

Załącznik 3 – Autoreferat w języku polskim

1. Imię i Nazwisko.

Bernard Marciniak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania.

Stopień magistra inżyniera chemika uzyskałem w 1973 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, gdzie ukończyłem studia w zakresie podstawowej technologii chemicznej ze specjalnością technologia związków nieorganicznych.

Stopień doktora nauk technicznych uzyskałem w 1981 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Krakowskiej, na podstawie pracy doktorskiej pt. „Hodowla i badanie domieszkowanych monokryształów węglowodorów aromatycznych”, której promotorem był prof. dr hab. inż. Witold Waclawek.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Przebieg zatrudnienia

- | | | |
|-------------------------|---|--|
| 1973.11.15 – 1975.09.30 | – | pracownik inżynieryjno-techniczny w Zakładzie Fizyki Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Wyższej Szkoły Nauczycielskiej w Częstochowie, a od 1974.05.31 w Zakładzie Badań Strukturalnych i Fizyki Molekularnej Instytutu Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie |
| 1975.10.01 – 1977.08.30 | – | asystent w Zakładzie Chemii Fizycznej Instytutu Chemii WSP w Częstochowie |
| 1977.10.01 – 1981.06.30 | – | starszy asystent w Zakładzie Chemii Fizycznej Instytutu Chemii WSP w Częstochowie |
| 1981.07.01 – 1989.06.30 | – | adiunkt w Zakładzie Chemii Fizycznej Instytutu Chemii WSP w Częstochowie |
| 1989.07.01 – 1997.09.30 | – | adiunkt w Grupie Badawczej Krystalochemii Instytutu Chemii WSP w Częstochowie |
| 1997.10.01 – 2010.09.30 | – | adiunkt w Zakładzie Chemii Fizycznej i Krystalochemii Instytutu Chemii i Ochrony Środowiska WSP w Częstochowie (od 2009 roku - Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii) WSP (od 2004 roku -Akademia im. Jana Długosza) w Częstochowie |
| od 2010.10.01 | – | adiunkt w Katedrze Badań Strukturalnych i Materiałowych Instytutu Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii AJD w Częstochowie |

Działalność organizacyjna i pełnione funkcje

Po obronie pracy doktorskiej w czerwcu 1981 roku i przejściu na etat adiunkta w Zakładzie Chemii Fizycznej Instytutu Chemii WSP w Częstochowie, rozpocząłem samodzielną działalność badawczą, skupiając się głównie na badaniach dotyczących zarodkowania, wzrostu oraz morfologii wzrostowej czystych kryształów półprzewodzących związków organicznych z grupy wyróżniających się znaczną stabilnością termiczną niskocząsteczkowych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Początkowy okres tych badań sprowadzał się zasadniczo do zorganizowania niezbędnej dla ich realizacji bazy aparaturowej, co wiązało się głównie z projektowaniem i budową niedostępnych na rynku (tak wówczas jak i obecnie) szeregu specjalistycznych aparatów i urządzeń. Dotyczyło to zwłaszcza funkcjonujących do dzisiaj w udoskonalonych wersjach aparatów do oczyszczania preparatywnych (kilkudziesięciogramowych) ilości stabilnych termicznie związków organicznych przede wszystkim metodą topienia strefowego, a także metodami chromatografii kolumnowej z automatyczną regulacją poziomu cieczy nad złożem oraz sublimacji próżniowej, jak również stanowisk do wzrostu kryształów organicznych z roztworów, z fazy pary i z fazy ciekłej metodą Bridgmana.

W niedługim czasie realizowane przeze mnie z wykorzystaniem tej aparatury badania stały się wiodące w tym Zakładzie, a ich dalszy, intensywny rozwój z udziałem innych pracowników zaowocował powołaniem na mój wniosek Grupy Badawczej Krystalochemii w lipcu 1989 roku.

Pod koniec funkcjonowania tej Grupy, która od 01.10.1997 roku została przekształcona w kierowany przeze mnie do 30.09.2011 Zakład Chemii Fizycznej i Krystalochemii, podjąłem również badania nad syntezą, składem fazowym i właściwościami fizykochemicznymi stopów międzymetalicznych na bazie związków metali ziem rzadkich z pierwiastkami bloków *s*, *p* i *d*. Przed rozpoczęciem tych badań zaprojektowałem i zbudowałem piec łukowy przeznaczony do syntezy tych stopów oraz służący tak do ich syntezy, jak i homogenizacji oraz wzrostu kryształów tworzących się w nich związków międzymetalicznych – piec oporowy z komputerowym sterowaniem temperatury. Ważne znaczenie dla możliwości prowadzenia tych badań miał jednak przede wszystkim pozyskany przeze mnie z Politechniki Wrocławskiej rentgenowski dyfraktometr proszkowy HZG-4. Po wyremontowaniu we własnym zakresie i doposażeniu w układ komputerowego sterowania typu DRONEK, dyfraktometr ten okazał się bowiem wystarczająco czuły, aby rejestrować obrazy dyfrakcyjne sproszkowanych próbek tych stopów na poziomie wymagań analizy Rietvelda. Stwarzał on więc możliwość zarówno określania ich składu fazowego, jak i wyznaczania i udokładniania struktur wytwarzanych w nich za pomocą specjalnych procedur termicznych (piec oporowy z komputerowym sterowaniem temperatury) kryształów związków międzymetalicznych.

Zgromadzona w kierowanym przeze mnie do października 2010 roku ZChFiK baza aparaturowa obejmuje jednak przede wszystkim dwa szczególnie cenne, a zarazem kluczowe dla realizowanych w nim badań rentgenostrukturalnych urządzenia, jakimi są pozyskany odpłatnie (środki własne ZChFiK) z Uniwersytetu Wrocławskiego rentgenowski dyfraktometr monokrystaliczny KM4 z licznikiem scyntylacyjnym, a zwłaszcza zakupiony w 2005 roku ze środków Fundacji Nauki Polskiej (umowa nr 75-FRM/JA/104/2004) w pełni nowoczesny dyfraktometr rentgenowski XcaliburTM3 z kamerą CCD, który pod koniec 2009 roku został doposażony w przystawkę temperaturową Cryojet HT.

Obok stopów międzymetalicznych, rozwijane tak w tym Zakładzie, jak i powstałej na jego bazie (01.10.2010) Katedrze Badań Strukturalnych i Materiałowych, badania rentgenostrukturalne koncentrują się jednak głównie na strukturach krystalicznych półprzewodzących związków organicznych o małych cząsteczkach i niewielkich oligomerach z grupy pochodnych wspomnianych już wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, a także heteroaromatycznych (WWH). Istotny udział w tych badaniach mają także związki z tej grupy, syntezowane pod kierunkiem prof. P. Bałczewskiego w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, z którym już od kilku lat prowadzę stale zacieśniającą się współpracę naukową obejmującą ostatnio także syntezę tego typu związków. Ważnym przedmiotem tych badań są również syntezowane w CBMiM pod kierunkiem prof. J. Drabowicza biologicznie czynne związki organiczne.

Oprócz około 40-stu prac opublikowanych w latach 2006-2011 w czasopismach z listy filadelfijskiej, których autorami, bądź współautorami są pracownicy ZChFiK, a także innych współpracujących z nim jednostek tak z Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego AJD, jak i z poza AJD, wymiernym efektem funkcjonowania utworzonej pod moim kierunkiem Pracowni Badań Rentgenowskich (zezwolenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki nr D-15596) są także wykonane w niej badania stanowiące istotne fragmenty w czterech zakończonych już i sześciu aktualnie wykonywanych pracach doktorskich, których promotorami są prof. P. Bałczewski i prof. J. Drabowicz. Warto podkreślić, że bazując całkowicie na zgromadzonej w zorganizowanym i kierowanym przeze mnie ZChFiK aparaturze, a zwłaszcza na obu dyfraktometrach monokrystalicznych, swoją pracę doktorską pt. „Morfologia a struktura oraz warunki wzrostu kryształów wybranych arenów”, której podstawę stanowiło 7 prac opublikowanych z moim udziałem w czasopismach z listy filadelfijskiej, wykonała wcześniej, zatrudniona w nim mgr E. Różycka-Sokołowska (promotor prof. M. Wieczorek; praca finansowana w ramach grantu promotorskiego nr 3 T09A 108 29).

Zainicjowana i realizowana przeze mnie, a obecnie kontynuowana w zatrudniającej mnie KBSiM współpraca naukowa, obejmuje jednak nie tylko CBMiM PAN w Łodzi, ale również kilka innych ośrodków naukowo badawczych, a w tym głównie takich jak Katedra Materiałów Wysokoenergetycznych Politechniki Warszawskiej (prof. W. Skupiński), Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu (dr E. Dziwiński) i Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie (dr A. Orzechowski).

Fakt zaistnienia zorganizowanego przeze mnie ZChFiK, w tym zwłaszcza jako jednostki zajmującej się badaniami rentgenowskimi, jest także odnotowany w książce pt. „Dzieje krystalografii polskiej”, która pod redakcją prof. Z. Kosturkiewicz została wydana w 2005 roku nakładem Wydawnictwa Naukowego Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

W latach 2001 i 2003 byłem członkiem Komitetu Organizacyjnego, a w latach 2006 i 2008 członkiem Komitetu Naukowego, odpowiednio, VII i IX oraz XII i XIV międzynarodowego seminarium *International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, które z moim czynnym udziałem zostało zainicjowane pod koniec lat 90-tych ubiegłego stulecia, w ramach współpracy naukowej Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego WSP w Częstochowie i Wydziałami Chemii oraz Fizyki Uniwersytetu Lwowskiego.

Ponadto, przez dwie kadencje przypadające na lata 2003-2006 i 2006-2009 pełniłem funkcję prodziekana ds. nauki WMP WSP, podniesionej w 2004 roku do rangi Akademii im. J. Długosza, a w ostatnim roku drugiej kadencji także obowiązki

dziekana tego Wydziału. Pełniąc funkcję prodziekana, byłem jednocześnie przewodniczącym powołanej z mojej inicjatywy Wydziałowej Komisji ds. Nauki, w skład której wchodziłi samodzielni pracownicy naukowcy reprezentujący funkcjonujące ówczesne Instytuty Chemii i Ochrony Środowiska, Fizyki, Matematyki i Informatyki oraz Edukacji Technicznej i Informatyki. Pełniąc tę funkcję byłem także członkiem Senackiej Komisji ds. kadr, koordynacji badań naukowych i współpracy z zagranicą działającej pod przewodnictwem Prorektora ds. Nauki. W okresie obu tych kadencji byłem również przewodniczącym Senackiej Komisji ds. przetargów, a także Senackiej Komisji ds. likwidacji środków trwałych, której przewodniczę do chwili obecnej.

Działalność dydaktyczna

Moja praca dydaktyczna bierze swój początek od prowadzenia w latach 1974/1975 – 1976/1977 ćwiczeń rachunkowych z chemii kwantowej na kierunku chemia. W latach tych brałem także czynny udział w opracowywaniu ćwiczeń laboratoryjnych w ramach I Pracowni Fizyki należącej do mojego macierzystego Zakładu Badań Strukturalnych i Fizyki Molekularnej IF WSP w Częstochowie. Realizując rozpoczęte ówczesne badania własne opiekowałem się również pracą dyplomową oraz trzema pracami magisterskimi, które zostały wykonane w roku akademickim, odpowiednio, 1974/1975 oraz 1977/1978 i 1978/1979.

W roku 1975 przenieśliem się do Zakładu Chemii Fizycznej ICh WSP w Częstochowie, gdzie rozpoczęła się moja wieloletnia, trwająca do dzisiaj działalność dydaktyczna w zakresie technologii chemicznej oraz krystalografii. W początkowym okresie działalność ta związana była z prowadzeniem ćwiczeń rachunkowych oraz zajęć laboratoryjnych, a od roku 1981, tj. po przejściu na etat adiunkta, także wykładów z obu tych przedmiotów, w oparciu o opracowane przeze mnie programy. Realizując zajęcia laboratoryjne zorganizowałem od podstaw laboratorium technologii chemicznej zawierające 12 opracowanych przeze mnie ćwiczeń z zakresu technologii nieorganicznej i organicznej oraz laboratorium krystalografii obejmujące 10 ćwiczeń mojego autorstwa z zakresu krystalografii geometrycznej. W obydwu tych laboratoriach prowadzone są do dzisiaj zajęcia na kierunkach chemii, a także ochrony środowiska z moim udziałem, przy czym dzięki utworzeniu w 2003 roku pracowni badań rentgenowskich w kierowanym przeze mnie Zakładzie Chemii Fizycznej i Krystalochemii, to ostatnie laboratorium zostało poszerzone o ćwiczenia z zakresu rentgenografii.

W związku z prowadzonym przeze mnie w roku akademickim 2000/2001 i 2001/2002 wykładem, a zwłaszcza zajęciami seminaryjnymi z geologii historycznej na kierunku ochrona środowiska, w Zakładzie tym zgromadziłem także dość pokaźny, liczący około 350-ciu okazów, zbiór skał, minerałów i skamieniałości pochodzących z różnych okresów geologicznych.

W ramach działalności dydaktycznej opracowałem również kilka nowych przedmiotów specjalizacyjnych, które nawiązując do problematyki moich badań naukowych koncentrowały się głównie na zagadnieniach związanych z rozpuszczalnością substancji organicznych i właściwościami fizykochemicznymi roztworów nieelektrolitów oraz zarodkowaniem, wzrostem i morfologią organicznych kryształów molekularnych. Przedmioty te obejmowały wykłady i seminaria, a także ćwiczenia laboratoryjne, które prowadziłem w specjalnie zorganizowanej w tym celu pracowni specjalizacyjnej.

W kierowanym przeze mnie ZChFiK zorganizowałem także laboratorium z chemii fizycznej, gdzie do ubiegłego roku prowadziłem zajęcia na kierunku chemia.

Ponadto, oprócz czterech wspomnianych powyżej prac dyplomowych, których byłem opiekunem, pod moim kierunkiem wykonanych zostało 50 prac magisterskich oraz 18 prac licencjackich, przy czym warto dodać, iż wyniki uzyskane w ramach sześciu spośród tych pierwszych prac zostały zaprezentowane na konferencjach naukowych w formie posterów.

Projekty badawcze

W latach 1994-1997 kierowałem trzyletnim projektem badawczym pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych monokryształów policyklicznych węglowodorów aromatycznych” (Nr rej. 2 P303 053 06), na realizację którego uzyskałem finansowanie Komitetu Badań Naukowych (umowa nr PB 0735/P3/94 106 z dnia 27.04.1994).

W latach 2008-2011 kierowałem trzyletnim projektem badawczym pt. „Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne, korozyjne i magnetyczne nowych trójskładnikowych związków międzymetalicznych typu RE-{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}-{Mg, Zn} (RE – pierwiastek ziem rzadkich) (Nr 34493), który w kwocie 360000,00 zł był finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

W okresie od 01.09.2010 do 31.05.2011 roku byłem podwykonawcą zadania badawczego pt. „Materiały i technologie dla zaawansowanych systemów magazynowania i konwersji energii”, realizowanego przez Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu na zlecenie Politechniki Wrocławskiej w ramach projektu badawczego pt. „Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach”.

Nagrody

Za prowadzoną działalność naukową i dydaktyczną otrzymałem nagrody indywidualne i nagrodę zespołową II-go stopnia Rektora WSP w Częstochowie w roku akademickim 1987/1988, 1995/1996 i 1996/1997 oraz nagrodę II-go stopnia Rektora AJD w Częstochowie w roku akademickim 2001/2002.

W roku akademickim 2002/2003 i 2007/2008 za działalność tą otrzymałem natomiast nagrody indywidualne I-go stopnia Rektora AJD

Dorobek naukowy (dane bibliometryczne na dzień 29.03.2012)

Ogólna liczba publikacji oryginalnych (załącznik 5), w tym:	113
- liczba prac opublikowanych przed obroną pracy doktorskiej w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Web of Knowledge</i> sumaryczny <i>impact factor</i> – 3.907	3
- liczba prac opublikowanych po obronie pracy doktorskiej w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Web of Knowledge</i> sumaryczny <i>impact factor</i> – 79.460	79
Liczba cytowań wszystkich artykułów wg <i>Web of Knowledge</i>	232
Liczba cytowań wszystkich artykułów bez autocytowań wg <i>Web of Knowledge</i>	166
Indeks Hirscha wg <i>Web of Knowledge</i>	7

Ponadto, wyniki moich badań po doktoracie przedstawione były na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych w formie siedmiu zestawionych poniżej komunikatów ustnych oraz 128-miu posterów, których streszczenia wydrukowane zostały w materiałach konferencyjnych bądź też ukazały się drukiem w specjalnych wydawnictwach prezentujących dorobek poszczególnych konferencji.

Komunikaty ustne :

- I. Kotuła, B. Marciniak, „Badanie rozpuszczalności węglowodorów aromatycznych w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, Cz. I”, *Szkoła Fizyki i Zastosowań Monokryształów i Materiałów Ciekłokrystalicznych*, Jurata 1987.
 - B. Marciniak, I. Kotuła, „Badanie rozpuszczalności węglowodorów aromatycznych w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, Cz. II”, *Szkoła Fizyki i Zastosowań Monokryształów i Materiałów Ciekłokrystalicznych*, Jurata 1987.
 - B. Marciniak, J. Berdowski, „Ultrasonic investigation of nucleation in some organic PAH-s solutions”, *25th Winter School on Molecular and Quantum Acoustics*, Gliwice-Ustroń, 1996.02.26-03.01.
 - B. Marciniak, „Wybrane problemy otrzymywania i charakteryzacji kryształów molekularnych na przykładzie węglowodorów aromatycznych”, *Vth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Złoty Potok - Częstochowa, 19-22 maja 1999.
 - B. Marciniak, W. Pawliuk, Ł. Wasyleczko, „Wzrost i charakteryzacja rentgenostrukturalna kryształów acenaftenu”, *Vth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Złoty Potok - Częstochowa, 19-22 maja 1999.
 - B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, E. Dziwiński, “Detection of solvent traces in acenaphthene crystals grown from organochlorine solutions by selected ion monitoring gas chromatography-mass spectrometry”, *IX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Złoty Potok - Częstochowa 2003.
 - B. Marciniak, „Morfologia a struktura i warunki wzrostu kryształów antracenu”, *XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”*, Złoty Potok - Częstochowa 2004
4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):
- a) Cykl publikacji naukowych zgłoszonych jako osiągnięcie do przewodu habilitacyjnego składa się z 16-stu zestawionych poniżej prac dotyczących tematu: „*Wzrost, struktura i charakteryzacja czystych kryształów wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz ich pochodnych*”, które za wyjątkiem pracy A8 opublikowane zostały w latach 2001-2012 w czasopismach znajdujących się w bazie *Web of Knowledge*. Sumaryczny *impact factor (IF)* dla 14-stu spośród tych prac opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej wynosi **28.631**. Oświadczenia współautorów prac A1-A3, A8, A9 i A12-A16, określające indywidualny wkład każdego z nich w ich powstanie są zawarte w załączniku nr 7.

- A1. I. Kotula, **B. Marciniak**, Solubilities of Naphthalene and Acenaphthene in Chloro Derivative Solvents, *Journal of Chemical Engineering Data* 46 (2001) 783 (IF=2.298).
- A2. **B. Marciniak**, E. Różycka-Sokołowska, V. Pavlyuk, Solvent effect on morphology and crystal structure of solution grown organic crystals, *The International Society for Optical Engineering SPIE* 4413 (2001) 419.
- A3. I.V. Kityk, **B. Marciniak**, A. Mefleh, Photoinduced second harmonic generation in molecular crystals caused by defects, *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001) 1 (IF=2.335).
- A4. **B. Marciniak**, Chromatographic studies of purity and segregation behavior of natural impurities present in coal tar acenaphthene and pyrene, *Journal of Crystal Growth* 241 (2002) 206 (IF=1.858).
- A5. **B. Marciniak**, The growth, morphology and perfection of fluoranthene crystals grown from supercooled chlorine derivative solutions on spontaneously formed seeds, *Journal of Crystal Growth* 236 (2002) 333 (IF=1.858).
- A6. **B. Marciniak**, E. Rozycka-Sokolowska, V. Pavlyuk, Morphology of new (P₂/n) metastable anthracene modification crystals, grown from the vapor phase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 383 (2002) 81 (IF=0.502).
- A7. **B. Marciniak**, Density and ultrasonic velocity of undersaturated and supersaturated solutions of fluoranthene in trichloroethylene, and study of their metastable zone width, *Journal of Crystal Growth* 236 (2002) 347 (IF=1.858).
- A8. **B. Marciniak**, E. Różycka-Sokołowska, Wykrywanie rozpuszczalnika w organicznych kryształach molekularnych metodą pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją masową (Py-GC/MS), XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”, Częstochowa-Złoty Potok, 2004. *Prace Naukowe AJD w Częstochowie, Seria Fizyka* VI-VII (2005) P32.
- A9. P. Bałczewski, M. Koprowski, A. Bodzioch, **B. Marciniak**, E. Różycka-Sokołowska, Unusual Transformation of the Diarylmethanol Derivative into an Unknown 1,2,3,6,7,10-Hexahydroxylated Anthracene System, *Journal of Organic Chemistry* 71 (2006) 2899 (IF=3.818).
- A10. **B. Marciniak**, Naphthalene-1,7-diol, *Acta Crystallographica C* 63 (2007) o252 (IF=0.630).
- A11. **B. Marciniak**, Naphthalene-1,6-diol: a three-dimensional framework built from O-H...O, O-H... π and C-H...O hydrogen bonds, *Acta Crystallographica C* 63 (2007) o419 (IF=0.630).
- A12. E. Rozycka-Sokolowska, **B. Marciniak**, 4-Chloro-1-naphthol, *Acta Crystallographica C* 65 (2009) o207 (IF=0.630).
- A13. E. Rozycka-Sokolowska, **B. Marciniak**, 5-Amino-1-naphthol: two-dimensional sheets built up from R₄⁴(18) rings formed by O—H · · · N, N—H · · · O and π — π interactions, *Acta Crystallographica C* 65 (2009) o565 (IF=0.630).
- A14. **B. Marciniak**, E. Rozycka-Sokolowska, 4-Methoxy-1-naphthol: chains formed by O—H...O hydrogen bonds and π ... π stacking interactions, *Acta Crystallographica C* 65 (2009) o630 (IF=0.630).
- A15. P. Bałczewski, A. Bodzioch, E. Różycka-Sokołowska, **B. Marciniak**, P. Uznański, First Approach to Nitrogen Containing Fused Aromatic Hydrocarbons as Targets for Organoelectronics Utilizing a New

Transformation of O-protected Diaryl Methanols, *Chemistry - A European Journal* 16 (2010) 2392 (IF=5.477).

- A16. A. Bodzioch, **B. Marciniak**, E. Różycka-Sokołowska, J. K. Jeszka, P. Uznański, S. Kania, J. Kuliński, P. Bałczewski, Synthesis and Optoelectronic Properties of Hexahydroxylated 10-*O*-R Substituted Anthracenes via a New Modification of the Friedel-Crafts Reaction Using *O*-Protected *ortho*-Acetal Diaryl Methanols, *Chemistry - A European Journal* (2012) doi: 10.1002/chem.201101909 (IF=5.477).

- b) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Zestaw prac A1-A16 prezentuje wyniki moich podstawowych badań realizowanych przeze mnie w ostatnim dziesięcioleciu, które koncentrowały się głównie na :

- możliwie precyzyjnym ustaleniu składu chemicznego niektórych dostępnych na rynku materiałów wyjściowych stabilnych termicznie związków z grupy niskocząsteczkowych WWA pochodzenia smołowego, w tym zwłaszcza takich jak acenaften (Ac) o czystości 99% (Aldrich), fluoranten (Fltn) cz.d.a. (IEL), piren (P) o czystości > 97 % (Fluka) i antracen (An) cz.d.a. (Naftochem), oraz określeniu zachowań segregacyjnych występujących w nich zanieczyszczeń, podczas ich oczyszczania strefowego,
- wzroście, morfologii wzrostowej i doskonałości strukturalnej czystych kryształów tej grupy związków, w tym zwłaszcza otrzymywanych z roztworów

oraz

- strukturach krystalicznych dziewięciu niskocząsteczkowych oligomerów z grupy pochodnych naftalenu (N), antracenu (An) i karbazolu (K), traktowanych jako potencjalne materiały aktywne dla elektroniki organicznej.

Badania w ramach tego pierwszego zagadnienia podjąłem głównie z zamiarem opracowania możliwie efektywnych sposobów oczyszczania takich zawierających zwykle całą gamę innych związków smołowych¹, pochodzących z jej przerobu materiałów wyjściowych niskocząsteczkowych WWA do czystości, która mogłaby spełniać bardzo wysokie pod tym względem wymagania badań dotyczących właściwości optoelektrycznych reprezentowanych przez nie organicznych materiałów molekularnych (OMM), w tym zwłaszcza szczególnie wrażliwych na obecne w nich zanieczyszczenia właściwości transportu nośników ładunku i ekscytonowego transportu energii. Jak ilustruje to bowiem klasyczny już przykład domieszek tetracenu w kryształach typowej dla tej klasy materiałów pół- i fotoprzewodzącej substancji organicznej, jaką jest An², nawet śladowe, tj. $\leq 10^{-6}$ mol/mol, ilości zawartych w nich zanieczyszczeń mogą już bardzo drastycznie pogarszać możliwe do osiągnięcia w ich przypadku ruchliwości dziur i elektronów, tworząc mogące być źródłem ich pułapkowania (rozpraszania) defekty strukturalne natury chemicznej.

¹ a) G.J. Sloan, *Mol. Cryst.* 1 (1966) 161; b) B.J. McArdle, J.N. Sherwood, A.C. Damask, *J. Cryst. Growth* 22 (1974) 193; c) N. Karl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 171 (1989) 157; d) **B. Marciniak**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 162B (1988) 301.

² a) D.C. Hoesterey, G.M. Letson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 1609; b) A. Schmillen, W. Falter, *Z. Physik* 218 (1969) 401; c) K.-H. Probst, N. Karl, *Phys. Stat. Sol. A* 27 (1975) 499.

Warto jednak zauważyć, iż pomimo dużego zaawansowania badań dotyczących transportu ładunku i energii w takich słabo związanych OMM, gdzie z uwagi na ich tak niezwykle wysoką wrażliwość na zanieczyszczenia, szczególnie duże zainteresowanie jako modelowe materiały badawcze wzbudzają czyste, wysokiej jakości kryształy możliwych do oczyszczenia metodą topienia strefowego, stabilnych termicznie niskocząsteczkowych WWA³, mechanizmy obu tych procesów są nadal aktualnym, nie do końca rozwiązaniem zagadnieniem badawczym⁴. Warto również dodać, że za wyjątkiem klasycznych już prac McArdle'a i in.^{1b} oraz Sloana^{1a} i Fischera⁵ poświęconych oczyszczaniu, odpowiednio, fenantrenu i An, szczegółowe badania dotyczące składu chemicznego innych WWA pochodzenia smołowego, a zwłaszcza zachowań segregacyjnych zawartych w nich zanieczyszczeń podczas ich oczyszczania strefowego, są trudne do napotkania w dotychczasowej literaturze.

Podjmując to drugie zagadnienie badawcze miałem natomiast głównie na uwadze określenie i wyjaśnienie kluczowej z punktu widzenia możliwości projektowania wzrostu organicznych kryształów molekularnych (OKM) o pożądanej morfologii i doskonałości strukturalnej zależności pomiędzy obu tymi cechami, a warunkami wzrostu reprezentatywnych dla nich kryształów, jakie tworzą stanowiące również przedmiot moich badań niskocząsteczkowe WWA. W przypadku tej najobszerniejszej jak dotąd klasy kryształów morfologia wzrostowa (pokrój, formy {hkl}), a także rozmiary, mają jednak ważne znaczenie nie tylko z uwagi na zwykle silną anizotropię ich właściwości fizycznych (zdecydowana większość tworzących je związków krystalizuje w niskosymetrycznych układach jedno- i trójosiowym), w tym także wspomnianych już stosunkowo najbardziej istotnych dla możliwości ich praktycznego wykorzystania właściwości optoelektrycznych, ale również w aspekcie optymalizacji i kontroli przebiegu krystalizacji produktów pośrednich i końcowych w procesach otrzymywania wielu wysokowartościowych chemikaliów (leki, środki ochrony roślin, materiały wysokoenergetyczne, barwniki itp.) o możliwie korzystnych własnościach produkcyjnych i użytkowych.

Generalnie, czyste, wysokiej jakości kryształy takich jak badane przeze mnie, wyróżniających się znaczną stabilnością tak termiczną, jak i chemiczną oraz strukturalną niskocząsteczkowych WWA, w tym zwłaszcza w postaci dużych, objętościowych krysztalitów otrzymywanych w szczególnie korzystnych z punktu widzenia ich czystości warunkach, jakie stwarza oparta wyłącznie na przemianie fazowej, stosowana również przeze mnie metoda Bridgmana⁶, to przede wszystkim potencjalne, tanie materiały fotoprzewodzące, w których nośniki ładunku mogą być wzbudzane światłem widzialnym, bądź z zakresu bliskiego nadfioletu^{3b,7}.

³ a) M. Ono, M. Kotani, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 498; b) W. Warta, R. Stehle, N. Karl, *Appl. Phys. A* 36 (1985) 163; c) W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 1172; d) N. Karl, J. Marktanner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 355 (2001) 149; e) N. Karl., *Synth. Met.* 133-134 (2003) 649; f) D.P. McMahon, A. Troisi, *Phys. Chem Lett.* 1 (2010) 941.

⁴ a) M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1999; b) E.A. Silinsh, V. Capek, *Organic Molecular Crystals. Interaction, Localization, and Transport Phenomena*, AIP Press, New York, 1994.

⁵ D. Fisher, *Mat. Res. Bull.* 8 (1973) 385.

⁶ a) **B. Marciniak**, *Cryst. Res. Technol.* 26 (1991) 855; b) **B. Marciniak**, J. Król, J. Świątek, *The International Society for Optical Engineering SPIE* 1845 (1993) 167..

⁷ R.R. Chen, X.C. Yang, H.N. Tian, L.S. Sun, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 189 (2007) 295.

Dzięki krótkożyciowej luminescencji i jej bliskiej jedności wydajności kwantowej są one także wykorzystywane w spektroskopii oraz jako kryształy scyntylacyjne⁸.

Należy jednak przede wszystkim podkreślić, iż sztywne szkielety cząsteczek takich, wyróżniających się stosunkowo wysoką stabilnością chemiczną i strukturalną, możliwych do uzyskania w stanie wysokiej czystości (metoda topienia strefowego) niskocząsteczkowych WWA, są obecnie szczególnie szeroko wykorzystywane jako bazowe jednostki strukturalne w syntezach, które prowadzą do jednej z najbardziej obiecujących grup materiałów aktywnych dla nowej generacji tanich, elastycznych urządzeń elektronicznych i optoelektronicznych. Do stosunkowo najbardziej intensywnie badanych obecnie prototypów tej nowej generacji urządzeń, w których jako materiały aktywne testowane są różne pochodne tej grupy związków (najczęściej w postaci preferowanych technologicznie cienkich warstw), należą przede wszystkim diody elektroluminescencyjne (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs), tranzystory wysokopolowe (Organic Field Effect Transistors, OFETs) oraz ogniwa fotowoltaiczne i słoneczne⁹. Na liście potencjalnych zastosowań praktycznych tych dwóch pierwszych typów urządzeń znajdują się przede wszystkim możliwe do wytwarzania na ich bazie tanie, zwijalne ekrany płaskie i wielkogabarytowe wyświetlacze o bardzo dużej wierności barw¹⁰, a w przypadku OFETs także matryce aktywne dla wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, chemiczne i biologiczne czujniki pomiarowe, skanery częstotliwości radiowej, „papier” elektroniczny i elektroniczne kody kreskowe¹¹.

Do szeroko rozwijanych obecnie na świecie poszukiwań nowych, wydajnych materiałów aktywnych dla tej nowej generacji urządzeń nawiązują także badania rentgenostrukturalne, które przeprowadziłem po doktoracie. Przedmiotem tych badań było dziewięć wspomnianych już zawierających charakterystyczne dla półprzewodzących związków organicznych sprzężone pierścienie benzenowe, a więc możliwych do potraktowania jako potencjalne materiały aktywne dla tej nowej generacji urządzeń, pochodnych N, An i K o nieznanym do tego czasu strukturach krystalicznych i cząsteczkowych.

Preparatyka czystych WWA pochodzenia smołowego

Podstawową metodą analityczną, przy użyciu której, mając na względzie opracowanie możliwie efektywnych sposobów oczyszczania badanych przeze mnie materiałów wyjściowych Ac, P, Fltn i An pochodzenia smołowego, określiłem zarówno skład chemiczny tych materiałów jak i zachowania segregacyjne wykrytych w nich zanieczyszczeń podczas ich oczyszczania strefowego (100 przejść jednocentymetrowej strefy stopionej przez pręty tych materiałów o długości $L=50$ cm z szybkością $v=1$ cm/h), była chromatografia gazowa (chromatografy HP

⁸ a) A. Arulchakkaravarthi, C.K. Lakshmanaperumal, P. Santharaghavan, P. Jayavel, R. Selvan, K. Sivaji, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, *Mat. Sci. Eng. B95* (2002) 236; b) R.R. Babu, N. Balamurugan, N. Vijayan, R. Gopalakrishnan, G. Bhagavannarayana, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* 285 (2005) 649.

⁹ a) J. Huang, B. Xu, M.-K. Lam, K.-W. Chech, Ch.H. Chen, J.-H. Su, *Dyes and Pigments* 89 (2011) 155; b) S.L. Lai, Q.X. Tong, M.Y. Chan, T.W. Ng, M.F. Lo, C.C. Ko, S.T. Lee, C.S. Lee, *Org. Electr.* 12 (2011) 541; c) R.-F. Chen, G.-H. Xie, Y. Zhao, S.-L. Zhang, J. Yin, S.-Y. Liu, W. Huang, *Org. Electr.* 12 (2011) 1619; d) J. Kwon, J.-P. Hong, W. Lee, S. Noh, Ch. Lee, S. Lee, J.-I. Hong, *Org. Electr.* 11 (2010) 1103.

¹⁰ Y. Carst-Powell, *Laser Focus World* 41 (2005) 40.

¹¹ a) Y. H. Kim, S. K. Park, D. G. Moon, W. K. Kim, J. I. Man, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 3605; b) A. Dodabalapur, *Mater. Today*, 2006, 9, 24; c) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 827; d) A.R. Murphy, J.M.J. Frechet, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1066.

6890 GC System z detektorem FID i HP 5890 series II z detektorem MS) oparta na wykorzystaniu specjalnie dobranej metylosilikonowej fazy stacjonarnej. Do topienia strefowego stosowany był wielostrefowy aparat z mieszaniem roztopów w strefach¹², który podobnie jak i stosowane na etapie wstępnego oczyszczania powyższych materiałów wyjściowych aparaty do chromatografii kolumnowej z elektroniczną regulacją poziomu cieczy nad złożem [A4] oraz do sublimacji próżniowej [A4], został zbudowany we własnym zakresie.

Komentując wyniki tych analiz, warto przede wszystkim podkreślić, iż oprócz 14-stu, 12-stu, 7-miu i 9-ciu zanieczyszczeń wykrytych w próbkach przygotowanych bezpośrednio z powyższych materiałów wyjściowych Ac i P [A4] oraz Fltn [A5] i An [A6], odpowiednio, 7, 2, 1-no i 2 dodatkowe obecne w nich zanieczyszczenia zostały wykryte dopiero po ich zateżeniu w dolnych częściach prętów tych materiałów, na skutek przejścia przez nie stu powyższych stref stopionych. W przypadku materiału wyjściowego Ac, który jest produktem przerobu niżej wrzącego, zdominowanego przez układy eutektyczne oleju acenaftenowego¹³, te 7 dodatkowo wykrytych zanieczyszczeń zostało zidentyfikowanych jako związek o czasie retencji $\tau_R=17$ min, trzy izomery dimetylo-naftalenu, dwa izomery metylodifenylu oraz izomer metylodibenzofuranu [A4]. W przypadku materiałów wyjściowych P, Fltn i An, których źródłem są z kolei frakcje smołowe o wyższych temperaturach wrzenia, tj. frakcje z dominującym udziałem roztworów stałych¹³, te dodatkowo wykryte zanieczyszczenia obejmowały natomiast takie związki jak, odpowiednio, antracen i 4-metylopiren [A4], 4-metylodifenyl [A5] oraz 9,10-dihydroantracen i fenyldibenzokarbazol [A6].

Warto dodać, że dzięki zateżeniu metodą topienia strefowego, 4 dodatkowe zanieczyszczenia zidentyfikowane jako 2 izomery o masach cząsteczkowych $M_{cz}=254$ i 2 izomery o $M_{cz}=296$, zostały także wykryte (ta sama metoda GC-FID) w próbce wyciętej z dolnej części pręta dostępnego na rynku materiału wyjściowego innego niskocząsteczkowego WWA pochodzenia smołowego, jakim był badany przeze mnie¹⁴, pochodzący z przerobu niżej wrzącego oleju naftalenowego¹³, naftalen (N) cz.d.a. (POCH).

Fakt wykrycia tak znacznej liczby tych dodatkowych zanieczyszczeń wskazuje zatem, iż topienie strefowe można traktować nie tylko jako efektywną metodę oczyszczania różnych, stabilnych termicznie związków organicznych pochodzących z przerobu zarówno niżej, jak i wyżej wrzących frakcji smołowych, ale także jako bardzo użyteczny sposób umożliwiający przygotowywanie ich próbek do badań analitycznych.

Analiza procentowych zawartości zanieczyszczeń wykrytych stosowaną tu metodą GC-FID w badanych materiałach wyjściowych Ac, P, Fltn i An wykazała, iż do grupy ich głównych zanieczyszczeń można zaliczyć takie występujące w nich związki smołowe jak, odpowiednio, naftalen, 2-metylo-naftalen i 9H-fluoren [A4], 7-metyloantracen, 1-fenylo-naftalen, fluoranten i związek o $M_{cz}=208$ [A4], 1-fenylo-naftalen [A5] oraz 9H-karbazol, 1-metyloantracen, 2-metyloantracen, 1,4-dihydro-1,8-dimetylofenantren i piren [A6]. Analizując procentowe zawartości wszystkich wykrytych tą metodą zanieczyszczeń można było również zauważyć, że oprócz metylodibenzofuranu, 1-metylo-naftalenu oraz pewnych niezidentyfi-

¹² B. Marciniak, *The International Society for Optical Engineering SPIE* 3178 (1997) 68.

¹³ J. Szuba, *Technologia smoły węglowej*, WNT, Warszawa, 1973.

¹⁴ B. Marciniak, E. Dziwiński, *The International Society for Optical Engineering SPIE* 4413 (2001) 413.

kowanych związków, które wykazując większe od jedności współczynniki podziału (k), gromadziły się głównie w górnych częściach prętów materiałów wyjściowych, odpowiednio, Ac, Fltn i An, miejscem maksymalnej koncentracji pozostałych zanieczyszczeń były, z racji na ich mniejsze od jedności współczynniki k , dolne części prętów zawierających je materiałów. Pomimo przeciwnych kierunków przemieszczania się tych dwóch rodzajów zanieczyszczeń wraz z przesuwem strefy stopionej okazało się jednak, że osiągnięte po jej stu przejściach rozkłady koncentracji tychże zanieczyszczeń wzdłuż prętów tych materiałów mogły być ze stosunkowo wysoką dokładnością opisane za pomocą takiego samego równania w postaci:

$$c = A + Bd + Cd^2 + Dd^3,$$

gdzie c i d oznaczają, odpowiednio, stężenie danego zanieczyszczenia wyrażone w mol/mol oraz odległość od górnego końca pręta zawierającego je materiału, a A , B , C i D są stałymi.

Bazując na wynikach analizy ilościowej określiłem także rozkłady koncentracji głównych składników badanych materiałów wyjściowych, a także N cz.d.a. POCH, wzdłuż ich odpowiednich prętów, po stu przejściach powyższej strefy stopionej. Porównanie procentowych zawartości tych pięciu głównych składników (tj. Ac, P, Fltn An i N) w ich odpowiednich materiałach wyjściowych oraz najczystszych częściach prętów tych materiałów po przejściu przez nie stu stref stopionych ($l/L=1/50$, $v=1$ cm/h) pozwoliło zauważyć, iż różnice w tych zawartościach wynosiły, odpowiednio, 0.893, 1.120, 2.546, 2.290 i 0.133 %. Oznaczało to zatem, iż, odpowiednio, 90.38, 97.39, 97.03, 47.12 i 71.50 % początkowej zawartości zanieczyszczeń wykrytych w tych materiałach zostało usunięte w wyniku przejścia stu powyższych stref stopionych. Można było sądzić, że stosunkowo niska efektywność topienia strefowego, jaką obserwowano w przypadku materiału wyjściowego An (tj. 47.12%), wiązała się przede wszystkim z niezbyt korzystnym zachowaniem segregacyjnym głównego zanieczyszczenia tego materiału, jakim był gromadzący się głównie w środkowej części jego pręta – karbazol [A6]. Łącząc ten fakt z bliskim jedności współczynnikiem podziału karbazolu w mieszaninie z czystym An^{1a}, można było również sądzić, że w trakcie oczyszczania strefowego badanego materiału wyjściowego tego WWA, na skutek lokalnych zmian w koncentracji innych obecnych w nim zanieczyszczeń, współczynnik ten mógł wzrastać do wartości większych od jedności i powodować tym samym zmianę kierunku przemieszczania się karbazolu wraz z przesuwaniami się strefy stopionej.

Szczegółowa analiza omówionych tu pokrótce wyników analiz chromatograficznych, w tym zwłaszcza uzyskanych dla próbek wyciętych z górnych, środkowych i dolnych części prętów badanych materiałów wyjściowych Ac, P, Fltn i An wskazywała, że wcześniejsze usunięcie, odpowiednio, 6-ciu, 5-ciu, 4-rech oraz 6-ciu wykrytych w nich zanieczyszczeń o stosunkowo najbardziej niekorzystnych zachowaniach segregacyjnych z punktu widzenia możliwości ich eliminacji na drodze topienia strefowego, powinno stwarzać warunki dla efektywnej pracy tej metody. W przypadku materiałów wyjściowych trzech pierwszych wyżej wymienionych WWA, mając na uwadze zwiększenie ich czystości do poziomu, przy którym metoda ta mogłaby pracować efektywnie, materiały te były początkowo krystalizowane z benzenu oraz etanolu (eliminacja zanieczyszczeń mechanicznych oraz brązowych pozostałości smołowych), a następnie poddawane intensywnemu oczyszczaniu metodami absorpcyjnej chromatografii kolumnowej i sublimacji próżniowej, z wykorzystaniem własnej konstrukcji aparatów oraz procedur opisanych szczegółowo w pracy

[A4]. Obydwie te metody stanowiły także podstawowe sposoby wstępnego oczyszczania materiału wyjściowego An [A6], z tym, że poprzedzała je krystalizacja tego materiału z silnie polarnego dimetylosulfotlenku (DMSO), która jak pokazałem to w pracy^{1d}, pozwalała na skuteczną eliminację głównego zanieczyszczenia tego materiału, tj. polarnego karbazolu. Ponieważ poza nielicznymi wyjątkami, zdecydowana większość pozostałych zanieczyszczeń wykrytych w czterech powyższych materiałach wyjściowych stanowiły związki o większej polarności, niż ich główne składniki (tj. Ac, P, Fltn i An), dlatego też stosunkowo najbardziej efektywnym sposobem ich wstępnego oczyszczania okazała się oparta na wykorzystaniu obojętnego Al₂O₃ (złoże) i niepolarnego n-heksanu (eluent) – absorpcyjna chromatografia kolumnowa. Takie bardziej polarne, a zarazem słabiej rozpuszczalne w tym rozpuszczalniku związki smołowe, były bowiem znacznie silniej absorbowane przez to obojętne złoże i jako takie gromadząc się w górnej części wypełnionej nim kolumny, mogły być skutecznie oddzielane od przechodzących przez to złoże Ac, P, Fltn i An. Oczyszczone chromatograficznie materiały nadal zawierały jednak niepolarne zanieczyszczenia rozpuszczalne w n-heksanie i w związku z tym dla ich wyeliminowania materiały te były sublimowane pod próżnią we wspomnianym już powyżej aparacie, a uzyskane w ten sposób sublimaty były następnie poddawane dwuetapowemu oczyszczaniu strefowemu. Pierwszy etap tego oczyszczania, który pozwalał na usunięcie zasadniczej części zawartych jeszcze w tych materiałach zanieczyszczeń, polegał na stu przejściach jednocentymetrowej strefy stopionej przez ich odpowiednie pręty ($l/L=1/50$) z szybkością 1 cm/h. W drugim etapie stosowane było natomiast dalsze 100 przejść tej strefy z szybkością 0.5 cm/h przez pręty uformowane z materiałów uzyskanych po odrzuceniu najbardziej zanieczyszczonych dolnych końców prętów po pierwszym etapie topienia strefowego, a w przypadku materiałów wyjściowych Ac, Fltn i An także około 10-ciu procent górnych części ich prętów, które mogły zawierać wymienione już wcześniej zanieczyszczenia o współczynnikach podziału większych od jedności.

Analizy składu chemicznego przeprowadzone stosowaną tu metodą GC-FID dla próbek materiałów pochodzących ze środkowych i górnych części prętów po tymże dwuetapowym oczyszczeniu strefowym wykazały, że ogólna zawartość zanieczyszczeń w tak oczyszczonych materiałach wyjściowych Ac, P, i Fltn jest nie większa niż 10⁻³ % wag. [A4, A5], natomiast w przypadku materiału wyjściowego An – nie większa niż 10⁻² % wag. [A6].

Preparatyce czystych WWA pochodzenia smołowego poświęcona jest także moja wcześniejsza praca¹⁵, w której bazując na wynikach chemicznego oczyszczania dostępnych na rynku materiałów wyjściowych 5-ciu reprezentujących je związków, tj. takich jak Ac cz. (IEL), fluoren cz. (POCH), Fltn cz. (POCH), fenantren o czystości technicznej (Fluka) i chryzen cz. (CL Carl Roth), pokazałem, że występujące w nich zanieczyszczenia tworzone przez An mogą być stosunkowo efektywnie usuwane jako rozpuszczalny w wodzie produkt reakcji przyłączenia tego WWA z odpowiednio dobranymi dienofilami, w tym między innymi takimi jak badane w tej pracy bezwodnik i kwas maleinowy oraz tetracyjanoetylen.

Opracowałem również stosunkowo prostą, a zarazem wydajną, trójetapową syntezę An z powszechnie dostępnych i względnie tanich substratów, tj. bezwodnika ftalowego i benzenu, która z dokładnością do specjalnie opracowanego testu czystości opartego na wykorzystaniu chromatografii

¹⁵ B. Marciniak, E. Drogowski, , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 182B (1990) 417.

cienkowarstwowej prowadziła do produktu pozbawionego głównego zanieczyszczenia obecnego w An pochodzenia smołowego – karbazolu¹⁶. Przeprowadzone ostatnio analizy chromatograficzne (chromatografy gazowe HP 6890 GC system z detektorem FID i HP 5890 z detektorem spektrometrii masowej MS, metylosilikonowa faza stacjonarna HP1) próbek tak zsyntezowanego An wykazały, że oprócz podanych w powyższej pracy¹⁶, stosunkowo łatwych do usunięcia przez krystalizację z benzenu i EtOH resztek nieprzereagowanego kwasu o-benzoilobenzoesowego i antrachinonu, produkt ten zawiera jedynie dwa (tj. acenaften i fluoren) spośród 11-stu zanieczyszczeń smołowych wykrytych w tych samych warunkach w An cz.d.a. Naftochem [A6].

Wzrost czystych kryształów wybranych WWA z roztworów
oraz ich charakteryzacja

Przeprowadzone przeze mnie badania mające na celu określenie i wyjaśnienie wspomnianej już zależności pomiędzy warunkami wzrostu a morfologią wzrostową (pokrój, formy {hkl}) i doskonałością strukturalną OKM, koncentrowały się głównie na swobodnym wzroście tworzącego typowe tej klasy kryształy Fltn o czystości ≥ 99.999 %wag. [A5], które w warunkach opracowanej we własnym zakresie metody wzrostowej, opartej na wykorzystaniu udoskonalonej wersji aparatu opisanego w mojej wcześniejszej pracy¹⁷, otrzymywane były z roztworów w specjalnie dobranych, tj. cięższych od wody i nie mieszających się z nią, rozpuszczalnikach organicznych z grupy chloropochodnych metanu ($\text{CCl}_4, \text{CHCl}_3$), etanu ($1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) i etylenu ($\text{C}_2\text{Cl}_4, \text{C}_2\text{HCl}_3$). Oprócz możliwości wyeliminowania odparowywania tych rozpuszczalników, poprzez pokrywanie tworzonych przez nie roztworów tak Fltn jak i pozostałych badanych przeze mnie WWA, tj. takich jak N¹⁸ oraz Ac i P [A2], warstwą tejże wody, zasadnicze znaczenie dla ich doboru miały jednak przede wszystkim wyznaczone dla nich temperaturowe zależności rozpuszczalności w powyższych rozpuszczalnikach [A1, A2, A5]. Przy doborze tych rozpuszczalników brany był pod uwagę także fakt, iż zgodnie z empirycznym kryterium zaproponowanym przez Hoopera i in.¹⁹ stwarzały one możliwość prowadzenia wzrostu kryształów tych WWA w korzystnych dla jego przebiegu warunkach.

W warunkach tej metody kryształy te rosły z przechłodzonych roztworów w powyższych rozpuszczalnikach, w stałych temperaturach T_{wz} , w których po upływie odpowiednich, zależnych od przesylenia σ_{wz} danego roztworu czasach indukcji zarodkowania τ , rozpoczynał się ich swobodny wzrost na bazie spontanicznie utworzonych zarodków. W przypadku każdego z tych roztworów, przebiegające w warunkach powyższej metody eksperymenty wzrostowe prowadzone były w kilku różnych temperaturach T_{wz} , dobieranych na podstawie szerokości stref metastabilnych wyznaczonych dla nich wcześniej jako ich maksymalne, osiągalne przechłodzenia $\Delta\Theta_{max}$ ($\Delta\Theta_{max} = T_{l*} - T_{lp}$, gdzie T_{l*} i T_{lp} oznaczają, odpowiednio, temperaturę nasycenia danego roztworu i temperaturę wykrywalnych wizualnie początków zarodkowania) i przy kilku różnych σ_{wz}

¹⁶ B. Marciniak, *Materials Science*, XVII (1991) 53.

¹⁷ B. Marciniak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 230 (1993) 7.

¹⁸ B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, *Prace Naukowe WSP Częstochowa, Chemia* 3, 141 (1999).

¹⁹ R.M. Hooper, R.S. Narang, B.J. McArdle, J.N. Sherwood, *Crystallization from solution at low temperatures*, w: *Crystal Growth*, 2nd Edition, Pergamon, Oxford, 395-420 (1980).

w danej temperaturze T_{wz} . Taka procedura badawcza stwarzała zatem możliwość określenia zarówno optymalnych warunków wzrostu (tj. σ_{wz} , T_{wz}) otrzymywanych tą metodą kryształów, jak i wpływu tych warunków oraz rozpuszczalnika na ich morfologię i doskonałość strukturalną. Warto dodać, iż z racji na spontaniczne zarodkowanie takich swobodnie rosnących kryształów, metoda ta stwarzała także możliwość nie tylko swobodnego rozwinięcia ich naturalnych, płaskich ścian, ale również eliminacji dwóch podstawowych źródeł generujących zazwyczaj tworzenie się dyslokacji w kryształach rosnących na bazie celowo wprowadzanych do roztworu „obcych” zarodki, jakimi są dyslokacje obecne w tych zarodkach, oraz generalnie trudne do uniknięcia, zwykle dyslokacjogenne inkluzje rozpuszczalnika (roztworu macierzystego) przy granicy rozdziału zaródź-kryształ²⁰.

W celu scharakteryzowania właściwości termodynamicznych badanych jak powyżej roztworów wzrostowych, bazując na zmierzonych rozpuszczalnościach N, Ac, P i Fltn w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach (typowa metoda syntetyczno-dynamiczna opisana szczegółowo w pracy [A1]), obliczyłem eksperymentalne (γ_l)²¹ i teoretyczne (γ_1^{SHE}) (rozszerzony model teorii roztworów regularnych Scatcharda-Hildebranda²¹) współczynniki aktywności tych WWA oraz zmiany entalpii (ΔH^M) (równanie wyprowadzone przez Jettena i in.²²) w procesie mieszania składników ich odpowiednich roztworów.

Ponieważ zmierzone rozpuszczalności tych 4-ech WWA okazały się niższe od ich rozpuszczalności idealnych (obliczone na podstawie entalpii topnienia i temperatur topnienia tych związków), a wartości γ_l , γ_1^{SHE} i ΔH^M spełniały takie warunki jak: $\gamma_l \cong \gamma_1^{SHE} > 1$ i $\Delta H^M > 0$, dlatego też wszystkie badane roztwory wzrostowe tych WWA [A1, A2, A5], mogły być traktowane jako regularne z dodatnimi odchyleniami od ich rozpuszczalności idealnych²³. Zgodnie z termodynamiką tego typu roztworów²³ ustalenie to wskazywało zatem, że wartości γ_l , obliczone dla N, Ac, P i Fltn w tych sześciu roztworach wzrostowych, a przede wszystkim wartości ΔH^M ²⁴ można traktować jako miarę zarówno stopnia ich nieidealności, jak i energii realizowanych w nich oddziaływań międzycząsteczkowych.

W wyniku wielu eksperymentów przeprowadzonych w warunkach stosowanej tu metody wzrostowej, określiłem optymalne warunki wzrostu (σ_{wz} , T_{wz}) oraz otrzymałem stosunkowo duże (centymetrowe) idiomorficzne kryształy Fltn o różnej, zależnej głównie od rozpuszczalnika liczbie dobrze wykształconych ścian odpowiednich form $\{hkl\}$ z roztworów tego WWA w C_2HCl_3 , $CHCl_3$, $1,2-C_2H_4Cl_2$, C_2Cl_4 i CCl_4 [A5].

Niezależnie od rozpuszczalnika, wszystkie te kryształy posiadały pokrój kolumnowy, przy czym obok największych rozmiarów ($50 \times 12 \times 5$ mm³), stosunkowo największą liczbę (tj. 14) dobrze wykształconych ścian obejmujących dwie ściany główne formy $\{200\}$ i 12-stu mniejszych ścian bocznych należących do form $\{11\bar{2}\}$, $\{101\}$, $\{10\bar{1}\}$, $\{002\}$ i $\{103\}$, posiadały kryształy, które przy σ_{wz}

²⁰ H. Klapper, *Defects in Non-Metal Crystals*, w: *The Characterization of Crystal Growth Defect by X-ray Methods*, Durham, England, 1979

²¹ W.E. Acree, *Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions*, Academic Press, Orlando, 1984.

²² L.A.M. Jetten, H.J. Human, P. Bennema, J.P. Van der Eerden, *J. Crystal Growth* 68 (1984) 503.

²³ a) J.H. Hildebrand, R.L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Dover Publications, Inc., New York, 1964;
b) J.M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewoods Cliffs, NJ, 1979.

²⁴ W. Omar, J. Ulrich, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 1927.

wynoszącym 4.4% w $T_{wz}=311.7$ K zostały otrzymane ze stosunkowo najbliższego idealności roztworu tego WWA w C_2HCl_3 ($\gamma_I=1.3444$). W roztworze tym realizowane były także stosunkowo najslabsze oddziaływania międzycząsteczkowe, których energia wyrażona wartością ΔH^M obliczoną w temperaturze wzrostu tych kryształów wynosiła 2.644 kJ/mol.

Warto dodać, że w warunkach stosowanej tu metody wzrostowej z podobnie najbardziej idealnych roztworów N w $1,2-C_2H_4Cl_2$ ($\gamma_I=1.0121$), Ac w $CHCl_3$ ($\gamma_I=1.0619$) oraz P w C_2HCl_3 ($\gamma_I=2.1766$), otrzymane zostały także wyróżniające się zarówno największą liczbą ścian jak i największymi rozmiarami, odpowiednio, dziewięcio-, czternasto- oraz ośmiościenne kryształy tych trzech WWA¹⁸ [A2, A3]. Mniejszą liczbę dobrze wykształconych ścian odpowiednich form {hkl}, a także mniejsze rozmiary posiadały natomiast kryształy tak Fltn jak i N oraz Ac, które przy ustalonych jako optymalne dla ich wzrostu przesyceniach σ_{wz} i temperaturach T_{wz} wyrosły z mniej idealnych roztworów tych związków w, odpowiednio, $CHCl_3$, $1,2-C_2H_4Cl_2$, C_2Cl_4 i CCl_4 [A5], $CHCl_3$ i CCl_4 ¹⁸ oraz $1,1-C_2H_4Cl_2$ i CCl_4 [A2]. Można było przy tym zauważyć, że rozmiary tak otrzymanych kryształów każdego z tych związków, a przede wszystkim liczba obecnych w nich ścian generalnie malały ze zwiększaniem się nieidealności (γ_I) ich odpowiednich wyżej wymienionych roztworów oraz energii realizowanych w nich oddziaływań międzycząsteczkowych (ΔH^M). Jedyny wyjątek stanowiły tu kryształy Fltn otrzymane z roztworu w C_2Cl_4 , które oprócz większych rozmiarów zawierały także o dwie ściany więcej, niż kryształy tego WWA otrzymane z bliższego idealności roztworu w $1,2-C_2H_4Cl_2$. Za Tanaką i Matsuoką²⁵ można było sądzić, że wyjątek ten mógł wiązać się ze znacznie mniejszą różnicą w momentach dipolowych (μ) słabo polarnego Fltn i niepolarnego C_2Cl_4 niż miało to miejsce w przypadku polarnego $1,2-C_2H_4Cl_2$ ($\mu=1.86$ D²⁶).

Oprócz wspomnianych już powyżej najbogatszych morfologicznie czternastościennych kryształów Fltn otrzymanych z najbliższego idealności roztworu w C_2HCl_3 , przy tym samym przesyceniu tego roztworu (tj. $\sigma_{wz}=4.4$ %), lecz w dwóch niższych T_{wz} wynoszących 310.8 i 307.4 K, wyrosły także uboższe morfologicznie, odpowiednio, trzynasto- oraz jedenastościenne kryształy tego WWA. Zilustrowany jak powyżej, raczej trudny do napotkania w dotychczasowej literaturze (traktowany zazwyczaj jako drugorzędny w stosunku do przesycenia²⁷) wpływ temperatury na morfologię OKM otrzymywanych z roztworów, polegał tu na niewykształceniu się ściany ($\bar{1}\bar{1}2$) w $T_{wz}=310.8$ K oraz teź ściany i obydwu ścian dwuściennej formy {103} w $T_{wz}=307.4$ K, bez zmiany pokroju tych trzech kryształów. Obniżenie T_{wz} prowadziło także do zmniejszenia się rozmiarów tych kryształów (tj. $50 \times 12 \times 5$ mm³ w $T_{wz}=311.7$ K, $48 \times 4 \times 3$ mm³ w $T_{wz}=310.8$ K i $23 \times 7 \times 2$ mm³ w $T_{wz}=307.4$ K), przy czym rozmiary te, podobnie jak i liczba obecnych w nich ścian malały ze wzrostem wartości γ_I i ΔH^M obliczonych w temperaturach ich wzrostu.

Dla zinterpretowania zaobserwowanego jak powyżej wpływu rozpuszczalnika na morfologię wzrostowe otrzymanych kryształów Fltn, a także N, Ac i P, morfologie te porównałem z morfologiami teoretycznymi kryształów tych

²⁵ Y. Tanaka, M. Matsuoka, *J. Cryst. Growth* 99 (1990) 11.

²⁶ J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents*, Vol. II, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1986.

²⁷ S.X.M. Boerrigter, H.M. Cuppen, R.I. Ristic, J.N. Sherwood, P. Bennema, H. Meekes, *Cryst. Growth Des.* 2 (2002) 357.

związków, do obliczenia których wykorzystałem geometryczny model Donnaya-Harkera (DH)²⁸ oraz model energii przyłączania Hartmana-Perdoka (HP)²⁹. Aczkolwiek porównanie to pozwoliło zauważyć, że za wyjątkiem formy {110} w kryształach Ac, obydwa te modele przewidują istnienie wszystkich pozostałych ścian obserwowanych w otrzymanych kryształach tych WWA, to jednak skonstruowane w oparciu o zależności $R \propto 1/d_{hkl}$ (model DH) i $R \propto E_{hkl}^{att}$ (model HP) [R , d_{hkl} i E_{hkl}^{att} oznaczają tu, odpowiednio, względną szybkość wzrostu ściany (hkl), odległość międzypłaszczyznową i energię przyłączania E_{hkl}^{att} warstwy wzrostowej o grubości d_{hkl} do powierzchni tej ściany] morfologie różnią się dość znacznie od morfologii eksperymentalnych tych kryształów. W szczególności różnice te dotyczyły dwóch głównych ścian formy {200} w kryształach Fltn, których ważność morfologiczna (MI) była w znaczący sposób niedoceniona, zwłaszcza przez model DH, przy jednoczesnym przecenieniu przez obydwa te modele MI ścian formy {10 $\bar{1}$ }. Tym niemniej większa MI nie tylko tych dwóch głównych ścian, ale również mniejszych ścian bocznych form {11 $\bar{2}$ } i {103} w połączeniu ze znacznie bardziej poprawnie przewidzianym kształtem najbogatszego morfologicznie kryształu Fltn otrzymanego z roztworu w C_2HCl_3 (zawierał on wszystkie ściany wykształcone w pozostałych otrzymanych kryształach tego związku) wskazywały, że model HP można traktować jako bardziej precyzyjne narzędzie przewidywania morfologii wzrostowej kryształów tego WWA. Model ten umożliwiał także znacznie bardziej poprawne odwzorowanie kształtu otrzymanych kryształów N, Ac i P.

W przypadku kryształów Fltn można było również sądzić, że zasadniczym powodem niewykształcenia się w nich ścian takich przewidzianych przez ten model form jak {011}, {110} i {111} mogły być efekty kinetyczne występujące podczas ich wzrostu. W związku z tym, mając na uwadze scharakteryzowanie kinetyki tego procesu, wykorzystując równania $\alpha_{hkl} = \xi_{hkl} \Delta H_s / RT$ ²² oraz $\alpha_{hkl} = 4\gamma / kT$ ³⁰ (R , k i T oznaczają tu, odpowiednio, uniwersalną stałą gazową, stałą Boltzmana i temperaturę bezwzględną) obliczyłem współczynniki entropii powierzchniowej α_{hkl} dla poszczególnych ścian obecnych w tych kryształach, których wartości można traktować jako miarę determinującej tą kinetykę ich chropowatości³¹. W obliczeniach tych stosowałem: (i) współczynniki anizotropii powierzchniowej ξ_{hkl} uzyskane z modelu HP, (ii) entalpie rozpuszczania ΔH_s obliczone w temperaturach T_{wz} z równania Jettena i in.²² oraz (iii) międzyfazowe napięcia powierzchniowe przy stopniu γ , które w oparciu o równanie $\gamma = d_{hkl}^2 \gamma^S$ ³² obliczone zostały na podstawie międzyfazowego napięcia powierzchniowego γ^S oszacowanego dla zarodkujących kryształów Fltn w poszczególnych roztworach jako nachylenia uzyskanych w ich przypadku liniowych zależności $\ln \tau$ w funkcji $(\ln \sigma_{wz})^{-2}$ [A5]. Stwierdziłem, że generalnie większymi wartościami charakteryzowały się współczynniki α_{hkl} obliczone na podstawie równania zawierającego entalpię rozpuszczania ΔH_s , przy czym na uwagę zasługiwał tu także

²⁸ a) A. Bravais, *Études cristallographiques, Part I: Du cristal considere comme un assemblage de points*, Paris, 1849; b) J.D.H. Donnay, D. Harker, *Am. Mineralogist* 22 (1937) 446; c) G. Friedel, *Leçon de Cristallographie*, Hermann, Paris 1911.

²⁹ P. Hartman, W.G. Perdok, *Acta Cryst.* 8 (1955) 49, 521, 525.

³⁰ J.R. Bourne, R.J. Davey, *J. Cryst. Growth* 36 (1976).

³¹ a) G.M. Gilmer, P. Bennema, *J. Cryst. Growth* 13/14 (1972) 148; b) S.W.H. de Hann, V.J.A. Meeusen, B.P. Veltman, P. Bennema, C. van Leeuwen, G.H. Gilmer, *J. Cryst. Growth* 24/25 (1974) 491

³² P.A. Barata, M.L. Serrano, *J. Cryst. Growth* 160 (1996) 361.

fakt, iż ich wartości wzrastały ze zwiększaniem się nieidealności badanych roztworów Fltn oraz energii realizowanych w nich oddziaływań międzycząsteczkowych wyrażonych wartościami γ_l i ΔH^M obliczonymi w temperaturach ich wzrostu.

Porównanie wartości współczynnika α_{hkl} obliczonych dla poszczególnych ścian obecnych w otrzymanych kryształach Fltn z jego wartością wynikającą z symulacji komputerowych przeprowadzonych dla ściany (001) kryształu Kossela³¹, upoważniała do wniosku, że w trakcie wzrostu tych kryształów powierzchnia międzyfazowa większości obecnych w nich mniejszych ścian bocznych mogła zachowywać się jako molekularnie chropowata, a w przypadku ich wyróżniających się największymi powierzchniami ścian głównych jako molekularnie gładka.

W warunkach stosowanej przeze mnie metody wzrostowej oszacowałem także szerokości strefy metastabilnej ($\Delta\theta_{max}$) dla badanych roztworów Fltn w temperaturach wzrostu otrzymanych z nich kryształów tego WWA, jak również czasy indukcji ich zarodkowania τ , tj. czasy, które były konieczne aby przy stałym σ_{wz} w danej T_{wz} mogły się utworzyć ich zarodki. Szerokości tej strefy zostały także oszacowane w funkcji kilku różnych szybkości b liniowego ochładzania każdego z tych roztworów, przy czym uzyskane w ten sposób zależności b w funkcji $\Delta\theta_{max}$ okazały się prostoliniowe w układzie podwójnie logarytmicznym, a więc takie, jak przewiduje to półempiryczne równanie Nyvlt³³, które jak pokazał to Nielsen³⁴ może być także wyprowadzone na bazie założeń klasycznej teorii zarodkowania homogenicznego. Wymagania tej teorii w pełni spełniały natomiast czasy indukcji zarodkowania τ oszacowane przy kilku różnych stałych przesyceń każdego roztworu, albowiem zgodnie z założeniami tej teorii³⁵ wartości tych czasów malały eksponentalnie ze wzrostem tych przesyceń [A5], dając w ten sposób liniowe zależności $\log \tau$ w funkcji $(\log \sigma)^{-2}$.

W świetle obu powyższych ustaleń można było zatem przyjąć, iż zarówno $\Delta\theta_{max}$ jak i τ reprezentują rzeczywiste zarodkowanie homogeniczne i w związku z tym zgodnie z tą teorią nachylenia tych ostatnich zależności mogłem wykorzystać do oszacowania wspomnianych już powyżej wartości γ^s .

Jak ilustrują to przykłady niektórych związków organicznych, w tym takich jak mocznik ($3.8-8.9 \text{ mJ/m}^2$)³⁶, wanilina ($7.3 \pm 0.2 \text{ mJ/m}^2$)³⁷, tolazamid ($1.94-2.80 \text{ mJ/m}^2$)³⁸, czy niektóre alkanany ($0.197-0.564 \text{ mJ/m}^2$)³⁹, oszacowane dla nich wartości γ^s mieszczą się w granicach od 0.197 do 8.9 mJ/m^2 . Tak więc, oszacowane dla słabo polarnego Fltn wartości tego parametru wynoszące 0.81 , 1.49 , 1.69 , 1.95 i 0.65 mJ/m^2 w jego roztworach w, odpowiednio, C_2HCl_3 , CHCl_3 , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2Cl_4 i CCl_4 [A5], okazały się nie bez racji pośrednie pomiędzy γ^s niepolarnych alkanów i silnie polarnego mocznika.

W przypadku najbliższego idealności roztworu Fltn w C_2HCl_3 prostoliniowe zależności $\log b$ w funkcji $\log \Delta\theta_{max}$ uzyskane zostały także na bazie wartości $\Delta\theta_{max}$, które przy kilku różnych szybkościach liniowego ochładzania próbek tego roztworu o kilku różnych stężeniach oszacowałem za pomocą trzech specjalnie

³³ J. Nyvlt, *J. Cryst. Growth* 3,4 (1968) 377.

³⁴ 2001 A.E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon, Oxford, 196.

³⁵ J.W. Mullin, *Crystallization*, IV ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.

³⁶ F.-M. Lee, C.E. Stoops, L.E. Lahti, *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 46.

³⁷ O. Pino-Garcia, A.C. Rasmuson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 4899.

³⁸ A. Kuldipkumar, G.S. Kwon, G. G. Z. Zhang, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 234.

³⁹ A.R. Gerson, K.J. Roberts, J.N. Sherwood, *Powder Technol.* 65 (1991) 243

opracowanych w tym celu technik pomiarowych opartych na wykorzystaniu densytometru MG-2P (Ecolab) oraz mierników prędkości propagacji fal ultradźwiękowych i przezroczystości/zmętnienia roztworu, tej samej firmy [A7]. W technikach tych pojawiające się w osiągniętych podczas tego ochładzania temperaturach T_{lp} początki zarodkowania wykrywane były jako nagłe zmiany w gęstości d oraz prędkości tych fal u i przezroczystości badanych próbek tego roztworu.

Analiza powyższych zależności pozwoliła stwierdzić, że w przypadku każdej z tych technik osiągnięte przy tej samej szybkości liniowego ochładzania próbek tego roztworu temperatury T_{lp} wzrastały ze wzrostem jego stężenia, podczas gdy oszacowane na ich bazie wartości $\Delta\theta_{max}$ malały. Okazało się przy tym, że zależności te mogą być z zadawalającą dokładnością opisane za pomocą równania pierwszego stopnia. Stosunkowo duże różnice w średnich dla badanego zakresu stężeń tego roztworu wartościach $\Delta\theta_{max}$, tj. 12.58 K (d) oraz 5.76 K (u) i 4.52 K (przezroczystość), prowadziły także do wniosku, że silny wpływ na oszacowanie szerokości strefy metastabilnej w roztworach substancji organicznych może mieć sposób detekcji początków ich zarodkowania.

Oprócz zilustrowanej powyższą wartością $\Delta\theta_{max}$ stosunkowo najwyższej czułości detekcji początków zarodkowania techniki opartej na pomiarze zmian przezroczystości roztworu okazało się również, że temperatura, przy której obserwowany był zanik zmętnienia w powoli ogrzewanej w jej warunkach próbce mieszaniny Fltn i C_2HCl_3 o znanym składzie wagowym, mogła być z zadawalającą dokładnością – w stosunku do dokładności stosowanej w pracy [A1] typowej metody syntetyczno-dynamicznej wyznaczania rozpuszczalności ciał stałych w cieczach – traktowana jako temperatura równowagowej rozpuszczalności tego WWA [A7].

Wykorzystując dwie pozostałe wyżej wymienione techniki, dla roztworu tego wyznaczyłem także raczej trudne do napotkania w dotychczasowej literaturze, w tym zwłaszcza w przypadku substancji organicznych, temperaturowe i stężeniowe zależności gęstości d oraz prędkości propagacji fal ultradźwiękowych u w obszarach jego nienasylenia oraz przechłodzenia, aż do możliwej do osiągnięcia w warunkach obu tych technik, górnej granicy jego strefy metastabilnej [A7]. Analizując wyniki tych pomiarów stwierdziłem, że (i) w badanym zakresie stężeń tego roztworu, mierzone wartości d i u wzrastały z obniżaniem temperatury, tak poniżej jak i powyżej stanu jego nasylenia i mogły być opisane za pomocą równań pierwszego stopnia oraz, że (ii) równania pierwszego stopnia umożliwiają także opisanie stężeniowych zależności obu tych wielkości w obszarze nienasylenia tego roztworu. Za pomocą równań drugiego stopnia mogły być natomiast ze stosunkowo wysoką dokładnością opisane zależności d i u w funkcji przesylenia tegoż roztworu.

Rentgenowskie badania topograficzne doskonałości otrzymanych kryształów Fltn, do przeprowadzenia których stosowana była metoda Berga-Barreta, pozwoliły zauważyć, że stosunkowo największą jednorodność strukturalną wykazywały przezroczyste optycznie kryształy otrzymane ze stosunkowo najbliższych idealności roztworów tego WWA w C_2HCl_3 i $CHCl_3$) [A5]. Jedyne fragmentaryczne rozmycia refleksów $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ wskazywały również, że w kryształach tych występowały stosunkowo najmniejsze naprężenia i deformacje plastyczne, przy czym rozmycia te były największe w przypadku kryształów otrzymanych z najmniej idealnego roztworu w CCl_4 . Podstawowymi defektami tych kryształów okazały się natomiast typowe dla roztworowych metod wzrostu

inkluduje rozpuszczalników. Na topogramach Berga-Barreta widoczne były one jako ciemne obszary (typowe rozmiary 3-5 μm) zlokalizowane głównie wzdłuż przecięć najszybciej rosnących ścian, równoległe do kierunku [0k0]. Zależne od rodzaju rozpuszczalnika różnice w doskonałości tych kryształów przejawiały się również w postaci różnych całkowitych szerokości połówkowych (FWHM), a także różnych stopni asymetrii zarejestrowanych dla nich (metoda dwukrystaliczna [A5]) krzywych odbić.

Z punktu widzenia doskonałości tychże kryształów, na uwagę zasługiwał jednak przede wszystkim fakt, iż z dokładnością charakteryzującej się co prawda niezbyt dużą zdolnością rozdzielczą metody Berga-Barreta, zarejestrowane przy jej użyciu topogramy nie przyniosły żadnych bezpośrednich informacji, które wskazywałyby na istnienie w nich dyslokacji. Aczkolwiek, podobna sytuacja miała także miejsce w przypadku opisanych w pracy [A3] kryształów P, które w warunkach tej samej metody wzrostowej zostały otrzymane z roztworu w CHCl_3 ($\sigma_{wz}=34\%$ w $T_{wz}=311\text{ K}$), to jednak bazując na średnich rozmiarach i kątach wzajemnej dezorientacji widocznych na ich topogramach bloków mozaiki można było w przybliżeniu oszacować, że gęstość obecnych w nich dyslokacji mogła być na poziomie rzędu $10^4\text{-}10^5/\text{cm}^2$.

Analizując wyniki badań rentgenowskich sproszkowanych próbek otrzymanych jak powyżej kryształów Fltn, w wyniku których potwierdzona została struktura krystaliczna tego WWA [A5], można było również zauważyć, że udokładnione metodą Rietvelda objętości komórek elementarnych tych kryształów wykazują dość znaczne różnice nie tylko w zależności od użytego do ich wzrostu rozpuszczalnika, ale także w stosunku do objętości komórek elementarnych kryształów tego związku otrzymanych w prawie równowagowych warunkach z fazy pary, metodą sublimacji płytkowej⁴⁰. Dotyczyło to zwłaszcza kryształów otrzymanych z roztworów w C_2Cl_4 , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ i CHCl_3 , w przypadku których można było również zauważyć, że objętości tych komórek konsekwentnie malały wraz ze zwiększaniem się nieidealności tych trzech roztworów w powyższej kolejności tworzących je rozpuszczalników, a także realizowanych w nich oddziaływań międzycząsteczkowych (γ_1 i ΔH^M obliczone w temperaturach T_{wz} tych kryształów) [A5].

Podobnie znaczne, zależne od rozpuszczalnika różnice w objętościach komórek elementarnych wykazywały także wspomniane już kryształy Ac [A2], przy czym obserwowane były one również w przypadku badanych w tejże pracy kryształów P, które przy trzech różnych przesyceniach σ_{wz} w praktycznie takich samych T_{wz} , otrzymane zostały z roztworów w C_2HCl_3 . Objętości tych komórek różniły się także od ich objętości w kryształach obu tych związków otrzymanych w warunkach wspomnianej już powyżej sublimacji płytkowej⁴⁰.

Biorąc pod uwagę fakt, iż objętości cząsteczek tworzących te kryształy WWA są znacznie większe od objętości cząsteczek stosowanych do ich wzrostu rozpuszczalników, można było sądzić, że zaobserwowane różnice w objętościach komórek elementarnych tych kryształów mogły być powodowane wbudowywaniem się do ich sieci cząsteczek tych rozpuszczalników, nie tylko z wytwarzaniem wspomnianych już, możliwych do wykrycia metodą Berga-Barreta, mikrometrowych inkluzji, ale także w skali molekularnej. Dlatego też dla scharakteryzowania jakości tych kryształów, w tym zwłaszcza w aspekcie takiej prawdopodobnej możliwości wbudowywania się do ich sieci rozpuszczalnika

⁴⁰ B. Marciniak, E. Rozycka-Sokolowska, A. Balinska, V. Pavlyuk, *The International Society for Optical Engineering SPIE* 4413 (2001) 408

na poziomie molekularnym, próbki tych kryształów były także badane z wykorzystaniem charakteryzującej się stosunkowo bardzo dużą czułością detekcji, najprawdopodobniej po raz pierwszy zaadoptowanej do tego celu pirolitycznej chromatografii gazowej z detekcją masową (Py-GC/MS) w opcji tzw. monitorowania wybranego jonu (selected ion monitoring, SIM). Tak w przypadku zaprezentowanego w pracy [A8] kryształu Fltn otrzymanego z roztworu w 1,2-C₂H₄Cl₂, jak i pozostałych otrzymanych w warunkach stosowanej przez mnie metody wzrostowej kryształów tego WWA, w opcji tej metoda ta pozwoliła ustalić, że maksymalne ilości wbudowanych do ich sieci rozpuszczalników były na poziomie rzędu 3-5 ppm. Ponadto, fakt obecności jedynie pików Fltn na chromatogramach tzw. całkowitego prądu jonowego (total ionic current, TIC), zarejestrowanych dla próbek tych kryształów powyższą metodą Py-GC/MS, świadczył o ich wysokiej czystości.

Na poziomie 3-5 ppm (Py-GC/MS-SIM) ustalona została także zawartość 1,2-C₂H₄Cl₂ w kryształach Ac otrzymanych w warunkach stosowanej przez mnie metody wzrostowej [A2], przy czym warto zauważyć, że była ona aż około 70 razy większa w kryształach An [A8], które wyrosły z roztworu w tym rozpuszczalniku, lecz na drodze jego powolnego ochładzania⁴¹.

Badania rentgenostrukturalne

W wyniku rentgenowskich badań monokrystalicznych określiłem po raz pierwszy struktury krystaliczne i cząsteczkowe 9-ciu wspomnianych już, możliwych do potraktowania jako potencjalne materiały aktywne dla elektroniki organicznej, niskocząsteczkowych związków z grupy pochodnych N, An i K, tj takich jak, odpowiednio, 1,7-naftalenodiol (1,7-NDIOL) [A10], 1,6-naftalenodiol (1,6-NDIOL) [A11], 4-chloro-1-naftol (CNOL) [A12], 5-amino-1-naftol (ANOL) [A13] i 4-metoksy-1-naftol (MNOL) [A14], 10-benzylotoksy-1,2,3-trimetoksy-6,7-(metyleno-1,3-dioksa)antracen (BTMDA) [A9], 1,2,3,10-tetrametoksy-6,7-(metyleno-1,3-dioksa)antracen (TMDA) [A16] i 10-butoksy-1,2,3-trimetoksy-6,7-(metyleno-1,3-dioksa)antracen (BuTMDA) [A16] oraz 5-benzylotoksy-6-metylo-6H-[1,3]benzodioksolo[3,2-b]karbazol (BMBDK) [A15]. Nadrzędnym celem tych badań było przede wszystkim określenie czynników decydujących o upakowaniu cząsteczek w sieciach krystalicznych tych związków, znajomość którego stwarzała możliwość ich wstępnej oceny jako materiałów aktywnych. Obliczenia kwantowo-mechaniczne⁴² znajdujące swe eksperymentalne potwierdzenie między innymi w pracach⁴³, przewidują bowiem że stosunkowo najkorzystniejsze warunki dla uzyskiwania wysokich ruchliwości nośników ładunku (determinują one wydajność elektryczną, zwłaszcza wspomnianych już OFETs i ogniw fotowoltaicznych i słonecznych), stwarzają materiały o strukturach ze stakingowym upakowaniem

⁴¹ B. Marciniak, Morfologia a struktura i warunki wzrostu kryształów antracenu, XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”, Częstochowa-Złoty Potok, 2004. *Prace Naukowe AJD w Częstochowie, Seria Fizyka*, VI-VII (2005) K7

⁴² a) J.L. Bredas, J.P. Calbert, D.A. da Silva, J. Cornil, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 99 (2002) 5804; b) J. Cornil, D. Beljonne, J.P. Calbert, J.L. Bredas, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1053; c) D.E. Janzen, M.W. Burand, P.C. Ewbank, T.M. Pappenfus, H. Higuchi, D.A. da Silva Filho, V.G. Young, J.-L. Bredas, K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15295

⁴³ a) H. Moon, R. Zeis, E.J. Borkent, C. Besnard, A.J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15322; b) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, R. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 984; c) H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature* 404 (2000) 478.

cząsteczek, tj. upakowaniem, które ze względu na krótkie kontakty międzyatomowe sąsiednich cząsteczek, prowadzi do maksymalizacji nakładania ich orbitali π -elektronowych. Dlatego też analizując struktury badanych przeze mnie związków koncentrowałem się głównie na możliwie precyzyjnym scharakteryzowaniu wzajemnego ułożenia cząsteczek w ich sieciach krystalicznych. Według fenomenologicznego podejścia Curtisa i in.⁴⁴, które wykorzystywałem analizując upakowanie cząsteczek w sieciach krystalicznych ww. związków, odkształcenia od idealnego ułożenia w stosy takich zawierających sprzężone pierścienie aromatyczne i heteroaromatyczne cząsteczek mogą być opisane za pomocą dwóch kątów nazwanych przez tych autorów jako „pitch” (P) i „roll” (R) przez analogię do terminów żeglarskich. Znajomość obu tych kątów umożliwia dalej oszacowanie powodowanego odkształceniem przesunięcia tego typu cząsteczek na odpowiadające tym kątom odległości, odpowiednio, $dp = |d| \tan P$ („pitch” distance) i $dr = |d| \tan R$ („roll” distance), gdzie d jest wektorem definiującym najkrótszą odległość pomiędzy płaszczyznami dwóch sąsiednich cząsteczek w stosie. Generalnie, odkształcenia związane z kątem P zachowują zazwyczaj stosunkowo duże przestrzenne nakładanie orbitali π -elektronowych pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w stosie, natomiast nakładanie to praktycznie zanika w przypadku, gdy stos ulega odkształceniu o kąt $R \geq 45^\circ$. Dla oszacowania powierzchni wzajemnego nakładania sąsiednich cząsteczek w stosie (area overlap, AO) stosowałem także geometryczny model zaproponowany przez Janzena i in.^{42c}, zgodnie z którym cząsteczki te są traktowane jako prostokąty o wymiarach odpowiadających ich długim i krótkim osiom.

Niezależną krystalograficznie część komórek elementarnych badanych przeze mnie 1,6-NDIOL (grupa przestrzenna $P2_1/c$; $a=11.511(2)$, $b=16.882(3)$, $c=7.936(2)$ Å i $\beta=93.03(2)^\circ$) [A11] i 1,7-NDIOL (grupa przestrzenna $Pccn$; $a=21.423(3)$, $b=9.515(1)$ i $c=15.613(2)$ Å) [A10] stanowią dwie praktycznie płaskie cząsteczki połączone poprzez silne, prawie liniowe wiązanie wodorowe typu O-H \cdots O, które zgodnie z teorią grafów Etter i Bernsteina⁴⁵ może być opisane za pomocą deskryptora D . Analiza wzajemnej orientacji tych niezależnych krystalograficznie cząsteczek pozwoliła stwierdzić, że kąty pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez ich atomy węgla są w przypadku obu tych związków równe, odpowiednio, $81.46(7)^\circ$ i $78.97(6)^\circ$. W strukturze krystalicznej 1,6-NDIOL występują także dwa inne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu O-H \cdots O oraz jedno wiązanie wodorowe typu C-H \cdots O. Wzajemna kombinacja trzech wiązań wodorowych tego pierwszego typu daje w efekcie pofałdowaną, równoległą do płaszczyzny sieciowej (001) warstwę zawierającą pierścienie $R_6^6(36)$, przy czym pomiędzy cząsteczkami dwóch sąsiednich warstw występują niekonwencjonalne wiązania wodorowe typu O-H \cdots π oraz wspomniane już wiązania wodorowe typu C-H \cdots O. W efekcie prowadzi to do nieskończonej trójwymiarowej sieci, która oprócz tychże pierścieni $R_6^6(36)$, zawiera także pierścienie o deskryptorach w postaci $R_6^6(18)$, $R_6^6(30)$ i $R_4^4(26)$.

⁴⁴ M. D. Curtis, J. Cao, J.W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4318.

⁴⁵ a) M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 120; b) M.C. Etter, J.C. MacDonald, *Graph – Set Analysis of Hydrogen-Bond Patterns in Organic Crystals*, Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, USA, 1990; c) M.C. Etter, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4601; d) J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1555.

Analiza struktury krystalicznej 1,7-NDIOL wykazała natomiast, że oprócz wspomnianego już wiązania wodorowego O-H...O łączącego dwie niezależne cząsteczki tego związku, występują tu także cztery inne wiązania wodorowe, a mianowicie trzy wiązania typu O-H...O oraz jedno wiązanie typu C-H...O, a wzajemna kombinacja tych oddziaływań międzycząsteczkowych prowadzi do utworzenia nieskończonych łańcuchów równoległych do osi krystalograficznej *c*. Łańcuchy te zawierają naprzemiennie ułożone, sprzężone krawędziowo pierścienie $R_5^5(25)$ i $R_3^3(11)$ i są dodatkowo stabilizowane za pomocą słabych oddziaływań typu $\pi \cdots \pi$. Pomiedzy cząsteczkami sąsiednich łańcuchów realizowane są z kolei słabe, niekonwencjonalne wiązania wodorowe typu C-H... π , co w powiązaniu ze wspomnianymi powyżej oddziaływaniami typu O-H...O, C-H...O i $\pi \cdots \pi$ prowadzi, podobnie jak w przypadku 1,6-NDIOL, do nieskończonej sieci trójwymiarowej.

Trzy pozostałe badane przeze mnie pochodne naftalenu, tj. CNOL [A12], ANOL [A13] i MNOL [A14], krystalizują w grupach przestrzennych, odpowiednio, Pna2₁ [*a*=11.7106(8), *b*=16.9105(8) i *c*=4.1894(3) Å], P2₁2₁2₁ [*a*=4.8894(10), *b*=12.404(3) i *c*=13.096(3) Å] i P2₁ [*a*=8.5940(4), *b*=4.7435(2), *c*=10.7293(5) Å i β =95.183(4)°], przy czym w przypadku każdego z tych związków krystalograficznie niezależną jednostkę stanowi pojedyncza cząsteczka. Wspólną cechą strukturalną CNOL i MNOL jest także to, że w ich sieciach krystalicznych obecne są pojedyncze, silne, a przy tym praktycznie liniowe wiązania wodorowe typu O-H...O, które łączą cząsteczki każdego z tych związków w proste, nieskończone łańcuchy możliwe do opisu wspólnym deskryptorem w postaci C(2). Łańcuchy te biegną równolegle do najkrótszych osi krystalograficznych, tj. osi, odpowiednio, *c* i *b*, i zawierają cząsteczki powiązane dwukrotnymi osiami śrubowymi. W przypadku ANOL stwierdzono natomiast obecność dwóch silnych wiązań wodorowych typu O-H...N i N-H...O, które łączą każdą cząsteczkę tego związku z czterema innymi, tworząc w ten sposób równoległą do płaszczyzny sieciowej (001) warstwę zbudowaną z pierścieni $R_4^4(18)$, przy czym niezależnie każde z tych wiązań tworzy nieskończony łańcuch C(7) równoległy do najkrótszej osi krystalograficznej, tj. osi *b*.

Ponadto, w strukturach krystalicznych tych trzech związków występują oddziaływania stakingowe typu $\pi \cdots \pi$, które łączą pierścienie aromatyczne cząsteczek powiązanych translacją wzdłuż kierunków zgodnych z najkrótszymi osiami krystalograficznymi. Warto przy tym podkreślić, że obecność osi 2₁ wzdłuż kierunków takich najkrótszych osi oraz występowanie oddziaływań typu $\pi \cdots \pi$ zapewniających ułożenie cząsteczek w równoległe do nich stosy, stanowią wspólne cechy upakowania cząsteczek w sieciach krystalicznych nie tylko trzech powyższych pochodnych naftalenu, ale również takich prostych analogów tych związków jak 1-naftol⁴⁶ (kod w bazie CSD NAPHOL01), 1,4-dihydroksynaftalen⁴⁷ (NPHHQU10) i 1,5-dihydroksynaftalen⁴⁸ (VOGRUE) oraz 1,4-dichloronaftalen⁴⁹ (DCLNAQ) i 1,4-dibromonaftalen⁵⁰ (DBRNAQ01), tj. związków, gdzie pomiędzy cząsteczkami sąsiednich stosów realizowane są oddziaływania typu, odpowiednio,

⁴⁶ E. Rozycka-Sokolowska, B. Marciniak, V. Pavlyuk, *Acta Cryst. E* 60 (2004) o884.

⁴⁷ J. Gaultier, C. Hauw, *Acta Cryst* 23 (1967) 1016.

⁴⁸ V.K. Belskii, E.V. Kharchenko, A.N. Sobolev, V.E. Zavodnik, N.A. Kolomiets, G.S. Prober, L.P. Oleksenko, *Zh. Strukt. Khim.* 31 (1990) 116.

⁴⁹ J.C. Bellows, E.D. Stevens, P.N. Prasad, *Acta Cryst. B* 34 (1978) 3256.

⁵⁰ J. Trotter, *Acta Cryst. C* 42 (1986) 351.

O-H...O oraz Cl...Cl i Br...Br. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku CNOL i MNOL, wiązania wodorowe w strukturach 1-naftolu i 1,4-dihydroksynaftalenu oraz oddziaływania halogen...halogen w strukturach dwóch powyższych chlorowcopochodnych naftalenu łączą bowiem symetryczne względem osi śrubowych 2_1 cząsteczki tych związków w proste, nieskończone łańcuchy równoległe do najkrótszych osi krystalograficznych. Chociaż tego typu łańcuchy są również obecne w strukturze 1,4-dihydroksynaftalenu, to jednak w odróżnieniu od supramolekularnej agregacji cząsteczek, która jest charakterystyczna dla 1-naftolu i takich jego 4 lub 5-podstawionych pochodnych jak badane przez mnie CNOL i MNOL, a także 1,5-dihydroksynaftalen, 1,4-dichloro- i 1,4-dibromonaftalen, pojedyncze wiązanie wodorowe typu O-H...O łączy cząsteczki tego związku w dwuwymiarową, równoległą do płaszczyzny sieciowej (001) warstwę zbudowaną z pierścieni $R_4^4(18)$, tj. warstwę, która jak już zaznaczono występuje także w przypadku badanego przeze mnie ANOL.

Porównanie wartości P , R , dp i dr oszacowanych dla N oraz dla 9-ciu wymienionych już powyżej prostych pochodnych tego WWA pozwoliło stwierdzić, że modyfikacja cząsteczki tego związku poprzez zamianę:

- jednego atomu H w pozycji 1 przez grupę OH,
 - dwóch atomów H w pozycjach 1 i 4 przez jedną grupę OH i jeden atom chlorowca, dwie grupy OH, dwa atomy chlorowca bądź jedną grupę OH i jedną grupę metoksyową
- lub
- dwóch atomów H w pozycjach 1 i 5 przez dwie grupy OH bądź jedną grupę OH i jedną grupę NH_2 ,

powoduje nie tylko eliminację oddziaływań typu C-H... π , ale przede wszystkim transformację ułożenia aromatycznych pierścieni jednostki naftalenowej z typowego dla N ułożenia w jodełkę (herringbone, HB), tj. $P > R$, $dp > dr$, na ich równoległe ułożenie w stosy ($P < R$, $dp < dr$) biegnące wzdłuż najkrótszych osi krystalograficznych. Modyfikacja ta prowadzi także do pojawienia się charakterystycznych dla tego ułożenia wewnątrzstosowych oddziaływań typu π ... π i międzystosowych silnych wiązań wodorowych bądź oddziaływań chlorowiec...chlorowiec.

Analizując struktury krystaliczne takich dihydroksylowych pochodnych N jak 1,3-, 2,3-, 2,6- i 2,7-dihydroksynaftalen (kody w CSD, odpowiednio, HEGFAB^{51a}, VOGSEP⁴⁸, VOGSAL⁴⁸ i NPHLDL01^{51b}) oraz omówione już powyżej 1,6- i 1,7-NDIOL, a także 2-naftolu⁵² (NAPHOB03) w powiązaniu z analizą oszacowanych dla nich parametrów „pitch” i „roll” można było zauważyć, iż modyfikacja cząsteczki N polegająca na wprowadzeniu chociaż jednego podstawnika w pozycję β nie powoduje takiej jak poprzednio, korzystnej z punktu widzenia przydatności związku organicznego jako materiału aktywnego, transformacji ułożenia cząsteczek w stosy. Ponadto, porównanie wartości AO oszacowanych dla analizowanych tu pochodnych N o stakingowym ułożeniu cząsteczek prowadziło do wniosku, że stopień nakładania orbitali π -elektronowych pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w stosach jest w istotny sposób uwarunkowany rodzajem podstawnika.

⁵¹ a) **B. Marciniak**, E. Rozycka-Sokolowska, V. Pavlyuk, *Acta Cryst. C* 62 (2006) o68;b) E. Rozycka-Sokolowska, **B. Marciniak**, V. Pavlyuk, *Acta Cryst. E* 61 (2005) o114.

⁵² **B. Marciniak**, E. Rozycka-Sokolowska, V. Pavlyuk, *Acta Cryst. E* 59 (2003) o52.

Warto dodać, że oszacowana dla CNOL znacznie większa (40.7%) w stosunku do MNOL (27.4%) i ANOL (19.4%) wartość AO , znalazła swe odzwierciedlenie w postaci znacznie większej ruchliwości nośników ładunku, która została ostatnio wyznaczona na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych zarejestrowanych dla cienkich warstw tych związków w zakresie od 0 do 280 V (*praca w przygotowaniu*).

Przedmiotem moich badań rentgenowskich były również trzy wymienione już powyżej nowo zsyntezowane pochodne An, zawierające w pozycjach 1, 2 i 3 szkieletu cząsteczki tego związku grupy metoksyłowe, w pozycjach 6 i 7 pierścienia metyleno-1,3-dioksyłowy, a w pozycji 10 grupę metoksyłową, benzoksyłową lub butoksyłową, tj. takie jak, odpowiednio, TMDA [A16], BTMDA [A9] i BuTMDA [A16]. Pierwszy z tych związków krystalizuje w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/c$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej o wymiarach $a=11.511(2)$, $b=16.882(3)$, $c=7.936(2)$ Å i $\beta=93.03(2)^\circ$, natomiast dwa pozostałe w grupie $P\bar{1}$, z dwoma cząsteczkami w komórkach o wymiarach, odpowiednio, $a=7.985(2)$ Å, $b=11.404(2)$ Å, $c=12.996(3)$ Å, $\alpha=113.74(3)^\circ$, $\beta=92.24(3)^\circ$ i $\gamma=104.11(3)^\circ$ oraz $a=7.9472(3)$ Å, $b=11.0756(5)$ Å, $c=12.5307(6)$ Å, $\alpha=113.101(4)^\circ$, $\beta=92.902(4)^\circ$ i $\gamma=97.744(4)^\circ$, przy czym w przypadku każdego z tych trzech związków krystalograficznie niezależną jednostkę stanowi pojedyncza cząsteczka. Obecne w cząsteczkach tych związków pierścienie antraceny i dioksołanowe tworzą jako całość układ płaski z maksymalnymi odchyleniami od płaszczyzny wynoszącymi jedynie $-0.079(3)$ Å, $0.028(2)$ Å i $0.033(2)$ Å w przypadku cząsteczek, odpowiednio, TMDA, BTMDA i BuTMDA.

W strukturze krystalicznej TMDA występują słabe, niekonwencjonalne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu $C-H\cdots O$, które łączą atomy węgla podstawników metoksyłowych przyłączonych do szkieletu antraceny w pozycjach 10 i 1 z, odpowiednio, atomem tlenu tego drugiego podstawnika i atomem tlenu pierścienia metyleno-1,3-dioksyłowego. Wynikiem tego jest obecność w strukturze tego związku nieskończonych łańcuchów o deskryptorach w postaci, odpowiednio, $C(9)$ i $C(10)$ biegnących równolegle do kierunku $[010]$, których wzajemna kombinacja prowadzi do utworzenia nieskończonej, równoległej do płaszczyzny sieciowej (001) warstwy stanowiącej układ pierścieni o deskrypcie $R_4^4(34)$.

Słabe, niekonwencjonalne międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe typu $C-H\cdots O$ występuje również w strukturze krystalicznej BTMDA. Wiązanie to łączy niearomatyczny atom węgla podstawnika benzoksyłowego z atomem tlenu podstawnika metoksyłowego przyłączonego do szkieletu antraceny w pozycji 2, z utworzeniem centrosymetrycznego dimeru opisanego deskryptorem $R_2^2(18)$ o środku ciężkości w pozycji $(0, 0, 1/2)$. Dimer ten jest dodatkowo stabilizowany przez wiązanie wodorowe typu $C-H\cdots\pi$ łączące atom węgla drugiego podstawnika metoksyłowego obecnego w cząsteczce BTMDA, tj. podstawnika przyłączonego w pozycji 1, z pierścieniem benzenowym należącym do peryferyjnego podstawnika benzoksyłowego. Każdy tego typu dimer jest połączony następnie z dwoma innymi poprzez wiązanie wodorowe typu $C-H\cdots\pi$, które łączy atom węgla trzeciego z kolei podstawnika metoksyłowego przyłączonego do szkieletu antraceny w pozycji 3, ze środkowym pierścieniem benzenowym tego szkieletu. W efekcie daje to strukturę nieskończonego łańcucha pierścieni, który biegnie w kierunku równoległym do najkrótszej osi krystalograficznej, tj. osi a . Analiza struktury krystalicznej BTMDA wykazała ponadto, że pomiędzy

cząsteczkami należącymi do sąsiednich tego typu łańcuchów brak jest jakichkolwiek oddziaływań o charakterze kierunkowym.

Jednowymiarowa sieć wiązań wodorowych jest także cechą charakterystyczną dla struktury krystalicznej trzeciej badanej przeze mnie pochodnej antracenu, tj. BuTMDA. Struktura ta jest stabilizowana przez trzy, słabe niekonwencjonalne wiązania wodorowe, tj. takie jak jedno wiązanie typu C-H \cdots O oraz dwa wiązania typu C-H \cdots π . Pierwsze z tych oddziaływań występuje pomiędzy atomem węgla pierścienia metyleno-1,3-dioksykowego a atomem tlenu podstawnika butoksykowego i łączy każdą cząsteczkę tego związku z dwoma innymi, czego wynikiem jest nieskończony łańcuch o deskrypcji w postaci C(8). Łańcuch ten biegnie równoległe do najkrótszej osi krystalograficznej, tj. osi a , i jest dodatkowo stabilizowany przez jedno z dwóch wspomnianych powyżej oddziaływań typu C-H \cdots π , które łączy atom węgla podstawnika metoksykowego przyłączonego do szkieletu antracenu w pozycji 3 ze skrajnym - położonym w bezpośrednim sąsiedztwie pierścienia dioksolanowego - pierścieniem benzenowym tego szkieletu. Warto przy tym dodać, że w sieci krystalicznej BuTMDA, występuje układ dwóch takich antyrównoległych względem siebie łańcuchów C(8), a cząsteczki należące do każdego z nich są połączone za pomocą oddziaływań $\pi\cdots\pi$ typu *slipped face-to-face*, które występuje pomiędzy takimi skrajnymi pierścieniami aromatycznymi oraz oddziaływań C-H \cdots π występującego pomiędzy metylenowym atomem C pierścienia dioksolanowego a środkowym pierścieniem benzenowym szkieletu antracenu.

Porównanie struktur tych trzech pochodnych An ze strukturą niepodstawionego An (kod w CSD: ANTCEN⁵³) i jego pochodnej – 9-metoksyantracenu (MXANTR01⁵⁴) oraz oszacowanych dla nich parametrów „pitch” i „roll” wskazuje, iż modyfikacja cząsteczki tego WWA polegająca na zamianie trzech atomów H w pozycjach 1, 2 i 3 oraz dwóch atomów H w pozycjach 6 i 7 przez, odpowiednio trzy grupy metoksykowe i jednostkę metyleno-1,3-dioksykową powoduje transformację ułożenia szkieletu antracenu z typowego HB w An ($P < R$, $dp < dr$) do równoległego (kąty pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez atomy węgla szkieletu antracenu należących do sąsiednich cząsteczek w stosach równoległych do osi krystalograficznych a wynoszą 0.00(3) i 0.00(4)^o w przypadku, odpowiednio BuTMDA i BTMDA) lub prawie równoległego (w przypadku TMDA kąt pomiędzy płaszczyznami utworzonymi przez atomy węgla szkieletu antracenu sąsiednich cząsteczek w stosie równoległym do kierunku $[\bar{1}2\bar{1}]$ wynosi 8.66(2)^o) ułożenia szkieletów antracenu ($P > R$, $dp > dr$), pomiędzy którymi brak jest oddziaływań typu C-H \cdots π .

Porównanie wartości AO oszacowanych dla tych trzech związków, które można potraktować jako związki należące do nowej grupy pochodnych 1,2,3-trimetoksy-6,7-(metyleno-1,3-diokso)antracenu posiadających podstawnik w pozycji 10, pozwoliło skonkludować, że stopień nakładania pomiędzy rdzeniami antracenu w stosach cząsteczek BTMDA, TMDA i BuTMDA zależy głównie od rodzaju podstawnika w tej pozycji. Biorąc pod uwagę fakt, iż w strukturze TMDA ułożenie w stosy charakteryzuje się największymi wartościami AO, można było sądzić, iż spośród tych trzech pochodnych, związek ten okaże się najbardziej obiecującym materiałem dla wytwarzania na jego bazie OFETs. Przypuszczenie to

⁵³ C.P. Brock, J.P. Dunitz, *Acta Cryst. B* 46 (1990) 795.

⁵⁴ V. Langer, H.-D. Becker, *Z. Kristallogr.* 206 (1993) 149..

znalazło potwierdzenie w wynikach badań dotyczących właściwości optoelektronicznych tych związków [A16].

Analiza struktury krystalicznej pochodnej karbazolu, tj. BMBDK [A15], krystalizującej w grupie przestrzennej $P\bar{1}$ [$a=11.2834(7)$ Å, $b=11.5421(7)$ Å, $c=17.5873(11)$ Å, $\alpha=71.108(3)^\circ$, $\beta=78.767(5)^\circ$ i $\gamma=60.877(6)^\circ$] z dwoma cząsteczkami stanowiącymi jednostkę asymetryczną, i jej porównanie ze strukturą niepodstawionego karbazolu (kod w CSD: CRBZOL03⁵⁵) pozwoliło stwierdzić, iż modyfikacja cząsteczki tego WWA polegająca przede wszystkim na zastąpieniu protonów C-H i N-H przez grupy, odpowiednio, benzyloksylową i metylową prowadzi do zmiany wzajemnego ułożenia aromatycznych pierścieni szkieletu karbazolowego, z ich stabilizowanego oddziaływaniami N-H $\cdots\pi$ ułożenia typu HB w niepodstawionym karbazolu, na bardziej równoległe ułożenie w sieci krystalicznej BMBDK. Ułożenie to wynika z braku oddziaływań $\pi\cdots\pi$ typu *edge-to-face* pomiędzy aromatycznymi pierścieniami płaskich układów zawierających sprzężone pierścienie karbazolowy i metylenodioksobenzenowy (KMBD) oraz obecności pomiędzy nimi oddziaływań $\pi\cdots\pi$ typu *slipped face-to-face*, które łączą pierścienie aromatyczne takich płaskich układów w kolumny.

Warto przy tym dodać, że sieć krystaliczna BMBDK jest stabilizowana ponadto przez (i) dwa słabe wiązania wodorowe C-H \cdots O, które występują pomiędzy peryferyjnymi podstawnikami benzyloksylowym i metylowym a pierścieniami 1,3-dioksolanowymi tworząc, odpowiednio, dimer o deskryptorze w postaci $R_2^2(18)$ i równoległy do kierunku [010] łańcuch C(10), oraz (ii) trzy oddziaływania typu C-H $\cdots\pi$ występujące pomiędzy peryferyjnym podstawnikiem benzyloksylowym i pierścieniami benzenowymi należącymi do układu KMBD.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Spośród w sumie 79-ciu prac po doktoracie prezentujących wyniki moich badań dotyczących związków organicznych, oprócz 16-stu przytoczonych już publikacji (punkt 4a) zgłoszonych jako osiągnięcie do postępowania habilitacyjnego, za istotne w swoim dorobku uważam także 22 prace wymienione w pozycjach [26-28, 30-32, 35-37, 45-48, 52-55, 66, 70, 72, 73, 75] załączonego spisu publikacji oryginalnych (załącznik 5), które opublikowane zostały w latach 2002-2011 w czasopiśmie z listy filadelfijskiej (sumaryczny $IF=19.913$). W wyniku badań przeprowadzonych w ramach tych prac z wykorzystaniem dwóch wspomnianych już (punkt 3) dyfraktometrów monokrystalicznych, określone zostały struktury krystaliczne i cząsteczkowe 18-stu różnych, w większości przypadków nowo zsyntezowanych związków o niewielkich cząsteczkach (w tym dwóch związków kompleksowych zawierających Cu i Zn), a także znane, lecz stosunkowo mało precyzyjnie udokładnione struktury 4-ech pochodnych niskocząsteczkowych WWA, tj. takich jak 1- i 2-naftol oraz 1-acenaftenol i 9,10-dimetyloantracen.

W ostatnim dziesięcioleciu, moje pozostałe badania koncentrowały się również na realizacji zasygnalizowanej już w punkcie 3 tematyki dotyczącej syntezy, struktury, składu fazowego oraz właściwości fizykochemicznych stopów międzymetalicznych na bazie metali ziem rzadkich z pierwiastkami bloków *s*, *p* i *d*. Generalnie, badania te nawiązywały do szeroko rozwijanych w ostatnich latach na

⁵⁵ V.K. Belskii, *Kristallografiya (Russ.)* 30 (1985) 193.

świecie poszukiwań nowych materiałów na bazie wieloskładnikowych związków międzymetalicznych, które wykazywałyby przede wszystkim wysoką zdolność do pochłaniania wodoru oraz/lub interesujące właściwości magnetyczne. Warto dodać, iż zainteresowanie tego typu związkami jest szczególnie duże, zwłaszcza w aspekcie możliwości ich praktycznego wykorzystania jako materiałów dla ogniw wodorkowych o ulepszonych właściwościach użytkowych w stosunku do tego typu ogniw produkowanych obecnie, oraz jako materiałów na magnesy stałe.

Dotychczasowe rezultaty tych badań zostały opublikowane w formie 34-ech prac, z których 23 wymienione w pozycjach [29, 33, 34, 38-44, 56-62, 67-69, 76-78] spisu publikacji oryginalnych (załącznik 5) to prace z listy filadelfijskiej o sumarycznym $IF=26.096$.

A handwritten signature in black ink, consisting of a capital letter 'B' followed by a stylized, cursive name.