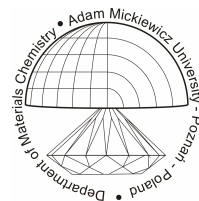




Zakład Chemii Materiałów
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu



ANNA OLEJNICZAK

Polimorfizm i właściwości dielektryczne
kryształów $dabco \cdot HA$
($HA = HI, HBr, HClO_4$)

*Polymorphism and dielectric properties
of crystals of $dabco \cdot HA$
($HA = HI, HBr, HClO_4$)*

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

Poznań, marzec 2010

Podziękowania

W szczególny sposób pragnę podziękować Panu Profesorowi Andrzejowi Katrusiakowi, opiekunowi mojej pracy, za poświęcony mi czas, wskazanie interesującego przedmiotu badań oraz wszystkie wskazówki, dzięki którym praca moja zawdzięcza to, co w niej najlepsze.

Dziękuję dr. Waldemarowi Nowickiemu za wykonanie badań proszkowych dabcoHI , Michałowi Andrzejewskiemu i Michalinie Anioła za współpracę przy wysokociśnieniowych badaniach dabcoHBr , dabco2HBr oraz dabcoHClO_4 .

Dziękuję dr Małgorzacie Ratajczak-Sitarz, mgr Hannie Piotrowicz, dr. Marcinowi Podsiadło oraz dr. Kamilowi Dziubkowi za ciekawe dyskusje naukowe, pomoc merytoryczną i techniczną oraz miłą atmosferę pracy.

Dziękuję także prof. Markowi Szafrzańskiemu za wykonanie badań kalorymetrycznych i dielektrycznych dabcoHI .

Dziękuję mamie i bratu za wyrozumiałość i wsparcie, jakie mi okazali.

Badania wysokociśnieniowych struktur dabcoHI z roztworu wodnego były finansowane w ramach grantu KBN Nr N N204 278637.

Spis treści

1 Jodowodorek 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabcoHI) – pierwszy anizotropowy relaksor.....	4
2 Bistabilne wiązania wodorowe i ich znaczenie	10
3 Metodyka badań.....	12
3.1 Komora diamentowa.....	12
3.2 Krystalizacja wysokociśnieniowa.....	14
3.3 Wysokociśnieniowa dyfraktometria monokrystaliczna.....	15
3.3 Kalibracja ciśnienia.....	15
3.4 Dyfraktometria monokrystaliczna w zmiennej temperaturze	16
3.5 Dyfraktometria proszkowa	16
3.6 Zastosowane programy	17
4 Kryształy kompleksów 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z monokwasami (dabcoHA, HA = HI, HBr, HClO ₄)	18
4.1 Dziesięć odmian polimorficznych dabcoHI	18
4.2 Dwie odmiany polimorficzne dabcoHBr	23
4.3 Sześć odmian polimorficznych dabcoHClO ₄	27
5 Solwaty dabcoHA	33
5.1 Kokryształy uzyskane z roztworu dabcoHI w metanolu	33
5.1.1 Trimetanolowy dijodowodorek dabco2HI·3CH ₃ OH w 1.80 GPa/296K ...	35
5.1.2 Dimetanolowy jodek <i>N</i> -metylodabco dabcoCH ₃ I·2CH ₃ OH w 2.40 GPa/296 K	37
5.2 Hydraty dabcoHI.....	39
5.2.1 Hydrat 5dabcoHI·4H ₂ O w 0.50 GPa/296 K.....	41
5.2.2 Hydrat dabcoHI·H ₂ O w 1.40 GPa/296 K.....	44
5.3 Metanolowy hydrat dabcoHI·H ₂ O·CH ₃ OH w 3.10 GPa/296 K.....	46
5.4 Kokryształy dabcoCH ₃ Br·CH ₃ OH.....	49
6 Kompleksy dabco2HBr.....	53
6.1 Struktury faz I, II i III monohydratu dabco2HBr·H ₂ O	56
7 Wiązania wodorowe w kompleksach dabcoHA	58
8 Polimorfizm i właściwości dielektryczne kompleksów dabcoHI.....	61
9 Podsumowanie	64
10 Literatura.....	69
11 Załączniki: lista publikacji.....	75
11.1 Ten polymorphs of NH+...N hydrogen bonded DABCO complexes: Supramolecular origin of giant anisotropic dielectric response in polymorph V ...	76
11.2 Pressure induced transformations of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) hydroiodide: diprotonation of dabco, its <i>N</i> -methylation and cocrystallization with methanol.....	108

1 Jodowodorek 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabcoHI) – pierwszy anizotropowy relaksor

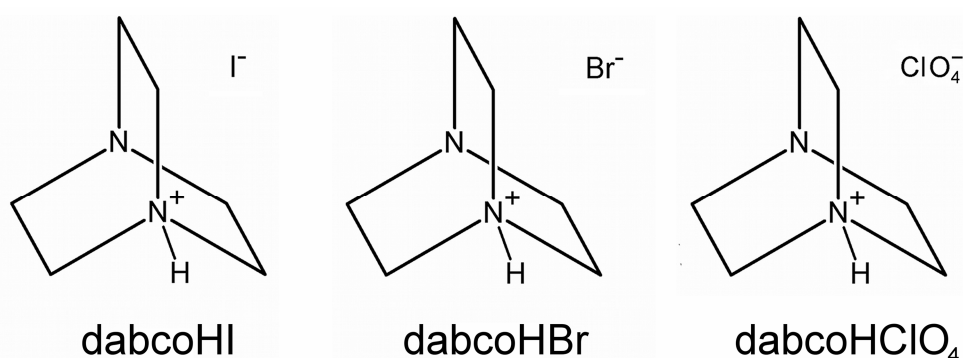
Ważnym zapotrzebowaniem współczesnej elektroniki są materiały o wyjątkowych właściwościach dielektrycznych. Potrzeby te wynikają z postępującej miniaturyzacji urządzeń elektronicznych, wzrostu prędkości ich działania i poszukiwania efektywnych sposobów elektronicznego zapisywania informacji oraz magazynowania energii elektrycznej. Jednym z typów poszukiwanych materiałów dielektrycznych są ferroelektryki. Wykazują one spontaniczną polaryzację dielektryczną, wykorzystywaną do zapisu informacji w pamięciach elektronicznych. Innym ważnym zadaniem związanym z miniaturyzacją jest budowa kondensatorów o wymaganej pojemności. Zmniejszając wymiary okładek kondensatora zmniejsza się również jego pojemność, którą można z kolei zwiększyć stosując izolator o wyższej stałej dielektrycznej, ϵ . Najwyższe wartości ϵ , dochodzące do kilku tysięcy, wykazują, tak zwane, relaksory ferroelektryczne. W obecnie produkowanych urządzeniach stosowane są ferroelektryki i relaksory, oparte na perowskitach typu BaTiO_3 i PbTiO_3 oraz ich krysztaly mieszane. Odkryto również kilka innych materiałów prototypowych – przeważnie ceramicznych i ostatnio również polimerowych. Jednakże intensywnie poszukiwane są ferroelektryki i relaksory organiczne, które byłyby przyjazne dla środowiska, nie zawierały ołowiu, byłyby łatwe do utylizacji, lekkie i posiadały lepsze parametry niż te obecnie stosowane (Horiuchi *et al.*, 2010).

Jednym z kierunków poszukiwań są materiały ferroelektryczne i relaksory z wiązaniami wodorowymi $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Pierwsze ferroelektryki tego typu zostały odkryte w roku 1999 na Wydziałach Chemii oraz Fizyki UAM – były to kompleksy 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO, dabco) z kwasami HClO_4 i HBF_4 , oznaczonych w skrócie jako dabcoHClO_4 i dabcoHBF_4 , oraz z kwasem HReO_4 – dabcoReO_4 (Szafranski, Katrusiak, 2000; Szafranski *et al.*, 2002). Również już w 1999 roku stwierdzono zagadkowe zachowanie się wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w kompleksach z kwasem bromowodorowym (dabcoHBr), w strukturze których, w temperaturze pokojowej, proton pozostawał nieuporządkowany w dwóch położeniach odległych o 0.813 Å, pomimo że wiązanie to jest średniej długości i odległość $\text{N}\cdots\text{N}$ wynosi w nim 2.787(8) Å (Katrusiak *et al.*, 1999; Budzianowski, 2006). Wyjaśnienie tej anomalii zajęło kilka lat. W roku 2008 stwierdzono, że kompleks dabco z kwasem

jodowodorowym (dabcoHI), izostrukturalny z dabcoHBr, wykazuje właściwości relaksorowe i gigantyczną odpowiedź dielektryczną rzędu 6000 (Szafrąński, Katrusiak, 2008). Przedstawiona równocześnie teoria strukturalnego mechanizmu powstania właściwości relaksorowych zakładała, że obserwowany nieporządek protonów jest wynikiem uśrednienia położenia protonów leżących przy jednym lub drugim z atomów azotu. Położenie protonów związane jest, z kolei, z polaryzacją nanoobszarów sieci, czego wynikiem są fluktuacje pola krystalicznego i gigantyczna odpowiedź dielektryczna (Szafrąński, Katrusiak, 2004).

Przeprowadzone w zmiennych warunkach termodynamicznych badania wykazały, że właściwości relaksorowe dabcoHI zanikają powyżej 410 K lub w ciśnieniu wyższym niż 0.25 GPa. Przemiana fazowa prowadząca do zaniku tych właściwości jest przemianą destrukcyjną, niszczącą monokryształ dabcoHI, i z tego powodu stwierdzenie przyczyn strukturalnych zaniku właściwości relaksorowych było utrudnione. Na podstawie wykonanych wcześniej badań wysokociśnieniowych struktury dabcoHBr wiadomo było, że przemiana tego związku spowodowana jest rozerwaniem homoskoniugowanych wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ łączących kationy dabco w łańcuchy w fazie niskociśnieniowej, i utworzenie par jonowych przez wiązanie wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$ w fazie wysokociśnieniowej (Budzianowski, Katrusiak, 2006; Szafrąński, 2009). Ponieważ rozerwanie wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ powodowało zanik właściwości relaksorowych, przypuszczano, że podobne przemiany mają miejsce w dabcoHI. Celem badań podjętych w ramach mojej rozprawy doktorskiej była weryfikacja tej hipotezy, i dostarczenie informacji strukturalnych o związanych wodorowo kompleksach dabco w różnych warunkach termodynamicznych. Wyniki badań wykonanych w mojej rozprawie miały służyć wyjaśnieniu mechanizmu powstawania gigantycznej odpowiedzi dielektrycznej w kompleksach z wiązaniami wodorowymi. W ramach rozprawy podjęłam systematyczne badania polimorfizmu, wiązań wodorowych typu $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ oraz innych słabych oddziaływań. Jako obiekt badań wybrałam najciekawsze z kompleksów dabco z kwasami HBr i HI, ze względu na ich unikatowe właściwości i potencjalne zastosowania, oraz ferroelektryczny kompleks dabco z HClO_4 . Kompleksy te w warunkach normalnych są ciałami stałymi i ich kryształy otrzymałam z roztworu wodnego przez odparowanie. W wysokim ciśnieniu kryształy nowych odmian polimorficznych otrzymałam z substancji rozpuszczonej w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku, przeprowadziłam krystalizację, a następnie

w warunkach izochorycznych lub izotermicznych. Związki tego typu były dotychczas badane jedynie w ciśnieniu atmosferycznym oraz niskiej i wysokiej temperaturze (Głowiak *et al.*, 1975; Katrusiak *et al.*, 1999; Katrusiak, 2000; Budzianowski, 2006; Szafrąński, Katrusiak, 2008), za wyjątkiem dabcoHBr, który był także badany w wysokim ciśnieniu (Budzianowski, Katrusiak, 2006). Wzory strukturalne przebadanej serii związków, jodowodoru, bromowodoru oraz chloranu(VII) 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (w skrócie dabcoHI, dabcoHBr, dabcoClO₄) przedstawia rysunek 1.1.

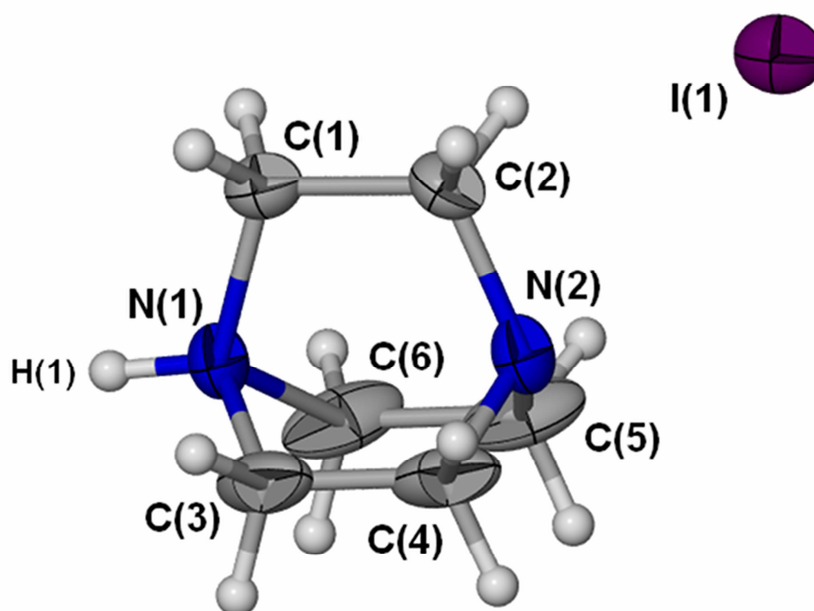


Rysunek 1.1 Wzory strukturalne i symbole kompleksów dabco badanych eksperymentalnie w ramach niniejszej rozprawy.

Cząsteczka dabco w zależności od konformacji posiada wysoką symetrię: w konformacji skręconej (tak zwana, konformacja śmigła) jest to symetria D_3 (321), natomiast przy płaskich mostkach N-CH₂-CH₂-N symetria cząsteczki wzrasta do D_{3h} ($\bar{6}m2$). Protonowanie jednego z atomów azotu powoduje z kolei obniżenie symetrii kationu dabcoH⁺ (rysunek 1.2) do symetrii grupy punktowej C_3 (3) dla konformacji skręconej i C_{3v} (3m1) dla konformacji o płaskich mostkach.

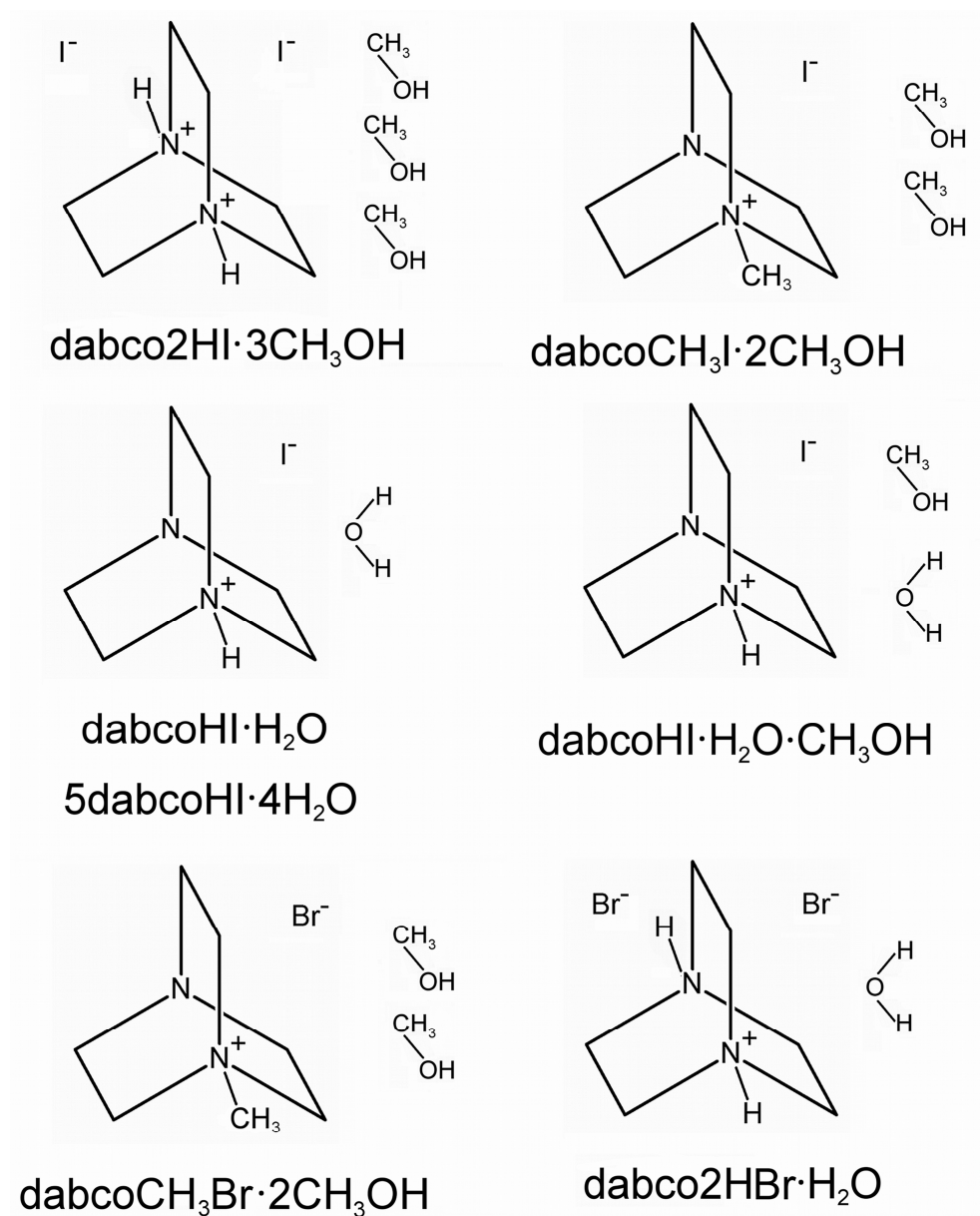
Krystaliczne dabcoHI było pierwszą czystą (tzn. nieDOMIESZKOWANĄ) substancją wykazującą gigantyczną odpowiedź dielektryczną. Dlatego badania nad tym kompleksem oraz innymi analogami dabcoHA są niezbędne, dla zrozumienia zależności pomiędzy budową mikroskopową tych kompleksów oraz ich właściwościami makroskopowymi. Również dabcoHBr wykazuje gigantyczną odpowiedź dielektryczną, zanikającą po ogrzaniu substancji powyżej 410 K (Szafrąński, 2009). Wspólną cechą struktur kompleksów dabco o właściwościach relaksorowych są wiązania wodorowe typu NH⁺...N, łączące kationy dabcoH⁺ w idealnie lub prawie idealnie liniowe łańcuchy.

Dotychczasowe badania strukturalne dabcoHBr wskazywały, że zanik właściwości relaksorowych spowodowany jest zerwaniem tych łańcuchów i powstaniem par jonowych. Rozpoczynając moje badania strukturalne dabcoHI, izostrukuralnego z dabcoHBr, miałam potwierdzić te wstępne ustalenia. W założeniu dla dabcoHI miał to być jeden pomiar strukturalny potwierdzający wcześniejszą teorię. Jednak wyznaczając kolejne struktury polimorficzne dabcoHI stopniowo zdawałam sobie sprawę, że dotychczasowych ustaleń o zaniku właściwości relaksorowych nie można zastosować do tego związku: w żadnej z dziesięciu odmian polimorficznych nie nastąpiło zerwanie związanych wiązaniem $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ łańcuchów. Istnienie ogromnej różnorodności struktur dabcoHI z łańcuchami związanych wodorowo kationów rzucało nowe światło na przyczyny istnienia właściwości relaksorowych w tej grupie kryształów.



Rysunek 1.2 Kation dabcoH⁺ w strukturze dabcoHI w 0.1 MPa/296 K oraz zastosowana numeracja atomów.

Ubočnym efektem przeprowadzonych przeze mnie badań było otrzymanie kokryształów dabcoHI oraz synteza diiodowodoru dabco (dabco2HI), a także jodku oraz bromku *N*-metylo-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (dabcoCH₃I oraz dabcoCH₃Br) i ich kokrysztalizacja (rysunek 1.3).



Rysunek 1.3 Wzory strukturalne i symbole kokryształów otrzymanych w ramach niniejszej rozprawy w procesie krystalizacji dabcoHI, dabcoHBr i dabco2HBr; diiodowodorek dabco oznaczono jako dabco2HI, a jodek oraz bromek *N*-metylo-1,4diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako dabcoCH₃I oraz dabcoCH₃Br.

Zagadnienia związane z kokryształizacją są interesujące, ze względu na możliwości otrzymywania związków chemicznych w nowej postaci. Kokryształizacja może być wykorzystywana w przemyśle farmaceutycznym, gdzie tworzone są kokryształy związków biologicznie aktywnych, o nowych właściwościach, a jednocześnie zachowujące ich właściwości farmakologiczne. Kokryształizacja jest również zjawiskiem istotnym w geofizyce i przemyśle wydobywczym, gdyż ogromne

pokłady gazów na znacznych głębokościach pod ziemią i pod wodą oraz te poddawane działaniu wysokiego ciśnienia, występują w postaci hydratów, podobnie jak w procesie przesyłania gazów. Hydraty metanu (Dyadin *et al.*, 1997; Nakano *et al.*, 1999; Chou *et al.*, 2000) stanowią największe pokłady węgla na Ziemi, dlatego zrozumienie procesów ich tworzenia jest tak ważne. Poza niewielką grupą gazów, głównie metanu, istnieje mało badań na temat wpływu ciśnienia na tworzenie się solwatów. Natomiast badania w ramach niniejszej rozprawy, oraz moje badania dotyczące innych związków (Olejniczak *et al.*, 2009), potwierdzają, że wpływ ciśnienia na tworzenie solwatów może dotyczyć wszystkich substancji. W celu pełnego przedstawienia wpływu ciśnienia na sposób krystalizacji substancji, do rozprawy włączyłam hydraty i inne solwaty kompleksów dabczo (rysunek 1.3), które otrzymałam podczas krystalizacji pod wysokim ciśnieniem.

2 Bistabilne wiązania wodorowe i ich znaczenie

Wiązania wodorowe odgrywają ogromną rolę w strukturze i właściwościach wielu substancji, zarówno tych prostych, jak i bardzo skomplikowanych, ważnych pod względem technologicznym czy biologicznym. Wiązania wodorowe posiadają energię niższą niż wiązania kowalencyjne i wiele oddziaływań jonowych, pełnią one jednak istotną rolę w przekształceniach substancji, wpływając na upakowanie i asocjacje cząsteczek. Do najczęściej wymienianych przykładów znaczenia wiązań wodorowych w agregacji cząsteczek i tworzeniu struktur krystalicznych należą między innymi polimorfizm lodu, czy formowanie się helisy DNA.

Istnieje ogromna ilość typów wiązań wodorowych (Jeffrey, Seanger, 1991), jednak moja praca poświęcona została kompleksom krystalicznym tworzącym wiązania typu $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Są to tzw. bistabilne wiązania homoskoniugowane, w których proton może zmieniać swoje położenie pomiędzy dwoma atomami azotu. Zainteresowanie tymi wiązaniami wynikało z ich analogii do struktur ferroelektryków typu KDP, które wzięły swą nazwę od diwodorofosforanu(V) potasu, KH_2PO_4 (*ang.* calcium dihydrogen phosphate). Kryształy KDP obejmują grupę (anty)ferroelektryków, których właściwości dielektryczne i spontaniczna polaryzacja wynikają z polaryzacji (uporządkowania) atomów wodoru lub protonów w jednym położeniu w wiązaniu $\text{OH}\cdots\text{O}$ (Slater, 1941). Dotychczas większość badań właściwości ferroelektrycznych substancji z wiązaniami wodorowymi skupiało się głównie na wiązaniach $\text{OH}\cdots\text{O}$, i przez wiele lat właściwości ferroelektryczne kryształów z wiązaniami wodorowymi wiązano głównie z tym typem wiązań (Horiuchi *et al.*, 2010). Cechą charakterystyczną ferroelektryków typu KDP jest zygzakowaty motyw powiązanych wodorowo cząsteczek i występowanie spontanicznej polaryzacji w kierunku prostopadłym do kierunku tych wiązań.

W kryształach typu KDP oprócz położenia protonu w wiązaniach wodorowych na właściwości kryształów znaczny wpływ posiadają również reorientacje cząsteczek wynikające ze zmiany struktury elektronowej atomów tlenu (Katrusiak, 1993, 1994, 1995, 1996a, 1996b, 1996c, 1999a, 2004a), dlatego poszukiwano analogicznych materiałów, w których atomy tlenu mogły by być zastąpione atomami azotu, które nie wymuszają zmian orientacji. Okazało się, że dobrymi kandydatami nowych materiałów ferroelektrycznych tego typu są substancje z wiązaniami wodorowymi pomiędzy atomami azotu. Bistabilne wiązania $\text{NH}\cdots\text{H}$ lub $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ również odgrywają znaczącą

rolę w budowie struktur molekularnych, a co najważniejsze, istnieje możliwość wyeliminowania reorientacji cząsteczek wywołanej przeskokiem protonu w wiązaniu wodorowym. Porównanie struktur z bistabilnymi wiązaniami $\text{NH}\cdots\text{N}$ potwierdziło istnienie niewielkich tylko reorientacji grup z wiązaniem $\text{NH}\cdots\text{N}$ przy przeniesieniu protonu (Katrusiak, 1999b).

Nowe organiczne materiały ferroelektryczne i relaksorowe oparte są na krystalicznych kompleksach z wiązaniem wodorowym typu $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, w których spontaniczna polaryzacja wynika z asymetrycznego położenia protonu pomiędzy atomami azotu. Zarówno w ferroelektrykach typu KDP, jak i ferroelektrykach i relaksorach typu $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, kluczową rolę odgrywa położenie bistabilnego atomu wodoru lub protonu, w wiązaniu wodorowym. Podstawowa różnica pomiędzy ferroelektrykami typu KDP i ferroelektrykami typu $\text{NH}\cdots\text{N}$ wynika z silnych korelacji strukturalnych z położeniem atomu wodoru/protonu w wiązaniach $\text{OH}\cdots\text{O}$, które są znacznie słabsze w wiązaniach $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. W przeciwieństwie do ferroelektryków typu KDP, gdzie spontaniczna polaryzacja występuje prostopadle do wiązania wodorowego, w ferroelektrykach typu $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ spontaniczna polaryzacja może występować wzdłuż wiązań. Dlatego położenie protonu ma znacznie większy wkład w spontaniczną polaryzację kryształu, niż w ferroelektrykach typu KDP. Ponadto, w wiązaniach typu $\text{NH}\cdots\text{N}$ lub $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ występuje słaba zależność położenia atomu wodoru z orientacją cząsteczek lub jonów, co osłabia korelację dalekiego zasięgu w kryształach. Dlatego w kryształach tych mogą powstawać niewielkie polarne obszary, o wymiarach rzędu nanometrów, odpowiedzialne za gigantyczną polaryzowalność i właściwości relaksorowe.

3 Metodyka badań

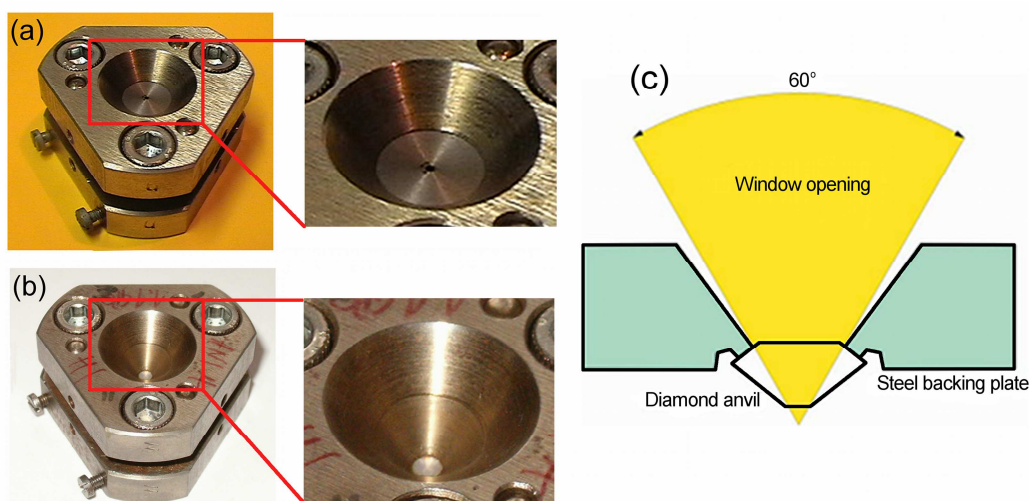
Istotnym utrudnieniem planowanych badań kompleksów dabcu był destrukcyjny charakter zachodzących w nich przemian fazowych. W szczególności dla dabcuHI zarówno przy wzroście temperatury powyżej 410 K lub wzroście ciśnienia powyżej 70 MPa monokryształy ulegały rozpadowi na drobny proszek. Pomimo ogromnego rozwoju metodyki pomiarowej oraz obliczeniowej w dyfraktometrii proszkowej, dyfraktometria monokrystaliczna posiada nadal szereg istotnych zalet, z których jako najważniejsze wymienić można dużą dokładność wyników strukturalnych oraz możliwość wykonywania bardzo dokładnych badań korzystając z tradycyjnych lamp rentgenowskich i sprzętu laboratoryjnego. Natomiast dyfraktometryczne badania proszkowe nadal związane są z szeregiem trudności pomiarowych i obliczeniowych, z których do najistotniejszych należą konieczność zarejestrowania dyfraktogramów o wysokiej rozdzielczości, skomplikowane procedury wyznaczania wymiarów komórki elementarnej i symetrii kryształu, oraz trudności w rozwiązywaniu struktury, oraz udokładnianiu położeń i czynników temperaturowych atomów. Szczególnie trudne, ze względu na znaczny stopień pokrywania się refleksów, są proszkowe badania struktur pseudosymetrycznych.

3.1 Komora diamentowa

Ze względu na umieszczenie próbki w masywnej i szczelnej komorze, badania wysokociśnieniowe były bardzo trudne eksperymentalnie i wykonywano je bardzo rzadko. Przełom nastąpił w 1958 roku, kiedy skonstruowano komory z kowadełkami diamentowymi (*ang.* Diamond Anvil Cell, stąd powszechnie stosowany akronim DAC; Jamieson *et al.*, 1959; Weir *et al.*, 1959). Diament po raz pierwszy został wykorzystany w przyrządach wysokociśnieniowych w 1950 (Lawson, Tang, 1950), jednak dopiero w 1958 roku do konstrukcji komory użyto przeciwległych kowadełek diamentowych. W 1962 roku van Valkenburg wykorzystał komorę diamentową do przeprowadzenia krystalizacji cieczy, zapewniając hydrostatyczne otoczenie próbki, dzięki wprowadzeniu pomiędzy kowadełką metalowej uszczelki (Valkenburg, 1962). Znaczny postęp wysokociśnieniowych metod badawczych nastąpił w 1974 roku, gdy została skonstruowana miniaturowa komora wysokociśnieniowa Merrilla-Bassetta, zaprojektowana w celu zamontowania jej na główce goniometrycznej i stosowania

do pomiarów z użyciem monokrystalicznego rentgenowskiego dyfraktometru czterokołowego (Merrill, Bassett, 1974).

W mojej pracy badawczej stosowałam różne modyfikacje komór z kowadełkami diamentowymi. Wybór typu komory wysokociśnieniowej był uwarunkowany właściwościami badanego związku oraz szczegółami planowanych eksperymentów: zakresu ciśnienia i szacowanej temperatury rozpuszczania kryształów w wysokim ciśnieniu wewnątrz DAC. Komora zaopatrzona w dyski berylowe daje możliwość pomiaru z większą kompletnością danych ze względu na szeroki kąt otwarcia okienek zapewniających dostęp promieniowania rentgenowskiego do próbki, wynoszący najczęściej około 40° od osi komory (rysunek 3.1.1). Jednak beryl w temperaturze około 500 K mięknie, co ogranicza możliwości użycia takich komór, gdy wymagane jest stosowanie wysokiej temperatury w krystalizacji izochorycznej. Ponadto, dyski berylowe powodują wysoki poziom tła na rejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych oraz są źródłem dyfrakcyjnych prążków proszkowych, przesłaniających część obrazu dyfrakcyjnego próbki. Komora zaopatrzona w dyski stalowe posiada mniejszy kąt otwarcia (ok. 30°), jednak pozwala na przeprowadzenie eksperymentu w znacznie wyższej temperaturze, a brak dysków berylowych obniża absorpcję komory oraz daje niski poziom tła. Obie komory zostały przedstawione na rysunku 3.1.1.



Rysunek 3.1.1 Komora wysokociśnieniowa: (a) z dyskami berylowymi, (b) z dyskami stalowymi, oraz (c) okno otwarcia w komorze z dyskami stalowymi (Katrusiak, 2008).

3.2 Krystalizacja wysokociśnieniowa

Wysokociśnieniowa krystalizacja jest metodą alternatywną do wielu innych metod krystalizacji przeprowadzanych w ciśnieniu atmosferycznym, 0.1 MPa. Podstawową zaletą metod wysokociśnieniowych jest możliwość otrzymania kryształów *in situ* w obszarach ich stabilności termodynamicznej. Dzięki temu można uniknąć zniszczenia wyhodowanych monokryształów w destrukcyjnych przemianach fazowych.

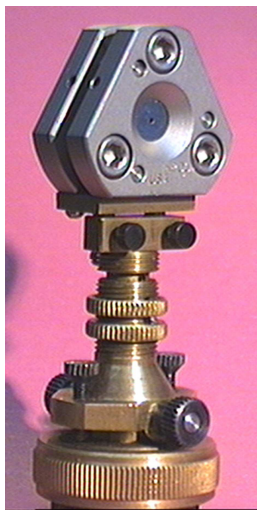
Metoda wysokociśnieniowej krystalizacji w DAC ciągle się rozwija i stwarza szerokie możliwości pomiarowe, w szczególności przeprowadzenie *in situ* pomiarów dyfraktometrycznych. Dlatego wybrałam ją jako główną metodę krystalizacji kompleksów dabco. Monokryształy badanego związku otrzymywane są w komorze ciśnieniowej wewnątrz niewielkiego otworu, wykonanego w metalowej uszczelce i umieszczonej pomiędzy dwoma kowadełkami diamentowymi. Odpowiedni do badań dyfraktometrycznych monokryształy można otrzymać w warunkach izochorycznych przy zmianie temperatury lub w warunkach izotermicznych przy zmianie objętości.

W warunkach normalnych wszystkie kompleksy dabco badane w ramach niniejszej rozprawy są ciałami stałymi o wysokich temperaturach topnienia, rzędu 500 K (z rozkładem). W wykonywanych przeze mnie eksperymentach wysokociśnieniowych do ładowania komory używałam roztworów nasyconych kompleksów dabco w wybranych rozpuszczalnikach, lub umieszczałam w komorze kilka kryształów badanego kompleksu, a następnie zalewałam je rozpuszczalnikiem. Wybór metody uzależniony był od rozpuszczalnika, planowanego zakresu ciśnienia pomiarowego, oraz temperatury stosowanej w procesie krystalizacji. Natomiast wybór rozpuszczalnika uwarunkowany był rozpuszczalnością badanego kompleksu oraz ciśnieniem jego krystalizacji, ograniczającym zakres hydrostatyczności warunków pomiarowych. Jako rozpuszczalniki stosowałam wodę, alkohol metylowy i etylowy, oraz ich mieszaniny. Woda jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem wszystkich badanych przeze mnie kompleksów dabco, jednak posiada niskie ciśnienie krystalizacji, już w 0.90 GPa (Block *et al.*, 1965). Powyżej tego ciśnienia krystalizacja rozpuszczalnika uniemożliwia kontrolowaną krystalizację badanej substancji. Alkohole metylowy i etylowy, które mają wyższe ciśnienie krystalizacji, odpowiednio 3.50 GPa oraz 1.80 GPa w temperaturze pokojowej (Piermarini *et al.*, 1973; Brugmans, Vos, 1995), okazały się dobrymi rozpuszczalnikami dla dabcoHI. Dlatego w celu zapewnienia warunków hydrostatycznych oraz odpowiedniego stężenia badanych kompleksów

konieczne było stosowanie mieszanin metanol:woda (stosunek objętościowy 1:1) lub metanol:etanol:woda (16:3:1), która jest hydrostatyczna do wysokiego ciśnienia około 10 GPa (Hazen, Finger, 1982).

3.3 Wysokociśnieniowa dyfraktometria monokrystaliczna

Monokrystaliczne pomiary dyfraktometryczne prowadziłam korzystając z komory Merrill-Bassetta zamontowanej na statycznej głowicy goniometrycznej (Katrusiak, 1999), specjalnie przystosowanej do tego typu pomiarów (rysunek 3.3.1). Badania strukturalne wykonałam przy użyciu monokrystalicznego czterokołowego dyfraktometru KM4CCD, stosując lampę rentgenowską z antykatodą molibdenową ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$). Monokryształ zamknięty w komorze ciśnieniowej centrowałam metodą cienia uszczelki (Budzianowski, Katrusiak, 2004). Stosowany zakres pomiarowy kąt dyfraktometrycznych został opracowany w celu optymalnego dostępu wiązki rentgenowskiej pierwotnej i wyjścia refleksów przez okienko komory, minimalizacji absorpcji komory i przesłaniania próbki przez uszczelkę, oraz optymalizacji wykorzystania powierzchni detektora i czasu pomiaru (Budzianowski, Katrusiak, 2004).



Rysunek 3.3.1 Komora wysokociśnieniowa zamontowana na głowicy goniometrycznej, wykonane na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

3.3 Kalibracja ciśnienia

Pomiary ciśnienia wewnątrz DAC wykonywałam przy użyciu spektrometru BETSA PRL w oparciu o metodę fluorescencji rubinu (Forman *et al.*, 1972; Piermarini *et al.*,

1975). Metoda ta oparta jest na liniowej zależności przesunięcia pasma fluorescencji R₁ rubinu, od ciśnienia, do około 20 GPa. Pomiary ciśnienia zostały wykonane z dokładnością 0.05 GPa.

3.4 Dyfraktometria monokrystaliczna w zmiennej temperaturze

Badania strukturalne wykonano przy użyciu monokrystalicznego czterokołowego dyfraktometru KM4CCD z lampą rentgenowską o antykatodzie molibdenowej ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$), wyposażonym w przystawkę niskotemperaturową Oxford Cryosystems 700 Series (dokładność stabilizacji temperatury rzędu 0.1 K). Niskotemperaturowe monokrystaliczne badania rentgenograficzne przeprowadziłam dla kryształów otrzymanych w wysokim ciśnieniu a następnie wyjętych z komory i zamontowanych na standardowej głowicy goniometrycznej.

3.5 Dyfraktometria proszkowa

Dyfraktometrię proszkową zastosowałam w celu identyfikacji wysokociśnieniowych oraz wysokotemperaturowych faz dabcoHI. Do wykonania pomiarów wykorzystany został dyfraktometr Bruker D8 Advance, pracującym w geometrii Bragg-Brentano, zaopatrzonego w monochromator Johanssona (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$). Fazy dabcoHI identyfikowałam na podstawie zarejestrowanych w różnych warunkach temperatury dyfraktogramów proszkowych porównując je z dyfraktogramami wygenerowanymi z danych dla faz wysokociśnieniowych. Dyfraktometryczne pomiary proszkowe zostały wykonane w zakresie od 296 do 503 K. Ze względu na znaczną metastabilność niektórych faz dabcoHI badania temperaturowe wykonano w cyklach ogrzewania i chłodzenia próbki. Tak zarejestrowane dyfraktogramy proszkowe porównano z dyfraktogramami proszkowymi obliczonymi na podstawie struktur dabcoHI wyznaczonych z badań monokrystalicznych. Obliczenia te wykonałam programem Mercury (Macrae *et al.*, 2008).

Badania proszkowe faz wysokotemperaturowych dabcoHI wykonane zostały również przez dra Waldemara Nowickiego w Hamburskim Laboratorium Promieniowania Synchrotronowego (HASYLAB), korzystając z dyfraktometru proszkowego pracującego w geometrii Debye-Scherrera z detektorem pozycyjnym o wysokiej czułości, (PSD - Position Sensitive Detector), stosując promieniowanie o długości fali $\lambda = 0.65131 \text{ \AA}$, monochromatyzowane kryształem krzemu (Knapp *et al.*,

2004a; 2004b). Temperatura próbki wypełniającej kapilarę kontrolowana była przy użyciu termopary typu S (Pt 10%, Pt/Rh), z dokładnością do 1 K.

3.6 Zastosowane programy

Do przeprowadzenia monokrystalicznych pomiarów dyfraktometrycznych, przeglądania i oceny jakości danych oraz wstępnej ich redukcji wykorzystywałam programy CrysAlisCCD oraz CrysAlisRED (Xcalibur CCD System, 2009). Korekcji natężeń refleksów, związanej z efektem absorpcji przez próbkę i komorę wyokociśnieniową oraz zaciemnianiem (zasłanianiem) próbki przez uszczelkę, dokonałam stosując program REDSHABS (Katrusiak, 2003, 2004). Struktury rozwiązałam korzystając z metod bezpośrednich i udokładniałam używając programów SHELXS (Sheldrick, 1997a) oraz SHELXL (Sheldrick, 1997b). Rysunki struktur przygotowałam przy pomocy programu X-Seed (Barbour, 2001; Persistence of Vision Pty. Ltd., 2004). Szczegółowe dane strukturalne dla zbadanych przeze mnie kryształów zamieściłam na załączonej płycie CD w formacie CIF.

4 Kryształy kompleksów 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z monokwasami (dabcoHA, HA = HI, HBr, HClO₄)

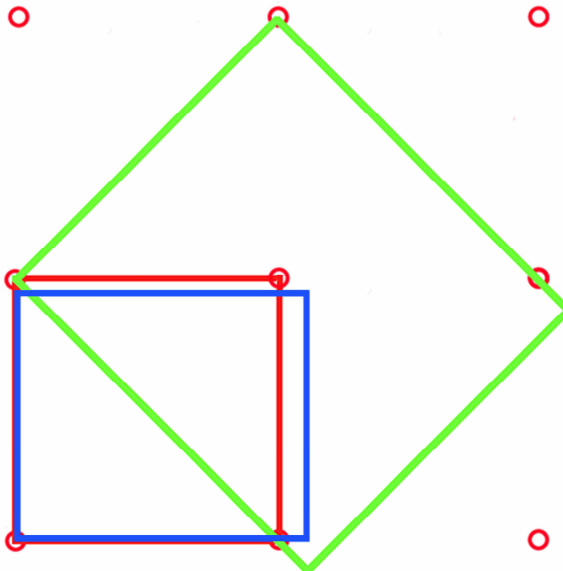
4.1 Dziesięć odmian polimorficznych dabcoHI

Krystalizacje dabcoHI wykonałam izochorycznie według procedur opisanych w części metodycznej rozprawy (patrz też załącznik 11.1). Jako rozpuszczalnik wybrałam metanol, który posiada wysokie ciśnienie krystalizacji oraz bardzo dobrze rozpuszcza dabcoHI. Natomiast wysokociśnieniowe krystalizacje z roztworu wodnego oraz z mieszaniny metanolu, etanolu i wody doprowadziło do powstania solwatów opisanych w rozdziale 5.

Badania kalorymetryczne i dielektryczne dabcoHI wskazały na istnienie siedmiu odmian polimorficznych tego kompleksu. Przed rozpoczęciem moich badań określona była jedynie struktura fazy V, istniejąca w warunkach normalnych oraz zakresie temperatury od 1.5 do 370 K (Szafranski, Katrusiak, 2008; Szafranski *et al.*, 2010). Dyfraktometryczne badania monokryształów innych faz uniemożliwiały destrukcyjne przemiany fazy V dabcoHI. Trudności te pokonałam wykonując krystalizacje *in situ* w obszarach stabilności faz, dzięki czemu monokryształy nie ulegały zniszczeniu podczas przemian fazowych. W ten sposób *in situ* wykrywałam na przykład w 0.20 GPa fazę VII, która po otworzeniu komory przekształca się w fazę VI, a ten kryształ z kolei po podgrzaniu do 370 K ulega przemianie do fazy IV bez zniszczenia monokryształu. Badania dyfraktometryczne przeprowadzone w warunkach wysokiego ciśnienia oraz szerokim zakresie temperatury pozwoliły mi określić struktury pięciu nowych faz dabcoHI. Natomiast trzy wysokotemperaturowe fazy wyznaczyłam metoda dyfraktometrii proszkowej. Obecnie z dziesięciu faz dabcoHI nieznana pozostaje jedynie struktura fazy X.

Obecnie dostępne dane proszkowe pozwoliły określić symetrię oraz parametry komórek elementarnych: faza I – układ tetragonalny, grupa przestrzenna $P4/mmm$, $a = 6.4575(2) \text{ \AA}$, $c = 5.3396(2) \text{ \AA}$, $Z = 1$; faza II – układ rombowy, grupa przestrzenna $Pmmm$, $a = 6.5558(3) \text{ \AA}$, $b = 6.3157(3) \text{ \AA}$, $c = 5.3215(2) \text{ \AA}$, $Z = 1$, faza III – układ rombowy, grupa przestrzenna $Cmmm$, $Z = 1$ (Nowicki *et al.*, 2010), oraz stwierdzić, że fazy I, II i III są izostrukuralne z fazą I chloranu(VII) dabco (dabcoHClO₄) (Katrusiak, 2000). DabcoHClO₄ w fazie I posiada tetragonalną symetrię grupy przestrzennej $P4/mmm$; w strukturze tej aniony chloranowe(VII) są pozycyjnie i orientacyjnie

nieuporządkowane (koziołkują), a kationy dabcoH^+ rotują wokół osi C_3 , ale nadal pozostają powiązane wiązaniami $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w łańcuchy biegnące wzdłuż kierunku [001]. Ze względu na histerezę temperaturową przemian pomiędzy fazami I, II i III, badania synchrotronowe, wnoszące najdokładniejsze informacje strukturalne, nie ustaliły jednoznacznie sekwencji wyznaczonych symetrii faz II lub III. Natomiast proszkowe badania laboratoryjne wyraźnie wskazują, że pomiędzy fazami I, II i III występują jedynie nieznaczne różnice wymiarów sieci krystalicznej oraz budowy struktury. Pozwala to stwierdzić, że rombowa fazy II i III różnią się od fazy I typem nieporządku kationów i anionów oraz związanymi z tym naprężeniami sieci przekształcającymi sieć tetragonalną P do sieci rombów P i C. Zależności odkształceń sieci faz I, II i III dabcoHI przedstawiłam na rysunku 4.1.1.



Rysunek 4.1.1 Zależność naprężeń sieci faz I (tetragonalna sieć P, kolor czerwony), II (rombowa sieć P, kolor niebieski) i III (rombowa sieć C, kolor zielony) dabcoHI w rzucie wzdłuż kierunku [001]. Sekwencja faz II i III została opisana w tekście.

Tabela 4.1.1 Wybrane dane strukturalne dla wysokociśnieniowych faz VII-IX dabcoHI oraz fazy V stabilnej w warunkach normalnych.

Faza	V ^{a)}	VII	VIII	IX	IX
<i>p</i> (GPa)	0.0001	0.20(5)	0.20(5)	0.50(5)	1.00(5)
<i>T</i> (K)	300	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Układ kryst.	Heksagonalny	Rombowy	Rombowy	Jednoskośny	Jednoskośny
Gr. przestrz.	$P\bar{6}m2$	<i>Pbcm</i>	<i>Cmm2</i>	<i>P2/c</i>	<i>P2/c</i>
Stałe sieciowe					
<i>a</i> (Å)	7.0930(10)	5.3423(11)	10.638(2)	8.4180(17)	8.3430(17)
<i>b</i> (Å)	7.0930(10)	12.200(2)	13.125(3)	6.0961(12)	5.9730(12)
<i>c</i> (Å)	5.3460(11)	13.309(3)	6.1430(12)	16.690(3)	16.525(3)
β (°)	90	90	90	102.04(3)	101.91(3)
<i>V</i> (Å ³)	232.93(7)	867.4(3)	857.7(3)	837.6(3)	805.8(3)
<i>Z</i>	1	4	4	4	4
ρ (g/cm ³)	1.712	1.838	1.859	1.904	1.979
Kompletność (%)		45.3	50.3	21.3	33.3
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)		0.1078/0.1380	0.0439/0.0880	0.0617/0.0868	0.0757/0.1403
R_1/wR_2 (wszystkie I)		0.1223/0.1422	0.0596/0.0949	0.0743/0.0900	0.0847/0.1471

^{a)} Szafranski, Katrusiak, 2008

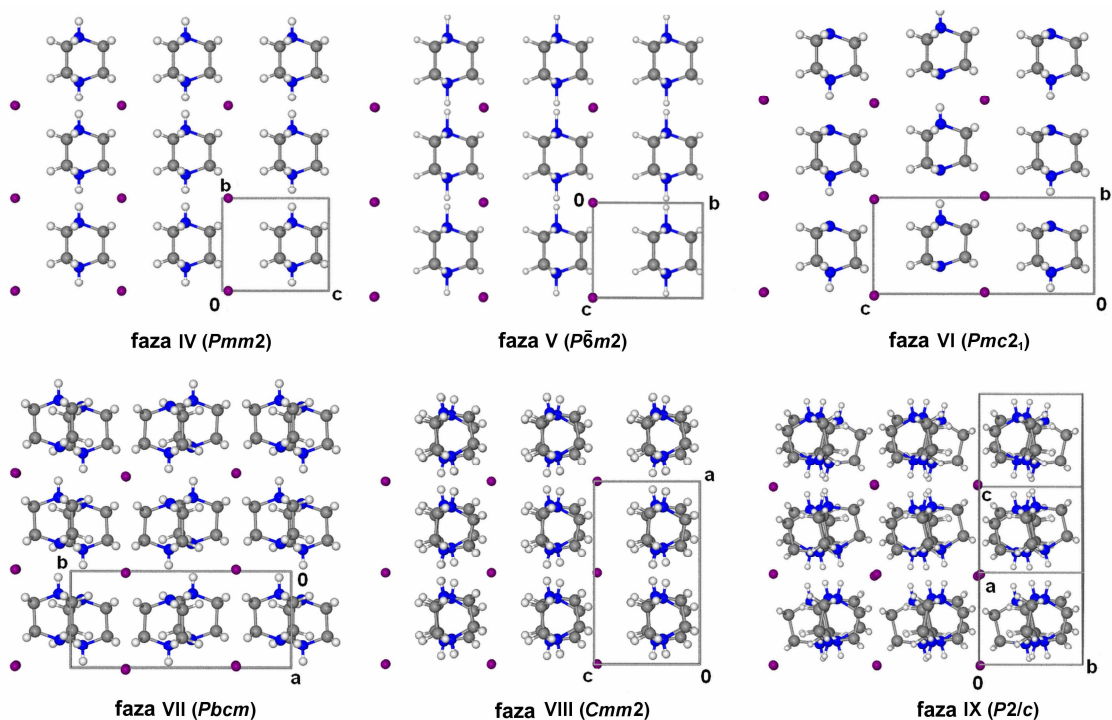
Tabela 4.1.2 Wybrane dane strukturalne dla faz IV i VI dabcoHI w funkcji temperatury w ciśnieniu atmosferycznym.

Faza	IV	VI	VI	VI	VI
<i>T</i> (K)	400(2)	296(2)	220(2)	160(2)	100(2)
Układ kryst.			Rombowy		
Gr. przestrz.	<i>Pmm2</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>
Stałe sieciowe					
<i>a</i> (Å)	6.622(8)	6.6567(10)	6.6529(13)	6.6518(13)	6.6598(12)
<i>b</i> (Å)	5.343(7)	5.3409(8)	5.3357(11)	5.3302(11)	5.3322(10)
<i>c</i> (Å)	6.228(12)	12.2343(15)	12.120(2)	12.065(2)	12.041(2)
<i>V</i> (Å ³)	220.3(6)	434.96(11)	430.23(15)	427.77(15)	427.59(13)
<i>Z</i>	1	2	2	2	2
ρ (g/cm ³)	1.809	1.833	1.853	1.864	1.865
Kompletność (%)	84.9	95.6	82.1	81.6	92.2
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0745/0.1725	0.0418/0.1189	0.0494/0.1290	0.0510/0.1324	0.0632/0.1735
R_1/wR_2 (wszystkie I)	0.1300/0.2072	0.0427/0.1204	0.0501/0.1302	0.0512/0.1327	0.0651/0.1758

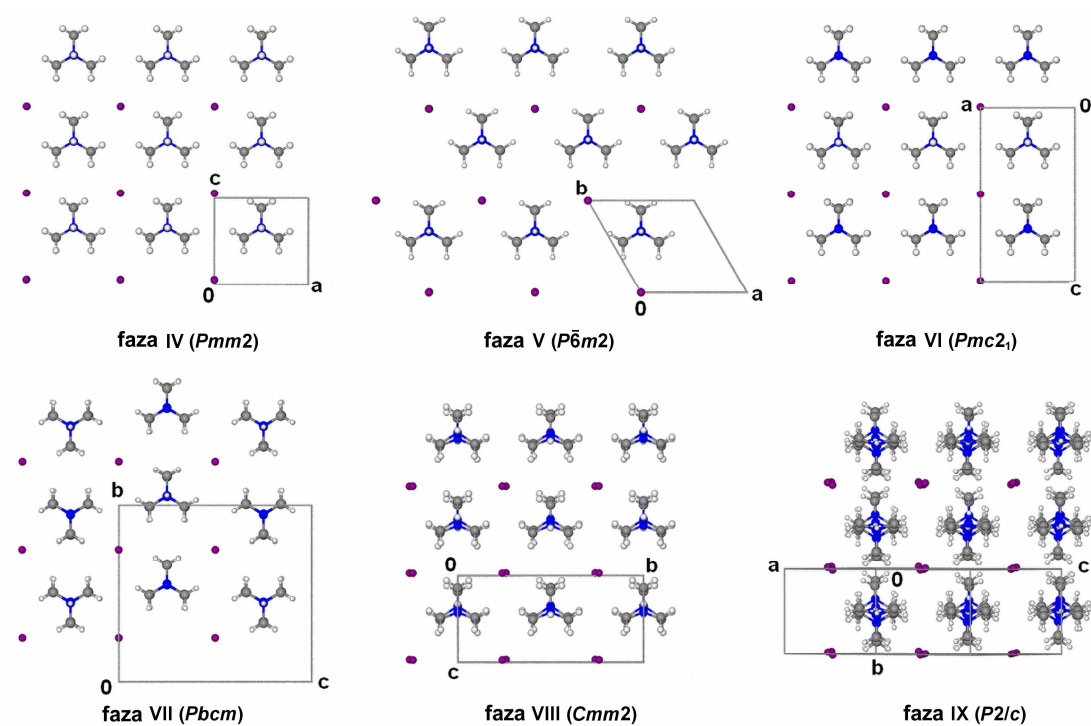
Wszystkie struktury faz I-IX dabcoHI zawierają liniowe, lub prawie linowe, związane wiązania wodorowymi NH⁺...N łańcuchy. Za upakowanie jonów w strukturach odpowiedzialne są głównie, poza oddziaływaniami NH⁺...N, również oddziaływania elektrostatyczne i kontakty CH...I. O oddziaływaniach elektrostatycznych wyraźnie świadczą położenia anionów I, Zawsze w pobliżu wiązań wodorowych NH⁺...N. Natomiast brak jest w tych strukturach kontaktów protonu z anionami jodu, które są skoordynowane 8-krotnie poprzez kontakty CH...I we wszystkich fazach, za wyjątkiem fazy V, gdzie występująca koordynacja kontaktami CH...I jest 6-krotna. Pomiędzy fazami IV, VI oraz VII występuje duże podobieństwo

izostrukturalne, ale faza IV wyróżnia się nieuporządkowanym położeniem protonu, który jest uporządkowany w fazach VI oraz VII. Natomiast czynnikiem wyróżniającym fazę VII jest obrót kationów w strukturze, o 60° , w co drugiej warstwie (rysunki 4.1.2 oraz 4.1.3). Zmiana położenia protonów i orientacji kationów związane są ze zmianą wymiarów komórek elementarnych i symetrii (tabele 4.1.1 i 4.1.2). To właśnie dzięki zmianom wymiarów komórki elementarnej (podwojeniu parametrów) mogłam stwierdzić zróżnicowanie struktury tych bardzo podobnych faz i uzyskać pełną zgodność wyników dyfraktometrycznych badań strukturalnych z niezależnymi pomiarami kalorymetrycznymi i dielektrycznymi. W przypadku przemiany z fazy VI do VI polegającej na uporządkowaniu protonów w wiązaniach wodorowych, zaobserwowałam pojawienie się bardzo słabych refleksów pomiędzy węzłami sieci odwrotnej fazy IV w kierunku $[z^*]$. Na podstawie badań kalorymetrycznych, dielektrycznych i dyfraktometrycznych mogłam nakreślić diagram fazowy dabcoHI, przedstawiony na rysunku 4.1.4. Wiele faz dabcoHI charakteryzuje się długotrwałą histerezą wymuszanych temperaturowo i ciśnieniowo przemian, i z tego powodu na diagramie zaznaczone są granice faz odpowiadające wzrostowi temperatury i ciśnienia. Obszar metastabilności faz dabcoHI obejmuje warunki normalne. Wykryształizowany w tych warunkach z roztworu wodnego dabcoHI tworzy kryształy heksagonalnej fazy V, które podgrzane do 410 K przechodzą do fazy IV, a schłodzone poniżej 375 K przekształcają się w fazę VI i tygodniami lub nawet miesiącami pozostają w tej fazie, zanim przekształcą się powtórnie do fazy V. Wzrost ciśnienia powyżej 0.20 GPa powoduje przekształcenie fazy V do fazy VIII, a wzrost temperatury i ciśnienia, do fazy VII. Kryształizacja dabcoHI w wysokim ciśnieniu silnie zależy od rozpuszczalnika, co powodowało, że fazę IX mogłam wykryształizować w szerokim zakresie ciśnienia, obejmującym obszar tworzenia fazy VII.

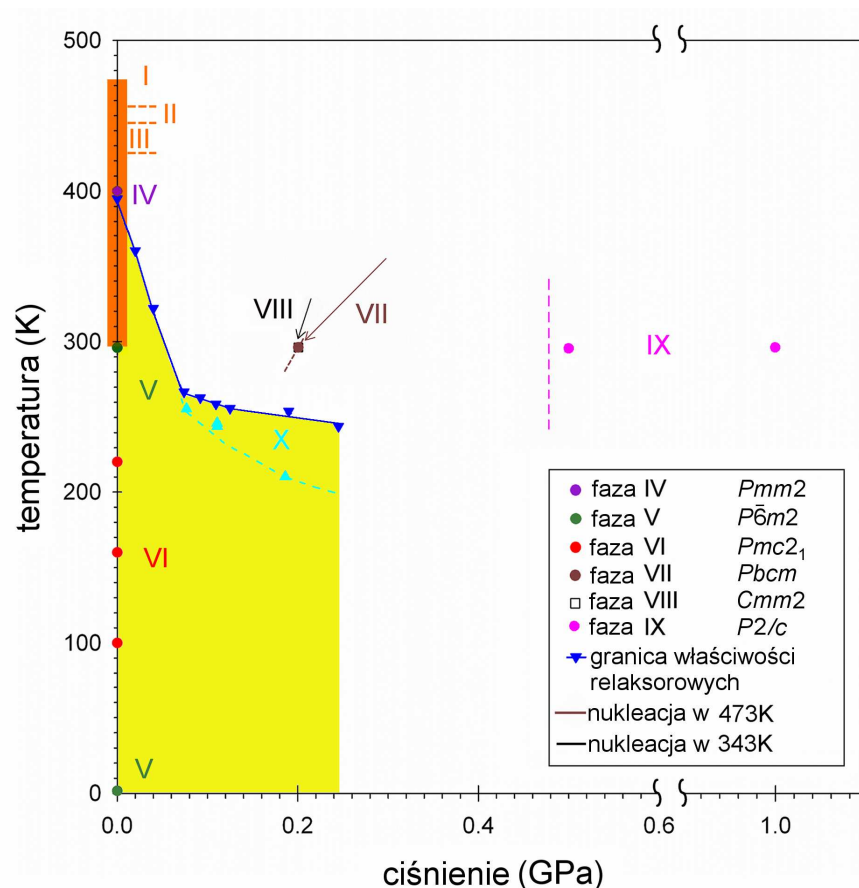
Wyniki moich badań polimorfów dabcoHI, szczegółowe opisy struktur oraz analizę oddziaływań międzyjonowych, a także dyskusję przemian fazowych przedstawiłam w załączniku 11.1.



Rysunek 4.1.2 Struktury polimorfów dabcoHI przedstawione w rzutach prostopadłe do łańcuchów $NH^+ \cdots N$. Łańcuchy te są równoległe do głównych kierunków krystalograficznych, za wyjątkiem fazy IX, w której łańcuchy biegną wzdłuż kierunku [201].



Rysunek 4.1.3 Struktury polimorfów IV-IX dabcoHI przedstawione w rzutach wzdłuż łańcuchów $NH^+ \cdots N$.

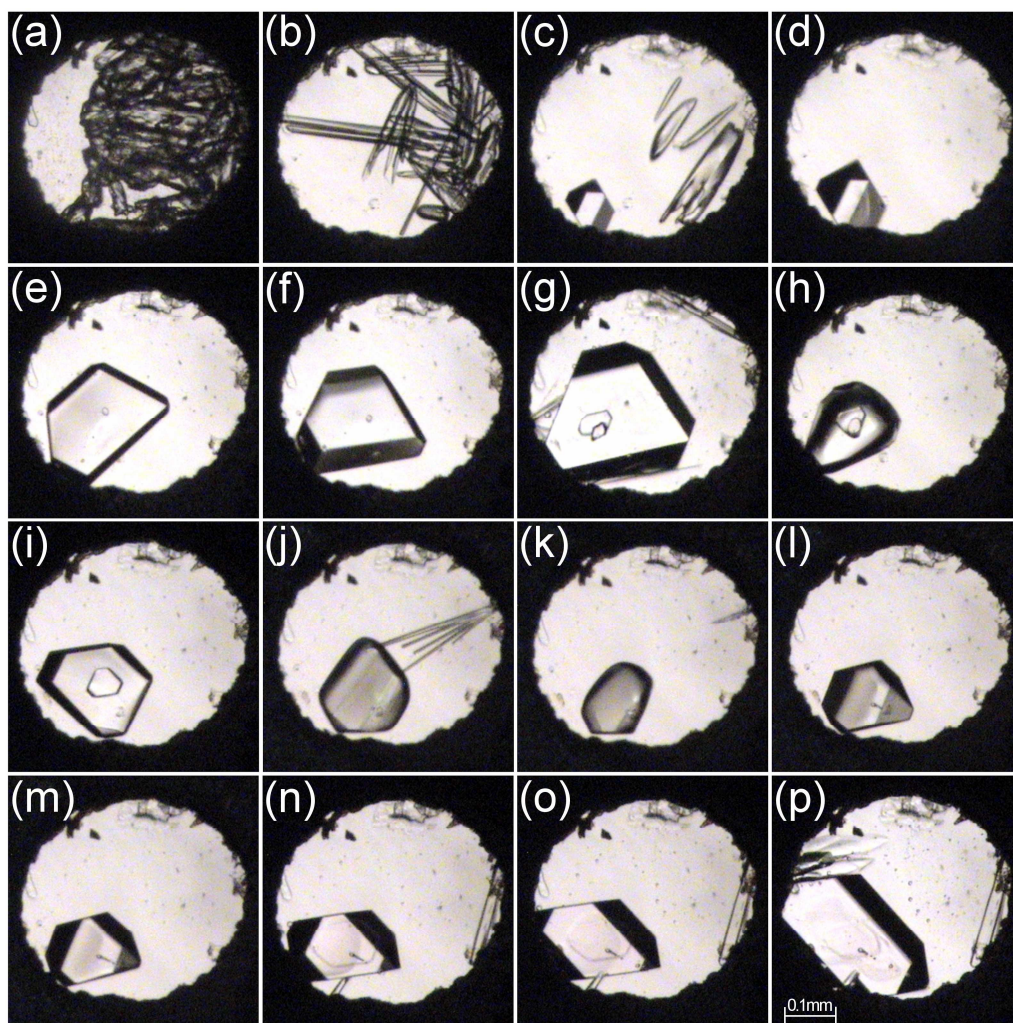


Rysunek 4.1.4 Diagram fazowy dabcoHI. Strzałki wskazują warunki nukleacji kryształu, linie przerywane oznaczają granice faz, żółtym kolorem zaznaczono obszar występowania gigantycznej stałej dielektrycznej (dla faz V oraz X), natomiast występujące w tym obszarze fazy IV i VI nie wykazują właściwości relaksorowych. Zakres badań proszkowych oznaczyłam kolorem pomarańczowym.

4.2 Dwie odmiany polimorficzne dabcoHBr

Ogromna różnorodność fazowa dabcoHI i jedynie dwie fazy znane dla dabcoHBr skłoniły mnie do ponowienia prób otrzymania nowych odmian tego związku. Krystalizacje dabcoHBr zostały przeprowadzone w sposób analogiczny jak w przypadku dabcoHI, poprzez umieszczenie niewielkiej ilości dabcoHBr w komorze DAC i zalaniu ich rozpuszczalnikiem. Monokryształy otrzymano metodą izochoryczną. DabcoHBr rozpuszcza się znacznie słabiej w metanolu niż dabcoHI, natomiast bardzo dobrze we wodzie. Jednak, aby uniknąć krystalizacji wody oraz zwiększyć stężenie dabcoHBr w roztworze, wykorzystano mieszaninę metanolu i wody, w stosunku objętościowym 1:1. Wszystkie przeprowadzone dla otrzymanych monokryształów badania dyfraktometryczne wskazały, że są to kryształy opisanej wcześniej fazy II,

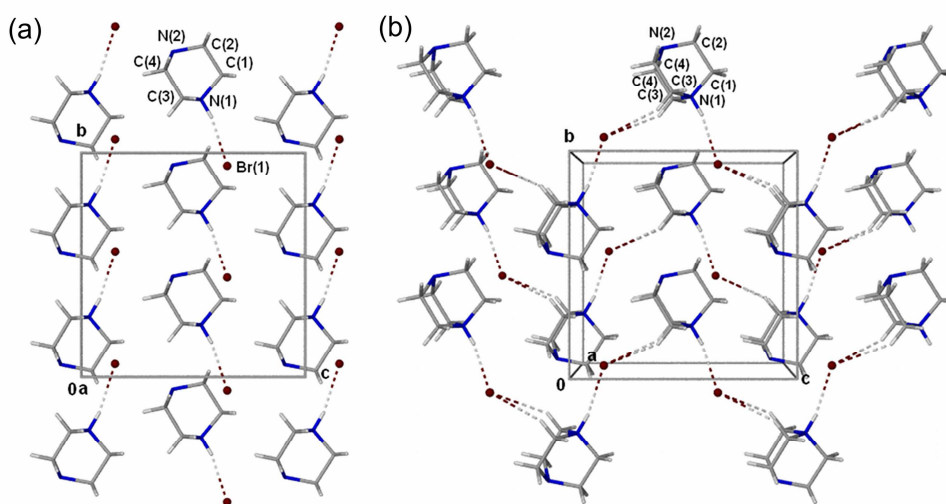
o symetrii grupy przestrzennej $Pm2_1n$ (Budzanowski, 2006). Pełny pomiar z udokładnieniem struktury wykonałam jedynie dla ciśnienia 0.40 GPa/296 K. Etapy krystalizacji dabcoHBr w ciśnieniu 0.40 GPa przedstawia rysunek 4.2.1. Pomimo prób nie udało mi się uniknąć powstania, oprócz hodowanego monokryształu, kilku małych kryształów dodatkowych, jednak nie obniżyły one dokładności wykonanego pomiaru. Natomiast już w ciśnieniu 1.30 GPa nastąpiło *N*-metylowanie dabco, dając w rezultacie bromek *N*-metylodabco w kompleksie z metanolem, którego struktura została opisana w podrozdziale 5.4. Wybrane dane strukturalne dla dabcoHBr w 0.40 GPa/296 K przedstawiłam w tabeli 4.2.1.



Rysunek 4.2.1 Etapy wzrostu kryształu dabcoHBr podczas krystalizacji izochorycznej z roztworu metanol-woda: (a) masa polikrystaliczna w początkowym etapie ogrzewania w 333 K, (b) równoczesne rozpuszczanie się i wzrost kryształów w 408 K, (c) ciąg dalszy rozpuszczania się i jednoczesnego wzrostu monokryształu w 423 K, (d) wzrost monokryształu w 423 K, (e) w 406 K, (f) w 400 K (g) w 323 K z narastającymi dodatkowymi kryształami, (h) kryształ po ponownym ogrzewaniu do 413 K, (i) w 412 K, (j) w 415 K wraz

z ponownym pojawieniem się dodatkowych kryształów, (k) próbka po podgrzaniu w 423 K, (l) etap chłodzenia i wzrost monokryształu w 410 K, (m) w 408 K, (n) w 403 K, (o) w 373 K, oraz (p) kryształ w 0.40 GPa/296 K. Okruchy rubinu do kalibracji ciśnienia znajdują się przy górnej krawędzi uszczelki. Przedstawiony na zdjęciach proces krystalizacji trwał 8 godzin.

Struktura dabcoHBr wyznaczona w 0.40 GPa potwierdziła, że faza II jest stabilna już w tym ciśnieniu. W fazie tej nie występują wiązania wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, charakterystyczne dla kompleksów dabcoHBr w 0.1 MPa. Pojawiają się natomiast wiązania wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$, tworzące pary jonowe (rysunek 4.2.2a). Ich powstawanie i rozerwanie wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ początkowo uznano za jedyną przyczynę zaniku właściwości relaksorowych w tym kompleksie (Szafranski, 2009) i przypuszczano, że podobny mechanizm odpowiedzialny jest za wygaszenie właściwości relaksorowych w dabcoHI. W strukturze fazy II dabcoHBr, poza wiązaniami wodorowymi $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$, występują charakterystyczne dla wszystkich kompleksów dabcoHA krótkie kontakty anionu z atomami wodoru z mostków etylenowych; każdy anion tworzy jedno wiązanie $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$ i jeden kontakt $\text{CH}\cdots\text{Br}^-$ o odległości $\text{H}\cdots\text{Br}^-$ krótszej od sumy promieni van der Waalsa, według Bondiego (1964) równej 2.95 Å. Kontakty te łączą jony w zygzakowate łańcuchy biegnące w kierunku krystalograficznym [001], przedstawione na rysunku 4.2.2b.

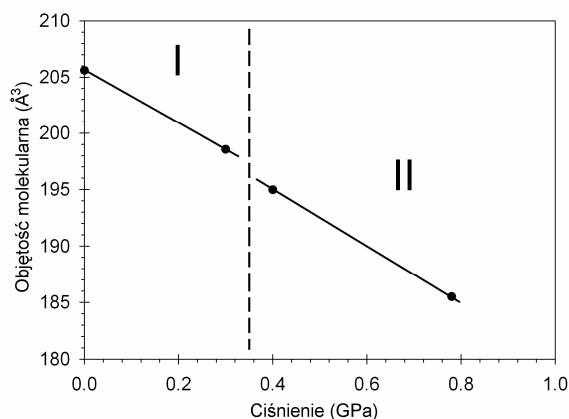


Rysunek 4.2.2 Najkrótsze kontakty międzyjonowe w strukturze dabcoHBr w 0.40 GPa: (a) pary jonowe utworzone poprzez wiązania wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$ oraz (b) autostereogram (Katrusiak, 2001) przedstawiający zygzakowate łańcuchy jonów tworzących kontakty $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$ i $\text{CH}\cdots\text{Br}^-$.

Tabela 4.2.1 Wybrane dane strukturalne dla fazy II dabcoHBr w 0.40 GPa/296 K.

Faza	II
p (GPa)	0.40(5)
T (K)	296(2)
Układ kryst.	Rombowy
Gr. przestrz.	$Cmc2_1$
Stałe sieciowe	
a (Å)	7.542(4)
b (Å)	10.176(5)
c (Å)	10.161(5)
V (Å ³)	779.9(7)
Z	4
ρ (g/cm ³)	1.645
Kompletność (%)	55.7
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0449/0.0637
R_1/wR_2 (wszystkie I)	0.0598/0.0720

W porównaniu do struktury fazy II dabcoHBr w 0.78 GPa (Budzianowski, Katrusiak, 2006), wiązania wodorowe w 0.40 GPa są takie same w granicach błędu (tabela 5.3.2). Jak wykazali Budzianowski i Katrusiak (2006) sieć krystaliczną fazy II można rozpatrywać jako silnie naprężoną fazę I. Parametr ϵ_{12} naprężenia ścinającego dla fazy II w 0.40 GPa wynosi 0.124 i jest większy niż dla struktury w 0.78 GPa, gdzie wynosi 0.111. Taka odwrotna zależność naprężenia przeczy związkowi izostrukuralnemu, co jest zgodne ze znaczną przebudowa struktury i zmianą typu oddziaływań w fazach I i II. Natomiast zaskakujący jest dla tak znacznej przebudowy struktury stosunkowo niewielki skok objętości w przemianie fazowej (rysunek 4.2.3), który wyznaczono w przybliżeniu liniowym zmian objętości na podstawie pomiarów wykonanych w 0.1 MPa, 0.30 GPa (faza I), 0.40 GPa i 0.78 GPa (faza II) wynosi 1.8 % (rysunek 4.2.3).



Rysunek 4.2.3 Ciśnieniowa zależność objętości molekularnej kryształów dabcoHBr w fazie I i II.

Tabela 5.3.2 Najkrótsze kontakty międzyjonowe w fazie II dabcoHBr w 0.40 GPa/296 K i 0.78 GPa/296 K.

DH...A	H...A (Å)	D...A (Å)	Kąt DH...A (°)	Kod symetrii
Faza II w 0.40 GPa^{a)}				
N(1)–H(1n)···Br(1)	2.30	3.19(1)	167.28	0.5+x, 0.5+y, z
C(3)–H(3a)···Br(1)	2.95	3.77(1)	142.64	0.5-x, 0.5-y, z-0.5
C(3)–H(3b)···Br(1)	3.10	3.85(1)	135.33	x, y, z
Faza II w 0.78 GPa^{b)}				
N(1)–H(1)···Br(1)	2.30	3.19(2)	164.39	x, y, z
C(1)–H(3)···Br(1)	2.83	3.69	131.01	-x, 1-y, z-0.5
C(1)–H(2)···Br(1)	3.04	3.78	131.79	0.5+x, 0.5+y, z

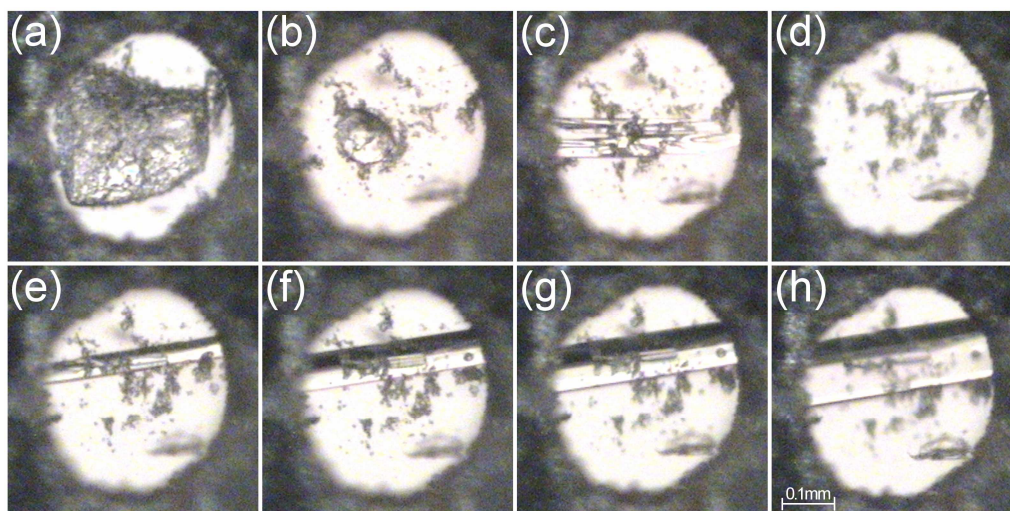
a) niniejsza praca, b) Budzianowski, Katrusiak 2006

4.3 Sześć odmian polimorficznych dabcoHClO_4

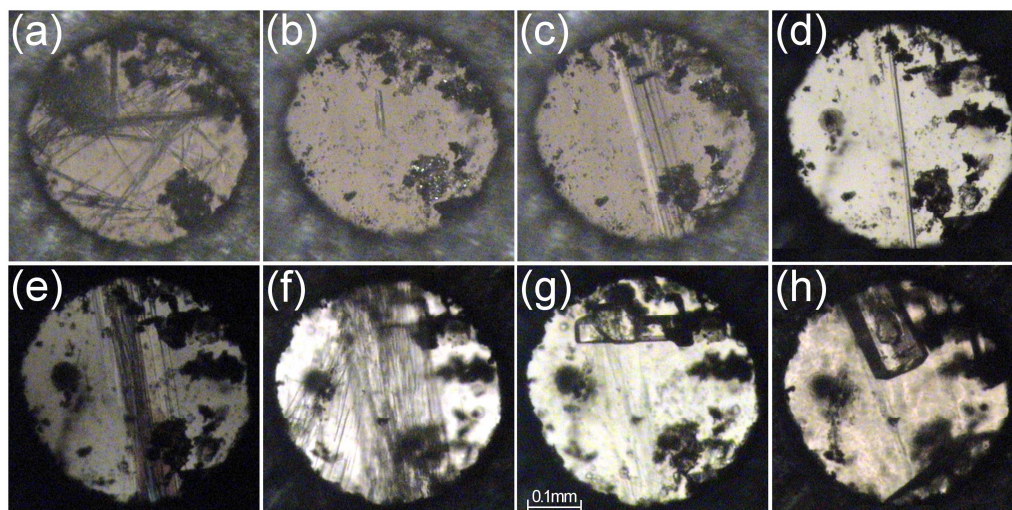
Kryształy dabcoHClO_4 były już badane w warunkach niskiej i wysokiej temperatury (Katrusiak, 2000; Budzianowski, 2006), a także w warunkach wysokiego ciśnienia (Dera, 2000; Budzianowski, 2006). Badania w zmiennej temperaturze wskazały na istnienie pięciu faz dabcoHClO_4 , natomiast badania w wysokim ciśnieniu potwierdziły istnienie fazy II w ciśnieniu 1.05 GPa (Budzianowski, 2006) oraz w ciśnieniu 2.01 GPa (Dera, 2000).

Badając dabcoHClO_4 wykonałam dwie krystalizacje. W obu przypadkach wewnątrz komory umieściłam kilka kryształów dabcoHClO_4 , które następnie zalałam rozpuszczalnikiem, a monokryształy otrzymałam metodą izochoryczną. W pierwszej krystalizacji jako rozpuszczalnik wykorzystałam mieszaninę metanolu z wodą (rysunek 4.3.1). Temperatura rozpuszczania kryształów wynosiła 383 K, a pomiar wykonałam w ciśnieniu 0.40 GPa/296 K. Otrzymałam w ten sposób kryształy fazy II, o symetrii grupy przestrzennej $Pm2_1n$, stabilną również w 0.1 MPa w zakresie temperatur 377-220 K, oraz w ciśnieniu 1.05 GPa (Budzianowski, 2006). W drugiej krystalizacji użyłam jako rozpuszczalnika metanolu. W ciśnieniu 1.80 GPa temperatura rozpuszczania próbki wynosiła 393 K. Wzrost monokryształu ilustruje rysunek 4.3.2. Pomiar dyfraktometryczny wykonany w 1.80 GPa i 296 K wskazał na istnienie nowej, nieznannej dotąd, fazy VI dabcoHClO_4 , o symetrii grupy przestrzennej $Pca2_1$, pomimo że wcześniejsze badania wskazały na istnienie fazy II w zakresie od 0.1 MPa do 2.48 GPa (Dera, 2000). Jednak we wcześniejszych eksperymentach nie rozpuszczono kryształu, natomiast ścisłano go w temperaturze 296 K, co może wskazywać, że

rozpuszczenie lub stopienie próbki jest niezbędne do otrzymania fazy VI. Wybrane dane strukturalne dla otrzymanych przez mnie struktur dabcoHClO_4 oraz faz otrzymanych wcześniej (Katrusiak, 2000; Budzianowski, 2006) zamieściłam w tabelach 4.3.1 i 4.3.2.



Rysunek 4.3.1 Etapy wzrostu monokryształu dabcoHClO_4 z roztworu w metanolu: (a) kryształ dabcoHClO_4 zalany metanolem i zamknięty w komorze w 0.40 GPa/296 K, (b) rozpuszczanie się kryształu podczas ogrzewania w 383 K, (c) wzrost monokryształu w 363 K, (d) wzrost monokryształu w 373 K po ponownym ogrzewaniu, (e) w 353 K, (f) w 343 K (g) w 323 K, oraz (h) w 0.40 GPa/296 K. Okrusz rubinu znajduje się w prawej dolnej części komory.



Rysunek 4.3.2 Izochoryczna krystalizacja fazy VI dabcoHClO_4 z mieszaniny metanol-woda: (a) grupa kryształów w postaci igieł ogrzewana do 393 K, (b) jeden zarodek podczas chłodzenia w 383 K, (c) wzrost monokryształu w 353 K, (d) wzrost monokryształu w 373 K po ponownym ogrzaniu, (e) w 343 K, (f) w 333 K (g) ponowne rozpuszczanie się kryształów, oraz (h) dwa monokryształy dabcoHClO_4 w 1.80 GPa/296 K.

Tabela 4.3.1 Wybrane dane strukturalne dla dabcoHClO_4 w fazie II w 0.40 GPa/296 K oraz w fazie VI w 1.80 GPa/296 K.

Faza	II	VI
p (GPa)	0.40(5)	1.80(5)
T (K)	296(2)	296(2)
Układ kryst.	Rombowy	Rombowy
Gr. przestrz.	$Pm2_1n$	$Pca2_1$
Stałe sieciowe		
a (Å)	8.771(3)	20.964(4)
b (Å)	9.673(3)	6.0197(11)
c (Å)	5.3402(12)	12.929(3)
V (Å ³)	453.1(2)	1631.5(6)
Z	2	8
ρ (g/cm ³)	1.559	1.731
Kompletność (%)	46.2	46.1
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0727/0.1694	0.0652/0.1132
R_1/wR_2 (wszystkie I)	0.0966/0.1834	0.1332/0.1332

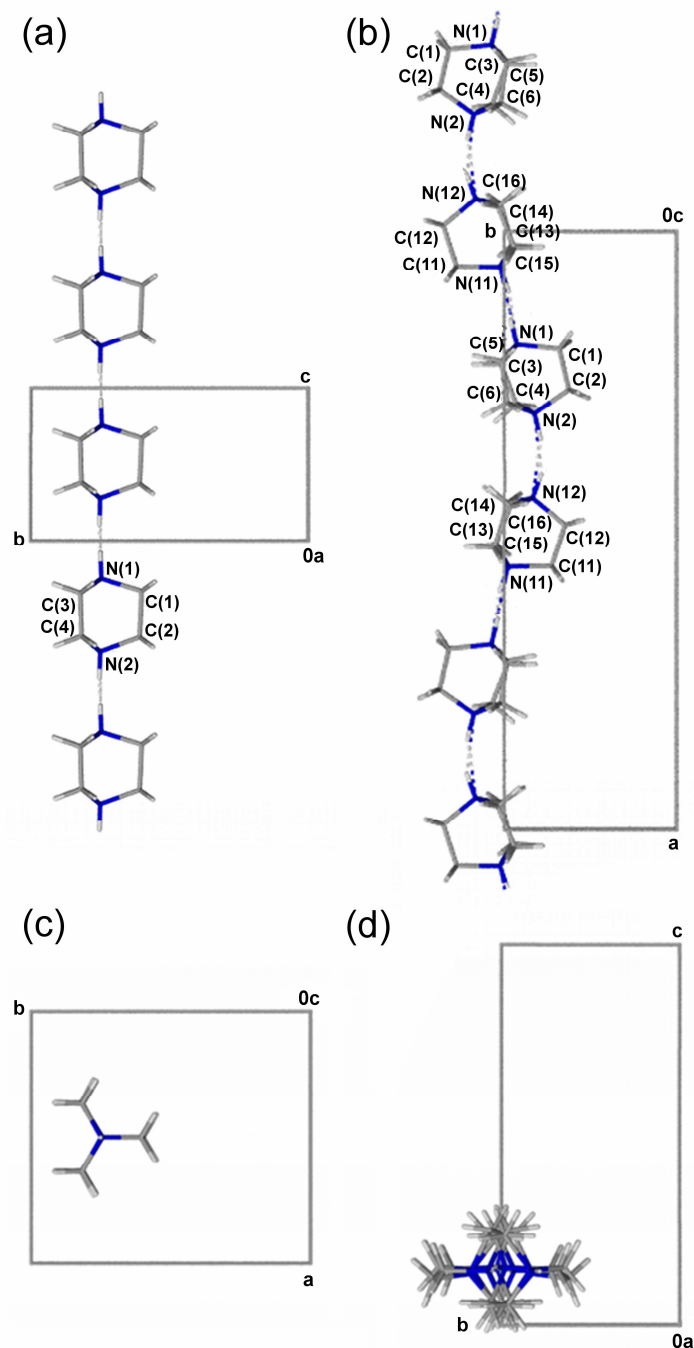
Tabela 4.3.2 Wybrane dane strukturalne dla struktur dabcoHClO_4 w różnych temperaturach w ciśnieniu atmosferycznym.

Faza	I ^{a)}	I ^{b)}	II ^{b)}	III ^{b)}	IV ^{b)}	V ^{b)}
T (K)	382(1)	405.0(1)	253.0(1)	150.0(1)	114.5(1)	96.5(1)
Układ kryst.	Tetragonalny	Tetragonalny	Rombowy	Rombowy	Rombowy	Rombowy
Gr. przestrz.	$P4/mmm$	$P4/mmm$	$Pm2_1n$	$Pc2_1n$	$Pc2a$	Modulowana współmiernie
Stałe sieciowe						
a (Å)	6.6786(10)	6.588(1)	8.816(1)	8.667(2)	17.247(2)	17.255(1)
b (Å)	6.6786(10)	6.588(1)	9.750(1)	9.744(2)	9.837(1)	39.395(3)
c (Å)	5.3694(10)	5.357(2)	5.343(1)	10.680(2)	10.712(1)	10.719(1)
V (Å ³)	239.50(9)	232.62(47)	459.30(11)	901.9(3)	1817.31	7286.40
Z	1	1	2	4	8	32

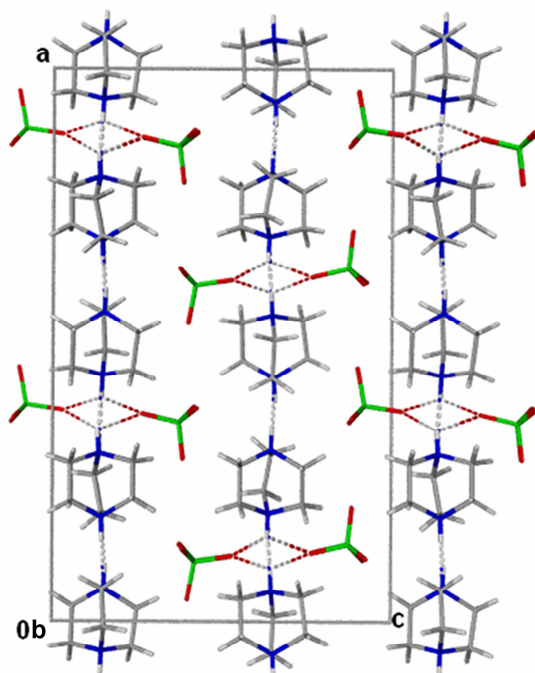
^{a)} (Katrusiak, 2000), ^{b)} (Budzianowski, 2006)

Struktury wszystkich poznanych faz I-VI dabcoHClO_4 charakteryzują się występowaniem wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, spajających kationy dabcoH^+ w łańcuchy. W fazie II łańcuch wodorowo związanych kationów dabcoH^+ biegnie w kierunku [001], a sąsiednie kationy mają tę samą orientację względem siebie. Natomiast w fazie VI, łańcuch, biegnący w kierunku [100], jest wyraźnie nieliniowy i zawiera naprzemiennie dwa symetrycznie niezależne kationy (rysunek 4.3.3). W obu fazach dabcoHClO_4 aniony ClO_4^- tworzą kontakty z atomami wodoru z mostków etylenowych, a w fazie VI pojawiają się także kontakty $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ (rysunek 4.3.4 i tabela 4.3.3), które jednak są znacznie słabsze niż wiązania $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Wymiary kontaktów międzyatomowych, w tabeli 4.3.3, przedstawiłam w konwencji stosowanej dla wiązań wodorowych, aby

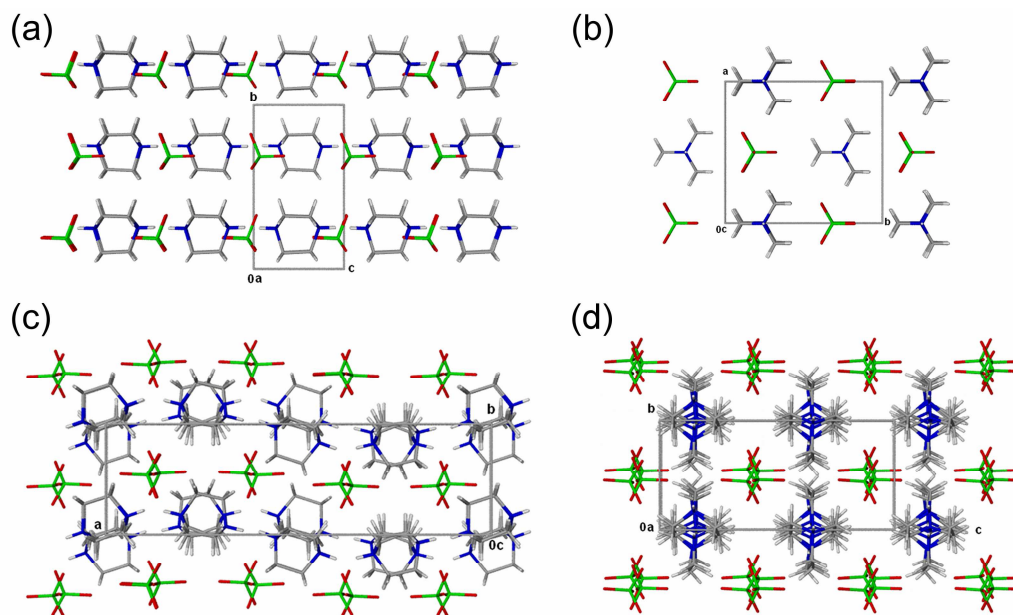
pokazać, że najkrótsze z kontaktów CH...O i kontakty NH⁺...O tworzą kąty D-H...A w zakresie od 100 do 120°, normalnie nieakceptowanych dla wiązań wodorowych. Ostatnio opublikowane wyniki badań strukturalnych dla tetrahydrofuranu wskazują, że wysokie ciśnienia sprzyjają tworzeniu się wiązań CH...O (Dziubek *et al.*, 2010).



Rysunek 4.3.3 Łańcuch związanych wodorowo kationów dabcoH⁺ w strukturach dabcoHClO₄: (a, c) w fazie II, oraz (b, d) w fazie VI; (a, b) w rzucie prostopadłym do łańcucha, (c, d) w rzucie wzdłuż łańcucha.



Rysunek 4.3.4 Łańcuchy związanych wodorowo kationów oraz najkrótsze kontakty protonów z anionami ClO_4^- w fazie VI dabcoHClO_4 . Wiązania wodorowe i najkrótsze kontakty $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ oznaczone zostały liniami przerywanymi.



Rysunek 4.3.5 Upakowanie jonów w kryształach dabcoHClO_4 : (a) w fazie II w rzucie prostopadłym do łańcuchów, (b) w fazie II wzdłuż łańcuchów, (c, d) w fazie VI w analogicznych rzutach.

Z rysunków 4.3.4 oraz 4.3.5 widać wyraźnie, że usytuowanie tetraedrycznych anionów ClO_4^- łamie symetrię płaszczyzn prostopadłych do kierunku [100] w dabcoHClO_4 w fazie VI. Równocześnie orientacje anionów ClO_4^- są najprawdopodobniej przyczyną przesunięć fazy modulacji sąsiednich łańcuchów o odcinek $\mathbf{m}/4$ (cf. rozdział 7), gdzie \mathbf{m} oznacza wektor modulacji.

Tabela 4.3.3 Najkrótsze międzyatomowe kontakty pomiędzy jonami w wysokociśnieniowych strukturach faz II i VI dabcoHClO_4 . Wszystkie kontakty przedstawiłam w konwencji wiązań wodorowych (D-donor atomu wodoru, A_H -akceptor atomu wodoru).

DH... A_H	H... A_H (Å)	D... A_H (Å)	DH... A_H (°)	Kod symetrii
Faza II w 0.40 GPa				
N(1)–H(1n)...N(2)	1.89	2.80(1)	178.81	x, y, 1+z
N(2)–H(2n)...N(1)	1.89	2.80(1)	177.15	x, y, z-1
C(3)–H(3b)...O(2)	2.42	3.32(2)	153.56	0.5-x, 0.5+y, 2-z
C(3)–H(3a)...O(2)	2.50	3.42(2)	158.82	x, 1+y, z
C(4)–H(4a)...O(1)	2.54	3.44(2)	155.45	0.5-x, 0.5+y, 1-z
C(4)–H(4b)...O(2)	2.53	3.46(2)	161.43	x, 1+y, z-1
C(4)–H(4a)...O(2)	2.64	3.52(2)	151.18	0.5-x, 0.5+y, 1-z
Faza VI w 1.80 GPa				
N(1)–H(1n)...N(1)	1.87	2.78(1)	178.04	0.5-x, 1+y, z-0.5
N(11)–H(11n)...N(1)	1.89	2.78(1)	167.72	0.5-x, y-1, 0.5+z
N(12)–H(12n)...N(2)	2.12	2.96(1)	153.65	1-x, 1-y, 0.5+z
N(2)–H(2n)...N(12)	2.11	2.96(1)	157.97	1-x, 1-y, z-0.5
C(3)–H(3a)...O(13)	2.42	2.93(2)	111.81	0.5-x, 1+y, z-0.5
C(3)–H(3b)...O(13)	2.58	2.93(2)	100.91	0.5-x, 1+y, z-0.5
C(2)–H(2b)...O(14)	2.49	2.95(1)	108.40	x, y, z-1
C(12)–H(12b)...O(3)	2.42	3.02(2)	119.26	1-x, 1-y, 0.5+z
C(12)–H(12a)...O(14)	2.34	3.03(2)	126.63	1-x, 1-y, z-0.5
N(12)–H(12n)...O(14)	2.54	3.07(1)	117.52	1-x, 1-y, z-0.5
N(12)–H(12n)...O(3)	2.58	3.10(1)	116.99	1-x, 1-y, 0.5+z
N(2)–H(2n)...O(14)	2.56	3.11(1)	119.40	x, y, z-1
C(2)–H(2a)...O(3)	2.40	3.13(2)	132.49	x, y, z
N(2)–H(2n)...O(3)	2.70	3.15(1)	111.61	x, y, z
C(15)–H(15a)...O(2)	2.29	3.15(2)	148.19	x, y, z
C(11)–H(11a)...O(2)	2.33	3.20(2)	148.65	x, y, z
C(14)–H(14b)...O(3)	2.38	3.31(2)	159.91	1-x, -y, 0.5+z
C(1)–H(1a)...O(1)	2.45	3.34(2)	151.62	0.5-x, y, z-0.5
C(11)–H(11b)...O(13)	2.51	3.37(2)	148.69	x, y, z
C(16)–H(16b)...O(14)	2.44	3.38(1)	162.19	1-x, -y, z-0.5
C(6)–H(6a)...O(11)	2.52	3.40(2)	150.21	x, y, z-1
C(3)–H(3a)...O(11)	2.59	3.43(2)	144.09	0.5-x, y, z-0.5
C(6)–H(6b)...O(14)	2.57	3.50(2)	159.91	x, 1+y, z-1
C(14)–H(14a)...O(1)	2.57	3.52(2)	164.51	1-x, 1-y, 0.5+z
C(1)–H(1b)...O(11)	2.49	3.67(2)	150.86	0.5-x, y, z-0.5

5 Solwaty dabcoHA

Pomimo, że w ciśnieniu atmosferycznym dla żadnego z badanych kompleksów dabcoHA, krystalizowanych z różnych rozpuszczalników, nie powstawały kokryształy tych związków, w wysokim ciśnieniu poza kryształami czystych substancji otrzymałam także następujące solwaty:

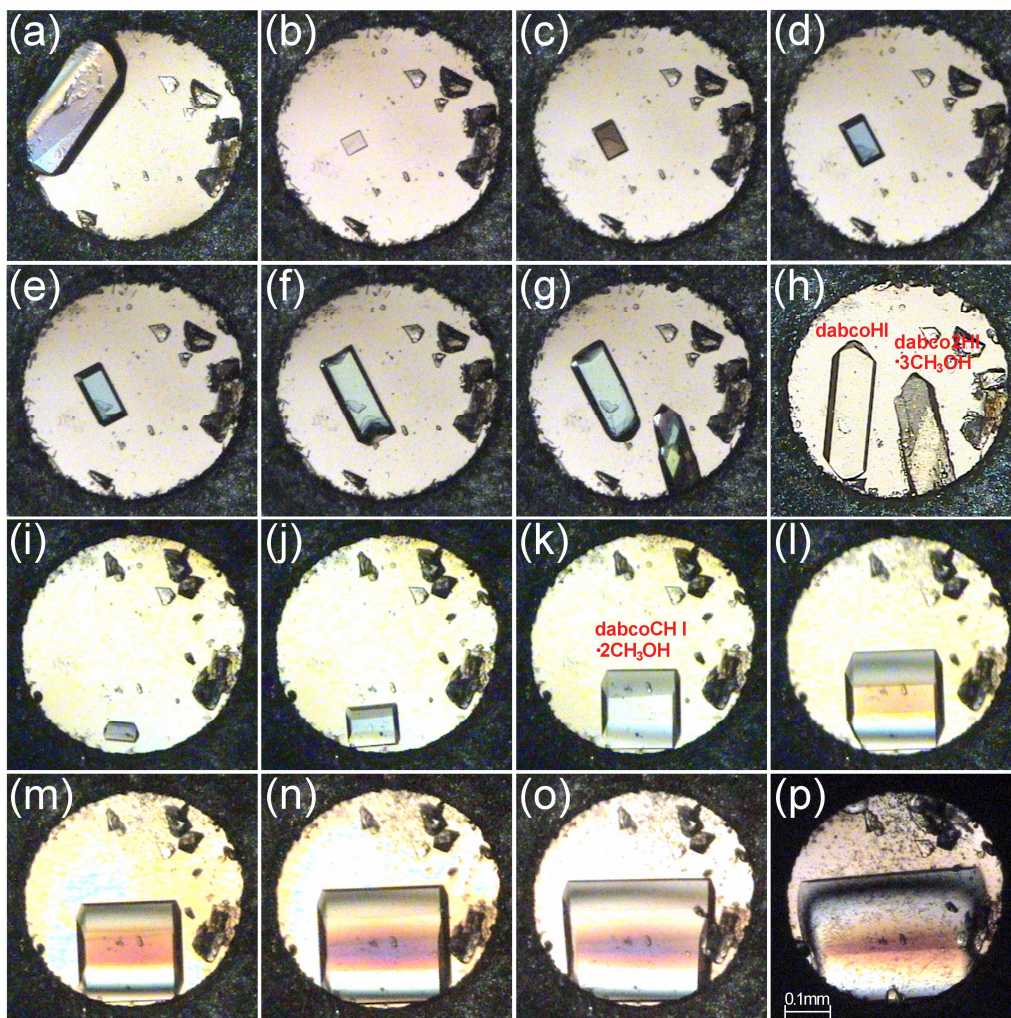
- trimetanolowy diiodowodorek dabco ($\text{dabco}2\text{HI}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$);
- dimetanolowy jodek *N*-metylodabco ($\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$);
- monowodny monometanolowy jodowodorek dabco ($\text{dabcoHI}\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$);
- hydraty jodowodoru dabco ($5\text{dabcoHI}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{dabcoHI}\cdot \text{H}_2\text{O}$);
- dimetanolowy bromek *N*-metylodabco ($\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$).

Ich otrzymywanie przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia, zmiennej temperatury, różnych metod krystalizacji oraz rozpuszczalników, a także badania dyfraktometryczne i strukturalne opisałam w poniższych podrozdziałach.

5.1 Kokryształy uzyskane z roztworu dabcoHI w metanolu

DabcoHI z roztworów w metanolu krystalizuje jako czysta substancja od ciśnienia atmosferycznego do około 1.70 GPa. Krystalizacja izochoryczna z roztworu dabcoHI w metanolu powyżej tego ciśnienia spowodowała powstanie kokryształu $\text{dabco}2\text{HI}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$. W celu potwierdzenia zmiany preferencji typu krystalizacji jedynie od zmiany ciśnienia, i wyeliminowania możliwości zmiany innych czynników, takich jak stężenie dabcoHI w metanolu czy pH roztworu, w pierwszym etapie eksperymentu przeprowadziłam krystalizację czystego dabcoHI w fazie IX, a w następnym etapie dla tej samej załadowanej komory otrzymałam dwa monokryształy, co ilustruje rysunek 5.1.1. Pomiar dyfraktometryczny wskazał, że jako pierwszy pojawił się kryształ czystego dabcoHI w fazie IV lub VII. Określenie jego fazy było utrudnione ze względu na małe rozmiary i poruszanie się kryształu w czasie pomiaru. Jako drugi w komorze pojawił się kokryształ $\text{dabco}2\text{HI}$ z metanolem. Kolejny etap eksperymentu dla tej samej zawartości komory ciśnieniowej – krystalizacja izochoryczna powyżej 2.30 GPa – zainicjował reakcję *N*-metylowania dabco i kokryształizację $\text{dabcoCH}_3\text{I}$ z metanolem. Poszczególne etapy tych zmian przedstawia rysunek 5.1.1. Wybrane dane strukturalne

dla $\text{dabco}2\text{HI}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ w 1.80 GPa/296 K oraz $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w 2.40 GPa/296 K przedstawiłam w tabeli 5.1.1.



Rysunek 5.1.1 Etapy otrzymywania kokryształów z roztworu dabcoHI w metanolu w zakresie ciśnienia od 1.00 do 2.40 GPa: (a) kryształ dabcoHI w fazie IX w 1.00 GPa/296 K, (b) jeden zarodek pozostały po ogrzaniu masy polikrystalicznej powstałej po podniesieniu ciśnienia do 1.80 GPa, (c) ten sam kryształ podczas chłodzenia komory w 423 K, (d) w 393 K, (e) w 373 K, (f) w 333 K, (g) w 333 K z wyrastającym dodatkowym kryształem – $\text{dabco}2\text{HI}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, (h) oba kryształy w 1.80 GPa/296 K; (i) po podwyższeniu ciśnienia do 2.40 GPa i rozpuszczeniu zawartości komory enukleacja kokryształu $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ podczas chłodzenia w 483 K, (j-k) wzrost kokryształu w 483 K, (l) w 473 K, (m) w 453 K, (n) 443 K, (o) w 403 K oraz (p) w 2.40 GPa/296 K.

Obie struktury tych kokryształów charakteryzują się brakiem wiązań wodorowych $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Zostały one zastąpione krótkimi międzyjonowymi

i międzycząsteczkowymi kontaktami typu $\text{NH}^+\cdots\text{O}$, $\text{OH}\cdots\text{N}$, $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{OH}\cdots\text{I}$, $\text{CH}\cdots\text{I}$ oraz $\text{CH}\cdots\text{O}$. Dlatego w niniejszej rozprawie poniżej przedstawiłam jedynie pobieżnie struktury otrzymanych kokryształów, ilustrując ogromną różnorodność krystalizacji jednego kompleksu w zależności od warunków termodynamicznych. Szczegółową analizę zmian strukturalnych oraz analizę oddziaływań międzycząsteczkowych przedstawiłam w załączniku 11.2.

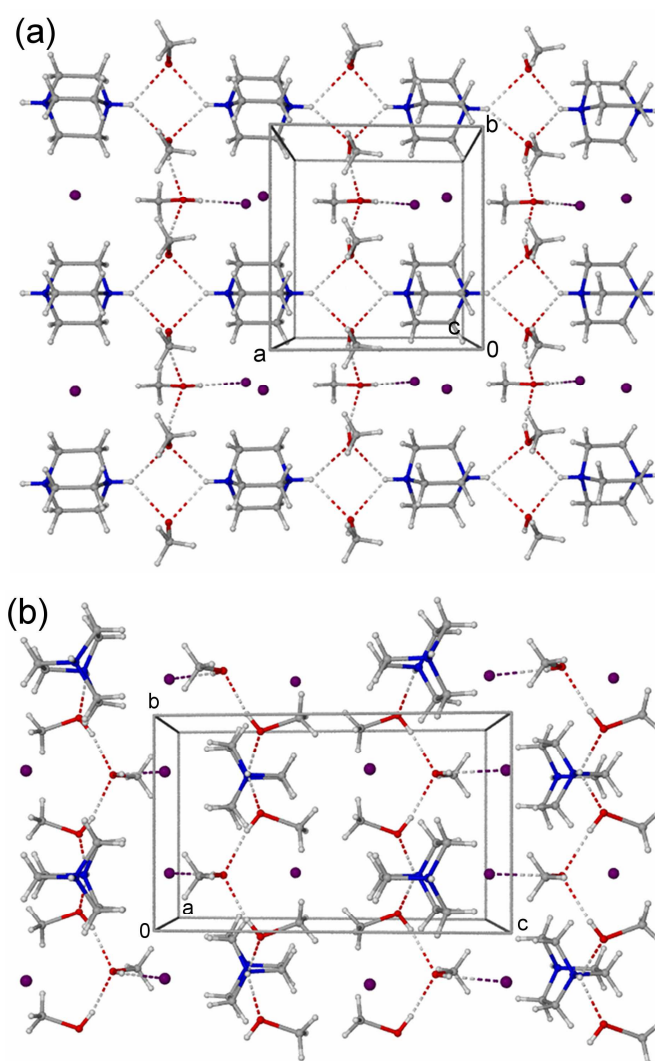
Tabela 5.1.1 Wybrane dane strukturalne dla wysokociśnieniowych solwatów diiodowodoru dabco ($\text{dabco}2\text{HI}$) oraz jodku *N*-metylodabco ($\text{dabcoCH}_3\text{I}$) z metanolem.

Solwat	Dabco2HI·3CH ₃ OH	DabcoCH ₃ I·2CH ₃ OH
<i>p</i> (GPa)	1.80(5)	2.40(5)
<i>T</i> (K)	296(2)	296(2)
Układ kryst.	Jednoskośny	Jednoskośny
Gr. przestrz.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Stałe sieciowe		
<i>a</i> (Å)	7.385(3)	8.88(2)
<i>b</i> (Å)	7.782(5)	6.5844(4)
<i>c</i> (Å)	12.82(8)	10.335(10)
β (°)	95.02(12)	108.69(19)
<i>V</i> (Å ³)	734(5)	572.6(15)
<i>Z</i>	2	2
ρ (g/cm ³)	2.101	1.845
Kompletność (%)	13.5	19.6
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0617/0.1424	0.0396/0.0841
R_1/wR_2 (wszystkie <i>I</i>)	0.1172/0.1682	0.0413/0.0903

5.1.1 Trimetanolowy diiodowodorek $\text{dabco}2\text{HI}\cdot3\text{CH}_3\text{OH}$ w 1.80 GPa/296K

W kryształach $\text{dabco}2\text{HI}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ diprotonowane dabco tworzy wiązania wodorowe typu $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ oraz $\text{OH}\cdots\text{O}$ (rysunek 5.1.1.1). Ponadto, występują tu także wiązania wodorowe typu $\text{OH}\cdots\text{I}$, $\text{NH}^+\cdots\text{I}$ oraz $\text{CH}\cdots\text{I}$ (tabela 5.1.1.1). Zastanawiające są przyczyny diprotonacji dabco i powstanie kompleksu dikationów $\text{dabco}2\text{H}^{2+}$ i dwóch anionów I. Dwa aniony I zajmują nierównoważne położenie w strukturze kryształu. Jeden z nich tworzy wiązania wodorowe typu $\text{OH}\cdots\text{I}$ z cząsteczką metanolu oraz $\text{NH}^+\cdots\text{I}$ i $\text{CH}\cdots\text{I}$ z kationem $\text{dabco}2\text{H}^{2+}$. Drugi anion tworzy kontakty jedynie typu $\text{CH}\cdots\text{I}$ z cząsteczką metanolu oraz z kationem. Przebieg tworzenia kokryształów $\text{dabco}2\text{HI}\cdot3\text{CH}_3\text{OH}$ wskazuje na istotne znaczenie, oprócz ciśnienia i właściwości protono-akceptorowych grup OH metanolu, także stężenia dabcoHI w metanolu. Wzrost pierwszego kryształu dabcoHI (rysunek 5.1.1) powodował istotny spadek stężenia dabcoHI w ograniczonej objętości komory diamentowej. Obniżenie temperatury do

320 K spowodowało powstanie dabco2HI oraz jego kokryształizację, która „pozostawia” równoważność molową rozpuszczonego w metanolu dabco. Również zwiększeniu uległo stężenie dabcoHI w roztworze, ponieważ z roztworu są eliminowane trzy cząsteczki metanolu na jedną parę dabco2HI i dabco. W ten sposób proces kokryształizacji przeciwdziała zmianom stężenia w roztworze spowodowanym przez wytrącanie się niesolvacyjnego dabcoHI. Mogłoby to wskazywać na znaczną rozpuszczalność wolnego dabco w metanolu w wysokim ciśnieniu. Jednak przeprowadzone próby wpływu ciśnienia na rozpuszczalność wolnej zasady dabco w metanolu wskazały, że wzrost ciśnienia powoduje spadek rozpuszczalności i wypadanie kryształów dabco. Omówienie szczegółów tego eksperymentu znajduje się w załączniku 11.2.



Rysunek 5.1.1.1 Autostereogramy (Katrusiak, 2001) struktury dabco2HI·3CH₃OH: (a) widok wzdłuż kierunku [001], oraz (b) widok wzdłuż kierunku [100]. Linie przerywane oznaczają wiązania wodorowe.

Tabela 5.1.1.1 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturze dabco2HI·3CH₃OH w 1.80 GPa/296 K.

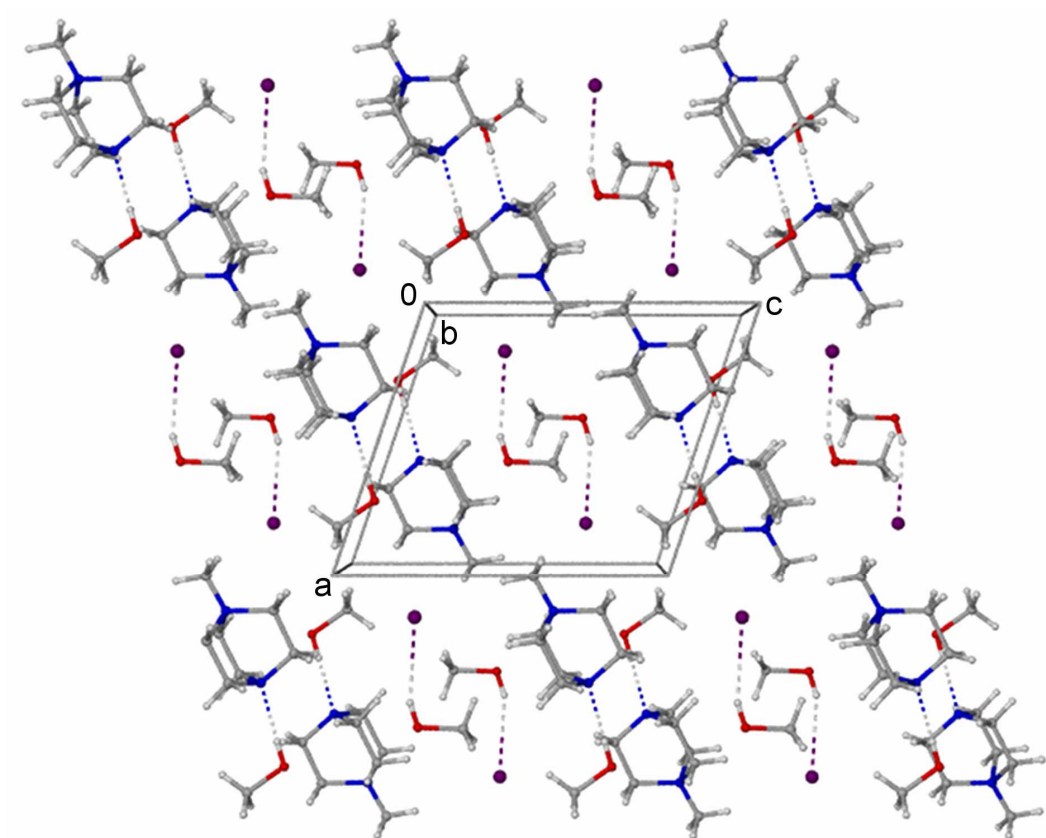
DH...A _H	H...A _H (Å)	D...A _H (Å)	D-H...A _H (°)	Kod symetrii
O(11)–H(11)···O(12)	2.02	2.79(7)	157.66	x, y, z
N(1)–H(1)···O(11)	2.23	2.93(4)	132.91	x, y, z;
N(2)–H(2)···O(11)	2.39	3.06(5)	130.44	x-1, 0.5-y, z
C(3)–H(3b)···O(11)	2.70	3.12(5)	106.11	x, y, z
O(12)–H(12)···I(1)	2.70	3.51(8)	167.76	1-x, y-0.5, 2-z
C(2)–H(2a)···I(2)	3.18	3.59(11)	107.29	-x, 0.5+y, 1-z
N(2)–H(2)···I(1)	3.14	3.69(8)	121.21	x-1, y, z
C(3)–H(3a)···I(1)	3.16	3.70(6)	116.54	1-x, y-0.5, 2-z
C(4)–H(4b)···I(1)	3.17	3.79(6)	123.22	x-1, y, z
C(3)–H(3b)···I(2)	3.01	3.80(7)	139.64	x, y, z
C(4)–H(4a)···I(2)	3.16	3.86(7)	130.35	x, y, z
C(3)–H(3a)···I(1)	3.15	3.92(7)	137.43	x, y, z
C(11)–H(11c)···I(2)	3.02	3.95(6)	164.54	1-x, 0.5+y, 1-z

5.1.2 Dimetanolowy jodek *N*-metylodabco dabcoCH₃I·2CH₃OH w 2.40 GPa/296 K

Struktura otrzymanego z izochorycznej krystalizacji powyżej 2.30 GPa kokryształu dabcoCH₃I·2CH₃OH zdominowana jest przez wiązania wodorowe OH···N oraz OH···I (rysunek 5.1.2.1), a także CH···O oraz CH···I (tabela 5.1.2.1). Jedna z dwóch symetrycznie niezależnych cząsteczek metanolu tworzy wiązanie wodorowe OH···N z kationem dabcoCH₃⁺, natomiast druga cząsteczka metanolu wiąże wodorowo anion I⁻. Można przypuszczać, że *N*-metylowanie dabco przebiegło w sposób analogiczny do stosowanego powszechnie metylowania jodometanem. Wysokie ciśnienie i temperatura mogły spowodować reakcję dysocjowanych jonów HI z metanolem:



i dalsze *N*-metylowanie dabco. Z kolei wykonane podobne badanie dla dabcoHBr w metanolu doprowadzały do *N*-metylowania dabco już w 1.30 GPa i niższej temperaturze, pomimo, że CH₃Br jest słabszym czynnikiem metylującym niż CH₃I. Wskazuje to, że mechanizm *N*-metylowania dabco w wysokim ciśnieniu może być inny. Szczegółowe omówienie struktury dabcoCH₃I·2CH₃OH zostało przedstawione w załączniku 11.2.



Rysunek 5.1.2.1 Upakowanie cząsteczek i jonów w strukturze $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$. Wiązania wodorowe $\text{OH}\cdots\text{N}$ oraz $\text{OH}\cdots\text{I}$ zaznaczyłam liniami przerywanym.

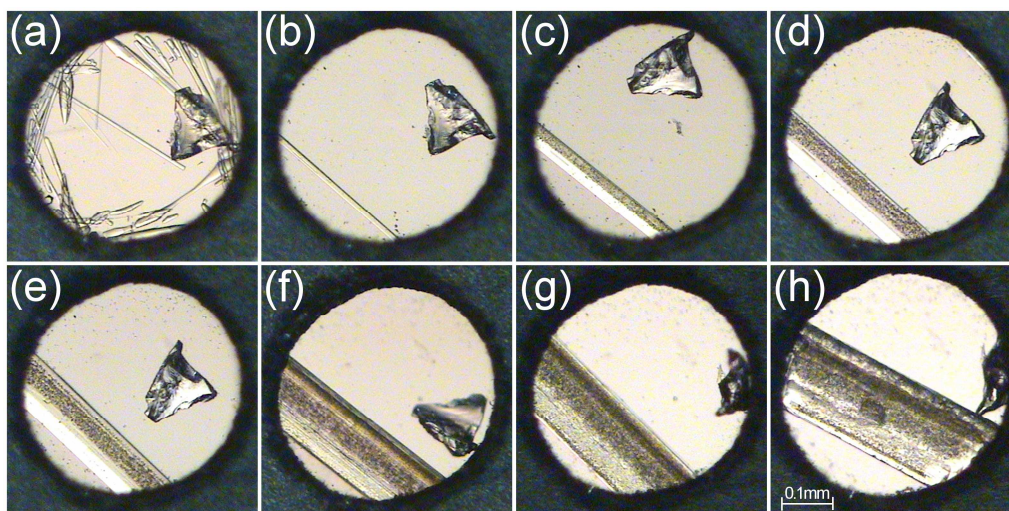
Tabela 5.1.2.1 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturze $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w 2.40 GPa/296 K.

$\text{DH}\cdots\text{A}_\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{A}_\text{H}$ (Å)	$\text{D}\cdots\text{A}_\text{H}$ (Å)	$\text{D-H}\cdots\text{A}_\text{H}$ (°)	Kod symetrii
$\text{O}(12)\text{-H}(12)\cdots\text{N}(1)$	1.92	2.74(4)	179.94	x, y, z
$\text{C}(4)\text{-H}(4\text{b})\cdots\text{O}(11)$	2.50	2.91(2)	105.40	1-x, y-0.5, -z
$\text{C}(3)\text{-H}(3\text{a})\cdots\text{O}(11)$	2.61	2.98(1)	103.33	1-x, y-0.5, -z
$\text{C}(3)\text{-H}(3\text{b})\cdots\text{O}(12)$	2.34	3.16(1)	140.70	1-x, y-0.5, -z
$\text{C}(1)\text{-H}(1\text{a})\cdots\text{O}(12)$	2.56	3.31(1)	133.96	1-x, y-0.5, -z
$\text{O}(11)\text{-H}(11)\cdots\text{I}(1)$	2.70	3.48(4)	159.46	x, y, z
$\text{C}(5)\text{-H}(5\text{b})\cdots\text{I}(1)$	3.03	3.97(2)	167.85	x, y, z-1
$\text{C}(11)\text{-H}(11\text{b})\cdots\text{I}(1)$	3.06	4.02(3)	176.17	1-x, 0.5+y, 1-z
$\text{C}(5)\text{-H}(5\text{b})\cdots\text{I}(1)$	3.10	4.02(2)	163.22	-x, 0.5+y, -z

5.2 Hydraty dabcoHI

Ze względu na dobrą rozpuszczalność dabcoHI w wodzie, rozpuszczalnik ten wykorzystałam również w krystalizacji, do przeprowadzenia której zastosowałam zarówno metody izochoryczną, jak i izotermiczną. W zależności od stężenia dabcoHI, ciśnienia i metody krystalizacji otrzymywałam różne hydraty. Wybrane dane strukturalne dla $5\text{dabcoHI}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w 0.50 GPa/296 K oraz $\text{dabcoHI}\cdot \text{H}_2\text{O}$ w 1.40 GPa/296 K przedstawiłam w tabeli 5.2.1.

W krystalizacji izotermicznej do komory załadowałam nasycony wodny roztwór dabcoHI w wodzie, a ciśnienie podniosłam do momentu krystalizacji, otrzymując masę polikrystaliczną. Zmieniając objętość badanej próbki i ciśnienie w komorze otrzymałam monokryształ w ciśnieniu 0.50 GPa/296 K (rysunek 5.2.1). Przeprowadzony pomiar dyfraktometryczny pozwolił stwierdzić, że jest to hydrat $5\text{dabcoHI}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o symetrii rombowej grupy przestrzennej *Pbca*, w którym na pięć par jonowych dabco przypadają cztery cząsteczki wody krystalizacyjnej.

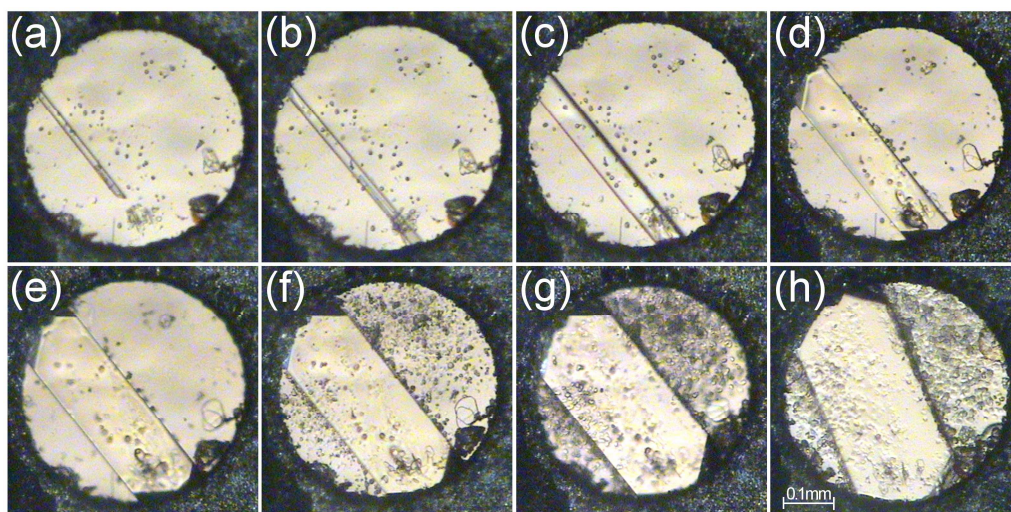


Rysunek 5.2.1 Etapy wzrostu hydratu dabcoHI podczas izotermicznej krystalizacji z wody w 196 K: (a) kilka kryształów powstałych po ściśnięciu roztworu dabcoHI w wodzie, (b-g) wzrost monokryształu hydratu spowodowany zmianami objętości komory ciśnieniowej, oraz (h) kryształ w 0.50 GPa/296 K, dla którego wykonałam pomiar dyfraktometryczny. Nieregularny okruch rubinu porusza się w komorze. Proces krystalizacji (a-h) trwał jedną godzinę.

W kolejnym eksperymencie w celu uzyskania większego stężenia dabcoHI kilka krysztalitów załadowałam wodą. Temperatura rozpuszczania próbki wynosiła 353 K.

Monokryształ otrzymałam metodą izochoryczną. W końcowym etapie chłodzenia komory w temperaturze 303 K pojawiały się drobne kryształy obrastające monokryształ. W trakcie pomiaru dyfraktometrycznego w ciśnieniu 0.50 GPa monokryształ nadal obrastał dodatkowymi kryształami. Mimo to, otrzymane dane pozwoliły na określenie parametrów komórki elementarnej oraz stwierdzenie, że badany kryształ był kryształem w fazie IX dabcoHI. Wynik ten wskazuje, że wyższe stężenie i wyższa temperatura prowadzą do krystalizacji bezwodnego dabcoHI. W miarę obniżania temperatury i wzrostu kryształu dabcoHI warunki temperatury i stężenia w komorze ciśnieniowej upodabniają się do tych z poprzedniej krystalizacji izotermicznej. Na tej podstawie można przypuszczać, że narastające kryształy były prawdopodobnie hydratami dabco.

Następnie w tej samej komorze i dla tej samej próbki podwyższyłam ciśnienie do 1.40 GPa i ponownie, w celu otrzymania monokryształu, zastosowałam metodę izochoryczną. Temperatura rozpuszczania próbki wynosiła 503 K. Wyhodowałam monokryształ pokazany na rysunku 5.2.2 i na podstawie badań dyfraktometrycznych stwierdziłam, że w tym eksperymencie otrzymałam monohydrat dabcoHI, dabcoHI·H₂O, o symetrii rombowej grupy przestrzennej *Pnma*.



Rysunek 5.2.2 Etapy wzrostu monokryształu monohydratu dabcoHI (dabcoHI·H₂O) podczas krystalizacji izochorycznej z wody: (a-c) wzrost monokryształu podczas chłodzenia w 503 K, (d) 483 K, (e) 443 K, (f) w 373 K, (g) w 313 K, oraz (h) w 1.40 GPa/296 K. Kilka okruchów rubinu do kalibracji ciśnienia leży przy dolnej krawędzi uszczelki.

Tabela 5.2 Wybrane dane wysokociśnieniowych struktur hydratów dabcoHI.

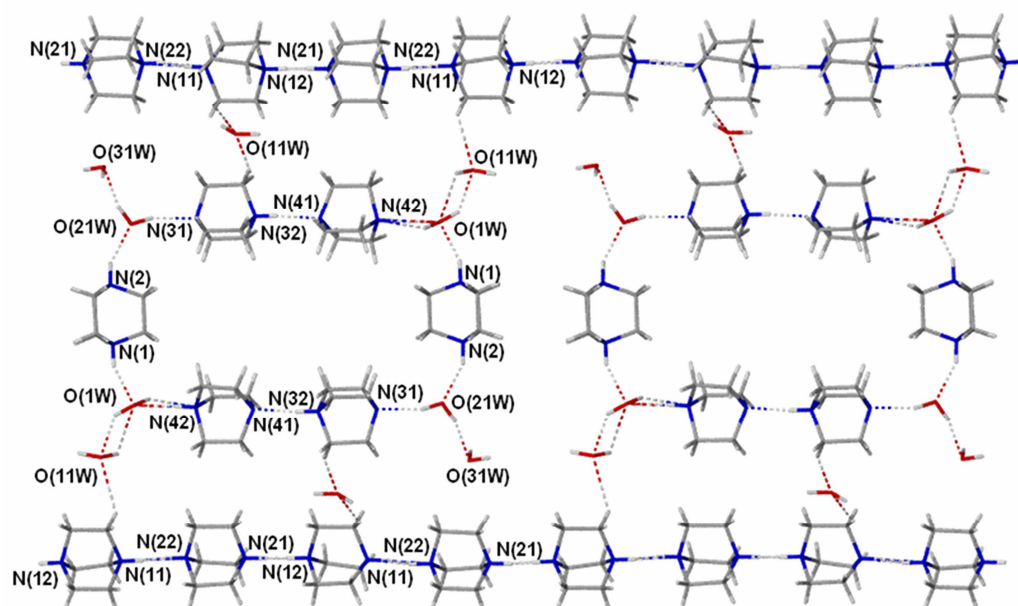
Solwat	5DabcoHI·4H ₂ O	DabcoHI·H ₂ O
<i>p</i> (GPa)	0.50(5)	1.40(5)
<i>T</i> (K)	296(2)	296(2)
Układ kryst.	Rombowy	Rombowy
Gr. przestrz.	<i>Pbca</i>	<i>Pnma</i>
Stałe sieciowe		
<i>a</i> (Å)	14.896(3)	10.7310(11)
<i>b</i> (Å)	21.236(3)	8.2648(14)
<i>c</i> (Å)	30.962(5)	9.6593(17)
<i>V</i> (Å ³)	9794(3)	856.7(2)
<i>Z</i>	40	4
ρ (g/cm ³)	1.726	2.001
Kompletność (%)	37.4	39.5
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.1899/0.2567	0.0402/0.0914
R_1/wR_2 (wszystkie <i>I</i>)	0.2243/0.2627	0.0440/0.0931

5.2.1 Hydrat 5dabcoHI·4H₂O w 0.50 GPa/296 K

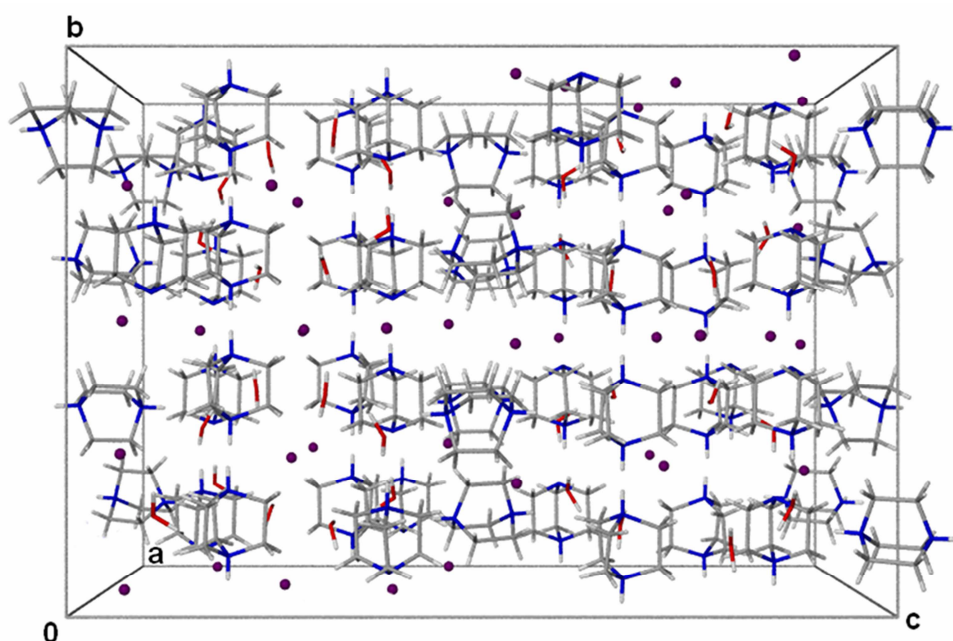
Kryształ hydratu 5dabcoHI·4H₂O posiada dużą symetrycznie niezależną część komórki elementarnej, zawierającą pięć kationów dabcoH⁺ (każdemu kationowi odpowiada numeracja atomów wzrastająca o 10, na przykład atomom N(1) i C(2) pierwszego kationu odpowiadają atomy N(21) i C(21) kationu trzeciego), cztery cząsteczki wody – H₂O(1w), H₂O(11w), H₂O(21w), H₂O(31w) oraz pięć anionów jodu I(1)-I(5). Trzy kationy zawierają nieuporządkowany proton dabcoH⁺(1-6), dabco H⁺(11-16) oraz dabco H⁺(21-26), natomiast w pozostałych dwóch kationach proton jest uporządkowany. W hydracie 5dabcoHI·4H₂O występuje kilka typów agregacji kationów. Dwa z pięciu symetrycznie niezależnych kationów połączone są wiązaniami wodorowymi NH⁺...N w łańcuch, biegnący w kierunku krystalograficznym [010]. Protony obu tych kationów dabcoH⁺ są nieuporządkowane. Pozostałe trzy kationy dabcoH⁺ wraz z dwiema cząsteczkami wody H₂O(1w) oraz H₂O(21w) tworzą związany wodorowo cyklamer przedstawiony na rysunku 5.2.1.1.

Ponadto, cząsteczki wody występujące w tym pierścieniu wiążą się wodorowo z pozostałymi dwiema cząsteczkami wody H₂O(11w) oraz H₂O(31w). Cząsteczka wody H₂O(11w) tworzy z kolei kontakty CH...O z kationami w łańcuchach (rysunek 5.2.1.1). Aniony jodu również tworzą wiązania wodorowe OH...I z cząsteczkami wody oraz z atomami wodoru z mostków etylenowych. Długości wiązań wodorowych występujących w hydracie 5dabcoHI·4H₂O zamieściłam w tabeli 5.2.1.1. Upakowanie cząsteczek i jonów wzdłuż kierunków **[a]** oraz **[b]** przedstawiłam na rysunkach 5.2.1.2 oraz 5.2.1.3. W strukturze występują dwa oddzielne typy związanych wodorowo

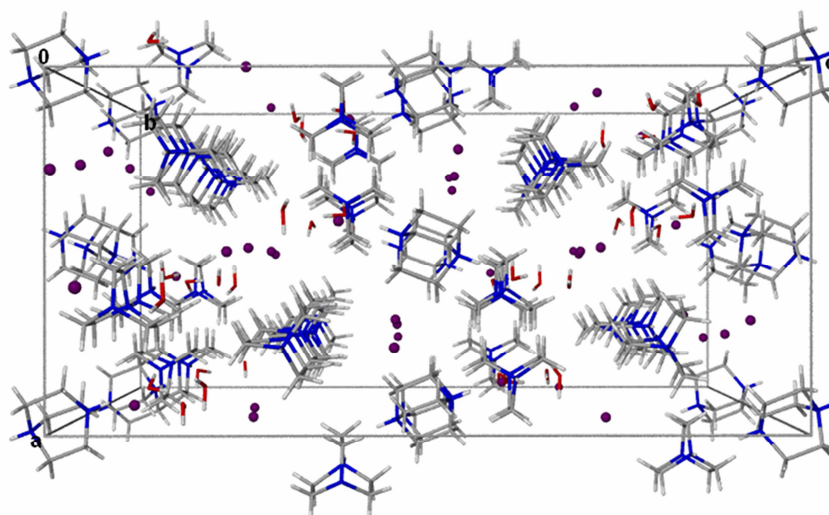
agregatów, przy czym aniony I(3-5) tworzą wiązania wodorowe z cząsteczkami wody $\text{H}_2\text{O}(11\text{W})$ i $\text{H}_2\text{O}(31\text{W})$, związanymi z cząsteczkami wody w cyklamerze. Aniony I(1-2) tworzą jedynie krótkie kontakty $\text{CH}\cdots\text{I}$.



Rysunek 5.2.1.1 Dwa związane wiązaniami wodorowymi cyklamery utworzone z kationów dabcoH^+ (z protonem uporządkowanym i nieuporządkowanym) i cząsteczek wody, oraz sposób ich połączenia z łańcuchami połączonych wiązaniem wodorowym $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ kationów.



Rysunek 5.2.1.2 Upakowanie w komórce elementarnej hydratu $5\text{dabcoHI}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Widok wzdłuż kierunku $[100]$.



Rysunek 5.2.1.3 Upakowanie w komórce elementarnej hydratu 5dabcoHI·4H₂O. Widok wzdłuż kierunku [010].

Tabela 5.2.1.1 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturze 5dabcoHI·4H₂O w 0.50 GPa/296 K.

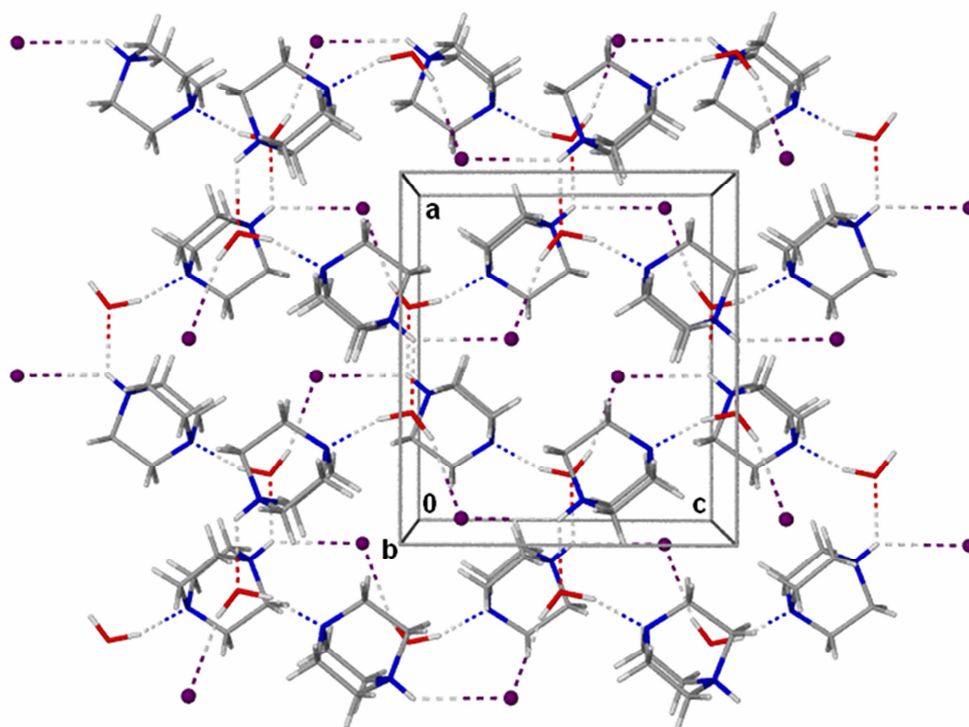
DH...A _H	H...A _H (Å)	D...A _H (Å)	DH...A _H (°)	Kod symetrii
N(12)–H(12n)···N(21)	1.85	2.76(2)	178.08	x, y, z
N(11)–H(11n)···N(22)	1.89	2.79(2)	175.63	0.5-x, y-0.5, z
N(22)–H(22n)···N(11)	1.90	2.79(2)	166.14	0.5-x, 0.5+y, z
N(32)–H(32n)···N(41)	1.89	2.80(2)	175.19	x, y, z
N(2)–H(2n)···O(21W)	1.90	2.74(2)	152.56	x, y, z
N(1)–H(1n)···O(1W)	1.90	2.75(2)	154.65	x, y, z
N(42)–H(42n)···O(1W)	1.86	2.76(2)	174.57	0.5+x, 0.5-y, -z
O(1w)–H(2w)···O(11w)	1.94	2.73(2)	135.97	1-x, -y, -z
O(11w)–H(12w)···O(1w)	2.56	2.74(2)	90.54	1-x, -y, -z
O(1w)–H(1w)···N(42)	2.49	2.76(2)	95.93	x-0.5, 0.5-y, -z
O(21w)–H(21w)···O(31w)	1.85	2.80(2)	163.06	0.5-x, 0.5+y, z
C(35)–H(35b)···O(11w)	2.52	3.25(3)	132.44	x, y, z
C(45)–H(45a)···O(31w)	2.66	3.38(3)	130.80	1.5-x, 0.5+y, z
C(13)–H(13b)···O(11w)	2.60	3.41(3)	140.66	-0.5+x, y, 0.5-z
C(25)–H(25a)···O(31w)	2.68	3.44(3)	135.94	1-x, 0.5+y, 0.5-z
C(32)–H(32a)···O(1w)	2.68	3.55(3)	150.41	1-x, -y, -z
O(11w)–H(12w)···I(3)	2.71	3.54(2)	147.41	1.5-x, y-0.5, z
O(11w)–H(11w)···I(4)	2.84	3.55(2)	131.45	1.5-x, 0.5+y, z
O(31w)–H(32w)···I(4)	3.00	3.70(2)	129.65	x, y, z
O(11w)–H(11w)···I(5)	3.13	3.76(2)	124.44	0.5+x, y, 0.5-z
C(22)–H(22a)···I(3)	3.06	3.96(2)	154.67	x-0.5, y, 0.5-z
C(15)–H(15b)···I(2)	3.03	3.96(2)	161.90	x-0.5, -0.5-y, -z
C(4)–H(4a)···I(4)	3.16	3.97(2)	141.47	x-0.5, -0.5-y, -z
C(12)–H(12a)···I(5)	3.09	4.02(2)	159.31	x-0.5, y, 0.5-z
C(15)–H(15a)···I(5)	3.14	4.04(2)	154.44	x, y, z
C(21)–H(21b)···I(3)	3.14	4.04(2)	155.34	x-0.5, y, 0.5-z
C(26)–H(26a)···I(2)	3.16	4.09(2)	160.31	x-0.5, -0.5-y, -z
C(45)–H(45b)···I(5)	3.18	4.10(2)	158.74	x, y, z

5.2.2 Hydrat dabcoHI·H₂O w 1.40 GPa/296 K

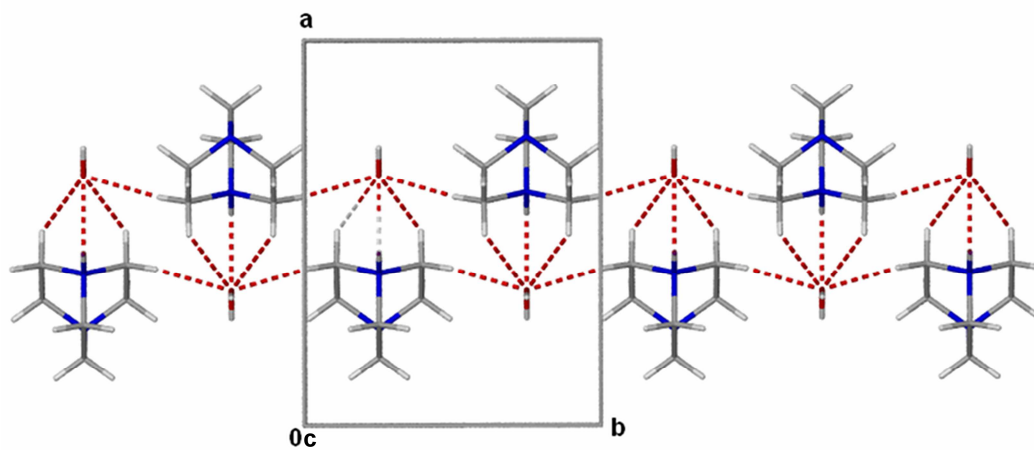
Struktura monohydratu dabcoHI jest jednym z niewielu przykładów wśród kompleksów dabcoHI, charakteryzujących się uporządkowanymi protonami w kationach. Kationy dabcoH⁺, cząsteczki wody oraz aniony I⁻ połączone są poprzez wiązania wodorowe typu NH⁺...O, NH⁺...I, OH...N oraz OH...I w dwuwymiarową sieć wzdłuż płaszczyzn (010) kryształu, przedstawionych na rysunku 5.2.2.1. Natomiast wiązania typu CH...O łączą kationy oraz cząsteczki wody sąsiednich płaszczyzn we wstęgi (rysunek 5.2.2.2). Długości wiązań wodorowych występujących w monohydracie zamieściłam w tabeli 5.2.2.1. Zdumiewającą właściwością strukturalną dabcoHI·H₂O jest współlistnienie różnych wiązań wodorowych z cząsteczkami wody NH⁺...O oraz N...HO, jednego kationu dabcoH⁺. Charakterystyczną cechą tej struktury jest utworzenie przez proton aminowy rozwidlonego wiązania wodorowego do jednej cząsteczki wody i jednego anionu I⁻, natomiast wiązanie OH...N jest typowym wiązaniem wodorowym trójcentrowym (Jeffrey, Saenger, 1991). Wiązanie wodorowe OH...I w dabcoHI·H₂O w 1.40 GPa jest krótsze niż analogiczne wiązanie w 5dabcoHI·4H₂O. Jednak jedną z najistotniejszych cech struktury dabcoHI·H₂O było zbliżenie się anionu I⁻ do protonowanego atomu azotu. Nastąpiło to we wspomnianym powyżej rozwidlonym wiązaniu wodorowym. Poprzez utworzenie tego wiązania struktura dabcoHI·H₂O stała się najbliższą poszukiwanej odmiany polimorficznej z rozerwanymi wiązaniami NH⁺...N i utworzonymi wiązaniami wodorowymi NH⁺...I łączącymi pary jonowe, analogicznie, jak miało to miejsce w fazie II dabcoHBr. W dabcoHI·H₂O zasadniczą rolę w rozerwaniu tworzących łańcuchy wiązań wodorowych NH⁺...N odgrywają cząsteczki wody i ich oddziaływanie z kationami dabcoH⁺.

Tabela 5.2.2.1 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturze dabcoHI·H₂O w 1.40 GPa/296 K

DH...A _H	H...A _H (Å)	D...A _H (Å)	DH...A _H (°)	Kod symetrii
O(1w)-H(2w)...N(1)	1.79	2.76(1)	163.47	0.5+x, 0.5-y, 2.5-z
N(2)-H(2n)...O(1w)	2.17	2.83(1)	128.79	x, y, z
C(2)-H(2a)...O(1w)	2.68	3.15(1)	109.85	x, y, z
C(2)-H(2b)...O(1w)	2.30	3.23(1)	161.44	1-x, y-0.5, 2-z
O(1w)-H(1w)...I(1)	2.57	3.49(1)	162.68	0.5+x, 0.5-y, 1.5-z
N(2)-H(2n)...I(1)	2.92	3.66(1)	139.15	x, y, z



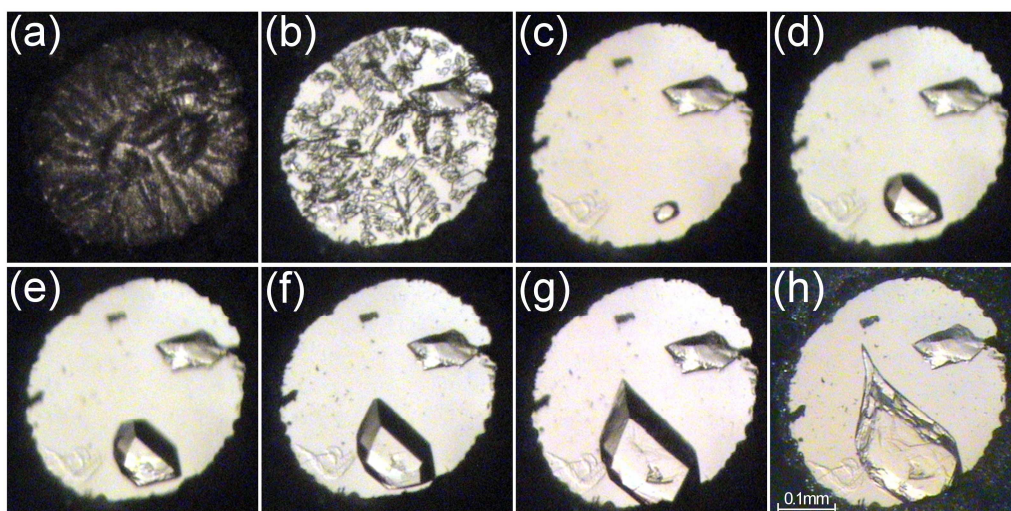
Rysunek 5.2.2.1 Autostereogram (Katrusiak, 2001) struktury monohydratu $\text{dabcoHI}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
 Wiązania wodorowe zazaczyłam liniami przerywanymi.



Rysunek 5.2.2.2 Wstęgi utworzone poprzez kontakty $\text{CH}\cdots\text{O}$ w strukturze $\text{dabcoHI}\cdot\text{H}_2\text{O}$
 w 1.40 GPa/296 K.

5.3 Metanolowy hydrat dabcoHI·H₂O·CH₃OH w 3.10 GPa/296 K

Jedną z prób krystalizacji dabcoHI w najwyższym zakresie ciśnienia przeprowadziłam z roztworu w mieszninie metanolu, etanolu oraz wody w stosunku objętościowym 16:3:1. Jest to jedna z najczęściej stosowanych miesznin w badaniach wysokociśnieniowych, zapewniająca hydrostatyczność do ponad 10 GPa (Hazen, Finger, 1982). Krystalizację przeprowadziłam dla próbki powstałej przez zalanie kilku kryształów tą mieszaniną w komorze diamentowej, stosując metodę izochoryczną. Etapy wzrostu monokryształu zestawiałam na rysunku 5.3.1. Gdy wykonałam pomiar dyfraktometryczny w ciśnieniu 3.10 GPa i 296 K okazało się, że jest to kokryształ dabcoHI·H₂O·CH₃OH. Najlepszy model struktury otrzymałam dla nieuporządkowanego kwaśnych protonów, co implikowało również nieporządek orientacyjny przynajmniej jednego z atomów wodoru każdej z dwóch cząsteczek wody. Wybrane dane strukturalne dla dabcoHI·H₂O·CH₃OH w 3.10 GPa/296 K przedstawiłam w tabeli 5.3.1.

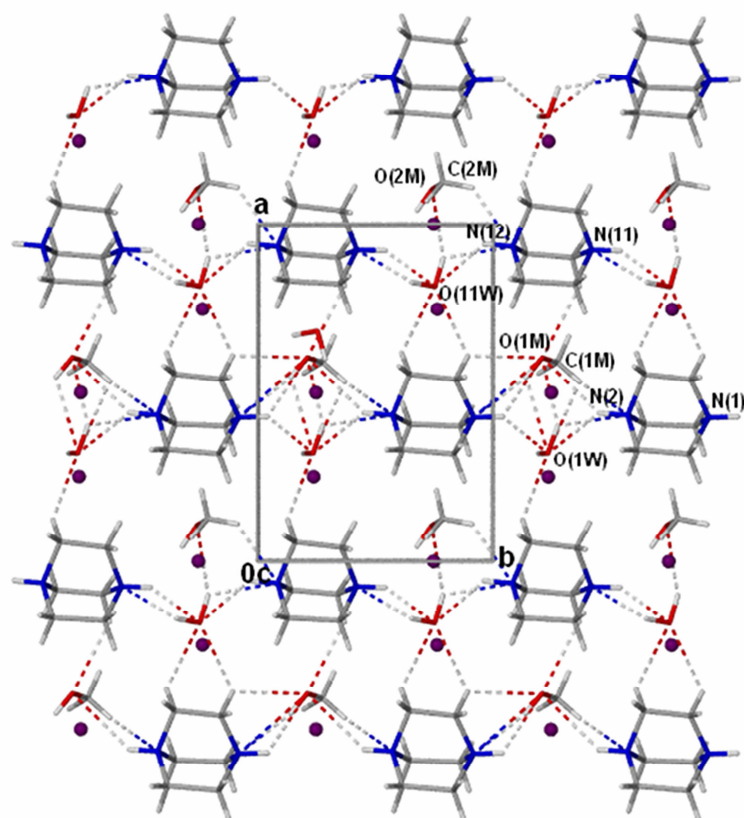


Rysunek 5.3.1 Etapy izochorycznego wzrostu kokryształu dabcoHI z roztworu w mieszaninie metanol:etanol:woda: (a) masa polikrystaliczna ogrzana do 443 K, (b) rozprowadzanie się kryształów podczas ogrzewania w 453 K, (c) jeden monokryształ na etapie chłodzenia w 443 K, (d) w 433 K, (e) 433 K, (f) 413 K (g) 333 K, oraz (h) w 3.10 GPa/296 K. Kryształ rubinu znajduje się przy prawej krawędzi uszczelki.

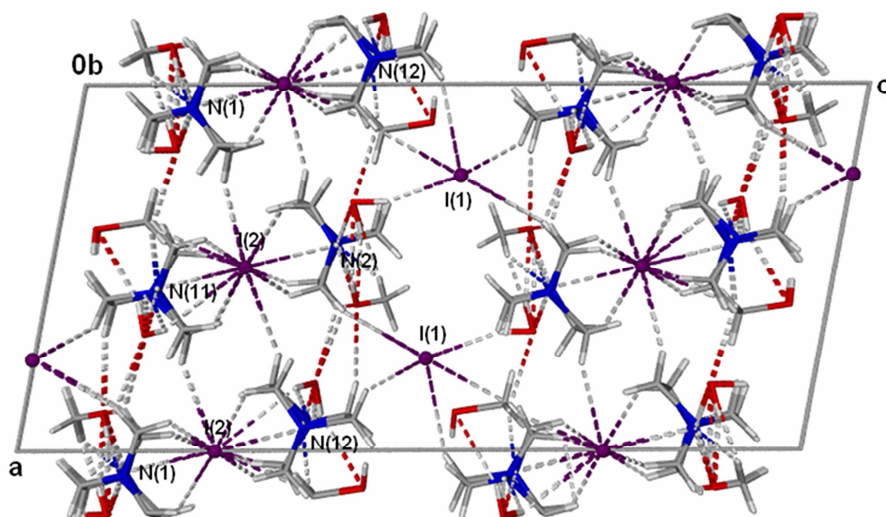
Tabela 5.3 Wybrane dane wysokociśnieniowej struktury solwatu dabcoHI z wodą i metanolem, dabcoHI·H₂O·CH₃OH.

Solwat	dabcoHI·H ₂ O·CH ₃ OH
<i>p</i> (GPa)	3.10(5)
<i>T</i> (K)	296(2)
Układ kryst.	Jednoskośny
Gr. przestrz.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Stałe sieciowe	
<i>a</i> (Å)	10.970(2)
<i>b</i> (Å)	7.4790(15)
<i>c</i> (Å)	23.140(5)
<i>β</i> (°)	100.93(3)
<i>V</i> (Å ³)	1864.1(6)
<i>Z</i>	8
<i>ρ</i> (g/cm ³)	2.068
Kompletność (%)	21.3
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2σ ₁)	0.0829/0.2442
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (wszystkie <i>I</i>)	0.1706/0.3044

Struktura tego kokryształu charakteryzuje się różnorodnością kontaktów międzycząsteczkowych i międzyjonowych typu NH⁺...O, N...HOH, N...H₃C, I...HO, I...H₃C oraz I...H₂C, natomiast brak w niej wiązań wodorowych NH⁺...N. Symetrycznie niezależna część komórki elementarnej obejmuje dwa kationy dabcoH⁺ (w pierwszym atomy oznaczone są liczbami 1-6, w drugim 11-16), dwie cząsteczki wody H₂O(1w) i H₂O(11w), dwie cząsteczki metanolu C(1m)H₃O(1m)H i C(2m)H₃O(2m)H oraz dwa aniony jodu I(1) i I(2). Oddziałujące ze sobą cząsteczki i jony tworzą różnego rodzaju motywy, a wśród nich można wyróżnić łańcuch tworzony przez pierwszy kation dabcoH⁺ naprzemiennie z pierwszą cząsteczką wody, gdzie jeden z atomów azotu oddziałuje dodatkowo z pierwszą cząsteczką metanolu. Drugi łańcuch tworzy drugi kation dabcoH⁺, druga cząsteczka wody i metanolu, gdzie kationy dabcoH⁺ połączone są zarówno poprzez cząsteczkę wody, jak i metanolu. Oba te łańcuchy biegną w kierunku [010] (rysunek 5.3.2), natomiast łączą się ze sobą poprzez oddziaływanie cząsteczek wody i metanolu z atomami wodoru z mostków etylenowych kationów, tworząc w ten sposób warstwy równoległe do krystalograficznej płaszczyzny (001) (rysunek 5.3.2). Każdy z dwóch niezależnych anionów jodu tworzy różną liczbę wiązań wodorowych: pierwszy z nich oddziałuje tylko poprzez wiązania I...HC, a drugi oprócz tych wiązań tworzy także wiązania wodorowe do cząsteczek wody i metanolu. Kontakty tworzone przez aniony I łączą warstwy w trójwymiarową sieć. Upakowanie cząsteczek i jonów wzdłuż kierunku [010] przedstawiłam na rysunku 5.3.3. Długości wiązań wodorowych występujących w obu hydratatach zamieściłam w tabeli 5.3.1.



Rysunek 5.3.2 Struktura kokryształu $\text{dabcOH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ w 3.10 GPa/296 K: łańcuchy biegnące w kierunku [001] oraz kontakty pomiędzy nimi, zaznaczone liniami przerywanymi. Na rysunku zostały przedstawione oba położenia nieuporządkowanych protonów.



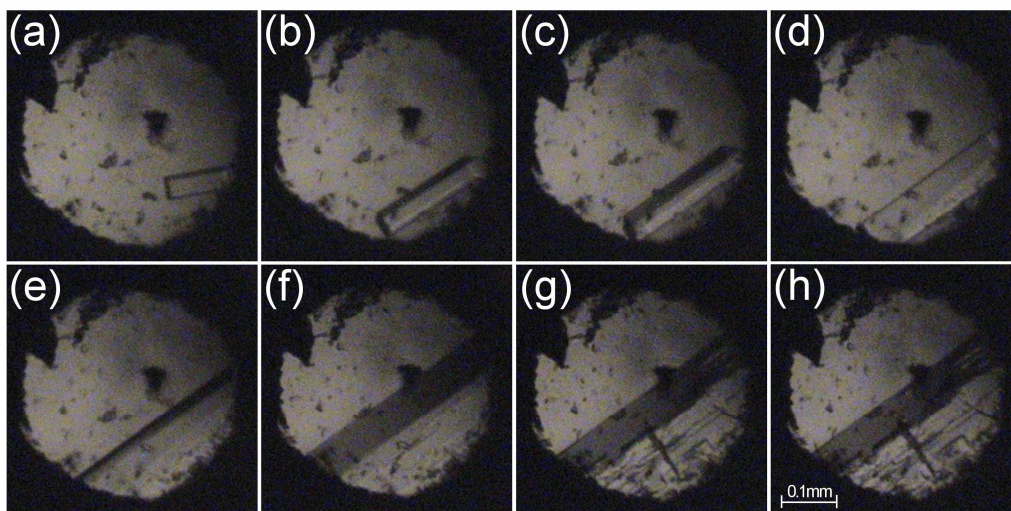
Rysunek 5.3.3 Upakowanie w komórce elementarnej solwatu $\text{dabcOH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ w 3.10 GPa/296 K. Widok wzdłuż kierunku [010]. Wiązania wodorowe zostały zaznaczone liniami przerywanymi.

Tabela 5.3.1 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturze $\text{dabcoHI}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ w 3.10 GPa/296 K.

DH...A _H	H...A _H (Å)	D...A _H (Å)	DH...A _H (°)	Kod symetrii
O(11w)–H(12w)···N(11)	2.07	2.75(2)	127.88	1.5-x, y-0.5, 0.5-z
O(11w)–H(11w)···N(12)	2.30	2.80(2)	112.18	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
O(1w)–H(1w)···N(2)	2.38	2.86(2)	111.02	x, y, z
O(1m)–H(1m)···N(1)	2.13	2.93(3)	167.54	x, y-1, z
C(2m)–H(2bm)···N(12)	2.29	3.04(3)	134.65	x-1, 1+y, z
C(1m)–H(1cm)···N(2)	2.28	3.16(7)	152.84	x, y, z
N(1)–H(1n)···O(1w)	1.90	2.65(2)	138.43	x, 1+y, z
N(11)–H(11n)···O(11w)	1.95	2.75(2)	145.43	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
N(12)–H(12n)···O(11w)	2.10	2.80(2)	133.35	1.5-x,y-0.5, 0.5-z
C(14)–H(14b)···O(1w)	2.40	2.92(2)	113.43	1+x, y, z
C(4)–H(4b)···O(11w)	2.53	2.93(2)	105.44	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
N(1)–H(1n)···O(1m)	2.32	2.93(3)	124.20	x, 1+y, z
C(1)–H(1a)···O(1w)	2.64	2.99(3)	101.51	x, 1+y, z
C(16)–H(16a)···O(11w)	2.63	3.02(4)	104.18	1.5-x,y-0.5, 0.5-z
C(3)–H(3a)···O(1m)	2.45	3.04(4)	119.07	x, 1+y, z
O(1w)–H(1w)···O(1m)	2.23	3.04(3)	143.25	x, y, z
C(3)–H(3a)···O(11w)	2.54	3.06(2)	113.09	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
C(13)–H(13b)···O(1w)	2.65	3.17(3)	114.09	1+x, y, z
O(11w)–H(11w)···O(2m)	2.57	3.42(5)	149.63	0.5-x, y-0.5, 0.5-z
C(2m)–H(2cm)···I(2)	2.48	3.21(6)	132.85	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
O(11w)–H(12w)···I(2)	3.09	3.55(4)	111.76	x, y, z
C(5)–H(5a)···I(2)	2.81	3.55(2)	133.57	0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
C(13)–H(13a)···I(2)	2.91	3.61(4)	130.13	1.5-x, 0.5+y, 0.5-z
C(15)–H(15b)···I(2)	2.96	3.65(3)	128.52	x, y, z
N(12)–H(12n)···I(2)	3.09	3.67(4)	123.12	1.5-x, y-0.5, 0.5-z
C(4)–H(4a)···I(2)	3.09	3.77(4)	128.25	x, y, z
C(14)–H(14a)···I(2)	3.10	3.77(4)	127.62	2-x, 1-y, 1-z
C(3)–H(3b)···I(2)	3.09	3.79(4)	130.59	x, 1+y, z
C(14)–H(14b)···I(1)	2.96	3.79(6)	143.33	1.5-x, y-0.5, 0.5-z
C(16)–H(16b)···I(2)	3.13	3.82(5)	129.44	1.5-x, y-0.5, 0.5-z
C(4)–H(4b)···I(1)	3.05	3.83(6)	139.25	x, y, z
C(6)–H(6b)···I(2)	3.11	3.83(4)	132.79	x, y, z
C(3)–H(3a)···I(1)	3.19	3.89(6)	130.62	x, y, z
C(12)–H(12b)···I(1)	3.07	3.86(4)	139.31	2-x, y, z
C(12)–H(12a)···I(1)	3.16	3.96(4)	140.71	x, y-1, z

5.4 Kokryształy $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$

Proces krystalizacji izochorycznej dabcoHBr z mieszaniny metanolu i wody, w ciśnieniu 1.30 GPa i temperaturze 383 K, doprowadziły do powstania bromku *N*-metylodabco ($\text{dabcoCH}_3\text{Br}$) w kompleksie z metanolem (rysunek 5.4.1), podobnie jak w przypadku dabcoHI . Jednak synteza $\text{dabcoCH}_3\text{I}$ wymagała znacznie wyższego ciśnienia (2.40 GPa). Wybrane dane strukturalne dla $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ zamieściłam w tabeli 5.4.1.



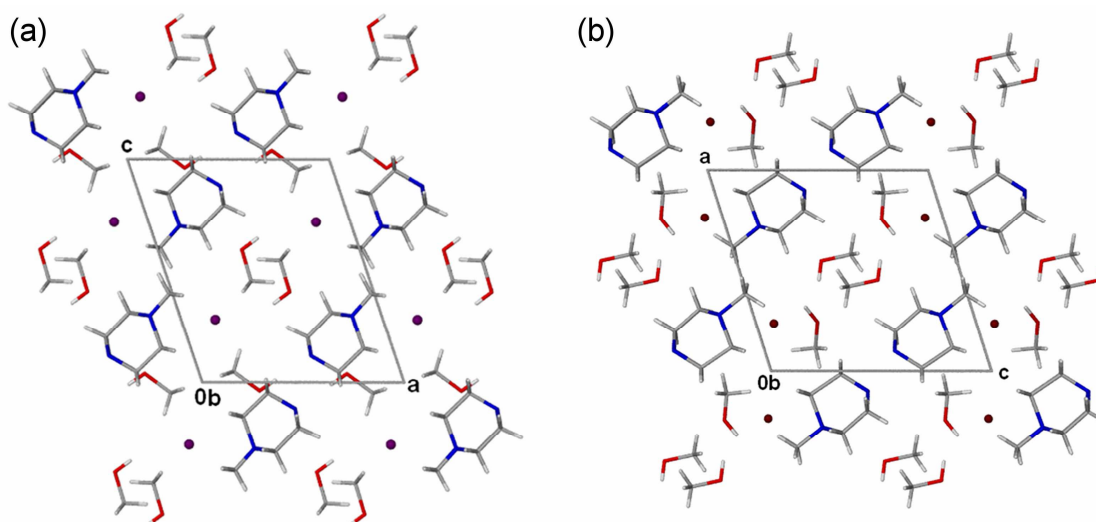
Rysunek 5.4.1 Etapy izochorycznego wzrostu kokryształu $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ z roztworu dabcoHBr w metanolu: (a-c) wzrost monokryształu podczas chłodzenia komory w 377 K, (d) 370 K, (e) 362 K, (f) 318 K, (g) 309 K, oraz (h) w 1.30 GPa/296 K.

Tabela 5.4 Wybrane dane strukturalne dla solwatu bromku *N*-metylodabco ($\text{dabcoCH}_3\text{Br}$) z metanolem, $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Solwat	$\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$
p (GPa)	1.30(5)
T (K)	296(2)
Układ kryst.	Jednoskośny
Gr. przestrz.	$P2_1/m$
Stałe sieciowe	
a (Å)	9.270(2)
b (Å)	6.7304(13)
c (Å)	9.710(4)
β (°)	107.60(4)
V (Å ³)	577.5(3)
Z	2
ρ (g/cm ³)	1.560
Kompletność (%)	29
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0654/0.1648
R_1/wR_2 (wszystkie I)	0.0989/0.1890

Struktury $\text{dabcoCH}_3\text{Br}$ oraz $\text{dabcoCH}_3\text{I}$ wykazują pewne podobieństwa, ale i znaczne różnice (rysunek 5.4.2). Nie ulega wątpliwości, że izostrukturalność obu kryształów $\text{dabcoCH}_3\text{Br}$ oraz $\text{dabcoCH}_3\text{I}$, dotyczy zarówno kształtu komórki elementarnej, symetrii grupy punktowej, struktury i położeń atomów (Fábián, Kálmán, 2004). W obu przypadkach występują kontakty $\text{OH}\cdots\text{anion}$ oraz $\text{CH}\cdots\text{O}$, jednak w strukturze $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ brak jest kontaktów $\text{N}\cdots\text{H}$. Występują tu wiązania wodorowe $\text{OH}\cdots\text{O}$, których z kolei brak w strukturze $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

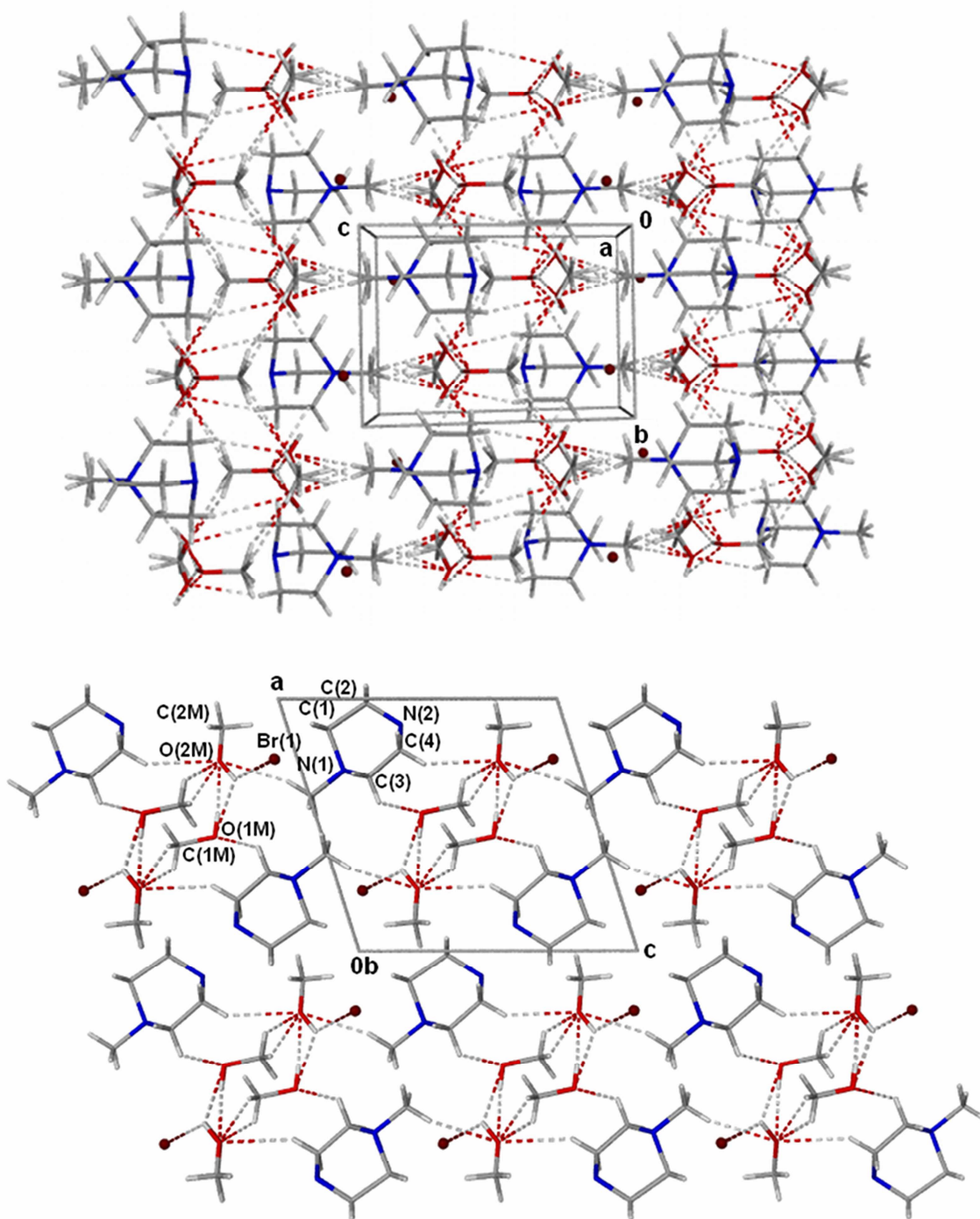
W $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ wiązania wodorowe $\text{CH}\cdots\text{O}$ łączą obie cząsteczki metanolu i kationy dabcoCH_3^+ we wstęgi biegnące w kierunku $[010]$, natomiast w $\text{dabcoCH}_3\text{Br}$ wiązania te wraz z wiązaniami $\text{OH}\cdots\text{O}$ łączą cząsteczki w pofałdowane warstwy równoległe do krystalograficznej płaszczyzny (100) , co zostało przedstawione na rysunku 5.4.3. Długości kontaktów tworzonych w strukturze $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ zamieściłam w tabeli 5.4.2.



Rysunek 5.4.2 Porównanie struktur: (a) $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w 2.40 GPa/296 K, oraz (b) $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w 1.30 GPa/296 K. Należy zwrócić uwagę na odwrócenie w tym zestawieniu kierunku osi $[x]$ i $[z]$.

Tabela 5.3.1 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturze $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w 1.30 GPa/296 K.

$\text{DH}\cdots\text{A}_\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{A}_\text{H}$ (Å)	$\text{D}\cdots\text{A}_\text{H}$ (Å)	$\text{DH}\cdots\text{A}_\text{H}$ (°)	Kod symetrii
$\text{O}(1\text{m})\text{--H}(1\text{m})\cdots\text{O}(2\text{m})$	2.00	2.78(2)	157.61	x, y, z
$\text{O}(2\text{m})\text{--H}(2\text{m})\cdots\text{O}(1\text{m})$	2.51	2.78(2)	94.79	x, y, z
$\text{C}(3)\text{--H}(3\text{b})\cdots\text{O}(1\text{m})$	2.65	3.11(3)	109.32	$1-x, 0.5+y, 1-z$
$\text{C}(1\text{m})\text{--H}(1\text{cm})\cdots\text{O}(2\text{m})$	2.61	3.34(4)	133.75	$1-x, 2-y, 1-z$
$\text{C}(1\text{m})\text{--H}(1\text{am})\cdots\text{O}(2\text{m})$	2.52	3.34(4)	144.14	$1-x, y-0.5, 1-z$
$\text{C}(4)\text{--H}(4\text{a})\cdots\text{O}(2\text{m})$	2.65	3.49(5)	144.73	x, y, z
$\text{C}(5)\text{--H}(5\text{b})\cdots\text{O}(2\text{m})$	2.56	3.50(5)	165.89	$x, 1.5-y, z-1$
$\text{C}(5)\text{--H}(5\text{b})\cdots\text{O}(2\text{m})$	2.68	3.50(5)	144.22	$x, y, z-1$
$\text{O}(2\text{m})\text{--H}(2\text{m})\cdots\text{Br}(1)$	2.58	3.24(3)	132.34	$1-x, 0.5+y, 1-z$

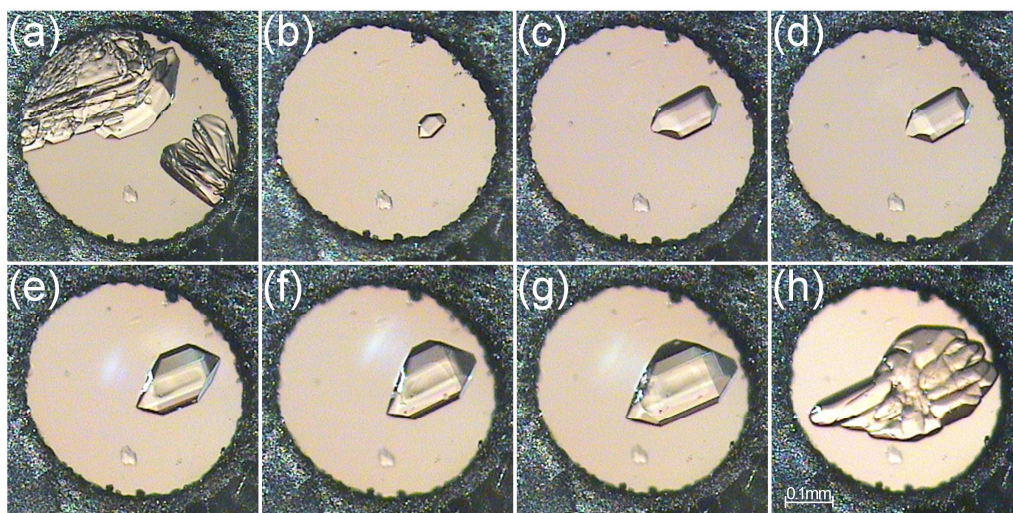


Rysunek 5.4.3 Struktura $\text{dabcoCH}_3\text{Br}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ w 1.30 GPa/296 K: (a) rzut w kierunku [100], oraz (b) rzut w kierunku [010]. Wiązania wodorowe i krótkie kontakty międzymolekularne zostały zaznaczone liniami przerywanymi.

6 Kompleksy dabco2HBr

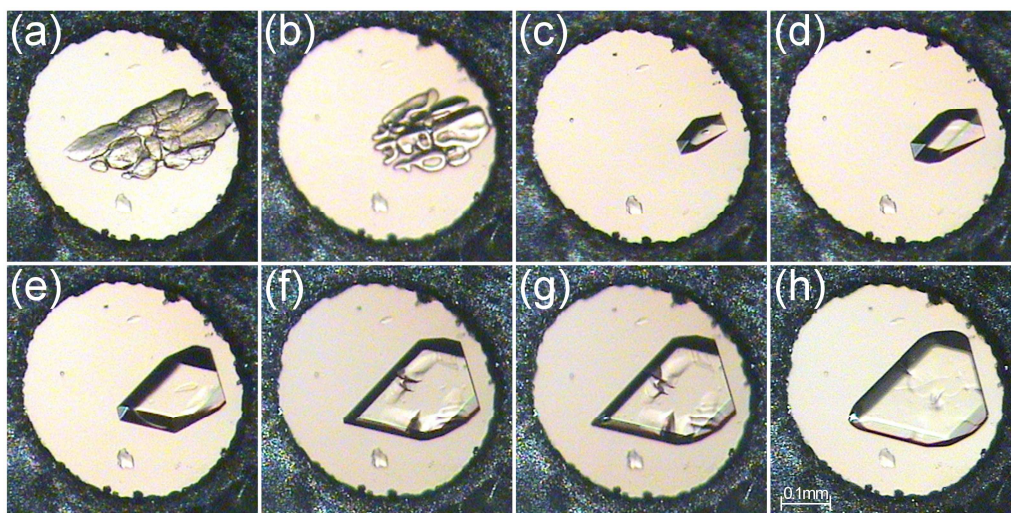
Ze względu na dużą ilość odmian polimorficznych jodowodoru dabco oraz utworzenie się w 1.80 GPa dijodowodoru dabco2HI, postanowiłam przeprowadzić krystalizację wysokociśnieniową dla dikompleksów dabco. Na tym etapie badań wydawało się, że korzystnie będzie przeprowadzić krystalizację dla prostszego układu, który dla monokompleksu kwasu z dabco nie wykazywał znacznego skomplikowania polimorficznego. Dlatego wybór padł na dibromowoderek dabco, dabco2HBr. Wykonałam kilka krystalizacji wysokociśnieniowych, z których w każdej otrzymałam kokryształy dabco2HBr z zastosowanym rozpuszczalnikiem. W pierwszej krystalizacji wykorzystałam roztwór nasycony dabco2HBr w wodzie.

W pierwszej krystalizacji monokryształ otrzymałam metodą izotermiczną z nasyconego roztworu wodnego. Etapy wzrost monokryształu przedstawia rysunek 6.1. Pomiar dyfraktometryczny wykonałam w ciśnieniu 0.16 GPa/296 K. Kryształ otrzymany w tych warunkach okazał się monohydratem, dabco2HBr·H₂O, o symetrii grupy przestrzennej *Cmc*₂₁. Tą formę monohydratu dabco2HBr·H₂O oznaczyłam jako fazę I. Jego wybrane dane krystalograficzne i wskaźniki z udokładnienia struktury zamieściłam w tabeli 6.1.



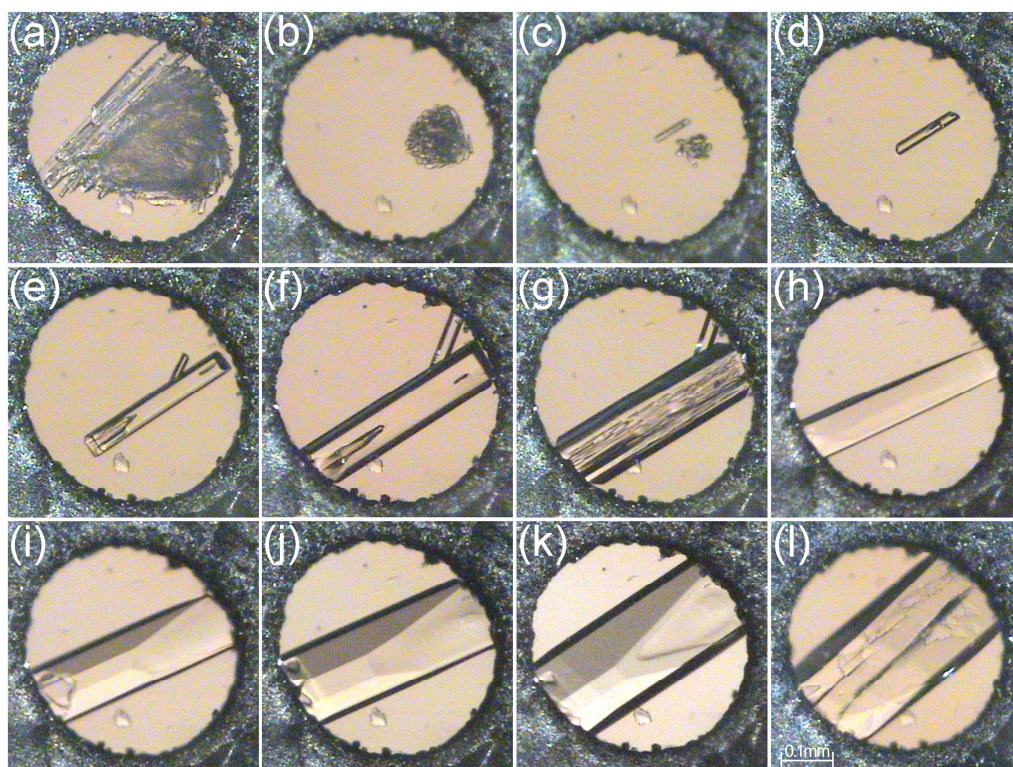
Rysunek 6.1 Etapy wzrostu hydratu dabco2HBr·H₂O w fazie I podczas krystalizacji metodą izotermiczną z roztworu wodnego w 296 K: (a) początkowy etap rozpuszczania się kryształu, (b) pozostawiony jeden zarodek, (c-g) stopniowy wzrost monokryształu, oraz (h) monokryształ w 0.16 GPa/296 K.

W kolejnej krystalizacji dla tej samej zawartości komory ciśnieniowej monokryształ otrzymałam metodą izochoryczną, ogrzewając próbkę do temperatury 375 K (rysunek 6.2). Na podstawie dyfraktometrycznych badań monokrystalicznych mogłam stwierdzić, że kryształ ten w ciśnieniu 0.70 GPa/296 K jest kolejnym monohydratem, $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$, o symetrii jednoskośnej grupy przestrzennej $P2_1$. Tą formę monohydratu $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ oznaczyłam jako fazę II (tabela 6.1).



Rysunek 6.2 Wzrost hydratu $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ w fazie II podczas krystalizacji metodą izochoryczną z roztworu wodnego: (a) rozpuszczanie się masy polikrystalicznej w 335 K, (b) dalszy etap rozpuszczania w 364 K, (c) wzrost jednego zarodka po rozpuszczeniu się pozostałych kryształów w 375 K, (d) w 360 K, (e) 343 K, (f) 318 K, (g) 306 K, oraz (h) monokryształ w 0.70 GPa/296 K.

Dalsze badania przeprowadziłam dla tej samej zawartości komory w 1.50 GPa. W tym ciśnieniu monokryształ otrzymałam metodą izochoryczną, ogrzewając próbkę do temperatury 430 K, a następnie chłodząc powoli do temperatury pokojowej (rysunek 6.3). W ten sposób otrzymałam kolejny monohydrat, $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$, o symetrii grupy przestrzennej $Pmmn$, oznaczony jako faza III (tabela 6.1).



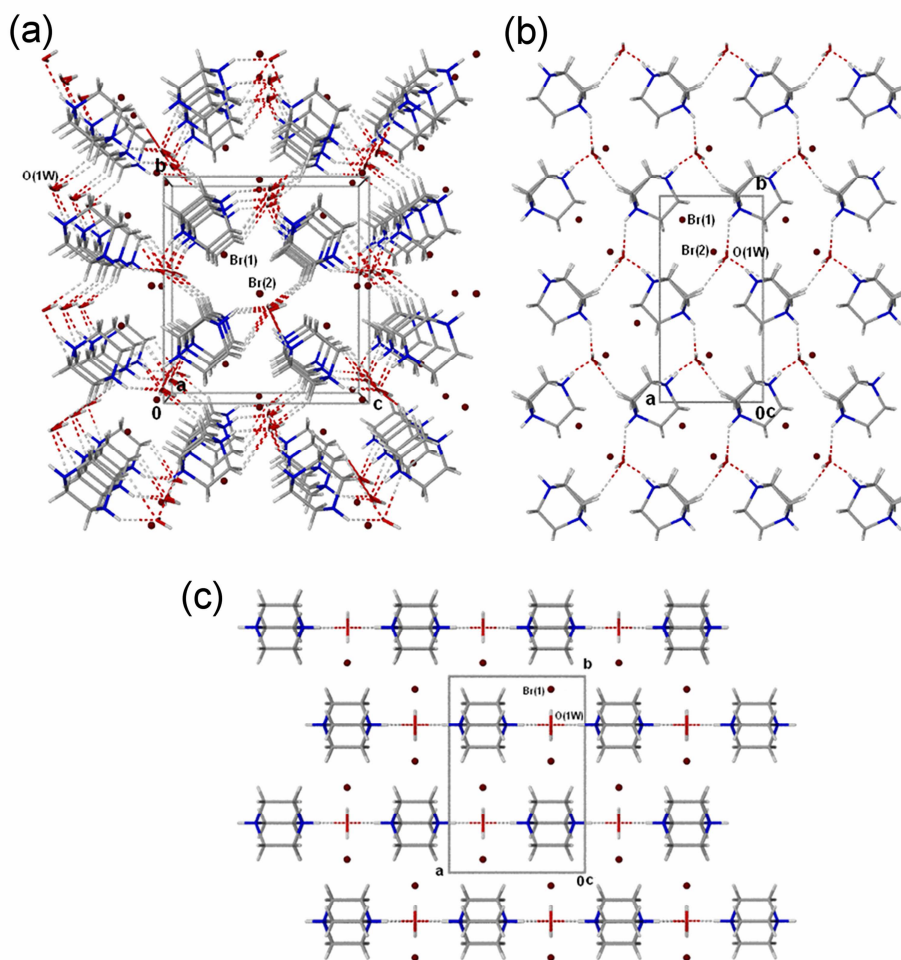
Rysunek 6.3 Etapy wzrostu hydratu $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ w fazie III podczas krystalizacji metodą izochoryczną z roztworu wodnego: (a) kryształ z fazy II po podwyższeniu ciśnienia do 1.50 GPa, (b) rozpuszczanie się masy polikrystalicznej w 430 K, (c) trwające rozpuszczanie się polikryształów przy jednoczesnym wzroście monokryształu w fazie III w 430 K, (d-e) wzrost tego monokryształu w 430 K, (f) monokryształ w 392 K wraz z narastającym dodatkowym kryształem, (g) 339 K, (h) monokryształ po podgrzaniu do 415 K, (i) kolejne chłodzenie w 375 K, (j) 345 K, (k) 305 K, oraz (l) monokryształ w 1.50 GPa/296 K.

Tabela 6.1 Wybrane dane strukturalne dla hydratów $\text{dabco}2\text{HBr}$.

Faza	I	II	III
p (GPa)	0.16(5)	0.70(5)	1.50(5)
T (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Układ krystalogr.	Rombowy	Jednoskośny	rombowy
Gr. przestrz.	$Cmc2_1$	$P2_1$	$Pmnn$
Stałe sieciowe			
a (Å)	7.185(3)	6.516(4)	7.2844(19)
b (Å)	12.382(6)	12.037(3)	10.918(4)
c (Å)	11.119(3)	6.792(3)	5.663(4)
β (°)	90.00	113.06(5)	90.00
V (Å ³)	989.2(7)	490.2(4)	450.4(4)
Z	4	2	2
ρ (g/cm ³)	1.961	1.979	2.153
Kompletność (%)	36.4	19.2	41.3
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0641/0.1349	0.0322/0.0577	0.0532/0.1308
R_1/wR_2 (wszystkie I)	0.0845/0.1446	0.0490/0.0617	0.0608/0.1396

6.1 Struktury faz I, II i III monohydratu $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$

W rozwiązanych strukturach faz I-III na jeden kation dabco i dwa aniony bromu przypada jedna cząsteczka wody. W fazie I cząsteczka wody jest nieuporządkowana w ten sposób, że atom tlenu występuje w dwóch pozycjach z obsadzeniem 50%. W fazach II i III struktury są uporządkowane. Struktury faz I, II i III nie wykazują związku izostrukuralnego ze względu na różną agregację cząsteczek i jonów (rysunek 6.6).



Rysunek 6.6 Agregacja cząsteczek i jonów w strukturach $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$: (a) trójwymiarowa sieć w fazie I w 0.16 GPa/296 K, (b) warstwa (010) fazy II w 0.70 GPa/296 K, oraz (c) łańcuchy [100] w fazie III w 1.50 GPa/296 K. Wiazania wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ oraz $\text{CH}\cdots\text{O}$ zaznaczono liniami przerywanymi.

W żadnej z faz nie występują łańcuchy wodorowo związanych kationów, charakterystyczne dla struktur kompleksów dabco w stanie czystym. Ze względu na protonowanie obu atomów azotu nie mogą tworzyć się wiązania wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. We wszystkich strukturach faz I, II i III $\text{dabco}2\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kation oddziałuje zarówno

z cząsteczką wody jak i anionami bromu, tworząc wiązania wodorowe $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$ oraz $\text{NH}^+\cdots\text{O}$. Jednak motywy utworzone w strukturach za pośrednictwem tych oddziaływań są różne w każdej z faz. Długości wiązań wodorowych występujących w obu hydratách zamieściłam w tabeli 6.2. W fazie I wiązania wodorowe typu $\text{NH}^+\cdots\text{O}$ oraz $\text{CH}\cdots\text{O}$ łączą cząsteczki i jony sieć trójwymiarową, w fazie II powstają warstwy równoległe do krystalograficznej płaszczyzny (010), natomiast w fazie III pojawiają się łańcuchy w kierunku [100], zawierające naprzemiennie cząsteczki wody i kationy dabco2H^{2+} .

Tabela 6.2 Najkrótsze kontakty międzycząsteczkowe oraz międzyjonowe w strukturach hydratów dabco2HBr .

$\text{DH}\cdots\text{A}_\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{A}_\text{H}$ (Å)	$\text{D}\cdots\text{A}_\text{H}$ (Å)	$\text{DH}\cdots\text{A}_\text{H}$ (°)	Kod symetrii
Faza I				
$\text{N}(2)\text{--H}(2\text{n})\cdots\text{O}(1\text{w})$	1.88	2.66(3)	142.98	0.5-x, 0.5-y, 0.5+z
$\text{C}(3)\text{--H}(3\text{a})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.68	2.96(4)	96.88	0.5+x, 0.5-y, 0.5+z
$\text{C}(2)\text{--H}(2\text{b})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.53	3.35(3)	142.57	0.5-x, y-0.5, z
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{b})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.71	3.52(3)	141.45	x, y, z
$\text{O}(1\text{w})\text{--H}(2\text{w})\cdots\text{Br}(2)$	2.27	3.17(2)	158.63	x, y, z
$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{n})\cdots\text{Br}(2)$	2.42	3.24(2)	149.84	x, y, z
$\text{O}(1\text{w})\text{--H}(1\text{w})\cdots\text{Br}(1)$	2.71	3.32(2)	122.22	x, y, z
$\text{C}(2)\text{--H}(2\text{b})\cdots\text{Br}(1)$	2.95	3.66(2)	130.92	0.5+x, y-0.5, z
$\text{C}(4)\text{--H}(4\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.92	3.68(1)	136.07	1+x, y, z
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.92	3.70(1)	138.23	0.5-x, 0.5-y, z-0.5
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{b})\cdots\text{Br}(1)$	2.94	3.70(2)	135.53	x, y, z
Faza II				
$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{n})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.33	3.03(2)	134.15	1-x, y-0.5, -z
$\text{C}(5)\text{--H}(5\text{b})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.50	3.21(5)	130.56	x, y, z
$\text{C}(2)\text{--H}(2\text{b})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.58	3.46(4)	150.72	1+x, y, z
$\text{N}(2)\text{--H}(2\text{n})\cdots\text{Br}(2)$	2.39	3.22(2)	151.86	2-x, 0.5+y, 1-z
$\text{O}(1\text{w})\text{--H}(2\text{w})\cdots\text{Br}(2)$	2.83	3.44(1)	134.38	1-x, 0.5+y, -z
$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{n})\cdots\text{Br}(1)$	2.83	3.48(4)	129.83	x-1, y, z-1
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{b})\cdots\text{Br}(1)$	2.94	3.53(4)	119.72	x-1, y, z-1
$\text{O}(1\text{w})\text{--H}(1\text{w})\cdots\text{Br}(2)$	2.78	3.55(1)	151.03	1-x, 0.5+y, 1-z
$\text{C}(4)\text{--H}(4\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.77	3.56(1)	138.96	x, y, z-1
$\text{C}(3)\text{--H}(3\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.80	3.56(2)	135.72	x, y, z
$\text{C}(4)\text{--H}(4\text{b})\cdots\text{Br}(1)$	2.84	3.57(1)	132.24	x, y, z
$\text{C}(3)\text{--H}(3\text{b})\cdots\text{Br}(1)$	3.01	3.67(2)	126.87	x, y, z-1
$\text{C}(2)\text{--H}(2\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.86	3.73(2)	150.89	2-x, 0.5+y, 1-z
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	3.02	3.76(3)	133.51	x, y, z-1
$\text{C}(6)\text{--H}(6\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.95	3.81(1)	148.03	2-x, 0.5+y, 1-z
Faza III				
$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{n})\cdots\text{O}(1\text{w})$	2.34	3.00(2)	128.95	-x, y-0.5, -z
$\text{O}(1\text{w})\text{--H}(1\text{w})\cdots\text{Br}(1)$	2.44	3.29(2)	148.81	x, y, z
$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{n})\cdots\text{Br}(1)$	2.80	3.37(1)	122.52	-x, y-0.5, 1-z
$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{n})\cdots\text{Br}(1)$	2.80	3.37(1)	122.52	x-0.5, 1-y, 1-z
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.90	3.52(1)	122.75	-x, y-0.5, 1-z
$\text{C}(2)\text{--H}(2\text{b})\cdots\text{Br}(1)$	3.02	3.53(1)	114.09	x, y, z-1
$\text{C}(2)\text{--H}(2\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.95	3.56(1)	122.14	x-0.5, 1-y, 1-z
$\text{C}(1)\text{--H}(1\text{a})\cdots\text{Br}(1)$	2.92	3.65(1)	133.63	0.5-x, 0.5-y, z

7 Wiązania wodorowe w kompleksach dabcoHA

Wszystkie kompleksy dabcoHA w warunkach normalnych charakteryzują się występowaniem liniowych agregatów kationów połączonych wiązaniem $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Ciśnienie wpływa w różny sposób na przekształcenia tych wiązań. W przypadku dabcoHBr powyżej 0.30 GPa następuje zerwanie homoskoniugowanych wiązań wodorowych, a pojawiają się pary jonowe $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$. Podobnej zależności oczekiwano w kryształach dabcoHI, jednak w tym przypadku nie nastąpiło zerwanie tych wiązań, a wszystkie zbadane do tej pory fazy I-IX dabcoHI charakteryzują się występowaniem liniowych łańcuchów kationów. Łańcuchy te są także charakterystyczne dla struktur dabcoHClO₄, zarówno w fazach niskotemperaturowych, jak i wysokociśnieniowych. W fazie VI dabcoHClO₄ występują zarówno pary jonowe, jak i łańcuchy, jednak wiązanie łączące kationy w łańcuchy jest silniejsze.

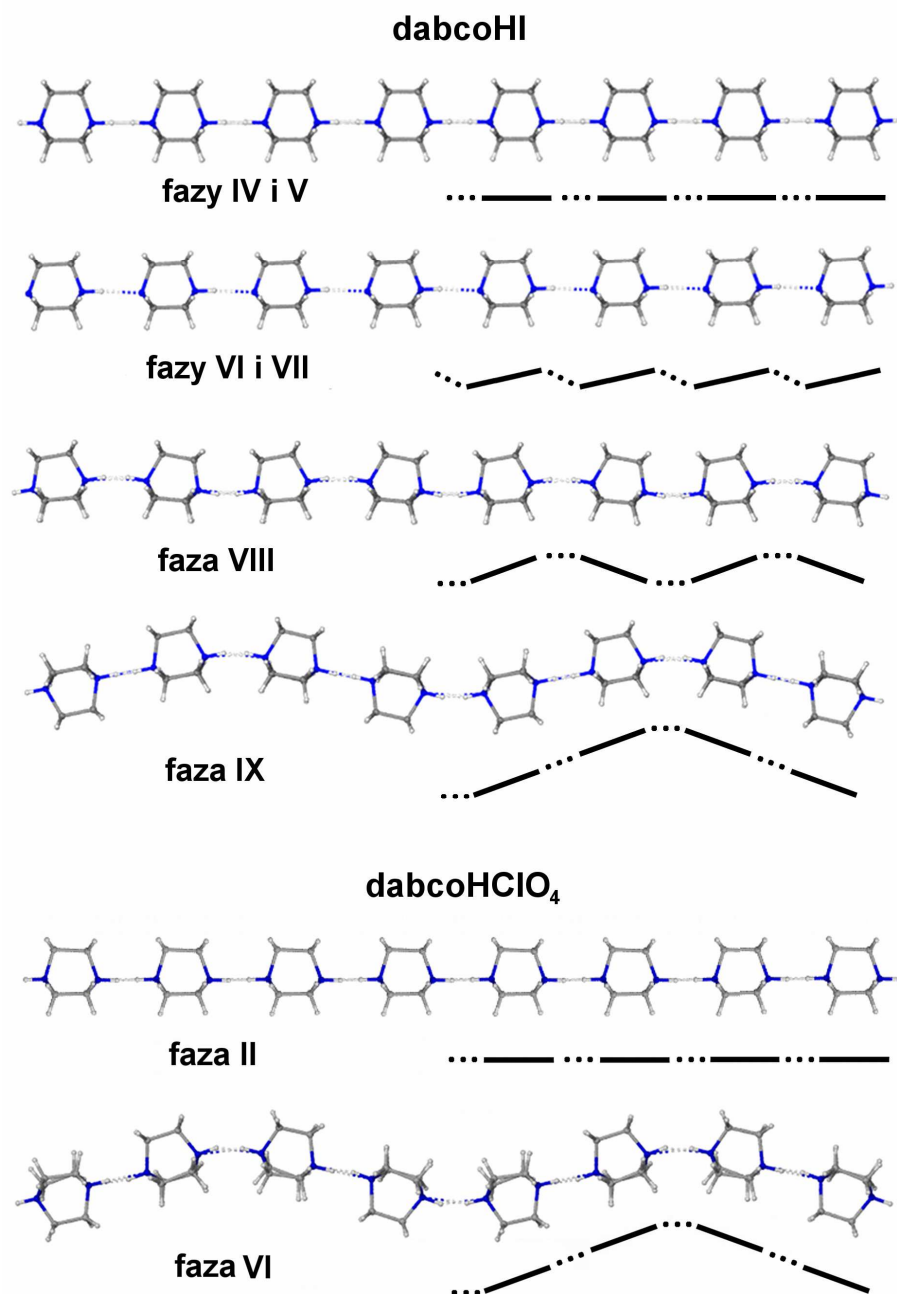
W fazach IV oraz V dabcoHI łańcuchy leżą dokładnie wzdłuż osi łańcucha, natomiast w fazie VI i VII są one nieznacznie odchylone od tej osi, odchylenie to zwiększa się w fazie VIII, a największe występuje w fazie IX (rysunek 7.1 i tabela 7.1). Struktura łańcuchów może być opisana przez wektor modulacji (**m**) skierowany wzdłuż łańcuchów. Jego długość w przybliżeniu odpowiada długości kationu dabcoH⁺ wraz z wiązaniem wodorowym. Korzystając z tych danych można wyznaczyć amplitudę modulacji:

$$A = 1/4 \cdot |\mathbf{m}| \cdot \text{tga},$$

gdzie **m** jest wektorem modulacji, a α jest kątem nachylenia kationu dabcoH⁺ (*i.e.* prostej przechodzącej przez atomy azotu) do osi łańcucha.

W określonych przeze mnie strukturach dabcoHClO₄ występują również liniowe łańcuchy wodorowo-związanych kationów dabcoH⁺. W fazie II są to łańcuchy idealnie liniowe, natomiast w fazie VI łańcuchy wyraźnie są nieliniowe. Uderzające jest podobieństwo modulacji łańcuchów w strukturze fazy VI dabcoHClO₄ i zmodulowanego łańcucha fazy IX dabcoHI: w obu łańcuchach na jeden okres modulacji przypadają cztery kationy, są one podobnie pochylone, w dabcoHClO₄ $\alpha = 16.0(4)^\circ$, a w dabcoHI $\alpha = 12.2(6)^\circ$, a protony są nieuporządkowane. Ponadto, w obu przypadkach wiązania $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w prostych odcinkach łańcucha są krótsze niż na jego zgięciach (rysunek 7.2). Natomiast w dabcoHClO₄ łańcuchy posiadają jedynie symetrię translacyjną obejmującą cztery kationy wzdłuż łańcucha, podczas gdy w fazie

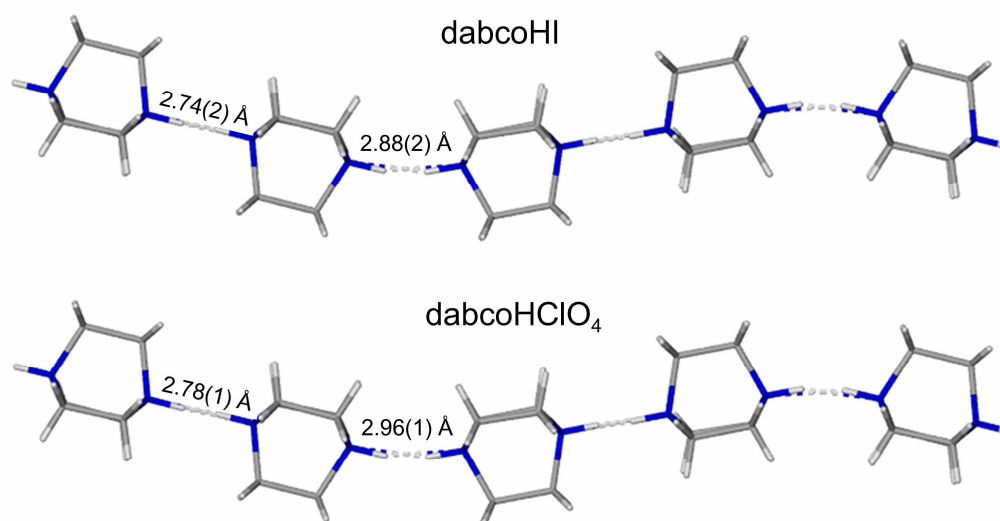
IX dabcoHI dodatkowo łańcuchy wykazują symetrię centrów inwersji i osi dwukrotnych. Parametry modulacji dla struktur dabcoHI oraz dabcoHClO₄ zestawiałam w tabeli 7.1.



Rysunek 7.1 Łańcuchy NH⁺...N w strukturach dabcoHI i dabcoHClO₄, oraz schematy odchylenia modulacyjnego kationów dabcoH⁺ od idealnie liniowego położenia.

Tabela 7.1 Wektory modulacji \mathbf{m} łańcuchów $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w strukturach faz IV-IX dabcoHI oraz faz II i VI dabcoHClO₄, okres modulacji ($|\mathbf{m}|$), amplituda modulacji (A), nachylenie kationów w stosunku do osi łańcucha (α) oraz liczba kationów przypadająca na jeden okres modulacji (n).

Faza	Kierunek łańcucha	n	α (°)	$ \mathbf{m} $ (Å)	A (Å)
dabcoHI					
IV	[010]	1	0	5.343	0
V	[001]	1	0	5.346	0
VI	[010]	1	1.7(3)	5.3409	0.040
VII	[100]	1	2.9(9)	5.3423	0.068
VIII	[100]	2	9.9(3)	10.638	0.464
IX	[201]	4	12.2(6)	22.239	1.202
dabcoHClO₄					
II	[001]	1	0	5.3402	0
VI	[100]	4	16.0(4)	20.964	1.503



Rysunek 7.2 Łańcuchy $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w strukturach fazy IX dabcoHI w 1.00 GPa/296 K oraz fazy VI dabcoHClO₄ w 1.80 GPa/296 K wraz z zaznaczonymi odległościami pomiędzy atomami azotu.

8 Polimorfizm i właściwości dielektryczne kompleksów dabcoHI

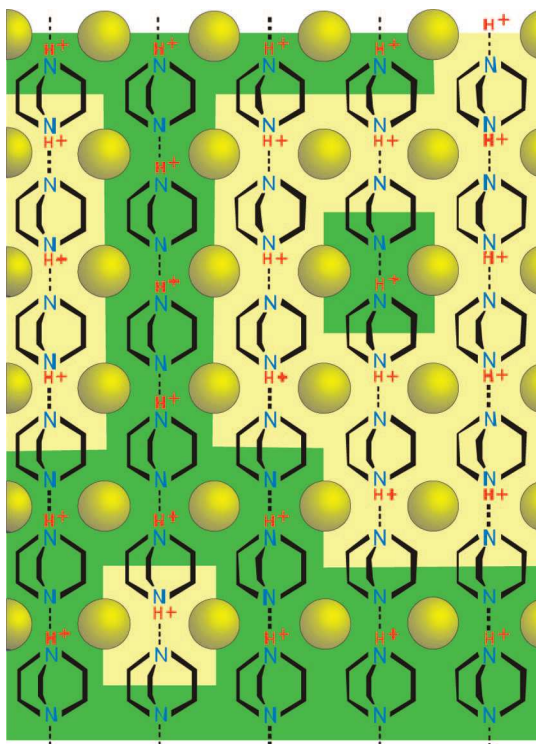
Spośród przebadanych kompleksów, dabcoHI wnosi najwięcej informacji o mechanizmie powstawania gigantycznej odpowiedzi dielektrycznej tego kompleksu. DabcoHI charakteryzuje się dużą różnorodnością faz w stosunkowo niewielkim zakresie ciśnienia i temperatury. Kompleks ten tworzy dziesięć odmian polimorficznych. We wszystkich zbadanych dotychczas polimorfach dabcoHI występują liniowe agregaty kationów związanych wiązaniami $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Nie rozwiązano wprawdzie struktury fazy X, jednak na podstawie badań dielektrycznych można stwierdzić, że przemiana pomiędzy fazami IX i X jest subtelna i nie zmienia w drastyczny sposób położeń jonów w strukturze i ich oddziaływań. Wiadomo było, że zanik właściwości dielektrycznych kompleksów dabco w wysokim ciśnieniu może być związany ze zrywaniem wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, jak ma to miejsce w dabcoHBr (Budzianowski, Katrusiak, 2006; Szafranski, 2009), gdzie powyżej 0.30 GPa tworzą się pary jonowe $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$, a łańcuchy przestają istnieć. Jednak pary jonowe nie powstały w żadnej z faz dabcoHI. Badania nad dabcoHI, gdzie wszystkie określone fazy zawierają łańcuchy kationów związanych wodorowo, wskazały, że gigantyczna odpowiedź dielektryczna nie jest jedynie związana z istnieniem związanych wiązaniami $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ łańcuchów. Również nieporządek protonu nie jest wystarczającym warunkiem dla istnienia właściwości relaksorowych. Na podstawie przeprowadzonych badań wydaje się bardzo prawdopodobne, że to heksagonalne ułożenie anionów i łańcuchów jest ważnym czynnikiem w powstawaniu gigantycznej odpowiedzi dielektrycznej.

Gigantyczna odpowiedź dielektryczna kryształów dabcoHI wyjaśniona została powstawaniem nanoregionów struktury, w których fragmenty równoległych łańcuchów przyjmują równoległą polaryzację dzięki położeniom protonów w wiązaniach wodorowych (rysunek 8.1). Jednakowa polaryzacja wiązań wodorowych jest jednak niekorzystna energetycznie ze względu na znaczne oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy sąsiednimi łańcuchami. Dlatego naturalnym zachowaniem się układu tego typu jest „przełączenie” polaryzacji co drugiego wiązania wodorowego i przyjęcie w ten sposób antyrównoległej i korzystnej elektrostatycznie konfiguracji wiązań wodorowych sąsiednich łańcuchów. Symetria heksagonalna jest zgodna z powstawaniem polarnych nanoregionów rozciągających się prostopadle do łańcuchów, natomiast wyklucza

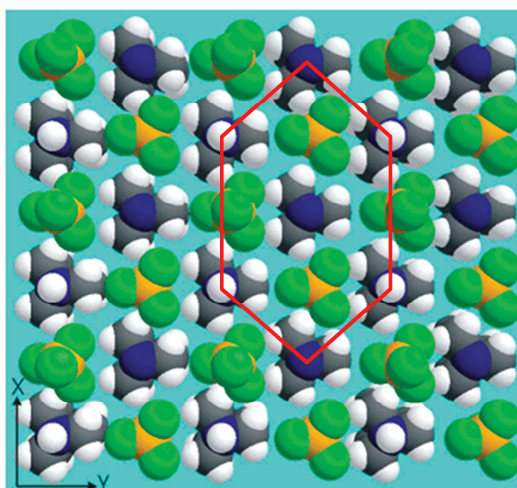
powstawanie antyrównoległego ułożenia łańcuchów w stosunku do wszystkich sąsiadów. Zasada sprzeczności antyrównoległej (antyferroelektrycznej) polaryzacji wzdłuż osi $[z]$ sąsiednich cząsteczek została opisana dla chloroformu i bromoformu, gdzie polarne cząsteczki CHCl_3 i CHBr_3 porządkują się w sposób polarny w kryształach form wysokociśnieniowych o symetrii $P6_3$ (Dziubek, Katrusiak, 2008). Powodem tego równoległego uporządkowania jest fakt, że ułożenie antyrównoległe cząsteczek prowadziłoby do złamania symetrii heksagonalnej. Należy tu zaznaczyć, że istnienie bardzo słabych korelacji krótkiego zasięgu, będących namiastką właściwości relaksorowych, stwierdzono także w rombowych kryształach dabcoHBF_4 . Kryształy te zbudowane są z liniowych łańcuchów kationów związanych wiązaniami $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ (Szafranski, Katrusiak, 2004). Jednak pomimo zaobserwowania właściwości relaksorowych w rombowym kryształ dabcoHBF_4 postulowany związek pomiędzy symetria heksagonalną i właściwościami relaksorowymi jest nadal słuszny z następujących względów:

- efekt relaksorowy w dabcoHBF_4 jest praktycznie ledwie mierzalny;
- ułożenie połączonych wiązaniami $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ łańcuchów kationów w dabcoHBF_4 jest pseudoheksagonalne, ale symetria heksagonalna struktury łamana jest przez orientację tetraedrycznych anionów BF_4^- (jedno z wiązań B-F skierowane jest albo zgodnie z osią $[z]$ albo do niej przeciwnie) i właśnie przez położenia protonów, co zostało wyraźnie zilustrowane na rysunku 8.2 (Szafranski, Katrusiak, 2004);
- pseudoheksagonalna struktura dabcoHBF_4 może ulegać fluktuacjom, szczególnie w okolicach defektów strukturalnych prowadzących do obserwowanych efektów korelacji.

Jest więc bardzo prawdopodobne, że to subtelne efekty zależności polaryzacji wiązań wodorowych i fragmentów łańcuchów od symetrii i oddziaływań w strukturze kryształu są czynnikiem decydującym o powstawaniu obszarów lokalnie skorelowanych, prowadzących do silnej polaryzowalności całego układu.



Rysunek 8.1. Schematyczna reprezentacja jednej warstwy łańcuchów związanych wiązaniami wodorowymi $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w strukturze dabcoHI, zaczerpnięta z artykułu Szafrąńskiego i Katrusiaka (2008). Łańcuchy zbudowane są z neutralnych cząsteczek dabco, kationów dabcoH^+ lub dabco2H^{2+} . Przeciwnie spolaryzowane obszary łańcuchów, zbudowane z kationów H^+dabco lub dabcoH^+ , rozdzielone są neutralnymi cząsteczkami dabco z jednej strony oraz dikationami dabco2H^{2+} z drugiej. Przeciwnie spolaryzowane regiony zróżnicowano kolorami żółtym i zielonym.



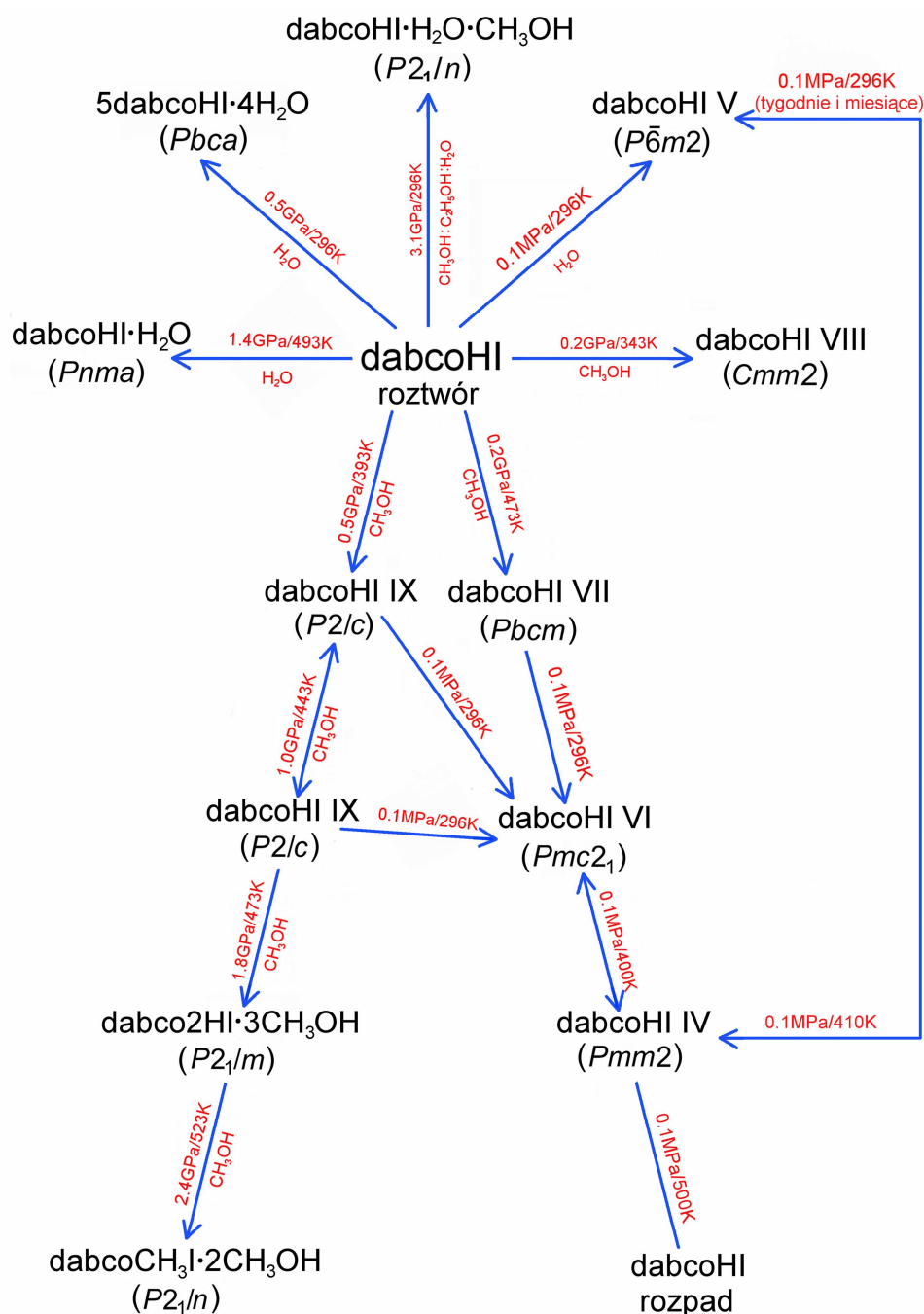
Rysunek 8.2. Autostereogram rombowej struktury dabcoHBF_4 widocznej w kierunku $[001]$ w fazie II w 295 K z artykułu Szafrąńskiego i Katrusiaka (2004), zmodyfikowany w celu przedstawienia analogii do heksagonalnego ułożenia łańcuchów w fazie V dabcoHI: silnie zniekształcony heksagonalny motyw oznaczyłam czerwoną linią.

9 Podsumowanie

W ramach niniejszej rozprawy podjęłam badania kryształów nowej grupy materiałów dielektrycznych o potencjalnym znaczeniu w przemyśle elektronicznym. DabcoHI był pierwszym, odkrytym niedawno relaksorem o wielu unikalnych właściwościach. Wyjątkowe w grupie relaksorów jest to, że jest to związek organiczny i posiada on stechiometryczny skład chemiczny, oraz że jego właściwości relaksorowe związane są z właściwościami wiązań wodorowych $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ w strukturze krystalicznej. Również wyjątkowe są same właściwości relaksorowe tego materiału pod tym względem, że wartości stałej dielektrycznej są porównywalne z najlepszymi relaksorami ceramicznymi, ale niosą w sobie też nową jakość, polegającą na anizotropowej odpowiedzi dielektrycznej – tylko w jednym kierunku wzdłuż wiązań wodorowych. Zastosowanie „czystych” materiałów organicznych byłoby ponadto bardzo korzystne dla ochrony środowiska, gdyż obecnie stosowane relaksory wymagają wysokiej temperatury w produkcji i zawierają trujący ołów. Przeprowadzone przeze mnie badania mają również znaczenie poznawcze, gdyż pozwalają wyjaśnić nowe zjawiska, dotychczas nie analizowane w literaturze. Sama gigantyczna odpowiedź dielektryczna w materiale organicznym o wiązaniach wodorowych stanowi nową jakość bardzo powszechnych w przyrodzie materiałów tego typu, także biologicznych, i wymaga precyzyjnego wyjaśnienia. Wygaszanie tych właściwości przez wysokie temperaturę i ciśnienie było oczywiste dla dabcoHBr, gdzie wiązania $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ uległy rozerwaniu, natomiast brak efektu zrywania wiązań wodorowych w dabcoHI zwrócił uwagę na konieczność istnienia innych, subtelniejszych czynników odpowiedzialnych za właściwości relaksorowe w tych materiałach. Ze względu na destrukcyjne przemiany fazowe, którym ulegały badane kryształy, przeprowadziłam krystalizację *in situ* w zmiennych warunkach termodynamicznych oraz wykonałam dyfrakcyjne badania strukturalne kompleksów dabcoHI, dabcoHBr oraz dabcoHClO₄. Spośród nich największą różnorodnością polimorficzną charakteryzuje się dabcoHI (rysunek 10.1). Ten niezwykle pod względem właściwości dielektryk występuje, w co najmniej dziesięciu odmianach polimorficznych. Przeprowadzając krystalizację i badania dyfraktometryczne dabcoHBr potwierdziłam, że ten izostrukuralny z dabcoHI w warunkach normalnych kompleks tworzy jedynie dwie odmiany polimorficzne. Dla dabcoHClO₄ odkryłam nową odmianę wysokociśnieniową tego kompleksu, inną od wcześniej znanych pięciu odmian w ciśnieniu atmosferycznym. Spośród przebadanych

kompleksów dabco gigantyczną odpowiedź dielektryczną wykazują dabcoHBr oraz dabcoHI. Kryształy tych związków w warunkach normalnych występują w symetrii heksagonalnej i z tą symetrią związane są ich właściwości relaksorowe, które zanikają w wysokim ciśnieniu. W przypadku dabcoHBr zanik gigantycznej odpowiedzi dielektrycznej związany jest ze zrywaniem wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że istnienie liniowych agregatów powiązanych wodorowo kationów dabcoH⁺ w kompleksach z jednoatomowymi anionami nie jest warunkiem wystarczającym do powstania właściwości relaksorowych. Dowodzi tego występowanie tych wiązań we wszystkich strukturach polimorficznych dabcoHI. W wyniku przeprowadzonych badań mogłam potwierdzić, że ogromne znaczenie dla występowania właściwości relaksorowych ma symetria kryształów i wzajemne ułożenie związanych wodorowo łańcuchów. To ze względu na heksagonalny układ łańcuchów w fazie V dabcoHI nie może nastąpić antyrównoległa polaryzacja łańcuchów i dochodzi do zróżnicowania polaryzacji jego fragmentów, oraz powstania nanoobszarów polarnych w niepolarnym kryształ. Obecnie jest to najbardziej spójne wyjaśnienie anomalii dielektrycznych występujących w dabcoHI.

Zastanawiająca jest ogromna różnorodność odmian polimorficznych dabcoHI przy zachowaniu jednego motywu związanych wodorowo łańcuchów kationów. Tak liczny polimorfizm jest nadal rzadko opisany w literaturze naukowej. Niewątpliwie najdokładniejsze badania polimorficzne zostały wykonane dla lodu H₂O. Dotychczas stwierdzono występowanie dwunastu odmian polimorficznych lodu w zakresie temperatury od 0.1 do 1000 K w ciśnieniu do 1 TPa. Istnieje pewna analogia pomiędzy strukturami lodu i dabcoHI, gdyż w obu związkach istnienie niektórych odmian związane jest z położeniami protonów w wiązaniach wodorowych. W odróżnieniu od wielu typów sieci wiązań wodorowych lodu, we wszystkich polimorfach dabcoHI istnieje tylko jeden motyw łańcucha, oraz położenia anionów, zawsze w pobliżu płaszczyzn prostopadłych do wiązań wodorowych $\text{NH}^+\cdots\text{N}$. Można więc stwierdzić, że polimorfizm dabcoHI wskazał nowe typy różnorodności strukturalnej kryształów. Oprócz położenia protonów, obejmuje on również modulacje łańcucha związanych wodorowo kationów, oraz schemat koordynacji kationów przez aniony (wyjątkowy dla heksagonalnej fazy V). Można przypuszczać, że zwiększenie zakresu ciśnienia może doprowadzić do kolejnych odmian polimorficznych, związanych z modyfikacjami konformacji kationów dabcoH⁺ oraz ich położenia względem anionów.



Rysunek 10.1 Schematyczne przedstawienie przekształceń dabcoHI, w zależności od warunków termodynamicznych i sposobu krystalizacji.

W ramach rozprawy określiłam także struktury kilku solwatów kompleksów dabco, powstających w warunkach wysokiego ciśnienia. Struktury kokryształów kompleksów dabco charakteryzowały się całkowitym lub częściowym brakiem oddziaływań typu $\text{NH}^+\cdots\text{N}$, które zostały zastąpione przez oddziaływania innego typu, łączące kationy z cząsteczkami rozpuszczalnika. Powstawanie kokryształów związane

jest z pojawieniem się tych konkurencyjnych oddziaływań. Wpływ wysokiego ciśnienia na tworzenie się kokryształów jest ważnym elementem mojej rozprawy, gdyż tworzenie kokryształów często występuje w przyrodzie i jest procesem ważnym w różnych gałęziach przemysłu i technologii. Istnieje natomiast stosunkowo niewiele prac omawiających wpływ wysokiego ciśnienia na tworzenie kokryształów. Zastanawiającym wynikiem moich badań było tworzenie się kokryształów w wysokim zakresie ciśnienia. Na przykład dabcoHI w ciśnieniu atmosferycznym krystalizuje w formie czystej z roztworu wodnego, ale już w niewielkim ciśnieniu tworzy hydraty. Struktury $5\text{dabcoHI}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{dabcoHI}\cdot \text{H}_2\text{O}$ ilustrują, że proces „wypierania” wiązań wodorowych $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ może następować etapowo. Zastosowanie metanolu jako rozpuszczalnika ma podobny skutek, i niesolwatacyjne dabcoHI powstaje do 1.70 GPa, natomiast w wyższym ciśnieniu najpierw powstaje $\text{dabco}2\text{HI}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, a w jeszcze wyższym ciśnieniu następuje *N*-metylowanie dabco. Powstanie dikompleksu $\text{dabco}2\text{HI}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ można tłumaczyć silną tendencją do tworzenia wiązań $\text{NH}^+\cdots\text{O}$, choć niezrozumiałe są nadal przyczyny jej braku w nieco niższym ciśnieniu oraz w ciśnieniu wyższym dla $\text{dabcoCH}_3\text{I}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Efekt wysokiego ciśnienia jest również ważnym czynnikiem w procesach syntezy nowych związków, co potwierdziłam otrzymując bromek i jodek *N*-metylodabco. Również niezrozumiałe pozostają przyczyny łatwiejszego *N*-metylowania bromowodoru niż jodowodoru dabco, oraz wyraźne różnice w oddziaływaniach atomu azotu N(2) w obu tych niemal izostrukuralnych kryształach.

Wykonane przeze mnie krystalizacje dabcoHA pozwoliły stwierdzić, że stosowany rozpuszczalnik nie wpływa w znacznym stopniu na otrzymane struktury, natomiast większy wpływ ma stężenie dabco, ponieważ w tym samym ciśnieniu otrzymywałam różne struktury tego samego związku z roztworów o różnym stężeniu.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wiele czasu w moich badaniach poświęciłam krystalizacji wysokociśnieniowej, którą można stosować do dowolnych materiałów. Rozwój tej techniki oraz dyfraktometrii wysokociśnieniowej stwarza nowe możliwości w wielu dziedzinach badań chemicznych. Otrzymywane odmiany wysokociśnieniowe związków w wielu przypadkach mogą być metastabilne lub stabilne w warunkach normalnych i jako nowe materiały mogą znaleźć zastosowanie praktyczne. Dlatego uzyskane wyniki i zebrane doświadczenia w mojej rozprawie traktuję jako ilustracje możliwości metod wysokociśnieniowych w chemii materiałów i krystalografii.

W sumie przeprowadziłam kilkadziesiąt krystalizacji wysokociśnieniowych, i dla wyhodowanych *in situ* kryształów rozwiązałam i udokładniłam piętnaście nowych struktur wysokociśnieniowych. Prowadziłam również badania dyfraktometryczne w zmiennej temperaturze. Zebrane dane wskazują na strukturalne przyczyny przekształceń kryształów polegające na zmianie typu oddziaływań wymuszone wysokim ciśnieniem.

10 Literatura

Barbour, L. J. X-seed - A software tool for supramolecular crystallography. *J. Supramol. Chem.*, **2001**, *1*, 189–191.

Block, S.; Weir, C. W.; Piermarini, G. J. High-Pressure Single-Crystal Studies of Ice VI. *Science*, **1965**, *148*, 947–948.

Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441–451.

Brazhkin, V. V.; Lyapin, A. G.; Hemley, R. J. Harder than diamond: dreams or reality. *Phil. Magazine A*, **2002**, *82*, 231–253.

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. Konformacyjne przemiany fazowe kryształów. Praca doktorska, Zakład Chemii Materiałów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, **2006**.

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 NH⁺N hydrogen-bonded ice analogue and NH⁺Br polar dabcOHBr complexes. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 9755–9758.

Chou, I-M.; Sharma, A.; Burruss, R. C.; Shu, J.; Mao, H.; Hemley, R. J.; Goncharov, A. F.; Stern, L.; Kirby, S. H. Transformations in methane hydrates. *PNAS*, **2000**, *97*, 13484–13487.

Dera, P. Rentgenograficzne badania odkształceń cząsteczek chemicznych w warunkach wysokich ciśnień. Praca doktorska, Zakład Krystalografii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, **1999**.

Dyadin, Y. A.; Aladko, E. Y.; Larionov, E. G. Decomposition of methane hydrates up to 15 kbar. *Mendeleev Commun.*, **1997**, *7*, 34–35.

Dziubek, K. F.; Katrusiak, A. polar symmetry in new high-pressure phases of chloroform and bromoform. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 12001–12009.

Dziubek, K. F.; Jęczmiński, D.; Katrusiak, A. Pressure-generated hydrogen bonds and the role of subtle molecular features in tetrahydrofuran. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 844–849.

Głowiak, T.; Sobczyk, L.; Grech, E. $[N\cdots H\cdots N]^+$ hydrogen bonding in homoconjugated polycations of triethylenediamine perchlorate. *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, *36*, 106–107.

Grabowski, S. J. *Hydrogen Bonding – New Insights*. (edytor: Grabowski, S. J.), Springer, Kluwer Academic Publishers, **2006**.

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.; 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.

Jamieson, J. C.; Lawson, A. W.; Nachtrieb N. H. Device for obtaining x-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *Rev. Sci. Instrum.*, **1959**, *30*, 1016–1019.

Jayaraman, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, **1983**, *55*, 65–108.

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

Fábián, L.; Kálmán, A. Isostructurality in one and two dimensions: isostructurality of polymorphs. *Acta Cryst. B*, **2004**, *60*, 547–558.

Katrusiak, A. Geometric effects of H-atom disordering in hydrogen-bonded ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 2992–3002.

Katrusiak, A. Structural aspects of collective proton transfer in hydrogen bonds. *Wiadomości Chemiczne*, **1994**, *48*, 817–824.

Katrusiak, A. Coupling of displacive and order-disorder transformations in hydrogen-bonded ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, **1995**, *51*, 589–592.

Katrusiak, A. Stereochemistry and transformation of –OH– ···O= hydrogen bonds. Part II. Evaluation of T_c in hydrogen-bonded ferroelectrics from structural data. *J. Mol. Struct.*, **1996a**, *374*, 177–189.

Katrusiak, A. Structural origin of tricritical point in KDP-type ferroelectrics. *Ferroelectrics*, **1996b**, *188*, 5–10.

Katrusiak, A. Structural origin of tricritical point in KDP-type ferroelectrics. W: *High Pressure Science and Technology* (edytor: Trzeciakowski, W. A.), World Scientific Publications, Singapore, **1996c**, 472–474.

Katrusiak, A. Modelling hydrogen-bonded structures at thermodynamical transformations. W: *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials* (edytorzy: Braga, D.; Grepioni, F.; Orpen, A. G.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1999a**, 389–406.

Katrusiak, A. Stereochemistry and transformations of NH···N hydrogen bonds. Part I. Structural preferences for the H-site. *J. Mol. Struct.*, **1999b**, *474*, 125–133.

Katrusiak, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Grech, E. Stereochemistry and transformations of NH–N hydrogen bonds. Part II. Proton stability in the monosalts of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *J. Mol. Struct.*, **1999**, *474*, 135–141.

Katrusiak, A. Proton dynamics in NH⁺···N hydrogen bond in the paraelectric structure of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane perchlorate. *J. Mol. Struct.*, **2000**, *552*, 159–164.

Katrusiak, A. Crystallographic autostereograms. *J. Mol. Graph. Model.*, **2001**, *19*, 363–367.

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

Katrusiak, A. General description of hydrogen-bonded solids at varied pressures and temperatures. W: *High-Pressure Crystallography* (edytorzy: Katrusiak, A.; McMillan, P. F.), Kluwer, Dordrecht, **2004a**, 513–520.

Katrusiak, A. Shadowing and absorption corrections of single-crystal high-pressure data. *Z. Kristallogr.*, **2004b**, *219*, 461–467.

Katrusiak, A. High-pressure crystallography. *Acta Cryst. A*, **2008**, *64*, 135–148.

Knapp, M.; Joco, V.; Baetz, C.; Brecht, H. H.; Berghaeuser, A.; Ehrenberg, H.; von Seggern, H.; Fuess, H. Position -sensitive detector system OBI for high resolution x-ray powder diffraction using on-site readable image plates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **2004a**, *521*, 565–570.

Knapp, M.; Baetz, C.; Ehrenberg, H.; Fuess, H. The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB/DASY: status and capabilities. *J. Synchrotron Radiation*, **2004b**, *11*, 328–334.

Lawson, A. W.; Tang, T. Y. Diamond bomb for obtaining powder picture at high pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, **1950**, *21*, 815.

Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R. ; van de Streek, J.; Wood, Mercury, P. A. CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, **2008**, *41*, 466–470.

Merrill, L.; Bassett, W. A. Miniature diamond anvil pressure cell for single x-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, *45*, 290–294.

Nakano, S.; Moritoki, M.; Ohgaki, K. High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on methane hydrate system. *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, *44*, 254–257.

Nowicki, W.; Olejniczak, A.; Katrusiak, A., **2010** – w przygotowaniu.

Olejniczak, A.; Katrusiak, A.; Vij, A. Halogen...oxygen aggregation and disorder modes in pressure frozen XCF₂CF₂X:1,4-dioxane (X = Br, I) complexes. *CrystEngComm.*, **2009**, *11*, 1240–1244.

Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia. Persistence of Vision (TM) Raytracer, version 2.6, **2004**.

- Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *J. Appl. Phys.*, **1973**, *44*, 5377–5382.
- Sheldrick, G. M. SHELXL97. University of Göttingen, Germany, **1997a**.
- Sheldrick, G. M. SHELXS97. University of Göttingen, Germany, **1997b**.
- Slater, J. C. Theory of the transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Phys.*, **1941**, *9*, 16–33.
- Sobczyk, L. *Wiązanie wodorowe*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1969**.
- Szafrański, M. Bias-field and pressure effects on the one-dimensional dielectric response in $\text{N}-\text{H}^+\cdots\text{N}$ hydrogen-bonded 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydrobromide crystal. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 9479–9488.
- Szafrański, M.; Katrusiak, A. Thermodynamic behaviour of bistable NH^+-N hydrogen bonds in monosalts of diazabicyclo[2.2.2]octane. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *318*, 427–432.
- Szafrański, M.; Katrusiak, A. Short-range ferroelectric order induced by proton transfer-mediated ionicity. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 15709–15713.
- Szafrański, 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.
- Szafrański, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Ferroelectric order of parallel bistable hydrogen bonds. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, 2155071-1–2155074.
- Szafrański, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Proton disorder in $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded $[\text{dabcoH}]^+\Gamma^-$ relaxor – new insights into the H-disordering in a 1-dimensional H_2O -ice analogue. *Cryst. Growth&Des.*, **2010** – złożona do druku.
- 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.

Xcalibur CCD System, CrysAlisPro Software System, version 1.171.33; Oxford Diffraction Ltd.: Wrocław, Poland, **2009**.

Żogał, O. J.; Galewski, Z.; Grech, E.; Malarski, Z. Molecular dynamics in solid 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane perchlorate and hemiperchlorate. *Mol. Phys.*, **1985**, *56*, 673–681.

11 Załączniki: lista publikacji

- 11.1 Ten polymorphs of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ hydrogen bonded DABCO complexes: Supramolecular origin of giant anisotropic dielectric response in polymorph V. Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak, Marek Szafranski, **2010** – złożone do druku.
- 11.2 Pressure induced transformations of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) hydroiodide: diprotonation of dabco, its *N*-methylation and cocrystallization with methanol. Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak, *CrystEngComm*. **2010** – w druku.

11.1 Ten polymorphs of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ hydrogen bonded DABCO complexes: Supramolecular origin of giant anisotropic dielectric response in polymorph V

Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak, Marek Szafranski, 2010 – złożone do druku.

Ten polymorphs of NH⁺...N hydrogen bonded DABCO complexes: Supramolecular origin of giant anisotropic dielectric response in polymorph V

*Anna Olejniczak and Andrzej Katrusiak**

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

Marek Szafranski

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

*Corresponding author: katran@amu.edu.pl

Title running head: NH⁺...N hydrogen bonded dabcoHI polymorphs

A subtle interplay of supramolecular aggregation, crystal symmetry and bistable proton sites in NH⁺...N hydrogen bonds in 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide (dabcoHI, [C₆H₁₃N₂]⁺I⁻), leads to the giant dielectric response in this compound. However, this unique feature disappears on increasing temperature above 410 K at 296 K on increasing pressure above 40 MPa. The structural origin of this process has been described. Ten polymorphs of dabcoHI have been obtained in varied thermodynamical conditions. For five of the polymorphs the destructive phase transitions have been circumvented by growing the single crystals of specific phases *in-situ* in their stability regions. The crystal structures determined for the unsolvated dabcoHI have symmetries of space groups: *Pmm2* (phase IV), *P $\bar{6}$ m2* (phase V), *Pmc2₁* (phase VI), *Pbcm* (phase VII), *Cmm2* (phase VIII), and *P2/c* (phase IX). Of all these NH⁺...N bonded

dabcoHI phases only for phases V and X the giant dielectric response and anisotropic relaxor properties have been evidenced. In all structures of dabcoHI polymorphs determined by X-ray diffraction, linear or nearly linear $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains are present, which shows that the relaxor properties of dabcoHI are not inherent to the existence of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains alone. In phases V, VI, VIII and IX the proton in $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds is disordered, and it is ordered in phases VI and VII. The polymorphic structures differ mainly in the arrangement of the chains and iodide anions, in the dabco conformation and in location of protons. The polymorph VII obtained at 0.20(5) GPa transforms to polymorph VI at normal conditions, and only after days or weeks it gradually transforms back to phase V. When crystallized from methanol, up to 1.70(5) GPa dabcoHI forms unsolvated crystals, and at higher pressure solvates could be obtained only. From aqueous solution unsolvated dabcoHI crystals could be obtained only below 0.50 GPa. The molecular-scale origin of the changes in dielectric and relaxor properties of dabcoHI results from the conjunction of short-range polarization induced by ordered protons in $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds in nanoregions of phase V and the specific crystal environment of hexagonal symmetry, leading to frustration of the local crystal field.

Keywords: polymorphism, ferroelectric relaxor, high pressure, phase diagram, isochoric freezing, hydrogen bonding, proton disordering

1. Introduction

Materials with dielectric constant exceeding 1000 are most coveted for electronic applications in miniature devices. Such properties are exhibited by ferroelectric relaxors, which are mainly the doped lead-containing perovskite ceramics.¹ Therefore organic relaxors are sought,² which would be easier in production and more environment friendly when the energy required for their production and deposition on substrates are concerned and finally easier for disposal. Most recently the giant dielectric response was found in 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide (dabcoHI) and hydrobromide (dabcoHBr) $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded complex.^{3,4} The origin of the giant electric permittivity, ϵ magnitude was connected to the highly polarizable $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds³ and their possible transformations.⁵ It was evidenced that the

unique effect of strictly one-dimensional giant dielectric response occurs exactly along the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds direction (the [z] axis in the crystal).

In this paper we report changes in dielectric response and structure of dabcoHI induced by pressure and temperature. We have found that the relaxor properties disappear in dabcoHI heated up above 410 K, when the crystal undergoes the first of a series of phase transitions. It was initially presumed, that the vanishing of giant dielectric response was associated with the process of breaking $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ hydrogen bonds, in analogy to the structural phase transition in dabcoHBr, isostructural with dabcoHI at normal conditions. It was recently revealed that in dabcoHBr above 0.40 GPa the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds are broken and $\text{NH}^+\cdots\text{Br}^-$ bonded ionic pairs are formed.⁶ Hence, the high-pressure phase of dabcoHBr loses the dielectric properties associated with the protonic sites in the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds.⁴ However, the structural transformations and properties of dabcoHBr are reversible, whereas the relaxor properties of dabcoHI heated to over 410 K, or pressurized over 0.10 GPa at 296 K, were recovered only after cooling the sample and keeping it at room temperature for weeks or months.

The phase transitions of dabcoHI crystallized at ambient conditions are destructive, which hampered the structural determinations of the new phases. Therefore we undertook the task of accessing the new phases by dissolving dabcoHI and performing the single-crystal growth in these specific thermodynamic regions. In this purpose we employed a diamond-anvil cell and *in situ* recrystallized dabcoHI at elevated pressure. Structures of five new polymorphs have been determined in this way; also two new inclusion compounds with methanol and two new hydrated and a methylated dabco iodide were obtained. These new structures provide a new insight into the molecular-scale origin of the relaxor properties of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded relaxors and explain their disappearance outside boundaries of phase V.

2. Experimental Methods

2.1 Calorimetry

Calorimetric measurements were carried out using a differential scanning calorimeter Q 2000 (TA Instruments). A series of experiments was performed on heating and on cooling the single-crystal

samples at different rates of temperature changes ranging from 2 to 10 K/min. No phase transition was found in the hexagonal polymorph of dabcoHI on cooling it down to 95 K. The calorimetric signal for this phase was particularly carefully examined in several runs and correlated with the giant dielectric response measurements. A sequence of phase transitions occurs on heating the dabcoHI crystal above 400 K, as illustrated in Fig. 1a, indicating that at ambient pressure dabcoHI can exist in six crystalline phases. According to the generally accepted conventions, these phases have been labeled in the sequence of their decreasing transition temperatures starting from the m.p. (decomposition starts at 500 K). In this notation the hexagonal polymorph has been labeled as phase V. The thermal anomaly associated with the transformation of phase V in the first heating run (A) is absent in the second heating run (B), revealing the metastable character of phases VI. The same conclusion arises from the comparison of the transition entropies plotted in Fig. 2. As a rule, only two phase transitions were observed on cooling the sample from the high-temperature phase I. To untangle the role of thermal history for the sample phases and transformations, a series of experiments have been performed. The results are summarized in Fig. 1b. The virgin crystal in phase V heated only to enter phase IV above 410 K and then cooled to room temperature does not return to the initial phase V (Fig. 1b, runs A). The phase transition between phases V and IV on heating is very sensitive to the size of the crystalline samples and their defects, and the transition for different samples was observed in a very broad temperature range between 375–410 K. In the discussion below the highest temperature of this range has been assumed as the boundary between phases V and IV. Another striking effect is the presence of only one large and one small thermal anomaly in the cooling run, but only when the crystal is cooled from the high-temperature phase I (compare runs D and C in Fig. 1b), whereas four anomalies arise on heating between phases V and I. Finally, at a lower rate of temperature changes, of 2 K/min, the transition from phase II to I was not observed at all up to 500 K. The phase transition at 439 K between phases labeled III and II in some DSC runs appeared as a double anomaly (Fig. 1a) and in others as a single well defined peak (Fig. 1b). The peak splitting may be due to the first-order nature of the phase transition but can also indicate the

existence of an intermediate phase between phases III and II. A similar effect has been observed for the transition between phases II and I (Fig. 2a).

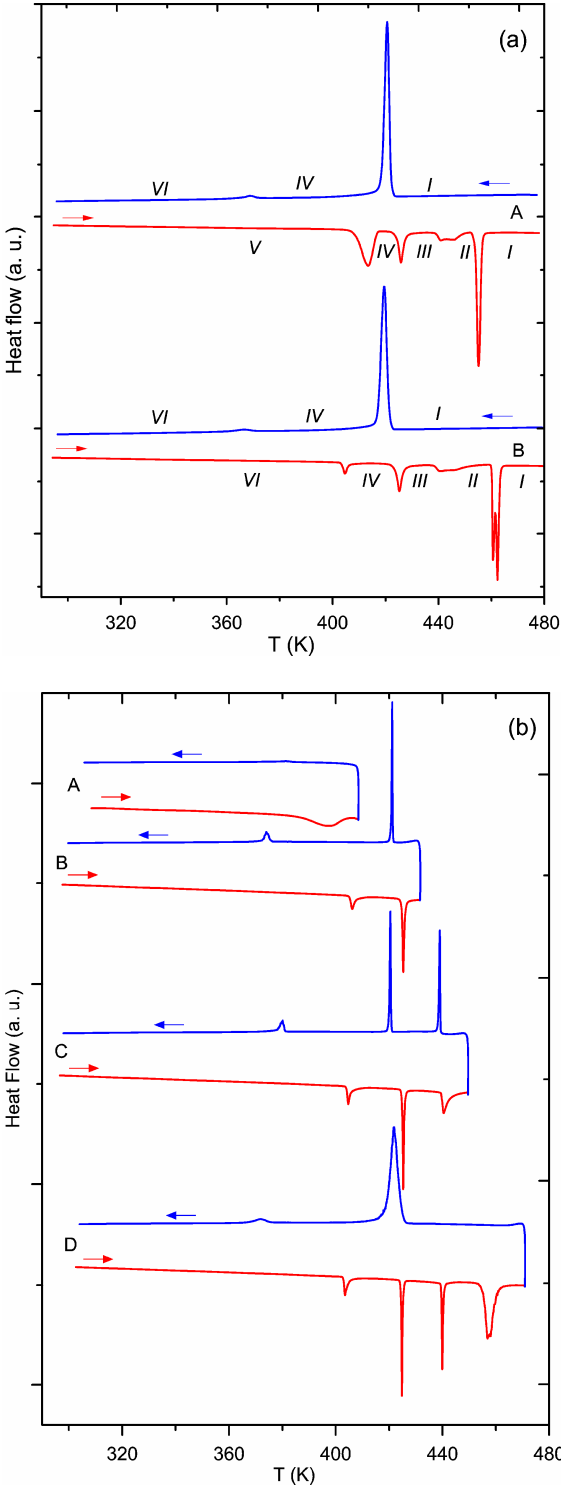


Figure 1. DSC runs recorded for the single-crystal samples of dabcoHI: (a) the heating and cooling cycle for the virgin sample (run A) and the next cycle for the same sample (run B); (b) four subsequent cycles (runs A-D) illustrating the influence of thermal history on the phase situation in dabcoHI.

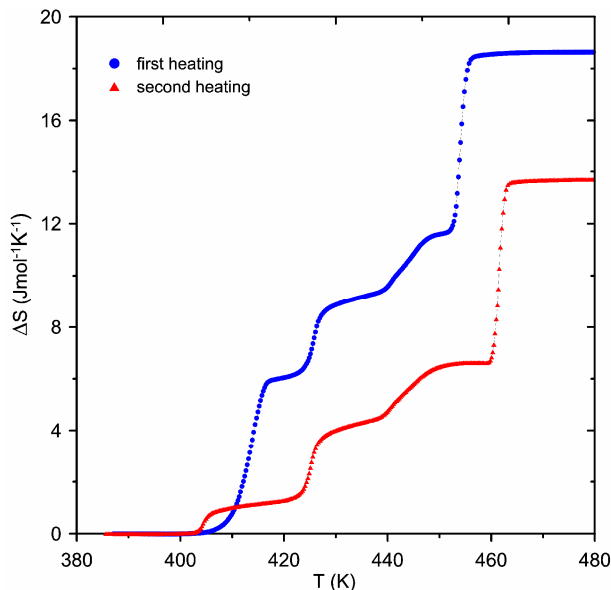


Figure 2. The entropy changes, ΔS , associated with the phase transitions in dabcoHI, determined from the data measured in the first and second heating runs on the same sample at 0.1 MPa (*cf.* Fig. 1a).

2.2 High-pressure dielectric measurements

The high-pressure measurements of the complex electric permittivity were performed on the [001]-oriented single crystals of phase V and on the polycrystalline samples prepared in the form of pellets. The large faces of the samples were covered with gold electrodes. The samples were mounted in a beryllium-copper high-pressure cell, in which the pressure was generated by a GCA-10 gas compressor (Unipress) using helium as a transmitting medium. A manganin gauge was used for calibrating pressure with an accuracy of ± 5 MPa. The temperature of the sample was controlled inside the cell by a copper-constantan thermocouple and then the electric permittivity of the sample was measured in the heating run, with a Hewlett-Packard 4192A impedance analyzer. When pressure was applied to the hexagonal phase V, a sudden drop in permittivity marked the phase transition at temperature strongly decreasing with increasing pressure between 0.1 and 70 MPa. The transition did not reverse during hours and days, which required that for each point on the phase diagram a freshly prepared sample had to be used. It became evident that the dabcoHI sample exposed to pressure of this range loses the exceptional dielectric properties. The temperature-induced changes in electric permittivity above 70 MPa proceeded in two steps, as illustrated for the measurement at 75 MPa in Fig. 3.

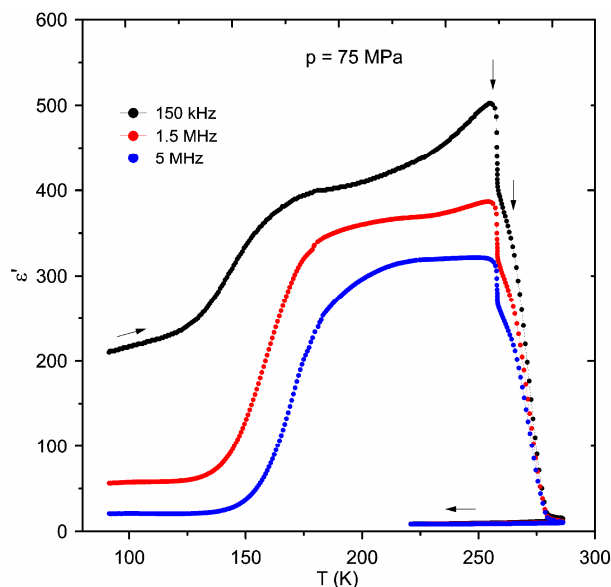


Figure 3. Temperature dependencies of electric permittivity of dabcoHI at 75 MPa; the measurements start for the single crystal in phase V along its hexagonal axis and the sample heating and cooling runs are indicated by arrows. Two vertical arrows mark the onset of phase transitions in phases V and X.

2.3 Crystal growth at ambient and high pressures

At normal conditions the aqueous solution of dabcoHI inevitably yielded crystals in hexagonal phase V, space group $P\bar{6}m2$. Single crystals of the new dabcoHI phases were obtained by applying high-pressure technique in a diamond anvil-cell (DAC).⁷ In these crystallizations the high-pressure chamber was partly filled with dabcoHI sample and topped up either with methanol or water. Then the DAC was sealed quickly and pressure increased to a required value. The single crystals were obtained at isochoric conditions by heating the DAC till the sample dissolved and then by cooling it down. No single crystals of the quality allowing X-ray diffraction studies on dabcoHI in other phases than hexagonal phase V could be directly crystallized at ambient pressure. However, single crystals of phases IV and VI could be obtained from the single crystals of high-pressure phases VII or IX (see below).

The first isochoric crystallization was performed on the sample filling 50% of the DAC chamber pressurized to 0.20(5) GPa. The entire sample, except one small grain, dissolved at 473 K. After obtaining a single-crystal at 433 K, the cell was gradually cooled down to 296 K (Fig. 4), the pressure of 0.20 GPa in the DAC was confirmed and the X-ray diffraction-data collection. Although at about 343 K

the crystal edges became rough, the sharp reflections and diffraction images characteristic of a good-quality single crystal were recorded, and a new phase (VII), clearly different from the hexagonal phase V, was determined (Table 1). After completing the data collection, pressure was released and the recovered sample remained in the form of single crystal at normal conditions. For this recovered sample (Fig. S1a in Supporting Information) a series of varied-temperature single-crystal diffraction measurements were performed at 400, 370, 296, 220, 180, 160, 100 K, all at atmospheric pressure. It has been evidenced that at 0.10 MPa phase VII transforms into phases IV and VI (Table 2), depending on temperature in accordance with the DSC measurements.

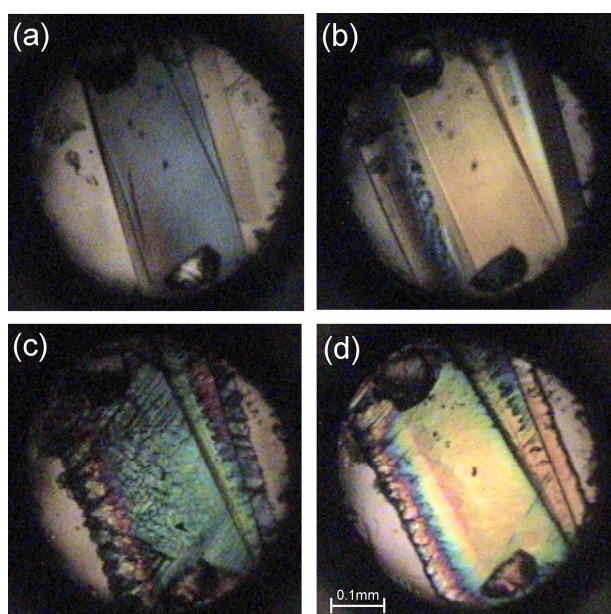


Figure 4. Stages of isochoric growth of dabcoHI crystal inside the DAC chamber in phase VII: (a) two single crystals at 403 K; (b) the crystals at 343 K; (c) roughening of crystals faces after 2 hours at 343 K; and (d) the same crystals at 0.20(5) GPa/296 K.

In the next experiment dabcoHI and methanol in 30:70 volume ratio were loaded into the DAC. At 0.20(5) GPa the crystals dissolved at 343 K. The habit of the crystals grown at isochoric conditions suggested that a new form of dabcoHI was obtained (Fig. 5). This was later confirmed by X-ray diffraction measurement at 0.20 GPa/296 K. This phase VIII is orthorhombic, space group $Cmm2$. Then pressure was gradually released to check if phase VIII is stable at normal conditions, but at about

0.10 GPa a pattern of fractures gradually shattered the single crystal, which eventually broke into pieces when pressure was released to 0.10 MPa.

The structure of phase VIII was determined at the same pressure as phase VII, but the nucleation of phase VII requires temperature higher than 400 K; during the isochoric crystallization of phase VIII temperature was increased to 343 K only. This shows that phase VII is stable in the high-temperature high-pressure region approximately about 0.20 GPa and above 360 K, and that the measurements of its structure was performed in the metastable conditions.

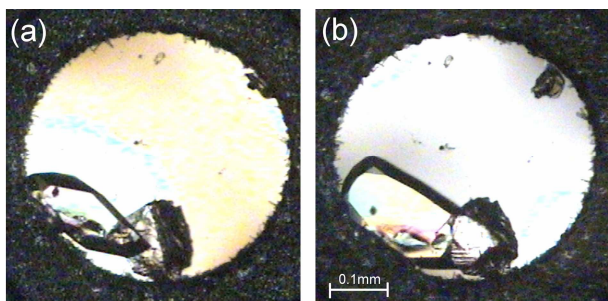


Figure 5. Single crystal of dabcoHI in phase VIII: (a) at 323 K; and (b) at 296 K/0.20(5) GPa. Two ruby chips for pressure calibration are visible, the bigger one at the bottom and the smaller one at the upper-right edge.

The crystallization at 0.50(5) GPa was performed of the dabcoHI:methanol 30:70 solution volume. The sample was heated until all but one powder grains dissolved at 393 K, after which temperature was lowered. The single crystal was grown at isochoric conditions (Fig. 6). The crystal habit was considerably different than for other phases, and then the diffraction measurement for this sample crystal in the DAC at 0.50 GPa/296 K revealed yet another phase (IX) of dabcoHI. Phase IX of dabcoHI is monoclinic, space group $P2/c$. Several attempts to recover the phase IX crystal to ambient pressure, in this and other experiments, resulted in its transformation to phase VI, which could be observed as a front wave of microfractures passing across the crystal (see Figs. S1b and 2 in Supporting Information). The resultant phase VI of the sample was confirmed by x-rays. The recovered sample had broad reflections and lattice parameters consistent with phase VI.

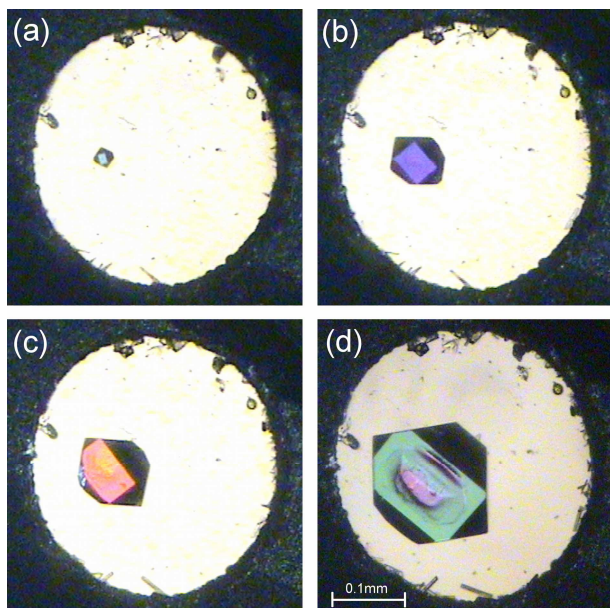


Figure 6. Isochoric growth of a single crystal of dabcoHI polymorph IX: (a) a nucleus left of polycrystalline mass at 393 K; (b) this grain at 373 K; (c) at 353 K; and (d) at 296 K/0.50(5) GPa, 3 hours after nucleation.

In the next experiment about 30% of the DAC chamber was loaded again with dabcoHI powder and topped up with methanol, and pressure was increased to 1.00(5) GPa. The dabcoHI sample dissolved at 443 K and a single-crystal was obtained (Fig. S3). The subsequent x-ray diffraction measurement carried out at 1.00 GPa/296 K showed that it was polymorph IX, too.

The pressure of 1.80(5) GPa increased the temperature of crystals dissolution to 473 K. While growing a single crystal by cooling the DAC, another crystal seed appeared at 333 K and started to grow (Fig. 7). The measurement was performed on both single crystals placed in the DAC at 1.80 GPa/296 K and showed that the first one was the dabcoHI orthorhombic crystal either of phase IV or VII, and the second one a cocrystal of dabco dihydroiodide (dabco2HI) with methanol. It can be observed by comparing Figs. 7c and 7b that the dabcoHI crystal was small and moved during the x-ray measurement, and the refinement of its structure was based on sequences of diffraction images selected for the same or hardly changed orientation of the sample, which hampered the discrimination between similar phases IV and VII. Further attempts to crystallize dabcoHI at still higher pressure from methanol led to the N-methylation of dabco.⁸

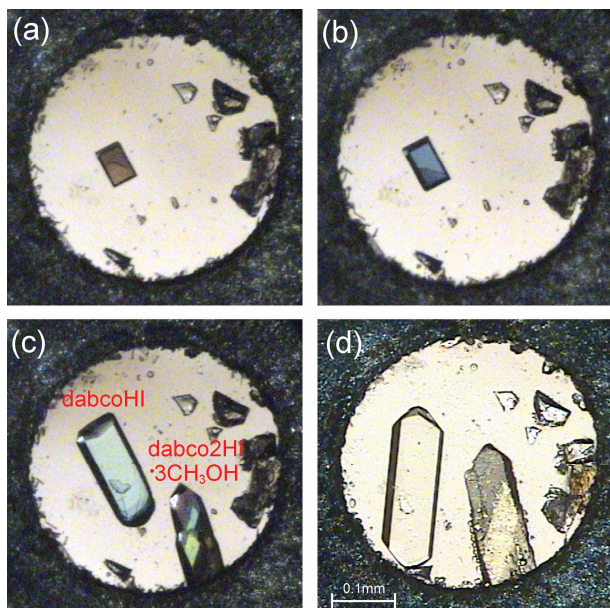


Figure 7. Isochoric growth of dabcoHI in methanol: (a) one single crystal of dabcoHI polymorph VII at 423 K; (b) the same crystal at 403 K; (c) the crystal of dabcoHI (left) and of its complex with methanol (right) at 333 K; and (d) both the crystals at 296 K/1.80(5) GPa.

To avoid cocrystallization with methanol and N-methylation, most likely caused by the formation of methyl iodide at high pressure, also other solvents were tried. Crystallizations of dabcoHI from aqueous solutions yielded dabcoHI hydrates and dabcoHI in phase IX (Fig. S4), and from methanol:ethanol:water mixture a mixed solvate was obtained. Crystallizations from other solutions were hindered by the low solubility of dabcoHI and low-pressure solidification of the liquids.

2.4 X-ray analyses

Pressure in the DAC was calibrated by the ruby-fluorescence method^{9,10} using a Betsa PRL spectrometer, with an accuracy of 0.05 GPa. The single-crystal data have been measured with a KUMA KM4-CCD diffractometer. The CrysAlis software¹¹ was used for the data collections¹² and the preliminary reduction of the data. After correcting intensities for the effects of DAC and sample absorption and sample shadowing by the gasket,^{13,14} the reflections overlapping with diamond reflections were eliminated. For varied-temperature measurements Oxford Cryosystems 700 Series attachment was used. All structures were solved straightforwardly by direct methods,¹⁵ and refined by full-matrix least-squares.¹⁵ Anisotropic temperature factors were generally applied for iodide, carbon

and nitrogen atoms, but the isotropic thermal parameters were occasionally retained for the atoms with unreasonably anisotropic thermal ellipsoids. The ethylene H-atoms in the structures were located from molecular geometry ($d_{\text{C-H}}=0.97 \text{ \AA}$) and their U_{iso} 's constrained to 1.2 times U_{eq} of the carrier atoms. The amine protons were either located from the difference Fourier maps, or located from geometry ($d_{\text{N-H}}=0.86 \text{ \AA}$) with their $U_{\text{iso}}=1.2 \cdot U_{\text{eq}}$ of the nitrogen. In the structures of phases VI and VII the ordered proton was located at one nitrogen atom. These protons were found in ΔF maps and then additionally checked by assuming the disordered model and refining the proton site-occupation factors as free variables; in both phases the occupation factors converged to values 1.0 and 0.0, consistently with the location of peaks in the ΔF maps. The selected crystal data and the structure-refinement details are listed for phase V at 0.1 MPa and high-pressure structures in Table 1, and for the ambient-pressure isostructural phases IV and VI in Table 2 (for more details see Table S1 in the Supporting Information). Structural drawings were prepared using the X-Seed interface of POV-Ray.^{16,17}

Table 1. Crystal data for phase V at 0.1 MPa and high-pressure structures of dabcoHI phases VII, VIII and IX (*cf.* Table S1 in the Supporting Information).

Phase	V ^a	VII	VIII	IX	IX
Pressure (GPa)	0.0001	0.20(5)	0.20(5)	0.50(5)	1.00(5)
Temperature (K)	300	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Crystal system	Hexagonal	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{6}m2$	$Pbcm$	$Cmm2$	$P2/c$	$P2/c$
Unit cell ($\text{\AA},^\circ$)					
<i>a</i>	7.0930(10)	5.3423(11)	10.638(2)	8.4180(17)	8.3430(17)
<i>b</i>	7.0930(10)	12.200(2)	13.125(3)	6.0961(12)	5.9730(12)
<i>c</i>	5.3460(11)	13.309(3)	6.1430(12)	16.690(3)	16.525(3)
β	90	90	90	102.04(3)	101.91(3)
<i>Z</i>	1	4	4	4	4
Volume (\AA^3)	232.93(7)	867.4(3)	857.7(3)	837.6(3)	805.8(3)
D_{calc} (g/cm^3)	1.712	1.838	1.859	1.904	1.979

Final R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.1078/ 0.1380	0.0439/0.0880	0.0617/0.0868	0.0757/0.1403
R_1/wR_2 (all data)	0.1223/0.1422	0.0596/0.0949	0.0743/0.0900	0.0847/0.1471

^a Crystal data of phase V according to Ref. 3

Table 2. Crystal data for high-temperature phase IV and low-temperature phase VI of dabcoHI. The structure refinements details are listed in Table S2 in Supporting Information.

Phase	IV	VI	VI	VI	VI
Pressure (MPa)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Temperature (K)	400(2)	296(2)	220(2)	160(2)	100(2)
Crystal system			Orthorhombic		
Space group	<i>Pmm2</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>
Unit cell (\AA , °)					
<i>a</i>	6.622(8)	6.6567(10)	6.6529(13)	6.6518(13)	6.6598(12)
<i>b</i>	5.343(7)	5.3409(8)	5.3357(11)	5.3302(11)	5.3322(10)
<i>c</i>	6.228(12)	12.2343(15)	12.120(2)	12.065(2)	12.041(2)
<i>Z</i>	1	2	2	2	2
Volume (\AA^3)	220.3(6)	434.96(11)	430.23(15)	427.77(15)	427.59(13)
D_{calc} (g/cm^3)	1.809	1.833	1.853	1.864	1.865
Final R_1/wR_2 ($I > 2\sigma_1$)	0.0745/0.1725	0.0418/0.1189	0.0494/0.1290	0.0510/0.1324	0.0632/0.1735
R_1/wR_2 (all data)	0.1300/0.2072	0.0427/0.1204	0.0501/0.1302	0.0512/0.1327	0.0651/0.1758

2.5 X-ray powder diffraction

Powder X-ray diffraction (XPRD) has been employed for identifying the high-pressure and high-temperature phases of dabcoHI. A Bruker D8 Advance powder diffractometer operating with a Johansson monochromator in the Bragg-Brentano geometry ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation) was used. The comparison of the dabcoHI phases was performed for the powder patterns recorded in variable temperature increments (Fig. 8), adjusted to the calorimetric results. Like the DSC signal, the high-temperature XRPD data were recorded in the sequences of heating and cooling measurements between 296 K and 503 K. These experimental powder patterns were compared with those calculated from the

structures of dabcoHI phases determined by single-crystal diffraction. The interplanar distances and reflections intensities of the measured powder patterns matched closely phases IV, V and VI, whereas the powder patterns of high-temperature phases I, II and III could not be associated with any of high-pressure structures.

The XRPD data confirmed that after heating the sample to 413 K the hexagonal phase V transforms to the orthorhombic phase IV, which transforms to phase VI for the sample cooled below 365 K. The XRPD measurements repeated for the same sample at room temperature every week showed that the sample reverts very slowly to the hexagonal phase V. This observation contradicts the monotropic character of the transition from phase V to phases IV, VI and VII.

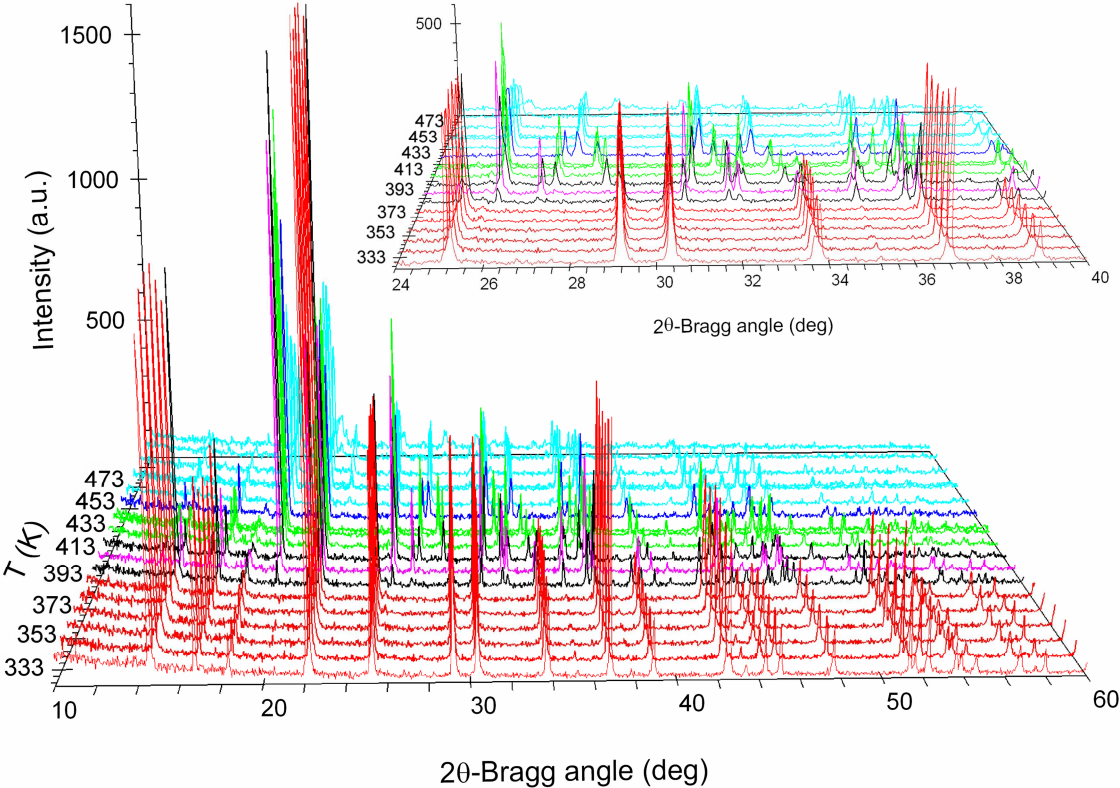


Figure 8. Powder patterns of dabcoHI structures measured in the function of temperature. The color code refers to the regions of stability of phases I (cyan), II (blue), III (green), IV (pink), V (red). The mixtures of two different phases are marked in black color. The inset expands the 24–40° 2θ region.

3. Results and Discussion

3.2 DabcoHI phase diagram

The dielectric measurements under pressure and in varied temperature allowed the boundary between the high- and low-dielectric constant phases to be outlined (Fig. 9). Due to the large hysteresis of phase transitions and metastable character of the transition points were determined in the heating cycles. Further information on the phase diagram of dabcoHI has been gathered by combining the results of the calorimetric measurements, isochoric crystallizations, varied-temperature and pressure single-crystal and powder x-ray diffraction studies. The pressure coefficient $dT_{V-IV}/dp = 1370 \text{ K/GPa}$ for the linear part of the diagram in the 0.1-70 MPa range could be estimated. This value and the transition entropy $\Delta S_{V-IV} = 6.05 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ substituted to the Clausius-Clapeyron equation, $dT/dp = \Delta V/\Delta S$ allowed the crystal-volume change at the transition point to be approximated as $\Delta V/V = 0.059$. The large $\Delta V/V$ magnitude indicates that this transition is associated with a very large strain, and is consistent with that determined by x-ray diffraction; similarly, there is a large volume change between phase V and phases VI, VII and VIII (e.g. $\Delta V/V = 0.079$ calculated for phase V at 0.1 MPa and phase VIII at 0.20 GPa: *cf.* Table 1 and Fig. S5). The existence of dabcoHI phase X has been revealed by the dielectric-permittivity measurements, but the structure of phase X has not been yet determined. The presence of phase X is also consistent with the unexpectedly sharp bending of the high dielectric response region boundary (about 269K and 0.075 GPa), which is likely to coincide with the triple point between phases V, X and VI or VII.

The transitions between dabcoHI phases strongly depend on the sample history, most likely due to the presence and density of defects. For this reason the T-p-regions of stability of the dabcoHI phases have been outlined as average values of many observations. Moreover, phases IV and VI can coexist with phase V, which is characteristic of polymorphs. However, no concomitant crystallization¹⁸ of polymorphs IV, V and VI was ever observed in our experiments.

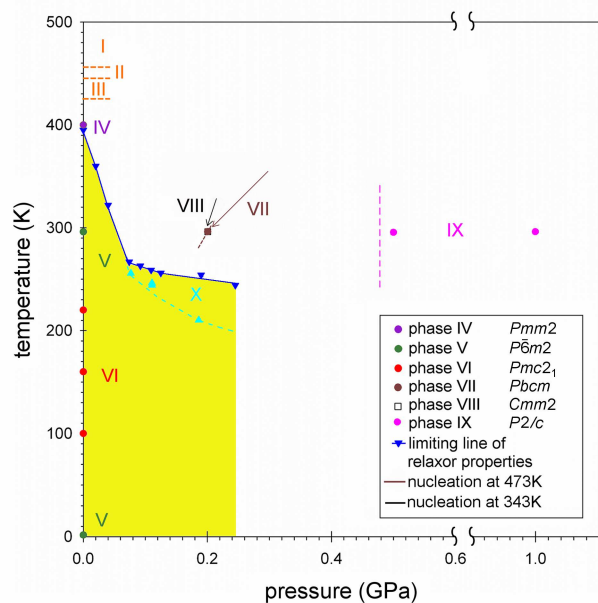


Figure 9. The phase diagram of dabcoHI. Arrows connect the conditions of crystal nucleation and those of single-crystal X-ray diffraction experiments (identical for phases VII and VIII). The dashed lines indicate putative borders between phases. The yellow area marks the region of phases V and X, where high-dielectric constant was evidenced. This yellow region overlaps with metastable phases IV and VI, exhibiting no relaxor properties.

3.2. Structures of dabcoHI phases

The structures of dabcoHI phases IV-IX determined in this study all contain linear or nearly linear $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded dabcoH⁺ aggregates (Figs. 11 and 12). In this respect dabcoHI behaves differently than the analogue complex of dabco with the weaker acid HBr, dabcoHBr,⁶ at normal conditions yielding hexagonal crystals isostructural with dabcoHI, and than pyrazineHBF₄¹⁹ where elevated pressure (dabcoHBr) and temperature (pyrazineHBF₄) breaks $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains and ionic pairs are formed. Thus the dabcoHI phases demonstrate that the giant dielectric response in its phase V is not solely due to the existence of linear $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains. The $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains have different crystal environments and are differently oriented with respect to the symmetry elements and, which affects the properties of the phases.

Also the proton disorder by itself is not a sufficient condition for the relaxor properties, as dabcoHI phases IV, VI and VII differ mainly by the proton location. The hexagonal dabcoHI phase V has

disordered protons in $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds, however, there are polar trigonal nanoregions in its structure where the protons are ordered, space group $P\bar{3}m1$, resulting in their giant dielectric response.³ The proton is disordered in phase IV, which results in small unit-cell dimensions and high space-group symmetry. Otherwise the arrangement of ions in phases IV, VI and VII is very similar in this respect that the positions of the Γ anions are nearly identical and the site of the dabcoH⁺ cations and their $\text{N}\cdots\text{N}$ axes are very similar. The main structural difference in phase VII, compared to phases IV and VI, is in the relative orientation of the chains of cations about their axis (Fig. 11): every second row of chains is rotated by 60° with respect to its neighbors along crystal direction [001]. Hence this unit-cell dimension in phase VII is twice larger than corresponding a_{IV} and a_{VI} (the subscripts refer to the labels of phases). It appears that such a rotation of neighboring chains in phase VII allows a tighter packing of the cations in the structure compressed at high pressure, whereas at normal pressure the structure can pack in a looser way in phases IV and VI. In phases IV and VI the distances between chains are somewhat longer than the distances in the corresponding direction in phase VII.

Phases VI and VII are the only two phases with ordered protons. These phases can transform one to the other when every second of dabcoHI cations along axis $\mathbf{c}_{\text{VII}}/\mathbf{b}_{\text{VI}}$ rotate by 60° about their C_3 axes (Fig. 11). The most apparent structural difference between phases IV and VI is the disordered proton in phase IV and ordered proton in phase VI. The transformation between phases IV and VI is very subtle in the terms of x-ray scattering, however it can be conveniently monitored, as the proton ordering doubles the unit-cell dimensions along \mathbf{c}_{VI} and consequently new rows of X-ray diffraction reflections appear along the reciprocal $[\mathbf{z}^*]_{\text{VI}}$ direction corresponding to the doubled unit-cell edge (See Figs. S6 and S7 in the Supporting Information).

3.3 Intermolecular interactions and molecular packing

The crystal packing in all dabcoHI phases IV-IX determined so far is mainly governed by $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ and $\text{I}\cdots\text{H}$ interionic interactions. The $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains form the contacts with iodide anions, which in all phases are located on the planes passing through the midpoints of the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonds (Fig. 12). The

anions are similarly 8-fold coordinated by CH...I contacts in all phases, except phase V, where each I anion is 6-fold coordinated by dabcoH⁺ cations.

The closest intermolecular distances, plotted in Figure 10 and listed in Tables S3 and S4 (supporting Information), confirm that these are NH⁺...N and CH...I contacts which are shorter than the sums of van der Waals radii.²⁰ This plot illustrates that the distribution of the closest contacts is similar in all dabcoHI phases V-IX. In all dabcoHI phases the NH⁺...I distances are over 4.1 Å, considerably longer than CH...I.

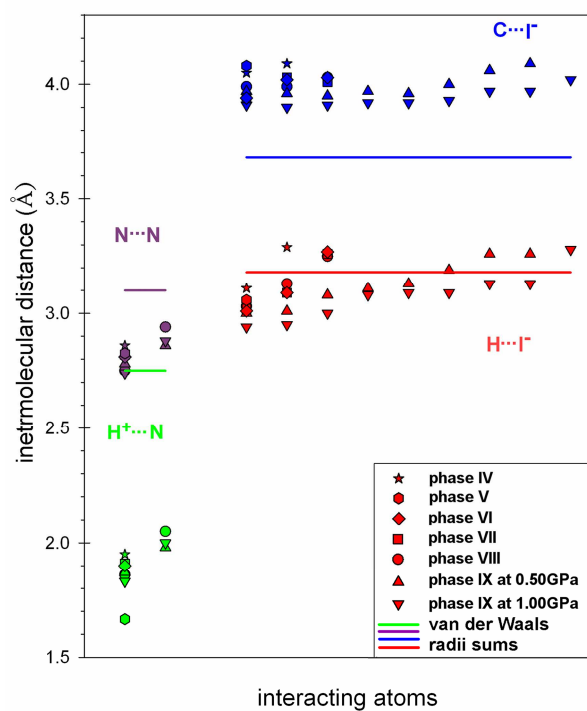


Figure 10. Shortest intermolecular contacts in dabcoHI polymorphs plotted against their distances and compared with the sums of appropriate van der Waals radii²⁰ (vertical lines). The plot includes the shortest of N...H, N...N, I...H and I...C contacts. The shortest H...H contacts (omitted in this plot) fall between 2.4 Å and 2.6 Å.

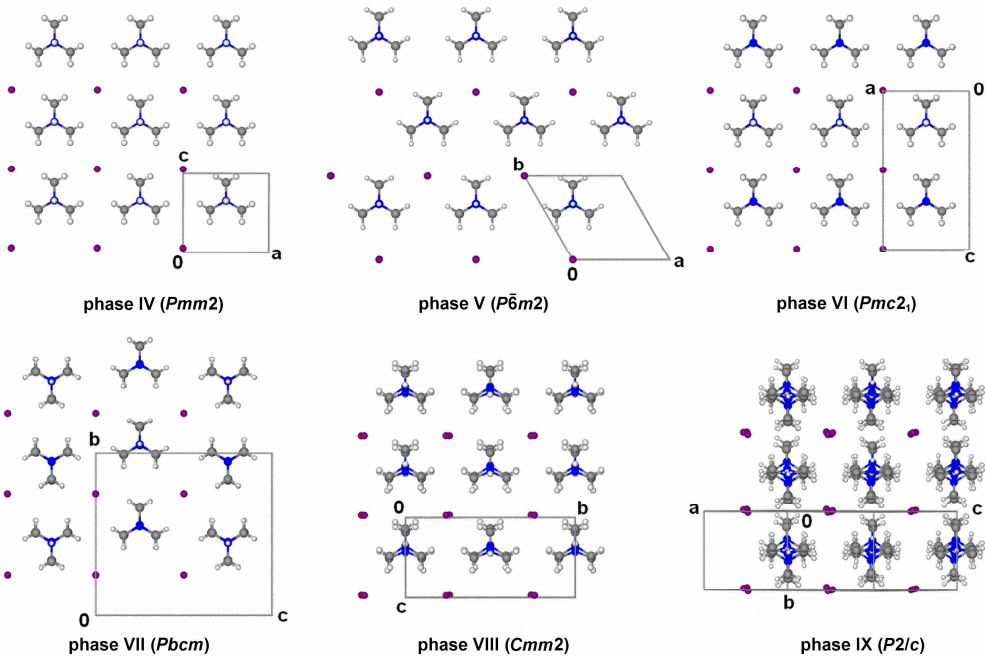


Figure 11. Structures of dabcoHI polymorphs projected along the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains (space group symbols are given in brackets). The chains are parallel to the principal crystal axes, except for polymorph IX where the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains run along crystal direction $[201]$. For the disordered structures both sites of the proton have been indicated (compare phases IV and VI).

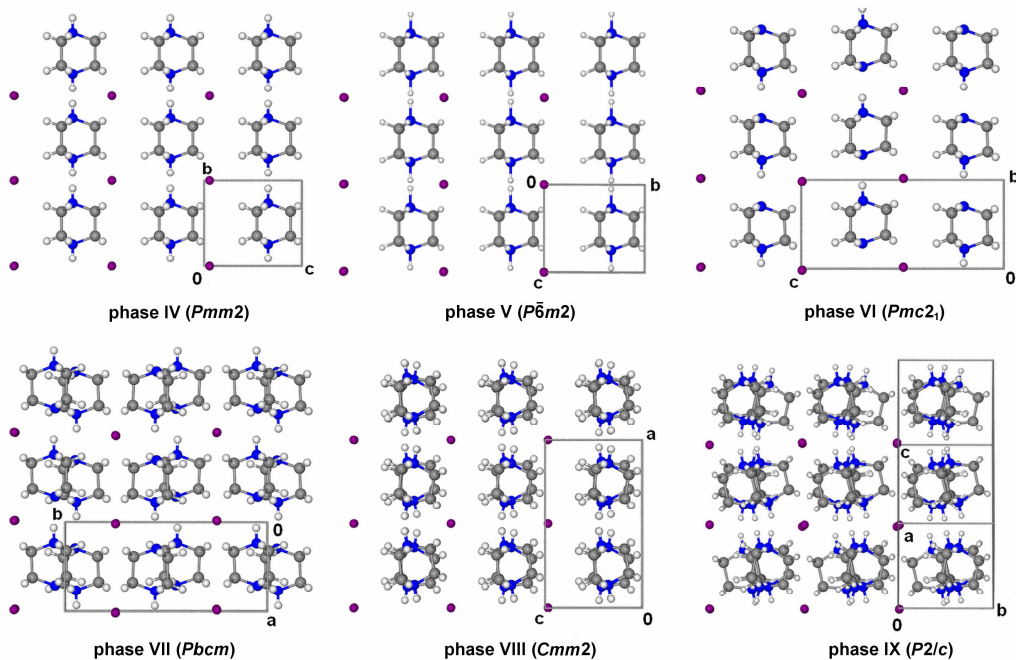


Figure 12. Structures of dabcoHI polymorphs viewed perpendicular to the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains (*cf.* Fig. 11).

3.4 Symmetry of $NH^+ \cdots N$ bonded chains

In phases IV, V, VI and VII the $NH^+ \cdots N$ bonded cations are translationally related along the chain direction (Fig. 13). In phases IV and V the $dabcoH^+$ cations are aligned exactly along the chain axis (N atoms lie on the axis) and in phases VI and VII they are slightly inclined by $1.7(3)^\circ$ and $2.9(9)^\circ$, respectively; in phase VIII the cations are even more inclined by $\pm 9.9(3)^\circ$ with respect to the axis, in phase IX the tilts are the largest, of $\pm 12.2(6)^\circ$. In phase IX the $dabcoH^+$ cations are tilted in this way that each cation is inclined by 24.4° to the neighbor on one side and by 0° on the other. The structures of chains can be generally described by a modulation vector (\mathbf{m}) directed along the chains, its length equal to one $dabcoH^+$ period in phases IV, V, VI and VII, two $dabcoH^+$ beads in phase VIII, and four $dabcoH^+$ beads in phase IX. The modulation amplitude (A) is equal to:

$$A = 1/4 \cdot |\mathbf{m}| \cdot \text{tg}\alpha, \quad (1)$$

where \mathbf{m} is the length of the modulation vector, α is the tilt of cations (as explained above). Because the length of one $dabcoH^+$ cation along the chain is approximately equal 5.34 \AA , this formula can be rewritten in the form:

$$A \cong n \cdot 1.34 \cdot \text{tg}\alpha \text{ [\AA]}, \quad (2)$$

where n is the number of cations per one modulation period (Table S5). It appears that the magnitudes of \mathbf{m} and A increase with pressure and decrease at high temperature polymorphs. Only in phase IX the H-bonded cations are rotated by 60° about their $N \cdots N$ axis one with respect to the other; in phases IV–VIII the cations have at least one $N\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ moiety exactly planar due to the symmetry requirements.

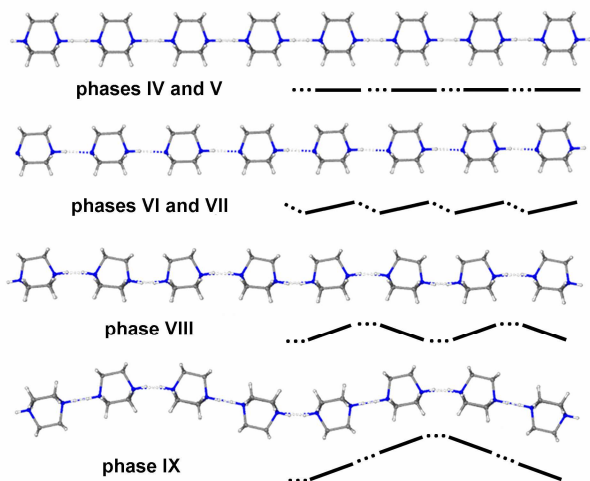


Figure 13. Motives of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains in dabcoHI structures and their schematic representations. In phases IV, V, VIII and IX the protons are disordered.

The own symmetry of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains differs considerably in dabcoHI polymorphs. The chains have the symmetry of the mirror plane parallel to the chain wherever the parallel mirror plane is present (phases IV, V, VI, VII and VIII), and also in phase IX chains have the pseudosymmetry of a mirror plane. Their orientation of other symmetry elements in chains is different. In phases IV and VIII the chains are additionally perpendicular to mirror planes ($m\perp y$), and to twofold axes ($2\parallel z$). In phase V, the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chain is parallel to the six-fold inversion axis ($\bar{6}$) and to three mirror planes ($m\perp X_1, X_2, X_3$), and it is perpendicular to three twofold axes. In phase IX the chains running down direction [201] are centrosymmetric and have two-fold axes perpendicular to every second of the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ hydrogen bonds.

The conformation of the dabco H^+ cations is the same in all the polymorphs with the N-C-C-N torsion angles either restricted to 0° by symmetry (phases IV, V) or deviate insignificantly from 0° within the experimental error. The highest symmetry of cations observed in phase V, of point-group symmetry D_{3h} , requires that the N-C-C-N groups are planar, C-C bonds parallel to the $\bar{6}$ axis and the protons disordered. In phase IV the cations have C_{2v} symmetry, in phases VI, VII and VIII – symmetry C_s . The symmetries of mirror planes or 2-fold axes perpendicular to the chains imply the disorder of the proton

(phases IV, V, VIII and IX). Thus it is apparent that the proton disorder is not the sufficient condition for the relaxor properties.

3.5 Coordination of iodide anions

The iodide anions are distributed in the dabcoHI polymorphs in a remarkably regular way, despite considerably different location of the dabco chains (Figs. 11 and 12). The only exception is phase V, where the I-anions form a unique hexagonal pattern. This hexagonal arrangement in phase V results in voids between iodide and dabcoH⁺ ions, absent in other phases. The distances between closest I-anions are similar, of ca. 5.3 Å (within 0.1 Å), in all polymorphs IV-IX (Fig. 14). These closest I⋯I anions are located along the direction parallel to the NH⁺⋯N bonded chains and the I⋯I are consistent with the periodicity of dabcoH⁺ intervals of the chains. In phases VII-IX the second shortest I⋯I distance is from 5.97 to 6.14 Å, and the third one between 6.30 and 6.75 Å. In phase V the second and third shortest distance between iodide anions, are both equal 7.07 Å, much longer than in other phases. Thus the arrangement of ions in polymorph V maximizes the distances between the anions. In phases IV and VI-IX each dabcoH⁺ cation is 8-fold coordinated by iodide atoms arranged in the form of square prism. The exceptional phase V has the 6-fold coordination in the form of triangular prism (Fig. 14).

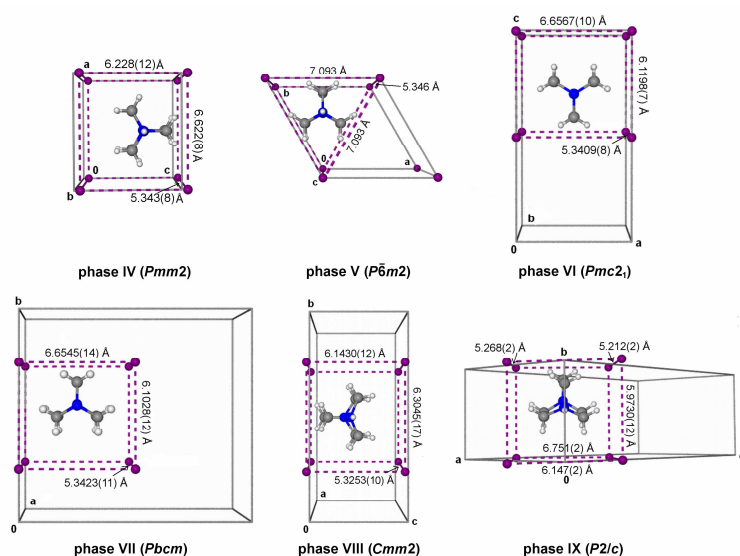


Figure 14. Arrangements of iodide anions around one dabcoH⁺ cation in phases IV-IX. The closest coordination schemes of the iodide anions has been indicated in purple dashed lines; also the unit-cells have been shown in grey.

4. Conclusions

The combined structural, calorimetric and dielectric study on the dabcoHI polymorphs showed clearly that the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded linear chains on their own are not sufficient for existence of relaxor properties, because in all these dabcoHI polymorphs the $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains are present. In particular in the orthorhombic phases IV, VI, VII and VIII – metastable in the T-p regions of hexagonal phase V or adjacent to this phase – no relaxor properties have been evidenced. Thus apart from the formation of bistable $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ hydrogen bonds, linear chains, and disproportionation of the cations generating polar intervals in the chains, also secondary supramolecular effects of the polycationic chains and anions association in the crystalline state are significant for obtaining an organic relaxor. It is plausible that the hexagonal arrangement of anions and chains is essential for the giant dielectric response. The hexagonal symmetry is consistent with the formation of short-range polar region extending perpendicular to the chains, but it excludes the possibility of the long-range antiparallel arrangement of the chains. The antiparallel arrangement is favored electrostatically, but it is incompatible with the hexagonal symmetry and therefore frustrations of the crystal field and proton sites occur. These frustrations are essential for the formation of nanosized polar regions and the giant dielectric response along the chains. It is remarkable, that there is such a large number of dabcoHI phases, all for the same basic $\text{C}_1^1(5)$ pattern²¹⁻²³ of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains, in the relatively low range of pressure and temperature. It can be considered as an indication of competing interactions between the H-bonding and electrostatic forces in these structures. The determination of still unknown structures of polymorphs I, II, III and X will undoubtedly provide more definite information and understanding of the relaxor properties of dabcoHI.

Acknowledgment This study was supported by Polish Ministry of Science and Higher Education, Grant N202 14631/2707.

Supporting Information Available. Detailed crystallographic information on high-pressure phases IV, VII, VIII and IX (Table S1), and on low-temperature phases VI and IV (Table S2), the shortest intermolecular interactions in all phases (Tables S3, S4) and the descriptors of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains

modulation (Table S5). Crystallographic data in CIF format available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Cross, L. E. *Ferroelectrics* **1994**, *151*, 305–320.
- (2) Samara, G. A. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, R367–R411.
- (3) Szafranski, M.; Katrusiak, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6779–6785.
- (4) Szafranski, M. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 9479–9488.
- (5) Katrusiak, A.; Ratajczak-Sitarz, M.; Grech, E. *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 135–141.
- (6) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9755–9758.
- (7) Merrill, L.; Bassett, W. A. *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, *45*, 290–294.
- (8) Olejniczak, A.; Katrusiak, A. – submitted to *CrystEngComm*, **2010**.
- (9) Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- (10) Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M. *J. Geophys. Res.* **1985**, *91*, 4673–4676.
- (11) Oxford Diffraction, CryAlisCCD, *Data collection GUI for CCD and CrysAlisRED, CCD data reduction GUI versions and 1.171.24 beta*, Oxford Diffraction, Poland **2004**.
- (12) Budzianowski, A.; Katrusiak, A. *High-pressure crystallography*. Katrusiak, A.; McMillan, P. F. Eds., Kluwer, Dordrecht **2004**, 101–112.
- (13) Katrusiak, A. REDSHABS. Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland, **2003**.
- (14) Katrusiak, A. *Z. Krystallogr.* **2004**, *219*, 461–467.
- (15) Sheldrick, G. M. SHELX–97. University of Göttingen, Germany **1997**.

- (16) Barbour, L. J. *J. Supramol. Chem.*, **2001**, *1*, 189–191.
- (17) Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia. *Persistence of Vision (TM) Raytracer*, Version 2.6, **2004**.
- (18) Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. Clarendon Press, Oxford **2002**.
- (19) Katrusiak, A; Szafranski, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15775–15785.
- (20) Bondi, A. *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441–451.
- (21) Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- (22) Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J. *Acta Cryst.* **1990**, *B46*, 256–262.
- (23) Grell, J.; Bernstein, J.; Tinhofer, G. *Acta Cryst.* **1999**, *B55*, 1030–1043.

Supporting Information

Ten polymorphs of $\text{NH}^+ \cdots \text{N}$ hydrogen bonded DABCO complexes: Supramolecular origin of giant anisotropic dielectric response in polymorph V

*Anna Olejniczak and Andrzej Katrusiak**

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

Marek Szafranski

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

*Corresponding author. E-mail: karan@amu.edu.pl

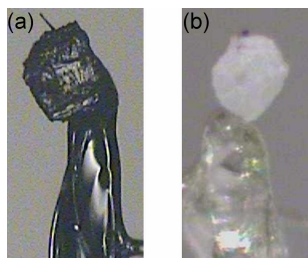


Figure S1. Crystal of dabcoHI recovered from the DAC chamber: (a) in phase VI at ambient conditions obtained from high-pressure phase VII shown in Fig. 1) and (b) in phase IV at atmospheric pressure and 400 K, obtained from high-pressure phase IX. The sample is glued with nail varnish to a glass fiber.

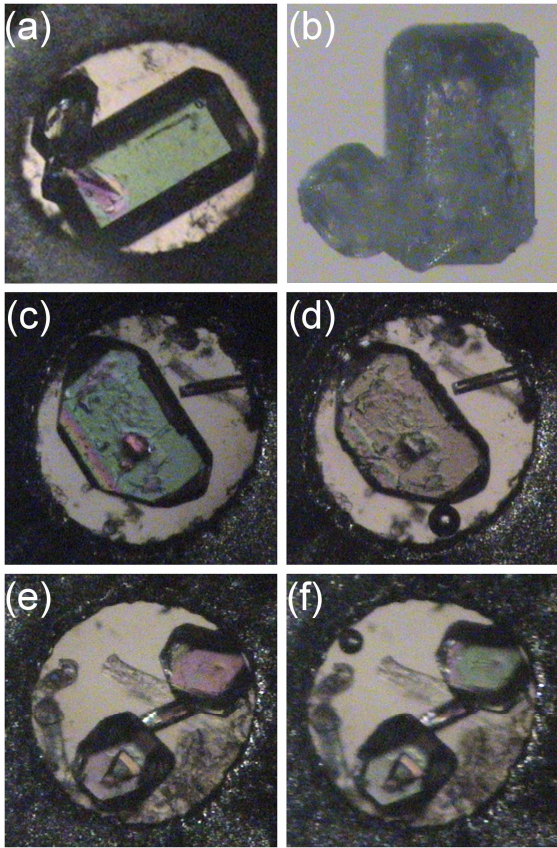


Figure S2. Stages of transformation of crystal in phase IX to phase VI: (a) single crystal in phase IX at 0.30 GPa; (b) the same crystal removed from the DAC; (c) another single crystal in phase IX at 0.40 GPa; (d) the same crystal in phase VI still in the DAC after releasing pressure (an air bubble is visible by the bottom edge of the gasket); (e) crystals in phase IX in another experiment; and (f) the same crystals immediately after releasing pressure (air bubble by the top-left edge). Photographs c-d and e-f were taken in polarized light for the same orientation of the DAC and the samples and the transformation causes color changes. A few seconds after transformation cracks develop in the sample (b).

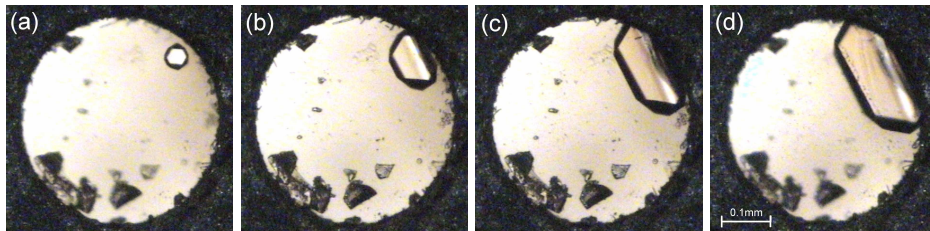


Figure S3. Stages of dabcoHI polymorph IX single crystal isochoric growth: (a) one grain at 413 K; (b) this grain at 393 K; (c) at 363 K; and (d) at 296 K/1.00(5) GPa.

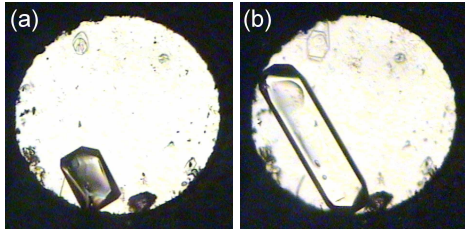


Figure S4. Isochoric growth of a single crystal of dabcoHI polymorph IX from aqueous solution: (a) at 353 K; and (b) at 296 K/0.50(5) GPa. The ruby chip for pressure calibration is visible at the bottom edge of the gasket.

Table S1. Crystal data and structure-refinements details for high-pressure measurements of dabcoHI.

Phase	VII	VIII	IX	IX
Pressure (GPa)	0.20(5)	0.20(5)	0.50(5)	1.00(5)
Temperature (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Formula weight	240.08	240.08	240.08	240.08
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>Pbcm</i>	<i>Cmm2</i>	<i>P2/c</i>	<i>P2/c</i>
Unit cell dimensions (Å, °)				
<i>a</i>	5.3423(11)	10.638(2)	8.4180(17)	8.3430(17)
<i>b</i>	12.200(2)	13.125(3)	6.0961(12)	5.9730(12)
<i>c</i>	13.309(3)	6.1430(12)	16.690(3)	16.525(3)
β	90.00	90.00	102.04(3)	101.91(3)
Volume (Å ³)	867.4(3)	857.7(3)	837.6(3)	805.8(3)
Z	4	4	4	4
Calculated density (g/cm ³)	1.838	1.859	1.904	1.979
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.618	3.659	3.747	3.895
F(000)	464	464	464	464
Crystal size (mm)	0.53/0.26/0.10	0.24/0.12/0.11	0.21/0.16/0.11	0.26/0.11/0.10
θ -range for data collection (°)	3.34 to 29.76	2.46 to 29.54	3.34 to 29.28	2.49 to 29.56
Min/max indices:h, k, l	-6/6,-16/17,-13/13	-10/10,-16/17,-7/7	-7/7,-8/8,-14/14	-11/10,-4/4,-21/20
Reflect. Collected/unique	6358/585	2875/667	5274/490	4812/755
R _{int}	0.0637	0.0984	0.0569	0.0819
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²			
Completeness (%)	45.3	50.3	21.3	33.3
Data/restraints/parameters	585/0/32	667/8/50	490/0/43	755/0/78
Goodness-of-fit on F ²	1.410	1.057	1.389	1.209
Final R ₁ /wR ₂ (I>2 σ ₁)	0.1078/ 0.1380	0.0439/0.0880	0.0617/0.0868	0.0757/0.1403
R ₁ /wR ₂ (all data)	0.1223/0.1422	0.0596/0.0949	0.0743/0.0900	0.0847/0.1471
Weighting parameters w ₁ ,w ₂ ^{a)}	0.0000,12.79	0.0437,1.15	0.0205,2.40	0.07.17,2.40
Largest diff. peak/hole (e.Å ⁻³)	0.445/-0.630	0.445/-0.557	0.237/-0.240	0.497/-0.477

^{a)} $w=1/(\sigma^2 F_o^2+w_l^2*P^2+w_2*P)$, where $P=(\text{Max}(F_o^2,0)+2*F_c^2)/3$

Table S2. Crystal data and structure refinements details for low-temperature measurements of dabcoHI.

Phase	IV	VI	VI	VI	VI
Pressure (MPa)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Temperature (K)	400(2)	296(2)	220(2)	160(2)	100(2)
Formula weight	240.08	240.08	240.08	240.08	240.08
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pmm2</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>	<i>Pmc2₁</i>
Unit cell dimensions (Å, °)					
<i>a</i>	6.622(8)	6.6567(10)	6.6529(13)	6.6518(13)	6.6598(12)
<i>b</i>	5.343(7)	5.3409(8)	5.3357(11)	5.3302(11)	5.3322(10)
<i>c</i>	6.228(12)	12.2343(15)	12.120(2)	12.065(2)	12.041(2)
β					
Volume (Å ³)	220.3(6)	434.96(11)	430.23(15)	427.77(15)	427.59(13)
Z	1	2	2	2	2
Calculated density (g/cm ³)	1.809	1.833	1.853	1.864	1.865
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.561	3.608	3.647	3.668	3.670
F(000)	116	232	232	232	232
Crystal size (mm)	0.15/0.10/0.10	0.18/0.15/0.10	0.18/0.15/0.10	0.18/0.15/0.10	0.18/0.15/0.10
θ -range for data collection (°)	3.27 to 28.34	3.06 to 27.87	3.06 to 27.87	3.06 to 27.89	3.06 to 29.29
Min/max indices:h, k, l	-8/8,-6/6,-4/7	-8/8,-6/6,-15/15	-8/8,-6/6,-12/12	-8/8,-6/6,-12/12	-7/8,-5/7,-15/15
Reflect. Collected/ unique	657/404	3435/947	1601/740	1577/729	2666/1104
R _{int}	0.2226	0.0777	0.0897	0.0853	0.0874
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²				
Completeness (%)	84.9	95.6	82.1	81.6	92.2
Data/restraints/parameters	404/1/26	947/1/49	740/1/49	729/1/44	1104/1/28
Goodness-of-fit on F ²	1.033	1.082	1.046	1.067	1.117
Final R ₁ /wR ₂ (I>2 σ ₁)	0.0745/0.1725	0.0418/0.1189	0.0494/0.1290	0.0510/0.1324	0.0632/0.1735
R ₁ /wR ₂ (all data)	0.1300/0.2072	0.0427/0.1204	0.0501/0.1302	0.0512/0.1327	0.0651/0.1758
Weighting parameters w ₁ ,w ₂ ^{a)}	0.0806,0.00	0.0910,0.00	0.0992,0.00	0.1050,0.00	0.1323,00.00
Largest diff. peak/hole (e.Å ⁻³)	1.358/-0.936	0.775/-1.536	0.913/-1.303	1.349/-1.480	2.121/-1.852

$$^a) w=1/(\sigma^2 F_o^2+w_1^2 * P^2+w_2 * P), \text{ where } P=(\text{Max}(F_o^2, 0)+2 * F_c^2)/3$$

Table S3. The shortest intermolecular interactions for high-pressure dabcoHI polymorphs.

	VII	VIII	IX	IX
p(GPa)	0.20(5)	0.20(5)	0.50(5)	1.00(5)
T(K)	296	296	296	296
N-H...N ⁱ	1.91/2.82(2)/175.77	1.86/2.75(2)/164.90	1.87/2.78(2)/176.42	1.83/2.74(2)/177.69
N-H...N ⁱⁱ		2.05/2.94(2)/165.29	1.98/2.86(1)/163.78	2.00/2.88(2)/162.85
C-H...I ⁱⁱⁱ	3.02/3.94(1)/159.48	3.03/3.99(1)/173.01	3.00/3.97(3)/176.35	2.94/3.91(1)/178.10
C-H...I ^{iv}	3.09/4.03(1)/161.71	3.13/3.99(1)/148.94	3.01/3.96(3)/169.04	2.95/3.90(1)/165.75
C-H...I ^v	3.26/4.01(2)/135.52	3.25/4.03(2)/139.51	3.08/3.95(3)/148.95	3.00/3.91(1)/147.45
C-H...I ^{vi}			3.11/3.97(3)/148.26	3.08/3.92(1)/145.68
C-H...I ^{vii}			3.13/3.96(3)/144.66	3.09/3.92(2)/144.43
C-H...I ^{viii}			3.19/4.00(3)/142.24	3.09/3.93(2)/145.56
C-H...I ^{ix}			3.26/4.06(3)/141.75	3.13/3.97(2)/146.14
C-H...I ^x			3.26/4.09(3)/144.98	3.13/3.97(2)/145.66
C-H...I ^{xi}				3.28/4.02(2)/134.40

symmetry codes for phase VII: (i)1+x,y,z; (iii)1+x,y,0.5-z; (iv)x,y,z; (v)1-x,1-y,1-z;

symmetry codes for phase VIII: (i)-x,1-y,z; (ii)1-x,1-y,z; (iii)-x,1-y,-1+z; (iv)0.5-x,0.5-y,-1+z; (v)0.5-x,0.5-y,z

symmetry codes for phase IX: (i)-x,1-y,-z; (ii)1-x,y,0.5-z; (iii)-x,1+y,0.5-z; (iv)x,1-y,-0.5+z; (v)x,1+y,z; (vi)1-x,1+y,0.5-z; (vii)x,y,z; (viii)1-x,y,0.5-z; (ix)x,1+y,z; (x)1-x,1+y,0.5-z; (xi)x,-y,-0.5+z

Table S4. The shortest intermolecular interactions for low- and high-temperature dabcoHI polymorphs.

	IV	VI	VI	VI	VI
p(MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
T(K)	400	296	220(2)	160(2)	100(2)
N-H...N ⁱ	1.96/2.87(4)/176.97	1.90/2.81(1)/176.98	1.91/282(1)/176.24	1.88/2.79(1)/175.76	1.87/2.78(2)/178.44
C-H...I ⁱⁱ	3.10/4.03(2)/162.10	3.01/3.94(1)/159.89	3.00/3.92(1)/159.65	3.00/3.92(1)/159.19	3.00/3.92(1)/158.37
C-H...I ⁱⁱⁱ	3.29/4.09(4)/140.64	3.09/4.02(1)/160.79	3.08/4.00(1)/160.17	3.06/3.99(1)/160.08	3.06/3.98(1)/159.62
C-H...I ^{iv}		3.27/4.03(1)/136.34	3.27/4.02(3)/134.78	3.27/4.11(2)/146.21	3.24/4.01(1)/136.80

symmetry codes for phase IV: (i)1-x,2-y,z; (ii)x,y,1+z; (iii)x,y,z

symmetry codes for phases VI: (i)x,1+y,z; (ii)1+x,1+y,z; (iii)x,y,z; (iv)-x,1-y,0.5+z

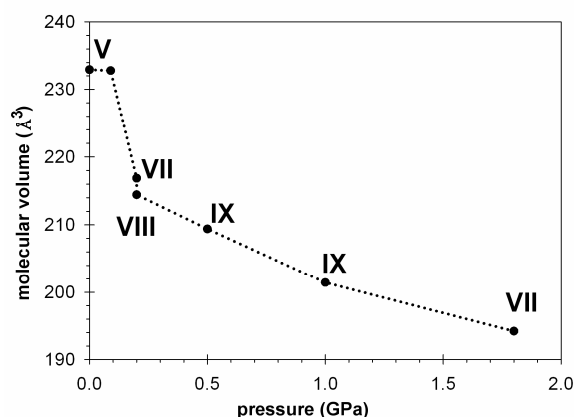


Figure S5. Molecular-volume in dabcoHI polymorphs measured by single-crystal x-ray diffraction at varied pressure. The Roman numbers label the dabcoHI polymorphs. The dotted line joining the points has been drawn for guiding the eye only.

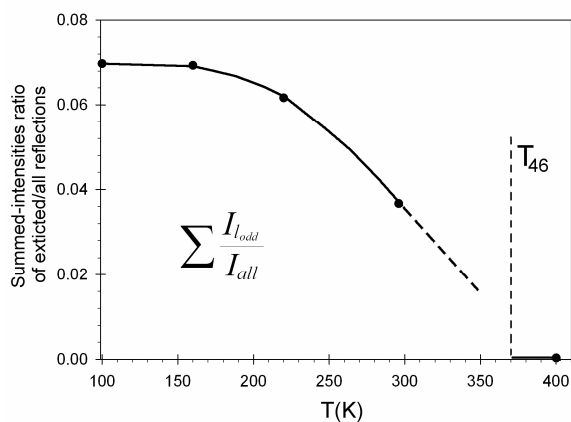


Figure S6. Temperature dependence of the $\sum I_{odd} / \sum I_{all}$ for dabcoHI, illustrating the process of unit-cell parameter c doubling in phase VI below 370 K. According to the DSC measurements phase VI

($Pmc2_1$) is stable to 370 K and it transforms to phase IV at higher temperature ($c_{VI}=2\times c_{IV}$). T_{46} denotes the transition temperature between phases IV and VI (*cf.* Fig. 7a). The dashed part of the line indicates its possible values close to the transition temperature (the phase transition is first-order in character).

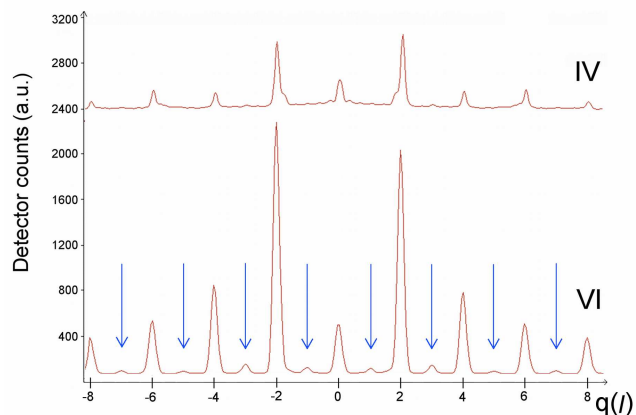


Figure S7. Profiles of detector counts along reciprocal lattice direction $[02l]$, illustrating the intensities of reflections becoming extinct (indicated by arrows) on transformation of phase VI to IV [l_{odd} in the $(02l)$ layer of phase VI].

Table S5. Modulation vectors \mathbf{m} of $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded chains in dabcoHI polymorphs IV-IX, their modulation period ($|\mathbf{m}|$), modulation amplitude (A), inclination of cations to the chain direction (α) and number of cations per one modulation period (n).

Polymorph	Chain direction	n	α ($^\circ$)	$ \mathbf{m} $ (\AA)	A (\AA)
IV	[010]	1	0	5.343	0
V	[001]	1	0	5.346	0
VI	[010]	1	1.7(3)	5.3409	0.040
VII	[100]	1	2.9(9)	5.3423	0.068
VIII	[100]	2	9.9(3)	10.638	0.464
IX	[201]	4	11.2(2)	22.398	1.109
IX	[201]	4	12.2(6)	22.239	1.202

11.2 Pressure induced transformations of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) hydroiodide: diprotonation of dabco, its *N*-methylation and cocrystallization with methanol.

Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak, *CrystEngComm.*, **2010** – w druku.

Pressure induced transformations of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco) hydroiodide: diprotonation of dabco, its N-methylation and cocrystallization with methanol

Anna Olejniczak^a and Andrzej Katrusiak^{*a}

⁵ Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXXX 200X, Accepted Xth XXXXXXXXXX 200X

First published on the web Xth XXXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

The unsolvated crystals of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide (dabcoHI, [C₆H₁₃N₂]⁺I⁻) obtained at normal conditions are hexagonal and exhibit giant dielectric response and anisotropic relaxor properties. The isochoric crystallization of dabcoHI at 1.80 GPa yields unsolvated dabcoHI crystal and a [C₆H₁₄N₂]²⁺I⁻:3CH₃OH solvate (dabco2HI:3CH₃OH) solvate, while pressure exceeding 2.30 GPa triggers the synthesis of N-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium iodide, which cocrystallized with methanol (dabcoCH₃I:2CH₃OH, [C₇H₁₅N₂]⁺I⁻:2CH₃OH). Structures of both solvates were determined by single-crystal x-ray diffraction. Compared to unsolvated dabcoHI governed by NH⁺...N hydrogen bonds, in the two methane solvates investigated there are NH...O, N...HO, and OH...I hydrogen bonds, which illustrates the preference to involve oxygen atoms in high pressure.

Introduction

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide (dabcoHI) is the first material for which anisotropic relaxor properties were reported¹. Moreover, it is the first stoichiometric material exhibiting anisotropic relaxor properties, and the first organic material of this kind. The ferroelectric relaxors, possessing dielectric constant exceeding several thousands, are particularly desired for their numerous practical applications. They are required for miniature electronic devices, but most importantly, they can revolutionize the methods of storing electricity by providing the insulators for constructing huge electrical capacitors. It is of advantage of organic relaxors that they are environment friendly and easier to produce and to dispose off than inorganic relaxors, which are mainly mixed perovskites and lead-containing ceramics². DabcoHI exists in several unsolvated forms, but only the hexagonal polymorph exhibits the giant dielectric response up to 400 K when it undergoes a transformation^{1,3}. From methanol solution dabcoHI crystallizes as unsolvated polymorphs up to 1.80 GPa. At this pressure a concomitant crystallization of unsolvated dabcoHI³ and of the diazonium diiodide cocrystal with methanol (dabco2HI:3CH₃OH) take place. In this report we present the structure of the dabco2HI:3CH₃OH cocrystal obtained at 1.80 GPa and also of another inclusion compound which was formed after heating the mixture of dabcoHI and methanol at 2.40 GPa: the N-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium iodide in a complex with methanol. It is intriguing, that the crystallizations below 1.80 GPa result in a variety of unsolvated phases, and those above 1.80 GPa lead to chemical transformations and cocrystallization with methanol only. The pressure dependence of the crystal composition is common in Nature, however not fully understood and difficult to predict. One of the best known natural examples are methane hydrates⁴⁻⁶,

constituting the largest deposits of carbon on the Earth. It was shown that methane hydrates become unstable about 2.3 GPa and then methane and water crystallize separately⁷. The unsolvate and solvate crystallization is also known to depend on the concentration and temperature⁸. The cocrystallization issues and solvation are very important also for technological and legal reasons in pharmacy^{9,10}. Therefore the understanding of the molecular properties underlying the formation of cocrystals, particularly of the substance exhibiting a rich phase diagram, is of a general interest.

Experimental

Crystal growth at high pressure

The experiments were performed using the technique of high-pressure generated in a diamond anvil-cell (DAC)¹¹. About 30% of the high-pressure chamber volume was filled with dabcoHI sample and topped up with methanol. Then the DAC chamber was sealed quickly, and pressure was increased to the required value. The single crystals were obtained in isochoric conditions by heating the DAC till the sample dissolved and then by cooling it down. All the crystallizations below 1.80 GPa lead to unsolvated dabcoHI phases³. When pressure was increased to 1.80(5) GPa, temperature of 473 K was required to dissolve all dabcoHI in the DAC chamber. While growing a single crystal by cooling the DAC, another crystal seed nucleated at 333 K and continued to grow, as illustrated in Fig. 1. The diffraction measurement was performed simultaneously on both these single crystals in the DAC at 1.80 GPa/296 K. It was established to the morphology of the crystals and their orientation, dabcoHI appeared first and then the dabco2HI:3CH₃OH solvate crystallized.

The attempts to crystallize dabcoHI at still higher pressure from methanol triggered N-methylation of cations. After increasing pressure to 2.40(5) GPa and heating the sample to

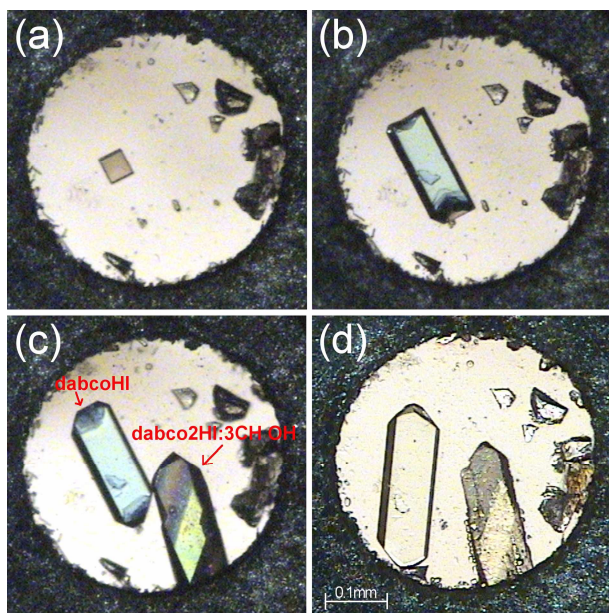


Fig. 1 Isochoric crystallization of dabcoHI:methanol mixture (1:3 volume): (a) one single crystal of dabcoHI at 423 K; (b) the same crystal at 333 K; (c) the crystal of dabcoHI (left) and of dabco2HI:3CH₃OH complex (below right) at 323 K; and (d) both crystals at 296 K/1.80(5) GPa. Several ruby chips for pressure calibration are grouped by the right edge of the gasket.

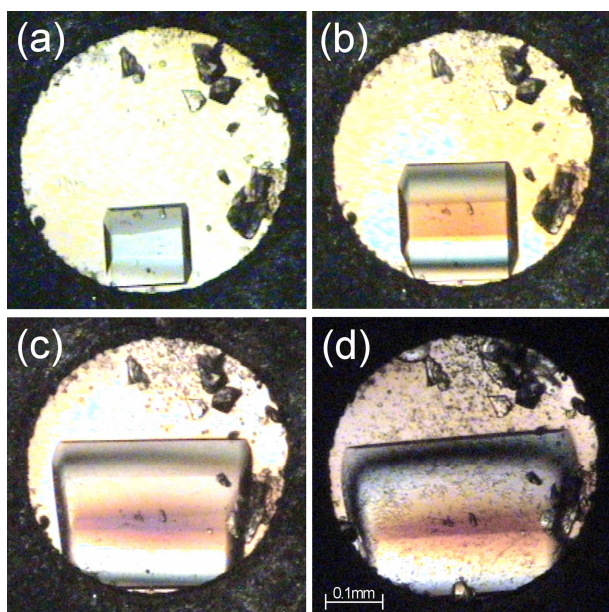


Fig. 2 Stages of isochoric growth of N-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium iodide: (a) single crystal at 483 K; (b) 463 K; (c) 363 K; and (d) at 296 K/2.40(5) GPa.

523 K the crystal of N-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium iodide in complex with methanol was formed (Fig. 2).

15 X-ray diffraction analyses

Pressure in the DAC was calibrated by the ruby-fluorescence method^{12,13}, using a Betsa PRL spectrometer, with an accuracy of 0.05 GPa. The single-crystal data were measured with a KUMA KM4-CCD diffractometer. The CrysAlis software¹⁴ was used for the data collections¹⁵ and the preliminary

reduction of the data. After the intensities were corrected for the effects of DAC absorption and sample shadowing by the gasket and the sample absorption^{16,17}, the reflections overlapping with diamond reflections have been eliminated. All structures were solved straightforwardly by direct methods¹⁸, and refined by full-matrix least-squares¹⁹. Anisotropic temperature factors were applied only to iodide atoms. The ethylene and methanol H-atoms and amine protons in the structures were calculated from molecular geometry (d_{N-H}=0.86 Å, d_{C-H}=0.97 Å), their U_{iso}'s constrained to 1.2 times U_{eq} of their carrier atoms. The crystal data and the structure-refinement details are listed in Table 1 below in and Table S1 in Supplementary Information. Structural drawings were prepared using the X-Seed interface of POV-Ray^{20,21}.

35 Table 1 Selected crystal data and structure refinements details for high-pressure measurements of dabco2HI:3CH₃OH and dabcoCH₃I:2CH₃OH.

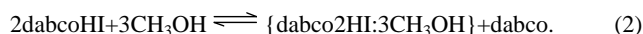
Formula	Dabco2HI:3CH ₃ OH [C ₆ H ₁₄ N ₂] ⁺ 2I ⁻ :3CH ₃ OH	DabcoCH ₃ I:2CH ₃ OH [C ₇ H ₁₅ N ₂] ⁺ I ⁻ :2CH ₃ OH
p (GPa)	1.80(5)	2.40(5)
T (K)	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
Unit cell dimensions (Å, °)	<i>a</i> 7.385(3) <i>b</i> 7.782(5) <i>c</i> 12.82(8) <i>β</i> 95.02(12)	8.88(2) 6.5844(4) 10.335(10) 108.69(19)
Volume (Å ³)	734(5)	572.6(15)
Z	2	2
Calculated density (g/cm ³)	2.101	1.845
Completeness (%)	13.5	19.6
Final R ₁ /wR ₂ (I>2σ ₁)	0.0617/0.1424	0.0396/0.0841
R ₁ /wR ₂ (all data)	0.1172/0.1682	0.0413/0.0903

Discussion

The crystallization of dabcoHI from methanol can be expressed in the form of chemical reactions, which allows the changes in the confined volume of the DAC chamber to be described quantitatively. The crystallization of unsolvated dabcoHI from methanol solution follows the equation:



where the curly brackets denote the *a* portion of dabcoHI crystallized, *b* is the fraction of dabcoHI remaining dissolved and *c* is the amount of methanol expressed in mols. It is apparent that this precipitation process decreases the compound concentration in solution. Below 1.80 GPa the decrease of concentration does not affect the crystallization of unsolvated dabcoHI, however at 1.80 GPa the precipitation of unsolvated dabcoHI proceeds only to a certain point, when temperature of the solution is lowered to 320 K and concentration of dabcoHI drops from the initial 30% to about 20%, (*a*=0.33, *b*=0.67) as assessed from the size of the dabcoHI crystal (Fig. 1c). Then the cocrystallization of dabco2HI:3CH₃OH follows according to the equation:



In this equation the stoichiometric amount of compounds with the minimum amount of methanol necessary for the completion of cocrystallization has been indicated. The formation of diiodide leaves an equal (molar) amount of dabco dissolved as neutral molecules and the cocrystallization (2) increases the concentration of dabcoHI remaining in solution, as three methanol molecules are eliminated from solution per each dabco2HI and dabco pair. In this manner the cocrystallization (2) counteracts concentration changes caused by the precipitation of dabcoHI monosalt (1). The final concentration of (neutral) dabco in solution can be roughly assessed as 7%.

When the sample was pressurized to 2.40 GPa and heated to 523 K, the N-methylation of dabco took place:



The completion of this reaction with a 100% yield would require that in the initial mixture the molar contents of methanol exceeds 3 times that of dabcoHI. The byproduct of H₂O dissolves in methanol in high temperature, but on cooling it precipitates in the form of tiny crystals visible in Figs. 2b-2d.

Dabco2HI:3CH₃OH

The dabco2HI:3CH₃OH cocrystal is monoclinic, space group *P*2₁/*m*, with the unit cell containing two dabco dications, four iodide anions and two methanol molecules, all lying on the mirror plane, and four methanol molecules in general positions. In this structure there are no NH⁺...N hydrogen bonded chains characteristic for all unsolvated dabcoHI structures. These chains have been replaced by a pattern of NH⁺...O, OH...O and OH...I bonds linking dabco cations, methanol molecules and I⁻ anions into (001) sheets (Fig. 3, Table 2), where each dabco2H⁺ acts as a double proton donor to four hydrogen bonds to four methanol molecules (each NH⁺ group is H-bonded to two methanol molecules), and rings *R*₂²(4)²²⁻²⁴ are formed (Fig. 3). A part of it is a NH⁺(...O)₂(methanol)...H⁺N(dabco)NH⁺ chain along the [100] direction. This NH⁺...O(11) bonded methanol molecule is the H-donor in an O(11)H...O(12) hydrogen bond to another methanol molecule, which lies on the mirror plane and interacts with an iodide anion. Iodide anion I(1) interacts with one methanol molecule (by one I...HO bond) and four dabco cations (by six I...H₂C and one I...HO bonds), and anion I(2) with two methanol molecules (by I...H₃C bonds) and three dabco cations (by six I...H₂C bonds). There are also CH...O contacts shorter than the sum of van der Waals radii of H and O (Fig. 4)²⁵.

Table 2 Hydrogen bonds (Å, °) in dabco2HI:3CH₃OH at 1.80 GPa/296 K.

DH...A	H...A	D...A	D-H...A	Symmetry code
O(11)H...O(12) ⁱ	2.02	2.79(7)	157.66	x,y,z
N(1)H...O(11) ⁱ	2.23	2.93(4)	132.91	x,y,z; x,0.5-y,z
N(2)H...O(11) ⁱ	2.39	3.06(5)	130.44	x-1,0.5-y,z; x-1,y,z
O(12)H...I(1) ⁱ	2.70	3.51(8)	167.76	1-x,y-0.5,2-z

DabcoCH₃I:2CH₃OH

The space-group symmetry of dabcoCH₃I:2CH₃OH (*P*2₁/*m*) happens to be identical as that of dabco2HI:3CH₃OH

(Table 1). In the unit cell there are two dabcoCH₃ molecules, two iodide anions and four methanol molecules, all lying on mirror planes.

In this cocrystal the dabcoCH₃ cation is N...HO(12) bonded to methanol molecule (Table 3). The other methanol molecule is HO(11)...I hydrogen bonded. The iodide anion forms six

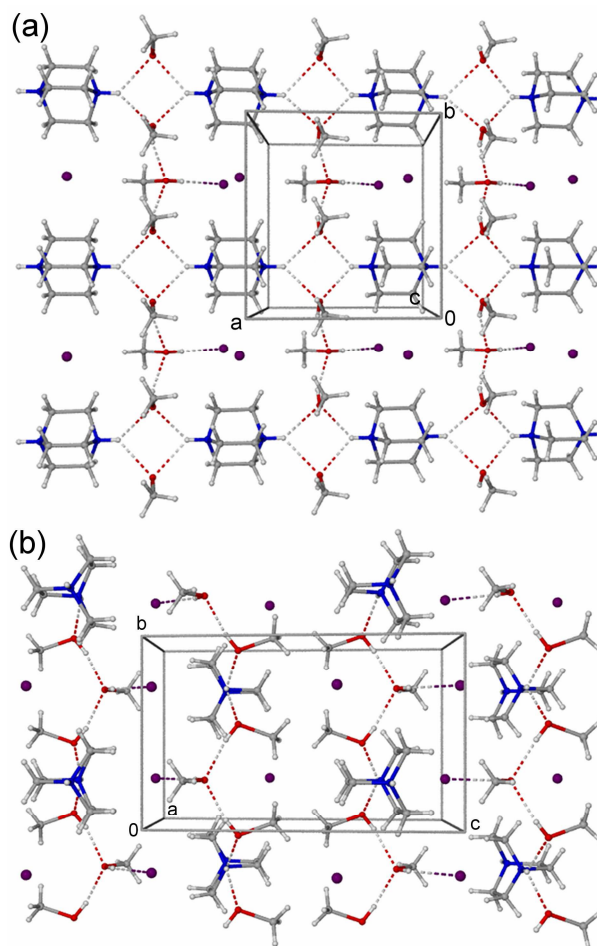


Fig. 3 Autostereographic²⁶ projections of the molecular packing in dabco2HI:3CH₃OH cocrystal viewed down: (a) [001]; and (b) [100] directions. The shortest H-bonding interactions have been indicated as dashed lines.

I...H contacts, three of them to hydrogen from -CH₃ group of dabcoCH₃ and the next three to three symmetry-equivalents methanol molecules (one to an atom from O(11)H group and two to CH₃ groups). The methanol molecule H-bonded to the cation does not form short contacts to I⁻ anion. The molecular packing and the shortest intermolecular contacts are presented in Fig. 5. Like in dabco2HI:3CH₃OH in dabcoCH₃I:2CH₃OH there are numerous CH...O contacts shorter than the sums of van der Waals radii, illustrated in Fig. 4.

The shortest intermolecular distances for both structures are listed in Tables S2 and S3, and also plotted in Figure 4. It can be seen from the plots of intermolecular distances in Fig. 4 and the discussion above that the shortest contacts in dabco2HI:3CH₃OH and in dabcoCH₃I:2CH₃OH cocrystals all involve oxygen atoms of the methanol molecules.

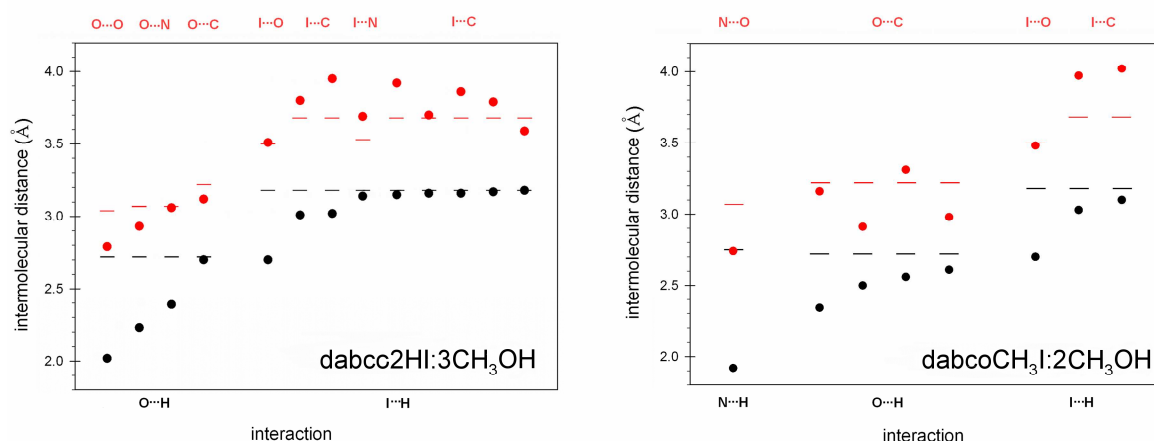


Fig. 4 The shortest intermolecular contacts dabco2HI:3CH₃OH and dabcoCH₃I:2CH₃OH cocrystals. The dashed lines represent the sums of van der Waals radii of interacting atoms²⁵.

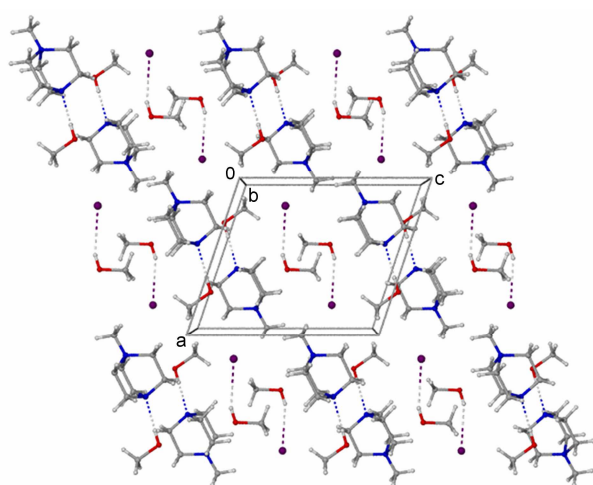


Fig. 5 Autostereographic²⁶ projection of the molecular packing of dabcoCH₃I:2CH₃OH cocrystal with the shortest intermolecular contacts indicated as dashed lines.

Table 3 Hydrogen bonds in (Å,°) dabcoCH₃I:2CH₃OH at 2.40 GPa/296 K.

DH...A	H...A	D...A	D-H...A
O(12)H...N(1)	1.92	2.74(4)	179.94
O(11)H...I(1)	2.70	3.48(4)	159.46

Conclusions

The high-pressure experiments on mixture of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide with methanol revealed that at 1.80 GPa the cocrystal of dabco2HI with methanol is formed and at 2.40 GPa the dabcoHI and methanol react and as a result the new compound was obtained. In both structures the OH...N, NH...O, I...H and CH...O contacts are the main intermolecular interactions, but there are no NH⁺...N chains, characteristic for unsolvated dabcoHI phases. In dabco2HI:CH₃OH there are NH⁺...O bonds formed between dabco cations and methanol molecules, and in dabcoCH₃I:2CH₃OH the N...HO bonds to methanol are shorter, 2.23 Å and 1.92 Å, respectively. It appears that one of

the main reasons for the solvates formation at and above 1.80 GPa is the increased preference to form hydrogen bonds involving the hydroxyl group of methanol. High pressure promotes the formation of new hydrogen bonds, as was recently shown and discussed for tetrahydrofuran²⁷. It is plausible that the N-methylation results from the prior formation of methyl iodide, which is a common methylation agent. However, there are several intriguing analogues between dabco2HI:3CH₃OH and dabcoCH₃I:2CH₃OH, despite their considerable chemical differences. Thus, the space groups of both cocrystals are the same (*P*₂₁/*m*), the dabco N-CH₂-CH₂-N bridges are planar (not twisted), and all the cations of each crystal are nearly identically directed in the crystal: in dabco2HI:3CH₃OH along [100] direction and in dabcoCH₃I:2CH₃OH along [102]. This latter feature is also common for the unsolvated dabcoHI polymorphs, where NH⁺...N bonds link the cations into linear chains.

Acknowledgement

This study was supported by Polish Ministry of Science and Higher Education, Grant N N204 086838.

Notes and references

^a Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland. Fax: +48 61 829 1505; Tel: +48 61 829 1443; *E-mail: katran@amu.edu.pl

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: Selected crystal data and details of structure refinements. Shortest intermolecular distances in dabco2HI:CH₃OH and dabcoCH₃I:2CH₃OH.

‡ See DOI: 10.1039/b000000x/
 †† Crystal data for [C₆H₁₄N₂]⁺2I⁻:3CH₃OH (CCDC762327) at: 1.80 GPa/296 K: crystal size 0.26 x 0.10 x 0.10 mm³, MW = 464.12, monoclinic, space group *P*₂₁/*m*, *a* = 7.385(3), *b* = 7.782(5), *c* = 12.82(8) Å, β = 95.02(12)°, *V* = 734(5) Å³, *D_c* = 2.101 Mg m⁻³, *Z* = 2, μ = 4.284 mm⁻¹, reflections collected 639, *R_{int}* = 0.0847, data/parameters 281/47, GOF on *F*² 1.386, *R_f* (all data) = 0.1172, *wR₂* (all data) = 0.1682, Δσ_{max}/Δσ_{min} 0.625/-0.672, absorption corrections: sample transmission min/max (0.67/0.71), DAC transmission min/max (0.88/1.00), gasket shadowing min/max (0.88/0.98). Crystal data for [C₇H₁₅N₂]⁺I⁻:2CH₃OH (CCDC762328) at: 2.40 GPa/296 K: crystal size 0.42 x 0.27 x 0.09 mm³, MW = 318.19, monoclinic, space group *P*₂₁/*m*, *a* = 8.88(2), *b* = 6.5844(4), *c* = 10.335(10) Å, β = 108.69(19)°, *V* = 572.6(15) Å³, *D_c* = 1.845 Mg m⁻³, *Z* = 2, μ = 2.777 mm⁻¹, reflections collected 3760,

- $R_{int} = 0.0683$, data/parameters 328/42, GOF on F^2 1.086, R_I (all data) = 0.0413, wR_2 (all data) = 0.0903, $\Delta\sigma_{max}/\Delta\sigma_{min}$ 0.296/-0.301, absorption corrections: sample transmission min/max (0.77/0.80), DAC transmission min/max (0.88/1.00), gasket shadowing min/max (0.87/0.99)
- 5 For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b000000x/
- 1 M. Szafranski and A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 6779.
 - 2 L. E. Cross, *Ferroelectrics*, 1994, **151**, 305.
 - 3 A. Olejniczak, A. Katrusiak and M. Szafranski, unpublished work.
 - 10 4 Y. A. Dyadin, E. Y. Aladko and E. G. Larionov, *Mendeleev Commun.*, 1997, **7**, 34.
 - 5 S. Nakano, M. Moritoki and K. Ohgaki, *J. Chem. Eng. Data*, 1999, **44**, 254.
 - 6 I-M. Chou, A. Sharma, R. C. Burruss, J. Shu, H. Mao, R. J. Hemley, A. F. Goncharov, L. Stern and S. H. Kirby, *PNAS*, 2000, **97**, 13484.
 - 15 7 H. Hirai, T. Kondo, M. Hasegawa, T. Yagi, Y. Yamamoto, T. Komai, K. Nagashima, M. Sakashita, H. Fujihisa and K. Aoki, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 1429.
 - 8 H.-H. Tung, E. L. Paul, M. Midler, and J. A. McCauley, Crystallization of Organic Compounds: An Industrial Perspective., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
 - 20 9 N. Shan and M. J. Zaworotko, *Drug Discovery Today*, 2008, **13**, 440.
 - 10 P. Vishweshwar, J. A. McMahon, J. A. Bis and M. J. Zaworotko, *J. Pharm. Sci.*, 2006, **95**, 499.
 - 25 11 L. Merrill and W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **45**, 290.
 - 12 G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, 2774.
 - 13 H. K. Mao, J. Xu and P. M. Bell, *J. Geophys. Res.*, 1985, **91**, 4673.
 - 14 Oxford Diffraction. CrysAlis CCD, Data collection GUI for CCD and CrysAlis RED CCD data reduction GUI, versions 1.171.24 beta, Wrocław, Poland, 2004.
 - 30 15 A. Budzianowski and A. Katrusiak, High-Pressure Crystallography, A. Katrusiak, P. F. McMillan (Eds.) Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2004, Vol. 140, Chapter 1, pp 101–112.
 - 35 16 A. Katrusiak, REDSHABS. Program for the correcting reflections intensities for DAC absorption, gasket shadowing and sample crystal absorption. Adam Mickiewicz University, Poznań, 2003.
 - 17 A. Katrusiak, *Z. Kristallogr.*, 2004, **219**, 461.
 - 18 G. M. Sheldrick, SHELXS97. University of Göttingen, Germany, 1997.
 - 40 19 G. M. Sheldrick, SHELXL97. University of Göttingen, Germany, 1997.
 - 20 L. J. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, 2001, **1**, 189.
 - 21 Persistence of Vision Pty. Ltd., Williamstown, Victoria, Australia.
 - 45 22 M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 120.
 - 23 M. C. Etter, J. C. MacDonald and J. Bernstein, *Acta Cryst. B*, 1990, **46**, 256.
 - 24 J. Grell, J. Bernstein and G. Tinhofer, *Acta Cryst. B*, 1999, **55**, 1030.
 - 50 25 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441.
 - 26 A. Katrusiak, *J. Mol. Graph. Model.*, 2001, **19**, 363.
 - 27 K. Dziubek, D. Jęczyński, and A. Katrusiak, *Chem. Phys. Lett.* 2010, in press.