\text{OH}\cdots\text{O}$, odległości $\text{O}\cdots\text{O}$ i $\text{H}\cdots\text{O}$ oraz (b) kątów Donohue od ciśnienia dla kwasu krokonowego i analogicznej struktury kwasu kwadratowego (Katrusiak, Nemes, 1986; Semmingsen *et al.* 1977; Tun *et al.* 1987)

Długość wiązań wodorowych w kwasie krokonowym wraz ze wzrostem ciśnienia ulega zmniejszeniu od 2.62 w 0.10 MPa do 2.48 w 5.30 GPa. W ciśnieniu tym w kwasie krokonowym długość wiązań wodorowych jest krótsza niż w fazie paraelektrycznej kwasu kwadratowego. Skrócenie wiązań obniża barierę energetyczną i ułatwia przeskok protonów między atomami $\text{O}\cdots\text{O}$. Dlatego oczekiwaliśmy przekształcenia się kwasu krokonowego do fazy paraelektrycznej w ciśnieniu około 5.30 GPa.

Położenia atomów wodoru w wiązaniach $\text{OH}\cdots\text{O}$ sprzężone są z orientacją grup połączonych za pomocą tych wiązań. Ukierunkowanie wodorowo powiązanych

jonów, czy cząsteczek można zmierzyć za pomocą kątów Donohue, tzn. kątów $R-O\cdots O'$ i $O\cdots O'-R'$, gdzie R i R' oznaczają w kwasie krokonowym atomy węgla. Poniżej T_c kąt $R-O\cdots O'$ znajdujący się po stronie donora jest mniejszy niż $O\cdots O'-R'$ po stronie akceptora. W celu uzyskania dokładniejszych wartości zmierzonych kątów $C-O\cdots O'$ i $O\cdots O'-C'$ atomy węgla zastąpiono centroidami pierścienia. Kąt znajdujący się po stronie donora wodoru jest mniejszy niż po stronie akceptorowej. W kwasie krokonowym różnica pomiędzy kątami Donohue wiązania $O_3H_2\cdots O_4^{ii}$ początkowo wzrasta z ciśnieniem i pozostaje równa około 2° w 5.30 GPa. Natomiast różnice pomiędzy wartościami kątów dla wiązania wodorowego $O_2H_1\cdots O_5^i$ są mniejsze, a ponadto w ciśnieniu 3.60 GPa różnica jest tak mała, iż mieści się w granicach błędu. Duża różnica między kątami Donohue wiązania $O_3H_2\cdots O_4^{ii}$ jest wskaźnikiem potwierdzającym brak przejścia fazowego do 5.30 GPa.

Takie zachowanie się cząsteczek w strukturze znacznie różni się od zachowania cząsteczek w innych ferroelektrykach. W fazie ferroelektrycznej kąty Donohue mierzone po stronie donorowej $C2-O2\cdots O5$ i $C3-O3\cdots O4$ w kwasie krokonowym oraz $C1-O1\cdots O3$ i $C4-O4\cdots O2$ w kwasie kwadratowym są mniejsze niż po stronie akceptora (dla kwasu krokonowego odpowiednio: $O2\cdots O5-C5$ i $O3\cdots O4-C4$, dla kwasu kwadratowego: $O1\cdots O3-C3$ i $O4\cdots O2-C2$). W kwasie kwadratowym transfer wodorów w każdym z wiązań wodorowych wiąże się z obrotem w taki sposób, że przesunięcia dwóch par atomów tlenu nie mogą być kompensowane przez reorientację cząsteczek (rys. 3.5.4).



Rysunek 3.5.4. Związane wodorowo cząsteczki w kryształach kwasu kwadratowego (a), oraz kwasu krokonowego (b). Czerwone strzałki pokazują przemieszczenia wodorów w wiązaniach $OH \cdots O$, niebieskimi strzałkami oznaczono kierunek zmian kątów Donohue.

Podsumowując można stwierdzić, że na brak przejścia fazowego do fazy paraelektrycznej ma wpływ długość wiązań wodorowych $OH \cdots O$, które w warunkach atmosferycznych są dłuższe niż w kwasie kwadratowym. Ponadto obroty cząsteczek kwasu krokonowego mierzone za pomocą kątów Donohue są słabo zależne od ciśnienia, a ich sprzężenia między przemieszczaniem się wodorów w $OH \cdots O$ mają charakter tłumiący. Tłumienie następuje dlatego, że energia przeskoków protonów może sprzęgać się z orientacją cząsteczek. W innych przeanalizowanych przeze mnie ferroelektrykach typu KDP takie sprzężenie nie występuje. Wyniki te zostały opisane w publikacji umieszczonej w załączniku A3.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone przeze mnie badania wysokociśnieniowe pozwoliły poznać nowe właściwości kryształów molekularnych z wiązaniami wodorowymi $\text{NH}\cdots\text{N}$ i $\text{OH}\cdots\text{O}$. Wpływ wysokiego ciśnienia na badane struktury nie jest jednakowy i w każdym z badanych związków wywołał innego typu przekształcenia strukturalne. Uważam, że najistotniejszym aspektem tych badań jest ściśliwość wiązań wodorowych i ich otoczenia w kryształach.

Przeprowadzone przeze mnie badania dla pirazolu wykazały, że w warunkach normalnych związek ten jest mieszaniną cząsteczek w formie neutralnej i jonowej. Opracowana przeze mnie metoda analizy jonowości pozwoliła określić ilość związku występującą w formie molekularnej i jonowej oraz wielkości polarnych domen. W trakcie prowadzonych badań odkryłam także nieznaną wcześniej wysokociśnieniową fazę pirazolu. Struktura ta jest pierwszą i do tej pory jedyną dla której udowodniono przemianę polegającą na nieuporządkowaniu protonów w wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ kryształów molekularnych. Znane były molekularne kryształy z wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ uporządkowane lub nieuporządkowane, nie ulegające takim przemianom. Moje wyniki ukazują nowe możliwości poszukiwania materiałów o właściwościach ferroelektrycznych i relaksorowych niezbędnych do konstrukcji miniaturowych urządzeń elektronicznych i kondensatorów do przechowywania energii elektrycznej.

Badania dla 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu wskazują, że łańcuchy $\text{NH}\cdots\text{N}$ pod wpływem ciśnienia mogą przekształcać się cykliczne trimery. Fazę β udało mi się otrzymać jedynie w zakresie ciśnień od 0.50 do 0.62 GPa, co wskazuje na możliwość współistnienia obu faz w takich samych warunkach.

Kryształy 3,5-dimetylopirazolu w warunkach normalnych posiadają odmienną strukturę, która również pod wpływem ciśnienia zachowuje się inaczej niż pirazol i 4-bromo-3,5-dimetylopirazol. Trimery występujące w warunkach normalnych są stabilne, aż do ciśnienia równego 3.2 GPa, a protony w wiązaniami wodorowych pozostają nieuporządkowane.

Podobną stabilność struktury pod działaniem ciśnienia wykazują kryształy 2-fenylimidazolu w których powstają łańcuchy cząsteczek związanych wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$. Wyniki badań dielektrycznych i NMR ciała stałego pokazały, że

oprócz neutralnych molekuł w kryształach tym znajdują się domeny z dysproporcjonowanymi cząsteczkami, kationami i anionami. Takie zjawisko występuje także w niedawno odkrytym materiale o właściwościach ferroelektrycznych – 2-metylobenzimidazolu. Moje badania potwierdzają, że właściwości dielektryczne łańcuchów tworzonych przez wiązania wodorowe $\text{NH}\cdots\text{N}$, związane są z przekształceniami tych wiązań. Istnieje jednak duża różnorodność efektów makroskopowych wynikających z właściwości wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{N}$ i właściwości powiązanych z nimi molekuł znajdujących się w różnym otoczeniu krystalicznym. Istotne znaczenie dla właściwości makroskopowych ma symetria kryształów i wynikające z niej różnice otoczenia molekuł i wiązań wodorowych.

Wykonane przez mnie opracowanie badań dla kwasu krokonowego, ułatwiło zrozumienie dlaczego te ferroelektryczne kryształy nie tworzą fazy paraelektrycznej. Wykazałam, że ciśnienie nie wywołuje przemiany do fazy paraelektrycznej. Porównanie otrzymanych struktur z dostępnymi w literaturze danymi odnośnie kwasu kwadratowego pozwoliło stwierdzić, że przemiana do fazy paraelektrycznej uniemożliwiona jest przez zależność między położeniami wodorów, a przemieszczaniem się (obrotami) molekuł w strukturze. Struktura ta uniemożliwia sprzężenie przemieszczeń atomów wodoru z drganiami sieciowymi kryształu.

Podsumowując, moja praca dostarczyła wiele nowych informacji eksperymentalnych, które pozwoliły dokładniej poznać właściwości i przekształcenia wiązań wodowych $\text{NH}\cdots\text{N}$ w kryształach molekularnych. Dodatkowo zawarte w mojej rozprawie omówienie ściśłości kwasu krokonowego umożliwiło zaproponowanie nowej klasy kryształów ferroelektrycznych nie ulegających przemianie do fazy paraelektrycznej. Kryształy takie, ze względu na temperaturową stabilność ich spontanicznej polaryzacji, mogą znaleźć zastosowanie w elektronice.

5. Piśmiennictwo

Aguilar-Parrilla, F.; Scherer, G.; Limbach, H.-H.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Smith, J. A. S.; Toiron, C.; Elguero, J. Observation of a Series of Degenerate Cyclic Double, Triple, and Quadruple Proton Transfers in Solid Pyrazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9657–9659.

Alkorta, I.; Elguero, J.; Donnadieu, B.; Etienne, M.; Jaffart, J.; Schagen, D.; Limbach, H.-H. The Structure of 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazole in the Gas Phase and in the Solid State. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1231-1237.

Baldy, A.; Elguero, J.; Faure, R.; Pierrot, M.; Vincent, E. -J. Dynamic Intermolecular Tautomerism of 3,5-Dimethylpyrazole in the Solid State by ^{13}C CP/MAS NMR Spectroscopy and X-ray Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5290–5291.

Barforoush, M. M.; Naderi, S.; Ghanbarpour, A. R.; Tehrani, A. A.; Khavasi, H. R. 2-phenyl-1H-imidazole. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2011**, *67*, 3248.

Beagley, B.; Farnworth, K.J.; Moss, E.T.; Pritchard, R.G.; Tajammal, S.; Tipping, A.E. Hydrogen-Bonded Trimers of Methyl 4-Trifluoromethylpyrazole-3-carboxylate Solvated by Chloroform. *Acta Crystallogr. C* **1994**, *50*, 1130-1132.

Brugmans, M. J. P.; Vos, W. L. Competition Between Vitrification and Crystallization of Methanol at High Pressure. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2661–2669.

Budzianowski, A.; Katrusiak, A. High-Pressure Crystallographic Experiments with a CCD Detector. W: *High-Pressure Crystallography* (edytorzy: Katrusiak, A.; McMillan, P. F.), Kluwer, Dordrecht, **2004**, 101–112.

Budzianowski, A.; Katrusiak, A. Pressure Tuning Between $\text{NH}\cdots\text{N}$ Hydrogen-Bonded Ice Analogue and $\text{NH}\cdots\text{Br}$ Polar DabcoHBr Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9755–9758.

Casati, N.; Macchi, P.; Sironi, A. Hydrogen Migration in Oxalic Acid Di-hydrate At High Pressure? *Chem. Commun.* **2009**, 2679–2681.

Ehrlich, H. W. The Crystal and Molecular Structure of Pyrazole. *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 946–952.

Foces-Foces, C.; Llamas-Saiz, A. L.; Claramunt, R. M.; Lopez, C.; Elguero, J. Structure of 3(5)-methyl-4-nitropyrazole in the solid state: tautomerism, crystallography and the problem of desmotropy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1143-1145.

Foces-Foces, C.; Llamas-Saiz, A. L.; Elguero, J. Crystal Structures of Two 4-Bromopyrazole Derivatives. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 237-241.

Goddard, R.; Claramunt, R. M.; Escolastico, C.; Elguer, J. Structures of NH-Pyrazoles Bearing Only *C*-Methyl Substituents: 4-Methylpyrazole is a Hydrogen-Bonded Trimer in the Solid (100 K). *New J. Chem.* **1999**, *23*, 237-240.

Grech, E. *Wiązania wodorowe (NHN)*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin **1992**

Halcrow, M. A.; Powell, H. R.; Duer, M. J. Tautomerism in 3{5}-(Dimethoxyphenyl)pyrazoles. *Acta Crystallogr. B* **1996**, *52*, 746-752.

Hazen, R. M.; Finger, L. W. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure*. J. Wiley & Sons, London **1982**.

Horiuchi, S.; Tokura, Y. Organic Ferroelectrics. *Nature Materials* **2008**, *7*, 357–366.

Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Picozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y. Above-Room-Temperature Ferroelectricity in a Single-Component Molecular Crystal. *Nature* **2010**, *463*, 789–792.

Infantes, L.; Foces-Foces, C.; Elguero J. 3(5),4-Dimethyl- and 3,4,5-Trimethylpyrazole at 200 K. X-Ray Crystallography and Quantum-Chemical Analysis. *Acta Crystallogr. B* **1999**, *55*, 441-447

Infantes, L.; Foces-Foces, C.; Claramunt, R. M.; Lopez, C.; Jagerovic, N.; Elguero, J. Packing Modes in Eight 3-Ethoxycarbonylpyrazole Derivatives. Influence of the Substituents on the Crystal Structure and Annular Tautomerism. *Heterocycles* **1999a**, *50*, 227-242.

Jamieson, J. C.; Lawson, A. W.; Nachtrieb N. H. Device for Obtaining X-Ray Diffraction Patterns Form Substances Expose to High Pressure. *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 1016–1019.

Jeffrey, G. A.; Saenger, W. *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1991**.

Katrusiak, A.; Nelmes, R. J. On Pressure Dependence of the Crystal Structure of Squaric Acid ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1977**, *66*, 4405-4412.

Katrusiak, A. High-pressure X-ray Diffraction Study on the Structure and Phase Transition of 1,3-Cyclohexanedione Crystals. *Acta Crystallogr. B* **1990**, *46*, 246-256.

Katrusiak, A.; Katrusiak, A. Ionic Disparity of Identical Molecules in Polymorphs. *Org. Letters* **2003**, *5*, 1903-1905.

Katrusiak, A.; Szafrński, M. Ferroelectricity in $\text{NH}\cdots\text{N}$ Hydrogen Bonded Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1999a**, *82*, 576-579.

Katrusiak, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Grech, E. Stereochemistry and Transformations of $\text{NH}\cdots\text{N}$ Hydrogen Bonds. *J. Mol.Struct.* **1999b**, *474*, 135-141.

Katrusiak, A. REDSHABS. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, Poland, **2003**.

Katrusiak, A. Shadowing and Absorption Corrections of Single-Crystal High-Pressure Data. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 461–467.

Katrusiak, A. High-Pressure Crystallography. *Acta Cryst. A*, **2008**, *64*, 135–148.

Klotz, S.; Chervin, J.-C.; Munsch, P.; Le Marchand, G. Hydrostatic Limits of 11 Pressure Transmitting Media. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 075413 (7pp).

Lawson, A. W.; Tang, T. Y. Diamond Bomb for Obtaining Powder Picture at High Pressures. *Rev. Sci. Instrum.* **1950**, *21*, 815.

Le Cointe, M. ; Lemee-Cailleau, M. H.; Cailleau, H.; Toudic, B. Structural Aspects of the Neutral-to-Ionic Transition in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes. *J. Molec. Struct.* **1996**, *374*, 147–153.

Llamas-Saiz, A. L.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Jiménez, P.; Laynez, J.; Meutermans, W.; Elguero, J.; Limbach H.-H.; Aguilar-Parrilla, F. The Influence of the Nitro Group on the Solid-State Structure of 4-Nitropyrazoles: the Cases of Pyrazole, 3,5-Dimethylpyrazole, 3,5-Di-*tert*-butylpyrazole and 3,5-Diphenylpyrazole. I. Static Aspects (Crystallography and Thermodynamics). *Acta Crystallogr. B* **1994**, *50*, 746-762.

Luty, T. Dimerization in Mixed-Stack Organic Charge-Transfer Crystals. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3137–3142.

Luty, T. A Role of Molecular Compressibility in Transformation Mechanism of Mixed-Stack Organic Charge-Transfer Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, *61*, 3636–3642.

Luty, T.; Kuchta, B. Ground-State Properties and Neutral-to-Ionic Transformation of Organic Mixed-Stack Compounds: Mean-Field Approximation. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 8542–8550.

Merril, L.; Bassett, W. A. Miniature Diamond Anvil Pressure Cell for Single Crystal X-Ray Diffraction Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290–294.

Olejniczak, A.; Katrusiak, A. Pressure Induced Transformations of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane(dabco) Hydroiodide: Diprotonation of Dabco, its N-Methylation and co-Crystallization with Methanol. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2528–2532.

Oxford Diffraction CrysAlisPro, *Data collection and Processing Software for X-ray Diffractometers GUI, Version 4*, September **2010**

Paliwoda, D.; Dziubek, K.F.; Katrusiak, A. Imidazole Hidden Polar Phase. *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 4302–4305.

Semmingsen, D.; Hollander, F. J.; Koetzle, T. F. A Neutron Diffraction Study of Squaric Acid (3,4-Dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione). *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4405-4412.

Sikora, M.; Katrusiak, A. Pressure-Controlled Neutral-Ionic Transition and Disordering of NH $\cdots$ N Hydrogen Bonds in Pyrazole. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10661–10668.

Sikora, M.; Pojawis, P.; Katrusiak, A. Damping and Resonance Correlations in OH $\cdots$ O Bonded Ferroelectrics. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 14213-14217.

Sikora, M.; Bernatowicz, P.; Szafrński, M.; Katrusiak, A. Quasistatic Disorder of NH $\cdots$ N Bonds and Elastic-Properties Relationship In 2-Phenylimidazole Crystals. *J. Phys. Chem C* **2014**, DOI: 10.1021/jp501187v.

Slater, J. S. Theory of the Transition in KH₂PO₄. *J. Chem. Phys.* **1941**, *474*, 125–133.

Smith, J. A. S.; Wehrle, B.; Aguilar-Parrilla, F.; Limbach, H.-H.; Foces-Foces, C.; Cano, F. H.; Elguero, J.; Baldy, A.; Pierrot, M. Intermolecular Triple Proton and Deuteron Transfer in Crystalline 3,5-Dimethylpyrazole Studied by NMR, NQR, and X-Ray Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7304-7312.

Sobczyk, L. *Wiązania wodorowe*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa **1969**.

Szafrński, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Ferroelectric Order of Parallel Bistable Hydrogen Bonds. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 1–4.

Szafrński, M. Bias-Field and Pressure Effects on the One-Dimensional Dielectric Response in NH⁺ $\cdots$ N Hydrogen-Bonded 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Hydrobromide Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9479–9488.

Szafrński, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Proton Disorder in NH $\cdots$ N Bonded [dabcoH]⁺I⁻ Relaxor: New Insights into H-Disordering in a One-Dimensional H₂O Ice Analogue. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 4334–4338.

Tun, Z.; Nelmes, R. J.; McIntyre, G. J. On the Pressure Dependence of the Hydrogen Bond Dimensions in Squaric Acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1987**, *20*, 5667-5675.

Valkenburg, A. Visual Observations of High Pressure Transitions. *Rev. Sci. Instrum.*, **1962**, *33*, 1462.

Weir, C. E.; Lippincott, E. R.; van Valkenburg, A.; Bunting, E. N. Infrared Studies in the 1- to 15- Micron Region to 30.000 Atmospheres. *J. Res. Natl Bur. Stand. Technol.* **1959**, *63A*, 55-62.

Zieliński, W.; Katrusiak, A. Hydrogen Bonds $\text{NH}\cdots\text{N}$ In Compressed Benzimidazole Polymorphs. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 696-700.

Zundel, G. *Proton Polarizability of Hydrogen Bonds and Proton Transfer Processes, Their Role in Electrochemistry and Biology*. Universität München, München **1997**.

6. Załącznik A: Artykuły naukowe

Artykuł A1.

Magdalena Sikora, Andrzej Katrusiak

Pressure-Controlled Neutral-Ionic Transition and Disordering of NH $\cdots$ N Hydrogen Bonds in Pyrazole.

J. Phys. Chem. C **2013**, *117*, 10661–10668

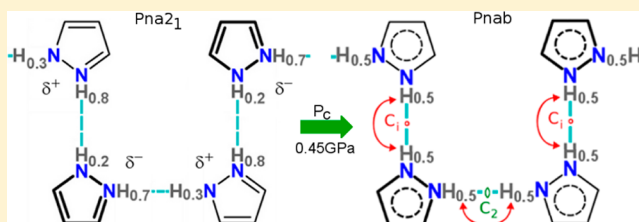
Pressure-Controlled Neutral–Ionic Transition and Disordering of NH⋯N Hydrogen Bonds in Pyrazole

Magdalena Sikora and Andrzej Katrusiak*

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

Supporting Information

ABSTRACT: Pyrazole exhibits exceptional effects of temperature and pressure for H-disorder in hydrogen bonds NH⋯N. Under normal conditions, α -pyrazole is polar (orthorhombic space group $Pna2_1$), but the structure is pseudo-centrosymmetric. Two symmetry-independent molecules differently favor the H-sites at their amine nitrogen atoms. The asymmetric disorder of protons in hydrogen bonds NH⋯N leads to the disproportionation favoring the cations at one site and anions at the other. High temperature increases distortions of the structure from the centrosymmetric symmetry, activates the disproportionation defects, and stabilizes the averaged ionic disparity of symmetry-independent molecules at the $\pm 0.1 \bar{e}$ level. Critical pressure $P_c = 0.45$ GPa induces a transition to centrosymmetric phase β , space group $Pnab$. This transition involves the 50:50 H-disordering in NH⋯N hydrogen bonds and eliminates molecular displacements as well as the favored H-sites. The NH⋯N bonds are hardly compressed at P_c in pyrazole, and they are by over 0.4 Å longer than the OH⋯O[−] bond in KH₂PO₄ (KDP). The main structural transformations are reorientations of pyrazole molecules, which suggests the primarily displacive character of this pressure-induced phase transition.



INTRODUCTION

The search for new ferroelectric materials is fueled by the demand for new more efficient, cheaper, and greener technologies. In particular, organic substitutes of ferroelectric ceramics are sought for modern electronic devices. The organic substances could be easier, at lower energy and lower cost produced, processed, deposited, and disposed of. One of the directions of this search is focused on hydrogen bonded materials, either OH⋯O or NH⋯N bonded.¹ In the ferroelectric phase, the proton is ordered in the hydrogen bond, and above a critical temperature (T_c) it becomes disordered. The best known material of this kind is ionic KH₂PO₄ (KDP), where protons in OH⋯O[−] bonds become disordered above $T_c = 122$ K.² More recently, we considered NH⋯N and NH⋯N⁺ bonded crystals,³ and hydrogen bonded ferroelectrics were found: NH⁺⋯N bonded complexes of 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-octane (dabco) with mineral acids HClO₄, HBF₄, and HReO₄.^{4,5} The NH⁺⋯N bonded ionic dabco complexes with acids HBr and HI exhibit an exceptional anisotropic giant dielectric response, unique in stoichiometric materials.^{6–10} Molecular crystals with NH⋯N bonds were intensively studied.^{11–17} Presently, we report the structural properties of pyrazole. According to our results reported here, it is the first NH⋯N bonded molecular system with the proton behavior analogous to that in KDP-type ferroelectrics and in ionic dabco monosalts, and also the first one-component molecular material for which ionic defects due to disproportionation of pyrazole molecules mimic the neutral–ionic transformation.

Pyrazole was reported to crystallize in polar space group $Pna2_1$, with the molecules NH⋯N bonded into double-loop

helices and the H-atoms ordered in the H-bonds.¹⁸ In the crystals of 3,5-dimethylpyrazole, the molecules are NH⋯N bonded into cyclic trimers and the H-atoms are disordered each at two half-occupied sites,¹⁹ even though the N⋯N distance of 2.971 Å is longer than that in pyrazole, of 2.855 Å.¹⁸ That suggested that the NH⋯N bonds in pyrazole can be as highly polarizable as their ionic NH⁺⋯N counterparts, and that this compound can exhibit ferroic properties and a high dielectric constant. We have also found, as is explained below, that the H-atoms are partly disordered in hydrogen bonds of pyrazole crystals under normal conditions, and that the asymmetric H-disorder only slightly changes up to the melting point at 341 K. Although until now the electric permittivity of pyrazole at room temperature has not been measured, due to its swift sublimation, the crystal represents a unique example of temperature-dependent ionic disparity of molecules and of contrary effects of temperature (increasing distortions from this prototypic phase) and pressure (inducing a phase transition to the higher-symmetry prototypic phase) for the H-disordering in hydrogen bonds.

The role of NH⋯N bonds for the polarity of pyrazole structure is quite unique. The helices of hydrogen bonded molecules extend along $[x]$ and involve two symmetry-independent molecules and two bistable NH⋯N bonds (Figures 1 and 2). The helices are antiparallel along $[x]$, but the double-loop turns of the NH⋯N bonded aggregate

Received: February 7, 2013

Revised: April 19, 2013

Published: April 21, 2013



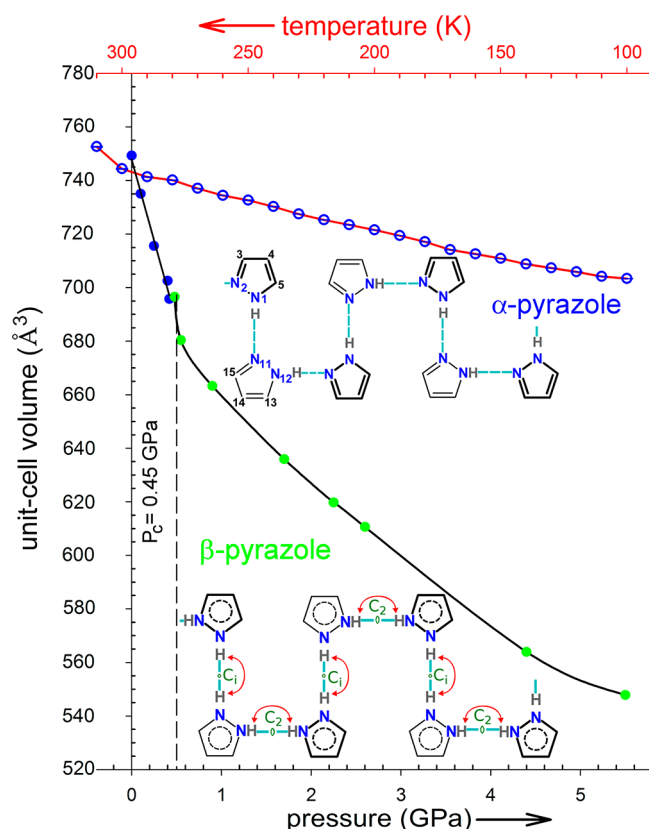


Figure 1. The unit-cell volume of pyrazole plotted as a function of pressure (black lines) and temperature (red line). The insets show the schematic representations of NH...N bonded chains in pyrazole: (top) one of two possible chain polarizations in phase α ; (bottom) disordered H-atoms (their half-occupied sites indicated by red arrows) and symmetry elements (Schoenflies symbols) in phase β .

generate polarity along crystal axis $[z]$. This polarity is reversible and coupled to the H-sites. The symmetry-independent NH...N bonds contribute to the chain polarization differently, as illustrated in Figures 1 and 2. The z -component of the N1H...N11 bond vector, inclined by angle $\alpha_1 = 35.53(1)^\circ$ to axis $[z]$, is longer than the z -component of the N12H...N2 vector inclined to axis $[z]$ by $\alpha_2 = 36.96(1)^\circ$. Thus, each translationally repeated double-loop segment of the chain contributes to the crystal polarization by $p_{\text{seg}} = 2p_{\text{NHN}}(\cos \alpha_2 - \cos \alpha_1)$, where p_{NHN} is the polarization associated with the ordered proton off-center position in the hydrogen bond. The dipole moment of the pyrazole molecule of 2.20 D reported in the literature²⁰ is slightly lower than 2.417 D calculated by us using Gaussian.²¹ The spontaneous polarization, estimated from the arrangement of ordered molecules in the pyrazole crystal at 296 K, is $1.30 \mu\text{C cm}^{-2}$, about 4 times less than that of KDP at 122 K.²²

EXPERIMENTAL SECTION

Pyrazole was purchased from Aldrich (99% purity), and used as delivered.

High Pressure. Pyrazole crystals were in situ grown in a modified Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC), with the diamond anvils mounted directly on steel discs with conical windows.²³ The single crystals of pyrazole were obtained from the methanol:ethanol:water mixture under a pressure of 0.10–5.50 GPa at 296 K, as illustrated in Figures 3 and 4. Pressure in

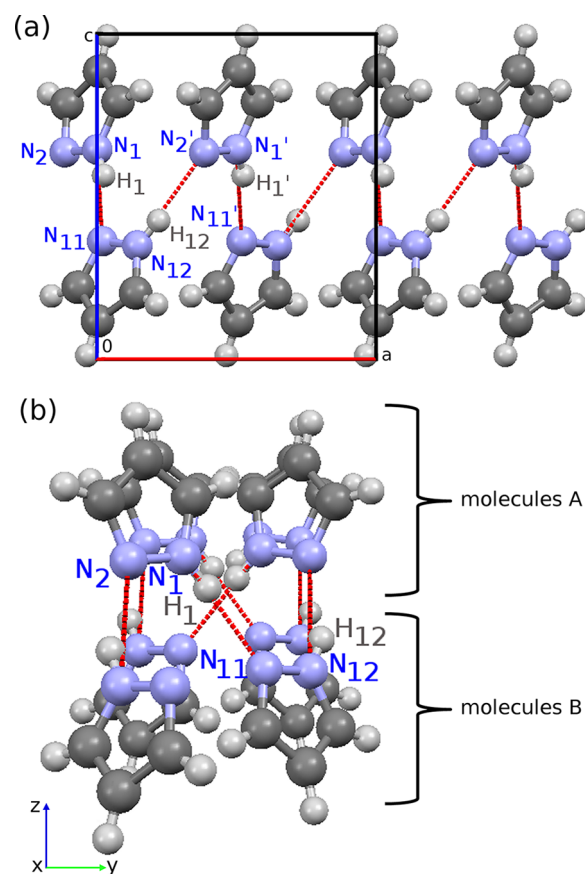


Figure 2. One double-loop helix of NH...N bonded molecules in α -pyrazole projected (a) down crystal axis $[y]$ and (b) down axis $[x]$. The H-bonds are indicated by red dotted lines.

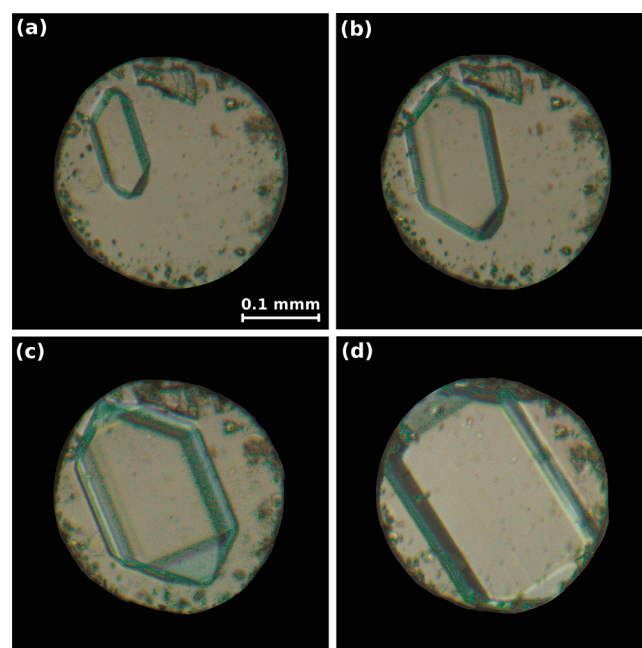


Figure 3. Isochoric growth of a pyrazole single crystal in phase α : (a) at 413 K, (b) at 387 K, (c) at 347 K, and (d) at 296 K/0.10(2) GPa. Several ruby chips for pressure calibration are scattered around the sample.

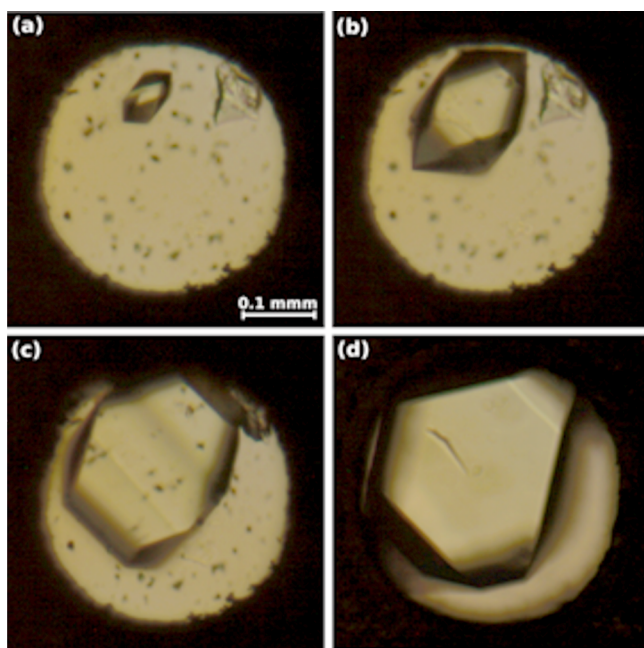


Figure 4. Isochoric growth of a pyrazole single crystal in phase β : (a) at 533 K, (b) at 480 K, (c) at 367 K, and (d) at 296 K/1.70(2) GPa.

the DAC was calibrated by the ruby-fluorescence method, with a Photon Control Inc. spectrometer, with an accuracy of 0.02 GPa.^{24,25} Single-crystal X-ray diffraction measurements were carried out using a KUMA KM4-CCD diffractometer with a sealed Mo tube and a graphite monochromator. The high-pressure measurements were performed according to previously described crystal-sample centering and data-collection procedures, ensuring maximum completeness of data.^{26,27} The preliminary data reduction was performed by CrysAlis software,²⁸ and then intensities were corrected for the effects of gasket shadowing and the DAC and sample-crystal absorption,^{26,27} and the reflections overlapped with diamond reflections were eliminated.

Varied Temperature. A Cryostream Oxford nitrogen gas flow attachment was applied for measurements as a function of temperature between 100 and 310 K in 10 K steps at ambient pressure. For these measurements, the sample crystal was glued to a glass fiber and covered with the glue to slow down its sublimation at high temperature. An Xcalibur diffractometer with EOS-CCD detector was used. All C and N atoms were refined with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were located from molecular geometry, except for the amine H-atom located in the difference Fourier map. The ambient-pressure structure,¹⁸ denoted as phase α , was used as the starting model for the measurements at varied temperature and pressure below 0.45 GPa; program SHELXL²⁹ was used for the refinements. It has been unequivocally determined from systematic absences that above 0.45 GPa pyrazole transforms to a new phase, denoted as phase β , which acquires space-group symmetry $Pnab$. The structure has been solved by direct methods,²⁹ but then the structural model of phase β has been constructed by increasing the symmetry of phase α . The nonconventional space group $Pnab$ has been applied in order to preserve the orientation of crystal axes and unit-cell origin of the isostructural phases. All structures of phases α and β were refined with anisotropic non-H-atoms. H-atoms, including the amine H-atom located from difference-Fourier maps, were

riding on their carriers according to the molecular geometry (C–H, 0.93 Å; N–H, 0.86 Å) with $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}$.

It has been noted that the four strongest peaks in the difference-Fourier map, calculated without amine protons, are located at the possible sites of amine protons of all nitrogen atoms. Therefore, we have checked the H-atom location in the NH...N bonds in this way, that two H-atoms, each have been disordered at two N atoms, and located at the idealized positions (along the bisector of the C–N–N angle) and their U_{iso} equal to $1.2U_{\text{eq}}$ of their carriers, but their site occupation factors (SOFs) constrained according to the following equations:

$$\begin{aligned} \text{SOF}(\text{H1}) + \text{SOF}(\text{H2}) &= 1 \quad \text{and} \\ \text{SOF}(\text{H11}) + \text{SOF}(\text{H12}) &= 1 \end{aligned} \quad (1)$$

The temperature dependence of so-derived SOF values, plotted in Figure 5a, refined to about 0.84 and 0.95 for N1 and N12, which confirms the main assignment of H1 and H12 at these locations.

The low electron-density peaks at N2 and N11 could be associated with the lone-electron pairs of the acceptor atoms. The lone-electron pair scattering can induce a systematic error responsible for the magnitudes of SOF(H1) and SOF(H12) lower than 1.0. On the other hand, systematic changes of the SOF(H1) – SOF(H12) difference with temperature (Figure 5a) prompted us to perform structural refinements of the α -pyrazole structure with different boundary conditions, defined by the following equations:

$$\begin{aligned} \text{SOF}(\text{H1}) + \text{SOF}(\text{H11}) &= 1 \quad \text{and} \\ \text{SOF}(\text{H2}) + \text{SOF}(\text{H12}) &= 1 \end{aligned} \quad (2)$$

Equation 2 constrains the number of amine protons in one hydrogen bond to 1.0, which is physically more realistic than the condition of eq 1 constraining the number of protons to 1.0 at each molecule. In other words, the refinement according to eq 1 corresponds to the isolated neutral molecule of pyrazole, and eq 2 allows the hydrogen bonded molecules to exchange protons in the crystalline state. Indeed, the refinements with the conditions of eq 2 converged to the R factors lower by about 0.005 for all temperature points, compared to the analogical refinements with the boundary conditions in eq 1. Therefore, we have assumed the refined structural models with the boundary conditions in eq 2 as the final ones.

Calorimetry. A differential scanning calorimetry (DSC) study on the pyrazole sample has been performed with a THASS DSC XP-10 apparatus in the N_2 atmosphere. The sample was cooled to 170 K and then heated at a rate of 5 K min^{-1} to its melting point at 350 K (Figure S2, Supporting Information).

DISCUSSION

In the structure refined according to eq 2, the magnitudes of SOF(H1) and SOF(H12) are considerably smaller and the magnitudes of SOF(H2) and SOF(H11) are considerably larger than those refined according to eq 1, but the systematic differences in the occupation of H1/H12 and H2/H11 persist. These differences have been plotted in Figure 6 and can be interpreted as the proton excess at molecule A (atomic labels 1–5) and the proton deficiency at molecule B (labels 11–15).

This striking result shows that in the space- and time-averaged α -pyrazole structure the molecules are discriminated

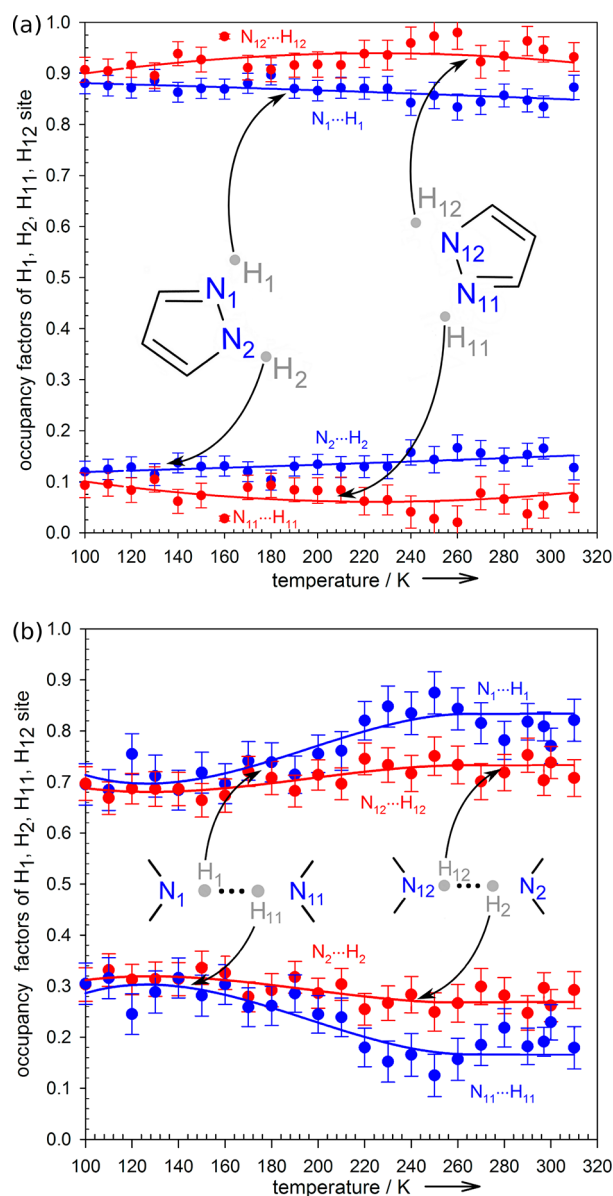


Figure 5. Temperature dependence of the site occupancy factors (SOFs) of H-bonding atoms H1, H2, H11, and H12 in α -pyrazole, for the structural models refined with the boundary conditions: (a) defined by eq 1; (b) allowing charge migration, as defined by eq 2.

into cations and anions with charges Δ averaging to $+0.10(4)$ and $-0.10(4)$ e, respectively, depending on the H-bond environment in the crystal (Figure 6). This result is further corroborated by the temperature dependence of the charge, which increases with temperature. It will be shown below that this discrimination results from ionic defects of disproportionated molecules generated by the proton transfers in hydrogen bonds. The H-transfer requires a thermal excitation, which in our results obtained for α -pyrazole can be associated with the average-charge Δ decrease on cooling the crystal (Figure 6). Notably, neutral–ionic transformations are well-known in charge transfer complexes,^{30–35} however, the ionic discrimination of identical molecules is quite unusual. We are only aware of its observation in polymorph β of 4,6-dihydroxypyrimidine.³⁶

It is evident from the unit-cell compression (Figure S1, Supporting Information) and from the ring-inclination angle

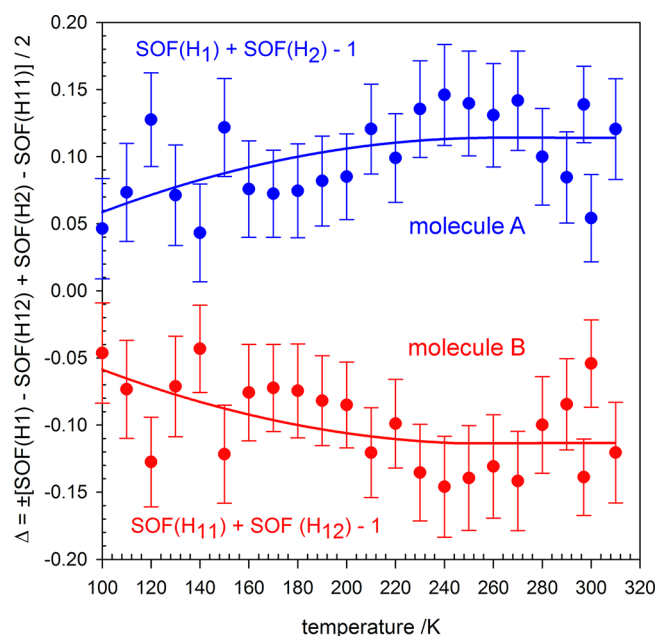


Figure 6. Differences of SOFs obtained for the α -pyrazole model with protons disordered and refined with boundary conditions defined by eq 2.

plotted as a function of pressure in Figure 7 that pyrazole undergoes a transition to a new β phase at 0.45 GPa at 296 K. It is characteristic of ferroic crystals that their orientational states approximate the prototypic phase, and that the phases exhibit a subgroup–group symmetry relation.³⁷ Such a relation exists between phases α and β of pyrazole. Under normal conditions in the averaged structure, all of its chains are polar in one sense along $[z]$ (i.e., perpendicular to the chains running in the opposite directions along $[x]$; Figure 2) and sum up into one orientational state. Two opposite orientational states approximate the symmetry of space group $Pnab$. This higher symmetry requires that hydrogen bond $N1H\cdots N11$ be centrosymmetric and the $N1H\cdots N11$ bonded molecules be

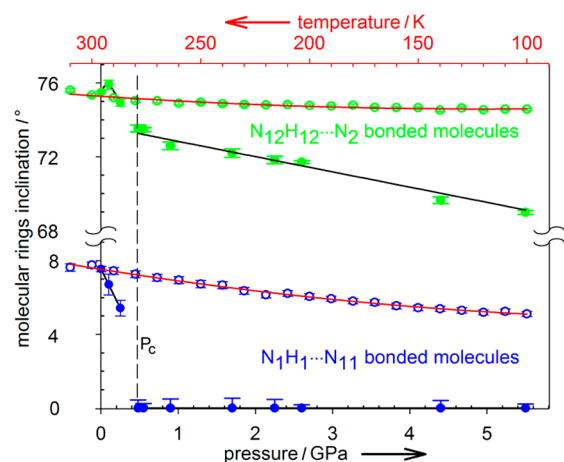


Figure 7. Temperature (red lines) and pressure (black lines) dependence of the inclination angle of the planes fitted to the $NH\cdots N$ bonded molecular rings in pyrazole phase α and β . The standard deviations of the $N1H1\cdots N11$ bonded molecules in phase β illustrate their distortions for the structure refined in the symmetry of phase α lowered to space group $Pna2_1$.

parallel (Figure 7), that hydrogen bond $\text{N12H}\cdots\text{N2}$ be perpendicular to the 2-fold axis lying along $[010]$, that both the amine protons be disordered with half occupancies, and that the conjugated bond systems $\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}$ and $\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{N}$ be averaged. The symmetry of pyrazole phases α and β remains in the typical group-subgroup relation, $mmmFmm2$, according to Aizu's notation.³⁸ In most ferroic compounds, the transition to the high-symmetry prototypic phase can be induced by increasing temperature to T_c . However, our DSC measurements (Figure S2, Supporting Information) detected no phase transition in pyrazole between 100 K and its melting point at 341 K. This result has been corroborated by the monotonic thermal expansion of the crystal (Figure S1, Supporting Information). It is intriguing and different than expected, that the pyrazole structure increases its distortions from the prototypic phase with increasing temperature. For example, the inclination between rings of $\text{N1H1}\cdots\text{N11}$ bonded molecules increases from about 5° at 100 K to nearly 8° at 300 K (Figure 7), while these rings should be parallel in the prototypic phase. To our knowledge, no such reverse T dependence of molecular crystal structure has been reported so far.

Generally, pressure decreases T_c in $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonded ferroics.^{39–42} In KH_2PO_4 , $\partial T_c/\partial p = -52 \text{ K GPa}^{-1}$, and in CsH_2PO_4 , -85 K GPa^{-1} .⁴³ In $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, $\partial T_c/\partial p = -60 \text{ K GPa}^{-1}$, although this compound melts at 138 K below T_c estimated at 420 K at 0.1 MPa.⁴⁴ The $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonds remain ordered until the mp in croconic acid⁴⁵ and 2-phenyl-malondialdehyde,⁴⁶ but the $\partial T_c/\partial p$ dependence has not been measured for these compounds. The negative $\partial T_c/\partial p$ in KDP ferroelectrics was initially explained by the H-tunneling, easier in the compressed $\text{OH}\cdots\text{O}$ bond. Later, the T_c values in KDP-type ferroelectrics were connected to the orientational displacements of the $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonded ions and molecules,^{23,47–49} which account for the isotope effect and for the existence of the tricritical point,⁴⁹ too.

The hydrogen bond dimensions plotted in Figure 8 show that the $\text{NH}\cdots\text{N}$ distances at the lowest pressure of β -pyrazole

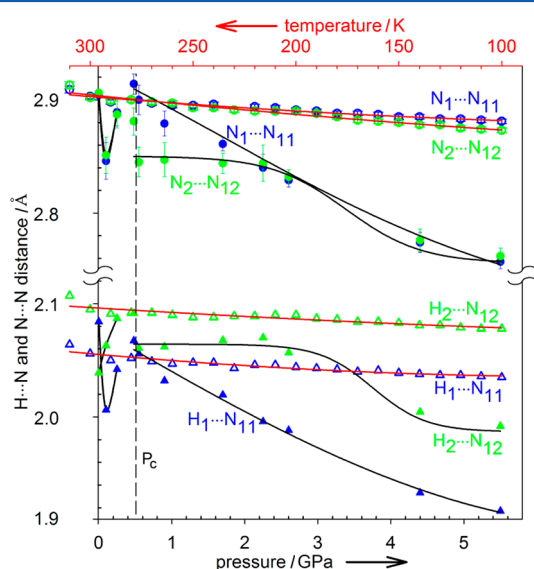


Figure 8. Pressure (black lines) and temperature (red lines) dependence of the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds dimensions in pyrazole phases α and β : distances $\text{H1}\cdots\text{N11}$ (blue triangles), $\text{H2}\cdots\text{N12}$ (green triangles), $\text{N1}\cdots\text{N11}$ (blue circles), and $\text{N2}\cdots\text{N12}$ (green circles).

are comparable to those in phase α ; the $\text{N1}\cdots\text{N11}$ distance becomes even slightly longer by 0.02 Å at $P_c = 0.45 \text{ GPa}$, and the distance $\text{N12}\cdots\text{N2}$ becomes shorter by 0.05 Å shorter. This suggests that the $\text{NH}\cdots\text{N}$ shortening is not the only factor responsible for the H-disordering and for the transition in pyrazole.

Furthermore, the pressure dependence of molecular orientation, measured by the inclination of molecular rings (Figure 7), indicates that the molecules abruptly adjust their orientation at P_c . This strongly supports the important role of the molecular orientation, and shows that the structural transformations at the transition cannot be limited to the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bond dimensions alone. The molecular orientation and H-atom position in the hydrogen bonds are coupled. It was postulated that the H-site, resulting in the shorter $\text{H}\cdots\text{N}$ distance, is favored in bistable $\text{NH}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds.⁶ In α -pyrazole, the two independent H-bonds are correlated in one double-loop helix. This leads to the situation that the condition of shorter $\text{H}\cdots\text{N}$ distance is fulfilled for the $\text{N1H1}\cdots\text{N11}$ bond (positive magnitudes of δ , cf. Figure 9), while, in bond $\text{N12H12}\cdots\text{N2}$, the H-site is weakly unfavored (negative δ , Figure 9) according to the geometrical parameters.

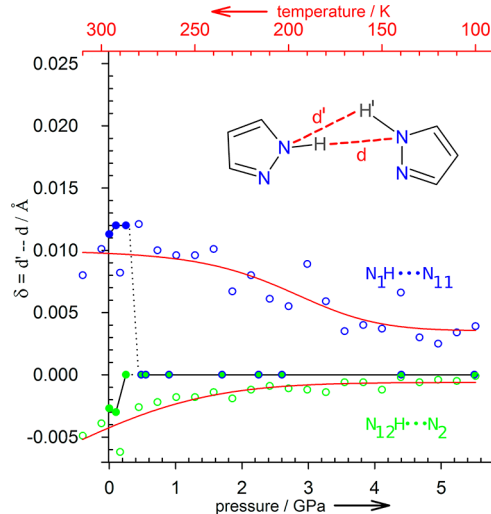


Figure 9. Difference δ between hydrogen-bond distances $\text{N}\cdots\text{H}$, calculated for the H-atom ideally located at both H-bonded nitrogen atoms: along the $\text{N}-\text{N}-\text{C}$ angle bisector and at the $\text{N}-\text{H}$ distance of 0.86 Å . The main occupation sites at N1 and N12 have been denoted H and the $\text{H}\cdots\text{N}'$ distance as d , while the minor occupation sites at N11 and N2 as H' and the distance $\text{N}\cdots\text{H}'$ as d' . Open circles represent varied-temperature/0.1 MPa structure of α -pyrazole: the upper plot describes hydrogen bond $\text{N1H}\cdots\text{N11}$ (blue) and the bottom plot hydrogen bond $\text{N12H}\cdots\text{N2}$ (green). The full circles represent high-pressure results, in phase β restricted to $\delta = 0 \text{ Å}$ due to symmetry-equivalent d and d' . Red lines are polynomial functions fitted to the varied-temperature data, and black lines are fitted to the varied-pressure points.

Due to the correlation of H-sites along the chain, bonds $\text{N12H12}\cdots\text{N2}$ adjust the H-positions to those of bonds $\text{N1H1}\cdots\text{N11}$. However, the unfavorable orientation of the $\text{N12H12}\cdots\text{N2}$ bonded molecules leads to the differentiation in averaged H-occupation at the N12 (geometrically less favored) and N2 (geometrically more favored) sites. Likewise, the geometric effects in bond $\text{N1H1}\cdots\text{N11}$ lead to somewhat increased averaged H-occupation at the N1 site. Owing to these

geometric effects, the average H-occupations at N1 and N2 are increased and the H-occupations at N11 and N12 are decreased. In consequence, average charges of the symmetry-independent molecules are differentiated. According to the criterion of H...N distance (Figure 9), the difference of geometric effects for sites N1/N11 and N2/N12 clearly decreases in lower temperature, mainly in the 220–160 K range for N1/N11 and 250–150 K for sites N2/N12. The temperature dependence of geometric preference for H-occupation (Figure 9) clearly correlates with independently measured ionic disparity (Figure 6). The plot in Figure 9 also shows that the differences δ in H...N distances increase with temperature.

According to these results, the microscopic mechanism of the observed ionic disparity of molecules, based on the ionic disproportionation defects, can be established. The ionic defects separate the NH...N bonded chain intervals of opposite polarity (Figure 10). Ions are distributed preferentially

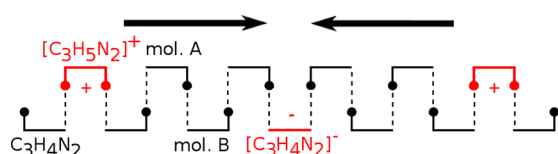


Figure 10. Schematic representation of the NH...N bonded chain, involving pyrazole molecules (black) and cations and anions (red), in the pyrazole α crystal. Each ionic “defect” (marked in red) reverses the chain-interval sense (according to the H-atom positions, as indicated by the arrows above the drawing).

depending on the Donohue angles of symmetry-independent molecules A and B. The H-location at molecule A is favored, and hence, the cations $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2]^+$ are preferentially located at this site; reversely, the anions $[\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^-$ are preferentially located at the site of molecule B, for which the Donohue angles are unfavorable. Therefore, it can be inferred from these results that: (i) cations and anions are located preferentially at sites A and B, respectively; (ii) the polar intervals of the NH...N bonded chains preferentially consist of an even number of molecules (Figure 10); and (iii) at 290 K the average length of the chain polar interval, n , can be estimated as 20 molecules (cf. Figure 10).

The even number of molecules in polar chain intervals (ii) is a consequence of the location of ionic defects, the cations at the site of molecule A, and the anions at the site of molecule B. The average number of molecules, n , in the polar chain interval (iii) is estimated from the averaged charge, Δ , of molecules A and B (Figure 6) according to the following formula:

$$n = 2/\Delta - 2 \quad (3)$$

where the n number excludes two ionic defects at the interval ends. The decreasing magnitude of average charge, Δ , with temperature (Figure 6), to about 0.05 e at 100 K, corresponds to n increased to about 40. The average chain interval length in the crystal, n' , including one end “defect” (or a half of the cation and a half of the anion) is preferentially odd:

$$n' = n + 1 \quad (4)$$

The preferential disproportionation of molecules at sites A and B adds a new component to the crystal polarization along $[z]$ derived from the ionic defects (the vertical direction in Figures 10 and 2). In other words, the molecular environment, different for molecules A and B, preferentially affects the

distributions of ions, which can significantly contribute to the polarization of the crystal. The contributions of the ionic defects along the chains (in direction $[x]$) are compensated.

CONCLUSION

The phase transition in pyrazole illustrates the role of hydrogen bonds and van der Waals interactions of molecules in their crystal environment. The environment of the independent molecules in α -pyrazole is pseudosymmetric. Therefore, pressure reduces the structural differences between the H-donor and acceptor sites and facilitates the disorder of the H-atoms. The phase transition is induced by a pressure of 0.45 GPa at 296 K.

This interpretation of the transition mechanism is strongly corroborated by the reverse effect of temperature, increasing the structural distortions in α -pyrazole from the β -phase symmetry (Figure 7). It is remarkable that the 50:50 H-disordering in pyrazole β is triggered despite the N...N distance exceeding 2.9 Å. The phase transition in pyrazole signals that the search for new H-bonded ferroic materials, so far associated only with much shorter hydrogen bonds OH...O[−] (2.48 Å in KDP), OH...O of 2.62 Å in molecular croconic acid, NH⁺...N of 2.79 Å in dabcoHBr and 2.84 Å in dabcoHBF₄ ionic compounds, can be extended to molecular crystals with NH...N bonds still longer (2.90 Å in pyrazole at 296 K/0.1 MPa). The application of NH...N bonded molecular compounds can be more advantageous than the NH⁺...N, OH...O[−], and OH...O bonded salts and acids, particularly as substituents in larger molecules and polymers suitable for preparing layer deposits on substrates and durable contacts with metallic electrodes. Additionally, the molecular systems can have better hydrophobic properties. Therefore the NH...N bonded molecular crystals exhibiting high dielectric polarizability and ferroic properties can be ideal for electronic applications.

The transition in pyrazole provides new information indispensable for understanding the mechanism of H-disordering in hydrogen bonds in their crystallographic environment. The reorientations of pyrazole molecules at 0.45 GPa are driven by close packing interactions, enhanced by high pressure. The correlation of the H-site with the favored H-bond directions on the H-donor and acceptor sites leads to the disproportionation effect and ionic disparity of symmetry-independent molecules which generates ionic defects in α -pyrazole. These defects are thermally activated and can considerably contribute to the dielectric properties of the crystal. This ionic disparity in several respects resembles the ionic–neutral transitions in e-transfer complexes, and complements this phenomenon to one-component molecular crystals. Pressure effects in molecular crystals can have very different forms, as exemplified by other studies on polymorphs of salicylamide,⁵⁰ glycine,⁵¹ and paracetamol,⁵² and further high-pressure studies on molecular systems are clearly needed.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

CCDC 878191–878203 contains the supplementary crystallographic data for pressure measurements (respectively from 0.0001 to 5.50 GPa) and CCDC 878204–878225 for temperature measurements (respectively from 100 to 310 K). These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. PDF file showing the unit-cell dimensions of pyrazole plotted as a function of pressure and temperature

(Figure S1); differential thermal analysis of pyrazole (Figure S2); detailed crystallographic information for high-pressure phase α (Table S1), phase β (Table S2), and low-temperature phase α (Tables S3 and S4); the dimensions of NH $\cdots$ N hydrogen bonds for high-pressure measurements (Table S5) and for low-temperature measurements (Table S6); and the inclination angle of the planes fitted to the rings of NH $\cdots$ N bonded molecules for high-pressure measurements (Table S7) and for low-temperature structures (Table S8). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: katran@amu.edu.pl.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the TEAM 2009-4/6 grant of the Foundation for Polish Science.

REFERENCES

- (1) Horiuchi, S.; Tokura, Y. Organic Ferroelectrics. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 357–366.
- (2) Slater, J. S. Theory of the Transition in KH₂PO₄. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 16–33.
- (3) Katrusiak, A. Stereochemistry and Transformations of NH $\cdots$ N Hydrogen Bonds Part I. Structural Preferences for the Hydrogen Site. *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 125–133.
- (4) Katrusiak, A.; Szafranski, M. Ferroelectricity in NH $\cdots$ N Hydrogen Bonded Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 576–579.
- (5) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Ferroelectric Order of Parallel Bistable Hydrogen Bonds. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 1–4.
- (6) Katrusiak, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Grech, E. Stereochemistry and Transformations of NH $\cdots$ N Hydrogen Bonds. *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 135–141.
- (7) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. Pressure Tuning between NH $\cdots$ N Hydrogen-Bonded Ice Analogue and NH $\cdots$ Br Polar dabcoHBr Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9755–9758.
- (8) Szafranski, M. Bias-Field and Pressure Effects on the One-Dimensional Dielectric Response in NH $\cdots$ N Hydrogen-Bonded 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Hydrobromide Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9479–9488.
- (9) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Proton Disorder in NH $\cdots$ N Bonded [dabcoH]⁺I[−] Relaxor: New Insights into H-Disordering in a One-Dimensional H₂O Ice Analogue. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4334–4338.
- (10) Olejniczak, A.; Katrusiak, A. Pressure Induced Transformations of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane(dabco) Hydroiodide: Diprotonation of dabco, Its N-Methylation and Co-Crystallization with Methanol. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2528–2532.
- (11) Monge, M. A.; Puebla, E. G.; Elguero, J.; Toiron, C.; Meutermaans, W.; Sobrados, I. An X-ray and ¹³C CP/MAS NMR Study of C,C-Linked Bipyrazoles and Bispyrazolylmethanes. *Spectrochim. Acta, Part A* **1994**, *50*, 727–734.
- (12) Infantes, L.; Foces-Foces, C.; Elguero, J. 3(5),4-Dimethyl- and 3,4,5-trimethylpyrazole at 200 K. X-ray Crystallography and Quantum-Chemical Analysis. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1999**, *55*, 441–447.
- (13) Foces-Foces, C.; Llanes-Saiz, A. L.; Elguero, J. Crystal Structures of Two 4-Bromopyrazole Derivatives. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 237–241.
- (14) Goddard, R.; Claramunt, R. M.; Escolastico, E.; Elguero, J. Structures of NH-Pyrazoles Bearing Only C-Methyl Substituents: 4-Methylpyrazole Is a Hydrogen-Bonded Trimer in the Solid (100 K). *New J. Chem.* **1999**, *23*, 237–240.
- (15) Rabold, A.; Bauer, R.; Zundel, G. Structurally Symmetrical N⁺H $\cdots$ N $\leftrightarrow$ N $\cdots$ H⁺N Bonds. The Proton Potential as a Function of the pK_a of the N-Base. FTIR Results and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1889–1895.
- (16) Zundel, G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Proton Transfer Processes in Electrochemistry and Biology. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *111*, 1–217.
- (17) Horiuchi, S.; Kagawa, F.; Hatahara, K.; Kobayashi, K.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Tokura, Y. Above-Room-Temperature Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Benzimidazoles. *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1308), 1–6.
- (18) Ehrlich, H. W. The Crystal and Molecular Structure of Pyrazole. *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 946–952.
- (19) Baldy, A.; Elguero, J.; Faure, R.; Pierrot, M.; Vincent, E.-J. Dynamic Intermolecular Tautomerism of 3,5-Dimethylpyrazole in the Solid State by Carbon-13 CP/MAS NMR Spectroscopy and X-ray Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5290–5291.
- (20) Nesibullin, R. S.; Latypova, R. G.; Troiskaya, V. S.; Vinokurov, V. G.; Pozdeer, N. M. Structure, Dipole Moment, and Quadrupole Bonding Constants of Pyrazole. *J. Struct. Chem.* **1974**, *15*, 41–44.
- (21) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; et al.; Gaussian, Version 3, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (22) Azoulay, J.; Grinberg, Y.; Pelah, I.; Wiener, E. Effect of Deuteration on the Spontaneous Polarization of KH₂PO₄ Crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, *29*, 843–849.
- (23) Merrill, L.; Bassett, W. A. Miniature Diamond Anvil Pressure Cell for Single Crystal X-ray Diffraction Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290–294.
- (24) Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A. Calibration of the Pressure Dependence of the R₁ Ruby Fluorescence Line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- (25) Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions. *J. Geophys. Res.* **1985**, *91*, 4673–4676.
- (26) Katrusiak, A. Shadowing and Absorption Corrections of Single-Crystal High-Pressure Data. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 461–467.
- (27) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. In *High-Pressure Crystallography*; Katrusiak, A., McMillan, P. F., Eds.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, The Netherlands, 2004; Vol. 140, Chapter 1.
- (28) Oxford Diffraction CrysAlisPro, Data collection and Processing Software for X-ray Diffractometers GUI, Version 4, September 2010.
- (29) Sheldrick, G. M. J. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (30) Le Cointe, M.; Lemee-Cailleau, M. H.; Cailleau, H.; Toudic, B. Structural Aspects of the Neutral-to-Ionic Transition in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes. *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 147–153.
- (31) Luty, T. Dimerization in Mixed-Stack Organic Charge-Transfer Crystals. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3137–3142.
- (32) Luty, T.; Kuchta, B. Ground-State Properties and Neutral-to-Ionic Transformation of Organic Mixed-Stack Compounds: Mean-Field Approximation. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 8542–8550.
- (33) Luty, T. A Role of Molecular Compressibility in Transformation Mechanism of Mixed-Stack Organic Charge-Transfer Crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1992**, *61*, 3636–3642.
- (34) Casati, N.; Macchi, P.; Sironi, A. Hydrogen Migration in Oxalic Acid di-Hydrate at High Pressure? *Chem. Commun.* **2009**, 2679–2681.
- (35) Katrusiak, A. High-Pressure X-ray Diffraction Study on the Structure and Phase Transition of 1,3-Cyclohexanedione Crystals. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1990**, *46*, 246–256.
- (36) Katrusiak, A.; Katrusiak, A. Ionic Disparity of Identical Molecules in Polymorphs. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1903–1905.
- (37) Janovec, V.; Dvořák, V.; Petzelt, J. Symmetry Classification and Properties of Equi-Translation Structural Phase Transitions. *Czech. J. Phys. B* **1975**, *25*, 1362–1396.
- (38) Aizu, K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. *Phys. Rev. B* **1970**, *2*, 754–772.

- (39) Samara, G. A. Vanishing of the Ferroelectric and Antiferroelectric States in KH_2PO_4 -Type Crystals at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 103–106.
- (40) Yasuda, N.; Fujimoto, S.; Okamoto, M.; Shimizu, H.; Yoshino, K.; Inushi, Y. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of CsH_2PO_4 and CsD_2PO_4 . *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 2755–2764.
- (41) Samara, G. A. Pressure Dependence of the Static and Dynamic Properties of KH_2PO_4 and Related Ferroelectric and Antiferroelectric Crystals. *Ferroelectrics* **1987**, *71*, 161–182.
- (42) Poprawski, R.; Dziedzic, J. Hydrostatic Pressure Influence on Phase Transitions in Rubidium Hydrogen Selenate Crystals. *Solid State Commun.* **1988**, *66*, 1257–1260.
- (43) Yasuda, N.; Okamoto, M.; Shimizu, H.; Fujimoto, S.; Yoshino, K.; Inushi, Y. Pressure-Induced Antiferroelectricity in Ferroelectric CsH_2PO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1311–1314.
- (44) Pepinsky, R.; Vedam, K. $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$: New Room-Temperature Ferroelectric. *Phys. Rev.* **1959**, *114*, 1217–1218.
- (45) Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Picozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y. Above-Room-Temperature Ferroelectricity in a Single-Component Molecular Crystal. *Nature* **2010**, *463*, 789–792.
- (46) Semmingsen, D. The Crystal Structure of Phenylmalondialdehyde at -162 degrees C. *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, *31*, 114–118.
- (47) Katrusiak, A. Geometric Effects of H-Atom Disorder in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 2992–3002.
- (48) Katrusiak, A. Coupling of Displacive and Order-Disorder Transformations in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 589–592.
- (49) Katrusiak, A. Structural Origin of Tricritical Point in KDP-Type Ferroelectrics. *Ferroelectrics* **1996**, *188*, 5–10.
- (50) Johnstode, R. D. L.; Lennie, A. R.; Parker, S. F.; Parsons, S.; Pidcock, E.; Richardson, P. R.; Warren, J. E.; Wood, A. High-Pressure Polymorphism in Salicylamide. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1065–1078.
- (51) Boldyreva, E. V.; Ahsbahns, H.; Weber, H.-P. A Comparative Study of Pressure-Induced Lattice Strain of α - and γ -Polymorphs of Glycine. *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 231–236.
- (52) Boldyreva, E. V.; Shakhshneider, T. P.; Ahsbahns, H.; Sowa, H.; Uchtmann, H. Effect of High Pressure on the Polymorphs of Paracetamol. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *68*, 437–452.

Artykuł A2.

Magdalena Sikora, Piotr Bernatowicz, Marek Szafrąński, Andrzej Katrusiak

Quasistatic Disorder of NH...N Bonds and Elastic-Properties Relationship in 2-phenylimidazole crystals.

J. Phys. Chem. C. **2014**, DOI: 10.1021/jp501187v

Quasistatic Disorder of NH...N Bonds and Elastic-Properties Relationship in 2-Phenylimidazole Crystals

Magdalena Sikora,[†] Piotr Bernatowicz,[‡] Marek Szafrński,[§] and Andrzej Katrusiak^{*,†}

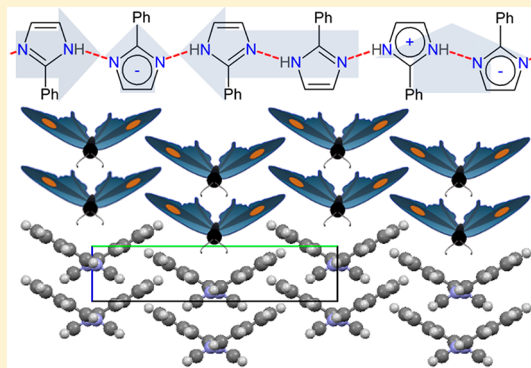
[†]Department of Materials Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

[‡]Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland

[§]Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

S Supporting Information

ABSTRACT: The molecular aggregation in 2-phenylimidazole is analogous to that observed in the new class of NH...N bonded ferroelectrics and relaxors. Disordered H-atoms in NH...N hydrogen-bonded chains in the average crystal structure of 2-phenylimidazole persist to 100 K, but the relaxation time of this process is very long even above 340 K. Above 200 K, a gradual increase of the electric permittivity along chains testifies to the activation of dipolar fluctuations, associated with proton transfers in the quasistatic disordered chains. However, the chemical shifts of nitrogen atoms (equivalent according to the average crystal symmetry) remain clearly distinguished as protonated and unprotonated in ¹⁵N NMR spectra up to 340 K at least. The 2-phenylimidazole crystal exhibits an unusual negative-linear thermal expansion (NTE) in the entire 140–340 K range, induced by subtle rotations of the NH...N bonded molecules. The NTE direction is the softest direction of the hydrostatically compressed crystal, which violates the inverse relationship rule of compression and thermal expansion. The crystal compression is monotonic, but clearly nonlinear, which is connected with the pressure enforced adjustments in the molecular packing between 0.1 MPa and 0.4 GPa, when small voids between molecules are eliminated.



INTRODUCTION

All technological fields significantly depend on new increasingly efficient materials. This particularly concerns ferroelectrics and dielectric materials. Recently, ferroelectric relaxors, i.e., materials with giant dielectric response exceeding 1000, have been intensely studied because of their possible practical applications in electronic devices. Presently, mainly Pb-doped perovskite-type ceramic relaxors^{1,2} are used in electronic devices,^{3,4} however, organic compounds could be their ideal substitutes.⁵ Organic materials are light, cheap, easily processed, and environmentally friendly.⁶ Dielectric properties of NH...N bonded compounds often originate from the behavior of protons, their site and dynamics. Depending on the crystal symmetry and structure, the protons can reverse the polarization of H-bonded aggregates. Therefore, NH...N bonded materials are investigated in connection to their possible desired properties of ferroelectricity, relaxor ferroelectricity, and proton conductivity.⁷

In molecular crystals, the H-site in bistable NH...N hydrogen bonds is coupled to the orientation of H-bonded molecules. In ionic NH⁺...N bonded crystals, the proton sites are coupled to the positions and orientations of neighboring anions.^{8,9} The coupling between the proton site and orientation of cations in NH⁺...N bonded complexes of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) with mineral acids (HA = HBr, HI, HCl, HClO₄, HBF₄, HReO₄) is highly reduced, which results in the

ferroelectric and relaxor properties of these salts.^{10–16} The transformations and properties of NH...N bonds were intensely studied.^{17–25} We investigated the properties of NH...N bonded basic molecular systems of pyrazole,²³ imidazole,²⁴ and benzimidazole.²⁵ These materials are hardly affected by temperature, but pressure efficiently modifies their structure and properties. Most intriguingly, each of these crystals differently responds to pressure. Presently, we have investigated 2-phenylimidazole (2phIm), crystallizing at ambient conditions in a polar orthorhombic space group *Ama*2. In its crystal structure, the molecules are NH...N bonded into chains along the [*x*] axis (Figure 1), but the H-atoms are disordered in the hydrogen bonds at 300 K. In this respect, the NH...N bonds in 2phIm are different than those in previously investigated crystals of pyrazole, imidazole, and benzimidazole. Dynamic disorder of the H-atoms is difficult to reconcile with the long N...N distance of 2.90 Å. Most recently, Horiouchi et al. discovered ferroelectric properties in analogous 2-methylbenzimidazole (2meBzIm).²⁶ In its average structure, protons are disordered in NH...N bonds at normal conditions; however, it was shown that the crystal is built of small polar domains of several micrometers across.

Received: February 3, 2014

Revised: March 13, 2014

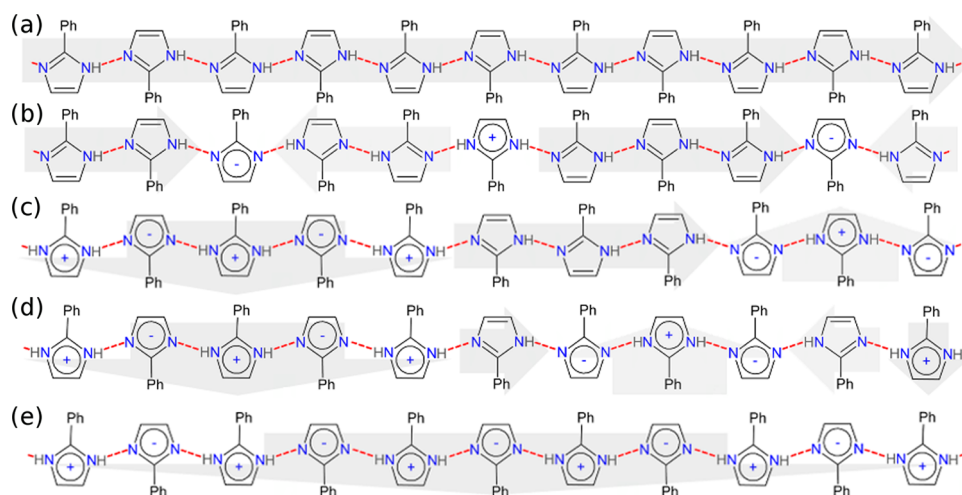


Figure 1. Possible arrangements of NH...N bonded and disproportionated 2-phenylimidazole molecules. Schemes (a) and (e) represent all-molecular and all-ionic chains, respectively, and (b–d) show molecular and ionic domains separated by disproportionated ions and molecules. The shaded arrows indicate the polarization of the chain domains of molecules and ions.

It was postulated that the NH...N bonds in 2meBzIm are ordered within the domains.²⁶ In 2phIm, the disorder of NH...N bonds is analogous to that in 2meBzIm; however, our studies revealed no ferroelectric polarization of the 2phIm crystals. Several structural models of the structural disorder in 2phIm, involving neutral molecules, cations, and anions connected by the NH...N bonds, are possible (Figure 1). We have investigated these options by solid-state NMR spectroscopy, theoretical computations, and dielectric spectroscopy. The elastic and thermal properties of envisaged NH...N bonded functional materials are most relevant for their possible applications. Therefore, we have also investigated the effects of pressure and temperature on the 2phIm crystals.

EXPERIMENTAL SECTION

2-Phenylimidazole was purchased from Acros Organics (98% purity) and used as delivered. The best quality crystals were obtained from the saturated methanol solution. This solution was used for growing large single crystals, of several millimeters in size, for dielectric studies. They were usually plates elongated along the NH...N bonded chains and thinnest along the $[y]$ axis (cf. Figures 2 and S2, Supporting Information). A modified Merrill–Bassett diamond-anvil cell (DAC) with the diamond anvils mounted directly on steel discs with conical windows was used for high-pressure crystallizations and X-ray diffraction studies.²⁷ A hot-air gun with a digital control of temperature and an independent temperature measurement by a thermocouple attached to one of the anvils inside the DAC were applied. The sample grains were dissolved by increasing the temperature till a single grain was left, and then the DAC was slowly cooled to 296 K (Figure 3). Pressure in the DAC was calibrated by the ruby-fluorescence method and a Photon Control Inc. spectrometer of enhanced resolution, affording the accuracy of 0.02 GPa.^{28,29} A single-crystal KUMA KM4-CCD diffractometer, with a sealed Mo tube and a graphite monochromator, was used. The CrysAlis software was applied for X-ray diffraction data collections and preliminary data reduction.³⁰ The diamond reflections were eliminated and intensities of the sample reflections were corrected for the effects of DAC absorption, sample shadowing by the gasket, and for the sample absorption.^{31,32} All carbon and nitrogen

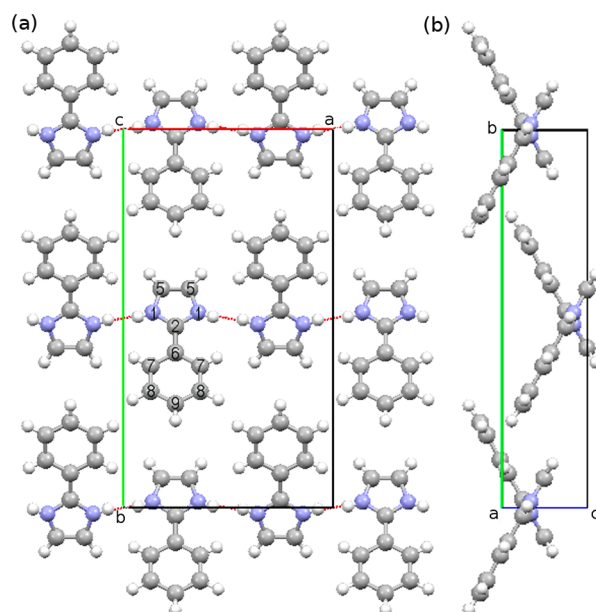


Figure 2. NH...N bonded chains in the average structure of 2-phenylimidazole crystal projected (a) down crystal axis $[z]$, and (b) along $[x]$. In these drawings, the disordered proton at N1 has been shown in its two half-occupied sites in the NH...N bonds. The proton disorder is required by the crystal symmetry: the mirror plane perpendicular to the rings (perpendicular to $[x]$ at $x = 0.25$ and 0.75) and the 2-fold axis perpendicular to the NH...N bond at its midpoint (the 2-fold axis parallel to $[z]$ at $x = 0$ and $y = 0$).

atoms were refined with isotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were located from the molecular geometry.

X-ray diffraction data have also been measured at ambient pressure as a function of temperature in the 150–340 K range for a bare single crystal. An Xcalibur diffractometer with an EOS-CCD detector was equipped with a Cryostream Oxford nitrogen gas-flow attachment controlling temperature changes within 0.1 K. The previously determined ambient-pressure structure³³ was the starting model for the first low-temperature and high-pressure refinements; the SHELXL³⁴ program was used. All structures were refined with anisotropic C and N

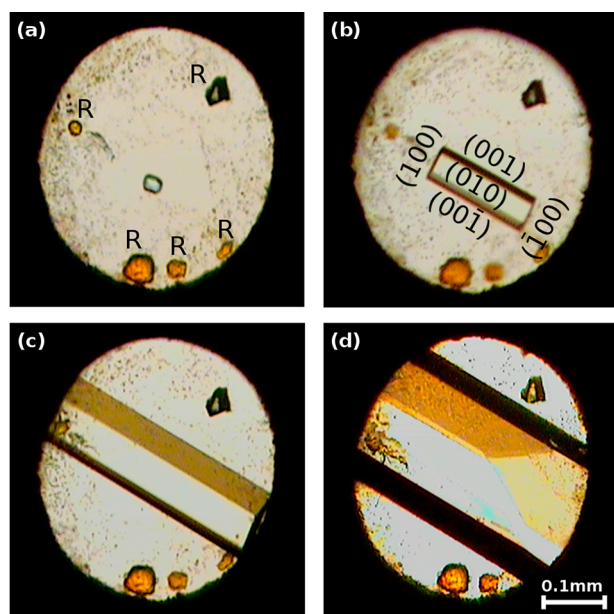


Figure 3. Isochoric growth of a 2phIm single crystal: (a) one seed at 453 K, (b) the crystal at 433 K, (c) at 403 K, and (d) 296 K/0.70 GPa. Five ruby chips for pressure calibration lying around the DAC chamber edges are indicated by the letter “R” in photograph (a). Selected faces of the crystal are indexed in photograph (b).

acquired at 298 K in order to determine the chemical shift tensor of nitrogens. The latter was performed by a combined numerical analysis of ^{15}N spectra acquired under spinning rates of 2.5 and 6 kHz.³⁵

The molecular geometry optimization and chemical shielding at the DFT level were computed by using the Gaussian 09 package³⁶ with its built-in 6-311G(2d,p) basis set and B3LYP^{37,38} exchange-correlation potential.

RESULT AND DISCUSSION

NH $\cdots$ N Bonds Disorder. The disorder of NH $\cdots$ N bonds and of conjugated-bonds systems HN=C=N in 2phIm can be modeled in several ways. The concerted H-hopping between the donor and acceptor sites have been excluded by dielectric and ^{15}N NMR spectroscopies, and the quasistatic disorder with solitonic movements of domains walls and stochastic creation and annihilation of defects will be considered below. In principle, it is possible that ideally ordered NH $\cdots$ N bonded molecular chains, all polarized in one direction along their length (Figure 1a), are weakly correlated and hence randomly arranged along $[y]$ and $[z]$ (cf. Figure 2). However, such a disorder would produce diffuse scattering in diffraction patterns along $[y^*]$ and $[z^*]$, which has not been detected in any of our diffraction data. Moreover, the molecular dynamics detected by our dielectric and NMR study strongly supports the quasistatic disorder in the chains, which implies the disorder perpendicular to the chains, too. The disorder of protons in many NH $\cdots$ N bonded molecular crystals is puzzling in this respect that these bonds are relatively long, for example, in 2phIm of about 2.893(4) Å at 0.1 MPa/300 K. The H-disorder within the NH $\cdots$ N bonded chains implies the charge disproportionation, as illustrated in Figure 1b–d. It was shown recently that an analogous crystal of 2-methylbenzimidazole (2meBzIm), which crystallizes in space group $P4_2/n$ with the protons disordered similarly as in 2phIm (i.e., the crystal symmetry requires that both amine groups are identical with half-occupied H-sites) is ferroelectric. This seemingly irrational observation of a ferroelectric loop in 2meBzIm has been explained by showing that the centrosymmetric space group $P4_2/n$ describes the average positions of atoms in this structure, which, in fact, is built of noncentrosymmetric polar domains, of space group Pn . The polarization of these domains in 2meBzIm was associated with the H-sites in NH $\cdots$ N bonds. Hence, our study was focused on the dielectric properties of 2phIm and on the H-behavior in NH $\cdots$ N bonds. In 2phIm, the stable positions of H-atoms would generate small regions polarized along $[x]$ (apart from the crystal polarization along $[z]$). Such polar regions would have the symmetry lowered to the monoclinic space group $A1a1$ (equivalent to space group Cc , according to the convention of the International Union of Crystallography).³⁹ Our high-pressure and low-temperature X-ray diffraction study on 2-phIm has shown that the disorder of protons persists in the averaged structure on increasing pressure and decreasing temperature. The structural disorder generally generates diffused scattering in diffraction data, and its analysis can be helpful in recognizing different types of disorder by determining its correlation length at different directions. However, the inspection of diffraction layers constructed of the diffraction images collected for 2phIm at various temperatures showed no significant diffused scattering (see Tables S1–S3 in the Supporting Information). This testifies that the proton disorder does not involve significant displacements of heavier atoms.

atoms; H-atoms were riding on their carriers at ideal positions (C–H 0.93 Å, N–H 0.86 Å) with $U_{\text{iso}} = 1.2U_{\text{eq}}$.

For dielectric studies, the samples were prepared from single crystals in the form of capacitors, with silver electrodes deposited on the surfaces parallel or perpendicular to the NH $\cdots$ N hydrogen bonds. The complex electric permittivity, $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, was measured with a Hewlett-Packard 4192A impedance analyzer at selected frequencies between 10^4 and 10^7 Hz. The amplitude of the ac measuring electric field was of $3\text{--}4\text{ V cm}^{-1}$, and temperature was continuously changed at the rate of 0.5 K min^{-1} . The measurements were hampered by cracking of the sample crystals, perpendicular to the chain direction in the structure, on changing temperature. This produced artifacts in the recorded data, and the measurements had to be repeated for six new samples before these effects could be eliminated and reliable electric permittivity obtained. The compilation of these results led us to the conclusion that the crystal transformations between 80 and 360 K are monotonic, with no signs of structural phase transitions.

The ^1H NMR longitudinal relaxation time, T_1 , was measured between 94 and 373 K by using a Bruker AVANCE II 500 MHz spectrometer. The sample of 2phIm powder was packed into a 4 mm rotor. For measurements between 94 and 295 K, a single-channel wide-line probehead was inserted into a cryostat cooled with liquid nitrogen, whereas, for higher temperatures, the 4 mm DVT CP/MAS probehead was used without spinning the sample. The inversion–recovery method with 8–30 variable relaxation delays was typically performed with a single scan per each delay. The measurements were repeated at least twice at each temperature, and the results were averaged. The ^{15}N CP/MAS spectra were acquired with the 4 mm DVT probehead at the spinning rate of 6.0 kHz at 298 and 328 K. Contact time for cross-polarization was 4 ms. An additional spectrum with a short contact time of $100\text{ }\mu\text{s}$ was recorded at 298 K to recognize ^{15}N signals of nitrogen atoms bonded to protons. A ^{15}N CP/MAS spectrum with a spinning rate of 2.5 kHz was also

222 The H-disorder in the average $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded 2phIm
 223 structure prompted us to investigate its dielectric properties.
 224 The temperature dependence of the real part of the complex
 225 electric permittivity, $\epsilon'(T)$, plotted in Figure 4, reveals its

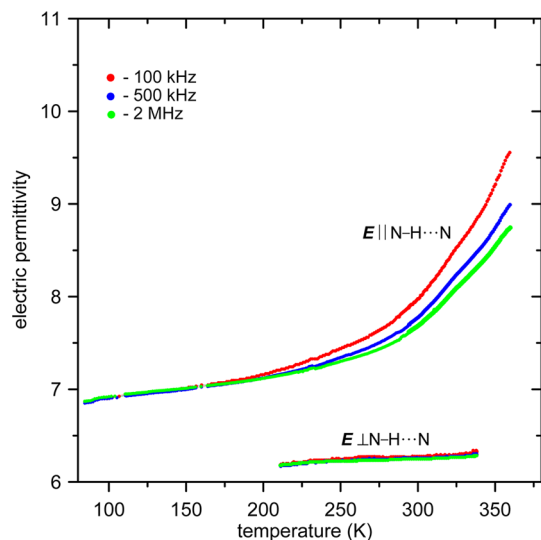


Figure 4. Real part of the complex electric permittivity measured along the hydrogen bonds and perpendicular to the bonds, for selected frequencies.

226 apparent anisotropy in the directions along and perpendicular
 227 to the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds. Perpendicular to the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds, the
 228 electric permittivity ϵ' is lower and almost temperature- and
 229 frequency-independent, whereas, along the bonds, ϵ' is higher,
 230 rises nonlinearly with increasing temperature, and shows a
 231 frequency dispersion. The larger dielectric response of the
 232 crystal along the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds originates, most likely, from
 233 dipolar fluctuations induced by proton transfers in hydrogen
 234 bonds. The dielectric losses, ϵ'' , are small in the entire
 235 temperature range (the tangent of dielectric loss is smaller than
 236 0.05), and its slightly higher magnitude along hydrogen bonds
 237 compared to the perpendicular directions can be attributed to
 238 the H-dynamics, too.

239 The ^1H NMR spectrum of the 2phIm powder consists of a
 240 hump with the full width at half-maximum (fwhm) of about 40
 241 kHz. The individual resonances are not resolved due to large
 242 dipole–dipole couplings within the spin system. Longitudinal
 243 relaxation times, T_1 , for ^1H nuclei occupying various sites
 244 within the molecule of 2phIm, under such experimental
 245 conditions, are averaged out by spin-diffusion processes.⁴⁰
 246 The resulting magnetization decay is still multiexponential, but
 247 its initial rate may be characterized by the unique T_1 . This
 248 longitudinal relaxation time determined in the sample of 2phIm
 249 is long, and almost temperature-independent below 200 K, as
 250 shown by blue dots in Figure 5 and characterized by the
 251 Arrhenius energy of 0.22(2) kJ mol^{-1} . It suggests that the
 252 molecular dynamics in the crystal is negligible below 200 K.
 253 The abrupt rise of the relaxation rate at about 200 K marks a
 254 dynamic activation, with the Arrhenius energy of 5.1(3) kJ
 255 mol^{-1} (Figure 5, red squares). The ^{15}N CP/MAS spectra
 256 acquired at 298 K (Figure 6) and 328 K have almost identical
 257 isotropic chemical shifts and similar fwhm's. The CP/MAS
 258 spectrum with a short contact time of 100 μs left only one
 259 signal at -215 ppm intact, while the resonance at -139 ppm
 260 vanished. It means that the signals originate from the ^{15}N nuclei

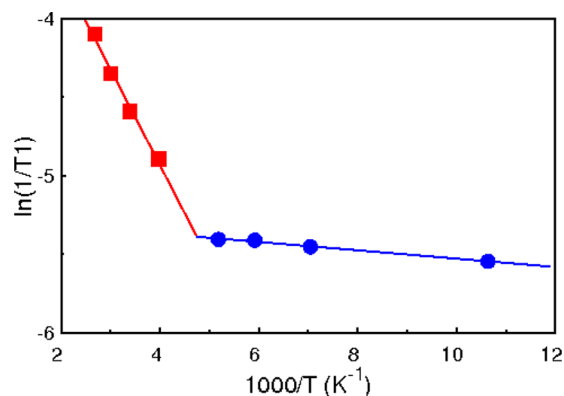


Figure 5. Dependence of natural logarithm of ^1H longitudinal relaxation rate, $\ln(T_1^{-1})$, on inverse temperature for the crystalline sample of 2phIm (see the text).

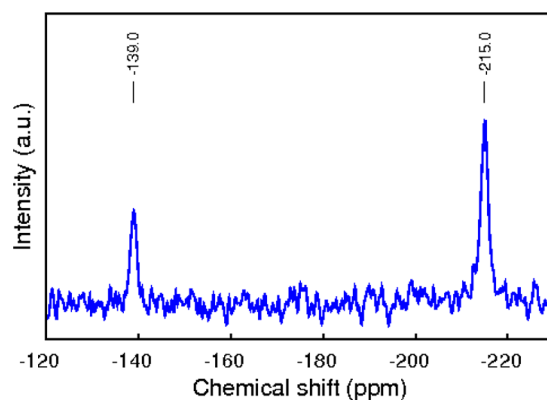


Figure 6. ^{15}N CP/MAS spectrum of 2phIm at 298 K, referenced to external nitromethane.

261 directly bonded to the proton and those nonprotonated, 261
 262 respectively. The positions and widths of two ^{15}N narrow 262
 263 signals are independent of temperature, which is incompatible 263
 264 with dynamic intermolecular proton transfers. The latter would 264
 265 be expected to average both the ^{15}N signals out to a single 265
 266 absorption. Such an averaging of lines would, however, take 266
 267 place if the dynamic process simultaneously concerned a 267
 268 significant population of ^{15}N atoms in the sample. The 268
 269 activation of H-jumps involving only a small fraction of 269
 270 molecules, of about 5% or less, could remain unnoticeable in 270
 271 the NMR spectra, but its contribution could correspond to the 271
 272 observed increase of electric permittivity along the $\text{NH}\cdots\text{N}$ 272
 273 bonded chains (Figure 4). This could be the case of proton 273
 274 transfers occurring in the form of solitons associated with 274
 275 2phIm ions, as well as stochastic creations and annihilations of 275
 276 ions, in the matrix of stable neutral molecules constituting the 276
 277 overwhelming majority (Figure 1b).

278 The process of the stochastic migration of charged defects 278
 279 along H-bonded chains and reversing the sense of their polar 279
 280 intervals is compatible with the longitudinal ^1H relaxation and 280
 281 consistent with no signals averaging in the ^{15}N NMR spectrum 281
 282 (Figure 6), which would occur due to fast dynamics between 282
 283 protonated and unprotonated nitrogen atoms. To verify this 283
 284 structural model of the vast majority of neutral molecules 284
 285 occasionally separated by ions, we performed DFT calculations 285
 286 of the chemical shift tensors of ^{15}N and compared them to 286
 287 those measured experimentally. The calculations were 287
 288 performed for both ionic and neutral forms. The central

molecule was surrounded by four other molecules, two adjacent along $[x]$ and two along $[z]$, in a pentamer cluster. Two ionic clusters were taken into account, one with the cation surrounded by four anions and another one of the anion surrounded by four cations. In each pentamer cluster, the positions of all the atoms of three $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded imidazole rings aligned along the $[x]$ axis were optimized, together with the positions of protons of phenyl rings in these molecules, while the positions of heavy atoms in phenyl rings were fixed, along with the positions of all atoms in two neighboring molecules located along the $[z]$ axis. The ^{15}N chemical shift tensors were calculated for the central molecules in all the optimized systems. The calculated values and experimental results are listed in Table 1. The root-mean-square deviations (RMSDs) comparing the calculated and experimental shifts are smaller and hence more favorable for the neutral model.

Table 1. DFT-Calculated and Experimentally Determined Principal Cartesian Components of the Chemical Shift Tensors of ^{15}N Nuclei in 2phIm, Referenced to Isotropic Chemical Shift of Nitromethane^a

shift tensor	ionic model [ppm]		neutral model [ppm]		experimental [ppm]	
	N	NH	N	NH	N	NH
xx	+76	−75	+108	−103	+91	−110
yy	−208	−248	−191	−238	−200	−242
zz	−294	−289	−313	−304	−309	−294
RMSD	17.3		9.6			

^aThe RMSD value is the square root of the averaged sum of squared differences between the calculated shift tensor components and the corresponding experimental values.

Negative Thermal Expansion along $[0\ 1\ 0]$. The crystal exhibits a strong negative-linear thermal expansion (NTE): parameter b shrinks on heating along the $[y]$ axis, perpendicular to the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds (Figure 7b). The thermal-expansion coefficient along the $[y]$ axis, $\alpha_b = 1/b \partial b/\partial T$, changes from -47.6×10^{-6} to $-33.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ over the investigated temperature range of 150–340 K. This phenomenon can be described by a “butterfly wings” model, where the 2phIm molecules (“wings”) change their orientation, measured by dihedral angle θ (plotted in Figure 8) around $[x]$ (coplanar with the molecules, as required by the crystal symmetry).

The NTE direction is consistent with the dihedral angle θ between $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded molecules (Figures 8 and 2) increased at increased temperature and with the chain width along $[y]$ reduced. On the other hand, the chain width along $[z]$ corresponds to the strongest (positive) thermal expansion of the crystal in this direction, with the expansion coefficient α_c ($1/c \partial c/\partial T$) changes from $1.47 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ at 150 K to $2.99 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ at 340 K. The thermal expansion along $[x]$ is almost 2 orders of magnitudes smaller, of about $\alpha_a = 9.10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. This is due to the $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded chains running along $[x]$ and due to $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds, the strongest and hence the most stiff interactions in the crystal. The orientation of the molecules along $[x]$ is fixed by symmetry, and the length of $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds (Figure 9) hardly depends on temperature: the $\text{N}\cdots\text{N}$ distance elongates by 0.01 Å from 150 to 340 K.

Anisotropic Compression of 2phIm. The crystal volume compression in the entire pressure range investigated is monotonic, which testifies that the crystal remains in the same phase (Figure 7). The volume compression is clearly

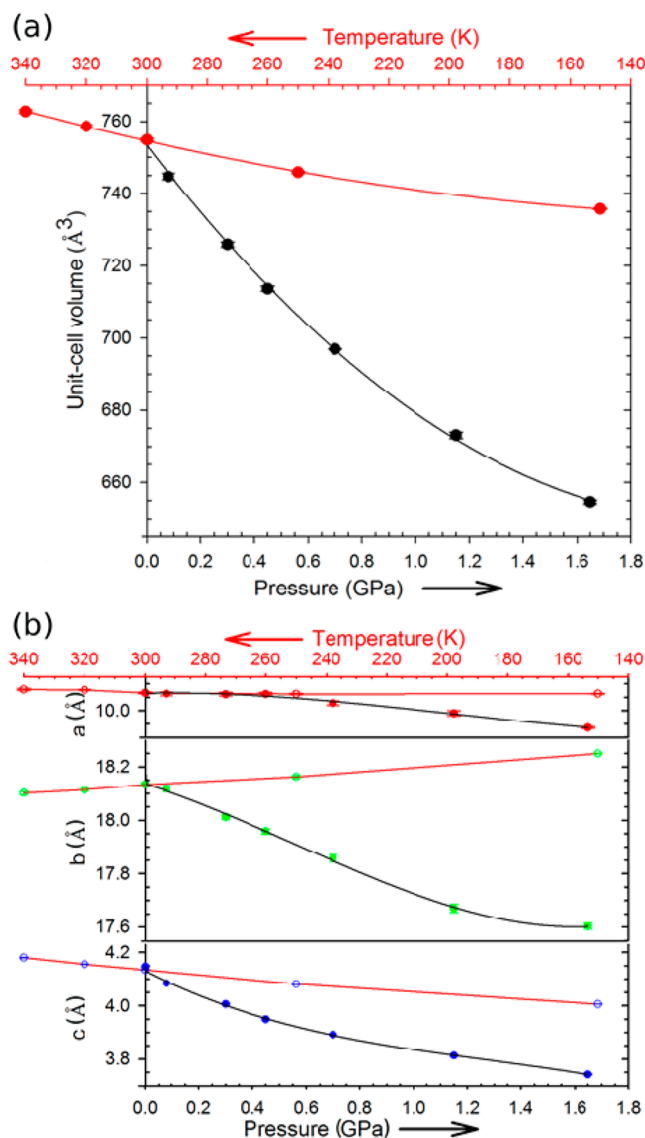


Figure 7. Volume (a) and unit-cell dimensions (b) of 2-phenylimidazole plotted as a function of pressure (black lines) and temperature (red lines). These of compression and thermal-expansion plots, superimposed here for their convenient comparison, are also presented separately in the Supporting Information (Figures S4 and S5).

nonlinear, and β_v ($1/V \partial V/\partial p$) calculated at 0.10 MPa is $-0.12784 \text{ GPa}^{-1}$, whereas, at 1.65 GPa, it is almost 4-fold smaller in magnitude, $-0.03444 \text{ GPa}^{-1}$. Such a nonlinear compression is characteristic of molecular crystals.^{41,42}

The crystal compression is strongly anisotropic. The hardest direction $[x]$, along $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded chains, is clearly nonlinear: initially, its linear compression is close to zero until about 0.6 GPa, when it monotonically increases. Also, the compression along the softest direction $[y]$ is clearly nonlinear above 1.0 GPa, where the plot of b as a function of pressure becomes concave. Differently than in directions $[x]$ and $[y]$, the c parameter is most compressed at 0.1 MPa, where $\beta_c = 1/c \partial c/\partial p$ is $-0.10195 \text{ GPa}^{-1}$, and it is stiffer at higher pressure, $\beta_c = -0.0572 \text{ GPa}^{-1}$ at 1.65 GPa^{−1}. This anomalous compression within one phase of 2phIm can be correlated with the compression of $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonds and with other intermolecular contacts (Figure 9), as well as with the dihedral angle θ

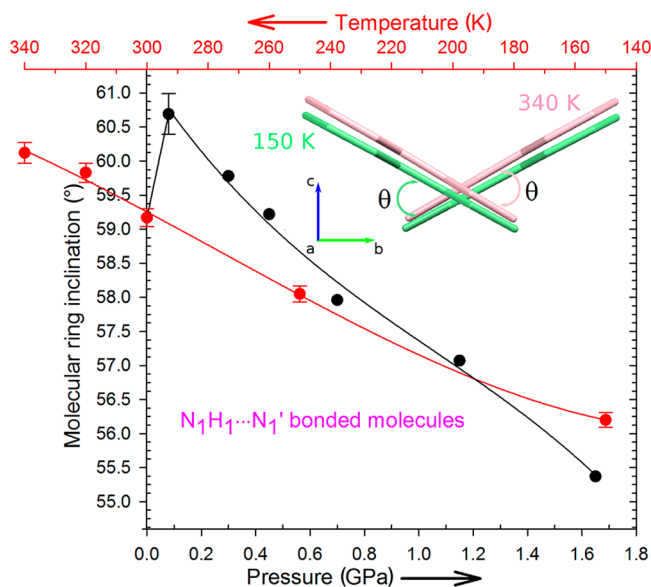


Figure 8. Temperature (red line) and pressure (black line) dependence of the inclination angle of the planes fitted to the NH...N bonded molecular rings in the crystal. The inset shows two molecules (green at 150 K and pink at 340 K) projected along $[x]$. Dihedral angle θ is also indicated in the inset.

between the NH...N bonded molecules (Figure 8). In the pressure range to about 0.6 GPa, the H-bonding distances N...N and H...N are compressed stronger than at higher pressure. It is also characteristic that, up to about 0.1 GPa, the dihedral angle, shown in Figure 8, increases its opening, and above 0.1 GPa, it starts to decrease.

The coincidence of the NTE along $[y]$ and of the strongest compression along this direction in 2phIm is inconsistent with the rule of inverse relationship between temperature and pressure changes^{43–46} and with the role of elastic constants presented by Munn.⁴⁷ The molecular rearrangements in the crystal structure are directly connected with its anisotropic and nonlinear compressibility. Initially, the NH...N bonds are compressed, which increases the interactions of atoms H5...H7 (symmetry codes in Figure 9) between NH...N bonded molecules. This sterical hindrance can be released by increased dihedral angle θ . This increase, in turn, acts against the compression along $[x]$ and $[y]$, and hence the convex shape of the compression plot of a and b in the 0.1 MPa to 0.6 GPa range.

The dihedral θ angle can increase because there are no strong interactions between the molecules along $[z]$. However, this direction is most compressed between 0.1 MPa and 0.3 GPa, which increases the intermolecular interactions and reverses the dependence of the dihedral angle on pressure (Figure 8). Because of the compression between 0.1 MPa and about 0.4 GPa, small intermolecular voids are eliminated and the structure becomes closely packed. The compression of this closely packed structure above 0.4 GPa significantly differs from the compression in the 0.1 MPa to 0.4 GPa range, and hence the “adjustment” effects of strongly nonlinear compression and its convex and concave pressure dependence. Similar adjustment regions were observed in compressed ferrocene⁴⁸ and 2-(3'-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazole.³⁸ This adjustment effect can be quite common, and it can result either in anomalous monotonic compression or in a phase transition, if the adjustments proceed abruptly.

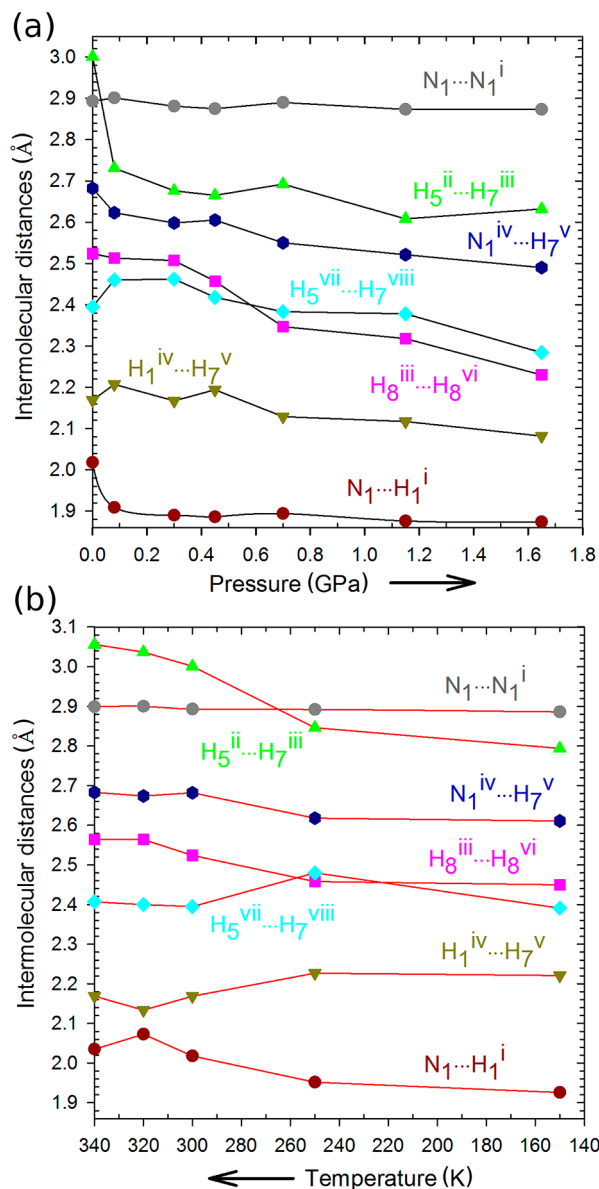


Figure 9. Pressure (a) and temperature (b) dependence of the shortest molecular contacts in 2phIm. The symmetry codes are: (i) $1 - x, -y, z$; (ii) $1 - x, 0.5 - y, 0.5 + z$; (iii) $x, 0.5 + y, 0.5 + z$; (iv) $0.5 + x, 1 - y, z$; (v) $1.5 - x, 1 + y, z$; (vi) $1 - x, 1 - y, z$; (vii) $0.5 - x, y, z$; and (viii) $-0.5 + x, -y, 1 + z$.

CONCLUSION

The H-disorder in NH...N bonds in 2phIm is mainly static within the entire temperature range investigated. Even at the highest temperature limit of our study, at 360 K, no dynamics of the proton in NH...N bonds with relaxation time shorter than 2 s was detected. These results are consistent with the crystal model of neutral molecules NH...N bonded into chains, with polar domains separated by disproportionated anions and cations (Figure 1). Such domain walls can be moved, created, and annihilated by H-transfers in the H-bonds. The NMR and dielectric observations of molecular dynamics gradually thermally activated above 200 K can be associated with the H-transfers and intramolecular vibrations (of the phenyl and imidazole rings) as well as with the stochastic transformations of NH...N bonds activated by lattice phonons. Despite several structural analogies with ferroelectric 2meBzIm,²⁶ the 2phIm

crystal is not a ferroelectric. However, our presently reported results for the 2phIm crystals provide new information about the role of NH...N bonds and their transformations in the mechanism of ferroelectricity in 2meBzIm.

The quasistatic behavior of NH...N bonds in 2phIm is consistent with no transition to the paraelectric phase observed in 2meBzIm.²⁶ In this respect, the behavior of 2meBzIm is different than that of polar pyrazole crystals, which, at high pressure, transform to a centrosymmetric phase with the H-atom disordered in NH...N bonds. Moreover, a neutral-to-ionic transformation due to disproportionation of pyrazole molecules was observed. The H-atom disorder in NH...N bonds was also found in 4-bromo-3,5-dimethylpyrazole,¹⁹ and 3,4,5-trimethylpyrazole.²⁰ The polar benzimidazole phase α above 0.26 GPa transforms into centrosymmetric phase β , and, above 2.26 GPa, into another centrosymmetric phase γ . However, in all phases α , β , and γ , the H-atoms remain ordered. Imidazole α is centrosymmetric at ambient conditions, and in high pressure, it crystallizes in a polar phase β . In both phases, the H-atoms are ordered in NH...N bonds. A similar situation is observed in the majority of imidazole,^{49–52} and benzimidazole derivatives.^{53–56}

The 2phIm crystal exhibits the NTE along the most compressed [y] direction; however, its thermal expansion and compression are inconsistent with the inverse relationship rule.^{43–46} The initial nonlinear 2phIm crystal compression results from a tightening of crystal packing, when small misadjustments of molecules, from their close packing induced by directional interactions in the ambient-pressure structures, are eliminated. The extent of the adjustment effects in molecular crystals still requires further investigation in other compounds.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

Detailed crystallographic information for temperature (Table S4) and pressure (Table S5) measurements of 2phIm, and the dimensions of NH...N hydrogen bonds for low-temperature measurements (Table S6) and for high-pressure measurements (Table S7). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: katran@amu.edu.pl.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the TEAM 2009-4/6 grant of the Foundation for Polish Science.

■ REFERENCES

- (1) Cross, L. E. Relaxor Ferroelectrics: An Overview. *Ferroelectrics* **1994**, *151*, 305–320.
- (2) Blinc, R. *Advanced Ferroelectricity*; Oxford University Press: New York, 2011.
- (3) Park, S.-E.; Shrout, T. R. Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals for Electro-Mechanical Actuators. *Mater. Res. Innovations* **1997**, *1*, 20–25.
- (4) Nair, K. M.; Bhalla, A. S.; Hirano, S.-I.; Suvorov, D.; Schwartz, R. W.; Zhu, W., Eds. *Ceramic Materials and Multilayer Electronic Devices*; Ceramic Transactions; American Ceramic Society: Westerville, OH, 2004; Vol. 150.

- (5) Horiuchi, S.; Kumai, R.; Okimoto, Y. Neutral-Ionic Phase Separation and One-Dimensional Ferroelectricity in Organic Relaxors. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5210–5213.
- (6) Horiuchi, S.; Tokura, Y. Organic Ferroelectrics. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 357–366.
- (7) Moritomo, M.; Irie, M. Photochemical Control of Dielectric Properties Based on Intermolecular Proton Transfer in a Hydrogen-Based Diarythene Crystal. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4186–4188.
- (8) Rabold, A.; Bauer, R.; Zundel, G. Structurally Symmetrical N⁺H...N $\leftrightarrow$ N...H⁺N Bonds. The Proton Potential as a Function of the pK_a of the N-Base. FTIR Results and Quantum Chemical Calculations. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1889–1895.
- (9) Zundel, G. Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Proton Transfer Processes in Electrochemistry and Biology. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *111*, 1–217.
- (10) Katrusiak, A.; Szafranski, M. Ferroelectricity in NH...N Hydrogen Bonded Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 576–579.
- (11) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Ferroelectric Order of Parallel Bistable Hydrogen Bonds. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 1–4.
- (12) Katrusiak, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Grech, E. Stereochemistry and Transformations of NH...N Hydrogen Bonds. *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 135–141.
- (13) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. Pressure Tuning Between NH...N Hydrogen-Bonded Ice Analogue and NH...Br Polar dabcoHBr Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9755–9758.
- (14) Szafranski, M. Bias-Field and Pressure Effects on the One-Dimensional Dielectric Response in NH⁺...N Hydrogen-Bonded 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Hydrobromide Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9479–9488.
- (15) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Proton Disorder in NH...N Bonded [dabcoH]⁺I[−] Relaxor: New Insights into H-Disordering in a One-Dimensional H₂O Ice Analogue. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4334–4338.
- (16) Szafranski, M. Strong Negative Thermal Expansion and Relaxor Ferroelectricity Driven by Supramolecular Patterns. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 7904–7913.
- (17) Monge, M. A.; Puebla, E. G.; Elguero, J.; Toiron, C.; Meutermans, W.; Sobrados, I. An X-ray and ¹³C CP/MAS NMR Study of C,C-Linked Bipyrzoles and Bispyrazolymethanes. *Spectrochim. Acta, Part A* **1994**, *50*, 727–734.
- (18) Goddard, R.; Claramunt, R. M.; Escolastico, E.; Elguero, J. Structures of NH-Pyrazoles Bearing only C-Methyl Substituents: 4-Methylpyrazole Is a Hydrogen-Bonded Trimer in the Solid (100 K). *New J. Chem.* **1999**, *23*, 237–240.
- (19) Foces-Foces, C.; Llanes-Saiz, A. L.; Elguero, J. Crystal Structures of Two 4-Bromopyrazole Derivatives. *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 237–241.
- (20) Infantes, L.; Foces-Foces, C.; Elguero, J. 3(5),4-Dimethyl- and 3,4,5-Trimethylpyrazole at 200 K. X-ray Crystallography and Quantum-Chemical Analysis. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1999**, *55*, 441–447.
- (21) Boldog, I.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Sieler, J.; Domasevitch, K. V. Acentric Extended Solids by Self Assembly of 4,4'-Bipyrzolyis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3435–3438.
- (22) Hachula, B.; Nowak, M.; Kusz, J. Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole. *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 201–206.
- (23) Sikora, M.; Katrusiak, A. Pressure-Controlled Neutral-Ionic Transition and Disordering of NH...N Hydrogen Bonds in Pyrazole. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10661–10668.
- (24) Paliwoda, D.; Dziubek, K. F.; Katrusiak, A. Imidazole Hidden Polar Phase. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4302–4305.
- (25) Zieliński, W.; Katrusiak, A. Hydrogen Bonds NH...N in Compressed Benzimidazole Polymorphs. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 696–700.
- (26) Horiuchi, S.; Kagawa, F.; Hatahara, K.; Kobayashi, K.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Tokura, Y. Above-Room-Temperature Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Benzimidazoles. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1–6.

- (27) Merrill, L.; Bassett, W. A. Miniature Diamond Anvil Pressure Cell for Single Crystal X-Ray Diffraction Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290–294.
- (28) Piermarini, G. J.; Block, S.; Bernett, J. D.; Forman, R. A. Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- (29) Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions. *J. Geophys. Res.* **1985**, *91*, 4673–4676.
- (30) Oxford Diffraction *CrysAlisPro: Data Collection and Processing Software for X-Ray Diffractometers GUI*, Version 4; Agilent Technologies: Santa Clara, CA, 2010.
- (31) Katrusiak, A. Shadowing and Absorption Corrections of Single-Crystal High-Pressure Data. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 461–467.
- (32) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. In *High-Pressure Crystallography*; Katrusiak, A., McMillan, P. F., Eds.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, 2004; Chapter 1, Vol. 140.
- (33) Barforoush, M. M.; Naderi, S.; Ghanbarpour, A. R.; Tehrani, A. A.; Khavasi, H. R. 2-Phenyl-1H-Imidazole. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2011**, *67*, 3248.
- (34) Sheldrick, G. M. J. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- (35) Bernatowicz, P. A. Simple One-Dimensional Method of Chemical Shift Anisotropy Determination under MAS Conditions. *J. Magn. Reson.* **2010**, *207*, 348–351.
- (36) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09*, Revision A.1; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (37) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (38) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (39) Hahn, Th., Ed. *International Tables for Crystallography*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; Vol. A, pp 152–159.
- (40) Suter, D.; Ernst, R. R. Spectral Spin Diffusion in the Presence of an Extraneous Dipolar Reservoir. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 5608–5627.
- (41) Aniola, M.; Katrusiak, A.; Kia, R. Negative-Linear Compression and Expanding NH...N Bonds in a Imidazoline Compound. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 6424–6427.
- (42) Zakharov, B. A.; Kolesov, B. A.; Boldyreva, E. V. Effect of Pressure Crystalline L- and DL-Serine: Revisited by a Combined Single-Crystal X-Ray Diffraction at a Laboratory Source and Polarized Raman Spectroscopy Study. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2012**, *68*, 275–286.
- (43) Hazen, R. M.; Finger, L. W. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and Variation of Crystal Structure*; John Wiley & Sons: London, 1982.
- (44) Hazen, R. M.; Finger, L. W. Bulk Moduli and High-Pressure Crystal Structures of Rutile-type Compound. *J. Phys. Chem. Solids* **1981**, *42*, 143–151.
- (45) Filatov, S. K. *High Temperature Crystal Chemistry: Theory, Methods and Results*; Nedra: Leningrad, 1990 [in Russian].
- (46) Ardit, M.; Zanelli, C.; Doni, M.; Cruciani, G. The Inverse High Temperature/High Pressure Relationship in the Monoclinic $\text{Ba}_2\text{Mg-Si}_2\text{O}_7$ Melilite-Related Structure. *Period. Mineral.* **2011**, *80*, 155–165.
- (47) Munn, R. W. Role of the Elastic Constants in Negative Thermal Expansion of Axial Solids. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1972**, *5*, 535–542.
- (48) Paliwoda, D.; Kowalska, K.; Hanfland, M.; Katrusiak, A. U-Turn Compression to a New Isostructural Ferrocene Phase. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4032–4037.
- (49) Visser, G. J.; Vos, A. The Crystal and Molecular Structure of Heteroaromatics with *t*-Butyl Groups at *o*-Positions. II. 4,5-Di-*t*-butylimidazole at -160 °C. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1971**, *27*, 1802–1811.
- (50) Cromer, D. T.; Ryan, R. R.; Storm, C. B. Structure of 2,2'-Biimidazole. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *43*, 1435–1437.
- (51) Bracuti, A. J. Crystal Structure of 4,5-Dinitroimidazole (45 DNI). *J. Chem. Cryst.* **1998**, *28*, 367–371.
- (52) Claramunt, R. M.; Santa Maria, M. D.; Infances, L.; Cano, F. H.; Elguero, H. The Annular Tautomerism of 4(5)-Phenylimidazole. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 564–568.
- (53) Wright, B. D.; Sahn, P. N.; McDonald, L. J.; Shaeffer, M. L.; Wagers, P. O.; Panzner, M. J.; Smolen, J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Silver Carbene Complexes from 4,5,6,7-Tetrachlorobenzimidazole Against Antibiotic Resistant Bacteria. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6500–6506.
- (54) Lee, Y. J.; Scheidt, W. R. Structure of 5,6-Dimethylbenzimidazole. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, *42*, 1652–1654.
- (55) Latosińska, J. N.; Latosińska, M.; Seligr, J.; Zagar, V.; Maurin, J. K.; Orzeszko, A.; Kazimierczuk, Z. Structural Study of Selected Polyhalogenated Benzimidazoles (Protein Kinase CK 2 Inhibitors) by Nuclear Quadrupole Double Resonance, X-ray, and Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 563–575.
- (56) Jian, F.-F.; Yo, H.-Q.; Qiao, Y.-B.; Zhao, P.-S.; Xiao, H.-L. 2-(4-Chlorophenyl)-1H-benzimidazole. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2006**, *62*, 5194–5195.

Artykuł A3.

Magdalena Sikora, Paulina Pojawis, Andrzej Katrusiak

Damping and Resonance Correlations in OH...O Bonded Ferroelectrics.

J. Phys. Chem. C **2013**, *117*, 14213-14217.

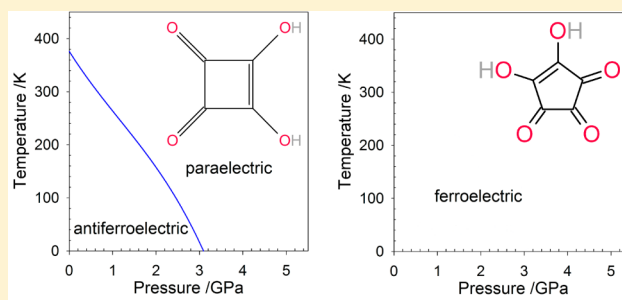
Damping and Resonance Correlations in OH...O Bonded Ferroelectrics

Magdalena Sikora, Paulina Pojawis, and Andrzej Katrusiak*

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

S Supporting Information

ABSTRACT: The prototypic ferroelectric KH_2PO_4 (KDP) and most other OH...O bonded ferroelectric crystals transform to paraelectric phase above the critical temperature (T_c), which decreases at high pressure. The negative $\partial T_c / \partial p$ in KDP and in antiferroelectric squaric acid ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, H_2SQ) is generally connected to the compressed O...O distance. The ferroelectric croconic acid ($\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$) does not transform to the paraelectric phase until it decomposes at 450 K, and our high-pressure X-ray diffraction structural and Raman spectroscopy studies have not detected the paraelectric phase up to 5.3 GPa, either. This striking behavior of croconic acid can be explained by somewhat longer OH...O bonds as well as by the damping correlations of H-sites with atomic displacements in the structure, preventing the H-dynamics in hydrogen bonds. This structure–property relation combines the features of supramolecular aggregation and ferroelectric ordering in OH...O and NH...N bonded chemical compounds and reveals new structural factors significant in the search for new functional materials.



INTRODUCTION

Ferroelectric materials are essential for the development of modern electronic equipment. Organic materials can supersede the inorganic ones due to their flexibility, nontoxicity, ease of manufacturing and disposal; however, no adequate substitutes of the perovskite ceramic ferroelectrics have been found so far. Presently mainly lead-doped perovskite ceramics are applied as ferroelectrics and relaxors. A promising group of their substitutes are hydrogen-bonded ferroelectrics,¹ the spontaneous polarization of which is reversed due to transformations of bistable OH...O or NH...N bonds.^{2–8} Such OH...O bonded ferroelectrics are often classified as KDP-type, after their first representative KH_2PO_4 (KDP). Above critical temperature (T_c) KDP-type ferroelectrics transform to the paraelectric phase, where the H-atom becomes disordered.^{9–11} For example, KDP becomes paraelectric above $T_c = 122$ K; an analogous transition of antiferroelectric squaric acid ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, H_2SQ) occurs at 395 K.¹² The ferroelectric–paraelectric transitions can also be induced by increasing pressure. High pressure lowers T_c , which has been generally connected to the OH...O bond compression and lowering the potential-energy barrier between the proton sites and to reduced atomic displacements.^{10,13–15} It was demonstrated that even the crystals of $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$,^{16,17} melting in the ferroelectric phase, can be transformed to the paraelectric phase at high pressure (Figure 1). Here we show that croconic acid ($\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$, H_2CR), a recently discovered ferroelectric¹⁸ and a close analogue of squaric acid, does not transform to the paraelectric phase even at high-pressure conditions. The structural origin of this unexpected behavior suggests that there is a distinct group of OH...O bonded

ferroelectrics, which have no paraelectric phase at all. Two isostructural ferroelectrics of guanidinium tetrafluoroborate and guanidinium perchlorate (GHClO_4) were reported recently,¹⁹ and for none of them was the paraelectric phase found. This is a very desirable feature for possible applications, which extends the temperature range of the ferroelectric properties and eliminates the reduction of spontaneous polarization close to T_c .

EXPERIMENTAL SECTION

Croconic acid was purchased from Aldrich (98% purity). Single crystals were obtained by slow evaporation of the solution in 1 M hydrochloric acid. The single crystal was mounted in a modified Merrill–Bassett diamond–anvil cell (DAC) and topped up with hydrostatic fluid.²¹ Fluorinert was used for measurements up to 1.36 GPa and a 1:1 iso-pentane/*n*-pentane mixture for higher pressure. Pressure in the DAC was calibrated by the ruby-fluorescence method, with a Photon Control Inc. Spectrometer, with accuracy of 0.02 GPa.^{22,23} The single-crystal data were measured with a KUMA KM4-CCD diffractometer. The CrysAlis software was used for collecting data and their preliminary reduction.²⁴ After the intensities were corrected for the effects of gasket shadowing and the DAC and sample–crystal absorption, the reflections overlapped with diamond reflections were eliminated.^{25,26} All carbon and oxygen atoms were refined with isotropic thermal parameters. Hydrogen

Received: April 25, 2013

Revised: June 11, 2013

Published: June 11, 2013

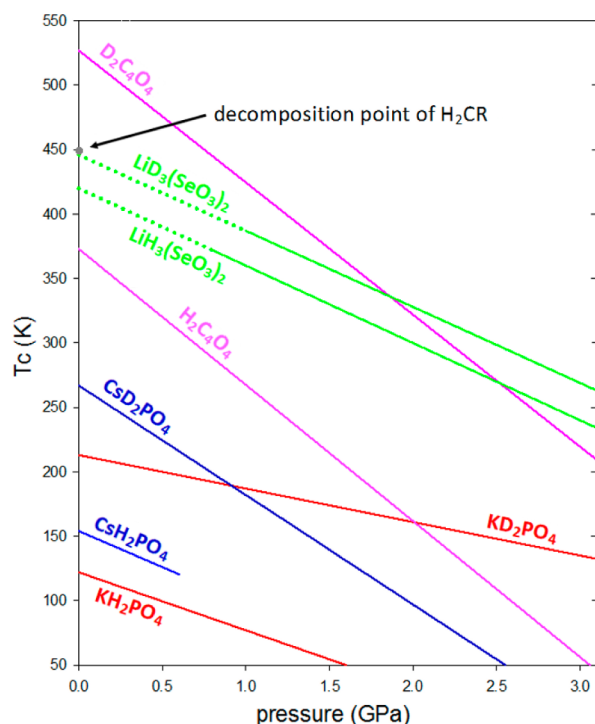


Figure 1. Pressure dependence of T_c in prototypic KDP-type (anti)ferroelectrics and their deuterated analogues: KH_2PO_4 ,¹¹ KD_2PO_4 ,¹¹ CsH_2PO_4 ,¹⁵ CsD_2PO_4 ,¹⁵ $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$,²⁰ $\text{D}_2\text{C}_4\text{O}_4$,²⁰ $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$,¹⁷ and $\text{LiD}_3(\text{SeO}_3)_2$.¹⁷ The dotted lines extend the $\partial T_c/\partial p$ dependence to above the melting points in $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ and $\text{LiD}_3(\text{SeO}_3)_2$. Above 0.6 GPa, CsH_2PO_4 transforms to another phase; hence, its $\partial T_c/\partial p$ line is terminated at this pressure.

atoms were located by using command AFIX 83 of SHELXL²⁷ at both sides of the H-bond, and their U_{iso} was equal to $1.2 U_{\text{eq}}$ of their carries, but their site occupation factors (SOF) were constrained according to equations

$$\begin{aligned} \text{SOF}(\text{H1}) + \text{SOF}(\text{H4}) &= 1 \text{ and} \\ \text{SOF}(\text{H2}) + \text{SOF}(\text{H3}) &= 1 \end{aligned} \quad (1)$$

These refinements of SOFs confirmed the location of H1 at O2 and H2 at O3 for all pressure points. The detailed crystallographic information have been deposited in the CIF form in the Cambridge Crystallographic Database Centre, CCDC numbers 933518–933524. Their copies can be obtained free from charge at www.ccdc.cam.ac.uk.

Raman spectra were collected with a 695.05 nm excitation wavelength in the pressure range from 0.13 GPa up to 3.47 GPa by a Renishaw InVia Raman Microscope.

RESULTS AND DISCUSSION

Croconic acid crystallizes in orthorhombic polar space group $Pca2_1$, but its structure approximates centrosymmetric space group $Pcam$.^{18,28} This higher symmetry is broken by H-atoms ordered off-center sites in the $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonds, as illustrated in Figure 2, and by small displacements of other atoms. It was shown that generally the H-sites in $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonds are coupled to the orientation of $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonded groups.²⁹ The orientation of H-bonded molecules/ions can be conveniently measured by angles $\text{R}-\text{O}\cdots\text{O}'$ and $\text{O}\cdots\text{O}'-\text{R}'$, where R and R' are the carries of O atoms, e.g. atom P in KH_2PO_4 and C in H_2SQ . The $\text{R}-\text{O}\cdots\text{O}'$ angles are also called Donohue angles. Below T_c the

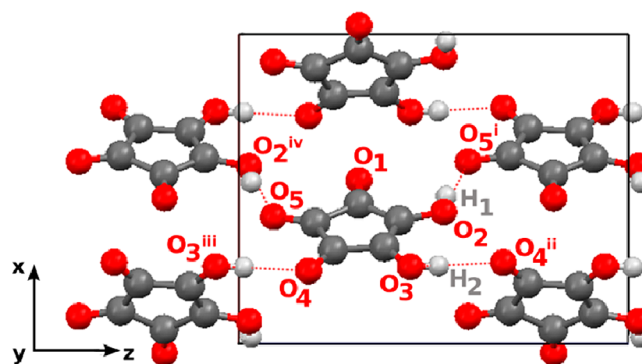


Figure 2. H_2CR structure projected down the $[010]$ axis. The symmetry codes are indicated in superscripts: (i) $1 - x, 2 - y, 0.5 + z$; (ii) $1.5 - x, y, 0.5 + z$; (iii) $1.5 - x, y, z - 0.5$; and (iv) $1 - x, 2 - y, z - 0.5$.

angle $\text{R}-\text{O}\cdots\text{O}'$ on the H-donor side is smaller than angle $\text{O}\cdots\text{O}'-\text{R}'$ on the side of the H-acceptor, which is due to different electronic structure of O atoms in $-\text{OH}$ and $=\text{O}$ groups. This difference in $\text{R}-\text{O}\cdots\text{O}'$ angles diminishes with rising temperature and disappears at T_c . In other words, the $\text{R}-\text{OH}\cdots\text{O}'-\text{R}'$ hydrogen bond is asymmetric not only because of the acentric H-site but also because of the displacements of the $\text{R}-\text{O}$ groups. When these displacements disappear and the H-atom disorders, the crystal acquires additional symmetry elements and transforms to a higher-symmetry paraelectric phase.

Differently than in most ferroelectrics, the spontaneous polarization of H_2CR increases with increasing temperature until it decomposes at 450 K.¹⁸ Our high-pressure structural study shows that no H_2CR transition to paraelectric phase occurs up to 5.3 GPa either. Thermodynamic properties of H_2CR contrast with the properties of KDP-type ferroelectrics, in particular with the analogous antiferroelectric crystal of H_2SQ . The dT_c/dp of H_2SQ is -106 K/GPa , and this crystal transforms to the paraelectric phase at 0.7 GPa and 295 K,³⁰ as illustrated in Figure 1.

The volume and cell compressions of H_2CR , shown in Figure 3, are monotonic without anomalies, which could be associated with a phase transition. There are two independent hydrogen bonds in each of these structures: in H_2SQ $\text{O1H}\cdots\text{O3}^j$ and $\text{O2H}\cdots\text{O4}^j$; and in H_2CR $\text{O2H}\cdots\text{O5}^i$ and $\text{O3H}\cdots\text{O4}^i$. The hydrogen bonds in H_2CR are longer by $0.07 \text{ \AA}$ than those in H_2SQ (Figure 4). In H_2CR and H_2SQ , the $\text{O}\cdots\text{O}$ distance is compressed in a similar rate. The $\text{O}\cdots\text{O}$ distances in H_2CR are compressed from about $2.62 \text{ \AA}$ at 0.1 MPa to $2.48 \text{ \AA}$ at 5.3 GPa, and they become shorter by $0.04 \text{ \AA}$ than that in paraelectric H_2SQ at 0.7 GPa. The average $\text{H}\cdots\text{O}$ distance in H_2CR at 5.30 GPa is compressed to $1.49 \text{ \AA}$, which is the same as in H_2SQ at critical pressure (Figure 4). There are no signs of anomalous pressure dependence of any of the $\text{OH}\cdots\text{O}$ dimensions in H_2CR to 5.3 GPa. In particular, no sudden decrease in $\text{O}\cdots\text{O}$ H-bond distances in H_2CR has been observed, as would be induced by H-disordering.²⁹ The comparison of $\text{OH}\cdots\text{O}$ bond dimensions suggests that the crystal of H_2CR would approach paraelectric phase at a higher temperature than H_2SQ at 0.1 MPa and in the pressure range between 3.5–5.3 GPa at room temperature.

The displacements of molecules, from the positions required by paraelectric phase, can be measured by Donohue angles $\text{C}-\text{O}\cdots\text{O}$ and $\text{O}\cdots\text{O}-\text{C}$. In our study, instead of the carbon atoms,

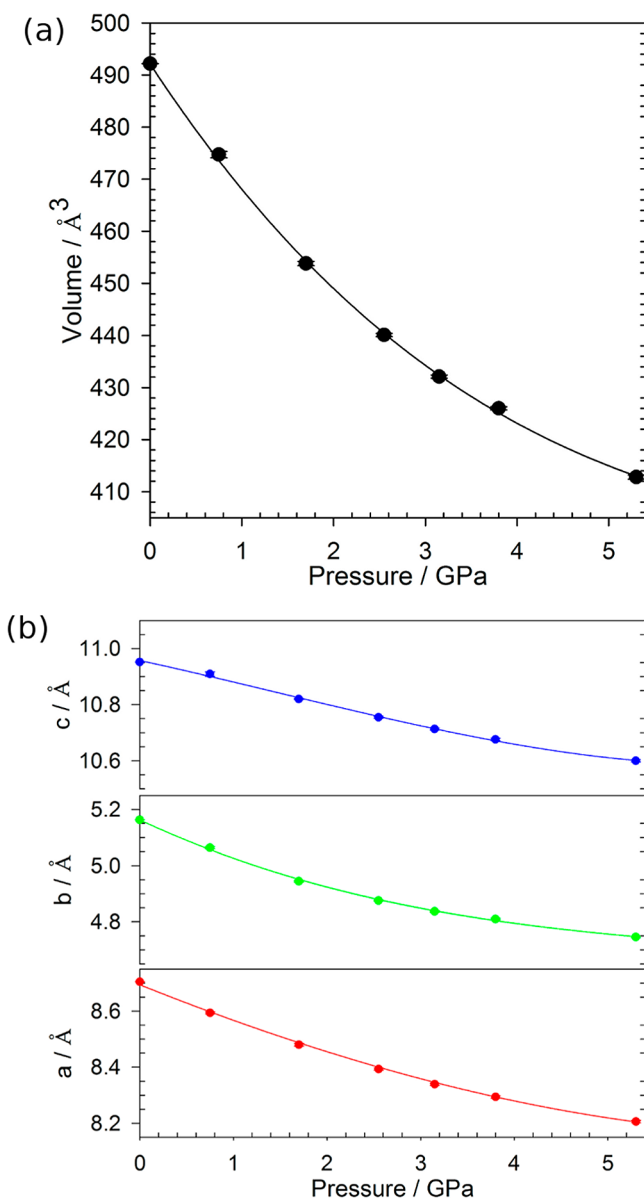


Figure 3. Compression of croconic acid volume (a) and unit cell dimensions (b). The standard deviations are smaller than the symbols used.

the ring centroids have been used, in order to increase the accuracy of the measured angles (Figure 5). The angle on the H-donor side is smaller than that on the acceptor side. In H₂CR, the difference between Donohue angles for hydrogen bond O3H2...O4ⁱⁱ initially increases with pressure and remains equal to about 2° at 5.3 GPa. The difference between Donohue angles for hydrogen bond O2H1...O5ⁱ is smaller, and at about 3.6 GPa, they become equal within error. The large difference for bond O3H2...O4ⁱⁱ is consistent with the absence of transition of H₂CR up to 5.3 GPa.

However, it appears that the coupling between H-sites and molecular displacements in H₂CR, significantly different than in other ferroelectrics, can be critical for the absence of paraelectric phase in H₂CR. This effect can be illustrated by comparing the structures of H₂SQ and H₂CR. In the ferroelectric phase, the Donohue angles on the H-donor side, C2–O2...O5ⁱ and C3–O3...O4ⁱⁱ in H₂CR and C1–O1...O3ⁱ and C4–O4...O2^{iv} in H₂SQ, are smaller than those on the

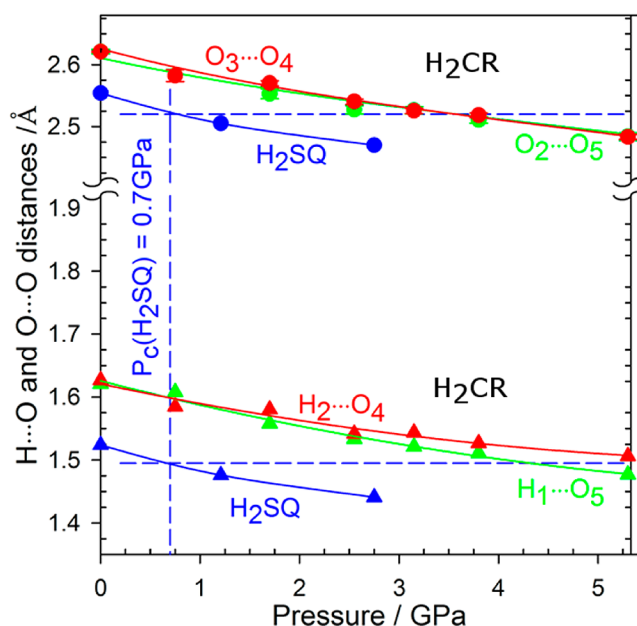


Figure 4. Pressure dependence of OH...O and H...O distances in hydrogen bonds O₂–H₁...O₅ⁱ (green) and O₃–H₂...O₄ⁱⁱ (red) in croconic acid (cf. Figure 2). The corresponding dimensions in squaric acid^{30–32} are shown in blue. The positions of H-atoms have been standardized to neutron diffraction dimension (O–H of 1.030 Å).³¹ The horizontal dashed lines indicate the O...O and H...O dimensions of the hydrogen bonds in squaric acid when it transforms to the paraelectric phase.²⁰

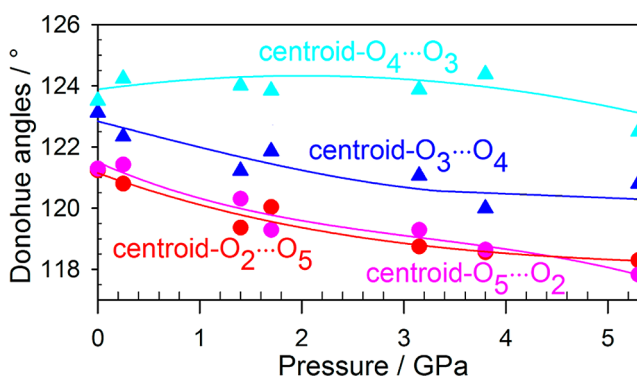


Figure 5. Pressure dependence of Donohue angles involving the molecule centroid–O...O in croconic acid.

acceptor side, in H₂CR O2...O5ⁱ–C5ⁱ and O3...O4ⁱⁱ–C4ⁱⁱ and in H₂SQ O1...O3ⁱ–C3ⁱ and O4...O2^{iv}–C2^{iv}, respectively.³¹ In H₂SQ, the H-transfers in all OH...O bonds are coupled to the molecular displacements in such a manner that the shifts of two pairs of oxygen atoms cannot be compensated by the molecular reorientation, as shown in Figure 6. Thus, in H₂SQ, the H-hopping forces the molecule to assume a mean position, and molecular dimensions are averaged between bonds C–OH and C=O, as well as between C–C and C=C, which become indifferent to the instantaneous H-locations in H-bonds. In other words, the H-transfers in OH...O bonds become decoupled of the molecular dimensions. Hence, in H₂SQ, the H-dynamics can be coupled to the lattice mode vibrations, mainly the molecular reorientations, which alternatively favor one of two H-sites in each H-bond. By the way of contrast, in H₂CR, the H-transfers are coupled to the shifts of O-atoms all in one sense around the molecule center (Figure 6).

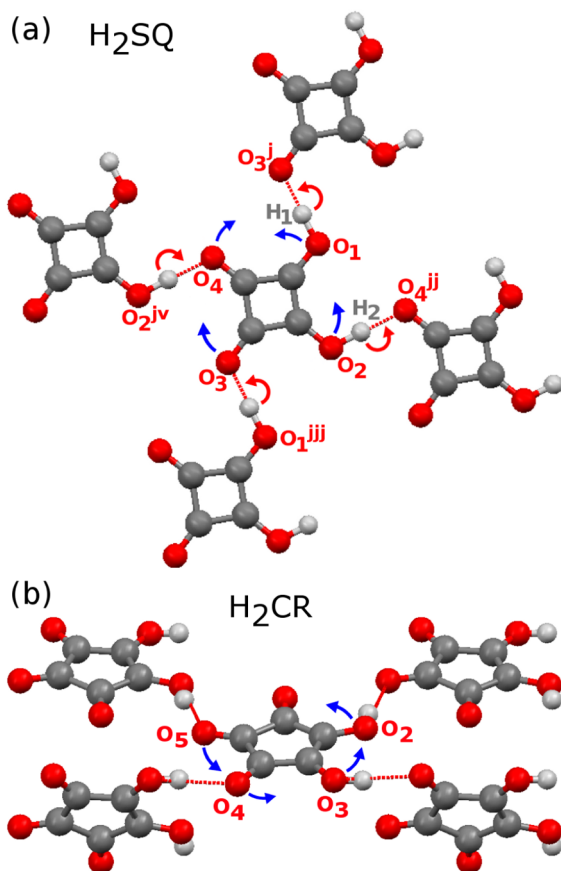


Figure 6. Schematic illustration of the coupling between H-site in hydrogen bonds (red arrows) and the directions of changes in Donohue angles (blue arrows) in (a) squaric acid and (b) croconic acid. The symmetry codes for H_2SQ indicated in superscripts: (i) $x, y, z - 1$; (j) $x - 1, y, z$; (jj) $x, y, 1 + z$; and (jv) $1 + x, y, z$.³¹

Consequently, the strain in Donohue angles induced by H-transfers can be accommodated by molecular rotations. Owing to this coupling of the rotations of molecules with the H-sites, the H-hopping is damped in the crystal structure. Furthermore, the coupling of H-sites and Donohue angles is further transmitted to the molecular orientation and prevents the molecular ring from becoming parallel to the $[001]$ axis, as required by the symmetry of centrosymmetric space group $Pcam$. The inclination of $\text{O2H1}\cdots\text{O5}^i$ (cf. Figure 2) bonded H_2CR molecules is of 4.19° at 0.1 MPa and decreases to 3.37° at 0.75 GPa, to 3.05° at 1.70 GPa, and to 2.64° at 5.30 GPa. In the hypothetical paraelectric phase, the $\text{O2H1}\cdots\text{O5}^i$ bonded molecules would be related by the inversion center, and hence, they should be parallel. The measured inclination of the hydrogen-bonded molecules are hardly conclusive with respect to the approximation of the pressure, when the molecules could become parallel. Between 0.1 MPa and 5.3 GPa, the dihedral angle decreased by 2.55; so, by assuming the linear dependence of this inclination angle, another 5 GPa would be needed before the angle approaches 0° . However, most unsaturated molecules polymerize at about 10 GPa.³³

The frequencies and intensities of vibrational modes in the Raman spectra of H_2SQ in its antiferroelectric and paraelectric phases were analyzed by Moritomo et al.¹³ He investigated the Raman signal in the frequency range of $100\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ and, on the transition to paraelectric phase, observed disappearing peaks at 161, 313, 859, 1056, 1305, and 1516 cm^{-1} , ascribed to

in-plane CO bending, ring twisting, CC stretching, in-plane OH bending, and CO stretching. We have observed no such changes in high-pressure Raman-spectra measured for H_2CR up to 5.3 GPa (Figures S2 and S3, Supporting Information).

CONCLUSION

It can be concluded that several structural features of H_2CR hinder its transformation to the paraelectric phase. These are (i) hydrogen bonds $\text{OH}\cdots\text{O}$ longer than in analogous H_2SQ ; (ii) the molecular displacements weakly dependent on pressure; and (iii) the damping type of coupling between the H-sites and molecular displacements. The $\text{OH}\cdots\text{O}$ bond length (i) and molecular/ionic displacements (ii) were extensively discussed in the literature in relation to the T_c values of ferroelectric-to-paraelectric phase transition.^{29,34} However, these parameters have not been correlated in KDP materials with the functional properties of ferroelectrics, such as the magnitudes of spontaneous polarization or coercive field. For example, it was recently shown that there are ferroelectrics² and relaxors³⁵ with hydrogen bonds $\text{NH}\cdots\text{N}$ much longer than in $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonded ferroelectrics. In the ferroelectrics, the molecular displacements are very small. However, the coupling type between H-site and molecular/ionic displacements (iii) is a significant factor controlling the properties of $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonded ferroelectrics. It appears that the structures with the damping type of coupling between H-sites and displacements are quite rare. The absence of paraelectric phase can be highly desirable for applications of ferroelectrics. For example, owing to the positive coupling between the H-dynamics and atomic displacements, the spontaneous polarization (p_s) in H_2CR does not decrease with rising temperature, but even a positive dp_s/dT is observed. It can be useful for counteracting a negative dp_s/dT of other ferroelectrics approaching the paraelectric phase.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Temperature dependence of unit cell volume and dimensions for H_2CR (Figure S1); Raman spectra vs pressure (Figures S2 and S3); crystal data of H_2CR vs pressure (Table S1) and vs temperature (Table S2); hydrogen bond dimensions in H_2CR at high pressure (Table S3). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

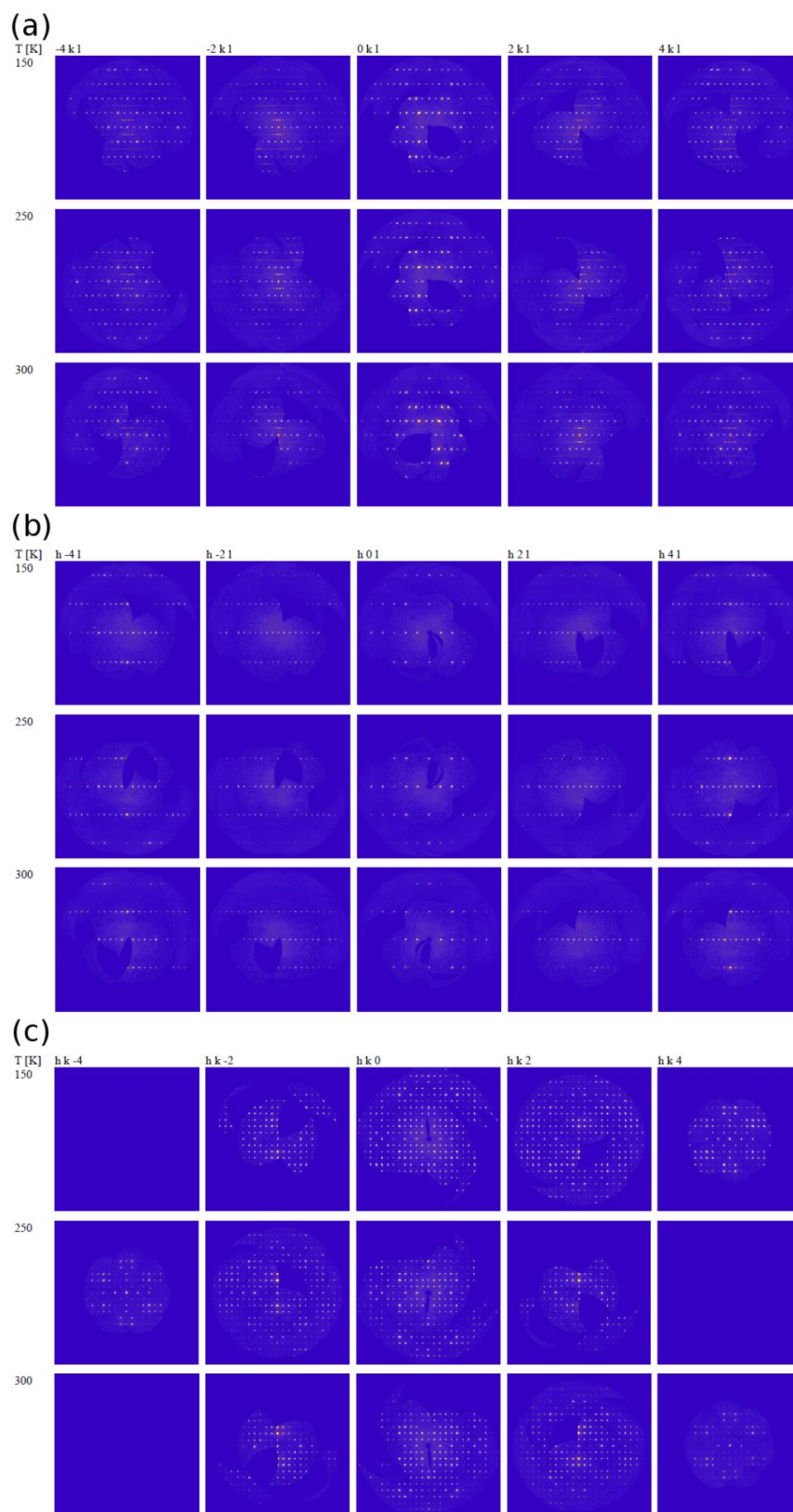
This study was supported by the TEAM 2009-4/6 grant of the Foundation for Polish Science.

REFERENCES

- (1) Horiuchi, S.; Tokura, Y. Organic Ferroelectrics. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 357–366.
- (2) Katrusiak, A.; Szafranski, M. Ferroelectricity in $\text{NH}\cdots\text{N}$ Hydrogen Bonded Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 576–579.
- (3) Katrusiak, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Grech, E. Stereochemistry and Transformations of $\text{NH}\cdots\text{N}$ Hydrogen Bonds. *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 135–141.
- (4) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Ferroelectric Order of Parallel Bistable Hydrogen Bonds. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 1–4.

- (5) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. Pressure Tuning between $\text{NH}\cdots\text{N}$ Hydrogen-Bonded Ice Analogue and $\text{NH}\cdots\text{Br}$ Polar dabcoHBr Complexes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9755–9758.
- (6) Szafranski, M. Bias-Field and Pressure Effects on the One-Dimensional Dielectric Response in $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ Hydrogen-Bonded 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Hydrobromide Crystal. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9479–9488.
- (7) Szafranski, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Proton Disorder in $\text{NH}\cdots\text{N}$ Bonded [dabcoH] $^+\text{I}^-$ Relaxor: New Insights into H-Disordering in a One-Dimensional H_2O Ice Analogue. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4334–4338.
- (8) Olejniczak, A.; Katrusiak, A. Pressure Induced Transformations of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) Hydroiodide: Diprotonation of dabco, Its N-Methylation and Co-Crystallization with Methanol. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2528–2532.
- (9) Slater, J. S. Theory of the Transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 16–33.
- (10) Samara, G. A. Vanishing of the Ferroelectric and Antiferroelectric States in KH_2PO_4 -Type Crystals at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 103–106.
- (11) Umebayashi, H.; Frezer, B. C.; Shirane, G.; Daniels, W. B. Effects of Hydrostatic Pressure on the Ferroelectric Curie Temperatures of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 . *Solid State Commun.* **1967**, *5*, 591–594.
- (12) Moritomo, Y.; Koshihara, S.; Tokura, Y. Asymmetric-to-Centrosymmetric Structure Change of Molecules in Squaric Acid Crystal: Evidence for Pressure-Induced Change of Correlated Proton Potentials. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5429–5435.
- (13) Samara, G. A. Pressure Dependence of the Static and Dynamic Properties of KH_2PO_4 and Related Ferroelectric and Antiferroelectric Crystals. *Ferroelectrics* **1987**, *71*, 161–182.
- (14) Katrusiak, A. Structural Origin of Triclinic Point in KDP-Type Ferroelectrics. *Ferroelectrics* **1996**, *188*, 5–10.
- (15) Yasuda, N.; Okamoto, M.; Shimizu, H.; Fujimoto, S.; Yoshino, K.; Inushi, Y. Pressure-Induced Antiferroelectricity in Ferroelectric CsH_2PO_4 . *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1311–1314.
- (16) Pepinsky, R.; Vedam, K. $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$: New Room-Temperature Ferroelectric. *Phys. Rev.* **1959**, *114*, 1217–1218.
- (17) Samara, G. A. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of Hydrogen-Bonded Ferroelectrics: $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ and $\text{LiD}_3(\text{SeO}_3)_2$. *Phys. Rev.* **1968**, *173*, 605–613.
- (18) Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Picozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y. Above-Room-Temperature Ferroelectricity in a Single-Component Molecular Crystal. *Nature* **2010**, *463*, 789–792.
- (19) Szafranski, M. Simple Guanidinium Salts Revisited: Room-Temperature Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Structures. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8755–8762.
- (20) Samara, G. A.; Semmingsen, D. Effects of Pressure on the Dielectric Properties and Phase Transition of the 2-D Antiferroelectric Squaric Acid: ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ and $\text{D}_2\text{C}_4\text{O}_4$). *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1401–1407.
- (21) Merrill, L.; Bassett, W. A. Miniature Diamond Anvil Pressure Cell for Single Crystal X-ray Diffraction Studies. *Rev. Sci. Instrum.* **1974**, *45*, 290–294.
- (22) Piermarini, G. J.; Block, S.; Bernett, J. D.; Forman, R. A. Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- (23) Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions. *J. Geophys. Res.* **1985**, *91*, 4673–4676.
- (24) Oxford Diffraction CrysAlisPro, Data Collection and Processing Software for X-ray Diffractometers GUI, Version 4; Agilent Technologies: Santa Clara, CA, 2010.
- (25) Katrusiak, A. Shadowing and Absorption Corrections of Single-Crystal High-Pressure Data. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 461–467.
- (26) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. In *High-Pressure Crystallography*; Katrusiak, A., McMillan, P. F., Eds.; Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, The Netherlands, 2004; Vol. 140, Chapter 1.
- (27) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (28) Braga, D.; Maini, L.; Grepioni, F. Crystallization from Hydrochloric Acid Affords the Solid-State Structure of Croconic Acid (175 Years after Its Discovery) and a Novel Hydrogen-Bonded Network. *CrystEngComm* **2001**, *3*, 27–29.
- (29) Katrusiak, A. Geometric Effects of H-Atom Disordering in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 2992–3002.
- Ratajczak-Sitarz, M.; Katrusiak, A. Coupling of Molecular Orientation with the Hydrogen-Bond Dimensions and H-Sites in Carboxylic Acids. *J. Mol. Struct.* **2011**, *995*, 29–34.
- (30) Katrusiak, A.; Nelmes, R. J. On the Pressure Dependence of the Crystal Structure of Squaric Acid ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, L765–L772.
- (31) Semmingsen, D.; Hollander, F. J.; Koetzle, T. F. A Neutron Diffraction Study of Squaric Acid (3,4-Dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione). *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4405–4412.
- (32) Tun, Z.; Nelmes, R. J.; McIntyre, G. J. On the Pressure Dependence of the Hydrogen Bond Dimensions in Squaric Acid ($\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$). *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1987**, *20*, 5667–5675.
- (33) Nicol, M.; Yin, G. Z. Organic Chemistry at High Pressure: Can Unsaturated Bonds Survive 10 GPa? *J. Phys.* **1984**, *45* (C8), 163–172.
- (34) Katrusiak, A. Coupling of Displacive and Order-Disorder Transformations in Hydrogen-Bonded Ferroelectrics. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, S89–S92.
- (35) Szafranski, M.; Katrusiak, A. Giant Dielectric Anisotropy and Relaxor Ferroelectricity Induced by Proton Transfers in $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ -Bonded Supramolecular Aggregates. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6779–6785.

7. Załącznik B: Obrazy dyfrakcyjne warstw



Rysunek B.1. Obrazy dyfrakcyjne warstw zrekonstruowanych na podstawie pomiarów 2-fenyloimidazolu w 0.1 MPa i 150, 250 oraz 300 K.

Summary

I conducted high-pressure study of molecular crystals with $\text{NH}\cdots\text{N}$ and $\text{OH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, showing their new properties. High pressure has different impact on the structure and it can cause various structural transformations.

My research on pyrazole revealed that it is a mixture of neutral and ionic molecules at ambient conditions. I also discovered new high-pressure phase of pyrazole.

Study on 4-bromo-3,5-dimethylpyrazole indicated that the chains of $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded molecules at high pressure can transform into cyclic trimers.

In contrary to pyrazole and 4-bromo-3,5-dimethylpyrazole, trimers of 3,5-dimethylpyrazole, which occur at ambient pressure, are stable up to 3.2 GPa.

Crystals of 2-phenylimidazole demonstrate similar structure stability at high pressure. Results of dielectric and NMR study revealed that except for neutral molecules there are domains with disproportionated molecules, cations and anions.

Analysis of the data collected for croconic acid helped to understand why ferroelectric crystals do not create the paraelectric phase.

To sum up, my thesis provided new experimental information, which allowed the introduction of novel properties and transformation of $\text{NH}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds in molecular crystals. In addition, the research regarding croconic acid allowed me to suggest a new class of ferroelectric crystals, which do not transform into the paraelectric phase.