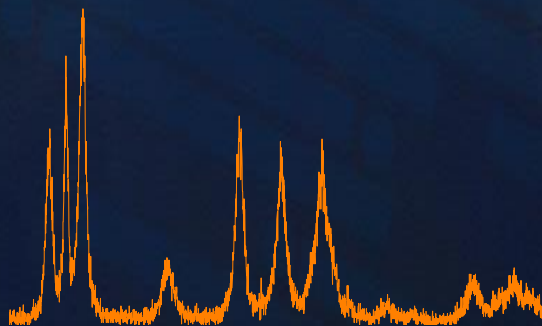
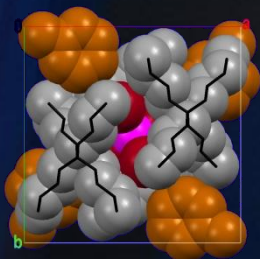




Związki kompleksowe o rdzeniu bogatym w siarkę zawierające dwa różne ligandy S-donorowe – potencjalne prekursorzy siarczków metali

Anna Kropidłowska



POLITECHNIKA GDAŃSKA

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii Nieorganicznej

Rozprawa doktorska

**ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE
O RDZENIU BOGATYM W SIARKE
ZAWIERAJĄCE DWA RÓŻNE LIGANDY S-DONOROWE
- POTENCJALNE PREKURSORY SIARCZKÓW METALI**

ANNA KROPIDŁOWSKA

Promotor:

dr hab. inż. Barbara Becker, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2008

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego
I T09A 11730 oraz (częściowo) N204 154 31/3494.

Praca doktorska powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Składam serdeczne podziękowania

dr hab. inż. Barbarze Becker, prof. nadzw. PG

*— promotorowi mej pracy doktorskiej,
za optymizm, opiekę (nie tylko) naukową,
stworzenie milej atmosfery do pracy,
oraz za możliwość dalszego rozwoju pod Jej kierunkiem*

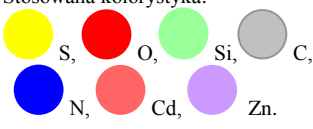
dr inż. Jarosławowi Chojnackiemu

*za pomoc i cenne wskazówki
oraz za entuzjazm, z jakim podchodzi
do wszelkich substancji o krystalicznej naturze*

Mamie

za pomoc w realizacji planów i marzeń

NAJWAŻNIEJSZE STOSOWANE OZNACZENIA, SKRÓTY I SYMBOLE

A	— N, P, As (<i>por.</i> AR ₄ X)	ligand 1,1-ditio-	ligand zawierający dwa potencjalnie donorowe atomy siarki związane z jednym atomem (C, P)
a, b, c	— długości boków komórki elementarnej	S-donor	ligand mający donorowy atom siarki
AFM	— mikroskopia sił atomowych	chalkogen	atom pierwiastka 16 grupy układu okresowego, (w niniejszej pracy pojęcie ogranicza się do S i Se)
Bu	— grupa butylowa –C ₄ H ₉	kod CSD	symboliczne oznaczenie nadawane strukturze w Bazie Danych Strukturalnych Cambridge [1,2]
c	— cyklo	G _d ^a (n)	schematyczny opis występujących motywów wiązań wodorowych [9]
CSD	— Baza Danych Strukturalnych Cambridge [1,2]	G	— jeden z motywów (S,D,C,R)
CVD	— osadzanie chemiczne z par związków	d	— liczba donorów w motywie
dtc	— ogólnie: ligand ditiokarbaminianowy	a	— liczba akceptorów w motywie
DSC	— Różnicowa Kalorymetria Skaningowa	n	— liczba atomów tworzących motyw (stopień wzoru)
DTG	— krzywa pochodnej ubytku masy względem temperatury	<i>nano</i>	struktura mająca wymiary nanometryczne (zazwyczaj przyjmuje się <100 nm)
dtp	— ogólnie: ligand ditiofosforanowy	AR ₄ X	sól czwartorzędowa
Ē	— średnia wartość energii aktywacji	układ II-VI	półprzewodnik, będący związkiem zbudowanym z atomów grup II (Cd, Zn, Hg) i VI (S, Se, Te)
EDS	— spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego	kompleks	Związek koordynacyjny (kompleksowy)
Et	— grupa etylowa –C ₂ H ₅	Stosowana kolorystyka:	
FR	— różnicowa liniowa metoda Friedmanna [3]		
FIR	— spektroskopia w dalekiej podczerwieni		
FTIR	— fourierowska spektroskopia w podczerwieni (w zakresie średniej podczerwieni)		
FWO	— liniowa metoda Flynn-Wall-Ozawa [4,5]		
<i>gem</i>	— geminalny		
HSAB	— teoria twardych i miękkich kwasów i zasad [6]		
<i>i</i>	— <i>izo</i>		
j.w.	— jednostka względna		
KAS	— liniowa metoda Kissinger-Akahira-Sunose [7,8]		
L	— ligand		
M	— metal		
MAPLE	— osadzanie przy użyciu ablacji laserowej (<i>ang.</i> Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation)		
Me	— grupa metylowa –CH ₃		
M _r	— masa cząsteczkowa /g·mol ⁻¹		
MS	— spektroskopia mas		
NMR	— spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego		
<i>p</i>	— para		
Ph	— grupa fenylova –C ₆ H ₅		
Pr	— grupa propylova –C ₃ H ₇		
R	— ogólnie grupa alkilowa lub arylova		
RAS	— Rentgenowska Analiza Strukturalna		
SEM	— Skaningowa Mikroskopia Elektronowa		
<i>t</i>	— <i>tert</i> (trzeciorzędowy)		
T _d ^{max}	— temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy		
TEM	— Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa		
T _f	— końcowa temperatura rozkładu termicznego		
TG	— krzywa ubytku masy podczas rozkładu termicznego		
TGA	— analiza termogravimetryczna		
T _i	— temperatura początku rozkładu		
T _m	— pochodna tioimidazoliolohydroboranu		
T _{max}	— temperatura maksymalnej szybkości przemiany		
T _{onset}	— temperatura początku przemiany		
tsc	— tiosemikarbazyd		
t.t.	— temperatura topnienia		
tu	— tiomocznik		
tx	— tioksantogenian, S-alkilo(arylo)tritiowęgla		
V	— objętość komórki elementarnej		
<i>vic</i>	— wicynalny		
X	— niemetal		
XPS	— spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim		
XRD	— dyfraktometria proszkowa		
Z	— liczba cząsteczek w komórce elementarnej		
α, β, γ	— wartości kątów w komórce elementarnej		
λ _{max}	— długość fali dla maksimum absorpcji /nm		
μ	— wskazanie liganda mostkującego		
δ	— przesunięcie chemiczne		
κ	— wskazanie atomu donorowego		

SPIS TREŚCI

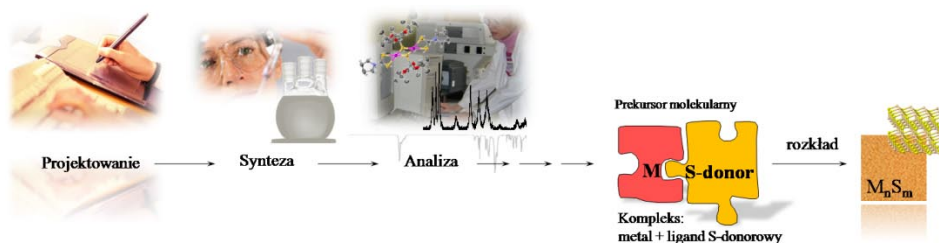
	Najważniejsze stosowane oznaczenia, skróty i symbole	4
	SPIS TREŚCI.....	5
1.	WSTĘP	7
2.	CZEŚĆ LITERATUROWA	9
2.1	Ligandy S-donorowe w chemii koordynacyjnej.....	9
2.1.1.	Siarka i jej związki	9
2.1.2.	Związki siarki jako ligandy w chemii koordynacyjnej.....	10
2.1.2.1.	Tiolany.....	10
2.1.2.2.	Ligandy typu <i>1,1-ditio</i>	13
2.1.2.2.1.	Ditiokarbaminiany.....	13
2.1.2.2.2.	Ditiofosfiniany, ditiofosforany, ditiofosfoniany.....	16
2.1.2.2.3.	<i>O</i> -alkilo(arylo)ditiowęglany (ksantogeniany).....	17
2.1.2.2.4.	Inne ligandy typu <i>1,1-ditio</i>	18
2.1.2.3.	Tiomocznik i jego pochodne.....	19
2.1.2.4.	Zastosowanie kompleksów z ligandami S-donorowymi.....	20
2.1.3.	Związki kompleksowe z mieszanymi ligandami S-donorowymi.....	22
2.1.3.1.	Związki kompleksowe zawierające jednocześnie przykoordynowane tiolan i ligand typu <i>1,1-ditio</i>	22
2.1.3.2.	Związki kompleksowe zawierające jednocześnie przykoordynowane tiolan i tiomocznik.....	33
2.1.3.3.	Związki kompleksowe zawierające jednocześnie dwa ligandy typu <i>ditio</i>	35
2.1.2.4.	Inne związki kompleksowe zawierające jednocześnie dwa różne ligandy S-donorowe.....	37
2.2.	Związki kadmu i cynku.....	41
2.2.1.	Cynk.....	41
2.2.1.1.	Siarczek cynku.....	42
2.2.2.	Kadm.....	43
2.2.2.1.	Siarczek kadmu.....	45
2.2.2.1.1.	Zastosowania siarczku kadmu.....	46
2.2.2.1.2.	Metody otrzymywania siarczku kadmu.....	50
2.2.2.1.2.1.	Metody konwencjonalne.....	50
2.2.2.1.2.2.	Nowe metody syntezy siarczku kadmu.....	50
3.	CEL I ZAKRES BADAŃ	60
4.	CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA	62
4.1.	Otrzymanie substratów do syntez.....	62
4.1.1.	Otrzymanie silanotiolanu cynku(II).....	62
4.1.2.	Synteza ditiokarbaminianów potasu i 3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1 <i>H</i>)-tionu.....	64
4.2.	Otrzymanie kompleksów z mieszanymi ligandami S-donorowymi.....	64
4.2.1.	Reakcje prowadzone w mieszaninie toluen/propanol-2 (Metoda I).....	65
4.2.2.	Reakcje prowadzone w mieszaninie toluen/woda (Metoda II).....	65
4.2.3.	Charakterystyka otrzymanych związków.....	68
4.3.	Otrzymywanie siarczków.....	71
4.3.1.	Charakterystyka otrzymanych produktów.....	71

4.4.	Aparatura i dane pomiarowe.....	72
5.	WYNIKI I DYSKUSJA.....	77
5.1.	Struktura silanotiolanów cynku(II).....	77
5.2.	Próby otrzymania tri- <i>tert</i> -butoksyilanotiolanowych kompleksów z innymi ligandami S-donorowymi.....	83
5.3.	Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ligand typu <i>1,1-ditio</i> -.....	84
5.3.1.	Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ditiokarbaminianową przykoordynowane do atomu kadmu.....	84
5.3.2.	Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ditiokarbaminianową przykoordynowane do atomu cynku.....	99
5.3.3.	Wiązania wodorowe w strukturze kompleksów Cd i Zn zawierających równocześnie ligandy silanotiolanowe i ditiokarbaminianowe.....	104
5.3.4.	Próba syntezy kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ksantogenianową lub ditiofosfinianową związane z atomem Cd i Zn.....	109
5.4.	Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i cząsteczkę tionu przykoordynowane do kadmu.....	110
5.5.	Próby uzyskania innych związków o rdzeniu bogatym w siarkę, wynikającym z obecności dwóch różnych ligandów S-donorowych.....	114
5.6.	Analiza termiczna i kinetyka rozkładu wybranych związków.....	115
5.7.	Otrzymywanie cienkich warstw.....	128
5.7.1.	Cienkie warstwy uzyskane techniką nakładania obrotowego.....	128
5.7.2.	Cienkie warstwy uzyskane techniką MAPLE.....	134
5.8.	Kompleksy kadmu(II) o rdzeniu bogatym w siarkę jako substraty do otrzymywania CdS.....	136
5.8.1.	Dyfraktometria proszkowa.....	137
5.8.2.	Widma dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego.....	138
5.8.3.	Mikroskopia elektronowa.....	139
5.8.4.	Charakterystyka spektroskopowa.....	142
5.8.5.	Fotoprzewodnictwo.....	143
6.	WNIOSKI I PLANY NA PRZYSZŁOŚĆ.....	145
7.	ABSTRAKT.....	147
8.	ABSTARCT.....	148
9.	PODZIEKOWANIA.....	149
10.	ZAŁĄCZNIKI.....	150
	LITERATURA.....	155

1 WSTĘP

Poszukiwanie nowych materiałów dla elektroniki molekularnej, nanotechnologii oraz fotoniki znajduje się w centrum zainteresowania interdyscyplinarnych badań naukowych, stanowiąc obecnie jedno z większych wyzwań technologicznych. W nurt ten doskonale wpisują się prowadzone przez ostatnie dekady XX wieku prace nad otrzymywaniem i zastosowaniem półprzewodników – substancji, których szerokość pierwszego pasma wzbronionego jest węższa od 3 eV. Do jednych z najczęściej używanych materiałów tego typu należą tzw. układy II-VI, m.in. siarczek kadmu(II). Z tego powodu obecnie dąży się do otrzymania nowych i efektywnych prekursorów cienkich warstw o określonej charakterystyce. Projektowanie nowoczesnych przyrządów elektronicznych wymaga bowiem stosowania materiałów o, z góry założonych, niejednokrotnie unikatowych zespołach właściwości, na ogół nieosiągalnych przez dotychczas stosowane półprzewodniki. Przez wiele lat w technologii przyrządów elektronicznych największym powodzeniem cieszyły się materiały monokrystaliczne o wysokim stopniu czystości. Wysokie koszty ich produkcji oraz powszechne dążenie do miniaturyzacji urządzeń elektronicznych przyczyniły się jednakże do podejmowania prac nad zastąpieniem ich innymi, tańszymi (choć krystalograficznie mniej doskonałymi) materiałami w postaci polikrystalicznych cienkich warstw [10]. W ostatnich latach szczególnie dużo uwagi poświęca się strategiom typu „*bottom-up*”, a więc takim, które opierają się na – kolejno – zaplanowaniu, syntezie, a następnie zweryfikowaniu przydatności nowo otrzymanych prekursorów, co ma doprowadzić do końcowego wdrożenia uzyskanych produktów ich rozkładu w nowych gałęziach technologicznych (Rys. 1). Rolą chemika syntetyka jest już zatem nie tylko zaprojektowanie i przeprowadzenie syntez odpowiednich związków, ale także zainteresowanie nimi specjalistów w dziedzinie inżynierii materiałowej. Kluczową rolę w tym procesie odgrywa dobór wyjściowych prekursorów molekularnych (*ang. single molecular precursor*) – związków, które zawierają wszystkie atomy tworzące końcowy produkt. Układy takie mogą być z powodzeniem wykorzystywane do uzyskiwania np. warstw siarczków metodami osadzania z par związków chemicznych (CVD, *ang. Chemical Vapor Deposition*).

Modelowanie, dobór i optymalizacja warunków syntezy prekursorów decydują o ich wartościach aplikacyjnych. Może to przyczynić się do zmniejszenia zużycia materiału czy też obniżenia kosztów wytwarzania przyrządów elektronicznych, zwłaszcza w tak wymagającym polu, jakie stanowią ogniwa fotowoltaiczne. Przy wykorzystaniu techniki CVD można otrzymać różnorodne, nowoczesne materiały półprzewodnikowe o specjalnych właściwościach chemicznych, (opto)elektrycznych czy termicznych. Prekursorom wykorzystywanym w tej metodzie stawia się jednakże wysokie wymagania. Muszą to być nietoksyczne, stabilne, łatwe do przechowywania substancje, odznaczające się wysoką czystością i lotnością. Powinny się one wydajnie rozkładać i możliwie selektywnie prowadzić do otrzymania pożądanego produktu. Związki stosowane do osadzania z fazy gazowej powinny wreszcie sublimować w taki sposób, aby tworzące się w fazie gazowej fragmenty mogły ulec dalszemu rozkładowi termicznemu z wytworzeniem warstwy o odpowiednich właściwościach. Najbardziej oczywistymi prekursorami półprzewodnikowych warstw siarczków wydają się związki posiadające wiązania metal-siarka. Z tego też względu w literaturze można znaleźć przykłady zastosowania różnorodnych kompleksów z ligandami S-donorowymi (*por.* Rozdz. 2.2.2.1.2.2). Odpowiedni dobór tych ligandów pozwala „sterować” właściwościami związków, wciąż jednak nie otrzymano prekursora „idealnego”. Jego poszukiwania stanowią jeden z czynników stymulujących badaczy do syntezy układów tego typu, zaś w czasopiśmie naukowych ukazuje się nadal wiele prac dotyczących syntezy i właściwości nowych kompleksów z S-donorami. Wśród tych doniesień znaleźć można dane dotyczące układów zawierających przynajmniej dwa różne ligandy tego typu, koordynujące do jednego centrum metalicznego (*por.* Rozdz. 2.1.3). Poza jedną publikacją dotyczącą związków cyny [11] nie było dotąd jednakże jakichkolwiek systematycznych badań układów zawierających mieszane ligandy S-donorowe jako substratów do osadzania warstw siarczków. Fakt ten dziwi, gdyż posłużenie się dwoma różnymi ligandami wydaje się stwarzać większe możliwości „manipulacji” właściwościami kompleksu w porównaniu z tym, co umożliwi np. jedynie prosta wymiana podstawnika. Nie analizowano również związków koordynacyjnych z ligandami zawierającymi wiązanie siarka-krzem, co również zastanawia, zwłaszcza jeśli weźmie się pod uwagę możliwość zwiększenia lotności związku poprzez wprowadzenie sila-podstawników [12]. Niewielka ilość informacji i badań dotyczących tego typu układów jako prekursorów odpowiednich siarczków, wpłynęła na konieczność rozpoczęcia badań na tymże polu.

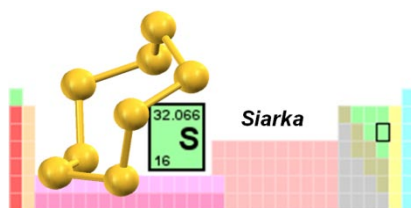


Rys. 1. Idea pozyskiwania nowych prekursorów siarczków o znaczeniu przemysłowym.

2 CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Ligandy S-donorowe w chemii koordynacyjnej

2.1.1. Siarka i jej związki



Rys. 2. Siarka a układ okresowy pierwiastków.

*αὐτὰρ ὁ γὰρ προσέειπε φίλην τροφὸν Εὐρύκλειαν:
"οἶσε θέτιον, γρη῏, κακῶν ἀκοῶς, οἶσε δὲ μοι πῦρ,
οὐρα θεῶσσο μεγαρον!..."*

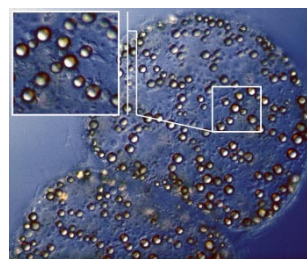
*Właśnie Odysej mówił Euryklei starej:
„Przynieś siarki; co kłutwę odczynia i czary,
Toż ognia, bym wykadził komnaty”*

Homer, Odyseja, Pieśń 22, wersety 480-483 [13]

Co łączy ze sobą zapalki, fungicydy, proch strzelniczy, opony samochodowe i największą dotąd wyizolowaną bakterię? Odpowiedź dla (bio)chemika wydaje się jednoznaczna – siarka. Siarka, znajdująca w postaci prostych związków w wulkanach i gorących źródłach, należy do jednych z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków kuli ziemskiej [14]. Ale nie tylko. Można ją spotkać w meteorytach, a ciemny obszar w pobliżu krateru Aristarchus na naturalnym satelicie Ziemi jest najprawdopodobniej związany z obecnością jej pokładów [15]. Także jeden z księżyców Jupitera – Io – zawdzięcza swój kolor obecności różnorodnych form siarki – stopionej, stałej i gazowej [16]. Związki siarki to jednakże nie tylko jej tlenki, siarkowodór, kwasy siarkowe czy ich sole, które stanowią wiele z minerałów w naszym otoczeniu (anhydryt – CaSO_4 , piryt – FeS_2 , baryt – BaSO_4 , chalkopiryt – Cu_2FeS_2 , czy cynober – HgS). Siarka jest bowiem niezbędna do życia, a to ze względu na fakt, że wchodzi w skład naturalnych aminokwasów – metioniny, cystyny i cysteiny oraz innych biologicznie ważnych związków – w tym peptydów, białek, niektórych witamin (B1 czyli tiaminy), jak również wielu innych substancji organicznych. Ponadto, dzięki tworzeniu mostków disiarczkowych, stabilizuje ona połączenia białkowe [17].

Siarka znana była już w starożytności. Stosowano ją do okadzania, odpędzania złych duchów, chorób i nieszczęść. Do pierwiastków zaliczył ją dopiero w 1777 roku Antoine Laurent Lavoisier [18] i od tego czasu jej związki znalazły istotne zastosowania, stając się cennymi surowcami przemysłowymi [19]. Ze względu na niski punkt zapłonu siarka sto-

sowana była przez stulecia do wyrobu czarnego prochu i ogni sztucznych. W medycynie – przy chorobach skórnych – stosowana jest siarka koloidalna. Służy ona również jako środek do zwalczania pasożytów roślinnych i z tego też względu znalazła zastosowanie w produkcji pestycydów. Siarkę używa się przy produkcji barwników, rozpuszczalników (CS_2), środków dezynfekcyjnych, zapalek, papieru i celulozy. Stosowana jest ponadto do produkcji tzw. betonu siarkowego, będącego materiałem specjalnego zastosowania, nie ulegającym działaniu kwasów. Dużych ilości siarki używa się także w procesie wulkanizacji, w trakcie którego – po uplastycznianiu kauczuku – następuje jego przejście, na skutek zachodzącego procesu sieciowania ($100-150^\circ C$), w stan elastyczny. Siarkę kumuluje w sobie wreszcie największa znana bakteria (Rys. 3), bytująca w osadach dennych szelfu kontynentalnego u wybrzeży Namibii i Zatoki Meksykańskiej [20]. Jej nazwa *Thiomargarita namibiensis* – w języku Cycecona oznacza „siarkową perłę z Namibii” i związana jest z obecnością w periplazmie nietoksycznych inkluzji siarkowych, stanowiących bezpieczną formę przechowywania produktu przekształcania jonów S^{2-} .



Rys. 3. *Thiomargarita namibiensis* [21].

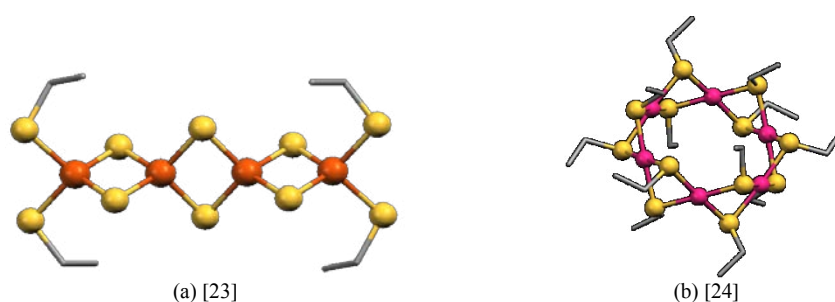
2.1.2. Związki siarki jako ligandy w chemii koordynacyjnej

Siarka jest typowym przedstawicielem tlenowców – 16 grupy układu okresowego zaś obecność sześciu elektronów walencyjnych na zewnętrznej powłoce atomu decyduje o jej właściwościach chemicznych. W wyniku przyłączenia dwóch elektronów, tworzą się ujemnie naładowane, dwuwartościowe jony, które mogą podlegać dalszym reakcjom. Jak już wspomniano powyżej wiele związków siarki znalazło zastosowanie – niektóre spośród nich w postaci kompleksów z jonami metali.

2.1.2.1. Tiolany

Oprócz prostych połączeń z tlenem i wodorem, siarka tworzy także szeroką gamę bardziej złożonych związków, mogących niekiedy pełnić rolę ligandów. Takie cząsteczki, wchodząc w dalsze reakcje z jonami metali, tworzą jeszcze bardziej złożone związki kompleksowe. Zaliczają się do nich między innymi tiole (RSH) – czyli merkaptany (z łac. *mercurius captans* oznacza „wiązący rtęć”), które jako źródło liganda, mogą reagować z jonami metali, tworząc związki kompleksowe o istotnym znaczeniu dla wielu dziedzin (por. s. 12). Anion tiolanowy (RS^-) uważany jest powszechnie za jeden z podstawowych ligandów w chemii związków koordynacyjnych [22]. Jest to ligand miękki, bogaty w elek-

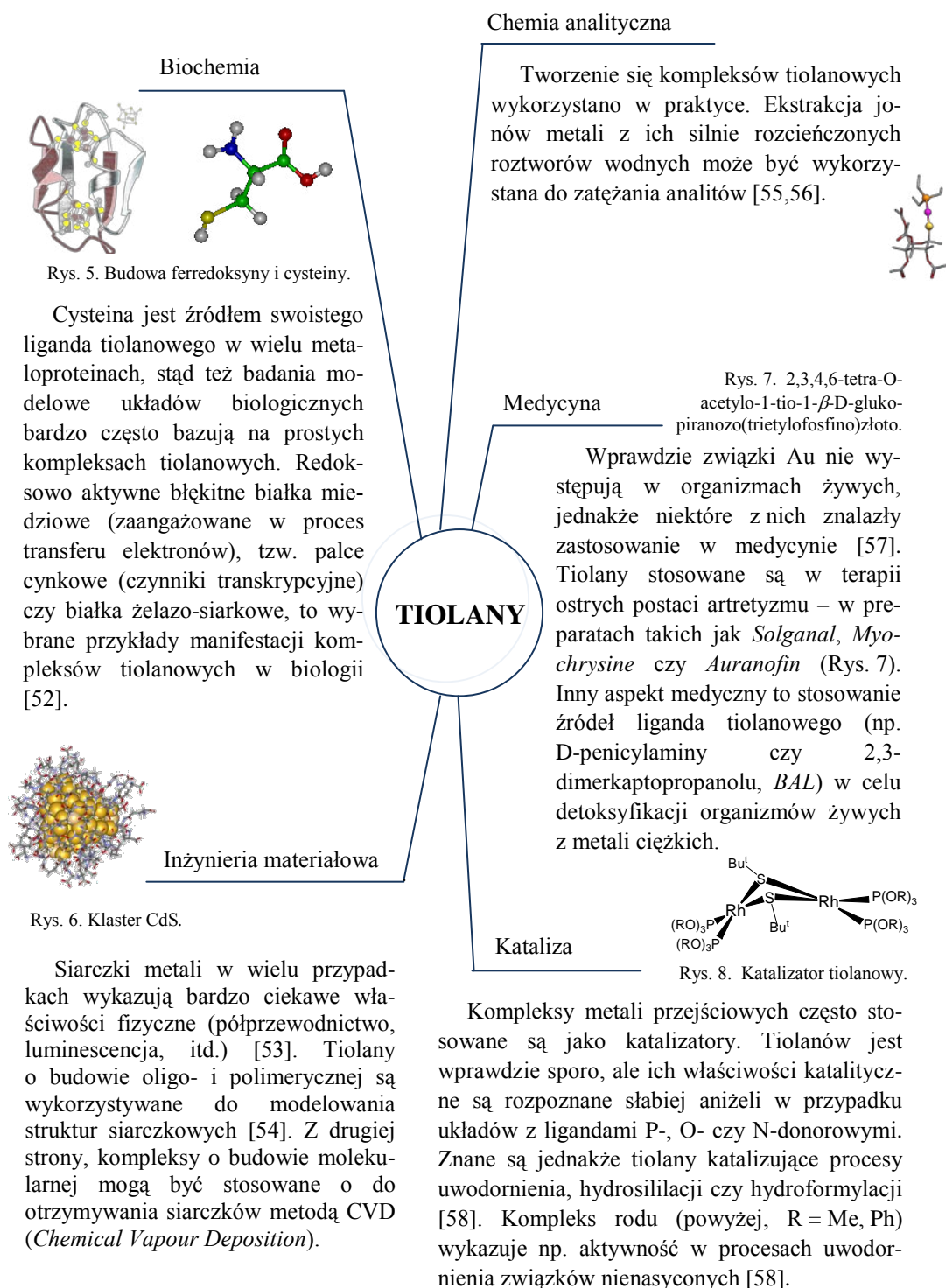
trony i tym samym wykazujący znaczne powinowactwo do wielu metali. W związkach kompleksowych porównywany jest on do S^{2-} i HS^- i nazywany „siarczkiem z uchwytem”, jednakże – w odróżnieniu od prostych jonów – wykazuje znacznie większą różnorodność tworzących się przy jego udziale związków kompleksowych. Siarka tiolanowa wykazuje silną tendencję do mostkowania, w rezultacie czego bardzo często tworzą się układy siarczkowe, wielordzeniowe i polimeryczne (*por.* Rys. 4). Można temu zapobiec stosując taki podstawnik R, który będzie obniżał gęstość elektronową na atomie siarki, bądź też wprowadzał steryczną przeszkodę, uniemożliwiającą tworzenie się tego typu form.



Rys. 4. Przykłady kompleksów tiolanowych z atomami siarki mostkującymi atomy metalu.

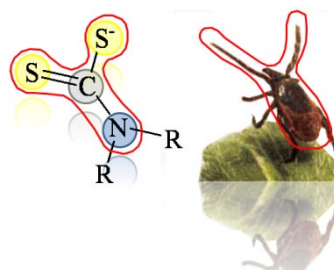
Znaczny wzrost zainteresowania kompleksami tiolanowymi notuje się w ostatnich latach wraz z rozwojem biologii molekularnej czy inżynierii materiałowej (*por.* str. 12). Przytoczone zastosowania nie wyczerpują oczywiście całości tematu stanowiąc jedynie ilustrację i skromne uzasadnienie tezy o potrzebie dalszego rozwijania tematyki kompleksów z ligandami tiolanowymi. Źródła liganda tiolanowego mogą być różne – w olbrzymiej większości są nimi tiole organiczne, alkilowe bądź aryłowe, czasem posiadające dodatkowe podstawniki, w tym zdolne do koordynacji, jak np. w aminotiolach. Niekiedy włącza się do tej grupy pochodne tiokwasów, zazwyczaj karboksylowych, ale także fosforowych (omówione w kolejnym rozdziale).

W nurt ten doskonale wpisują się także badania związków krzemosiarkkowych prowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej PG, od wielu lat stanowiące jej specjalność naukową. Zaowocowały one m.in. zastosowaniem silanotiołu jako źródła unikatowego liganda silanotiolanowego, który, mając wiele cech wspólnych z ligandami tiolanowymi pochodzenia organicznego, (układ S-C) jest tiolanem w zasadzie nieorganicznym (układ S-Si-O). Stosując głównie odporny na hydrolizę tri-*tert*-butoksylsilanotiol [25] otrzymano szereg związków kompleksowych, tak homo- jak i heteroleptycznych [26-51] oraz określono ich struktury. Przykład silanotiolanów, a więc układów w których ligand wywodzi się nie od tiolu organicznego ale od silanotiołu (wiązanie Si-SH), pokazuje, że chemia związków kompleksowych z ligandami S-donorowymi nie musi się ograniczać do posługiwania się jedynie prostymi ligandami pochodzenia organicznego (opartymi o C-S). Chemia koordynacyjna wiązań metal-siarka obejmuje bowiem szeroką gamę innych, poza wspomnianymi tiolanami, ligandów [22].

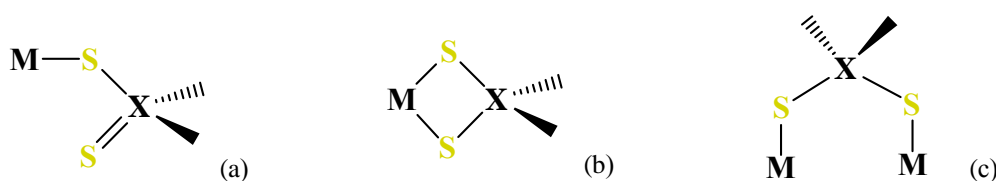


2.1.2.2. Ligandy typu 1,1-ditio-

Ligandy ditiokarbaminianowe, ditiofosforanowe czy ksantogeniany znajdują się w centrum zainteresowań chemii koordynacyjnej od wielu lat, wykazują bowiem wielość typów koordynacyjnych. Prowadzi to do różnorodności, otrzymywanych przy ich użyciu, struktur tak molekularnych, jak i supramolekularnych [59]. Związki typu 1,1-ditio- mogą koordynować na kilka sposobów (Rys. 10), pełniąc rolę ligandów: jednodonorowych (a), dwudonorowych tj. chelatujących (b), bądź mostkujących (c) i tworząc kompleksy jedno- lub wielordzeniowe.



Rys. 9. Ditiokarbaminian jako przykład liganda kleszczowego. (Zdjęcie © Bayer Animal Health)

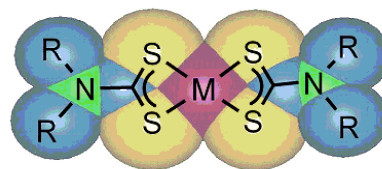


Rys. 10. Podstawowe typy koordynacji (X = P, As, podobnie dla C).

W rzeczywistości tworzące się wzory koordynacyjne są jeszcze bardziej zróżnicowane, ponieważ może występować chelatowanie z równoczesnym mostkowaniem, zaś samo ugrupowanie S—X—S może wykazywać zachowanie izobidentne (symetryczne) lub też anizobidentne (niesymetryczne) w przypadku typów koordynacji (b) i (c).

2.1.2.2.1. Ditiokarbaminiany

Reakcja disiarczku węgla z różnorodnymi nukleofilami prowadzi do otrzymania pochodnych ditiokwasów. Zdeprotonowana forma tych związków (XCS_2^-) może reagować z metalami, powodując powstanie związków kompleksowych, w których ligand 1,1-ditio- tworzy z jonem metalu czteroczłonowy pierścień [22]. Kompleksy tego typu zostały opisane dla szeregu metali oraz znalazły szerokie zastosowanie m.in. w chemii analitycznej (por. Rozdział 2.1.2.4).



Rys. 11. Schematyczna budowa ditiokarbaminianu metalu(II).

Reakcja disiarczku węgla z aminami pierwszo- i drugorzędowymi (zarówno alifatycznymi, jak i aromatycznymi) prowadzi do utworzenia ditiokarbaminianów o wzorze ogólnym: $[R_2NH_2^+][^-SSCNR_2]$ [60]. Najprostszy z nich można otrzymać w wyniku bezpośredniej reakcji:



zaś inne przy użyciu np. wodorotlenku metalu alkalicznego:



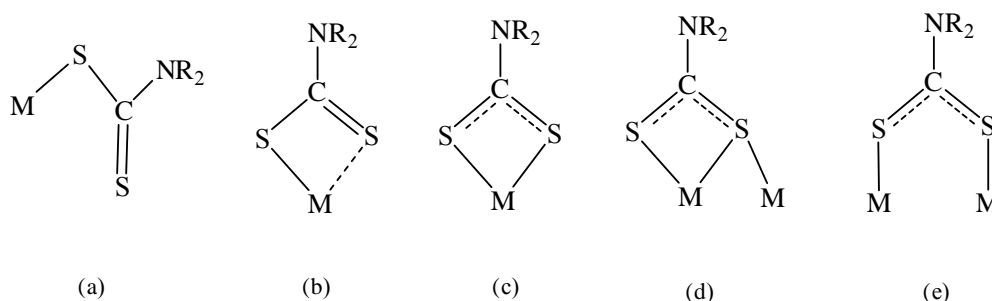
Ditiokarbaminiany są zatem otrzymywane przez nukleofilową addycję odpowiedniej aminy R^1R^2NH do elektrofilowego centrum jakim jest węgiel tiokarbonylowy w disiarczku węgla [61]. Ponieważ otrzymywane w ten sposób wolne kwasy ditiokarbaminowe (R_2NCS_2H) są nietrwałe, reakcję prowadzi się w obecności zasady (zazwyczaj NaOH lub KOH), która pełni rolę aktywatora aminy oraz czynnika pozwalającego wyizolować produkt w postaci soli, która jest już znacznie trwalsza. Wydajność tej reakcji zależy przede wszystkim od rozpuszczalnika, rodzaju użytej aminy oraz jej zasadowości. Oczyszczanie produktu na ogół odbywa się przez krystalizację, która, niestety, może czasami prowadzić do rozkładu związku, szczególnie w trakcie jego ogrzewania.

Ditiokarbaminiany będące pochodnymi amin pierwszorzędowych są labilne i w obecności zasad przekształcane są do odpowiednich izotiocyanianów [22]. Najprostszy związek z tej serii, H_2NCSSH , może być otrzymany w wyniku zakwaszenia roztworu soli amoniowej, przy czym sól ta łatwo hydrolizuje zgodnie z równaniem:



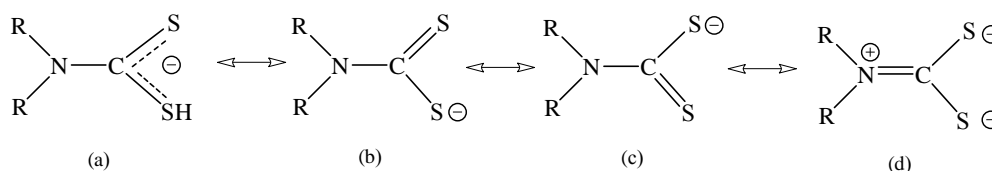
Więcej wiadomo natomiast na temat soli tworzonych przez kwasy ditiokarbaminowe z metalami alkalicznymi oraz z metalami bloku *d*. Zaobserwowano między innymi, że ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych zwiększa się wraz ze wzrostem wielkości podstawnika na atomie azotu [62].

Różnorodność połączeń, wynikająca z charakteru grupy $>N-CS_2^-$, pozwala na otrzymanie, ciekawych z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych, struktur molekularnych i supramolekularnych. Ligand ditiokarbaminianowy (dtc) potrafi koordynować do metalu na wiele różnych sposobów. Podstawowe typy pokazano na Rys. 12. Warto zauważyć, że w jednym związku może wystąpić więcej niż jeden typ koordynacji. Poza tym, wszystkie, z wyjątkiem jednodonorowego (Rys. 12a), mogą być zrealizowane na sposób symetryczny (*izobidentnie*, Rys. 12c) i asymetryczny (*anizobidentnie*, Rys. 12b). Co więcej, zdolność liganda do mostkowania prowadzi często do związków wielometalicznych, dwu- i wyżej rdzeniowych (Rys. 12 d,e). Jeżeli jeszcze wziąć pod uwagę fakt, że większość pierwiastków układu okresowego tworzy ditiokarbaminiany łatwo, to nic dziwnego, że w Cambridge Structural Database jest zdeponowanych ponad 1500 struktur związków, które posiadają przynajmniej jeden ligand wywodzący się od N,N-dipodstawionego kwasu ditiokarbaminowego [1,2].



Rys. 12. Podstawowe sposoby wiązania się ugrupowania ditiokarbaminianowego z metalami wg [63].

W większość scharakteryzowanych strukturalnie związków kompleksowych tego typu to połączenia wywodzące się od metali takich jak Cd, Zn, Bi, Hg, czy Au [1], a więc o znacznym charakterze tiofilowym. Wiąże się to m.in. z przemysłowym zastosowaniem ditiokarbaminianów. Wszystkie te związki otrzymuje się na ogół wychodząc z tak (pozornie) prostych substratów jak odpowiednie ditiokarbaminiany sodu czy, rzadziej, potasu lub amonu, a bardzo rzadko innych litowców. Istotną cechą ligandów omawianego typu jest zdolność do stabilizowania wysokich stopni utlenienia np. Fe(IV), Cu(III) czy Ni(IV) [64]. Jest to wynikiem delokalizacji ładunku w obrębie liganda [65] (Rys. 13d).

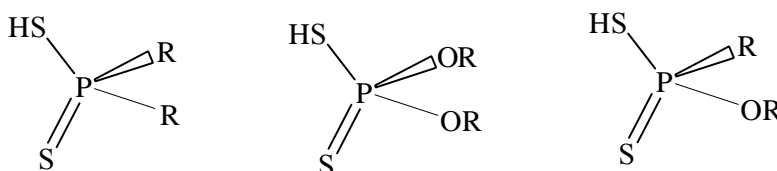


Rys. 13. Struktury rezonansowe liganda dtc.

Związki z ligandem ditiokarbaminianowym, ze względu na swą bardzo niską toksyczność, łatwą syntezę oraz niewielki koszt znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe, które omówiono w Rozdziale 2.1.2.4, zaś ich wdrożenie w procesach o znaczeniu technologicznym zainicjowało dalszy rozwój badań tego typu układów.

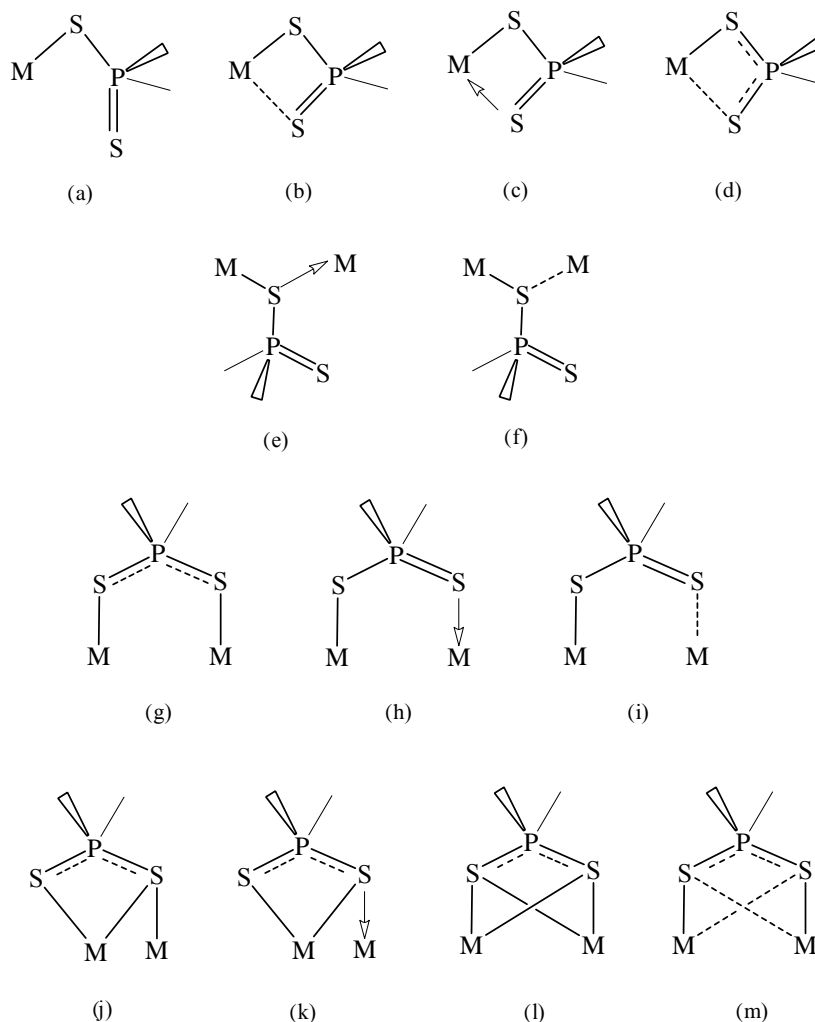
2.1.2.2.2. Ditiofosfiniany, ditiofosforany, ditiofosfoniany

Ligandy typu fosforo-1,1-ditiolanowych, obejmują grupę ditiofosfinianów $M[S_2PR_2]_n$, ditiofosforanów $M[S_2P(OR_2)]_n$, i ditiofosfonianów $M[S_2P(OR)R^+]_n$ (Rys. 14). Układy te są szczególnie interesujące z punktu widzenia tworzących się wzorów koordynacyjnych. Chelatowanie często prowadzi bowiem do tworzenia nieorganicznych (tj. bezwęglowych) pierścieni [66] i centrów bogatych w siarkę. Ditiofosfiniany są już dostępne jako produkty handlowe, jednakże ich synteza wciąż następuje z trudnością – zwłaszcza w przypadku pochodnych alkilowych. Ditiofosfoniany stosowane są jako ligandy dopiero od niedawna, a obecność grupy alkoksylowej na fosforze może radykalnie zmieniać strukturę i właściwości tworzących się kompleksów w porównaniu do odpowiednich fosfinianów [67].



Rys. 14. Kwasy – źródła (proligandy) reszt typu *fosforo-1,1-ditio*:-
(a) ditiofosfinowej, (b) ditiofosforanowej (dtp), (c) ditiofosfonianowej.

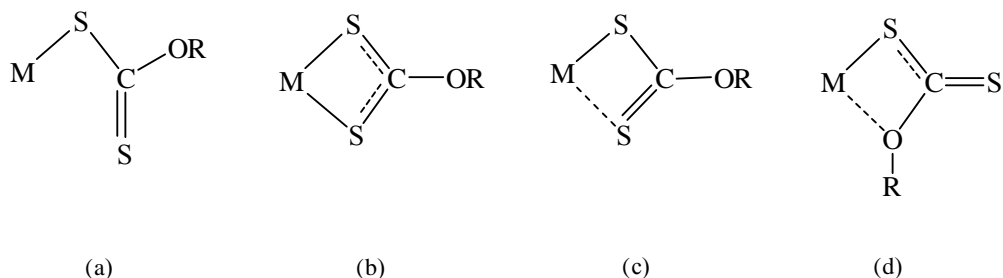
Przy udziale ligandów typu *fosforo-1,1-ditio*- tworzyć się może szeroka gama wzorów koordynacyjnych [63]. Koordynacja typu jednodonorowego (monodentnego, Rys. 15a) występuje względnie rzadko [68,69], tak jak i oddziaływanie przez jeden atom siarki do dwóch centrów metalicznych (Rys. 15e). W przypadku chelatowania, możemy mieć do czynienia z koordynacją anizobidentną z odmiennymi parametrami wiązań – pojedynczego (P–S) i podwójnego (P=S). Równocześnie może występować oddziaływanie $M \cdots S$ (Rys. 15b), bądź też tylko nieco dłuższe od kowalencyjnego wiązanie $M \leftarrow S$ (Rys. 15c). Oczywiście możliwa jest również koordynacja symetryczna, z niemalże identycznymi długościami wiązań P–S (Rys. 15d). Niekiedy można również spotkać symetryczne (Rys. 15g) i niesymetryczne oddziaływania (Rys. 15h,i), w które zaangażowane są obydwa atomy siarki, a ponadto pojawić się mogą bardziej rozbudowane, wielordzeniowe układy koordynacyjne (Rys. 15j-m), a także chelatowanie połączone z mostkowaniem jednego lub więcej centrów metalicznych. Oddziaływanie niesymetryczne występuje głównie w przypadku metali grup głównych, zaś symetryczne w kompleksach metali przejściowych [68,69].

Rys. 15. Podstawowe sposoby wiązania się ugrupowań typu *fosforo-1,1-ditio-* z metalami wg [63].2.1.2.2.3. *O*-alkilo(arylo)ditiowęglany (ksantogeniany)

W roku 1815 Zeise otrzymał pierwsze pochodne potasu, sodu, baru, ołowiu i miedzi typu $M(S_2COR)_n$ [70] i nazwał je – od koloru związków jakie tworzyły z jonami miedzi – ksantogenianami (z *gr. xantos* oznacza blond). Stwierdził on również niestabilność kwasów ditiowęglowych, które łatwo utleniały się do disiarczków. Ksantogeniany otrzymuje się obecnie w wyniku reakcji disiarczku węgla z alkoholami (bądź fenolami) w obecności wodorotlenku (zwykle KOH), używając jako rozpuszczalnika nadmiaru alkoholu [71], węglowodoru lub acetonu [72], zgodnie z poniższym równaniem:



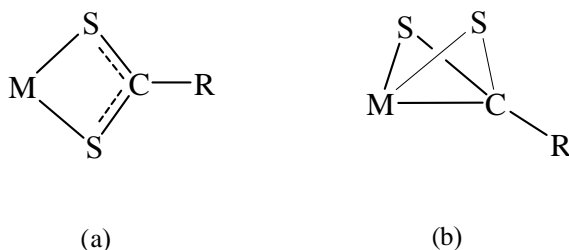
Jako ligandy zazwyczaj stosuje się alkiloksantogeniany, będące pochodnymi monoalkoholi, chociaż diole reagują w podobny sposób. W efekcie można otrzymać hydroksyalkiloksantogeniany np. $M[S_2CO(CH_2)_nOH]_2$, ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) [73] lub diksantogeniany, $M[S_2CO(CH_2)_nOCS_2]_2M$, w zależności od zastosowanego stosunku molowego reagentów [74]. Co ciekawe, kompleksy ksantogenianowe mogą być niekiedy otrzymane w wyniku bezpośredniej insercji CS_2 do związków zawierających wiązanie $M-OR$ [75-77] lub $M-OPh$ [78,79]. Ksantogeniany tworzą również szeroką gamę wzorów koordynacyjnych [80,81] i mogą zachowywać się na sposób jednodonorowy (Rys. 16a), chelatujący symetryczny (Rys. 16b) lub niesymetryczny (Rys. 16c), a także jako S,O -donory (Rys. 16d).



Rys. 16. Podstawowe sposoby wiązania się ugrupowania ksantogenianowego z metalami wg [63].

2.1.2.2.4. Inne ligandy typu *1,1-ditio*-

Ditiokarboksylany, zawierające fragment RCS_2^- znane są od wielu lat, jednakże — ze względu na ich preparatykę i niską stabilność — wciąż relatywnie rzadko wykorzystywane jako ligandy [63]. Ich źródłem mogą być ditiokwasy $RCSSH$, które są jednakże stosunkowo niestabilne i łatwo utleniają się do odpowiednich disiarczków $(RCSS)_2$. Tworzą one wzory koordynacyjne analogiczne do innych ligandów typu *1,1-ditio*-, jednakże — w odróżnieniu od tych układów — niekiedy pojawia się koordynacja trójdonorowa (tridentna) z tzw. motywem motyla (Rys. 17), tj. z tetraedrycznie ułożonymi atomami metalu, siarki i węgla [82,83].

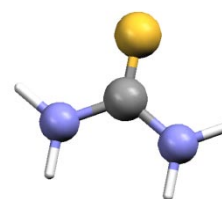


Rys. 17. Przykładowe sposoby wiązania się ugrupowania ditiokarboksylanowego z metalami wg [63].

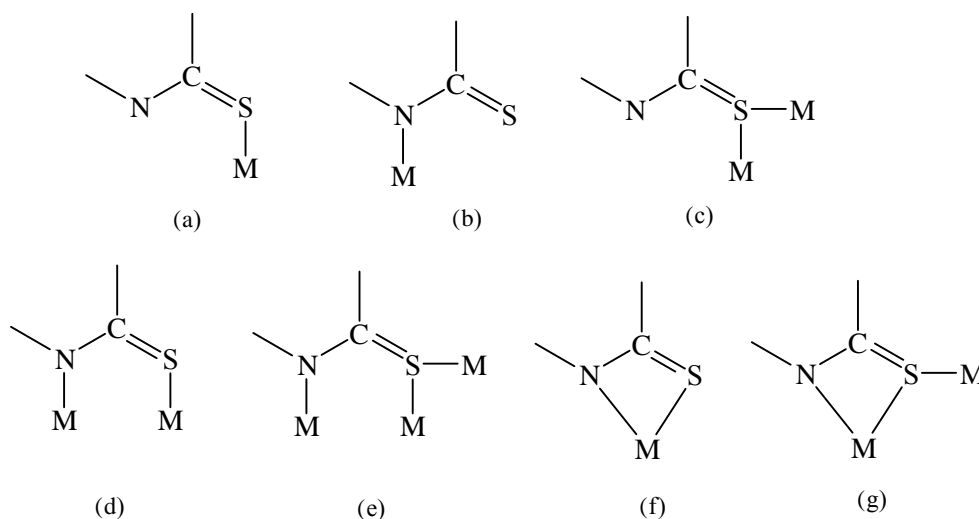
Ditioarsiniany, zawierające fragment $[R_2AsS_2]^-$, reagują podobnie do ditiofosfinianów i tworzą zbliżone wzory koordynacyjne [63]. Kompleksy ditioarsenianowe $M[S_2As(RO)_2]_n$, a więc analogi ditiofosforanów, nie są znane.

2.1.2.3. Tiomocznik i jego pochodne

Do związków siarkowych mogących występować w połączeniach koordynacyjnych jako ligand należy tiomocznik (tiokarbamid, czyli diamid kwasu tiowęglowego) i jego pochodne, tiuram czy disiarczek tetrametylotiuramu [22]. Tiomocznik $(H_2N)_2C=S$ (tu) i jego N,N'-dipodstawione pochodne typu $(RR')_2C=S$ koordynują zwykle do metali o charakterze typowym dla klasy „b” w ujęciu teorii twardych i miękkich kwasów i zasad [6] głównie jako ligandy jednodonorowe. Do tej grupy możemy też zaliczyć wszystkie heterocykliczne tioamidy, które ze względu na obecność w strukturze atomów azotu i siarki mogą pełnić w chemii koordynacyjnej rolę ligandów. Jak wykazały szczegółowe analizy [84] większość z nich — zarówno w stanie stałym, jak i w roztworze — występuje głównie w postaci tionowej, C=S (a nie tiolowej C-SH). Układy te mogą wiązać się z centrami metalicznymi na różnorodne sposoby, przedstawione poniżej. Zdolność liganda do mostkowania prowadzi często do dwurdzeniowych związków koordynacyjnych.



Rys. 18. Część cząsteczki tiomocznika.



Rys. 19. Podstawowe sposoby wiązania się układów tionowych z metalami wg [63].

2.1.2.4. Zastosowanie kompleksów z ligandami S-donorowymi

Zainteresowanie związkami kompleksowymi z ligandami takimi jak tiony czy układy *1,1-ditio*- od lat utrzymuje się na stałym i znacznym poziomie nie tylko ze strukturalnego punktu widzenia, ale i praktycznych zastosowań. Można wyróżnić przynajmniej kilka powodów takiego stanu i, co jest bardziej interesujące, wywodzą się one ze stosunkowo różnych źródeł – poniżej wymienione zostały niektóre z najistotniejszych obszarów ich stosowania.

OPTOELEKTRONIKA

Promieniowanie może oddziaływać z niektórymi materiałami, wywołując całą gamę różnorodnych nieliniowych efektów optycznych (NLO, *ang. nonlinear optics*). Materiały takie znajdują coraz szersze zastosowanie w przechowywaniu danych, telekomunikacji i przetwarzaniu informacji [86]. Materiałów dla NLO poszukuje się głównie wśród prostych związków organicznych, nieorganicznych, metaloorganicznych oraz polimerów [87]. W ostatnim czasie coraz więcej uwagi poświęca się jednakże związkom kompleksowym. Łączą one w sobie cechy zarówno układów organicznych (duży optyczny efekt nieliniowy) jak i nieorganicznych (stabilne, dobrze wykształcone kryształy). Zalety stosowania kompleksów związane są z niedużą przerwą energetyczną pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym, co umożliwia większą liczbę przejść absorpcyjnych takich jak *charge transfer ligand* → *metal* i *metal* → *ligand* w zakresie UV-Vis. Ponadto istnieje w tym przypadku możliwość koordynacji i stabilizowania ligandów, dzięki czemu możliwe staje się sterowanie właściwościami elektronowymi fragmentów organicznych [88]. Do tej pory badano układy zawierające w centrum metalicznym kadm i – jako ligand – tiomocznik [Cd(tu)₂Cl₂] i tiosemikarbazyd [Cd(tsc)Cl₂] [89] oraz tiosemikarbazonowe kompleksy cynku i palladu [90].

KATALIZA

Związkom kompleksowym metali z ligandami S-donorowymi, stosowanym jako katalizatory, poświęcano dotychczas niewiele uwagi i są one przez to znacznie słabiej rozpoznane aniżeli kompleksy z innymi atomami donorowymi. Istnieją jednakże doniesienia o zastosowaniu ich z powodzeniem w procesie uwodornienia, przeniesienia wodoru, reakcjach izomeryzacji czy utlenienia [58]. W dotychczasowych pracach donoszono również o zastosowaniu ditiofosfinianowych kompleksów niklu jako prekursorów katalizatorów w procesie polimeryzacji etylenu [90].

PRZEMYSŁ

Związki z ligandem typu ditiofosforanu czy ditiokarbaminianu od wielu lat są wykorzystywane w rolnictwie jako insektycydy, fungicydy czy pestycydy, głównie dzięki ich wysokiej skuteczności działania przeciw chorobom wywoływanym przez grzyby połączonej z równoczesną niską toksycznością [91-94]. Kompleksy tego typu były z powodzeniem stosowane również jako dodatki w smarach [95-97]. Układy zawierające ligand ditiokar-

baminianowy czy tiuram znalazły z kolei zastosowanie w przetwórstwie kauczuku i gumy [81,98-100]. Addukty ditiokarbaminianowych kompleksów cynku z aminami okazały się bardzo aktywnymi przyspieszaczami w procesie wulkanizacji siarką [101] oraz niskotemperaturowej wulkanizacji lateksu [102]. Ogólnie, główną przyczyną znacznego zainteresowania ditiokarbaminami jest – z jednej strony – łatwość z jaką tworzą związki kompleksowe z metalami, z drugiej zaś strony ich podatność na sekwencyjne reakcje transferu jednoelektronowego [103].

NOWE MATERIAŁY

Nanokrystaliczne półprzewodniki, wykazujące właściwości znacznie różniące się od tych, jakie posiadają materiały otrzymane w masie, stanowią nową grupę materiałów o potencjalnych zastosowaniach na polu elektroniki i fotoniki [104-105]. Jednakże, aby myśleć o sporządzeniu urządzeń opartych na strukturach *nano* – w tym takich jak kropki kwantowe [106-107] – niezbędne jest otrzymanie materiałów o jednakowych wymiarach i właściwościach. Z tego też względu zainteresowanie badaczy koncentruje się obecnie na znalezieniu prekursorów związków typu MX (M = Zn, Cd; X = S, Se). Klasyczne procedury osadzania chemicznego z par związków metaloorganicznych (MOCVD) mają pewne niedoskonałości, które legły u podstaw poszukiwań układów mogących stanowić pojedyncze źródło prekursora półprzewodników typu II-VI [108-109]. W przypadku gdy wyjściowy związek zawiera już bowiem bezpośrednie wiązanie metal-siarka, możliwe jest otrzymanie stosunkowo niedrogich warstw o dużej powierzchni – takich jak w ogniwach fotowoltaicznych. Stąd też prowadzone są prace nad zastosowaniem ditiokarbaminianów oraz diselenokarbaminianów metali dwuwartościowych właśnie jako prekursorów w osadzaniu warstw CdS(Se), ZnS oraz Cd_xZn_{1-x}S [110-113]. Ich niezaprzeczalną zaletą jest fakt, że łatwo przechodzą w fazę gazową, zaś w wyższych temperaturach rozkładają się do odpowiednich siarczków oraz lotnych produktów ubocznych [109,114]. Jednym z pierwszych badanych układów był N,N-dietyloditiokarbaminian kadmu [115]. Ligandy ditiokarbaminianowe, zawierając różne podstawniki alkilowe, wykazują nawet lepsze właściwości z punktu widzenia ich stosowania w MOCVD aniżeli układy podstawione symetrycznie [116]. Również kompleksy zawierające ligandy ksantogenianowe mogą służyć do otrzymywania nanocząstek odpowiednich siarczków, np. CdS, ZnS [117].

MEDYCYNA

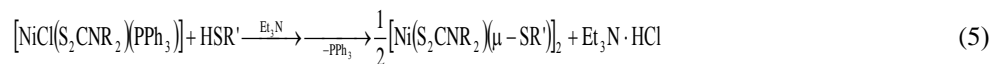
Niektóre kompleksy zawierające ligandy ditiiofosforanowe i ditiokarbaminianowe wykazują właściwości przeciwnowotworowe [118] i są badane pod kątem użycia ich jako nowych farmaceutyków [119]. Z kolei disiarczki tiuramu znane są z aktywności biologicznej, która w ich wypadku przełożyła się na zastosowanie w leczeniu alkoholizmu [120]. Prowadzone są obecnie także próby zastosowania tychże związków oraz układów typu *1,1-ditio-* w przypadku infekcji wywołanych ludzkim wirusem nabytego zespołu upośledzenia odporności [121,122].

2.1.3. Związki kompleksowe z mieszanymi ligandami S-donorowymi

Znanych jest wiele układów zawierających ligandy S-donorowe, jednakże o heteroleptycznych kompleksach, w których występuje jednoczesne wiązanie różnych typów S-donorów wciąż niewiele wiadomo. Budowę i właściwości układów, które zawierałyby mieszane ligandy i w których centrum metalicznym występowałaby koordynacja jedynie poprzez donorowe atomy siarki, scharakteryzowano w bardzo ograniczonym zakresie. Stąd też wciąż stosunkowo niewiele jest informacji strukturalnych obejmujących tę grupę związków [1].

2.1.3.1. Związki kompleksowe zawierające jednocześnie przykoordynowane tiolan i ligand typu 1,1-ditio-

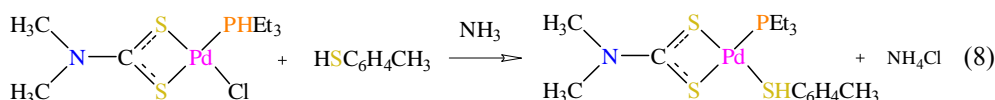
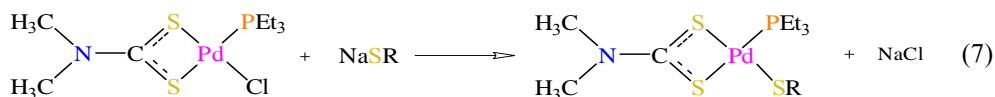
Wśród dotychczas opisanych układów z mieszanymi ligandami S-donorowymi, znajduje się kilka, w których z centrum metalicznym jednocześnie związane są ditiokarbaminian i tiolan. Związki tego typu były otrzymywane w reakcji $[\text{NiCl}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{PPh}_3)]$ z mono- i ditiolami w obecności Et_3N jako akceptora chlorowodoru. Uzyskano w ten sposób kompleksy o budowie dimerycznej typu $[\text{Ni}(\mu\text{-SR})(\text{dte})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$, C_2H_5 i CMe_3) oraz monomerycznej $[\text{Ni}(\text{HS}_2\text{R}')(\text{dte})]$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me-}p$ lub $(\text{CH}_2)_x$ gdzie $x = 2-4$) [123]. Związki te jednakże zostały scharakteryzowane jedynie przy użyciu technik spektroskopowych IR oraz NMR. Produktami syntez prowadzonych przy użyciu takiego zestawu reagentów zajmował się również czeski zespół z Ołomuńca, który badał kompleksy powstałe w wyniku reakcji $[\text{NiX}(\text{dte})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , NCS) z tiolami aromatycznymi [124,125]. Pastorek oraz jego współpracownicy uzyskali kilka pochodnych typu $[\text{Ni}(\mu\text{-L})(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_2$ i $[\text{Ni}(\mu\text{-L})(\text{S}_2\text{CNHR}')_2]$ ($\text{HL} = \text{tiofenol}$, 4-metylotiofenol, 2-thionaftol, kwas tiosalicylowy, 1-heksanotiol, 1-butanotiol; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, C_5H_{10} , C_4H_8 , C_6H_{12} ; $\text{R}' = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$; $\text{dte} = \text{S}_2\text{CN}$). Zsyntezowali oni ponadto dwa kompleksy zawierające ligand ksantogenianowy o wzorze ogólnym $[\text{Ni}_2(\mu\text{-L})_2(\text{S}_2\text{CO-}^i\text{Pr})_2] \cdot n\text{CHCl}_3$, w których atomy metalu są mostkowane przez ligandy tiofenolanowy i 4-metylotiofenolanowy [126]. Związki te zostały scharakteryzowane przy użyciu analizy pierwiastkowej, a także spektrometrii UV-Vis, IR oraz NMR, jednakże – ponownie – dla żadnego z nich nie przeprowadzono pomiaru przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Zespół Darkwy, również zajmujący się badaniem związków niklu, zauważył natomiast, że tworzące się w wyniku reakcji tiolu i $[\text{NiCl}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{PPh}_3)]$ produkty zależą od typu fosfiny użytej do syntezy kompleksu Ni. Gdy do syntez stosowano trifenylofosfinę, reakcja przebiegała zgodnie z zapisem (5) i towarzyszyła jej utrata wspomnianego liganda.



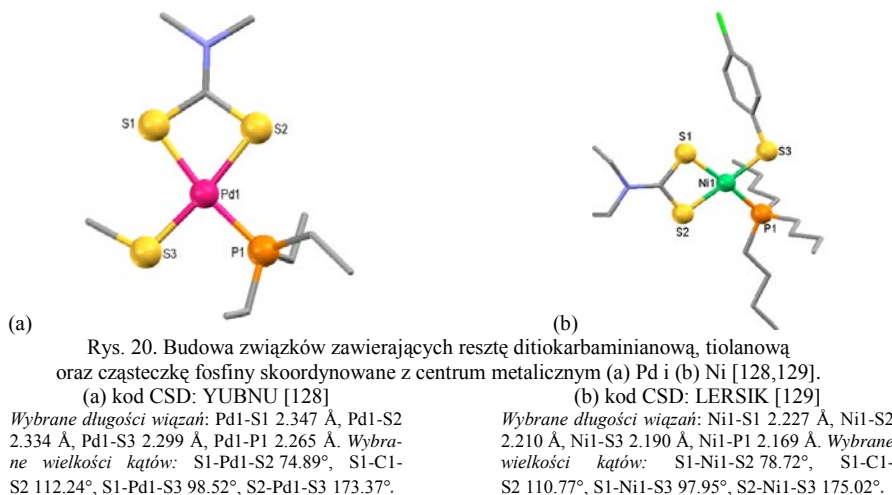
Gdy do syntez wykorzystano z kolei kompleks $[\text{NiCl}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{PBu}_3)]$ powstawał produkt o budowie monomerycznej, zawierający obecną w substracie fosfinę:



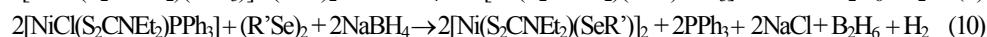
Babikanyisa i Darkwa podobny przypadek odnotowali przy syntezie analogów selenowych [127]. Okazało się, że o ile w przypadku tioli powstają kompleksy dwurdzeniowe $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\mu\text{-SR}')_2]$, to w przypadku selenoli powstawały układy monometaliczne $[\text{Ni}(\text{Se}_2\text{CNR}'_2)(\text{SeR}')(\text{PPh}_3)]$. Skłonność do tworzenia form dimerycznych wydaje się być związana z dwoma czynnikami. Po pierwsze istotna jest zdolność chalkogenu do dostarczania pary elektronowej drugiemu atomowi metalu, po drugie zaś ważna jest przeszkoda steryczna, jaką wprowadza użyta fosfina. Z tego też względu, jeżeli stosuje się ligandy siarkowe, koordynacja do drugiego centrum metalicznego powoduje utratę PPh_3 . Odnotowano również, że kiedy z atomem selenu związane są podstawniki aromatyczne powstają formy monomeryczne, podczas gdy w przypadku podstawników alkilowych, preferowane jest powstawanie dimerów. Zatem, nawet w przypadku mniej zatłoczonej sterycznie fosfiny (np. PBu_3), pod warunkiem obecności donorowego atomu siarki, tworzyć się mogą układy dwurdzeniowe. Tym samym, z punktu widzenia utrzymania form jednordzeniowych, ważniejsze wydaje się być zastosowanie odpowiedniego chalkogenu, zaś względy steryczne zdają się pełnić rolę drugorzędną. Omawiana metoda pozwala zatem na uzyskanie układów zawierających jednocześnie resztę tiolanową i ditiokarbaminianową, a obok nich dodatkowe ligandy P-donorowe [128,129]:



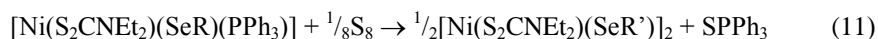
W obydwu opisanych powyżej przypadkach (odpowiednio Pd i Ni w centrum metalicznym, Rys. 20) z centralnym atomem skoordynowany jest ligand tiolanowy, ditiokarbaminian oraz fosfina. Liczba koordynacyjna wynosi 4, zaś geometria centrum może być opisana jako zniekształcona płaska kwadratowa. Co więcej, ligand tiolanowy w $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{SCH}_3)(\text{PEt}_3)]$ może być ilościowo wymieniany, gdy kompleks ten poddaje się reakcji z *p*-metylotiofenolem. Reakcja ta zachodzi najprawdopodobniej wg mechanizmu I_a , tj. dodawany tiol koordynuje do platyny i podlega wymianie poprzez pośredni stan stabilizowany przez wiązania wodorowe [128].



Pewnego rodzaju modyfikacją omawianej metody jest procedura wykorzystująca reakcję pomiędzy $[\text{NiCl}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{PPh}_3)]$ i RSeSeR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ i $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$) w obecności NaBH_4 . W jej wyniku, zależnie od użytych substratów, można uzyskać układy jedno- (9) lub dwurdzeniowe (10), zgodnie z zapisem:

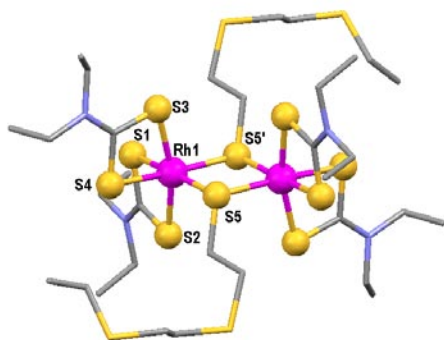


Rolą tetrahydroboranu sodu jest generowanie *in situ* NaSeR , który reaguje z obecnym w mieszaninie reakcyjnej kompleksem niklu [127]. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{SeR})(\text{PPh}_3)]$ można również otrzymać na drodze bezpośredniej reakcji z użyciem tiolu i akceptora chlorowodoru. Co więcej, kompleks jednurdzeniowy można przeprowadzić w dwurdzeniowy na drodze bezpośredniej reakcji z siarką pierwiastkową:



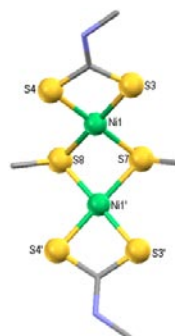
Fosfina zostaje wówczas usunięta z kompleksu w postaci odpowiedniego siarczku [130,131] i uzyskuje się układ o rdzeniu bogatym w siarkę.

Kompleksy o mieszanych ligandach S-donorowych można jednakże otrzymywać również przy użyciu innych metod. Reakcja pomiędzy kompleksem rodu(III) z 1,4,7-tritiacyklononanem a ditiokarbaminianem sodu powoduje rozerwanie wiązania C-S i utworzenie związku $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_2$, gdzie $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}=\text{CH}_2$ (Rys. 21) [132]. Z kolei synteza prowadzona przy udziale N-podstawionego estru kwasu ditiokarbaminowego i octanu niklu(II) umożliwiła uzyskanie, obok prostego tiolanu $[\text{Ni}(\mu\text{-SMe})_2]_6$, kompleksu o mieszanych ligandach $[\text{Ni}(\mu\text{-SMe})(\text{S}_2\text{CNHMe})_2]$ [133]. W przypadku tego związku poza dwoma ligandami tiolanowym z każdym z atomów metalu skoordynowana jest jedna chelatująca reszta ditiokarbaminianowa (Rys. 22).



Rys. 21. $[\text{Rh}(\mu\text{-S}=(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SCH}=\text{CH}_2)(\text{S}_2\text{CN}(\text{Et}_2)_2)_2]$ (kod CSD: ZUQDIY) [132].

Wybrane długości wiązań: Rh1-S1 2.360Å, Rh1-S2 2.370Å, Rh1-S3 2.362Å, Rh1-S4 2.375Å, Rh1-S5 2.350Å, Rh1-S5' 2.361Å. Wybrane wielkości kątów: S5-Rh1-S5' 83.12°, S5-Rh1-S1 172.84°, S5-Rh1-S4 92.37°, S2-Rh1-S3 165.49°, S4-Rh1-S5' 173.12°.



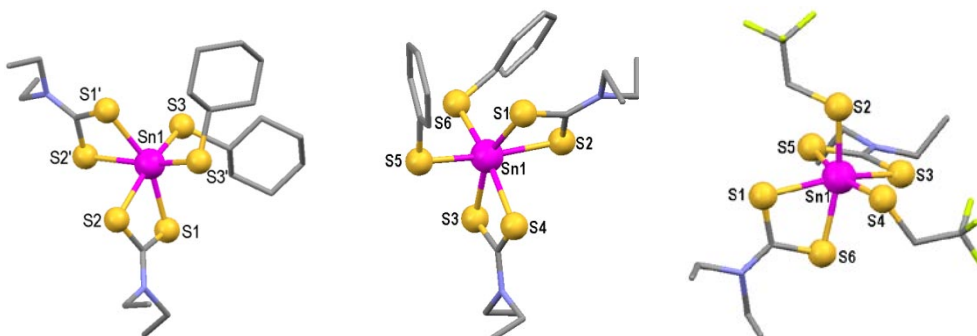
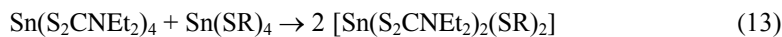
Rys. 22. $[\text{Ni}(\mu\text{-SMe})(\text{S}_2\text{CNHMe})_2]$ [133] (kod CSD: YEGSOS).

Wybrane długości wiązań: Ni1-S3 2.198 Å, Ni1-S4 2.206 Å, Ni1-S7 2.189 Å, Ni1-S8 2.182 Å. Wybrane wielkości kątów: S3-Ni1-S4 78.88°, S3-C11-S4 111.92°, S7-Ni1-S8 80.88°, Ni1-S7-Ni1' 80.51°, S3-Ni1-S8 177.31°.

Jednordzeniowe kompleksy cyny(IV) $[\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{SR})_2]$ (dla R = *c*-Hex, Ph i CH_2CF_3 , Rys. 23) udało się zsyntezować w wyniku utleniającej addycji $(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$ do $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ otrzymanego *in situ* z $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oraz $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SH}$ (12):



jak również na drodze redystrybucji ligandów pomiędzy tiolanem $(\text{RS})_4\text{Sn}$ a ditiokarbami-nianem cyny $\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ (13) [11].



Rys. 23. Budowa strukturalna kompleksów $[\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{SR})_2]$ [11].

Kod CSD: FADYUF

Wybrane długości wiązań: Sn1-S1 2.57Å, Sn1-S2 2.618Å, Sn1-S3 2.450Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Sn1-S2 69.07°, S1-Sn1-S3 95.29°, S2-Sn1-S3 163.46°, S1-Sn1-S3' 98.88°, S2-Sn1-S3' 87.49°, S1-Sn1-S1' 157.72°, S2-Sn1-S2' 88.44°, S3-Sn1-S3' 100.68°.

Kod CSD: FADZAM

Wybrane długości wiązań: Sn1-S1 2.547Å, Sn1-S2 2.573Å, Sn1-S3 2.551Å, Sn1-S4 2.639Å, Sn1-S5 2.473Å, Sn1-S6 2.480Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Sn1-S2 70.84°, S2-Sn1-S3 96.36°, S1-Sn1-S3 156.30°, S3-Sn1-S4 69.52°, S1-Sn1-S4 89.60°, S2-Sn1-S4 87.58°, S3-Sn1-S5 95.01°, S4-Sn1-S5 92.67°, S1-Sn1-S5 97.11°.

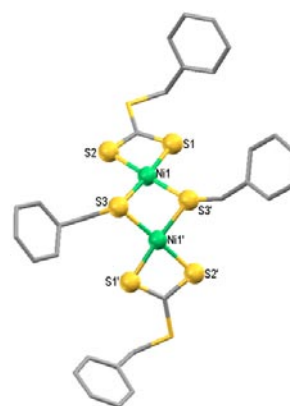
Kod CSD: FADZEQ

Wybrane długości wiązań: Sn1-S1 2.553Å, Sn1-S2 2.475Å, Sn1-S3 2.563Å, Sn1-S4 2.458Å, Sn1-S5 2.577Å, Sn1-S6 2.565Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Sn1-S2 94.42°, S2-Sn1-S3 105.58°, S1-Sn1-S3 153.16°, S3-Sn1-S4 95.87°, S1-Sn1-S4 103.98°, S2-Sn1-S4 84.10°, S3-Sn1-S5 70.57°, S4-Sn1-S5 165.38°, S1-Sn1-S6 70.55°.

Barone wraz ze współpracownikami byli ponadto pierwszymi – i jak dotąd jedynymi – badaczami, którzy posłużyli się układami o mieszanych ligandach S-donorowych jako substratami do osadzania siarczku cyny przy użyciu metod CVD [11]. Fakt, iż żadne inne kompleksy tego typu nie były rozpatrywane z punktu widzenia aplikacyjnego, dziwi, zwłaszcza biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie mieszanych układów zawierających ligandy alkoksy- i β -diketonianowe [134,135].

W celu uzyskania związków heteroleptycznych można wykorzystać także nukleofilowy atak dietyloaminy na atom węgla w ugrupowaniu CS_2 każdego z ligandów tioksantogenianowych (tritiowęglanowych, tx) przykoordynowanych do metalu, przekształcający dany kompleks w analogiczny układ ditiokarbaminianowy typu $[M(\mu-SR)(S_2CNR_2)]_2$ [136]. Poniżej przedstawiono bardziej szczegółowo tę strategię preparatywną, rozpoczynając jednakże od metody syntezy odpowiednich substratów do tej reakcji, czyli związków $[M(\mu-SR)(S_2CSR)]_x$, które same stanowią interesujące układy o rdzeniu bogatym w siarkę.

Kompleksy metali zawierające zarówno resztę tiolanową jak i tioksantogenianową można otrzymać w wyniku reakcji tiolanu (generowanego *in situ* z tiolu i odpowiedniego wodorku) z disiarczkiem węgla. Otrzymuje się wówczas mieszaninę ligandów [137,138] złożoną z odpowiedniego tiolanu i ksantogenianu, której dalsza reakcja z solą metalu prowadzi do powstania pożądanego kompleksu. W ten sposób otrzymano m.in. bis(benzylotritiowęglano- κ^2S,S')di- μ -tiobenzyl-*S*-dinikiel(II) (Rys. 24) [139], $[Ni_2(SCH_2C_6H_5)_2(S_2CSCH_2C_6H_5)_2]$.

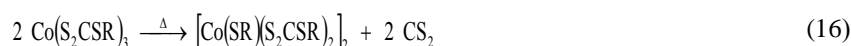


Rys. 24.

$[Ni_2(SCH_2Ph)_2(S_2CSCH_2Ph)_2]$
(kod CSD: BZTCND) [140]

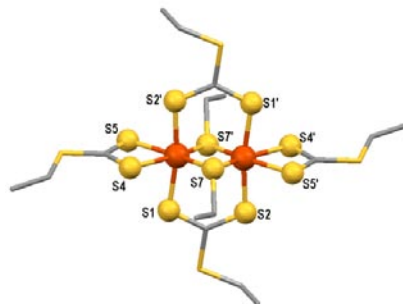
Wybrane długości wiązań: Ni1-S1 2.207 Å, Ni1-S2 2.211 Å, Ni1-S3 2.189 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Ni1-S2 77.70°, S1-C11-S2 111.04°, S3-Ni1-S3' 84.94°, Ni1'-S3-Ni1 77.18°, S2-Ni1-S3 97.44°.

Układy zawierające resztę tiolanową i tioksantogenianową można również uzyskać w wyniku reakcji eliminacji CS_2 z tioksantogenianowych kompleksów metali. Metoda ta została zastosowana po raz pierwszy przez zespół Knox'a w latach 60-tych XX wieku [141]. Tioksantogeniany kobaltu(III) eliminują disiarczek węgla [142], tworząc dimery $[Co(SR)(S_2CSR)_2]_2$ (16) w których atomy metalu są połączone przez mostkujące atomy siarki reszt tiolanowych.



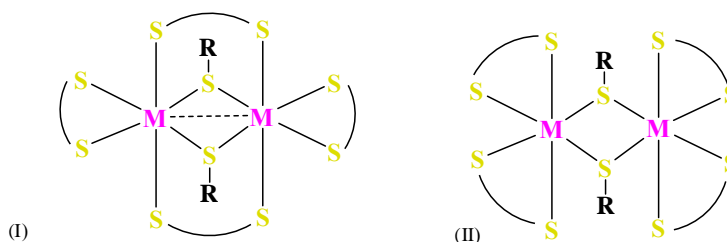
W powstającym w ten sposób kompleksie $[Co(\mu-SC_2H_5)_2(S_2CSC_2H_5)]_2$ [142] występują dwa różne rodzaje wiązań metal-siarka o średnich długościach wynoszących odpowiednio:

Co-S_{tiolanowa} – 2,246Å oraz Co-S_{tioksantogenianowa} – 2,274Å. Gdy jednak bliżej przypatrzeć się wiązaniom pomiędzy metalem, a atomami donorowymi liganda kleszczowego, można zauważyć, że „ekwatorialne” wiązania Co-S (w pozycji *trans* do grupy mostkującej) czyli położone w płaszczyźnie rombu utworzonego przez rdzeń Co₂S₂ są dłuższe aniżeli wiązania „aksjalne” (w położeniu *cis* do grupy mostkującej). Podobną zależność odnotowano dla dimerycznego kompleksu [Fe(μ -SC₂H₅)(S₂CSC₂H₅)₂]₂ (Rys. 25) [143]. Co ciekawe, związki Fe^{III} posiadają budowę typu (I), zaś kompleksy kobaltu(III) typu (II, Rys. 26). W przypadku układu z atomami Fe^{III} w centrum odległość pomiędzy nimi wynosi 2,618Å, najprawdopodobniej występuje zatem oddziaływanie Fe^{III}⋯Fe.



Rys. 25. Budowa [Fe(SC₂H₅)(S₂CSC₂H₅)₂]₂ (kod CSD: ESEXF10) [143].

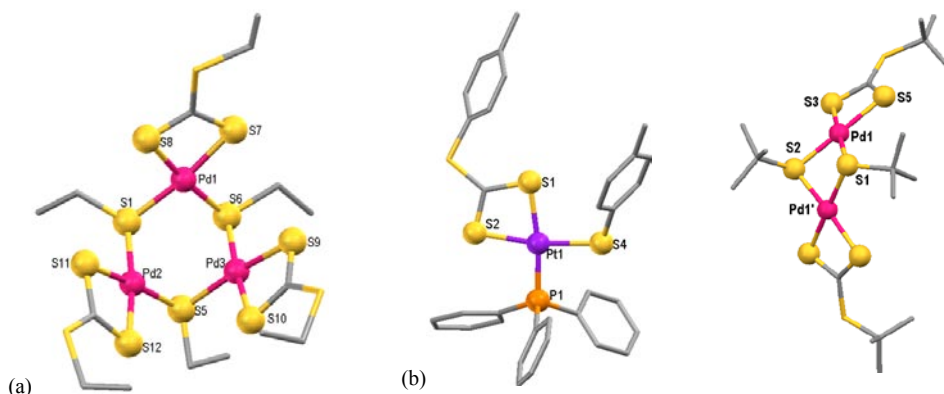
Wybrane długości wiązań: Fe1-S1 2.289Å, Fe1-S7 2.216Å, Fe1-S4 2.344Å, Fe1-S5 2.333Å, Fe1-S2' 2.284Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Fe1-S2' 170.20°, S1-Fe1-S4 84.92°, S1-Fe1-S5 86.84°, S1-Fe1-S7 97.23°, S4-Fe1-S2' 86.71°, S5-Fe1-S2' 85.88°, S5-Fe1-S7 163.47°, S4-Fe1-S7 90.96°.



Rys. 26. Schemat budowy kompleksów typu [M(SR)(S₂CSR)₂]₂.

Stosując tę samą metodę udało się również otrzymać podobne kompleksy niklu – [Ni(μ -SC₂H₅)(S₂CSC₂H₅)₂] [144] i palladu [Pd{ μ -SC(CH₃)₃}{S₂CSC(CH₃)₃}]₂ oraz trimer [Pd{ μ -SC(CH₃)₃}{S₂CSC(CH₃)₃}]₃ [140] (Rys. 27). Wykorzystując insercję disiarczku węgla do kompleksów typu [Pt(SR)₂(PPh₃)₂] [145] możliwe było również otrzymanie układów o rdzeniu PtS₃P, tj. monometalicznych związków o wzorze ogólnym [Pt(S₂CSR)(SR)(PPh₃)] dla R= CHMe₂, CMe₃, 4-C₆H₄Me, zgodnie z zapisem:





Rys. 27. Budowa kompleksów (a) Pd [140] i (b) Pt [145] i (c) Pd [140] z ligandami S_2CSR i SR .

(a) kod CSD: TETCPD

Wybrane długości wiązań: Pd1-S7 2.335 Å, Pd1-S8 2.350 Å, Pd1-S1 2.320 Å, Pd1-S6 2.319 Å. Wybrane wielkości kątów: S7-Pd1-S8 74.29°, S7-C7-S8 114.25°, S1-Pd1-S6 87.22°, Pd1-S1-Pd2 103.90°, S1-Pd1-S7 172.21°.

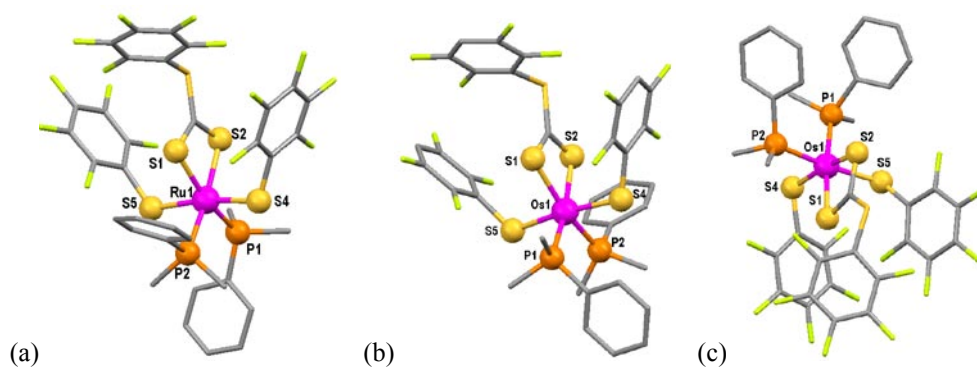
(b) kod CSD: MEQYOW

Wybrane długości wiązań: Pt1-S1 2.382 Å, Pt1-S2 2.326 Å, Pt1-S3 2.293 Å, Pt1-P1 2.246 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Pt1-S2 73.68°, S1-C1-S2 113.78°, S1-Pt1-S4 96.47°, S2-Pt1-S4 169.72°.

(c) kod CSD: BUTCPD

Wybrane długości wiązań: Pd1-S1 2.325 Å, Pd1-S2 2.315 Å, Pd1-S3 2.313 Å, Pd1-S5 2.330 Å. Wybrane wielkości kątów: Pd1-S1-Pd1' 85.67°, Pd1-S2-Pd1' 86.14°, S1-Pd1-S2 83.45°, S1-Pd1-S3 177.46°, S2-Pd1-S5 169.03°, S1-Pd1-S5 106.19°.

Reakcję insercji CS_2 do wiązania M-SR wykorzystano również w pracy dotyczącej syntezy związków rutenu i osmu [146]. Kompleksy $[\text{M}(\text{SR})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) reagują z disiarczkiem analogicznie do uprzednio wzmiankowanych związków platyny, co w przypadku rutenu prowadzi do mieszaniny produktów: diamagnetycznego $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CSR})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ i paramagnetycznego $[\text{Ru}(\text{SR})_2(\text{S}_2\text{CSR})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (Rys. 28a), zaś dla osmu dwóch paramagnetycznych układów typu $[\text{Os}(\text{S}_2\text{CSR})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ (Rys. 28b,c), różniących się wzajemnym ułożeniem ligandów ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_4\text{H-4}$ i C_6F_5).



Rys. 28. Budowa strukturalna kompleksów o wzorze ogólnym $[\text{M}(\text{S}_2\text{CSR})(\text{SR})(\text{PR}'_2\text{R}'')]$ dla (a) Ru (kod CSD ERUHEE) oraz (b) Os (kod CSD: ERUHII) (c) Os (kod CSD: ERUHO) [146].

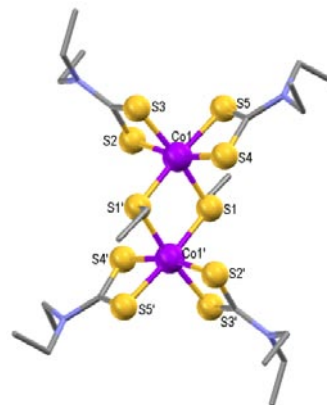
Pierwszym odnotowanym przykładem nukleofilowego ataku aminy na ugrupowanie CS_2 liganda typu *1,1-ditio-* był przypadek reakcji pomiędzy $\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2$ a morfoliną

[147]. Grupa alkoksylowa jest dobrym ugrupowaniem odchodzącym w reakcjach ataku nukleofilowego, dlatego też wysunięto przypuszczenie, że ksantogeniany metali mogą się zachowywać w podobny sposób. W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że ta grupa związków rzeczywiście również podlega substytucji nukleofilowej w obecności amin pierwszo- i drugorzędowych. Produktem reakcji jest ditiokarbaminian, głównie ze względu na fakt, że atom metalu jest koordynowany przez oba atomy siarki pochodzące z liganda. Reakcje te będą zazwyczaj w środowisku niepolarnym, bądź też w słabopolarnych rozpuszczalnikach organicznych, zatem wpływ środowiska na przebieg reakcji może zostać zminimalizowany. Reakcja konwersji ksantogenianów, otrzymanych z alkoholi pierwszorządowych, zachodzi z ilościową wydajnością, przy czym reakcja z aminami drugo- i trzeciorzędowymi jest nieco bardziej skomplikowana ze względu na możliwość powstawania produktów ubocznych.

Reszta tiolanowa może również dobrze spełniać rolę grupy odchodzącej w przypadku podstawienia nukleofilowego. Stąd też postanowiono przeprowadzić analogiczne próby, które spowodowały utworzenie odpowiednich układów zawierających równocześnie przykoordynowane różne ligandy S-donorowe [139], zgodnie z równaniem reakcji:



Nukleofilowy atak dietyloaminy na atom węgla w ugrupowaniu CS_2 każdego z ligandów tioksanogenianowych przekształca dimer w analogiczny układ ditiokarbaminianowy. Otrzymany w ten sposób kompleks $[\text{Co}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CNS}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]_2$ (Rys. 29) [136] okazał się izostrukturalny z użytym substratem $[\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)_2]_2$. Centrosymetryczny, centralny rdzeń Co_2S_2 jest płaski, przy czym grupy etylowe mostkujących podstawników tiolanowych przyjmują konfigurację typu *anti*. Każdy atom kobaltu jest skoordynowany na sposób oktaedryczny z dwoma kleszczowymi ligandami typu *1,1-ditio*- oraz dwoma atomami siarki reszt tiolanowych, zaś siarka tiolanowa pełni funkcję mostkującą dwa atomy metalu. Cały układ koordynacyjny jest znacznie zniekształcony ze względu na kleszczowy charakter podstawników i przez to tworzenie się czteroczłonowych pierścieni chelatowych. Związek posiada wcześniej prezentowaną (*por.* Rys. 26) budowę typu (II). Geometria ułożenia atomów w centrum metalicznym jest analogiczna do tej obserwowanej w przypadku $[\text{Co}(\text{SEt})(\text{tx})_2]_2$ [142]. Z każdym z atomów metalu w kompleksie niklu (niewielkie odchylenia od płaskiej kwadratowej geometrii ułożenia atomów donorowych) poza dwoma ligandami tiolanowym skoordynowana jest jedna chelatująca reszta ditiokarbaminianowa. Z kolei, w cząsteczce kompleksu zawierającego kobalt, z każdym atomem metalu związane są po dwie są po dwie takie reszty. Oczywiście w przypadku prezentowanych układów



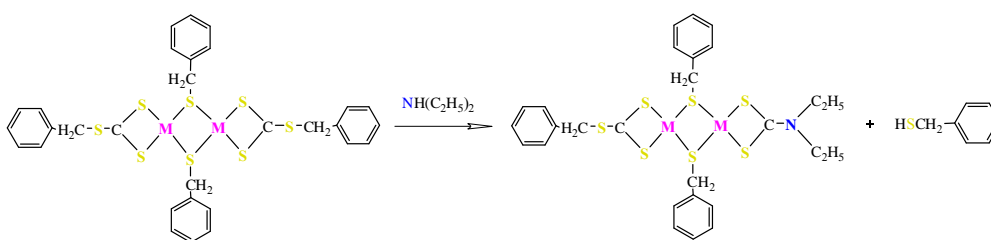
Rys. 29.

$[\text{Co}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2]$
(kod CSD: TXTCCO) [136].

Wybrane długości wiązań: Co1-S1 2.249 Å, Co1-S2 2.264 Å, Co1-S3 2.289 Å, Co1-S4 2.271 Å, Co1-S5 2.290 Å. Wybrane wielkości kątów: S2-Co1-S3 75.95°, S2-C6-S3 111.58°, Co1-S1-Co1' 96.17°, S1-Co1-S1' 83.83°, S1'-Co1-S5 173.54°.

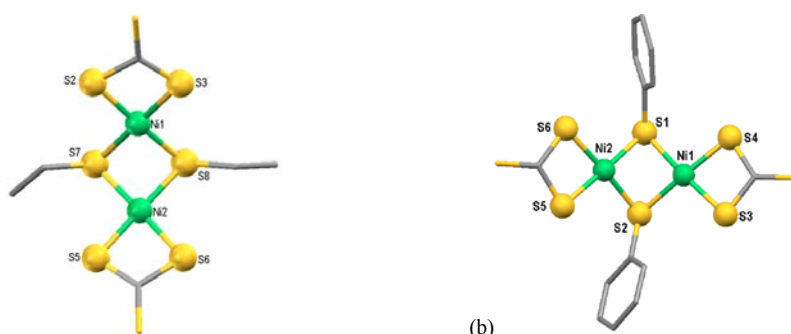
nukleofile mogą atakować atom metalu albo też ligand. Jednakże dla wysyconych koordynacyjnie układów atak na centrum metaliczne jest mniej prawdopodobny.

Wykorzystując podstawienie nukleofilowe zachodzące w obrębie ligandów typu *1,1-ditio-*, w reakcji $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{S}_2\text{CSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ z mniejszą ilością aminy próbowano otrzymać kompleks $[\text{Ni}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{H}_5)_2\}(\text{S}_2\text{CSCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2]$, a więc układ zawierający trzy różne S-donory (Rys. 30). Pożądany produkt udało się wprowadzić wyśledzić jednakże jedynie przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej [139].



Rys. 30. Schemat reakcji otrzymywania układów typu $[\text{M}(\text{SR})(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{S}_2\text{CSR})_2]$ [139].

Ponadto, w wyniku przeprowadzonych reakcji, otrzymano produkty o mieszanych ligandach typu: $\text{Co}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_2[\text{S}_2\text{CS}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_{4-n}$. Strukturalnie scharakteryzowano jak dotąd tylko jeden addukt $[\text{Co}_2(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_2(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ [136], w którym występuje przypadkowe ułożenie ligandów tioksantogenianowych (tx) i ditiokarbaminianowych (dtc) w miejscach wiązania reszt typu *1,1-ditio-*. Kompleksy tioksantogenianowe można również wykorzystać do otrzymywania innych pochodnych o mieszanych ligandach S-donorowych. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{S}_2\text{CSC}_2\text{H}_5)_3]$ łatwo ulega samoistnej transformacji w roztworze, w wyniku czego izoluje się krystaliczny produkt $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\mu\text{-SEt})(\text{S}_2\text{CS})_2]$ (Rys. 31).



Rys. 31. Budowa strukturalna kompleksów typu $[\text{Ni}(\mu\text{-SR})(\text{S}_2\text{CS})_2]_2$ dla (a) $\text{R}=\text{Et}$ [148] t (b) $\text{R}=\text{Ph}$ [149].

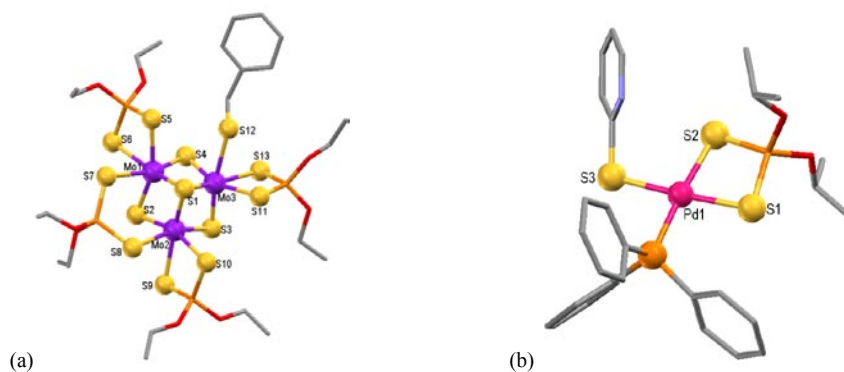
(a) kod CSD: PAFGEI

Wybrane długości wiązań: Ni1-S2 2.172 Å, Ni1-S3 2.170 Å, Ni1-S7 2.183 Å, Ni1-S8 2.188 Å. Wybrane wielkości kątów: S2-Ni1-S3 78.40°, S2-C11-S3 105.90°, S7-Ni1-S8 80.75°, Ni1-S7-Ni2 78.18°, S2-Ni1-S7 101.07°.

(b) kod CSD: VUSFEU

Wybrane długości wiązań: Ni1-S1 2.222Å, Ni1-S2 2.228Å, Ni1-S3 2.193Å, Ni1-S4 2.191Å, Ni2-S1 2.206Å, Ni2-S2 2.201Å, Ni2-S5 2.185Å, Ni2-S6 2.194Å. Wybrane wielkości kątów: Ni1-S1-Ni2 79.48°, Ni1-S2-Ni2 79.47Å, S1-Ni1-S2 81.36Å, S1-Ni2-S2 82.32°, S2-Ni1-S4 174.51°, S1-Ni1-S3 175.92°.

Poza wspomnianymi układami, w przypadku syntezy których posłużono się ligandami S-donorowymi zawierającymi wyłącznie wiązanie S-C, znane są również układy, w których, obok reszty tiolanowej obecny jest także ligand typu *fosforo-1,1-ditio-*. W przypadku klastru, zawierającego trzy atomy molibdenu [150], jeden z atomów metalu (Mo3) nie dość, że jest związany z pozostałymi atomami Mo poprzez mostki siarczkowe, to jeszcze skoordynowane są z nim reszty benzyliotiolanowa i chelatująca ditiiofosforanowa. Z tego też względu układ ten niewątpliwie zasługuje na miano kompleksu o rdzeniu bogatym w siarkę. Znany jest także związek palladu, w którym obok liganda pirydyno-2-tiolanowego oraz diizopropyloditiiofosforanowego [151] obecna jest cząsteczka trifenylfosfiny. Kompleks ten bowiem otrzymywano zgodnie z opisaną uprzednio procedurą, z wykorzystaniem związku typu $[PdCl\{S_2P(OR)_2\}(PPh)]$ jako substratu.



Rys. 32. Kompleksy zawierające ligand ditiiofosforanowy i tiolanowy (a) Mo [150] i (b) Pd [151].

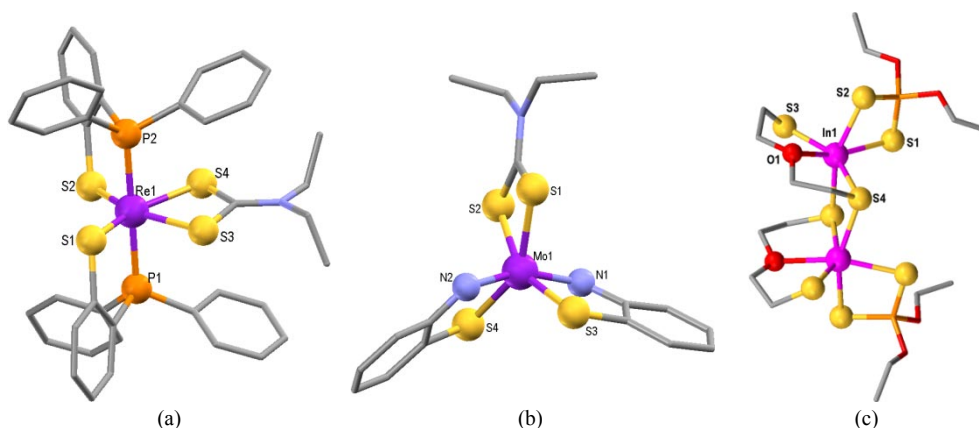
kod CSD: PEHGEO01

Wybrane długości wiązań: Mo3-S1 2.336 Å, Mo3-S3 2.273 Å, Mo3-S4 2.275 Å, Mo3-S11 2.544 Å, Mo3-S13 2.566 Å, Mo3-S12 2.733 Å. Wybrane wielkości kątów: S11-Mo3-S13 77.94°, S11-P5-S13 108.08°, S1-Mo3-S4 105.31°, S12-Mo3-S3 161.64°.

kod CSD: CIQKAO

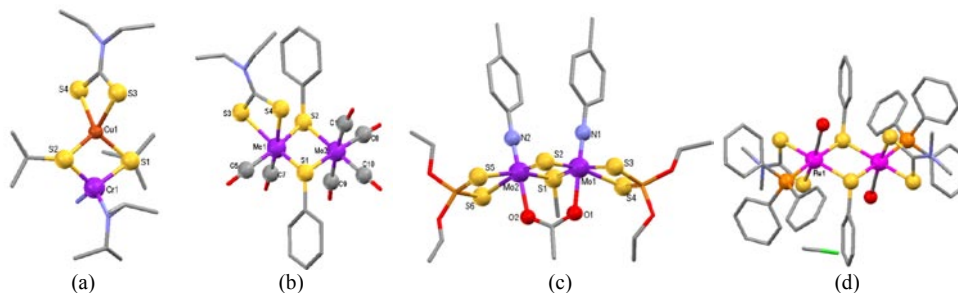
Wybrane długości wiązań: Pd1-S1 2.352 Å, Pd1-S2 2.395 Å, Pd1-S3 2.311 Å, Pd1-P1 2.258 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Pd1-S2 83.09°, S1-P2-S2 104.44°, S1-Pd1-S3 176.60°, S2-Pd1-S3 93.97°.

Dotychczas otrzymano również kilka układów zawierających jednocześnie resztę tiolanową i ditiokarbaminianową, a obok nich dodatkowe donory, jak w przypadku $[Mo(S_2CNEt_2)_2(SC_6H_4NH_2)_2]$ [152], $[Re(S_2CNEt_2)(SC_6H_4PPh_2)_2]$ [153] $[In\{S_2P(OEt)_2\}(S(CH_2)_2O(CH_2)_2S)_2]$ [154] i $[In\{S_2P(O^iPr)_2\}(S(CH_2)_2O(CH_2)_2S)_2]$ [155] (*por.* Rys. 33). W przypadku związku renu [153], oprócz chelatującej reszty ditiokarbaminianowej i przykoordinowania dwóch atomów siarki pochodzących z ligandów typu tiolanowego, występują dodatkowe oddziaływania Re-P przez atomy fosforu z obu cząsteczek tegoż liganda. Odpowiedni wielościan koordynacyjny przyjmuje postać zniekształconej bipiramidy tetragonalnej. Znany jest również układ, w którym za źródło liganda tiolanowego posłużył 2-aminotiofenol [152] i z centralnym atomem molibdenu jest dodatkowo skoordynowany atom azotu z tego liganda. Otrzymano również kompleks indu [154], w którym oprócz reszt ditiiofosforanowych obecne są reszty 3-okso-1,5-pentanoditiolu (Rys. 33c), oddziałujące z atomem indu także przez atomy tlenu.



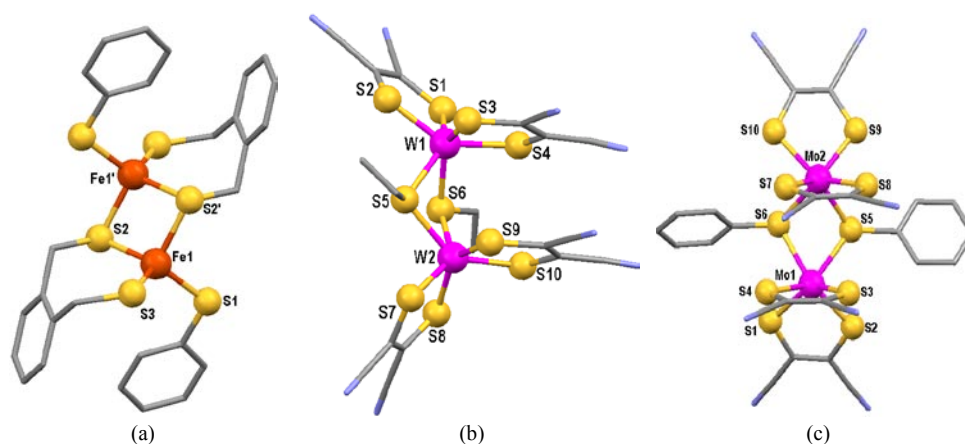
Rys. 33. Budowa strukturalna związków (a) $\text{Re}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)_2$ (kod CSD: NIQZIW) [153],
 (b) $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ (kod CSD: ABTCMO) [152],
 (c) $[\text{In}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2]$ (kod CSD: HOCQEV) [154].

Wśród strukturalnie scharakteryzowanych układów z S-donorami spotkać można również kompleksy, które mają jednocześnie inne ligandy skoordynowane z centrum metalicznym, jak w przypadku: $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_n]$ ($n=0,4$) [156], $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ [157], $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSEt})(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{CS}_3)_2]$ [158], $\text{NCr}(\text{N}^i\text{Pr}_2)[(\mu\text{-S}^i\text{Bu})_2\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ [159], $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})]$ [160], $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}_2(\text{CS}_3)_2(\text{SEt})_2]$ [148], $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ni}_2(\text{CS}_3)_2(\text{SPh})_2]$ [149], $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\mu\text{-SPh})_2]$ [161], $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\mu\text{-SPh})_2]$ [162], $[\text{Mo}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_6]$ [163], $[(\text{CpMo})_2(\text{S}_2\text{CH}_2)(\mu\text{-S})\{\mu\text{-SC}(\text{Ph})=\text{CH}_2\}][\text{SO}_3\text{CF}_4]$ [164], $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-SMe})_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ [165], czy $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-SCH}_2\text{Ph})(\mu\text{-SO})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ [166]. Poniżej przedstawiono budowę wybranych związków, które jednakże z punktu widzenia badań kompleksów bogatych w siarkę są, oczywiście, nieco mniej interesujące.



Rys. 34. Budowa $\text{NCr}(\text{N}^i\text{Pr}_2)[(\mu\text{-S}^i\text{Bu})_2\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ (kod CSD: VAQQOT) [159],
 (b) $[\text{Mo}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{CO})_6]$ (kod CSD: AFAQUT) [163],
 (c) $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-SMe})_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (kod CSD: BIYQUW) [165],
 (d) $[\text{Ru}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\mu\text{-SPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (kod CSD: YANCEV) [156].

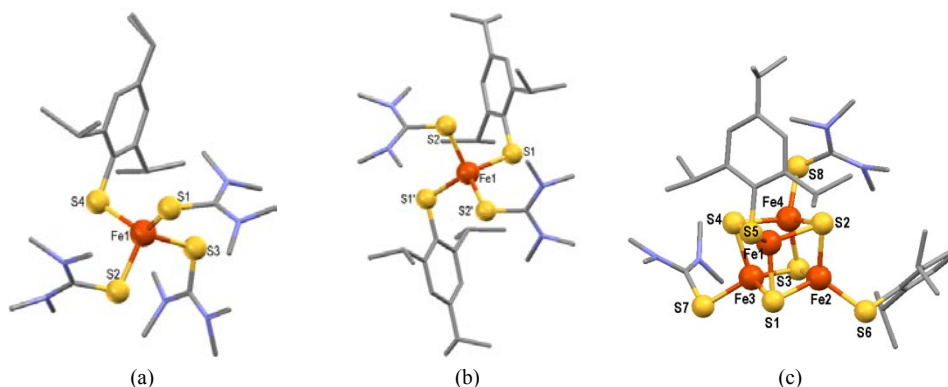
Poza tytułowymi kompleksami zawierającymi tiolan i ligand typu *gem-ditio*- znane są również nieliczne przykłady połączeń zawierających reszty *vic-ditio*-. Strukturalnie scharakteryzowano np. obojętny elektrycznie kompleks Fe [167] oraz układy o kompleksowym anionie typu $[M_2(\mu\text{-SR})_2\{S_2C_2(CN)_2\}_4]^{2-}$ dla M = W i Mo (R = Et, C₂H₄OH, Ph, CH₂Ph) [168] (Rys. 35).



Rys. 35. Struktura wybranych kompleksów z ligandami tiolanowym i typu *1,2-ditio*- dla (a) Fe (kod CSD: BUJHOD) [167], (b) W (kod CSD: HIKVAZ) [168], (c) Mo (kod CSD: HIKWOO) [168].

2.1.3.2. Związki kompleksowe zawierające jednocześnie przykoordynowane tiolan i tiomocznik

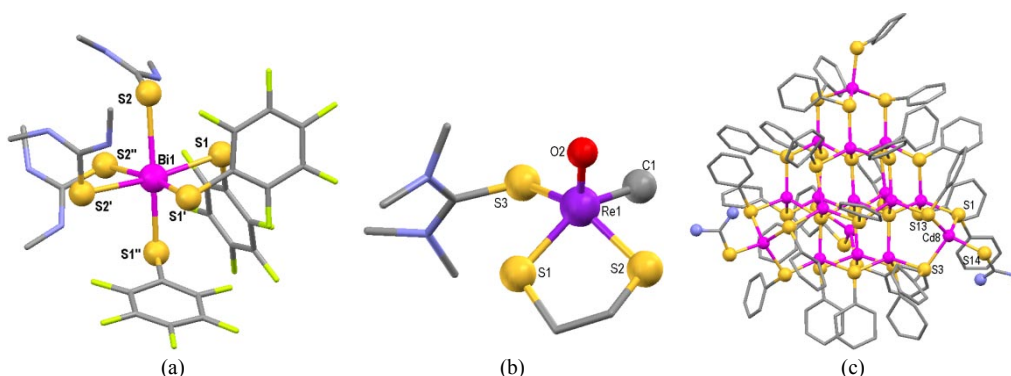
Kompleksy metali o rdzeniu bogatym w siarkę, będącym wynikiem obecności co najmniej dwóch różnych ligandów S-donorowych należą do rzadkości i wciąż niewiele wiadomo na temat związków zawierających jednocześnie ligandy tiolanowe i tionowe przykoordynowane do tego samego centrum metalicznego. W dotychczas opublikowanych pracach opisano zaledwie kilka związków: Fe [169,170], Bi [171], Cd [172] i Re [173]. Znane są dwa jednordzeniowe związki koordynacyjne żelaza z N,N,N',N'-tetrametylotiomocznikiem i ligandem 2,4,6-triizopropylfenyloliolanowym [169,170]. Geometria rdzenia obu kompleksów może być opisana jako zniekształcony tetraedr. Ponadto uzyskano kuban żelazowo-siarkowy, w którym każdy z atomów Fe szkieletu Fe₄S₄ związany jest z dodatkowym donorem: S=C(NMe₂)₂ (Fe3 i Fe4) bądź pochodną tiofenu (Fe1, Fe2). Oczywiście nie jest to związek, który posiadałby dwa różne omawiane S-donory skoordynowane z jednym centrum metalicznym.



Rys. 36. Kompleksy żelaza z ligandem tiolanowym i pochodną tiomocznika (a) $[\text{Fe}(\text{SC}_{15}\text{H}_{20})\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}_3]$ (kod CSD: KUXTAY) [169], (b) $[\text{Fe}(\text{SC}_{15}\text{H}_{20})_2\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$ (kod CSD: SOTVOM) [170], (c) $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SC}_{15}\text{H}_{20})_2\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}_2]$ (kod CSD: SOTVUS) [170].

Wybrane długości wiązań: Fe1-S1 2.387 Å, Wybrane długości wiązań: Fe1-S1 2.242 Å, Wybrane długości wiązań: Fe1-S5 2.242 Å, Fe1-S2 2.381 Å, Fe1-S3 2.360 Å, Fe1-S4 2.315 Å, Fe1-S2 2.404 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Fe1-S2 101.71°, 2.309 Å, Fe2-S6 2.238 Å, Fe3-S7 2.312 Å, Fe4-S8 2.291 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Fe1-S2 101.71°, S1-Fe1-S3 101.78°, S1-S1-Fe1-S2' 106.59°, S1-Fe1-S1' 125.69°, S1-Fe1-S2-C16 107.52°, Fe1-S4 116.66°, Fe1-S1-C1 106.23°

Scharakteryzowano strukturalnie również kompleks bizmutu [171] o wzorze $[\text{Bi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_3\{\text{SC}(\text{NHMe}_2)_2\}_3]$ oraz jeden heteroleptyczny kompleks renu zawierający - obok cząsteczki tiomocznika - resztę etano-1,2-ditiolu [173]. W ramach prac związanych z syntezą kropek kwantowych uzyskano także serię układów zawierających po 17 atomów Cd, spośród których jeden posiada ligandy tiolenolowe oraz cząsteczki tiomocznika $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{26}(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)_2]$, a kolejny wiąże resztę selenolową $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SePh})_{26}(\text{H}_2\text{NCSNH}_2)_2]$ [172]. Rdzeń tych klasterów ma regularną budowę typu blendy cynkowej, zaś struktura czterech naroży przypomina fragment heksagonalnej sieci typu wurcytu (Rys. 37c).



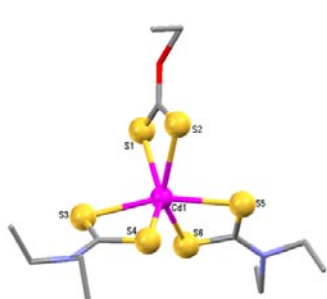
Rys. 37. Kompleksy zawierające ligand tiolanowy i pochodną tiomocznika (a) Bi (kod CSD: YULCEN) [171], (b) Re (kod CSD: PADVUP) [173] i (c) Cd (kod CSD: YAWHIO) [172].

2.1.3.3. Związki kompleksowe zawierające jednocześnie dwa ligandy typu *ditio*-

Wśród kompleksów o rdzeniu bogatym w siarkę, można wyróżnić grupę układów, w których atom metalu jest koordynowany przez (przynajmniej) dwa różne ligandy posiadające po dwa donorowe atomy siarki (typu *1,1-ditio*-, *1,2-ditio*-, czy *1,3-ditio*-). Jeszcze trzy dekady temu sądzono, że układy z mieszanymi ligandami np. typu *dtc* i *dtp* nie będą mogły być wyodrębnione w formie krystalicznej, ze względu na fakt, iż tworzenie takich mieszanych kompleksów jest niekorzystne termodynamicznie [174,175]. Od tego czasu udało się jednakże uzyskać szereg połączeń z mieszanymi ligandami typu *1,1-ditio*-, m.in. polikrystaliczne $[M\{S_2P(OMe)_2\}(S_2CNMe_2)]$ ($M = Cu, Ni$) [176]. Scharakteryzowano strukturalnie również związek telluru $[PhTe(S_2CNEt_2)_2\{S_2P(OEt)_2\}]$ [177].

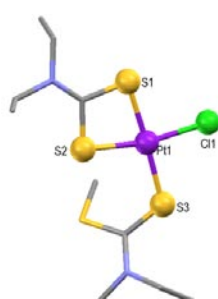
Opisano kompleksy, w których występują dwa różne ligandy typu *gem-ditio*- i są nimi ligand ksantogeaninowy i ditiokarbaminianowy. Związki te otrzymano w wyniku bezpośredniej reakcji pomiędzy dialkiloditiokarbaminianem odpowiedniego metalu a ditiowęglanem tetra-*n*-butyloamoniowym, bądź tetrafenylofosfoniowym [178]. W kompleksowych anionach tych związków typu $[M(S_2CNR_2)_2(S_2COR')^-]$ ($M = Zn, Cd, R = Me, Et, R' = Et$) z atomem np. kadmu związane są trzy chelatujące S-donory. Budowa tej pochodnej została przedstawiona na Rys. 38a. Strukturalnie scharakteryzowano także $[Te(S_2CNEt_2)(S_2COEt)]$ [179], ale w przypadku układów zawierających Sb(III) [180], Bi(III) [181] i Fe(III) [182] takiej charakterystyki brak. Znany jest związek platyny [183], zawierający chelatującą resztę kwasu ditiokarbaminowego, w którym występuje równoczesna koordynacja do atomu siarki drugiego liganda S-donorowego, jakim jest S-alkiloditiokarbaminian. Kompleks ten można uzyskać w wyniku reakcji $[Pt_2(\mu-Cl)_2(S_2CNR_2)_2]$ z RS_2CNR_2 prowadzonej w acetonie przy stosunku molowym reagentów 1:4. W rdzeniu $[PtCl(S_2CNEt_2)\{S(MeS)CNEt_2\}]$ występuje płaska kwadratowa geometria ułożenia atomów (Rys. 38b). Co ciekawe, układy tego typu można również uzyskać w wyniku wprowadzenia związku platyny do acetonowego roztworu MeS_2CNEt_2 . Odpowiedni kompleks z mieszanymi ligandami tworzy się wówczas najprawdopodobniej w wyniku S-demetylacji ditioestru [184].

Poza omówionymi przypadkami układów z przynajmniej dwoma różnymi geminalnymi ligandami typu *ditio*- spotkać się można również z danymi dotyczącymi innych mieszanych kompleksów z chelatującymi ligandami S-donorowymi, m.in. takich, w których występuje równoczesna koordynacja atomu metalu przez *ditio*- ligandy wicynalne i geminalne. Przykładem takich związków mogą być układy zawierające resztę ditiokarbaminianową i ditiolenową $R_2C_2S_2^{2-}$ (wybrane przedstawiono na Rys. 38c-h) [185-203]. Wiązanie takich dwóch typów ligandów prowadzi do powstania pierścieni chelatowych o różnej wielkości: czteroczłonowego (powstałego wskutek obecności liganda *1,1-ditio*-) oraz pięcioczłonowego (ze względu na obecność koordynacji do liganda *1,2-ditio*-).



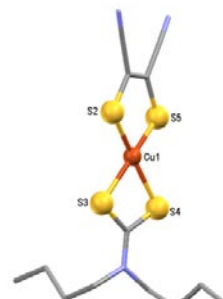
(a) Cd (kod CSD: KUDMUR) [178]

Wybrane długości wiązań: Cd1-S1 2.652 Å, Cd1-S2 2.861 Å, Cd1-S3 2.737 Å, Cd1-S4 2.611 Å, Cd1-S5 2.725 Å, Cd1-S6 2.625 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Cd1-S2 63.59°, S1-C1-S2 124.55°, S3-Cd1-S4 66.56°, S3-C2-S4 120.28°.



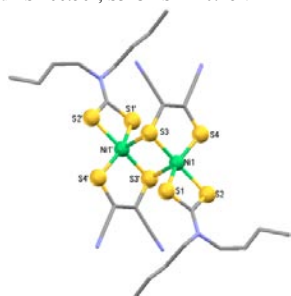
(b) Pt (kod CSD: FISMAV) [183]

Wybrane długości wiązań: Pt1-S1 2.327 Å, Pt1-S2 2.330 Å, Pt1-S3 2.301 Å, Pt-Cl1 2.323 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Pt1-S2 74.08°, S1-C6-S2 108.28°, S2-Pt1-S3 102.76°, S1-Pt1-S3 176.71°.



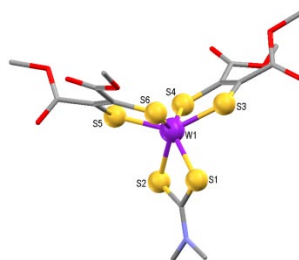
(c) Cu (kod CSD: BTCYEC) [185]

Wybrane długości wiązań: Cu1-S2 2.238 Å, Cu1-S3 2.327 Å, Cu1-S4 2.311 Å, Cu1-S5 2.242 Å. Wybrane wielkości kątów: S2-Cu1-S5 93.00°, S3-Cu1-S4 76.10°, S2-Cu1-S3 96.42°, S4-Cu1-S5 96.39°, S3-C22-S4 113.24°.



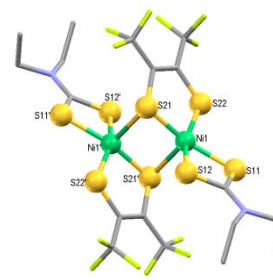
(d) Ni (kod CSD: BTCYTN) [186]

Wybrane długości wiązań: Ni1-S1 2.240 Å, Ni1-S2 2.234 Å, Ni1-S3 2.170 Å, Ni1-S4 2.168 Å, Ni1-S3' 2.414 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Ni1-S2 77.13°, S1-C1-S2 108.93°, S3-Ni1-S4 92.56°, Ni1'-S3-Ni1 84.99°, S3-Ni1-S3' 95.01°.



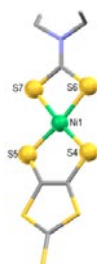
(e) W (kod CSD: GUQFED) [187]

Wybrane długości wiązań: W1-S1 2.448 Å, W1-S2 2.463 Å, W1-S3 2.362 Å, W1-S4 2.337 Å, W1-S5 2.364 Å, W1-S6 2.341 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-W1-S2 69.86°, S1-C1-S2 110.11°, S3-W1-S4 82.11°, S5-W1-S6 81.95°, S1-W1-S3 84.46°.



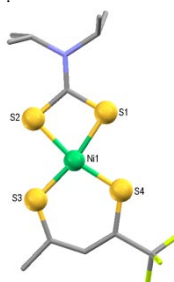
(f) Ni (kod CSD: NIDCTF) [188]

Wybrane długości wiązań: Ni1-S11 2.235 Å, Ni1-S12 2.234 Å, Ni1-S21 2.151 Å, Ni1-S22 2.156 Å, Ni1-S21' 2.428 Å. Wybrane wielkości kątów: S11-Ni1-S12 77.52°, S11-C1-S12 109.72°, S21-Ni1-S22 91.49°, Ni1'-S21-Ni1 80.09°, S21-Ni1-S21' 99.91°.



(g) Ni (kod CSD: IRESAZ) [189]

Wybrane długości wiązań: Ni1-S4 2.174 Å, Ni1-S5 2.159 Å, Ni1-S6 2.208 Å, Ni1-S7 2.198 Å. Wybrane wielkości kątów: S6-Ni1-S7 78.45°, S6-C1-S7 108.05°, S4-Ni1-S5 94.75°, Ni1-S7-Ni1' 80.51°.



(h) Ni (kod CSD: VARWOA) [190]

Wybrane długości wiązań: Ni1-S1 2.223 Å, Ni1-S2 2.219 Å, Ni1-S3 2.124 Å, Ni1-S4 2.111 Å. Wybrane wielkości kątów: S1-Ni1-S2 77.58°, S1-C1-S2 108.63°, S3-Ni1-S4 101.63°, S1-Ni1-S3 169.04°.

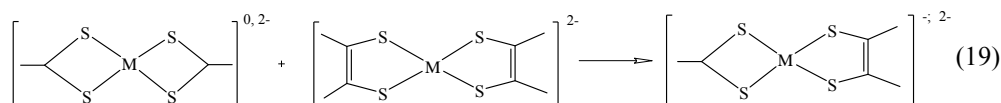


(i) Ni (kod CSD: FATVUR) [203]

Wybrane długości wiązań: Ni1-S1 2.136 Å, Ni1-S2 2.152 Å, Ni1-S3 2.265 Å, Ni1-S4 2.245 Å. Wybrane wielkości kątów: S3-Ni1-S4 87.72°, S3-P1-S4 105.01°, S1-Ni1-S2 93.05°.

Rys. 38. Budowa kompleksów metali zawierających dwa różne ligandy typu ditio-.

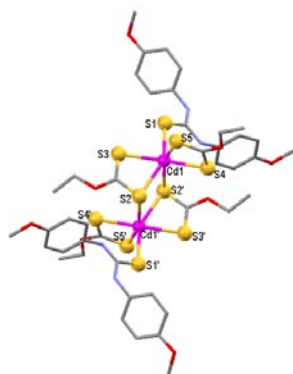
Wśród związków tych znajdują się układy obojętne oraz związki o kompleksowym anionie, tak jedno- jak i dwurdzeniowe. W centrum metalicznym pięciu spośród wspomnianych przypadków znajduje się atom nikiel [186,188-191]. Związki takie można otrzymać m.in. w wyniku bezpośredniej reakcji metatezy homoleptycznych kompleksów metali, np. $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Zn}\{\text{S}_2(\text{CCN})_2\}_2]$ i $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, prowadzącej do $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Zn}\{\text{S}_2(\text{CCN})_2\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$ [192], a zatem zgodnie z ogólnym schematem (19) [193]. Z powodzeniem przeprowadzono także podobną syntezę związków miedzi.



Rozważając przykłady kompleksów o mieszanych ligandach typu *ditio*- nie można zapomnieć o układzie, w którego kompleksowym anionie występuje równoczesna koordynacja reszty ditiiofosforanu i ditiolenu [203]. W wyniku metatezy pomiędzy odpowiednimi homoleptycznymi kompleksami otrzymano z kolei pochodną zawierającą, obok ditiolenoowego, również ligand ksantogenianowy $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}]_2$ [188]. Znane są także kompleksy typu $[\text{Re}(\text{S}_2\text{CPh})(\text{S}_3\text{CPh})_2]$ [204], czy $[\text{MeCpMo})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{S})(\text{S}_2\text{CSMe})\text{I}]$ [198].

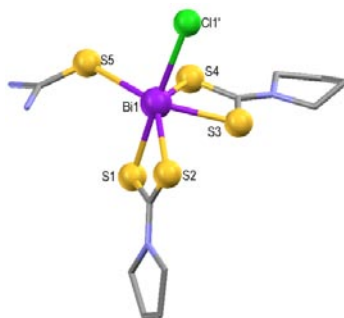
2.1.3.4. Inne związki kompleksowe zawierające jednocześnie dwa różne ligandy S-donorowe

Poza omówionymi w niniejszej rozprawie związkami, w literaturze można znaleźć dane dotyczące innych układów zawierających dwa różne S-donory skoordynowane równocześnie z jednym centrum metalicznym, np. pochodną tiomocznika i ligand typu *ditio*-. Przykładem takiego adduktu może być dwurdzeniowy kompleks [205], w którym oprócz dwóch chelatujących reszt ditiowęgłanowych znajdują się także cząsteczki 4-metoksyfenylotiomocznika związane, po jednej, z każdym z atomów kadmu (Rys. 39a). Znany jest także klaster, w przypadku którego jeden z trzech atomów molibdenu (poza wiązaniami przez mostkujące atomy siarki i tlenu do sąsiednich atomów Mo, Rys. 39d) jest równocześnie skoordynowany przez resztę ditiiofosforanową oraz cząsteczkę tiomocznika [206]. Strukturalnie charakteryzowane zostały również związki koordynacyjne zawierające ligand ditiokarbaminianowy oraz cząsteczkę $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ [207] bądź jego pochodnej [208], jednakże w obu tych heteroleptycznych kompleksach (Rys. 39b,c) znajdują się również inne atomy donorowe. W przypadku kompleksu Tc(V) interesujący jest sam mechanizm powstawania związku. Do jego syntezy wykorzystano $[\text{Tc}(\text{O})\{\text{SC}(\text{NMe}_2)_2\}_4][\text{PF}_6]_3$ i $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$. Produkt zawiera jednakże chelatujący ligand ditiokarbaminianowy, który powstał na skutek przekształcenia cząsteczki N,N,N',N'-tetrametylotiomocznika [208].



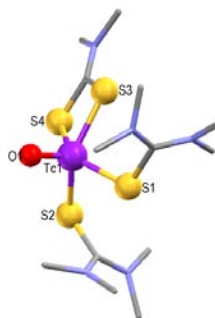
(a) kod CSD: LESMUS [205]

Wybrane długości wiązań: Cd1-S1 2.264 Å, Cd1-S2 2.831 Å, Cd1-S3 2.646 Å, Cd1-S4 2.605 Å, Cd1-S5 2.710 Å, Cd1-S2' 2.765 Å. *Wybrane wielkości kątów:* S2-Cd1-S3 65.46°, S2-C2-S3 123.34°, S4-Cd1-S5 68.08°, S4-C3-S5 123.82°, Cd1-S2'-Cd1' 95.37°.



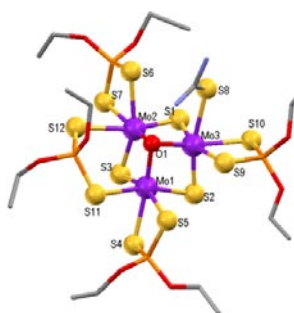
(b) kod CSD: DUDWII [207]

Wybrane długości wiązań: Bi1-S1 2.624 Å, Bi1-S2 2.805 Å, Bi1-S3 2.649 Å, Bi1-S4 2.735 Å, Bi1-S5 3.018 Å. *Wybrane wielkości kątów:* S1-Bi1-S2 65.81°, S1-C1-S2 120.88°, S3-Bi1-S4 65.93°, S3-C1-S4 118.68°, S1-Bi1-S5 86.00°.



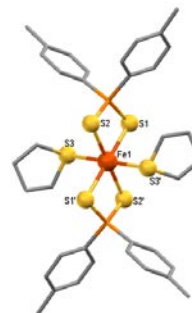
(c) kod CSD: VULXAB [208]

Wybrane długości wiązań: Te1-S1 2.329 Å, Te1-S2 2.344 Å, Te1-S3 2.349 Å, Te1-S4 2.353 Å, Te1-O1 1.660 Å. *Wybrane wielkości kątów:* S3-Te1-S4 73.96°, S3-C1-S4 108.23°, S1-Te1-S2 87.23°.



(d) kod CSD: FATGUC10 [206]

Wybrane długości wiązań: Mo3-S1 2.284 Å, Mo3-S2 2.285 Å, Mo3-S9 2.577 Å, Mo3-S10 2.501 Å, Mo3-S8 2.632 Å, Mo3-O1 2.165 Å. *Wybrane wielkości kątów:* S9-Mo3-S10 77.04°, S9-P3-S10 108.88°, S1-Mo3-S8 86.10°, S8-Mo3-S2 166.34°, S1-Mo3-S9 162.25°, Mo3-S8-C1 109.89°.

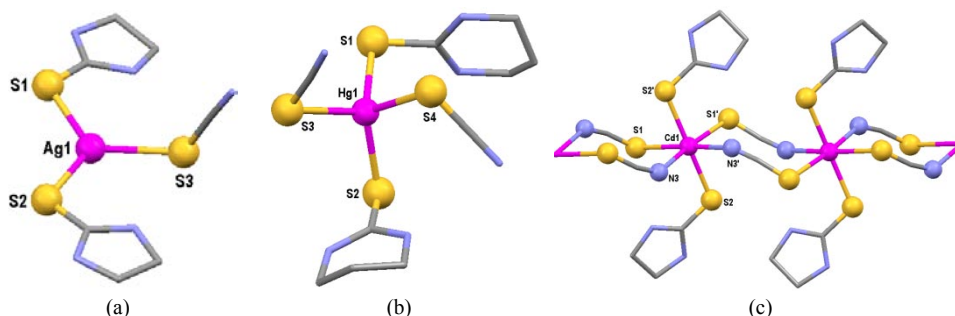


(e) kod CSD: SEVXUM [209]

Wybrane długości wiązań: Fe1-S1 2.500 Å, Fe1-S2 2.516 Å, Fe1-S3 2.649 Å. *Wybrane wielkości kątów:* S1-Fe1-S2 82.21°, S1-P1-S2 110.88°, S1-Fe1-S3 85.74°, S1-Fe1-S1' 180.00°.

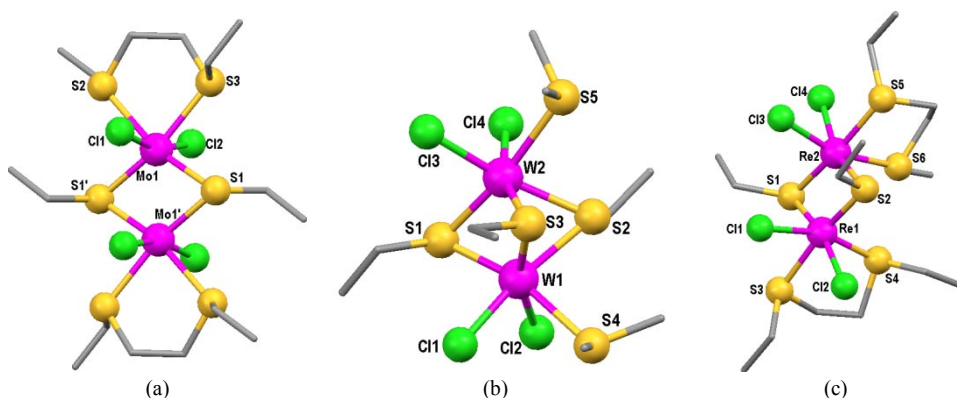
Rys. 39. Struktura wybranych kompleksów z różnymi ligandami S-donorowymi.

W światowej literaturze znaleźć również można dane dotyczące kompleksów zawierających tiomocznik (bądź jego pochodną) i ligandy tiocyjanianowe. Wśród układów takich znaleźć można przykłady związków srebra [210,211], bizmutu [212], miedzi [213], palladu [214], kadmu [215,216] czy rtęci [217-219]. Kompleksy takie można otrzymać m.in. w wyniku bezpośredniej reakcji rodanku rtęci z pochodną tionową [218,219], bądź kompleksu [(tion)PdCl₂] z NaSCN [214]. Budowę wybranych połączeń przedstawiono na Rys. 40.



Rys. 40. Budowa kompleksów zawierających ligandy tionowe i tiocyjanianowe dla (a) Ag (kod CSD: SCYNAG) [211], (b) Hg (kod CSD: WODDIC) [218], (c) Cd (kod CSD: ETDTH) [215].

Omawiając układy zawierające ligandy z wiązaniem S-P warto wspomnieć kompleks, w którym centralny atom żelaza wiązany jest przez dwa chelatujące ligandy di-*p*-toliloditiofosfinianowe oraz dwie cząsteczki pirolu (Rys. 39e) [209]. Cząsteczki pirolu (obok ligandów tiolanowych) obecne są również w dwurdzeniowym kompleksie wolframu [220]. Znane są również układy, zawierające jako jeden z S-donorów np. tioeter koronowy jak w przypadku kompleksowego kationu $[\{\text{Ru}(\text{[9]anS}_3\text{-}\kappa^3\text{S})\}_2(\mu\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^{2+}$ [221]. Cząsteczki tioeterów obecne są również w przypadku dimerycznych związków Re [222], W [223] i Mo [224-226], zawierających mostkujące ligandy tiolanowe.

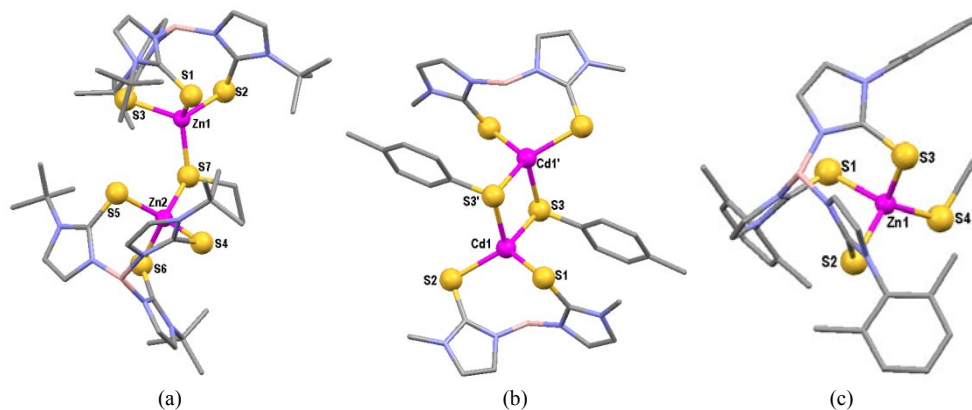


Rys. 41. Struktura wybranych kompleksów z różnymi ligandami tiolanowymi i tioeterowymi dla (a) Mo (kod CSD: CITCEN) [224], (b) W (kod CSD: ETHLWA10) [223], (c) Re (kod CSD: VIDVAF) [222].

Wśród układów o centrum bogatym w siarkę znajdują się wreszcie kompleksy zawierające ligandy tiolanowe i pochodne tioimidazoilohydroboranowe (Tm^{R} , gdzie R oznacza podstawnik obecny w pierścieniu) [227-230]. Dotychczas scharakteryzowano pochodne tego typu zarówno jedno- jak i dwurdzeniowe (Rys. 42). Związki takie otrzymywano np. w wyniku reakcji pomiędzy odpowiednim kompleksem kadmu a tiolanem talu:



Poniżej przedstawiono budowę przykładowych produktów.



Rys. 42. Budowa kompleksów (a) dwurdzeniowego dla Zn (kod CSD: CAZQOK) [228], (b) dwurdzeniowego dla Cd (kod CSD: AREWUP) [227], (c) jednordzeniowego dla Zn (kod CSD: CAZPAV) [228].

Omówione związki koordynacyjne nie obejmują oczywiście wszystkich dotychczas otrzymanych i scharakteryzowanych kompleksów z mieszanymi ligandami S-donorowymi o centrach bogatych w siarkę (*por.* np. [231,232]). Istnieje np. grupa układów, w których obecne są co prawda różne S-donory, ale koordynują one do różnych centrów metalicznych obecnych w molekule o budowie kubanoidalnej [170, 233-237].

Chemia koordynacyjna układów z mieszanymi ligandami S-donorowymi, nawet na tle przytoczonych powyżej przypadków, jest wciąż uboga i dotychczas – w porównaniu z innymi typami połączeń – scharakteryzowano stosunkowo niewiele związków, w których nie występują żadne inne dodatkowe atomy donorowe. Co więcej, jak dotąd nie prowadzono prób uzyskania układów mieszanych, które równocześnie zawierałyby ligandy S-donorowe z wiązaniem Si-S jak i C-S, czy też P-S. Przytoczone dotychczasowe dane, pochodzą z prac różnych zespołów badawczych, przy czym żaden z nich – poza grupą Barone’a [11] nie prowadził szczegółowych i systematycznych badań tego typu układów jako prekursorów odpowiednich siarczków. Sole kwasu siarkowodorowego są zaś istotnymi, z punktu widzenia technologicznego, materiałami. Znajdują one bowiem zastosowanie do produkcji tworzyw sztucznych (CdS), jedwabiu wiskozowego (Na₂S), termoodpornych emalii (Ag₂S, SnS₂) i farb artystycznych (CdS, ZnS w litoponach) czy scyntylatorów (ZnS) [238]. Niektóre są używane w garbarstwie (Na₂S, CaS), inne w optoelektronice (PbS, CdS, ZnS oraz Cd_{1-x}Zn_xS) [239,240]. Szczególne znaczenie aplikacyjne mają siarczki kadmu i cynku, posiadające właściwości półprzewodnikowe. Na tle przedstawionego przeglądu literatury widać, że dotychczas scharakteryzowano zaledwie kilka kompleksów z mieszanymi ligandami S-donorowymi, mogących stanowić efektywne źródło układów II-VI, a więc związków Cd czy Zn. Możliwości ich zastosowania na tymże polu jednakże nie analizowano.

2.2. Związki kadmu i cynku

Cynk i kadm to pierwiastki, które – wraz z rtęcią – tworzą 12 grupę układu okresowego. Pierwiastki te są stosunkowo mało rozpowszechnione w przyrodzie i jedynie Zn może być uważany za składnik o znacznym udziale w skorupie ziemskiej. Ich właściwości są unikatowe, przy czym rtęć zachowuje się niekiedy w sposób nie mający analogii we właściwościach Zn i Cd. Przypominają one berylłowce (gdyż nie występują na stopniu utlenienia większym od +II), jednakże różnią się od nich wyraźnie tym, że posiadają łatwo polaryzowalną powłokę nd^{10} [241]. Brak nieobsadzonych poziomów d sprawia, że połączenia tych metali są najczęściej bezbarwne. Także z biologicznego punktu widzenia 12 grupa układu okresowego jest wyjątkowa. Jej najbliższy przedstawiciel – cynk – jest niezbędnym składnikiem wielu metaloprotein, z kolei rtęć uważana jest za najbardziej toksyczny z pierwiastków nieradioaktywnych [242]. Cynk i kadm, w odróżnieniu od Hg, łatwo reagują z kwasami nieutleniającymi, tworząc jony dwuwartościowe.

2.2.1. Cynk

Chemia cynku, określanego w przeszłości “nudnym pierwiastkiem” [243] obecnie przeżywa swoisty renesans [63], głównie dzięki odkryciu znaczenia Zn w układach biologicznych. Zastosowanie jego związków wyprzedziło jednak o całe stulecia wyizolowanie go w formie metalicznej. Związki cynku używane były do



Rys. 43. Cynk a układ okresowy pierwiastków.

leczenia skaleczeń, zaś jego rudy do wytwarzania mosiądzu (tombaku). Doskonale ilustruje to fakt kilkukrotnego pojawienia się słowa mosiądz już w Starym Testamencie [244], choć nie ma wielu przekonujących dowodów, że stopy Zn i Cu były już wówczas znane. Stop ten otrzymywano w czasach Augusta (20 r. p.n.e. – 12 r. n.e.), zaś wykonane z niego monety uważano za nieodróżnialne od złotych. W drugiej połowie XIII wieku Marco Polo opisał wytwarzanie ZnO i wykorzystanie wotriolu cynku ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) jako środka leczniczego w Persji. Z kolei, w Europie biskupi Ambrozjusz, Primasjusz czy Izydor, piastujący swe stanowiska w pierwszych wiekach, jak również Św. Albert Wielki (około 1248 roku) opisywali jak przy użyciu minerałów cynku można nadać bardziej złotawy odcień znanym wówczas stopom [245]. Wyraz cynk (z perskiego *sing* - kamień) pojawia się jednakże dopiero u Theophrastusa Bombastusa von Hohenheim’a (Paracelsusa), który jako pierwszy uznał go za nowy metal, zaś Biringuccio (ok. 1540) opisał dokładnie proces produkcji mosiądzu. Pierwszą osobą, która celowo otrzymała metaliczny cynk z rudy był dopiero najprawdopodobniej Henkel w 1741 roku. Z kolei I. Lawsonowi udało się prze-

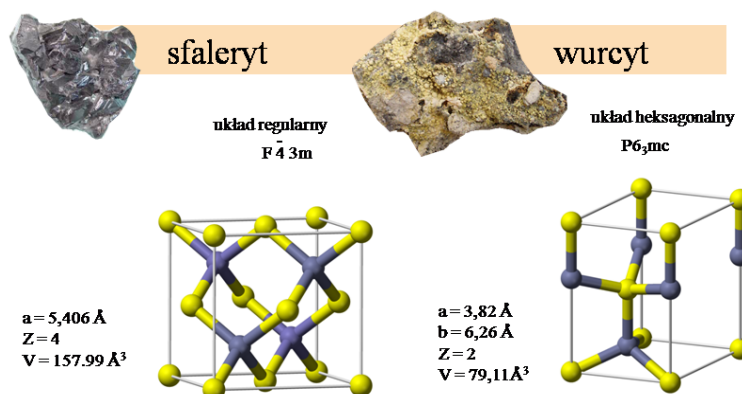
prowadzić ten proces na dużą skalę. Antony von Swab (1742) i Andreas Sigismund Marggraf (1746) niezależnie opisali dokładnie cały proces otrzymywania cynku [246], zaś w 1782 roku ZnO wprowadzono jako pigment malarski. Technika produkcji tego srebrzystego metalu o niebieskim odcieniu ewoluowała jednak przez stulecia w kierunku metody pirometalurgicznej opierającej się na prażeniu rudy (do wydzielenia ZnO) i redukcji węglem.

Cynk jest dość rozpowszechnionym pierwiastkiem i nieodłącznym składnikiem ekosystemu. Jest on obecny nie tylko w glebie i skałach, ale również w wodzie i biosferze. Doskonale ilustruje to fakt, że przeciętny dorosły człowiek zawiera w sobie około 3 gramy cynku [247]. Jego biodostępność ma wpływ na występowanie takich schorzeń jak malaria, zapalenie płuc, a nawet zwykły katar [247,248]. Wpływ Zn na układy biologiczne (wykazany po raz pierwszy w 1869 roku dla *Aspergillus niger*) wynika z jego obecności w około 300 enzymach [249]. Cynk umożliwia transkrypcję informacji genetycznej u organizmów żywych, uczestnicząc w tworzeniu tzw. palców wiążących się z kwasem nukleinowym [52]. Odgrywa też ważną rolę w utrzymaniu równowagi kwasowo – zasadowej w organizmie. Rozpowszechnienie cynku w metaloproteinach odzwierciedla unikatowe właściwości Zn^{2+} , który jest wyjątkowo stabilny i nie ulega reakcjom redoks [250], zaś reakcje wymiany ligandów przebiegają na nim z większą łatwością z uwagi na „elastyczność” przyjmowanych geometrii koordynacyjnych. Konfiguracja d^{10} sprawia, że nie odgrywa roli stabilizacja w polu ligandów a przyjmowane geometrie są związane z wielkością samego kationu, jak rozmiarem i ładunkiem liganda [251]. Utworzone związki są zazwyczaj bezbarwne i diamagnetyczne. W układach biologicznych cynk preferencyjnie łączy się z ligandami umożliwiającymi powstawanie kompleksów o budowie tetraedrycznej, co zwiększa zarówno kwasowość (wg Lewis’a) centrum metalicznego, jak i kwasowość (wg Brønsted’a) przykoordynowanej np. cząsteczki wody. Niekiedy jednak, nawet w metaloproteinach, spotykane są układy pięciokoordynacyjne, o budowie zniekształconej bipiramidy trygonalnej [252]. Ponadto, aniony takie jak HO^- , RO^- czy RS^- skoordynowane z Zn zachowują swój nukleofilowy charakter [253]. Cynk jest wreszcie metalem o granicznej „twardości” wg teorii HSAB [6], wiąże się zatem z równą łatwością z S-, N- i O-donorami, tworząc szeroką gamę związków.

2.2.1.1. Siarczek cynku

Siarczek cynku należy do głównych minerałów tego pierwiastka znajdujących w przyrodzie. Tworzy on dwa typy kryształów. Sfaleryt (blenda cynkowa) krystalizuje w układzie regularnym, wurcyt zaś w heksagonalnym [254]. Nazwa tego pierwszego (z gr. *sphaleros* = zwodniczy, złudny) nawiązuje do kłopotów jakie ten minerał sprawiał przy identyfikacji, zaś blendą (czyli rudą, która zwodzi, gdyż przypomina siarczek ołowiu, a nim nie jest) nazwali ten minerał sascy górnicy. Co ciekawe, ZnS zwany jest też z anglosaska Black Jack, gdyż – chociaż czysty minerał jest biały – wskutek zawartości domieszek przyjmuje często ciemne zabarwienie. Nazwa wurcyt została z kolei nadana na cześć fran-

cuskiego chemika Ch. A. Wurtz'a. Przejście z formy regularnej do heksagonalnej zachodzi w temperaturze ok. 1020°C [238].



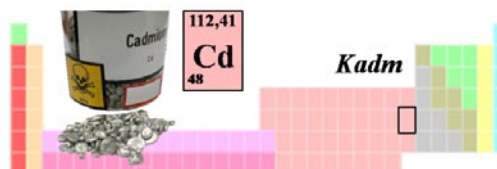
Rys. 44. Porównanie budowy sfalerytu i wurcytu.

Obie formy ZnS są samoistnymi półprzewodnikami, przy czym szerokość pasma wzbronionego w temperaturze pokojowej dla sfalerytu wynosi 3,54 eV, zaś dla wurcytu 3,91 eV. Syntetyczny siarczek cynku stosuje się w przemyśle do produkcji litoponu – nietoksycznego pigmentu o dobrej zdolności kryjącej. Siarczek cynku zawierający domieszki miedzi czy manganu (0,01%) wykazuje z kolei zdolność fosforyzowania pod wpływem naświetlenia promieniami UV, rentgenowskimi, katodowymi lub gamma. W związku z tym jest wykorzystywany do pokrywania ekranów służących do uwidaczniania np. promieni rentgenowskich [238].

2.2.2. Kadm

"A problem of the past - a solution for the future"
International Cadmium Association [255]

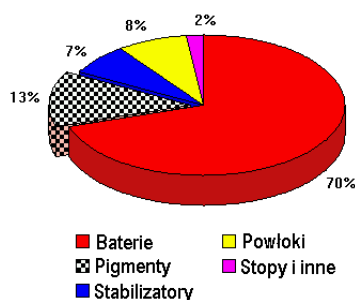
Kadm jest pierwiastkiem naturalnie występującym w niewielkich ilościach w skałach i glebie (0,1÷0,5 ppm). Najbogatszymi źródłami kadmu są czarne łupki ilaste i inne skały osadowe, przy czym występuje on najczęściej w rudach cynku, ołowiu i miedzi. Ten miękki, ciągliwy i srebrzystobiały metal został odkryty w 1817 roku przez niemieckiego chemika Friedrich Strohmeyera i – niezależnie – w tym samym roku, przez K. S. L. Hermanna i J. C. H. Roloffa. Stromayer nazwał go kadmem, za greckim $\kappa\alpha\delta\mu\epsilon\iota\alpha \gamma\eta$ (*kadmeia*) – oznaczającym kalamien czyli rudę



Rys. 45. Kadm a układ okresowy pierwiastków.

cynku (gł. ZnCO_3). Nazwa ta powiązana jest z faktem, że pierwiastek ten w przyrodzie nie występuje w czystej formie (tylko właśnie jako zanieczyszczenie rud cynkowych), zaś ziemia kadmejska została według legend po raz pierwszy znaleziona niedaleko Teb – miasta założonego około 1450 roku p.n.e. przez fenickiego księcia Kadmosa (Καδμος) – syna króla Agenora i brata Europy. Ze względu na fakt, że związki kadmu nie tworzą samodzielnych złóż, lecz występują jako zanieczyszczenie większości złóż minerałów cynkowych [238] – kadm nie znalazł zastosowania przemysłowego aż do końca XIX stulecia, zaś najwcześniejsze zastosowania tego pierwiastka – w formie siarczku – związane były z przemysłem pigmentów. Od początku XX wieku niewielkie ilości kadmu stosowano również w amalgamaty dentystycznych [256].

Kadm uzyskuje się podczas hutniczej produkcji cynku i ołowiu z ich surowców mineralnych (rud cynkowo-ołowiowo-kadmowe) bądź też w procesie pirometalurgicznym, w którym uzyskuje się go z pyłów lub szlamów pocynkowych [257]. Dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym, kadm bardzo łatwo podlega obróbce przemysłowej. Stosowany jest jako zabezpieczenie antykorozyjne, w produkcji zasadowych akumulatorów, tzw. baterii nikielowo-kadmowych, w elektrotechnicznych stopach z miedzią, w reaktorach jądrowych (regulator łańcuchowej reakcji rozszczepienia uranu). Związki kadmu wykorzystuje się z kolei jako pestycydy, do produkcji błon filmowych, barwienia tkanin, przy produkcji pigmentów, farb, emalii, szkła i gumy, jako stabilizatory przy wytwarzaniu tworzyw sztucznych, jak również podczas produkcji lamp fluorescencyjnych i luminescencyjnych [258].



Rys. 46. Zastosowanie kadmu na świecie (17,9 mln ton) wg International Cadmium Association [255].

Kadm jest pierwiastkiem toksycznym - działa rakotwórczo, teratogennie i embriotoksycznie [259,260]. Niezależnie od drogi wchłaniania, głównym miejscem magazynowania tego metalu są wątroba i nerki, zaś do narządów krytycznych dla toksycznego działania jego związków u ludzi, na podstawie badań narażonych populacji, wlicza się także płuca [257]. Jest to związane z faktem, że niskocząsteczkowe białka, występujące w nerkach i wątrobie, a posiadające w swym składzie aminokwasowym prawie 1/3 reszt cysteinowych, chętnie wiążą się z Cd, co stanowi doskonały dowód świadczący o powinowactwie kadmu do układów S-donorowych. W ten sposób inaktywuje on niektóre białka i enzymy, a ponadto obecnie uważa się, że kadm stymuluje także proces powstawania wolnych rodników (ROS, *ang. Reactive Oxygene Species*) [261].

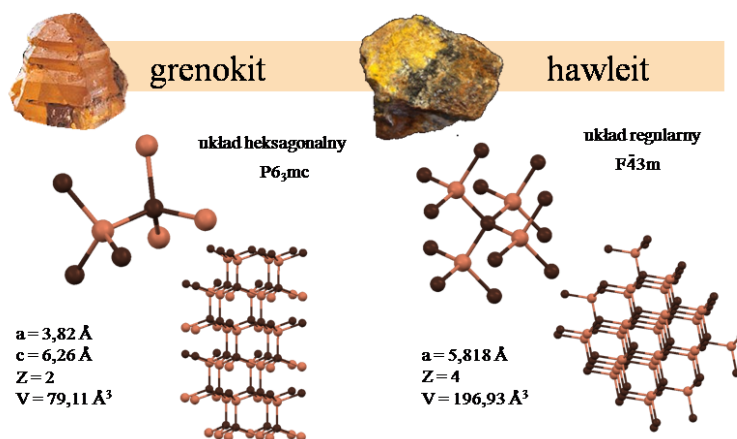
Biologiczną rolę tego pierwiastka poznano dopiero niedawno. W 1989 roku opisano pierwszy enzym aktywowany jonami kadmu – syntazę fitochelatynową (EC.2.3.2.15) [242,262]. Badacze z Woods Hole Oceanographic Institution odkryli ponadto zależną od Cd anhidrazę węglanową u jednego z gatunków morskich okrzemek (*Thalassiosira weissflogii* oraz *Thalassiosira pseudonana*) [263]. Kadm spełnia tę samą rolę, co Zn

w przypadku innych anhydraz, zaś organizmy te wykorzystują kadm najprawdopodobniej ze względu na fakt, iż żyją w środowisku ubogim w jony cynku.

Kadm wchodzi w skład wielu związków, w których występuje na +2 stopniu utlenienia, co jest przejawem charakterystycznej dla cynkowców szczególnej trwałości zamkniętej dziesięcioelektronowej podpowłoki *d*. Znanych jest także wiele kompleksów, zawierających wiązanie Cd-S [1]. W przypadku tych związków, przy braku dodatkowego efektu stabilizacji w polu ligandów, najczęściej tworzą się kompleksy tetra- i oktaedryczne, przy czym o liczbie koordynacyjnej w głównej mierze decydują względy steryczne, a więc kształt i rozmiary ligandów.

2.2.2.1. Siarczki kadmu

Kadm, jak już wspomniano, tworzy szereg związków, jednakże w przyrodzie występuje głównie w postaci siarczku, co odzwierciedla tendencję do wiązania się Cd z innymi miękkimi atomami. [264]. Związek ten jest dimorficzny i może krystalizować w układzie heksagonalnym (α -CdS, grenokit, struktura wurcytu) [265] bądź regularnym (β -CdS, hawleit, struktura blendy cynkowej) [266]. W obydwu przypadkach mamy do czynienia z trójwymiarową strukturą zbudowaną z tetraedrów (Rys. 47).



Rys. 47. Porównanie budowy α - i β -CdS.

Związek ten jest w niewielkim stopniu pozyskiwany ze złóż naturalnych, zaś w ostatnim czasie — ze względu na jego specyficzne właściwości — szczególny nacisk położono na opracowanie nowych metod laboratoryjnej syntezy siarczku kadmu. Trend ten związany jest z faktem, że siarek kadmu charakteryzuje się szerokością przerwy wzbudzonej równą 2,42 eV [267], a zatem należy od grupy półprzewodników, co z kolei przekłada się na możliwość jego szerokiego zastosowania (Rozdz. 2.2.2.1.1).

2.2.2.1.1. Zastosowania siarczku kadmu

Pierwsze zastosowania siarczku kadmu(II) w połowie XIX stulecia wiązały się z wprowadzeniem go jako żółtego pigmentu w malarstwie. Słynne obrazy Vincenta Van Gogha, które powstały pod koniec owego wieku były wykonane przy użyciu tegoż barwnika (Rys. 48), zwanego z języka angielskiego *Aurora yellow*. Obecnie pigmenty oparte na CdS mogą zawierać domieszki Zn i Se, nadające im szeroki zakres barw – od ognistej czerwieni, przez kolor pomarańczowy aż do kanarkowożółtego. Odznaczają się one słabą rozpuszczalnością a także dużą odpornością na wysokie temperatury i naprężenia, dzięki czemu znajdują zastosowanie do barwienia tworzyw sztucznych, szła i ceramiki.



Rys. 48. Vincent Willem van Gogh, Słoneczniki (1888) olej na płótnie (91×72 cm) [268].



Rys. 49. Budowa typowych fotorezystorów z CdS.

Siarcezek kadmu obecnie wykorzystywany jest do budowy fotorezystorów. Fotorezystor, zwany również LDR (*ang. Light Dependent Resistor*), to bezłączowy element półprzewodnikowy, który pod wpływem promieniowania świetlnego silnie zmienia swoją rezystancję. Część roboczą (światłoczułą) fotorezystora stanowi cienka warstwa półprzewodnika osadzona na podłożu dielektrycznym wraz z elektrodami metalowymi doprowadzającymi prąd ze

źródła zewnętrznego. Całość umieszczona jest w obudowie z okienkiem, służącym do przepuszczania promieniowania świetlnego (Rys. 49). Strumień światła o odpowiedniej długości fali powoduje tworzenie dodatkowych, oprócz generowanych termicznie, par elektron-dziura, co zwiększa konduktywność półprzewodnika, a w rezultacie powoduje zmniejszenie rezystancji fotorezystora w stopniu zależnym od mocy padającego promieniowania [269]. Oświetlenie fotorezystora powoduje zatem zwiększenie przepływającego prądu. Dobór materiału półprzewodnikowego zależy w głównej mierze od widmowego zakresu pracy, do którego detekcji przeznaczony ma być fotorezystor. Charakterystyka prądowo-napięciowa przy stałym oświetleniu rezystora jest liniowa, ponieważ cały jego obszar jest jednorodny.

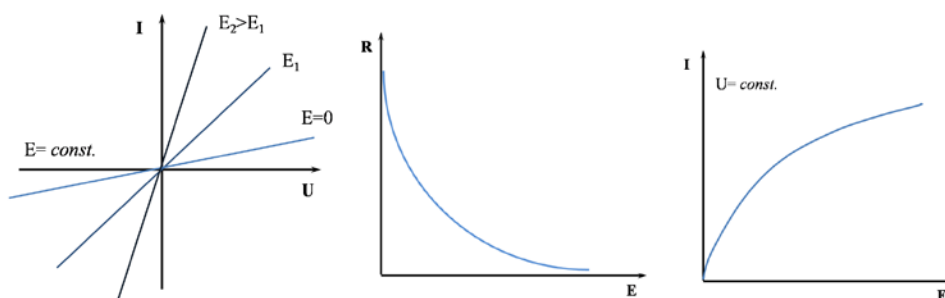
Można ją opisać zależnością:

$$R = E^{-g} \quad (21)$$

gdzie: E – natężenie promieniowania,

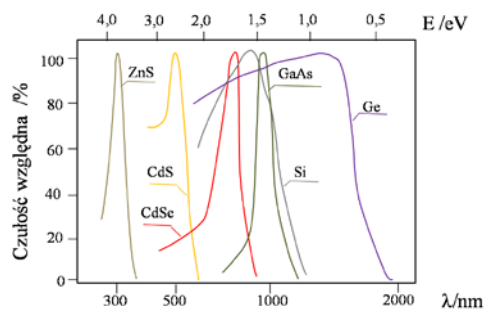
g – współczynniki zależny od typu fotorezystora ($g = 0,5 \div 1$).

W zależności od natężenia padającego oświetlenia charakterystyki te zmieniają swe nachylenie, które jest związane z czułością prądową fotorezystora [270]. Czułość ta zależy nie tylko od natężenia promieniowania, ale również od długości jego fali, rodzaju przewodnika oraz temperatury. Charakterystyki fotorezystora przedstawiają wykresy zamieszczone poniżej.

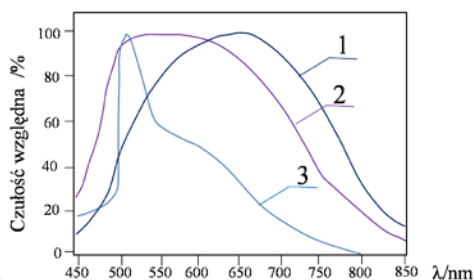


Rys. 50. Charakterystyki fotorezystora (a) prądowo-napięciowa przy stałym natężeniu (b) rezystancji od natężenia światła (c) świetlna (przy stałym napięciu).

Podstawowym parametrem fotorezystora jest czułość widmowa, czyli zależność rezystancji od natężenia oświetlenia (Rys. 51). Na wartość czułości wpływa rodzaj materiału [271], który jest dobierany w zależności od przeznaczenia danego odbiornika fotoelektrycznego (Rys. 52).

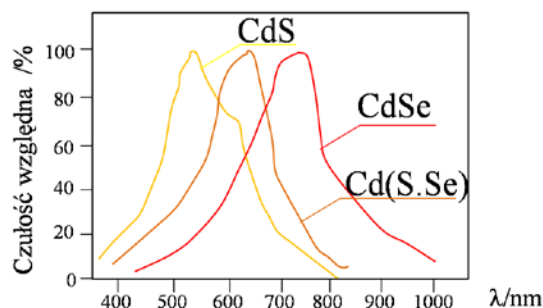


Rys. 51. Przebieg względnej czułości widmowej wybranych materiałów półprzewodnikowych, z których wytwarza się elementy fotoelektryczne.



Rys. 52. Czułość widmowa w zależności od przeznaczenia materiału: **1** – do pracy w zakresie czerwonym widma promieniowania, **2** – do pomiarów świetlnych, **3** – do wykrywania płomieni.

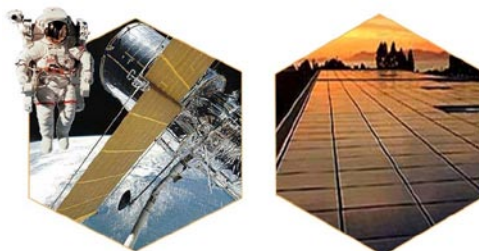
Fotorezystor produkowany jest przeważnie z dwóch różnych materiałów [271]. Siarczek kadmu (CdS) jest wrażliwy w przybliżeniu na to samo widmo światła co ludzkie oko. Czułość selenku kadmu (CdSe) jest przesunięta z kolei w stronę podczerwieni. CdS posiada maksymalną czułość przy 515 nm, zaś CdSe przy 730 nm, ale poprzez zmieszanie tych dwóch materiałów, można otrzymać różne charakterystyki - z maksymalną czułością w roztworze stałym pomiędzy 515 a 730 nm (Rys. 53).



Rys. 53. Czułość względną fotorezystorów CdS, CdSe oraz mieszanego Cd(S,Se).

Fotorezystory wykonuje się najczęściej z monokryształów, z naporowanych warstw i spieków. Układy te znalazły zastosowanie m.in. jako automatyczne włączniki lamp w nocy, proste wersje mierników światła w kamerach oraz jedne z najczulszych detektorów promieniowania podczerwonego odbieranego z kosmosu.

Ogniwa fotoelektryczne są ponadto wykorzystywane w metodzie helioelektrycznej, polegającej na bezpośredniej przemianie energii promieniowania słonecznego w energię elektryczną [269]. W tym celu buduje się kolektory w postaci baterii słonecznych stanowiących zestaw ogniw fotowoltaicznych połączonych szeregowo aby uzyskać odpowiednie napięcie i równolegle, aby uzyskać niezbędną moc [270]. Podstawowymi materiałami używanymi do budowy ogniw słonecznych są krzem, siarczki kadmu (CdS) lub arsenek galu (GaAs) [273,274]. Ogniwa CdS budowane są również jako wielowarstwowe CdS-Cu₂S.

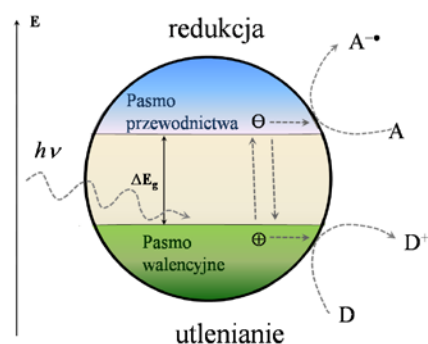


Rys. 54. Zastosowanie ogniw fotoelektrycznych do generowania energii w kosmosie (stacja kosmiczna ALFA) i na Ziemi.

Poszukuje się także nowych materiałów do produkcji ogniw fotoelektrycznych w celu zwiększenia ich sprawności. Technologią rokującą równie wielkie nadzieje są supercienkie ogniwa wykonane z krzemu amorficznego, siarczku kadmu lub selenku miedziowo-indowego (CuInSe₂). Ogniwa polikrystaliczne charakteryzują się niższą sprawnością od monokrystalicznych (max. 16-18%), jednakże tańsza technologia ich wytwarzania oraz fakt możliwości nakładania na tanie podłoża, poszerza pole ich zastosowań (parkometry, oświetlenie np. platform wiertniczych, sygnalizacja drogowa, latarnie morskie, przenośny sprzęt elektroniczny).

Siarczek kadmu wykorzystywany jest również w fotokatalizie [274,275]. Utlenianie chemiczne stanowi jedną z metod oczyszczania wody. Metoda ta znalazła zastosowanie do utlenienia związków organicznych i nieorganicznych pochodzenia antropogenicznego i naturalnego, jak również do niszczenia patogennych drobnoustrojów (dezynfekcja). Istota tych procesów polega na zastosowaniu odpowiednich materiałów mogących utleniać wymienione powyżej substancje obecne w wodzie, a także powodować destrukcję komórek drobnoustrojów lub powodować zakłócenia ich procesów metabolicznych [276,277]. Coraz większą popularnością w tym zakresie cieszą się procesy AOP (*ang. Advanced Oxidation Processes*) do których należy m.in. fotokataliza.

Istotę fotokatalizy stanowi reakcja katalityczna polegająca na absorpcji światła przez katalizator lub substrat. W wyniku działania wiązki promieniowania o odpowiedniej energii może nastąpić fotowzbudzenie katalizatora z przeniesieniem ładunku w kierunku reagentów w stanie podstawowym (reakcja sensybilizowana), lub wzbudzenie adsorbentu z przeniesieniem ładunku do katalizatora (fotoreakcja katalizowana) (Rys. 55). Fotowzbudzenie katalizatora polega na przeskoku elektronu z pasma walencyjnego (HOMO) do pasma przewodzenia (LUMO) w wyniku absorpcji



Rys. 55. Schemat wzbudzenia fotokatalizatora.

promieniowania o odpowiedniej energii (większej lub równej energii pasma wzbronionego). W wyniku wzbudzenia otrzymuje się elektron o właściwościach redukujących w paśmie przewodzenia oraz dziurę o właściwościach utleniających w paśmie walencyjnym [277]. O atrakcyjności fotokatalizatora decyduje zatem wielkość przerwy energetycznej, a co za tym idzie możliwość wzbudzenia wiązką światła o możliwie dużej długości fali. Fotokatalizatorami są zatem ciała stałe, które mogą promować reakcje w obecności światła i nie są przy tym zużywane. Obecnie najwięcej uwagi poświęca się materiałom półprzewodnikowym, charakteryzującym się strukturą krystaliczną. W procesach fotokatalitycznych wykorzystuje się głównie TiO_2 oraz ZnO , CdS , ZnS oraz WO_3 .

Tabela 1. Stosowane fotokatalizatory i energie ich pasm wzbronionych.

material	E_g/eV	material	E_g/eV
Si	1,1	CdS	2,4
TiO_2 (rutyl)	3,0	ZnS	3,7
TiO_2 (anataz)	3,2	SrTiO_3	3,4
ZnO	3,2	WSe_2	1,2
SnO_2	3,5	WO_3	2,7
Fe_2O_3	2,2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3,1

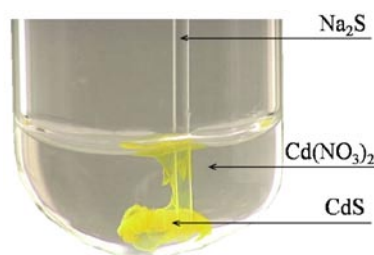
2.2.2.1.2. Metody otrzymywania siarczku kadmu

2.2.2.1.2.1. Metody konwencjonalne

Siarczek kadmu strąca się jako żółty, trudnorozpuszczalny osad po wprowadzeniu siarkowodoru do zakwaszonego roztworu soli kadmu zgodnie z ogólnym równaniem:



Siarczek strącony z roztworu wodnego ma zazwyczaj strukturę blendy cynkowej (układ regularny), zaś jego barwa – zależnie od warunków strącania – zmienia się od cytrynowej do pomarańczowej [238]. Z roztworów obojętnych strąca się siarczek pomarańczowożółty, a z amoniakalnych pomarańczowoczerwony.



Rys. 56. Otrzymywanie siarczku kadmu w wyniku wkraplania siarczku sodu do wodnego roztworu azotan(V) kadmu(II).

2.2.2.1.2.2. Nowe metody syntezy siarczku kadmu

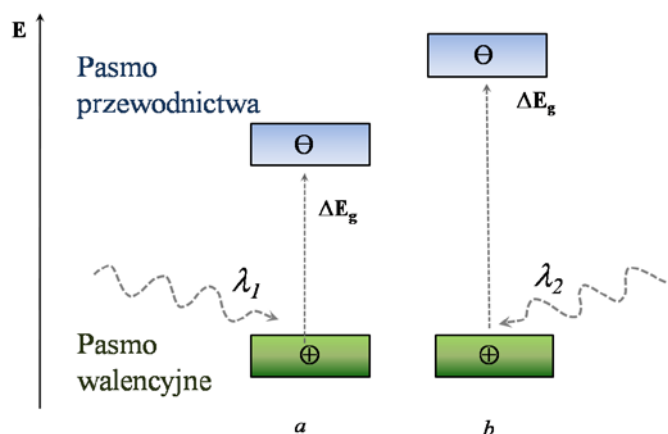
“Smaller is different”

Don Eigler (IBM Almaden Research Center, San Jose, California)
podczas Material Congress 9-11.04.2002 w Londynie

Rozwój nowych technik syntezy ciał stałych jest integralną częścią zarówno chemii, jak i fizyki materiałowej [278]. Właściwości półprzewodników silnie zależą bowiem od morfologii tych materiałów. Stąd też wynika znaczne zainteresowanie badaczy układami o rozmiarach nanometrycznych, które posiadają odmienne właściwości od makrokryształitów z racji pojawiających się efektów kwantowych. Przejście do skali nanometrycznej stwarza możliwość odkrycia nowych właściwości materiałów znanych i stosowanych od stuleci. W przypadku półprzewodników o rozmiarach kryształitów rzędu nanometrów, szerokość przerwy energetycznej jest większa, co odpowiada przesunięciu maksimum absorpcji w stronę fal krótszych [269]. Różnicę w energii absorpcji lub emisji nanokryształów i klasycznych kryształów CdS można opisać równaniem:

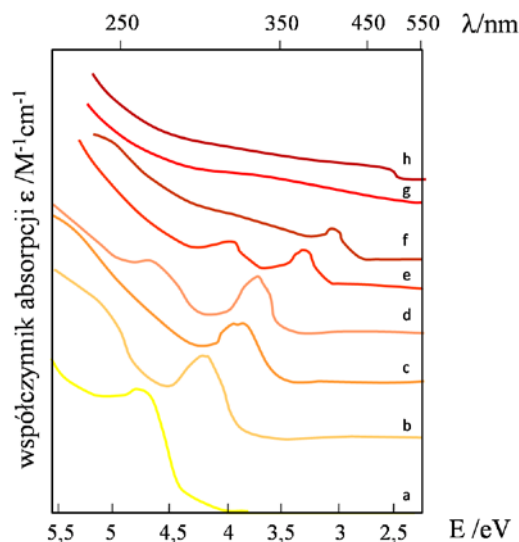
$$\Delta E = \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (23)$$

gdzie: R – promień nanokrystalu,
 m_e^* i m_h^* – efektywne masy elektronu i dziury w półprzewodniku.



Rys. 57. Szerokość przerwy energetycznej w zależności od wielkości krystalitów w przypadku (a) „zwykłego” półprzewodnika (b) półprzewodnika o rozmiarach nanometrycznych.

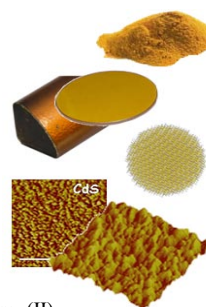
Eksperymentalnie efekt ten można zaobserwować jako przesunięcie w kierunku większych wartości energii krawędzi pasma (przesunięcie niebieskie, *ang. blueshift*) w stosunku do typowych wartości obserwowanych dla materiałów o budowie makrokrystalicznej. Badania nanokrystalitów CdS o różnych, aczkolwiek ściśle zdefiniowanych rozkładach wielkości również potwierdzają ten fakt [279]. Zmniejszenie wielkości cząsteczek prowadzi nie tylko do przesunięć maksimum pików ekscytonowego, ale również do wzrostu molowego współczynnika absorpcji.



Rys. 58. Widma elektronowe siarczku kadmu o różnych wielkościach krystalitów (a) 6,4 Å (b) 7,2 Å (c) 8,0 Å (d) 9,3 Å (e) 11,6 Å (f) 19,4 Å (g) 28 Å (h) 48 Å wg [279].

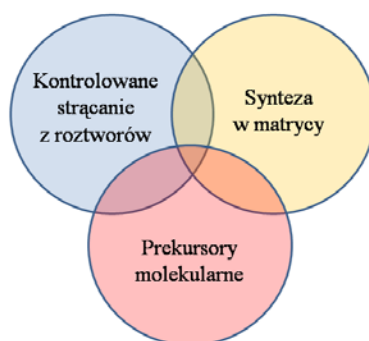
Pierwsze próby otrzymania nanocząstek datuje się na wiek XIX, gdy to Faraday opisał otrzymanie monodyspergowanych nanocząstek złota. Od tego czasu minęło ponad stulecie, zaś synteza i badania nanocząstek o rozmiarach w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów stały się w przeciągu ostatnich kilkunastu lat jednym z głównych obszarów interdyscyplinarnych badań naukowych [280,281]. Nanocząstki półprzewodników stwarzają nadzieję na możliwość ich zastosowania w nowych, obecnie rozwijających się gałęziach technologii. Oprócz wspomnianych efektów kwantowych, wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów uzyskiwanych cząsteczek, stosunek liczby atomów na powierzchni do tych we wnętrzu danego krystalicznego agregatu zwiększa się, co z kolei przekłada się na fakt, że właściwości powierzchni zaczynają determinować właściwości takiego układu. Pozwala to w znacznym stopniu sterować właściwościami tak chemicznymi, jak i fizycznymi poprzez kontrolę wielkości cząsteczek materiału [107]. Pojawić się wówczas mogą nieliniowe właściwości optyczne, doskonałe właściwości katalityczne czy transportowe. Z powodów opisanych powyżej obecnie dąży się do otrzymania siarczku kadmu w postaci:

- monokryształów,
- nanokrystalitów:
 - √ nanogranulek,
 - √ nanodrutów,
 - √ nanoprętów,
 - √ nanorurek,
- cienkich warstw.



Rys. 59. Siarczek kadmu(II).

Dotychczas opisano szereg metod prowadzących do uzyskania nanodyspergowanych materiałów (Rys. 60). Zostały one wyczerpująco opisane w pracy przeglądowej T. Trindade, P. O'Brien i N. L. Picketta [107]. Optymalna procedura preparatywna powinna pozwolić na uzyskanie krystalicznych nanocząstek odznaczających się wysoką czystością i wąskim rozkładem ich wielkości.



Rys. 60. Schemat klasyfikacji głównych metod syntezy nanokrystalitów CdS wg [282].

Kontrolowane strącanie z roztworów

Reakcje kontrolowanego strącania siarczku kadmu z rozcieńczonych roztworów zawierających kationy metalu i aniony siarczkowe mogą prowadzić do uzyskania zawiesin kwazi-monozdyspergowanych cząstek. Stosowane metody często opierają się na zastosowaniu zarodków krystalizacji [283]. Brus ze współpracownikami [284] opisał procedurę uzyskania nanoukładów poprzez kontrolowane zarodkowanie CdS przy użyciu rozcieńczonych roztworów CdSO_4 oraz $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Duże krystality są termodynamicznie bardziej stabilne aniżeli małe i z tego też powodu te ostatnie rozpadają się na jony. Zastosowanie acetonitrylu jako rozpuszczalnika bądź też dodatek mieszaniny kopolimeru styrenu z bezwodnikiem maleinowym pozwoliły jednak na stabilizację nanokrystalitów. W celu uzyskiwania wysoce monozdyspergowanych układów można posłużyć się również postpreparatywnymi technikami separacyjnymi, takimi jak chromatografia wykluczania [285] oraz elektroforeza żelowa [285]. Stabilizację powstających nanocząstek przy wykorzystaniu blokowego kopolimeru poli(glikol etylenowy)/poliimidoeter (PEG/PEI) o hydrofilowym charakterze przeprowadził z dobrym rezultatem także zespół Qi [287]. Jest to o tyle istotne, że agregacja nanokrystalitów zazwyczaj prowadzi do zaniku efektów obserwowanych w skali *nano*. Z tego też względu w „mokrych” technikach, do których zalicza się strącanie z roztworów, stosowane są różnorodne stabilizatory [284,288], zapobiegające zachodzeniu agregacji poprzez osadzanie się na powierzchni powstającego produktu. Polimer adsorbuje się na powstających kryształach półprzewodnika, dzięki czemu zapobiega wytrąceniu grubokryształicznego osadu CdS. Wśród stabilizatorów najczęściej stosowanych podczas syntezy związków o właściwościach półprzewodników znajdują się: tlenki fosfin [289], fosforany [290], tiole [291,292], biomolekuły [293] (w tym DNA [294]) czy układy o budowie dendrytycznej [295]. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że obecność tego typu stabilizatorów może także mieć wpływ na różnorodne właściwości uzyskanego materiału półprzewodnikowego, od stabilności i rozpuszczalności, aż po jego charakterystykę spektralną. W literaturze spotkać się również można z metodą syntezy CdS przy użyciu odpowiedniej soli kadmu i jonów S^{2-} pochodzących z rozkładu tioacetamidu ($\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$), prowadzoną pod wpływem naświetlania promieniami UV w etanolu bądź wodzie z dodatkiem soli sodowej siarczanu dodecyłu (SDS) jako czynnika pokrywającego (*ang. capping agent*) [296]. Procedura ta, nie wymagająca zastosowania podwyższonej temperatury, prowadziła do uzyskania krystalitów o pokroju nanopętów. Niedawno zaproponowano również metodę uzyskiwania nanokrystalitów CdS na drodze redukcji przy zastosowaniu chlorku kadmu(II), siarki i NaBH_4 [297]. Wpłynęło to na rozwój kolejnych modyfikacji metody wykorzystującej siarkowodór generowany *in situ* [298].

Techniki kontrolowanego strącania z roztworów mogą być także wykorzystane w celu uzyskania kropek kwantowych siarczku kadmu modyfikowanych na powierzchni takimi indywidualnymi chemicznymi, jak chromofory, luminofory czy centra redoksowe [299].

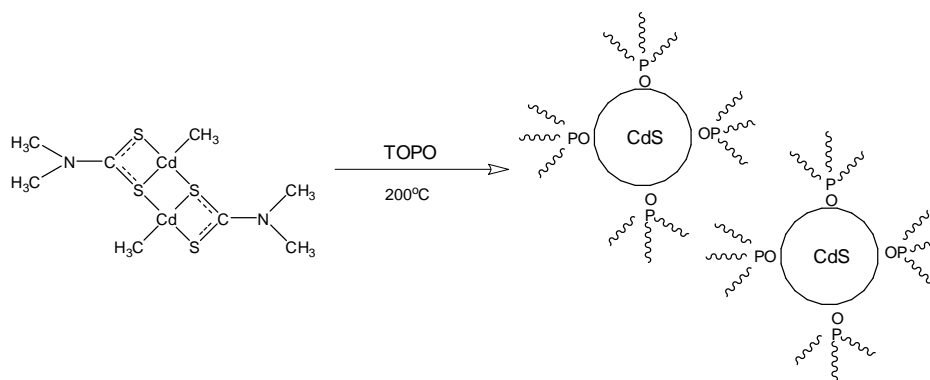
Synteza z zastosowaniem matryc

W celu uzyskania cząsteczek półprzewodników posługiwano się również licznymi matrycami o dobrze zdefiniowanej strukturze, takimi jak: zeolity, warstwowe ciała stałe, sita molekularne, micelle, polimery i szkła. Matryce te można traktować jako swoiste „nanokomory”, które determinują wielkość powstających krystalitów. Ponadto właściwości takiego układu determinuje także morfologia samego gospodarza (*ang. host*). Badania takie prowadzono dla CdS uwięzionego (*ang. encapsulated*) w zeolitach [300]. W tym celu kationy Na^+ wymieniono na jony kadmu poprzez traktowanie zeolitu wodnym roztworem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, a następnie przepuszczano gazowy siarkowodór. W zależności od ilości jonów kadmu(II) możliwe było uzyskanie krystalitów o różnych wymiarach. Choi i Shea [301] uzyskali z kolei nanocząstki CdS przy użyciu porowatego kserożelu – polisilsekwioksanu. Inni badacze posłużyli się metodą zol-żel i uzyskali siarczki kadmu(II) w matrycy powstałej w wyniku następujących po sobie reakcji hydrolizy i polikondensacji tetraetoksyilanu (TEOS) w roztworze etanolu [302,303]. Z innych prac dotyczących kserożeli domieszkowanych CdS warto przytoczyć prace dwóch innych zespołów [304,305]. Do metod pozwalających na uzyskanie małych nanocząstek o wąskim rozrzucie rozmiarów doskonale nadają się techniki z zastosowaniem odwróconych micel – były one z powodzeniem zastosowane do otrzymania kropek kwantowych z materiałów półprzewodnikowych [291,306]. Wykorzystywano również syntezy przy użyciu cząsteczek o znaczeniu biologicznym – można do nich zaliczyć m.in. otrzymywanie bionieorganicznych nanokompozytów CdS-ferrytyna z zastosowaniem jako gospodarzy układów polipeptydowych [307].

Wykorzystanie prekursorów molekularnych

Jedną z najbardziej dogodnych metod syntezy nanocząstek półprzewodników jest metoda zaproponowana przez Murraya, Norrisa i Bawendiego [289]. Opiera się ona na wprowadzeniu roztworu $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ i selenku tri-*n*-oktylofosfiny (TOPSe) do gorącego (120-300°C) roztworu tlenku tri-*n*-oktylofosfiny (TOPO). W ten sposób można uzyskać nanokrystality selenku kadmu pokrytego na powierzchni TOPO. W tym wypadku rozrzut uzyskanych wielkości można było kontrolować głównie poprzez sterowanie temperaturą reakcji, przy czym większe agregaty uzyskiwano w temperaturach wyższych. Metoda z użyciem TOPO ma tę przewagę nad innymi, że pozwala na uzyskanie na skalę laboratoryjną materiału praktycznie monodyspergowanego (95%). W analogiczny sposób uzyskiwać można również siarczki kadmu, jednakże opisywana metoda wymagała posłużenia się dimetylokadmem – związkem o znacznej toksyczności. Ażeby obejść ten problem potrzebne było zaproponowanie nowych prekursorów (*ang. single molecular precursor*, SMP), które w wyjściowym związku zawierałyby wszystkie atomy tworzące końcowy produkt [282,308]. Użycie alkiloditiokarbaminianu kadmu umożliwiło przeprowadzenie procesu jednoetapowego w temperaturze 200-250°C. W celu zapobiegnięcia aglomeracji

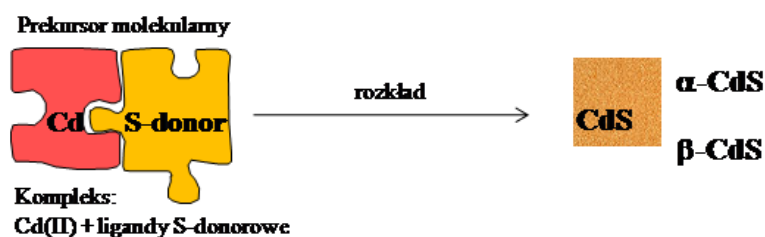
cząstek, powierzchnię zewnętrzną powstającego krystalitu pokrywa się nie tylko takimi modyfikatorami jak TOPO, ale również stosuje się w tym celu TOP (tri-*n*-oktylofosfinę) [309], pirydynę i jej podstawione pochodne, alkiloaminy oraz surfaktanty o długich łańcuchach [307].



Rys. 61. Synteza nanokrystalitów przy użyciu TOPO i prekursora typu *single-source*.

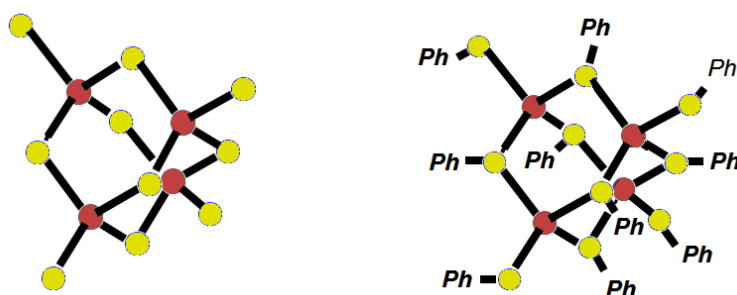
Poza kompleksami zawierającymi reszty kwasu ditiokarbaminowego, jako substratami posłużono się również kompleksami z ligandami ksantogenianowymi takimi jak $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt})_2]$ czy $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{COEt})_2\text{TMEDA}]$ [117,309]. Stosując odpowiedni surfaktant możliwe było w ten sposób uzyskanie pseudo-sferycznych nanoagregatów CdS o średnicy 140-200 nm. Jako substrat do syntezy nanocząstek CdS wykorzystano także inny kompleks kadmu z ligandami S-donorowymi $\text{Cd}(\text{SCNHNH}_2)_2\text{Cl}_2$ [310].

Prekursory molekularne mogą być również z powodzeniem wykorzystywane do uzyskiwania warstw siarczków metodami osadzania z par związków chemicznych (CVD, *ang. Chemical Vapor Deposition*) [108,311-313]. Z początku w technikach naparowywania stosowany był również układ $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2/\text{H}_2\text{S}$ [314], jednakże dwuetapowy proces CVD był związany z pewnymi niedogodnościami – takimi jak m.in. toksyczność substratu, o czym wspomniano już powyżej. Konwencjonalne techniki CVD wymagały wysokich temperatur ($> 600^\circ\text{C}$) koniecznych do rozerwania odpowiednich wiązań i wytworzenia intermediatów uczestniczących w tworzeniu końcowej warstwy. Niestety posługiwanie się takim zakresem temperatur często prowadziło do uszkodzenia powstającej warstwy, zaś strukturalne niedoskonałości nie pozostawały bez wpływu na właściwości uzyskanego produktu. Zachęciło to badaczy do poszukiwania alternatywnych związków wyjściowych, mogących stanowić pojedyncze źródło prekursora materiałów półprzewodnikowych typu II-VI. Do najbardziej obiecujących substratów tego typu należą obecnie kompleksy kadmu z ligandami S-donorowymi (Rys. 62).



Rys. 62. Idea konstrukcji i zastosowania prekursorów molekularnych.

Zainteresowanie tą grupą materiałów wynika w znacznym stopniu z faktu podobieństwa sieci strukturalnej m.in. w kompleksach tiolanowych do tej występującej w pożądanym siarczku (Rys. 63) [315].

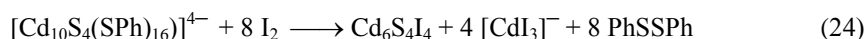
Rys. 63. Porównanie struktur: fragmentu sieci krystalicznej blendy cynkowej (po lewej) oraz kompleksowego anionu $[\text{Zn}_4(\text{SPh})_{10}]^{2-}$. Oznaczenia atomów: ● Zn, ● S.

Zastosowanie związków tego typu umożliwiło obniżenie temperatury wymaganej podczas osadzania cienkich warstw, jak również polepszenie ich właściwości [316]. Układy te charakteryzują się zwykle wystarczającą lotnością, stabilnością w warunkach normalnych, zaś obecność wiązań Cd-S przy jednoczesnej nieobecności Cd-C pozwala na uzyskanie siarczku kadmu(II) o wysokiej czystości. Także stosowanie mniejszych ciśnień panujących wewnątrz komory pozwala także na uzyskanie materiałów o lepszej charakterystyce.

Wśród innych, z powodzeniem stosowanych technik, warto wymienić metody niskociśnieniowego chemicznego osadzania z fazy gazowej takie jak RPECVD (*ang. Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [239]. W technice tej stosowane są z reguły kompleksy kadmu, w których ligandy S-donorowe zachowują się w sposób chelatujący. Ten typ prekursorów SMP stwarza możliwość szerokiego zastosowania ze względu na ich niepalność i znikomą toksyczność. Pożądany związek powinien odznaczać się jednakże odpowiednią lotnością i stabilnością oraz dobrze zdefiniowanym składem. W przypadku układów zawierających ligandy ditiokarbaminianowe, wiązanie Cd-S w chelacie typu $\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ jest silniejsze aniżeli $-\text{S}-\text{CNEt}_2$ i pożądany substrat o wysokiej czystości powstaje właśnie w wyniku zerwania wiązania S-C w substracie [239]. Przeprowadzona

rentgenowska analiza strukturalna sugeruje, że związki typu $\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ mają budowę dimeryczną w ciele stałym, zaś dane uzyskane przy użyciu spektroskopii mas dostarczają przesłanek, że w fazie gazowej połączenia te stają się monomeryczne [109,317]. W eksperymentach z zastosowaniem osadzania niskociśnieniowego (*ang.* *LP-MOCVD*, *Low-Pressure MOCVD*) wykorzystywano także inne substraty, m.in. monotiokarbaminiany typu $\text{Cd}(\text{SOCNEt}_2)_2$ [318], tiooctany [319], tiolany [320,321] i ditiiofosfiniany [313,322]. Jako potencjalne prekursory warstw CdS — zaproponowano także *O*-alkiloksantogeniany kadmu [323]. Wstępne badania wykonano dla układu zawierającego równocześnie skoordynowane z atomem cyny ligandy tiolanowy i ditiokarbaminianowy [11]. W przypadku substratów mniej stabilnych w warunkach normalnych stosuje się ich modyfikację poprzez wprowadzenie dodatkowych ligandów takich jak heterocykliczne chelatujące zasady azotowe [316]. Pomimo pojawienia się innych, aniżeli S-donory, ligandów, możliwe było w tym przypadku uzyskanie warstw siarczku kadmu oznaczających się dobrą krystalicznością i czystością. Co więcej, przy zastosowaniu technik MOCVD, możliwe jest również uzyskiwanie mieszanych warstw siarczku kadmu typu $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($x=0\div 1$) [110,111,114,324].

Do technik wykorzystujących prekursory molekularne zaliczyć można także strategię wykorzystującą jako substraty odpowiednie klastry (*ang.* *cluster-build-up*). Pierwszymi etapami są wówczas projektowanie i synteza takich układów, które zawierają motywy strukturalne występujące również w budowie pożądanego siarczku. Lovier wraz ze współpracownikami opisał otrzymywanie nanokryształów CdS ze związku, w którego budowie wyróżnić można jon o budowie kompleksowej $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ [325]. Rdzeń tego anionu stanowi fragment sieci CdS krystalizującego w układzie regularnym i posiadającego budowę typu sfalerytu. W pierwszym etapie syntezy terminalne ligandy SPh są zastępowane ligandami I^- , zaś utlenianie i eliminacja tychże ligandów tiofenolanowych prowadzi do powstania klastru typu Cd_6S_4 zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



Możliwe jest także wykorzystanie kontrolowanego rozkładu termicznego, jak to miało miejsce w przypadku układu $[(\text{NMe}_4)_4][\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_{16}]$ [326]. W pierwszym etapie zachodzi eliminacja kationów tetrametyloamonioowych i czterech ligandów tiofenolanowych z utworzeniem $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_{12}$. W kolejnym etapie, zachodzącym w temperaturze 500°C , rozpadają się kolejne wiązania Cd-SPh, w wyniku czego jako końcowy produkt uzyskuje się krystaliczny CdS. Zespół Herrona do syntez użył również solwat $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_5)_{36}\cdot 4\text{DMF}$, w wyniku czego możliwe było uzyskanie kropek kwantowych CdS o 82-atomowym rdzeniu, zaś grupa Vossmeiera w swych syntezach posługiwała się klastrzem $\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{26}$ [327].

Istnieją oczywiście również metody, które można uznać za połączenie trzech głównych obecnie rozwijanych nurtów syntezy CdS, zaprezentowanych na Rys. 60. Do takich technik zaliczyć można tworzenie nanokryształów o właściwościach półprzewodnikowych w matrycy polimerowej z zastosowaniem prekursorów molekularnych [328]. Znanych jest także wiele innych — poza opisanymi powyżej — technik umożliwiających otrzymanie CdS. Należą do nich m.in. napylenie (*ang.* *sputtering*) [329], epitaksja z zasto-

sowaniem wiązek molekularnych (*ang. Molecular Beam Epitaxy*, MBE) [330], odparowanie pulsem laserowym (*ang. Pulse Laser Evaporation*) [331], fizyczne osadzanie z par związków (*ang. Physical Vapor Deposition*) [332], piroliza (*ang. pyrolysis*) [333], termiczne wygrzewanie prekursora (*ang. sintering*) [320], techniki screen-printing [334] oraz (*ang.*) *successive ionic layer adsorption reaction* (SILAR) [335], elektroosadzanie (*ang. electrodeposition*) [336] czy fotowytrawianie (*ang. photoetching*) [337]. Co więcej, w ostatnich latach wprowadzono także nowe metody syntezy CdS, takie jak np. modyfikację pirolizy (*ang. spray pyrolysis*) [338-340]. Technika ta jest dogodną metodą otrzymywania polikrystalicznych warstw siarczku kadmu. Ponadto, poza powyższymi wspomnianymi technikami, obecnie rozwijane są nowe sposoby syntezy nanokrystalitów CdS, m.in. synteza mechanochemiczna. Technika ta [341], nieco przewrotnie opisywana przez D. Braga jako wytwarzanie kryształów przez rozbijanie kryształów („*making crystals by smashing crystals*”) zaliczana jest obecnie do głównych nurtów supramolekularnej zielonej chemii. Nanocząstki CdS można uzyskać w wyniku mielenia octanu kadmu(II) oraz siarczku sodu [342] zgodnie z ogólnym zapisem:



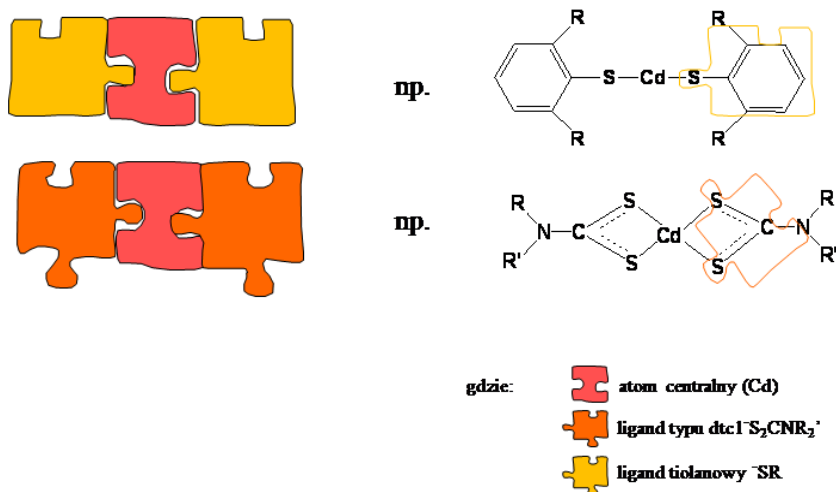
Synteza mechanochemiczna zyskuje coraz większe znaczenie jako metoda wytwarzania nowoczesnych materiałów ze względu na swoją prostotę i możliwość otrzymania produktu bezpośrednio w wyniku operacji wysokoenergetycznego mielenia. Technika ta jest jedną z bardziej obiecujących metod otrzymywania nanodyspergowanych układów. Materiały otrzymane w ten sposób charakteryzują się jednorodnym rozmiarem ziaren, zdefiniowaną i nanokrystaliczną strukturą, ulepszoną rozpuszczalnością. Sprawia to, że mogą być zastosowane m.in. jako wysokozaawansowane i tanie katalizatory.

Nowym, ciekawym aspektem uzyskiwania ultracienkich warstw półprzewodników jest opracowanie techniki otrzymywania warstw z „wbudowanymi” mikrowzorami, które mogą znaleźć zastosowanie w mikroanalizie [343], inżynierii tkankowej [344], tworzeniu powłok odpornych na korozję [345] jak również w urządzeniach mikroelektronicznych [346] i mikrooptycznych [347]. Dotychczas w tym celu wykorzystywano takie techniki jak: fotolitografię [345,348], trawienie wiązką elektronów [349], litografię kapilarną [350], nanolitografię nanoodcisku (*ang. nanoimprinting*) [351], wtlaczanie (*ang. embossing*) [352], mikroformowanie [353], zgrzewanie na zimno [346] czy mikroskrawanie [354].

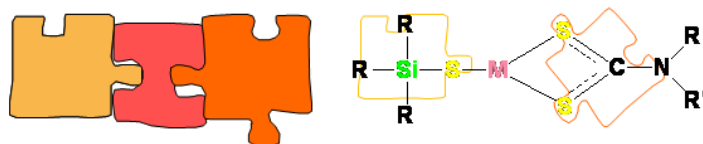
Pomimo faktu wprowadzenia wielu nowych metod syntezy kropek kwantowych i nanostruktur półprzewodników, wciąż istnieje problem z powtarzalnością poszczególnych procedur, jakiej wymaga się od procesów prowadzonych na skalę technologiczną. Z tego powodu, otrzymane materiały szczegółowo charakteryzuje się przy użyciu technik spektroskopowych (m.in. UV-Vis, XPS), mikroskopowych (TEM, SEM) czy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) [116,355,356]. Z punktu widzenia technologicznego niezbędne jest również rozwinięcie takich metod syntezy, które pozwoliłyby na pokrywanie substratów wrażliwych na wysokie temperatury.

Przytoczone dotychczas dane, dotyczące zastosowania jako prekursorów siarczku kadmu(II) związków z ligandami siarkowymi (Rys. 64), pochodzą z prac różnych zespołów

badawczych. Jednakże do tej pory, poza jedną, uprzednio wzmiankowaną publikacją dotyczącą związków cyny z ligandami ditiokarbaminowymi i tiolanowymi [11], brak jakichkolwiek innych systematycznych badań układów zawierających mieszane ligandy S-donorowe.



Rys. 64. Idea konstrukcji homoleptycznych prekursorów siarczku kadmu.



Rys. 65. Schematyczne przedstawienie idei konstrukcji heteroleptycznych prekursorów CdS.

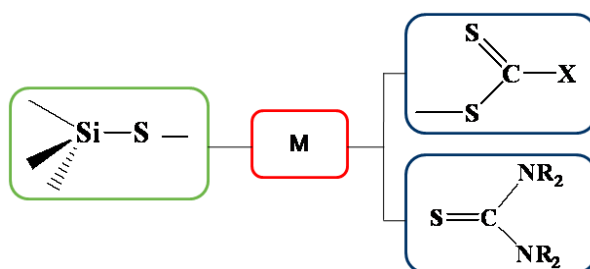
3 CEL I ZAKRES BADAŃ

Istotą badań i ogólnym celem projektu badawczego była synteza i badania związków kompleksowych o rdzeniu bogatym w siarkę (Rys. 66), pochodzącą w tym samym kompleksie od ligandów różnego typu: tradycyjnych, znanych od lat organicznych ligandów S-donorowych (z wiązaniem C-S (ew. P-S) z których wiele znalazło praktyczne zastosowanie) i tak specyficznych jakimi są reszty silanotiolanowe (z wiązaniem Si-S).

Szczególna uwaga przy tym miała zostać poświęcona związkom mogącym zaoferować:

- nowe możliwości aplikacyjne,
- możliwość skuteczniejszego spełniania funkcji dotychczas realizowanych przez znane związki z organicznymi ligandami S-donorowymi,

a zatem takim, które mogłyby stanowić m.in. dogodny prekursor molekularny do otrzymywania odpowiednich siarczków.



Rys. 66. Idea kompleksu mieszanego, gdzie X= NR₂, OR.

Cel ten zamierzano osiągnąć poprzez:

1. opracowanie prostych i powtarzalnych metod syntezy związków kompleksowych o mieszanych ligandach S-donorowych, z których jeden byłby resztą tri-*tert*-butoksylanotiolu;
2. otrzymanie wybranych związków z takimi dodatkowymi ligandami jak:
 - ligandy *1,1-ditio*-
np. ditiokarbaminianowe, ksantogenianowe, ditiofosfianowe,
 - tiomocznik i jego pochodne;
3. określenie składu i budowy strukturalnej oraz podstawowych właściwości tychże kompleksów;
4. zbadanie charakterystyki ich rozkładu termicznego (w tym poznanie kinetyki rozkładu) oraz fragmentacji;
5. szczegółową analizę produktów dekompozycji;
6. podjęcie pierwszych prób aplikacyjnych poprzez zastosowanie wybranych związków kompleksowych jako prekursorów warstw siarczków.

Do badań wybrany został tri-*tert*-butoksylanotiol z racji obecności bardzo objętościowego podstawnika. Ugrupowanie *tert*-butylowe, wywierając znaczną zawadę steryczną, uniemożliwia tworzenie się układów polimerycznych, tak typowych dla kompleksów zawierających siarkę [315]. Ponadto do niewątpliwych zalet tri-*tert*-butoksylanotiolu należy, odróżniająca go od innych silanotiolei, duża odporność na hydrolizę [25]. Co więcej, w literaturze światowej wyraźnie wzrasta zainteresowanie kompleksami silanotiolanowymi, wręcz można mówić o wyraźnym „zauważeniu” tej grupy związków, wciąż jednak słabo rozwinięte wydają się zagadnienia związane z ewentualną aplikacją. Planując badania, wytypowano takie dodatkowe ligandy S-donorowe, które z jednej strony są stosunkowo łatwe do uzyskania, ponadto dogodne w stosowaniu, o których ponadto wiadomo, że łatwo tworzą kompleksy z metalami oraz znalazły zastosowanie praktyczne.

Bliższa charakterystyka tej grupy związków miała za zadanie dostarczenie przesłanek przemawiających za możliwością zastosowania tych układów jako prekursorów warstw odpowiednich siarczków. Heteroleptyczne kompleksy zawierające równocześnie ligandy tiolanowe oraz reszty typu *1,1-ditio*- uważane są bowiem nie tylko za indywidua interesujące ze strukturalnego punktu widzenia, ale również za konkurencyjne dla dotychczas stosowanych prekursorów molekularnych [11]. Z kolei, z punktu widzenia technik CVD, silanotiolany mogą być uważane za alternatywę dla tiolanów. Po pierwsze bardziej polaryzowalne wiązanie Si-S może być łatwiej zerwane aniżeli C-S, a po drugie obecność silanopodstawników może zwiększyć lotność danego związku [12].

Przedstawione powyżej przesłanki legły u podstaw przeprowadzenia syntezy oraz prób zastosowania związków kompleksowych o mieszanych ligandach S-donorowych i rdzeniu bogatym w siarkę jako prekursorów siarczków.

4 CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Otrzymanie substratów do syntez

Wszystkie rozpuszczalniki i reagenty użyte w syntezach były produktami handlowymi. Trietyloaminę, stosowaną do syntezy silanotiolanu cynku, oczyszczono według ogólnie przyjętych metod – poprzez suszenie NaOH lub KOH i destylowanie w atmosferze argonu. Przed użyciem aminę tę każdorazowo odgazowano i przechowywano w warunkach bezwodnych. W doświadczeniach wykonywanych w ramach przedstawionej pracy nie optymalizowano parametrów reakcji pod kątem maksymalnej wydajności produktu. Przyjęto, że szczególnie nacisk zostanie położony na próbę identyfikacji otrzymanych związków.

Pierwszym etapem przeprowadzonych syntez było otrzymanie tri-*tert*-butoksysilanotiolu **1**. W tym celu przeprowadzono syntezę disiarczku krzemu według metody opisanej w literaturze [357]. Następnie przeprowadzono reakcję alkoholizy [25] tegoż związku przy użyciu *tert*-butanolu - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (Aldrich), zgodnie ze schematem:



Otrzymany silanotiol posłużył w kolejnym etapie syntez jako substrat do otrzymania tri-*tert*-butoksysilanotiolanów metali. Poszczególne związki kadmu [40] **2** oraz cynku [41] **3-5** otrzymano zgodnie z przepisami preparatywnymi opisanymi w literaturze. Podczas otrzymywania substratów szczególnie nacisk położono na próbę krystalizacji związku cynku, albowiem jego struktura krystaliczna pozostawała dotąd nieznaną. N,N-dietylo- i N,N-tetrametylenoditiokarbaminiany kadmu(II) zostały otrzymane na podstawie danych literaturowych [358,359].

4.1.1. Otrzymanie silanotiolanu cynku(II)

Metoda 1, Substraty:

- tri-*tert*-butoksysilanotiol, (*tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₃SiSH [25] **1**
- chlorek cynku(II), ZnCl_2 (POCH)
- trietyloamina, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ (VEB LABORCHEMIE APOLDA)

- woda destylowana, H₂O
- *n*-heksan, C₆H₁₄ (Fluka)
- bezwodny siarczan magnezu, MgSO₄ (POCh)

Sporządzono roztwór 4,54 cm³ tri-*tert*-butoksylanotolu **1** i 2,08 cm³ Et₃N w 75 cm³ wody destylowanej. W drugiej kolbce umieszczono ZnCl₂ (1,021 g) i rozpuszczono go w minimalnej ilości H₂O. Obie mieszaniny połączone w wyniku czego otrzymano gęstą, białą, początkowo kleistą zawiesinę, którą wytrząsano przez dwie godziny. Osad oddzielono na lejku Buchnera, przemyto wodą, a następnie przełożono do kolbki i dodano 15 cm³ *n*-heksanu. Całość mieszano i ogrzewano około 30 minut w kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną. Następnie mieszaninę przesączono, za pomocą rozdzielacza oddzielono warstwę wodną, zaś warstwę organiczną przemyto świeżą porcją wody i wysuszono bezwodnym MgSO₄. Mieszaninę ponownie przesączono i uzyskany roztwór pozostawiono do krystalizacji (5°C). Po miesiącu w kolbce pojawiły się bezbarwne monokryształy w formie igieł (**3**) oraz polikrystaliczne bloczki (**4**).

3, wydajność ok. 15 %, *analiza elem.*: C, 49.33; S, 9.40; H, 9.76; N, 1.38%.
teoretycznie dla C₄₂H₉₉O₁₀NS₃Si₃Zn (M_r=1024.09) C, 49.26; S, 9.39; H, 9.74; N, 1.37%.

4, wydajność ok. 70 %, *analiza elem.*: C, 45.01; S, 10.01; H, 8.79%.
teoretycznie dla C₄₈H₁₁₂O₁₄S₄Si₄Zn₂ (M_r=1284.79) C, 44.87; S, 9.98; H, 8.78%.
IR (KBr, cm⁻¹): ν(C-O) 1188; ν(Si-O) 1067, 1055, 1025, 981; ν(Si-S) 689, 652, 554.
UV-Vis (nm, MeOH): λ_{max}=208.
¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.422H (s, CH₃(^tBu)).
T_{d max} 244°C.

Uwaga: Dla obliczeń przyjęto wzór związku **3** jako [Zn{SSi(O^tBu)₃}(H₂O)]⁻ ⁺NHEt₃ oraz wzór związku **4** jako [Zn{SSi(O^tBu)₃}(H₂O)]₂ ponieważ kryształy matowiały po wyjęciu z roztworu (patrz [41] oraz dyskusja wyników w Rozdziale 5.1).

Metoda 2, Substraty:

- tri-*tert*-butoksylanotiol, (*tert*-C₄H₉O)₃SiSH **1**
- pył cynkowy, Zn (POCh)

W kolbie typu schlenk, w atmosferze gazu obojętnego, umieszczono 0,1 g pyłu cynkowego oraz 1 cm³ tri-*tert*-butoksylanotolu **1**, po czym kolbę zamknięto septum. W czasie następnych 12 miesięcy zachodziła powolna reakcja pomiędzy cynkiem a tiolem. Po tym czasie zaobserwowano pojawienie się dużego, dobrze wykształconego kryształu **5** (13×8×3 mm).

5, wydajność 60 %, *analiza elem.*: C, 41.59; S, 9.90; H, 8.75%.
teoretycznie dla C₄₈H₁₁₂O₁₄S₄Si₄Zn₂ (M_r=1284.79) C, 44.87; S, 9.98; H, 8.78%.
IR (KBr, cm⁻¹): ν(C-O) 1187; ν(Si-O) 1067, 1054, 1026, 974; ν(Si-S) 689, 651, 555.
UV-Vis (nm, MeOH): λ_{max}=207
¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.422H (s, 54H, CH₃(^tBu)), 3.87 H (s, 1H, OH(H₂O)).

4.1.2. Synteza ditiokarbaminianów potasu i 3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1H)-tionu

Substraty:

- disiarczek węgla, CS₂ (Merck)
- metanol, MeOH (POCh)
- morfolina, C₄H₉NO (Reachim; d=1,001 g·cm⁻³)
- piperydyna, C₅H₁₀N (International Enzyme Ltd.; d=0,862 g·cm⁻³)
- piperazyna, C₄H₁₀N₂ (Aldrich)
- 1,3-diaminopropan, C₂H₁₀N₂ (Ventron GmbH)

Ditiokarbaminiany otrzymano według typowej metody preparatywnej. Odpowiednią aminę (0,1 mola) rozpuszczono w 50 cm³ metanolu, zaś KOH (0,1 mola) w ok. 15 cm³ MeOH. Obydwa roztwory połączono ze sobą, zlewając do kolby Erlenmeyera. Naczynie umieszczono w łaźni lodowej (lód/NaCl) i zaopatrzone w mieszadło magnetyczne. Mieszaninę intensywnie mieszano wkraplając powoli roztwór disiarczku węgla (0,1 mola) w 30 cm³ MeOH. Po pewnym czasie w kolbie wytrącił się bladokremowy osad. Oddzielono go pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu lejka Buchnera, a następnie osuszono.

3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1H)-tion otrzymano w analogiczny sposób, wykorzystując fakt kondensacji diamin w reakcji z disiarczkiem węgla.

4.2. Otrzymanie kompleksów z mieszanymi ligandami S-donorowymi

Kompleksy silanotiolanowe posłużyły jako związki wyjściowe do syntezy układów mieszanych mających zawierać ligand silanotiolanowy oraz dodatkowy S-donor. Jako źródło tego ostatniego wykorzystano:

- układy typu *1,1-ditio*:

- dietyloditiokarbaminian sodu (POCh)
- N,N-tetrametylenoditiokarbaminian amonu (Fluka)
- N,N-3-oksapentametylenoditiokarbaminian potasu*
- N,N-pentametylenoditiokarbaminian potasu*
- N,N-3-azapentametylenoditiokarbaminian potasu*
- O-*n*-butyloditiowęglan potasu (*n*-butyloksantogenian potasu, Fluka)
- O-metyloditiowęglan potasu (metyloksantogenian potasu, Fluka)
- dietyloditiofosfinian amonu (Aldrich)

- związki typu (R₂N)₂C=S:

- 3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1H)-tion*
- N,N'-dietylotiomocznik (Aldrich)
- N,N'-di-*n*-butylotiomocznik (Aldrich)
- kwas 2-tiobarbiturowy (Koch-Light laboratories)

* związki otrzymane w ramach niniejszej pracy

Przeprowadzono szereg reakcji przy zastosowaniu różnych układów rozpuszczalników, różnych stosunków molowych reagentów, jak i samych warunków prowadzenia syntez. Najistotniejsze z uzyskanych wyników wraz z warunkami w jakich je uzyskano, zestawiono w Tabelach 2-4. Produkty uzyskano stosując dwie metody. W pierwszej z nich stosowano jako rozpuszczalnik mieszaninę toluenu z 2-propanolem (Metoda I), zaś w drugiej wykorzystywano układ dwufazowy toluen/woda (Metoda II). Jako czwartorzędowe sole AR_4X używano Bu_4NBr (Sigma-Aldrich), Et_4NCl , Ph_4PBr , Me_4NCl , Ph_4PCl , Me_4NNO_3 , $(C_5H_{11})_4NBr$, Me_4NClO_4 , Et_4NClO_4 , Pr_4NClO_4 , Bu_4NCl , Bu_4NClO_4 , Ph_4PBH_4 (Fluka), Bu_4NI (Chemapol), Et_4NI , Ph_4AsCl (Schuchardt), stanowiące produkty handlowe. Poszczególne reakcje w obrębie tych dwóch metod różniły się jedynie użytymi substratami, z tego też względu podano poniżej ogólne procedury preparatywne, które umożliwiły uzyskanie omawianej grupy związków.

4.2.1. Reakcje prowadzone w mieszaninie toluen/propanol-2 (Metoda I)

Źródło liganda typu *1,1-ditio*- (0,2 mmol) mieszano z solą czwartorzędową (0,2 mmol) i rozpuszczono w 15 cm³ mieszaniny toluen/propanol-2 (5:1, v/v), a powstały roztwór umieszczano w kolbie zaopatrzonej w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne. Silanotiolan kadmu $[Cd\{SSi(O^tBu)_3\}_2]$ (0,1 mmol) rozpuszczano na gorąco w 5 cm³ mieszaniny tych samych rozpuszczalników, po czym wkraplano do roztworu ditiokarbaminianu, w wyniku czego roztwór przybierał zazwyczaj jasnożółte zabarwienie. Całość ogrzewano do wrzenia przez 4 godziny w atmosferze gazu ochronnego (Ar). Mieszaninę odstawiano do dekantacji, a przezroczysty, bezbarwny roztwór odsączano przy użyciu drenu do próbówki typu schlenk, prowadząc całość operacji na linii próżniowej. Mieszaninę zagęszczano i pozostawiano do krystalizacji (5 °C). Po upływie 1-4 tygodni w próbówce pojawiały się kryształy produktu, które poddawano dalszym badaniom.

4.2.2. Reakcje prowadzone w mieszaninie toluen/woda (Metoda II)

Źródło liganda typu *1,1-ditio*- (0,2 mmol) i sól czwartorzędową (0,2 mmol) rozpuszczano w wodzie destylowanej – odpowiednio 7 i 5 cm³. Oba roztwory mieszano ze sobą. Równolegle, silanotiolan (kadmu lub cynku 0,1 mmol) rozpuszczano na gorąco w 10 cm³ toluenu, po czym roztwór ten wkraplano do roztworu zawierającego źródło liganda *1,1-ditio*-. Całość wytrząsano przy użyciu wytrząsarki (Universal Shaker typ 327, Premed). Warstwę organiczną następnie oddzielano w rozdzielaczu, przemywano trzykrotnie wodą destylowaną (každorazowo 15 cm³) i suszono bezwodnym $MgSO_4$. Przesącz zagęszczano na wyparce. Stałą pozostałość po odparowaniu, rekrystalizowano z toluenu w wyniku czego otrzymano kryształy poszczególnych związków.

⇒Analogicznie postępowano w przypadku reakcji, w których jako źródło drugiego S-donora wykorzystywano związki typu $(R_2N)_2C=S$, przy czym stosunek molowy reagentów $(R_2N)_2C=S / AR_4X / [Cd(SR)_2]$ w tym przypadku wynosił 4:4:1.

Tabela 2. Zestawienie stosowanych substratów, warunków prowadzenia syntez oraz najważniejszych otrzymanych produktów i zastosowanych technik badawczych.

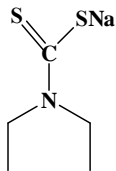
	$[\text{Cd}(\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2]_2$ 2	$[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ 4
 <p>Synteza 1.1 Et₂NCS₂Na / NBu₄Br / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/ ⁱPrOH (5:1 v/v), Δ, Θ 6 bezbarwne krystaliczne bloczki, FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop17), NMR, TG/IR 7 bezbarwne krystaliczne igły t.t 160°C, FTIR (KBr, CCl₄), RAS, NMR, TG/IR</p>	<p>Synteza 8.2 Et₂NCS₂Na/NBu₄Br/ [Zn(SR)₂(H₂O)]₂ (2:2:1) Tol/H₂O, ↓ 17 bezbarwne krystaliczne płytki, t.t 227°C, FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop 39), TG/IR, NMR (CDCl₃), FIR, DSC</p>	
<p>Synteza 1.5 Et₂NCS₂Na / NBu₄Br / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/H₂O, ↓ 7 bezbarwne krystaliczne igły t.t 160°C, FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop18), XPS NMR (CDCl₃), TG/IR, FIR, UV-Vis, MS, DSC</p>		
<p>Synteza 1.7 Et₂NCS₂Na / NMe₄Cl / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/H₂O, ↓ 6 bezbarwne krystaliczne bloczki t.t 247°C, FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop56), XPS TG/IR, NMR (CDCl₃), FIR, UV-Vis, MS, DSC</p>		
<p>Synteza 1.13 Et₂NCS₂Na / N(C₃H₁₁)₄Br / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/H₂O, ↓ 8 bezbarwne krystaliczne igły FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop57)</p>		
<p>Synteza 5.8 Et₂NCS₂NH₄ / NEt₄I / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/ⁱPrOH (5:1 v/v), Δ, Θ 9 bezbarwne krystaliczne wielościany FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop55)</p>		
<p>Synteza 5.5 C₄H₈NCS₂NH₄ / [Cd(SR)₂]₂ (2:1) Tol/H₂O, ↓, 10 bezbarwne krystaliczne igły t.t 292°C_{rozkl.}, FTIR (KBr, CCl₄), TG/IR, FIR RAS (krop34), DSC, NMR</p>	<p>Synteza 10.1 C₄H₈NCS₂NH₄/ [Zn(SR)₂(H₂O)]₂ (2:2:1) Tol/H₂O, ↓ 18 bezbarwne kryształy (płytki) t.t 218°C, FTIR (KBr, CCl₄), RAS (krop46; krop75), TG/IR, NMR (CDCl₃), FIR, DSC</p>	
<p>Synteza 5.1 C₄H₈NCS₂NH₄ / NBu₄Br / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/ⁱPrOH (5:1 v/v), Δ, Θ 11 bezbarwne krystaliczne igły t.t 292°C_{rozkl.}, RAS (krop41)</p>		
<p>Synteza 5.9 C₄H₈NCS₂NH₄ / NBu₄I / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/ⁱPrOH (5:1 v/v), Δ, Θ 12 bezbarwne krystaliczne igły RAS (krop60, krop97)</p>		
<p>Synteza 5.19 C₄H₈NCS₂NH₄ / NEt₄I / [Cd(SR)₂]₂ (2:2:1) Tol/ⁱPrOH (5:1 v/v), Δ, Θ 13 bezbarwne krystaliczne igły RAS (krop100)</p>		

Tabela 3. Zestawienie stosowanych substratów, warunków prowadzenia syntez oraz najważniejszych otrzymanych produktów i zastosowanych technik badawczych.

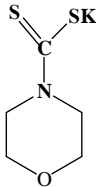
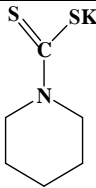
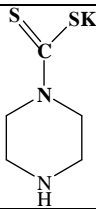
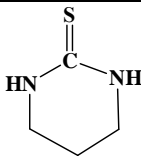
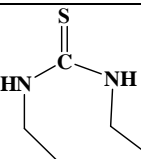
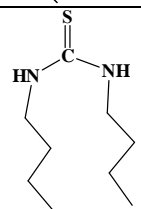
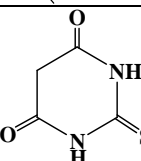
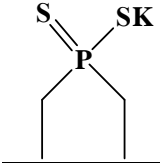
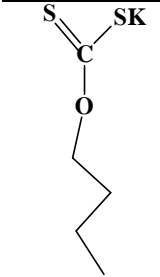
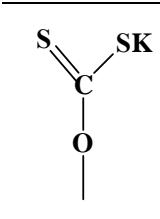
	$[\text{Cd}(\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_2]_2$ 2	$[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ 4
	<p>Synteza 30.1 $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{K} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, ↓, 14 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), TGA, RAS (krop64)</p>	<p>Synteza 31.1 $\text{OC}_4\text{H}_8\text{NCS}_2\text{K} / \text{NBu}_4\text{Br} /$ $[\text{Zn}(\text{SR})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ (2:1:1) Tol/H_2O, ↓ 19 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), TGA, RAS (krop63)</p>
	<p>Synteza 32.1 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCS}_2\text{K} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, ↓, 15 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), TGA, RAS (krop65)</p>	<p>Synteza 33.1 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCS}_2\text{K} / \text{NBu}_4\text{Br} /$ $[\text{Zn}(\text{SR})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, ↓, 20 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), TGA</p>
	<p>Synteza 50.2 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SK} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, ↓, 16 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), NMR (C_6D_6)</p>	<p>Synteza 69.1 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SK} / \text{NBu}_4\text{Br} /$ $[\text{Zn}(\text{SR})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, ↓, 21 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4)</p>
	<p>Synteza 49.1 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (4:4:1) Tol/H_2O, ↓, 22 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), RAS (krop95), NMR</p>	<p>Synteza 55.1 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} / \text{NBu}_4\text{Br} /$ $[\text{Zn}(\text{SR})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ (4:4:1) Tol/H_2O, ↓, gęsty olej</p>
	<p>Synteza 60.1 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (4:4:1) Tol/H_2O, ↓, 23 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4), RAS (krop99), NMR</p>	
	<p>Synteza 58.1 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (4:4:1) Tol/H_2O, ↓, 24 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4)</p>	
	<p>Synteza 59.1 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S} / \text{NBu}_4\text{Br} / [\text{Cd}(\text{SR})_2]_2$ (4:4:1) Tol/H_2O, ↓, 25 bezbarwne krystaliczne boczki FTIR (KBr, CCl_4)</p>	

Tabela 4. Zestawienie stosowanych substratów, warunków prowadzenia syntez oraz najważniejszych otrzymanych produktów i zastosowanych technik badawczych.

	<p>Synteza 52.1 $C_4H_{10}PS_2K / NBu_4Br / [Cd(SR)_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, \uparrow, bezbabarwe krystaliczne białki FTIR (KBr), RAS</p>	
	<p>Synteza 45.1 $C_5H_9O_2S_2K / NBu_4Br / [Cd(SR)_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, \uparrow, produkt o konsystencji gęstego oleju Synteza 45.2 $C_5H_9O_2S_2K / NMe_4Cl / [Cd(SR)_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, \uparrow, kryształy RAS, FTIR (CCl_4)</p>	<p>Synteza 68.1 $C_5H_9O_2S_2K / NBu_4Br / [Zn(SR)_2(H_2O)]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, \uparrow, produkt o konsystencji gęstego oleju</p>
	<p>Synteza 37.2 $C_2H_3OS_2K / NBu_4Br / [Cd(SR)_2]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, \uparrow, produkt o konsystencji gęstego oleju</p>	<p>Synteza 38.1 $C_2H_3OS_2K / NBu_4Br / [Zn(SR)_2(H_2O)]_2$ (2:2:1) Tol/H_2O, \uparrow, produkt o konsystencji gęstego oleju</p>

Oznaczenia: R= Si(O^tBu)₃, (x:y:z)-użyty stosunek molowy substratów, Δ-ogrzewanie, Θ-mieszanie przy użyciu mieszadła magnetycznego, \uparrow -wyrzasanie(3h), Tol-toluen, t.t.-temperatura topnienia, techniki wykorzystane do charakterystyki związków: FTIR, FIR, UV-Vis, MS, RAS (kropXX = symbol próbki), TGA, TG/IR, DSC, XPS
Uwaga. W niniejszej pracy wprowadzono oznaczenia syntez stosowane podczas prowadzenia badań.

4.2.3. Charakterystyka otrzymanych związków

- 6, Synteza 1.7** wydajność 94 %, *analiza elem.*: C, 37.86; S, 17.79; H, 6.94; N, 2.58%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{74}O_6N_2S_6Si_2Cd_2$ ($M_r=1080.36$) C, 37.80; S, 17.81; H, 6.90; N, 2.59%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1492; $\nu(N-C-S)$ 1272; $\nu(C-O)$ 1183; $\nu(Si-O)$ 1069, 1045, 1022; $\nu(Si-S)$ 688, 642, 531.
FIR (PS, cm^{-1}): 256 (Cd-S).
¹H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.25-1.32 (t, 6H, $CH_3(dtc)$); 1.43 (s, 27H, $CH_3(^tBu)$), 3.84-3.92 (q, 4H, $CH_2(dtc)$);
MS, m/e: 541(10) [$Cd(dtc)\{SSi(O^tBu)_3\}$], 410(20) [$Cd(dtc)_2$], 265(100) [$HSSi(OBu)_3-Me$], 209(21) [(265)- C_4H_8], 153(76) [(209)- C_4H_8], 135(72) [(153)- H_2O], 116(60) [$SCNEt_2$], 95(82) [$HSSi(OH)_2$], 57(81) [C_4H_9].
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=207$ ($\sigma(Si-S)\rightarrow\sigma^*(Si-S)$), 256, 284 ($n\rightarrow\sigma^*$, $n\rightarrow\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$)
t.t. 247°C; T_{dmax} 341.5°C.
- 7, Synteza 1.5** wydajność 78 %, *analiza elem.*: C, 50.59; S, 12.07; H, 9.34; N, 2.74%.
teoretycznie dla $C_{45}H_{100}O_8N_2S_4Si_2Cd$ ($M_r=1062.14$) C, 50.89; S, 12.08; H, 9.49; N, 2.64%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1483; $\nu(N-C-S)$ 1267; $\nu(C-O)$ 1193; $\nu(Si-O)$ 1044, 1019; $\nu(Si-S)$ 692, 654, 549.
FIR (PS, cm^{-1}): 279 (Cd-S)
¹H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0.98 (t, 12H, $CH_3(^tBu)$); 1.26 (t, 6H, $CH_3(dtc)$); 1.39 (s, 54H, $CH_3(^tBu)$), 1.45-1.72 (m, 16H, $CH_2CH_2CH_3(^tBu)$); 3.32-3.40 (m, 8H, N- $CH_2(^tBu)$); 3.87 (q, 4H, $CH_2(dtc)$);
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=203.5$, 256, 284;
t.t. 162°C; T_{dmax} 232°C.

- 8, Synteza 1.13** wydajność 82 %, *analiza elem.*: C, 52.34; S, 11.32; H, 9.82; N, 2.61%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{108}O_6N_2S_4Si_2Cd$ ($M_r=1118.25$) C, 52.63; S, 11.47; H, 9.73; N, 2.51%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-O)$ 1182; $\nu(Si-O)$ 1070, 1042, 1019; $\nu(Si-S)$ 687, 632, 530;
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=204, 256, 284$.
t.t. 227 °C.
- 10, Synteza 5.5** wydajność 75 %, *analiza elem.*: C, 37.92; S, 17.72; H, 6.70; N, 2.71%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{70}O_6N_2S_6Si_2Cd_2$ ($M_r=1076.33$) C, 37.94; S, 17.87; H, 6.55; N, 2.60%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1470; $\nu(N-C-S)$ 1327; $\nu(C-O)$ 1179; $\nu(Si-O)$ 1072, 1047, 1028, 1002; $\nu(C-S)$ 945; $\nu(Si-S)$ 691, 633, 530. FIR (PS, cm^{-1}): 243 (Cd-S).
 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.43 (s, 27H, CH_3 (^tBu)), 2.08-2.13 (qui, 4H, $CH_2CH_2CH_2$ (dtc)); 3.7-3.78 (t, 4H, $N-CH_2$ (dtc)).
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=205, 251, 285$.
MS, m/e: 539 [$Cd(dtc)\{SSi(O^tBu)_3\}$], 265(100) [$HSSi(OBu)_3-Me$], 209(31) [(265)- C_4H_8], 153(93) [(209)- C_4H_8], 95(75) [$HSSi(OH)_2$], 57(98) [C_4H_9].
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=207, 256, 284$
t.t. 292°C (rozkł); $T_{d max}$ 319 °C.
- 11, Synteza 5.1** wydajność 45 %.
- 12, Synteza 5.9** wydajność 49 %, *analiza elem.*: C, 43.68; S, 10.59; H, 7.90; N, 3.08%.
teoretycznie dla $C_{33}H_{71}O_3N_2S_3Si_1I_1Cd_1$ ($M_r=907.5$) C, 43.67; S, 10.60; H, 7.88; N, 3.09%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1427; $\nu(N-C-S)$ 1240; $\nu(C-O)$ 1183; $\nu(Si-O)$ 1037, 1017, 1005; $\nu(Si-S)$ 686, 643, 543.
 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0.8 (t, 12H, CH_3 (^tBu)); 1.21 (m, 8H, CH_3CH_2 (^tBu)); 1,35-1,38 (t, 4H, $CH_2CH_2CH_2$ (dtc)) 1,42-1,48 (m, 8H, $CH_3CH_2CH_2$ (^tBu)); 1.75 (s, 27H, CH_3 (^tBu)), 3.1-3.15 (m, 8H, $N-CH_2$ (^tBu)); 3.62-3,68 (q, 4H, $N-CH_2$ (dtc)).
t.t. 140°C
- 13, Synteza 5.19** wydajność 31 %, *analiza elem.*: C, 45.98; S, 13.70; H, 8.18; N, 3.11%.
teoretycznie dla $C_{33}H_{72}O_6N_2S_4Si_2Cd$ ($M_r=889.79$) C, 44.54; S, 14.41; H, 8.16; N, 3.15%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-O)$ 1184; $\nu(Si-O)$ 1072, 1041, 1018; $\nu(Si-S)$ 688, 634, 530
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=204, 256, 286$.
- 14, Synteza 30.1** wydajność 73 %, *analiza elem.*: C, 36.83; S, 17.32; H, 6.40; N, 2.55%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{70}O_8N_2S_6Si_2Cd_2$ ($M_r=1108.33$) C, 36.85; S, 17.36; H, 6.37; N, 2.53%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1473; $\nu(N-C-S)$ 1264; $\nu(C-O)$ 1182; $\nu(Si-O)$ 1067, 1055, 1024, 1006; $\nu(C-S)$ 981; $\nu(Si-S)$ 687, 632, 532.
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=204, 253, 286$.
- 15, Synteza 32.1** wydajność 64 %, *analiza elem.*: C, 39.12; S, 17.44; H, 6.76; N, 2.53%.
teoretycznie dla $C_{36}H_{77}O_6N_2S_6Si_2Cd_2$ ($M_r=1104.38$) C, 39.15; S, 17.42; H, 6.75; N, 2.54%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1476; $\nu(C-O)$ 1183; $\nu(Si-O)$ 1067, 1053, 1025, 1008; $\nu(Si-S)$ 689, 632, 530.
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=205, 252, 286$.
- 16, Synteza 50.2** wydajność 44 %, *analiza elem.*: C, 36.99; S, 17.42; H, 6.52; N, 5.08%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{72}O_6N_4S_6Si_2Cd_2$ ($M_r=1106.36$) C, 36.91; S, 17.39; H, 6.56; N, 5.06%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1474; $\nu(C-O)$ 1184; $\nu(Si-O)$ 1068, 1054, 1025, 1008; $\nu(Si-S)$ 688, 631, 531.
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=205, 254, 287$.
- 17, Synteza 8.2** wydajność 70 %, *analiza elem.*: C, 41.53; S, 19.49; H, 7.64; N, 2.83%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{74}O_6N_2S_6Si_2Zn_2$ ($M_r=986.32$) C, 41.40; S, 19.50; H, 7.56; N, 2.84%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1495; $\nu(N-C-S)$ 1270; $\nu(C-O)$ 1185; $\nu(Si-O)$ 1073, 1052, 1026, 994; $\nu(Si-S)$ 689, 632, 526.
FIR (PS, cm^{-1}): 279 (Zn-S).
 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.28-1.33 (t, 6H, CH_3 (dtc)); 1.44 (s, 27H, CH_3 (^tBu)), 3.84-3.92 (q, 4H, CH_2 (dtc));
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=207, 254, 280$.
t.t. 227°C; $T_{d max}$ 300 °C.

18, Synteza 10.1 wydajność 81 %, *analiza elem.*: C, 41.38; S, 19.37; H, 7.21; N, 2.82%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{70}O_6N_2S_6Si_2Zn_2$ ($M_r=982.29$) C, 41.57; S, 19.59; H, 7.18; N, 2.85%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1490; $\nu(N-C-S)$ 1332; $\nu(C-O)$ 1184; $\nu(Si-O)$ 1062, 1046, 1023, 983; $\nu(C-S)$ 944; $\nu(Si-S)$ 691, 642, 550. FIR (PS, cm^{-1}): 227 (Zn-S)
 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1.43 (s, 27H, CH_3 (^tBu)), 2.05-2.12 (qui, 4H, $CH_2CH_2CH_2$ (^tdc)); 3.72-3.79 (t, 4H, N- CH_2 (^tdc));
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=207, 251, 276$
t.t. 218°C; t.rozkl._{max} 297.5°C.

19, Synteza 31.1 wydajność 62 %, *analiza elem.*: C, 40.23; S, 18.99; H, 6.93; N, 2.73%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{70}O_8N_2S_6Si_2Zn_2$ ($M_r=1014.28$) C, 40.26; S, 18.97; H, 6.96; N, 2.76%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1478; $\nu(N-C-S)$ 1269; $\nu(C-O)$ 1184; $\nu(Si-O)$ 1063, 1024, 995; $\nu(Si-S)$ 689, 629, 543, 525.
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=207, 252, 275$

20, Synteza 33.1 wydajność 64 %, *analiza elem.*: C, 42.78; S, 19.01; H, 7.36; N, 2.76%.
teoretycznie dla $C_{36}H_{77}O_6N_2S_6Si_2Cd_2$ ($M_r=1010.34$) C, 42.80; S, 19.04; H, 7.38; N, 2.77%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-O)$ 1182; $\nu(Si-O)$ 1066, 1054, 1024, 1006; $\nu(Si-S)$ 688, 632, 531.
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=207, 253, 274$

21, Synteza 69.1 wydajność 42 %, *analiza elem.*: C, 40.38; S, 18.96; H, 7.12; N, 5.50%.
teoretycznie dla $C_{34}H_{72}O_6N_4S_6Si_2Zn_2$ ($M_r=1012.31$) C, 40.34; S, 19.00; H, 7.17; N, 5.53%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(C-N)$ 1477; $\nu(C-O)$ 1182; $\nu(Si-O)$ 1067, 1055, 1024, 1006; $\nu(Si-S)$ 689, 631, 530.
UV-Vis (nm, MeOH): $\lambda_{max}=204, 253, 287$.

22, Synteza 49.1 wydajność 68 %, *analiza elem.*: C, 42.72; S, 12.23; H, 7.95; N, 3.55%.
teoretycznie dla $C_{28}H_{62}O_6N_2S_3Si_2Cd_1$ ($M_r=787.56$) C, 42.70; S, 12.21; H, 7.93; N, 3.56%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N-C-S)$ 1261; $\nu(C-O)$ 1184; $\nu(Si-O)$ 1044, 1020, 988; $\nu(Si-S)$ 688, 643,

23, Synteza 60.1 wydajność 51 %, *analiza elem.*: C, 43.34; S, 11.99; H, 8.29; N, 3.50%.
teoretycznie dla $C_{29}H_{66}O_6N_2S_3Si_2Cd_1$ ($M_r=803.60$) C, 43.34; S, 11.97; H, 8.28; N, 3.49%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N-C-S)$ 1243; $\nu(C-O)$ 1185; $\nu(Si-O)$ 1047, 1025, 972; $\nu(Si-S)$ 686, 644, 547.
 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0.87-0.92 (t, 6H, CH_3CH_2), 1.65 (s, 54H, CH_3 (^tBu)), 2.8 (t, 2H, NH); 5.65 (m, 4H, CH_2CH_2N).

24, Synteza 58.1 wydajność 51 %, *analiza elem.*: C, 46.13; S, 11.20; H, 8.68; N, 3.26%.
teoretycznie dla $C_{33}H_{74}O_6N_2S_3Si_2Cd_1$ ($M_r=857.70$) C, 46.10; S, 11.19; H, 8.67; N, 3.26%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N-C-S)$ 1241; $\nu(C-O)$ 1184; $\nu(Si-O)$ 1048, 1024, 975; $\nu(Si-S)$ 686, 645, 547.

25, Synteza 59.1 wydajność 42 %, *analiza elem.*: C, 41.29; S, 11.82; H, 7.15; N, 3.46%.
teoretycznie dla $C_{28}H_{58}O_8N_2S_3Si_2Cd_1$ ($M_r=815.56$) C, 41.24; S, 11.79; H, 7.17; N, 3.43%.
IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N-C-S)$ 1242; $\nu(C-O)$ 1185; $\nu(Si-O)$ 1046, 1026, 975; $\nu(Si-S)$ 688, 644, 547.

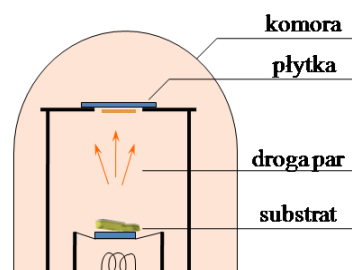
4.3. Otrzymywanie siarczków

W celu zweryfikowania możliwości wykorzystania kompleksów kadmu(II) z mieszanymi ligandami S-donorowymi jako substratów do uzyskania CdS posłużono się trzema metodami.

Metoda A. Warstwy kompleksu osadzone na podłożu za pomocą techniki MAPLE (Rozdział 4.4 s) były poddane ogrzewaniu, z kontrolowaną szybkością $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ w zakresie temperatur 20 do 340°C .

Metoda B polegała na przeprowadzeniu bezpośredniego rozkładu pirolitycznego wybranych związków koordynacyjnych. Rozkład termiczny przeprowadzono w piecu na podłożach szklanych lub aluminiowych.

Metoda C wykorzystywała termiczne odparowanie poszczególnych kompleksów. Sproszkowane kryształy umieszczano w piecu (Rys. 67), gdzie zachodziła dekompozycja związku, zaś lotne produkty jego rozkładu kondensowały na umieszczonych powyżej podłożach szklanych lub aluminiowych.



Rys. 67. Schemat budowy układu wykorzystywanego do termicznego odparowania (Metoda C).

4.3.1. Charakterystyka otrzymanych produktów

A – produkt rozkładu kompleksu **6** przy zastosowaniu Metody A

EDS (linia/keV): S(K)/2.3075; Cd(L)/3.1315.

XRD (2 θ):25,07; 26,51; 28,35; 36,74; 43,92; 47,95; 52,09; 54,51; 58,66; 61,21; 66,61; 67,42; 71,06.

FIR (PS, cm^{-1}) 239,0.

A – produkt rozkładu kompleksu **6** przy zastosowaniu Metody B

EDS (linia/keV): S(K)/2.3075; Cd(L)/3.1315.

XRD (2 θ):25,06; 26,52; 28,36; 36,75; 43,94; 47,96; 51,75; 52,10; 54,53; 58,67; 61,24; 66,60; 67,45; 71,07.

FIR (PS, cm^{-1}) 238,7.

B – produkt rozkładu kompleksu **10** przy zastosowaniu Metody B

EDS (linia/keV): S(K)/2.3074; Cd(L)/3.1315.

XRD (2 θ):25,08; 26,52; 28,35; 36,76; 43,92; 47,95; 51,78; 52,12; 54,52; 58,68; 61,25; 66,61; 67,44; 71,06.

FIR (PS, cm^{-1}) 244,4.

C – produkt rozkładu kompleksu **2** przy zastosowaniu Metody B

EDS (linia/keV): S(K)/2.3075; Cd(L)/3.1316.

XRD (2 θ):25,06; 26,54; 28,33; 36,77; 43,93; 47,99; 51,79; 52,15; 54,56; 58,69; 61,22; 66,64; 67,45; 71,07.

FIR (PS, cm^{-1}) 238,7.

4.4. Aparatura i dane pomiarowe

Pomiary opisane w podpunktach **a, c, d, e, f, k, n, m, p, r** zostały wykonane osobiście przez autorkę niniejszej pracy, bądź przy jej udziale. Pozostałe zostały przeprowadzone przez osoby trzecie (we współpracy z autorką). Interpretacja wszystkich wyników pochodzi od autorki.

(a) Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

Widma wykonano w Pracowni Spektroskopii Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej na aparacie FTIR Mattson Genesis II Gold, sterowanym zewnątrz programem WinFirst. Widma rejestrowane były w ciele stałym (pastylka KBr) oraz w roztworze (CCl₄, kuwety KBr, 0,248 mm) w zakresie 4000÷400 cm⁻¹.

(b) Spektroskopia w dalekiej podczerwieni (FIR)

Widma FIR wykonano w Pracowni Spektroskopii i Termoanalizy Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego na aparacie IFS66 firmy BRUKER. Pomiary zostały wykonane przy zastosowaniu transformacji Fourier'a, z rozdzielczością 0,12 cm⁻¹ w zakresie 700-4,0 cm⁻¹ w filmie polistyrenowym.

(c) Spektroskopia UV-Vis

Widma zostały zarejestrowane w Pracowni Spektroskopii Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej na spektrofotometrze firmy UNICAM, model UV300, sterowanym zewnątrz programem VISION 32, z lampą wolframową i deuterową. Użyto kuwet kwarcowych o szerokości 1 cm, oraz metanolu jako rozpuszczalnika. Pomiary przeprowadzono w zakresie 190-1000 nm.

(d) Rentgenowska Analiza Strukturalna (RAS)

Badania rentgenograficzne monokryształów przeprowadzono w Pracowni Rentgenografii Strukturalnej Monokryształów Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej. Poszczególne kryształy mocowano przy użyciu żywicy epoksydowej na kapilarach kwarcowych. Po pomiaru został użyty dyfraktometr KM4 XCALIBUR firmy KUMA DIFFRACTION (Polska) z goniometrem zaopatrzone w detektor CCD Sapphire 2 (Oxford Diffraction). Poszczególne pomiary przeprowadzono bądź w temperaturze pokojowej bądź w zakresie 100-150 K (*por.* poszczególne dane pomiarowe umieszczone w Załącznikach). Zastosowano promieniowanie MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) i odległość detektora od kryształu wynoszącą 50 mm. Dane były każdorazowo zbierane w seriach ramek przy kątach $\varphi=0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ i 270° . Zbiór i edycja danych został przeprowadzony przy użyciu pakietu CrysAlis CCD i RED (Oxford Diffraction, 2004-2006 [360]). Struktury zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi i udokładnione przy użyciu pakietu programów WinGX32 (ver.1.70.00) [361] w przybliżeniu pełnomacierzowym w oparciu o F². Wszystkie atomy wodoru zostały wstawione w idealnych pozycjach i tak udokładnione.

W skład pakietu wchodzi między innymi [362]:

- SHELXS-97 – program służący do rozwiązywania struktur metodami bezpośrednimi, albo przy użyciu metody ciężkiego atomu oraz
- SHELXL-97 – program służący do udokładniania rozwiązywanej struktury.

W przypadku badanej grupy związków zastosowano dodatkowo analityczną numeryczną korekcję absorpcji przy użyciu modelu kryształu wielościanowego zaproponowanego przez R.C. Clarka i J.S. Reida [363]. Do wizualizacji struktur wykorzystano programy ORTEP-3 [364] oraz Mercury [365].

(e) Temperatura topnienia

Temperatury topnienia związków mierzono przy pomocy automatycznego aparatu Stuart MP3 z elektronicznym blokiem grzejmym i regulowanym wzrostem temperatury.

(f) Analiza Termogravimetryczna (TGA)

Stabilność termiczną wybranych próbek badano przy użyciu aparatu TGA typ Pyris 1 produkcji Perkin Elmer, będącego na wyposażeniu Katedry Technologii Polimerów PG. Badania przeprowadzono w zakresie temp. 50÷500°C, przy szybkości 10°C·min⁻¹, masy próbek wynosiły 3÷8 mg. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w atmosferze azotu.

(g) Analiza Termogravimetryczna sprzężona z spektroskopią w podczerwieni (TG/IR)

Widma gazowych produktów rozkładu termicznego rejestrowano przy użyciu termowagi TG209 firmy Netzsch sprzężonej z FT-IR (detektor MCT chłodzony ciekłym azotem) w Pracowni Spektroskopii i Termoanalizy Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 20÷500°C, przy szybkości ogrzewania 10°C·min⁻¹, masy próbek wynosiły 5÷10 mg. Do rejestracji widm podczerwieni w transformacji Fourier'a wykorzystano aparat IFS66 firmy Bruker. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w atmosferze azotu.

(h) Spektroskopia NMR

Widma protonowe ¹H NMR sporządzono przy użyciu spektrometru jądrowego rezonansu magnetycznego Gemini 200 firmy Varian, stosując sondę 5 mm przy częstotliwości 200 MHz. Widma rejestrowano w roztworze CDCl₃ lub C₆D₆.

(i) Spektrometria mas (MS)

Widma masowe zostały zarejestrowane przy użyciu przyrządu Finnigan MAT 95 z detektorem MS, wykorzystującym jonizację EI. Pomiary były prowadzone dla temperatury źródła jonów wynoszącej 250°C, natężenia prądu 0,7 mA i napięcia przyspieszającego 4,8 kV. Zastosowano tryb jonów dodatnich, zaś fragmentację przeprowadzono przy 70eV.

(j) Spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS)

Pomiary XPS zostały przeprowadzone przy użyciu aparatu Kratos AXIS ULTRA zaopatrzonego w monochromatyczne źródło promieniowania rentgenowskiego Al K α

(1486,6 eV) dla 15 mA i potencjału anody 10 KV. Przyrząd używany był w trybie FAT (*ang. Fixed Analyzer Transmission*) dla energii przejścia 80 eV i 20 eV.

(k) Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (DSC)

Pomiary, przeprowadzone metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykonano w Pracowni Analizy Termicznej Katedry Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej. Stosowano aparat typu DSC 7, produkcji firmy Perkin - Elmer. Badania prowadzone były w atmosferze azotu. Ogrzewanie oraz chłodzenie prowadzono głównie przy szybkości $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Badania zostały przeprowadzone dla próbek o masie $3\div 10$ mg, zamkniętych w aluminiowych kapsułkach.

(l) Analiza elementarna (pierwiastkowa)

Pomiary wykonywano na automatycznym analizatorze elementarnym CHNS Euro-EA model 3018 firmy EuroVector w Pracowni Mikroanalizy CBMiM PAN w Łodzi. Analizy każdej próbki wykonywano co najmniej dwukrotnie.

(m) Dyfraktometria proszkowa (XRD)

Pomiary zostały przeprowadzone przy użyciu dyfraktometru Bragg'a-Brentano X'PERT PHILIPS, znajdującego się w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Próbki były skanowane w zakresie kątów $2\theta = 10\div 75^{\circ}$ przy prędkości skanowania $0,25^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$ i zastosowanym źródle promieniowania (40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,1546$ nm).

(n) Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Powierzchnię warstw siarczku kadmu badano przy użyciu elektronowego środowiskowego mikroskopu skaningowego Philips XL 30 ESEM. Badania realizowano na Wydziale Mechanicznym Politechniki Gdańskiej.

(m) Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Badania mikroskopowe przeprowadzono w Pracowni Mikroskopii Katedry Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego Tesla BP-5000 o zdolności rozdzielczej 0,7 nm, napięciach przyspieszających 60 oraz 90 kV i zakresie powiększeń od 100 do 100000 razy.

(o) Mikroskopia sił atomowych (AFM)

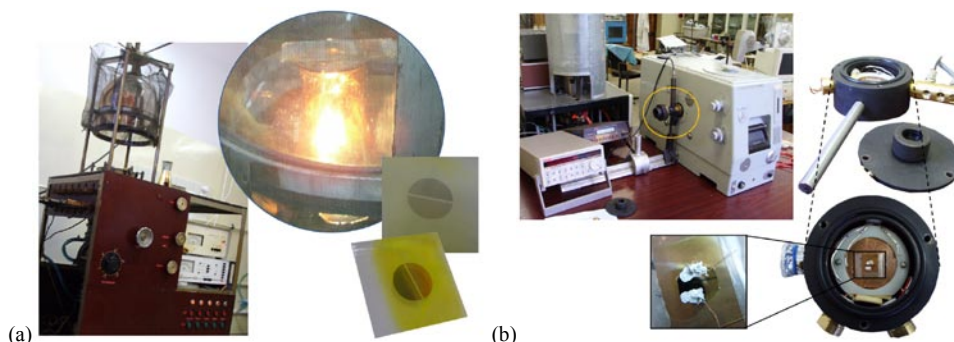
Analizę mikroskopową powierzchni wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM (Dimension 3100 Digital Instruments, Nanoscope IVa). Pomiary realizowano w trybie oscylacyjnym (*ang. tapping-mode*). Obrazy AFM umieszczone w niniejszej pracy zostały poddane obróbce cyfrowej przy użyciu programu WSxMv3.0, NanotecElectronica S.L.

(p) Widma EDS

Widma EDS zarejestrowano za pomocą elektronowego środowiskowego mikroskopu skaningowego Philips XL30 ESEM, z przystawką analityczną EDS (EDAX typu Sapphire).

(r) Pomiary fotoprzewodnictwa

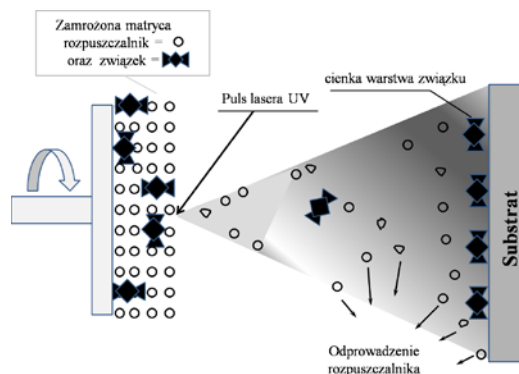
Pomiary zostały przeprowadzone w Katedrze Fizyki Zjawisk Elektronowych na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. W celu wykonania pomiarów na sporządzone na podłożach szklanych warstwy napyłano (Rys. 68) elektrody (Au). Do sporządzonych w ten sposób elektrod dołączono druty miedziane. W celu sporządzania kontaktów omowych w przypadku półprzewodników typu n , materiał, z którego skonstruowany jest kontakt, powinien charakteryzować się mniejszą pracą wyjścia aniżeli półprzewodnik [366]. Z tego względu w omawianym przypadku posłużono się kontaktami wykonanymi przy użyciu pasty srebrowej.



Rys. 68. Aparatura wykorzystywana do (a) napyłania komora podczas napyłania (po lewej) i sporządzone elektrody (b) do pomiarów fotoprzewodnictwa. Poniżej płytka z elektrodami i kontaktami z pasty srebrowej. Wszystkie zdjęcia wykonała autorka podczas wykonywania badań.

(s) MAPLE (*ang. Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation*)

Osadzenie polegało na laserowej ablacji tarczy uzyskanej po rozpuszczeniu badanego związku w specjalnie dobranym rozpuszczalniku i doprowadzeniu do stanu kriogenicznego, w wyniku czego analizowany materiał osadzał się na podłożu (Rys. 69). Istotnym etapem całego procesu był taki dobór rozpuszczalnika oraz jego stosunku wagowego do kompleksu, aby absorpcja promieniowania laserowego zachodziła głównie w materiale rozpuszczalnika. Z tego względu zastosowano toluen, prowadząc zamrażanie roztworów o stężeniach 0,1-2,0 % wag. w temperaturze od -95°C do -110°C .



Rys. 69. Idea osadzania związku za pomocą MAPLE.

Podczas osadzania wykorzystano laser Nd:YAG, pracujący z częstotliwością 10 Hz przy długości fali 266 nm (strumień 0,15 J·cm⁻²). Parujące pod wpływem promieniowania rowego cząsteczki z zamrożonego do temperatury ciekłego azotu rozpuszczalnika porywały ze sobą cząsteczki osadzanego związku. Proces prowadzono 30 minut, przy zastosowaniu różnych ciśnień (od 2·10⁻³ N·m⁻² do 6,3·10⁻³ N·m⁻²). Warstwy osadzano na płytkach Si(100). Dzięki prawidłowemu dobraniu warunków eksperymentu można było otrzymać wo dużą efektywność osadzania bez degradacji. Użyty rozpuszczalnik po odparowaniu był usuwany z komory eksperymentalnej przez układ pomp próżniowych. Osadzanie przeprowadzono w INFLPR (National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics) w Rumuni.

(t) Osadzanie obrotowe (*ang. spin-coating*)

Nakładanie obrotowe kompleksów (stężenie 1 mg·cm⁻³) na płytce Si(111) prowadzono w czasie 120 sekund (3000 RPM) z roztworu toluenu (kompleksy **2**, **7**, **10**) bądź THF (**6**).

(u) Modelowanie molekularne

Obliczenia wykonano w Centrum Informatycznym Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej używając pakietu Gaussian 03 [367]. Optymalizacja geometrii cząsteczek została przeprowadzona przy użyciu teorii funkcjonałów gęstości elektronowej (DFT) na poziomie B3LYP/ LANL2DZ. Jako geometrie startowe zostały wykorzystane dane eksperymentalne z analizy rentgenowskiej. W przypadku atomów wodoru ustalono wartości: C–H 1,083, N–H 1,009 and O–H 0,93Å, przy niezmiennych wartościach długości wiązań i kątów torsyjnych, co pozwala wyeliminować różnice w położeniach tych atomów wyznaczonych przy użyciu RAS i mechaniki kwantowej [368].

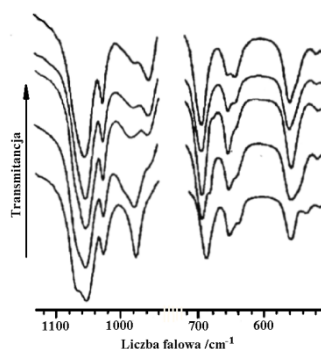
(w) Elipsometria spektroskopowa

Elipsometria jest metodą optyczną umożliwiającą badanie grubości i stałych optycznych cienkich warstw osadzonych na absorbującym podłożu i polega na pomiarze zmian stanu spolaryzowania światła przy odbiciu. Pomiary grubości filmów wykonano przy użyciu elipsometru Woollam Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer (WVASE). Przyrząd zaopatrzony był w wysokociśnieniową lampę Xe, generującą promieniowanie 1-5 eV. Pomiary zostały przeprowadzone wykorzystując zakres od bliskiej podczerwieni po UV w przytoczonym zakresie energii z krokiem 0,01 eV. Kąt padania wiązki wynosił 70°. Do obóbki danych stosowano oprogramowanie WVASE32 [369].

5 WYNIKI I DYSKUSJA*

5.1. Struktura silanotiolanów cynku(II)

W ramach niniejszej pracy otrzymane zostały silanotiolany kadmu(II) i cynku(II), które – jak się miało okazać – stanowią dogodny substrat do syntezy układów zawierających skoordynowane z centrum metalicznym mieszane ligandy S-donorowe. Ich syntezę przeprowadzono w oparciu o dane literaturowe [41]. W publikacji źródłowej dotyczącej związku Zn(II) znajduje się wzmianka o sugerowanej budowie tri-*tert*-butoksylotiolanu cynku(II) – $[Zn\{SSi(O^tBu)_3\}_2(H_2O)_n]_m$. Tri-*tert*-butoksylotiolol jest odporny na hydrolizę i z tego też względu autorzy przeprowadzili reakcję bezpośrednią w środowisku wodnym. Co prawda, dla tego produktu nie udało się wykonać badań przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej, jednakże przeprowadzone analizy: spektroskopowa i składu pierwiastkowego potwierdziły, że w wyniku reakcji tiolu, chlorku cynku(II) oraz Et_3N w wodzie następuje tworzenie się odpowiedniego kompleksu. Co więcej, widma FTIR produktów kolejnych syntez różniły się detalami rozkładów pasm w zakresie drgań Si-O i Si-S^a (Rys. 70). Na podstawie sporządzonej charakterystyki w podczerwieni wysunięto także przypuszczenie, że w wyniku wspomnianej reakcji otrzymać można produkt, w którym najprawdopodobniej siarka tiolanowa pełni funkcję zarówno terminalną, jak i mostkującą [41]. Hipotezy tej nie udało się jednakże potwierdzić ze względu na brak monokryształów o odpowiedniej jakości. Jedynym scharakteryzowanym strukturalnie silanotiolanem cynku zawierającym jako dodatkowy ligand wodę pozostawał przez długi czas związek zawierający resztę acetyloacetonianową [370]. W ostatnim czasie udało się jednak otrzymać kompleks heteroleptyczny, zawierający obok wspomnianych ligandów również N-donor [371].

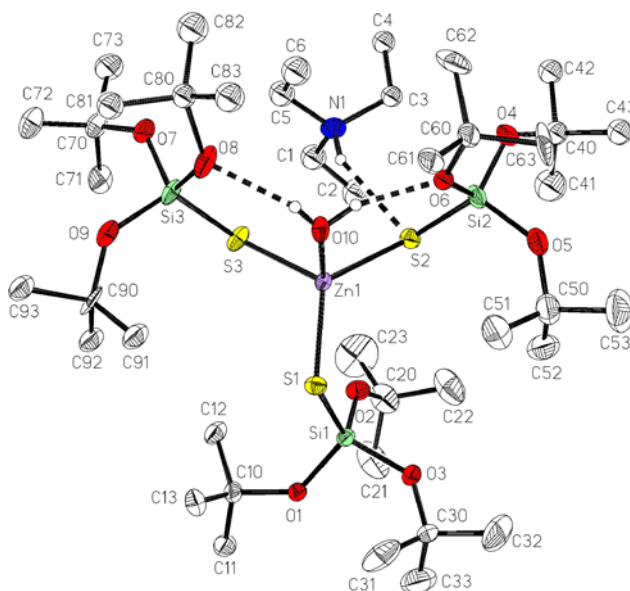


Rys. 70. Widma FTIR silanotiolanu cynku, uzyskanego w kolejnych reakcjach.

* W stopce zamieszczono odnośniki do pozycji opublikowanych przez autorkę i pozostających w bezpośredniej relacji do omawianego materiału.

^a A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, XVth Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz (2006), *Abstracts*, 34-35.

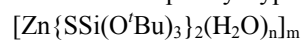
W trakcie wykonywania niniejszej pracy powtórzono syntezę silanotiolanu cynku(II) prowadzoną w układzie woda/*n*-heksan [41]. W wyniku reakcji otrzymano biały osad, który następnie przekryształizowano otrzymując dobrze wykształcone bezbarwne kryształy produktu **3** w formie igieł^b. Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że w kompleksie tym atom cynku jest skoordynowany z trzema atomami siarki pochodzącymi z ligandów silanotiolanowych i jednym atomem tlenu z cząsteczki wody (Rys. 71). Dzięki przestrzennemu ułożeniu ligandów, układ przyjmuje postać zniekształconego tetraedru, przy czym kąty S2-Zn-S1 (124,96°) oraz S1-Zn-S3 (118,08°) są znacznie większe aniżeli kąty S-Zn-O (odpowiednio 101,98° oraz 101,08°). Z tego też względu czworościan utworzony przez atomy S₃O jest znacznie spłaszczony. Długości wiązań Zn-S (od 2,280 Å do 2,342 Å) są porównywalne z wartościami obserwowanymi w przypadku innych silanotiolanów cynku(II). Kąt Zn1-S1-Si1 jest najmniejszy (106,36°), zaś pozostałe wynoszą 112,65° i 113,35°. Długości wszystkich trzech wiązań S-Si są zbliżone i wynoszą odpowiednio – 2.085 Å (dla S1-Si1 oraz S2-Si2) i 2.086 Å (S3-Si3). Dwa atomy wodoru, pochodzące od cząsteczki wody, są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych z atomami tlenu sąsiednich reszt siloksanowych (O10-O6 2,679 Å; O10-O8 2,736 Å). Nie są to jedyne dodatkowe oddziaływania w związku. Pomiedzy grupą N-H pochodzącą z kationu, a atomem S2 z siarki tiolanowej występuje bowiem wiązanie wodorowe typu N-H...S (N1-S2 3,411 Å).



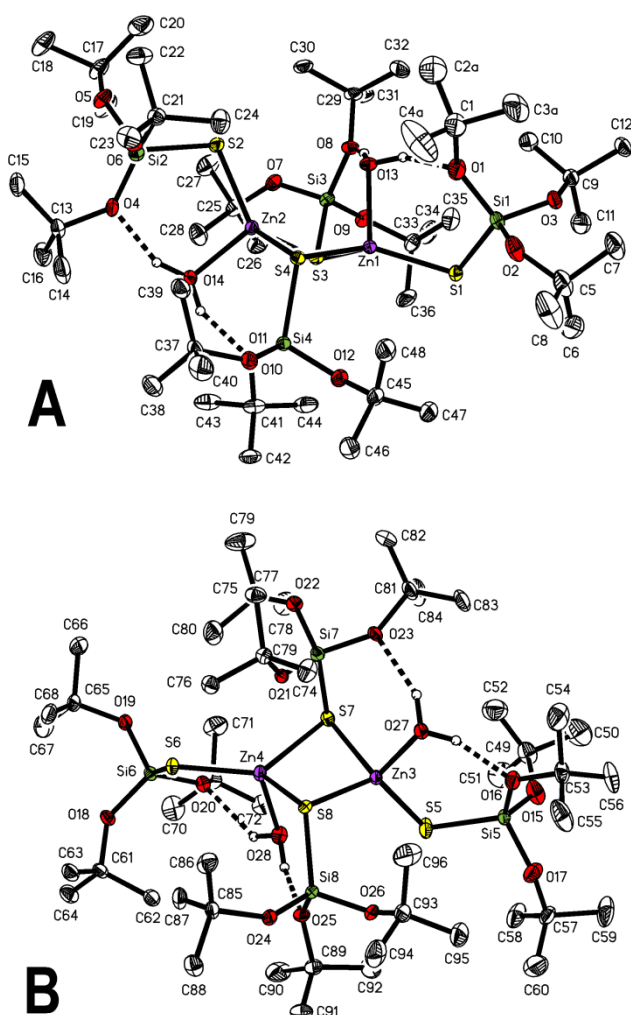
Rys. 71. Budowa związku $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_3(\text{H}_2\text{O})][\text{Et}_3\text{NH}]$ **3**. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Wiązania wodorowe zaprezentowano w postaci przerywanych linii. Wybrane parametry wiązań (Å): Zn1-S1 2.280(2), Zn1-S2 2.341(2), Zn1-S3 2.349(2), Zn1-O10 2.097(3) i kątów (°): S1-Zn1-S2 125.0(1), S1-Zn1-S3 118.1(1), S2-Zn1-S3 105.3(1), O10-Zn1-S1 101.1(2), O10-Zn1-S2 102.1(1), O10-Zn1-S3 101.0(2).

^b A. Kropidłowska, J. Gołaszewska, J. Chojnacki, B. Becker, XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk (2006) *Materiały konferencyjne*, 95.

W przypadku drugiej metody otrzymywania silanotiolanu cynku(II) wykorzystano fakt, iż silanotiole cechują się znaczną kwasowością [372], większą niż tiole organiczne i porównywalną z kwasowością kwasów karboksylowych. Cynk posiada ujemny potencjał elektrochemiczny (-0,76 V), co stwarzało nadzieję na uzyskanie produktu w bezpośredniej reakcji tych dwóch składników. Wcześniej przeprowadzone badania [41] wskazywały, że homoleptyczny tiolan może być substancją ciekłą, zaś odpowiednie kompleksy typu



tworzą się w wyniku pochłaniania wody z otoczenia przez roztwór otrzymany w reakcji tiolu z pyłem cynkowym. Niestety nie udało się wyznaczyć struktury takiego związku. W wyniku reakcji przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy udało się otrzymać monokryształy kompleksu **5**, a także rozwiązać i udokładnić ich strukturę. Otrzymany związek krystalizuje w układzie trójskośnym i stanowi układ dwurdzeniowy, z atomami cynku połączonymi przez mostkujące atomy siarki dwóch reszt silanotiolanowych (Rys. 72). W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki **A** i **B**. Z każdym atomem Zn skoordynowany jest także jeden terminalny i dwa mostkujące ligandy S-donorowe oraz po jednej cząsteczce wody.

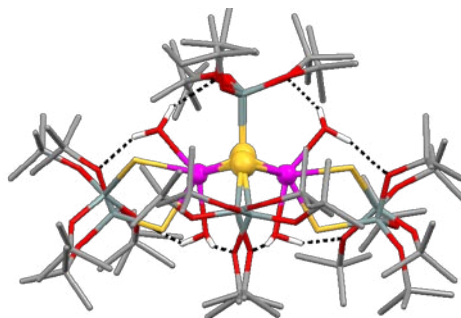


Rys. 72. Budowa związku $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ **5**. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Wiązania wodorowe zaprezentowano w postaci przerywanych linii.

Cząsteczka **A** Wybrane parametry wiązań (Å): Zn1-O13 2.058(3), Zn2-O14 2.031(3), Zn1-S12 2.245(1), Zn1-S2 2.365(1), Zn1-S3 2.407(1), Zn2-S2 2.251(1), Zn2-S3 2.365(1), Zn2-S4 2.418(1), S1-Si1 2.095(2), S2-Si2 2.087(2), S3-Si3 2.122(2), S4-Si4 2.124(2).

Cząsteczka **B** Wybrane parametry wiązań (Å): Zn3-O27 2.035(3), Zn4-O28 2.076(3), Zn3-S5 2.234(1), Zn3-S8 2.354(1), Zn3-S7 2.419(1), Zn4-S6 2.244(1), Zn4-S7 2.391(1), Zn4-S8 2.417(1), S5-Si5 2.075(2), S6-Si6 2.086(2), S7-Si7 2.112(2), S8-Si8 2.116(2).

Układ atomów donorowych wokół metalu przypomina zniekształcony tetraedr, z największym kątem utworzonym pomiędzy wiązaniem Zn1-S1 a Zn1-S4. Tetraedr utworzony naokoło drugiego atomu (Zn2) jest nieco mniej zniekształcony aniżeli w przypadku otoczenia Zn1. Skoordynowane z centrami metalicznymi cząsteczki wody uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych do dwóch położonych w sąsiedztwie alkoksylowych atomów tlenu z podstawników *tert*-butoksylowych (w **A**: O13···O1 2,693 Å; O13···O8 2,719 Å; O14···O4 2,671 Å; O14···O11 2,722 Å; w **B**: O27···O23 2,819 Å; O27···O16 2,705 Å; O28···O20 2,855 Å; O28···O25 2,748 Å). Cząsteczki **A** i **B** różnią się od siebie geometrią rozmieszczenia ligandów – efekt nałożenia ich na siebie z dopasowaniem na centralny rdzeń $Zn_2(\mu-S)_2$ zaprezentowano na rysunku obok. Stanowią one zatem konformacyjne odmiany polimorficzne [373].



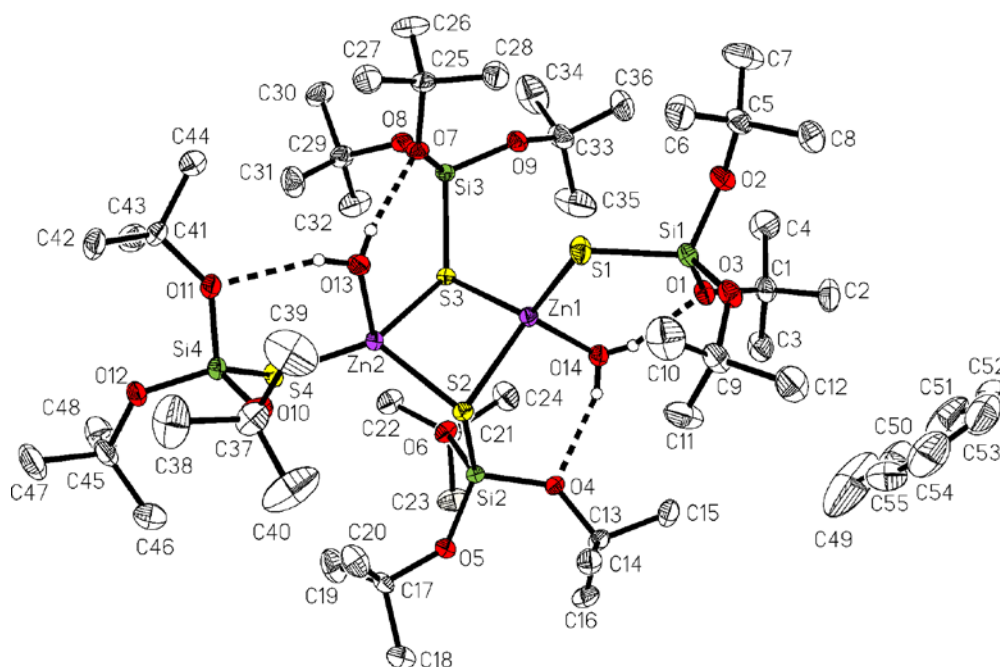
Rys. 73. Nałożone struktury cząsteczek **A** i **B** znajdujących się w części niezależnej **5**.

Kompleks **4**, rutynowo stosowany do otrzymywania heteroleptycznych silanotiofanów Zn(II), otrzymywany jest w reakcji tiolu, chlorku cynku oraz akceptora chlorowodoru (Et_3N) – a zatem w reakcji umożliwiającej otrzymanie kryształów związku **3**. Jak wynika jednak z wszystkich dotychczasowych badań, jego struktura bardziej przypomina tę obserwowaną w przypadku kompleksu **5** aniżeli **3**. Co prawda, nie udało się go otrzymać wprost z mieszaniny reakcyjnej w postaci monokryształów o jakości potrzebnej do przeprowadzenia pomiaru przy zastosowaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej, jednakże badania przeprowadzone przy zastosowaniu magnetycznego rezonansu jądrowego wskazują, że nie jest to układ jonowy. Również widma FTIR – zarejestrowane zarówno w ciele stałym jak i w roztworze (CCl_4) sugerują budowę zbliżoną do tej zaprezentowanej na Rys. 72.

Uzyskano także dowody pośrednie. W przypadku jednej z reakcji, wykonanej w ramach niniejszej pracy, jako substratem posłużono się rutynowo związkiem **4**, który – jak się okazało – wprawdzie nie przereagował z dodatkowo wprowadzonym ligandem, ale z mieszaniny poreakcyjnej udało się za to odzyskać substrat w postaci monokryształów o jakości wystarczającej do przeprowadzenia pomiaru RAS. Jego spektroskopowa (FTIR, NMR) oraz termiczna (TGA, DSC) charakterystyka, jak również zawartość poszczególnych pierwiastków, odpowiadają wynikom uzyskanym dla polikrystalicznego produktu **4**.

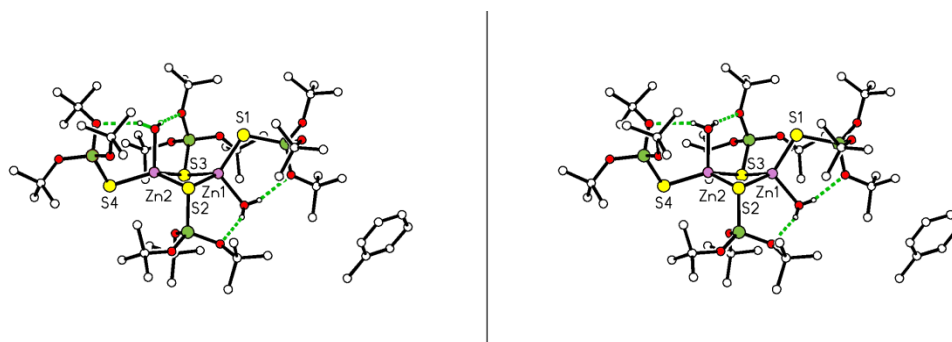
Otrzymany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie $P2_1/c$ i jest solwatem tolenowym. Zgodnie z oczekiwaniami jest to układ dwurdzeniowy, w którym z każdym atomem Zn skoordynowane są jeden terminalny i dwa mostkujące ligandy silanotiofanowe oraz jedna cząsteczka wody^c.

^c B.Becker, A.Kropidłowska, 9th Eur. Biological Inorganic Chemistry Conference, *Book of Abstracts*, Wrocław (2008) w druku.



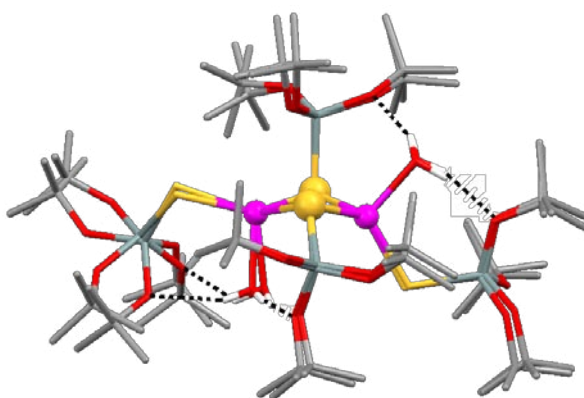
Rys. 74. Budowa związku $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ **4**. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Wiązania wodorowe zaprezentowano w postaci przerywanych linii. Wybrane parametry wiązań (Å): Zn2-O13 2.080(2), Zn1-O14 2.024(2), Zn1-S1 2.244(1), Zn1-S3 2.354(1), Zn1-S2 2.409(1), Zn2-S4 2.254(1), Zn2-S2 2.381(1), Zn2-S3 2.411(1), S1-Si1 2.078(1), S2-Si2 2.124(1), S3-Si3 2.112(1), S4-Si4 2.086(1).

Skoordynowane z centrum metalicznym cząsteczki wody uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych do dwóch położonych w sąsiedztwie alkoksyłowych atomów tlenu z podstawników *tert*-butoksylowych (O14 \cdots O4 2,781 Å; O14 \cdots O1 2,694 Å; O13 \cdots O7 2,792 Å; O13 \cdots O11 2,852 Å). Poniżej przedstawiono projekcję stereoskopową cząsteczki kompleksu.



Rys. 75. Projekcja stereoskopowa budowy związku **4**.

Związek koordynacyjny **4**, pomijając kwestie obecności rozpuszczalnika, ma stechiometrię analogiczną do związku **5**, w którego skład wchodziły cząsteczki **A** i **B**, zatem kompleks **4** może być uważany za kolejną konformacyjną odmianę polimorficzną $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Warto jednakże odnotować, że **4** ma budowę bardziej zbliżoną do **5B**, a istotne różnice ograniczają się do konformacji podstawników *tert*-butoksylowych. Efekt nałożenia ich na siebie z dopasowaniem na centralny rdzeń $\text{Zn}_2(\mu\text{-S})_2$ zaprezentowano poniżej.



Rys. 76. Nałożone struktury cząsteczek **4** i **5B**.

Związki **3-5** należą do nielicznych otrzymanych do tej pory układów, w których do cynku, obok reszty tiolanowej, przykoordynowana jest cząsteczka wody. Jest to niezmiernie interesujące z punktu widzenia strukturalnej chemii bionieorganicznej. Od wielu lat podejmowane są bowiem próby otrzymania modelowych kompleksów nieorganicznych zawierających w lokalnym otoczeniu atomu metalu takie ligandy, które naśladowałyby cząsteczki występujące w przyrodzie [52]. Niekiedy badania prowadzi się dla układów, w których jon centralny został wymieniony na inny, umożliwiającą jednak zachowanie własności biologicznych, charakterystycznych dla naturalnej formy enzymu. Niekiedy otrzymanie takich związków modelowych okazuje się bardzo trudne. Do takich przypadków należy m.in. problem odtworzenia składu centrum aktywnego metaloenzymu – dehydrogenazy alkoholowej. Enzym ten przyspiesza przekształcanie aldehydu octowego w etanol oraz reakcję odwrotną. Może także katalizować podobne przemiany innych alkoholi i odpowiadających im aldehydów i ketonów. W centrum aktywnym tego enzymu, odpowiedzialnego za proces utlenienia alkoholu etylowego do aldehydu, znajduje się $\text{Zn}(\text{II})$ związany z trzema aminokwasami (Cys, Cys, His) oraz zamiennie EtOH ewentualnie CH_3CHO . W stanie spoczynku enzymu to czwarte miejsce koordynacji jest zajmowane przez cząsteczkę wody.

5.2. Próby otrzymania tri-*tert*-butoksylanotiolanowych kompleksów z innymi ligandami S-donorowymi

Kompleksy metali posiadające mieszane ligandy S-donorowe są nieliczne i dotychczas nie przeprowadzono prób otrzymania takich układów, w których jeden z komponentów posiadałby wiązanie Si-S, o czym wspomniano już w części literaturowej. Z drugiej strony, o ile otrzymano heteroleptyczne trialkoksylanotiolanowe kompleksy z ligandami o donorowych atomach tlenu, czy azotu, to – jak dotąd – nie przeprowadzono prób uzyskania układów o rdzeniu bogatym w siarkę wynikającym z obecności różnych S-donorów. Realizując założenie niniejszej pracy zamierzano opracować metodę syntezy takich mieszanych heteroleptycznych tri-*tert*-butoksylanotiolanowych związków zawierających równocześnie przykoordynowane inne ligandy siarkowe, a następnie zbadać ich właściwości. Realizacja tego celu mogła być możliwa m.in. przy zastosowaniu jednej z poniższych metod preparatywnych:

1. reakcji silanotiolanu odpowiedniego metalu z dodatkowym ligandem;
2. reakcji soli metalu kolejno ze źródłami poszczególnych ligandów;
3. reakcji związku zawierającego ligand S-donorowy z silanotiolem.

W ramach realizacji celu niniejszej pracy sprawdzono wszystkie trzy zaproponowane powyżej procedury. W wyniku szczegółowych analiz produktów powstających w poszczególnych reakcjach^d okazało się, że najkorzystniejszą jest pierwszą z powyższych metod. Dodatkową przesłanką skłaniającą autorkę do wykorzystania tej metody był fakt, że dogodnie metody syntezy poszczególnych kompleksów silanotiolanowych zostały już uprzednio opisane w literaturze. Do pierwszego etapu, jakim było właśnie opracowanie metody syntezy kompleksów mieszanych wytypowano, jako substraty, siedem tri-*tert*-butoksylanotiolanów, zawierających w centrum metalicznym atomy kadmu [40], cynku [41], miedzi [42], ołowiu [27], rtęci [39], srebra [36] i kobaltu [42]. Jako dodatkowe ligandy wytypowano dwa ditiokarbaminiany – sole kwasów N,N-dietyloditiokarbaminowego oraz kwasu N,N-tetrametylenoditiokarbaminowego – będące produktami handlowymi. W celu doboru odpowiedniego układu reakcyjnego, prowadzono reakcje w typowych rozpuszczalnikach (toluen, benzen, heksan, woda, tetrahydrofuran, propanol-2) i ich mieszaninach przy różnym stosunku molowym poszczególnych substratów. W wyniku wstępnych doświadczeń okazało się, że tri-*tert*-butoksylanotiolanowe pochodne Hg(II), Pb(II), Cu(I), Ag(I) reagowały z solami kwasu N,N-dietylo- oraz N,N-tetrametylenoditiokarbaminowego, dając odpowiednie kompleksy ditiokarbaminianowe, co zostało potwierdzone przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej^d. W niniejszej rozprawie nie zamieszczono szczegółowego opisu tych doświadczeń [374], które prowadziły do wymiany ligandów w obrębie wspomnianego układu reakcyjnego, gdyż – chociaż uzyskane układy zasługują z pewnością na miano bogatych w siarkę – to jest to siarka pochodząca tylko z jednego typu ligandów, zaś budowa tych związków została już wcześniej opisana w lite-

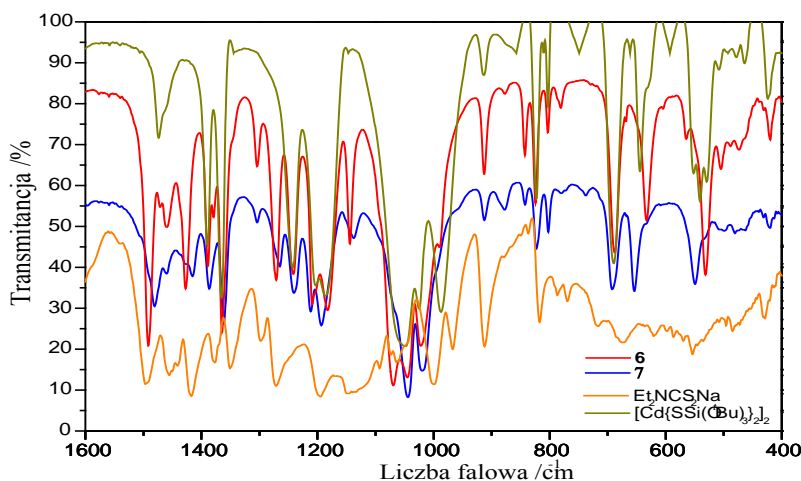
^d A. Kropidłowska, J. Chojnacki, A. Fahmi, B. Becker, *Dalton Trans.*, wysłane do druku.

raturze. Dalsze doświadczenia wykazały, że przy użyciu silanotiolanów Zn(II) i Cd(II) jako substratów możliwe jest uzyskanie produktów o mieszanych ligandach S-donorowych, przy czym najdogodniejszym środowiskiem dla reakcji są mieszaniny toluenu z propanolem-2 (Metoda I) i wodą (Metoda II).

5.3. Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ligand typu 1,1-ditio-

5.3.1. Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ditiokarbaminianową przykoordynowane do atomu kadmu

Przedstawione w Rozdz. 3 niniejszej rozprawy przesłanki legły u podstaw rozpoczęcia badań mających na celu otrzymanie kompleksów kadmu z mieszanymi ligandami S-donorowymi. Przeprowadzono zatem reakcję pomiędzy silanotiolanem kadmu **2** a N,N-dietyloditiokarbaminianem sodu w obecności bromku tetra-*n*-butyloamoniowego w mieszaninie rozpuszczalników zawierającej toluen i propanol-2 w stosunku objętościowym 5:1 (Metoda I). W rezultacie otrzymano bezbarwne kryształy o różnych pokrojach^{d,e}. Produkt krystalizujący w postaci bloczków **6** stanowił ok. 10% masy produktu, zaś resztę stanowiły kryształy związku **7** w postaci igieł. Związki te rozdzielono pod mikroskopem i osobno poddano analizie. Sporządzone widma w podczerwieni (Rys. 77) jednoznacznie sugerowały, że w strukturze obydwu uzyskanych związków znajduje się zarówno ligand silanotiolanowy jak i ditiokarbaminianowy.

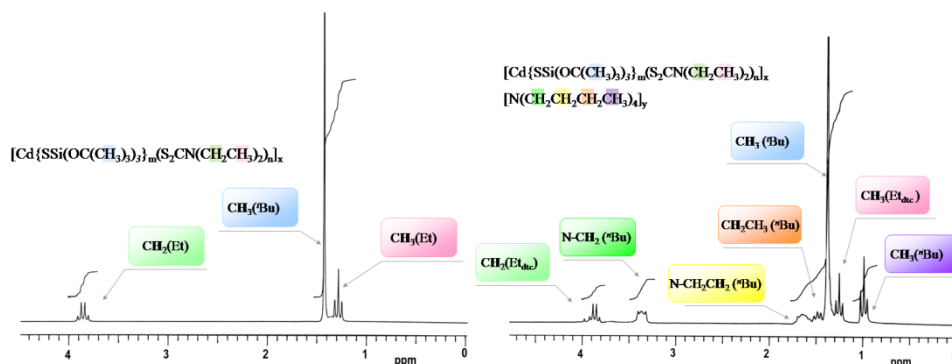


Rys. 77. Widma zarejestrowane w podczerwieni (pastylka KBr) dla kompleksów **6** i **7** oraz związków porównawczych – silanotiolanu kadmu **2** oraz dietyloditiokarbaminianu sodu —.

^e A. Kropidłowska, B. Becker, *Chemické Listy*, **101** (2007) 181.

Uzyskane obrazy drgań były typowe dla układów zawierających podstawnik *tert*-butoksylilowy z pasmami przy $1650\div 1550\text{ cm}^{-1}$ – $\delta\text{CH}_{3(\text{sym})}$; 1390 i 1360 cm^{-1} – $\delta'\text{Bu}_{(\text{nożycowe sym})}$; $1240\div 1200\text{ cm}^{-1}$ – $\delta'\text{Bu}_{(\text{szkieletowe})}$; 1190 cm^{-1} – $\nu\text{C-O}$; $1050\div 1000\text{ cm}^{-1}$ – $\nu\text{Si-O-C}_{(\text{asym.})}$. Ponadto można było wyróżnić pasma związane z drganiami $\nu(\text{C-N})$ około 1490 cm^{-1} , jak i maksima absorpcyjne charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania N-C-S i C-S (około 990 cm^{-1} oraz 913 cm^{-1}) – a więc świadczące o obecności reszty ditiokarbaminianowej. Widma w przypadku obu związków nieznacznie się od siebie różniły położeniem poszczególnych maksimów, co nasuwało podejrzenie, że są to związki o odmiennej budowie. Przypatrując się zakresowi uważanemu za obszar drgań wiązań Si-S nietrudno zauważyć znaczne przesunięcia na widmach **6** i **7** wskazujące na możliwość występowania w obu przypadkach odmiennego typu siarki silanotiolanowej – a mianowicie dwuwiązanej (terminalna grupa tiolanowa) i trójwiązanej (grupa silanotiolanowa spełniająca rolę mostka między dwoma atomami metalu) [41]. Ponadto na widmach kompleksów stanowiących substrat oraz produkty także występują różnice i są one dobrze widoczne, zwłaszcza w obszarze drgań wiązań Si-O. Dodatkowe i zwielokrotnione pasma w tym zakresie mogą świadczyć o wystąpieniu koordynacji metalu przez tlen grupy Si-O-*t*Bu. Pasma tego typu obecne jest w wyjściowym silanotiolanie kadmu, jednakże brak tego dodatkowego maksimum na widmach produktów, co może służyć za przesłankę sugerującą brak takich dodatkowych oddziaływań w przypadku związków **6** i **7**.

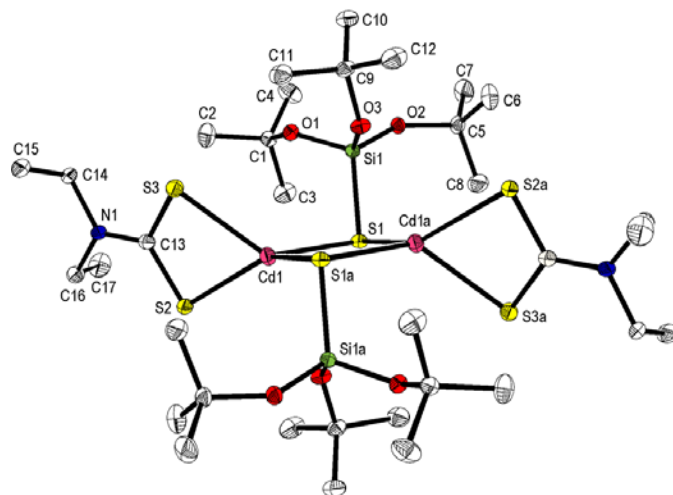
Widma $^1\text{H NMR}$ (Rys. 78) dostarczyły kolejnych przesłanek, dotyczących budowy tych kompleksów. Jasno wskazywały, że związek **7**, w odróżnieniu od **6**, posiada w swoim składzie kation tetra-*n*-butyloamoniowy, a zatem, że jest to układ jonowy. Te wstępne przypuszczenia, uzyskane za pomocą metod spektroskopowych, zostały potwierdzone w momencie poddania monokryształów związków **6** i **7** charakterystyce przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Budowę związków **6** i **7** przedstawiono na Rys. 79 i 80.



Rys. 78. Widma $^1\text{H NMR}$ zarejestrowane dla kompleksu **6** (po lewej) i **7** (po prawej).

Związek **6** okazał się elektrycznie obojętnym, centrosymetrycznym, dwurdzeniowym układem, w którym każdy atom kadmu skoordynowany jest z czterema atomami donorowymi pochodzącymi z ligandów S-donorowych (Rys. 79). Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym. Atom metalu wiąże się z jedną chelatującą resztą

N,N-dietyloditiokarbaminianową oraz z dwoma silanotiolanowymi. Siarka pochodząca z liganda tiolanowego pełni funkcję mostkującą dwa atomy kadmu. Centralny pierścień Cd_2S_2 jest płaski, niemalże kwadratowy. Podobny fragment obecny jest w homoleptycznym silanotiolanie kadmu **2**, jednakże jest tam „zgięty” wzdłuż przekątnej $\text{S}\cdots\text{S}$ (z kątem dwuściennym 150°). Dzięki specyficznemu ustawieniu mostkujących ligandów silanotiolanowych, cząsteczka związku **6** może być postrzegana jako podwójny tetraedr. Wskutek obecności liganda chelatującego geometria tetraedryczna na każdym z atomów kadmu jest jednakże silnie zniekształcona, z kątami (w których metal występuje w wierzchołku) wynoszącymi od ok. 70° do 140° . W związku występują trzy czteroczłonowe pierścienie, połączone ze sobą narożami, w których występują atomy Cd. Odległość pomiędzy dwoma atomami kadmu wynosi $3,383 \text{ \AA}$ i jest o $0,455 \text{ \AA}$ krótsza od odległości pomiędzy dwoma atomami siarki pierścienia centralnego.

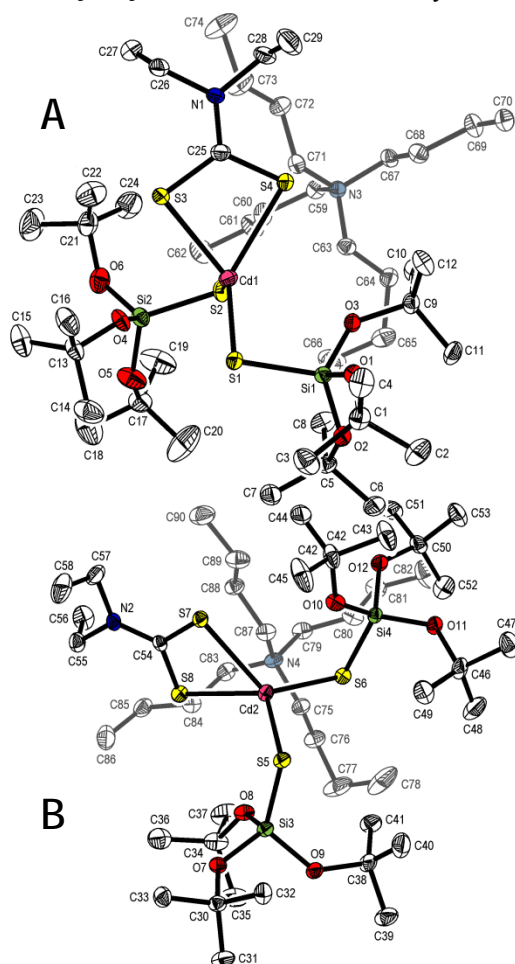


Rys. 79. Struktura geometryczna związku $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ **6** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru wiązań C–H. Elipsoidy drgań termicznych 50% [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Wybrane długości wiązań (\AA): Cd1–S1 2.5716(8), Cd1–S1a 2.5445(9), Cd1–S2 2.5339(9), Cd1–S3 2.5733(9), S1–Si1 2.1225(11) i kąty ($^\circ$): S2–Cd1–S1a 138.09(3), S2–Cd1–S1 115.56(3), S1–Cd1–S1a 97.22(3), S2–Cd1–S3 71.43(3), S1–Cd1a–S3a 109.23(3), S1–Cd1–S3 127.77(3).

Związek **7** krystalizuje z kolei w układzie jednoskośnym (grupa $P2_1/c$), zaś w części niezależnej komórki elementarnej znajdują się 2 cząsteczki kompleksu. Jest to – zgodnie z przypuszczeniami – $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]$, w którego anionie występuje koordynacja do kadmu dwóch reszt tri-*tert*-butoksylanotiolanowych i jednej N,N-dietyloditiokarbaminianowej. Cztery atomy siarki pochodzące z ligandów są rozmieszczone naokoło centralnego atomu kadmu, przy czym układ CdS_4 przybiera kształt zniekształconego (ze względu na obecność liganda chelatującego) tetraedru (Rys. 80).

Porównując dwa otrzymane związki **6** i **7** widać różnice nie tylko w przyjmowanej geometrii koordynacyjnej, ale również w długościach wiązań Si–S. Długości te oczywiście zależą typu siarki tworzącej to wiązanie. Wiazania, w których uczestniczy siarka mostkują-

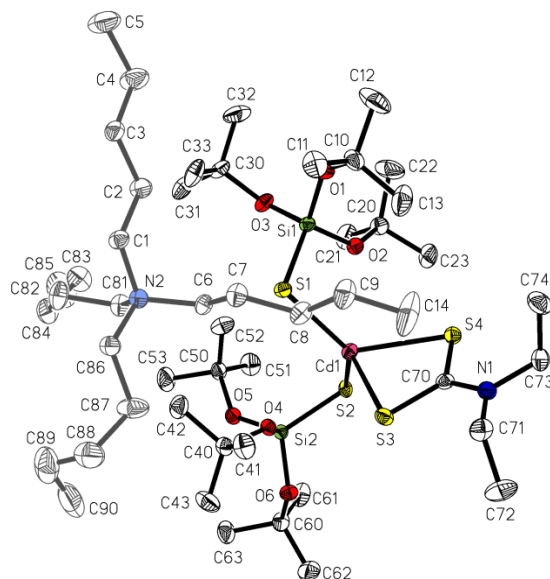
ca (**6**) są dłuższe o około 0,04 Å od wiązań w których uczestniczy siarka typu terminalnego (**7**). Jest to zjawisko typowe nie tylko w przypadku silanotiolanów [27,40], gdyż wydłużanie się wiązania metal–siarka może być tłumaczone zmniejszonym ładunkiem potrójnie



Rys. 80. Struktura $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)][\text{Bu}_4\text{N}]$ **7** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru wiązań C–H. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Wybrane długości wiązań (Å): **A**: Cd1–S1 2.4843(8), Cd1–S2 2.5131(8), Cd1–S3 2.6375(8), Cd1–S4 2.6554(9), **B**: Cd2–S5 2.4935(8), Cd2–S6 2.5033(8), Cd2–S7 2.6468(8), Cd2–S8 2.6584(9), S1–Si1 2.0836(11), S2–Si2 2.826(12), S5–Si3 2.0822(11), S6–Si4 2.0826(11) i kąty ($^\circ$): **A**: S1–Cd1–S2 123.03(3), S1–Cd1–S3 111.28(3), S2–Cd1–S3 113.48(3), S1–Cd1–S4 121.44(3), S2–Cd1–S4 106.76(3), S3–Cd1–S4 68.44(3), **B**: S5–Cd2–S6 112.73(3), S5–Cd2–S7 111.90(3), S6–Cd2–S7 123.78(3), S5–Cd2–S8 120.41(3), S6–Cd2–S8 113.68(3), S7–Cd2–S8 67.89(2).

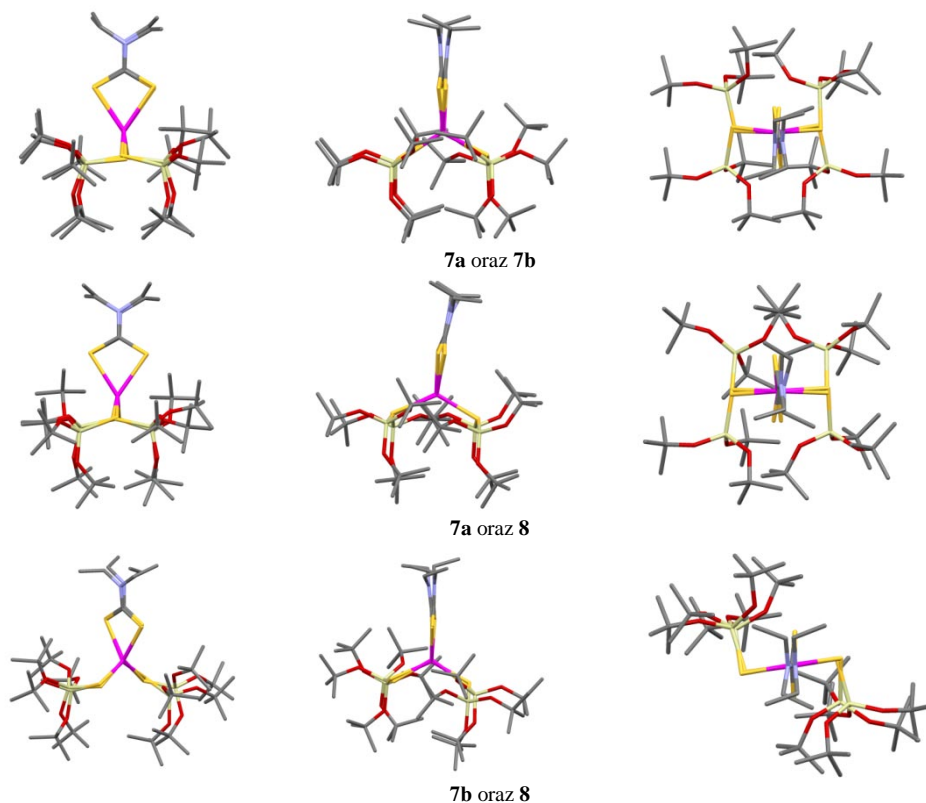
związanej siarki. Ponadto porównując parametry wiązań w **6** i **7** do tych znalezionych dotychczas w ditiokarbaminianach kadmu widać, że odpowiednie długości wiązań i kąty są typowe dla układów zawierających tego typu cząsteczki donorowe [1]. Związek **6**, jak się później okazało, może być otrzymany z lepszą wydajnością w reakcji z analogicznym zestawem substratów, z tym że prowadzonej w układzie toluen/woda (Metoda II) w obecności Me_4NCl . Wówczas, po oddzieleniu, przemyciu, osuszeniu i zagęszczeniu warstwy organicznej otrzymuje się tylko jeden produkt i jest nim właśnie $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]_2$ **6**, co pozostało potwierdzone przeprowadzonymi pomiarami przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Fakt ten spowodował podjęcie badań dotyczących wpływu użytej soli czwartorzędowej na produkty reakcji w obrębie układu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2 / \text{S}_2\text{CNR}_2 / \text{R}'_4\text{AX}$. W celu zweryfikowania roli, jaką odgrywa $\text{R}'_4\text{AX}$, przeprowadzono szereg doświadczeń przy zastosowaniu różnych soli – głównie amoniowych (m.in. chlorków, bromków, jodków, nadchloranów, azotanów) jak również tetrafenylofosfoniowych i tetrafenyloarsoniowych (Cl^- , Br^-). Reakcje prowadzono ponownie dwufazowo – w układzie toluen/woda. W przypadku wszystkich reakcji udało się wyizolować stałe produkty reakcji. Przeprowadzone badania przy użyciu spektroskopii oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziły, że w przypadku zastosowania czwartorzędowych

chlorków amoniowych można w ten sposób z dobrą wydajnością uzyskać elektrycznie obojętny kompleks **6**. Co więcej, dodatek tych soli wywiera wpływ na pokrój otrzymywanych kryształów, które otrzymuje się wówczas w postaci dobrze zdefiniowanych monokrysztalicznych wielościanów. Kiedy do reakcji użyto bromek tetra-*n*-pentylamoniowy, wyizolowano drobny krystaliczny produkt **8**^f. Jego budowę przedstawiono na Rys. 81. Z centralnym atomem kadmu w kompleksowym anionie związku $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]^-$ skoordynowane są dwie reszty silanotiolanowe i jedna ditiokarbaminianowa tak, jak w przypadku **7**. Oba kompleksy krystalizują w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$, przy czym komórka kompleksu **7** ma dwukrotnie większą objętość i liczbę cząsteczek w części niezależnej. Cztery atomy siarki pochodzące z ligandów są rozmieszczone ponownie naokoło centralnego atomu kadmu, przy czym cały układ przybiera kształt tetraedru. Warto zwrócić uwagę, że w części niezależnej komórki elementarnej związku **7** znajdują się dwie cząsteczki o kompleksowym anionie (**a** i **b**) i różnią się one od siebie. Projekcje powstałe w wyniku nałożenia ujemnie naładowanych jonów **7a**, **7b** oraz **8** (dopasowanie na atom Cd oraz na donorowe atomy siarki) zaprezentowano na rysunku 82. Geometria rozłożenia atomów siarki naokoło atomu centralnego w przypadku anionu **7b** przypomina tę, ze struktury krystalicznej kompleksu **8**.



Rys. 81. Struktura geometryczna związku $[(^t\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}][\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]^-$ **8** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru wiązań C–H. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Wybrane długości wiązań (Å): Cd1–S1 2.5103(6), Cd1–S2 2.5113(6), Cd1–S3 2.6586(6), Cd1–S4 2.6801(6), S1–Si1 2.0778(8), S2–Si2 2.0839(8) i kąty (°): S1–Cd1–S2 127.538(19), S1–Cd1–S3 104.293(19), S2–Cd1–S3 117.481(19), S1–Cd1–S4 116.482(19), S2–Cd1–S4 108.231(18), S3–Cd1–S4 67.585(17).

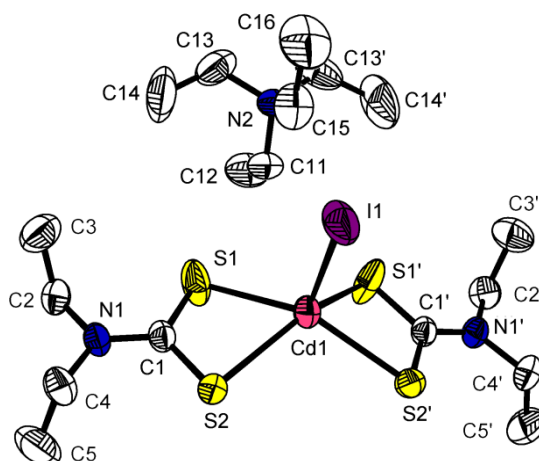
^f D. Paliwoda, A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, YoungChem 2006, Pultusk, *Book of Abstracts*, 122

Rys. 82. Nałożenie cząsteczek kompleksowych anionów **7a**, **7b** oraz **8**.

W przypadku wymienionych wcześniej, innych niż bromki, czwartorzędowych soli amoniowych, jak również soli arsoniowych i fosfoniowych, niezależnie od użytego stosunku molowego reagentów, udało się wyizolować jedynie **6**. Wciąż niejasne jest, dlaczego jedynie w przypadku, gdy sól typu R_4NBr jest wprowadzana do dwufazowego układu reakcyjnego, tworzą się układy jonowe. Przeprowadzone badania wskazują jednakże, że nawet nieduża zmiana w obrębie użytej soli oraz środowiska reakcji nie pozostaje bez wpływu na otrzymany produkt. Gdy do syntez w układzie $[Cd\{SSi(O^tBu)_3\}_2]_2 / (^-S_2CNR_2) / R'_4NX$ wykorzystano chlorek tetra-*n*-butylo- lub tetraetyloamoniowy jedynym stałym produktem były charakterystyczne pomarańczowe kryształy $[Cd(S_2CNEt_2)_2]_2$. Rolę użytej soli czwartorzędowej doskonale ilustruje również wynik reakcji prowadzonej w mieszaninie toluenu z 2-propanolem (Metoda I) pomiędzy tri-*tert*-butoksylanotiolanem kadmu(II) a *N,N*-dietyloditiokarbaminianem sodu w obecności jodku tetraetyloamoniowego. Otrzymano w ten sposób bis(*N,N*-dietyloditiokarbaminiano- κ^2S,S')jodokadmian tetraetyloamoniowy **9^g**, krystalizujący w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Pnma*. Związek ten posiada kompleksowy anion $[Cd(S_2NEt_2)_2I]^-$, w którym z centralnym atomem Cd skoordynowane

^gA. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, *Acta Cryst.*, C62 (2006) m95-m97.

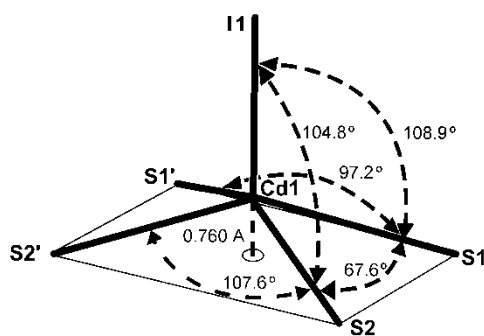
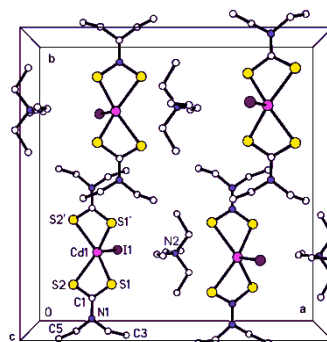
są dwa kleszczowe ligandy ditiokarbaminianowe oraz atom jodu. Atomy Cd1, I1, N2 usytuowane są na płaszczyźnie symetrii.



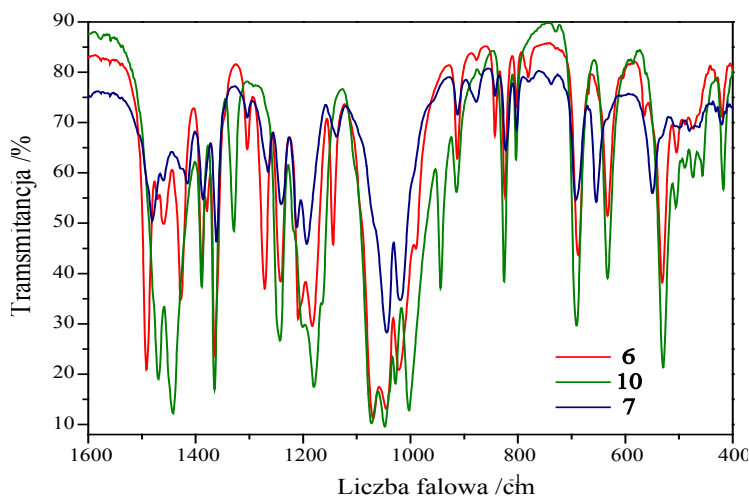
Rys. 83. Budowa związku $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Cd}(\text{S}_2\text{NEt}_2)_2\text{I}]$ **9**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 50% [kod symetrii: $x, \frac{1}{2}-y, z$]. Wybrane długości wiązań (Å): I1-Cd1 2,7919(8), Cd1-S1 2,6450(16), Cd1-S1' 2,6450(16), Cd1-S2 2,6571(12), Cd1-S2' 2,6571(12), S2-C1 1,723(5), S1-C1 1,711(5) i kątów ($^\circ$): S1-Cd1-S1 97,23(7), S1-Cd1-S2 67,63(4), S1-Cd1-S2' 146,09(6), S1'-Cd1-S2' 67,63(4), S2-Cd1-S2' 107,56(5), S1-Cd1-I1 108,91(5), S2-Cd1-I1 104,76(4).

Centralny rdzeń tego związku – w odróżnieniu od innych układów typu $[\text{Cd}(\text{dtc})\text{X}]^-$ – posiada geometrię typu piramidy o podstawie kwadratowej (Rys. 83) z płaszczyzną podstawy wyznaczoną przez cztery atomy siarki z ligandów chelatujących, przy czym atom kadmu jest o 0,760 Å wysunięty ponad płaszczyznę S_4 w stronę apikalnego atomu jodu (Rys. 84). W przypadku omawianego układu parametr τ opisujący odchylenie układu od idealnej piramidy o podstawie kwadratowej ($\tau = 0,0$) do bipiramidy trygonalnej ($\tau = 1,0$) sugeruje właśnie ten pierwszy przypadek ($\tau = 0,0$). Jest to o tyle interesujące, że dla innych przedstawicieli grupy $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{NEt}_2)_2\text{X}]^-$ przyjmuje on wartości, odpowiednio, 0,5 dla $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ [375] oraz 0,27 dla $\text{X} = \text{NCS}$ [376]. W przypadku tych związków otrzymano jednak kompleksy o kationie $[\text{PPh}_4]^+$ i nie jest wykluczone, że zmianę geometrii anionu można wiązać z zamianą kationu na znacznie mniejszy $[\text{NEt}_4]^+$.

W obrębie układu reakcyjnego typu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2 / ^{-}\text{S}_2\text{CNR}_2 / \text{R}'_4\text{AX}$ można zatem otrzymać nie tylko pożądane produkty reakcji z mieszanymi ligandami S-donorowymi, ale także wyodrębnić nowe związki, nie zawierające już wyjściowego liganda silanotiolanowego. W tym miejscu warto przypomnieć ponownie, że analogiczna reakcja, jednakże prowadzona w układzie dwufazowym prowadziła do otrzymania jedynie obojętnego elektrycznie dwurdzeniowego **6**. Z tego też względu rozszerzono prowadzone badania i do kolejnych reakcji użyto źródło liganda N,N-tetrametylenoditiokarbaminianowego, które stanowiła jego sól amonowa.

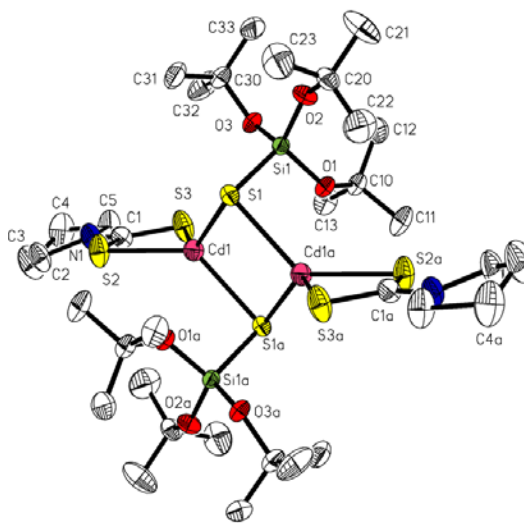
Rys. 84. Geometria rdzenia kompleksu **9**.Rys. 85. Widok na komórkę elementarną kompleksu **9**.

Mając na względzie fakt, że wcześniejsza reakcja prowadzona w mieszaninie toluen/2-propanol dawała w przypadku pochodnej N,N-dietylowej mieszaninę produktów, reakcję przeprowadzono w układzie toluen/woda (Metoda II). Z warstwy organicznej udało się wyizolować bezbarwne przezroczyste kryształy związku **10**, które poddano dalszym badaniom. Zarejestrowane widma w podczerwieni ponownie wskazywały, że związek zawiera zarówno resztę silanotiolanową, jak i ditiokarbaminianową. Postanowiono zatem porównać je z zarejestrowanymi uprzednio spektrogramami dla kompleksów **6** i **7**, ażeby sprawdzić, czy występują pewne analogie. Zestawione widma przedstawiono na Rys. 86.

Rys. 86. Zestawienie widm FTIR (pastylka KBr) dla kompleksów **6**, **7** i **10**.

Przypatrując się ułożeniu pasm na zestawionych widmach nietrudno zauważyć, że układ odpowiednich pasm (pomijając oczywiste różnice wynikające z faktu zastosowania innych

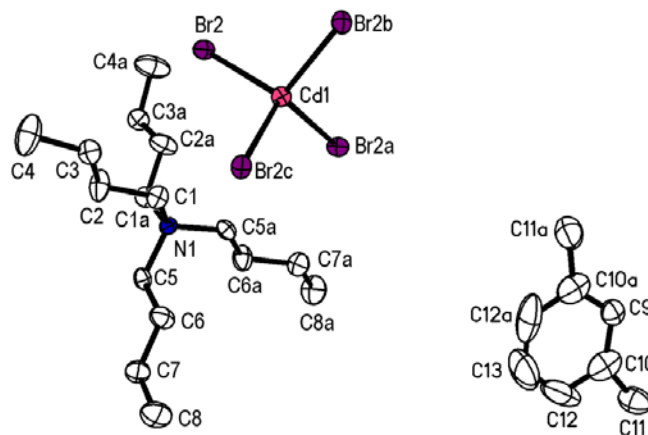
ditiokarbaminianów) w przypadku związku **10** jest niemal identyczny jak w kompleksie **6** i różni się od tego, jaki był obserwowany w przypadku związku **7**. Jest to szczególnie dobrze zauważalne w przypadku regionu związanego z absorpcją energii przez wiązania Si—O i Si—S. Na podstawie zestawionych widm w podczerwieni oraz wyników jądrowego rezonansu magnetycznego ^1H można było wnioskować, że **10** ma budowę podobną do **6**. Jednakże, ażeby te przypuszczenia potwierdzić, niezbędne było przeprowadzenie badań przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pomiary takie przeprowadzono i okazało się, że związek **10** krystalizuje w układzie jednoskośnym. Kompleks^h jest — podobnie jak **6** — obojętną dwurdzeniową cząsteczką z dwoma mostkującymi ligandami silanotiolanowymi i dwoma terminalnymi resztami ditiokarbaminianowymi. Cztery centralne atomy związku (dwa atomy siarki i dwa atomy kadmu) leżą w jednej płaszczyźnie, tworząc układ zbliżony do prostokąta, (Rys. 87). Niewielka zmiana podstawnika na atomie azotu ditiokarbaminianowego nie wpłynęła zatem w istotny sposób na ułożenie rdzenia kompleksu.



Rys. 87. Struktura geometryczna $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_2$ **10** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru wiązań C—H. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Atomy węgla C2, C3, C4 i C5 w pierścieniu piperidynowym są nieuporządkowane (66 i 34 %). Na rysunku pokazano obsadzenie 66 % [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S1 2.614(1), Cd1-S1' 2.545(1), Cd1-S2 2.536(2), Cd1-S3 2.599(2), S2-C1 1.718(5), S3-C1 1.707(5), Si-S 2.1244(14) i kąty ($^\circ$): Cd1-S1-Cd1' 83.97(3), S1-Cd1-S1' 96.03(3), S1-Cd1-S2 131.46(5), S1'-Cd1-S3 130.51(5), S2-Cd1-S3 70.53(4), S2-C1-S3 120.0(3), Cd1-S1-Si1 93.88(5), Cd1-S2-C1 85.48(2), Cd1-S3-C1 83.71(2).

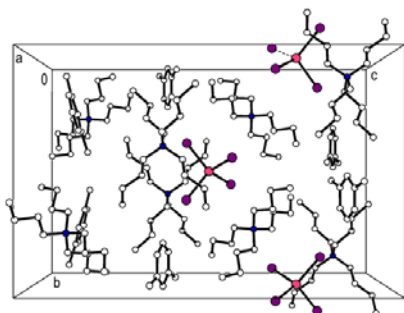
Uzyskane wyniki legły u podstaw przeprowadzenia analogicznej reakcji - tym razem w mieszaninie toluen/propanol-2 (Metoda I). Po około miesiącu udało się wyizolować bezbarwne kryształy o pokroju ośmiościanów foremnych **11**. Przeprowadzono dla nich pomiar przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej, jednakże okazało się, że w temperaturze pokojowej (w której pomiar był prowadzony) po paru godzinach kryształy te matowiały i rozpadały się. Mogło to sugerować, że związek ten stanowi układ solwatowany cząsteczkami rozpuszczalnika. Pomiar powtórzono zatem przy obniżonej temperaturze (100 K). Po rozwiązaniu i udokładnieniu struktury związku okazało się, że jest to tetrabromokadmian tetrabutylamoniowy **11** będący solwatem toluenowym (Rys. 88).

^h A. Kropidłowska, J. Chojnacki, M. Gazda, A. Fahmi, B. Becker, 50 Zjazd PTChem, Toruń (2007) *Materiały Zjazdowe*, 185.

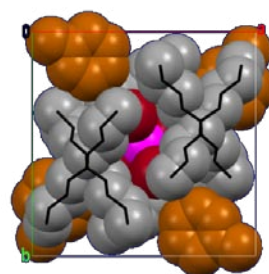


Rys. 88. Struktura geometryczna $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{CdBr}_4]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ **11** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru wiązań C–H. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Przedstawiono oba położenia części nieuporządkowanej. Kody symetrii: (a) $z, -y+1/2, -z+1/4$ (b) $-x, -y, z$ (c) $-y, x, -z$ (d) $y, -x, -z$. Wybrane parametry wiązań (Å): Br2–Cd1 2.5901(4) i kąty ($^\circ$): Br2ⁱ–Cd1–Br2 108.833(16), Br2ⁱⁱ–Cd1–Br2 109.791(8) [Kody symetrii: (i) $-x, -y, z$; (ii) $-y, x, -z$].

Układy zawierające jako anion resztę tetrabromokadmianową [377-383] są znane, jednakże związek z kationem Bu_4N^+ nie był wcześniej opisanyⁱ. W kompleksowym anionie atom kadmu jest koordynowany przez cztery jony bromkowe tak, że cały układ przyjmuje kształt tetraedru z wszystkimi kątami Br–Cd–Br równymi $109,8^\circ$. Długość wiązania Cd–Br wynosząca $2,591\text{Å}$ jest typowa dla układów zawierających $[\text{CdBr}_4]^{2-}$. Anion tetrabromokadmianowy o symetrii pozycji typu $\bar{4}$ (położenie Wyckoffa a) znajduje się w swoistej dodatnio naładowanej „klatce” tworzonej przez kationy tetra-*n*-butuloamoniowe (symetria pozycji 2, położenie Wyckoffa d) oraz cztery cząsteczki rozpuszczalnika (Rys. 89). Cząsteczki toluenu znajdują się na osi dwukrotnej (przechodzącej przez C9 i C13, położenie Wyckoffa d) i stąd grupa metylowa jest nieuporządkowana i znajduje się w dwóch, równo obsadzonych i symetrycznie zależnych pozycjach.



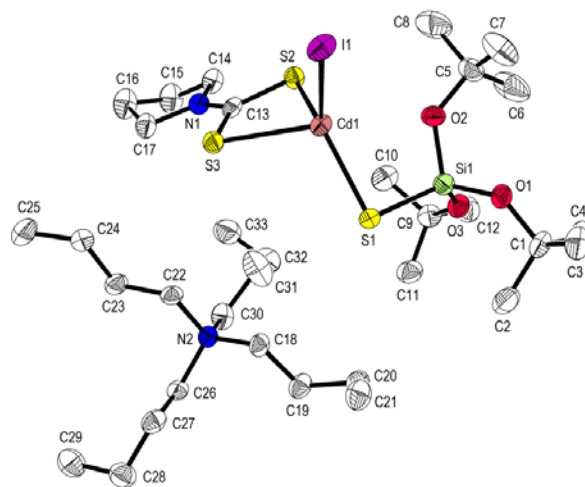
Rys. 89. Widok na komórkę elementarną **11**.



Rys. 90. Ułożenie kationów i anionów w kryształ kompleksu **11**. Oznaczenia: Cd, Br, C, N, toluen.

ⁱ A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, *Acta Cryst.*, E62 (2006) m457–m459.

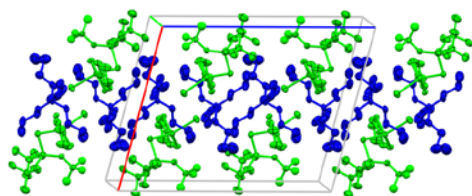
Trudno było jednoznacznie wnioskować, jaki układ traci podstawniki S-donorowe na rzecz jonów Br^- - czy jest to silanotiolan, ditiokarbaminian, a może układ mieszany? Pytanie to niewątpliwie wymagało odpowiedzi i dlatego przeprowadzone zostały dodatkowe badania mające na celu zbadanie warunków, w jakich może zajść wymiana ligandów. Gdy reakcje pomiędzy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ i $\text{NH}_4\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$ prowadzono w obecności $\text{R}'_4\text{AX}$ dwufazowo w układzie toluen/woda (Metoda II), niezależnie od typu użytych soli czwartorzędowych, produktem reakcji za każdym razem był dwurdzeniowy kompleks **10**. Podobny efekt dawała również bezpośrednia reakcja pomiędzy silanotiolanem kadmu, a N,N-tetrametylenoditiokarbaminianem amonu (bez $\text{R}'_4\text{AX}$). Co ciekawe, analogiczna reakcja pomiędzy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ i $\text{NaS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nie prowadziła do wyizolowania produktów reakcji. Z tego względu kolejne reakcje pomiędzy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ i $\text{NH}_4\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8$ prowadzono w mieszaninie rozpuszczalników toluen/2-propanol (Metoda I), stosując różne sole czwartorzędowe. Gdy posłużono się jodkiem tetra-n-butyloamoniowym wyizolowano bezbarwne kryształy **12** w kształcie igieł^j. Przeprowadzona analiza spektroskopowa w zakresie podczerwieni wskazywała, że otrzymany kompleks zawiera zarówno resztę silanotiolanową, jak i N,N-tetrametylenoditiokarbaminianową. Z kolei widmo ^1H NMR wskazywało obecność kationu ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$, a zatem sugerowało, że uzyskany związek jest układem jonowym o kompleksowym anionie. Szczegóły budowy **12** poznano jednak dopiero w wyniku przeprowadzenia rentgenowskiej analizy strukturalnej. Otrzymany produkt $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)\text{I}]^{(-)} [{}^{(+)}\text{Bu}_4\text{N}]$ jest zupełnie nowym typem układu z mieszanymi ligandami. W kompleksowym anionie z centralnym atomem metalu skoordynowane są trzy różne ligandy - reszta ditiokarbaminianowa, silanotiolanowa oraz atom jodu (Rys. 91).



Rys. 91. Struktura geometryczna $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)\text{I}]^{(-)} [{}^{(+)}\text{Bu}_4\text{N}]$ **12** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Atomy C32 i C33 są nieuporządkowane – przedstawiono tylko jedno ich położenie. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S1 2.4798(11), Cd1-S2 2.5815(11), Cd1-S3 2.6770(11), Cd1-I1 2.7459(4), N1-C13 1.326(5), S2-C13 1.726(4), S1-Si1 2.0880(16), S3-C13 1.709(4) i kąty (°): S1-Cd1-S2 124.78(4), S1-Cd1-S3 108.95(4), S2-Cd1-S3 69.20(3), S1-Cd1-I1 120.14(3), S2-Cd1-I1 112.80(3), S3-Cd1-I1 104.99(3).

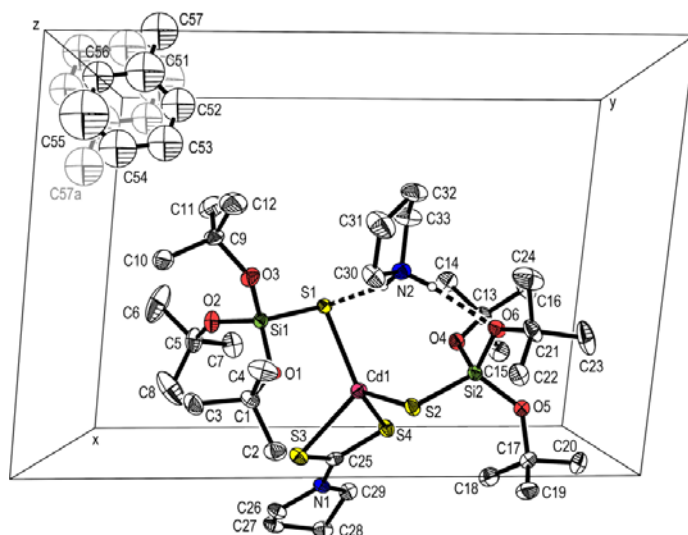
^j A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, *Acta Cryst.* E64 (2008) m832.

(N,N-tetrametylenoditiokarbaminiano- κ^2S,S')(tri-*tert*-butoksylanotiolano-*S*)jodokadmian tetra-*n*-butyloamoniowy krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie $P2_1/c$. W anionie $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_9)\text{I}]^{(-)}$ wyróżnić można centralny rdzeń o składzie CdS_3I . Ułożenie atomów donorowych może być, w pierwszym przybliżeniu, opisane jako zniekształcony (ze względu na obecność S,S' -chelatującego liganda) tetraedr z największym kątem S1-Cd1-S2 ($124,78^\circ$). Z powodu odległości pomiędzy atomami Cd1 a O2 ($2,782\text{\AA}$) oddziaływanie Cd1-O2 wydaje się wątpliwe (*por.* 2 [40]), aczkolwiek geometria rdzenia może być również rozpatrywana jako (ponownie zniekształcona) bipiramida trygonalna. Wart odnotowania jest sposób wzajemnego ułożenia kationów i anionów w sieci krystalicznej, są one rozmieszczone w naprzemienne warstwy (Rys. 92).

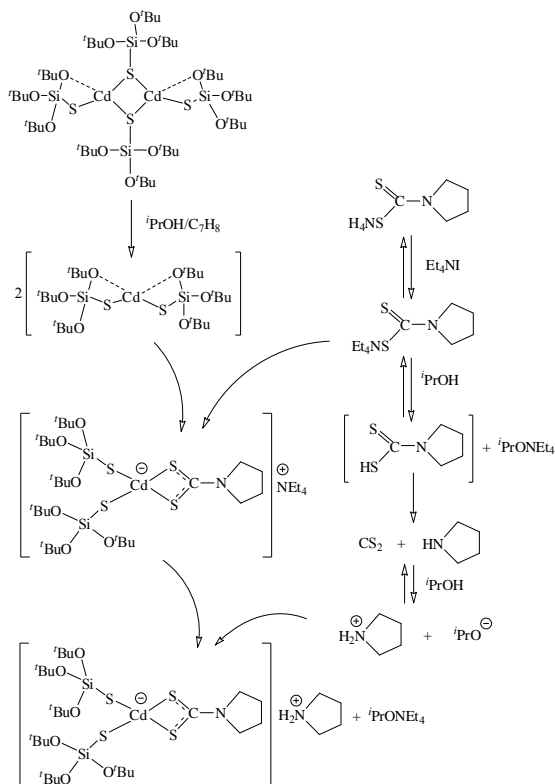


Rys. 92. Sieć krystaliczna związku **12**.
Zastosowane oznaczenia: kationy, aniony.

Kompleks **12** stanowi ponadto jeden z nielicznych przypadków układu, w którym obok liganda ditiokarbaminianowego i innego S-donora obecny jest chlorowiec. Do tej pory opisano zaledwie dwa takie związki, w których użytym dodatkowym ligandem S-donorowym były, odpowiednio, reszta S-metyloditiokarbaminianowa [183] oraz tio-mocznik [207]. Trudno stwierdzić jednoznacznie w jaki sposób jod wchodzi w sferę koordynacyjną kadmu – na podstawie przeprowadzonych badań można jedynie przypuszczać, że najprawdopodobniej w reakcji tej uczestniczy kompleks pośredni, zawierający oba typy ligandów S-donorowych. Kolejną reakcję przeprowadzono przy zastosowaniu jodku tetraetyloamoniowego, albowiem naturalnie pojawiającym się pytaniem było, czy przy tak stosunkowo niedużej zmianie reagenta (z ${}^t\text{Bu}_4\text{NI}$ na Et_4NI) ponownie będzie możliwe uzyskanie układu o rdzeniu CdI_2S_3 . Wyniki analizy spektroskopowej w podczerwieni potwierdziły, że uzyskany produkt **13** jest układem o mieszanych ligandach, jednakże procentowy udział pierwiastków, będący wynikiem przeprowadzonej analizy elementarnej trudno było początkowo powiązać jednoznacznie z konkretną budową. Dopiero rentgenowska analiza strukturalna umożliwiła poznanie składu kompleksu. Związek **13** okazał się jonowym (N,N-tetrametylenoditiokarbaminiano- κ^2S,S')bis(tri-*tert*-butoksylanotiolano-*S*)kadmianem(II) pirolidyniowym będącym dodatkowo solwatem toluenowym. Kompleks ten krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie $P\bar{1}$. W komórce elementarnej znajdują się dwie molekuly **13**, jednakże dla większej przejrzystości na Rys. 93 pokazano tylko jedną z nich wraz z usytuowaniem cząsteczki rozpuszczalnika w pozycji szczególnej. W anionie $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]^{(-)}$ atom kadmu jest skoordynowany z dwoma ligandami silanotiolanowymi oraz jednym ditiokarbaminianowym. Budowa rdzenia układu CdS_4 może być opisana jako zniekształcona tetraedryczna. Powodem zniekształcenia geometrii jest ponownie obecność chelatującego S,S' -donora.



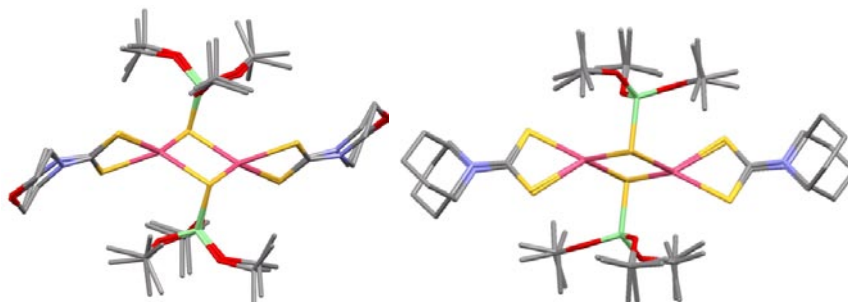
Rys. 93. Struktura geometryczna $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]^{(-)} [\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^{(+)} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ **13** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Przedstawiono oba położenia cząsteczki toluenu. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S2 2.5084(8), Cd1-S1 2.5225(8), Cd1-S3 2.5910(8), Cd1-S4 2.6430(8), S3-C25 1.727(3), S4-C25 1.714(3) i kątów (°) S2-Cd1-S1 114.97(3), S2-Cd1-S3 118.92(3), S1-Cd1-S3 113.10(3), S2-Cd1-S4 116.88(3), S1-Cd1-S4 115.85(3), S3-Cd1-S4 69.60(3), Si1-S1-Cd1 95.08(4), Si2-S2-Cd1 96.44(4), C25-S3-Cd1 85.43(11), C25-S4-Cd1 84.06(11).



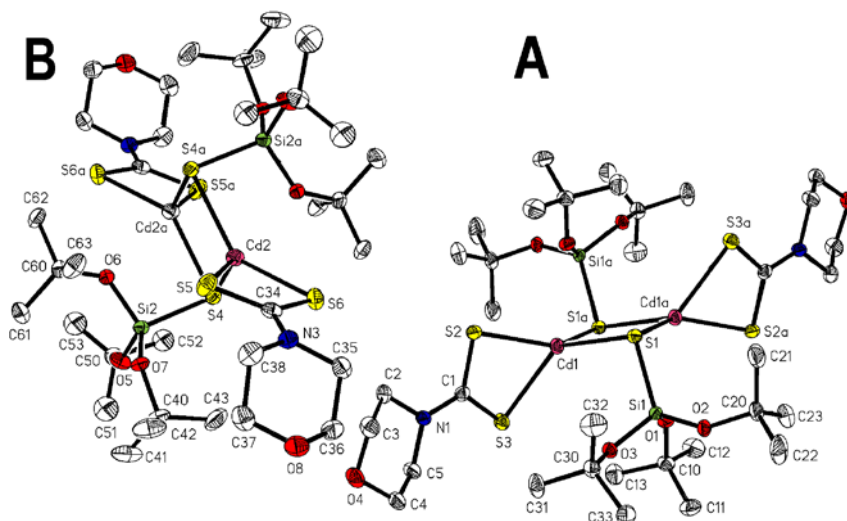
Kation piperidyniowy oddziałuje z anionem, a dokładniej z atomami tlenu oraz siarki z dwóch różnych reszt silanotiolanowych ($\text{N2-H}\cdots\text{O6}$ 2,973 Å, $\text{N2-H}\cdots\text{S1}$ 3,233Å). Związek ten może być zatem uważany za parę jonową. Kation $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}_2]^+$ pochodzi z rozpadu fragmentu dtc, podobne przypadki zostały odnotowane w literaturze dla kompleksów platyny [384,385]. Sól ditiokarbamiyanowa wskutek zachodzącej w roztworze reakcji jest najprawdopodobniej przekształcana w kwas, który szybko rozpada się do disiarczku węgla i odpowiedniej aminy [386], co w rezultacie umożliwia powstanie właśnie kadmianu piperidyniowego. Możliwy mechanizm tworzenia **13** został przedstawiony na Rys. 94.

Rys. 94. Proponowany mechanizm powstawania **13**.

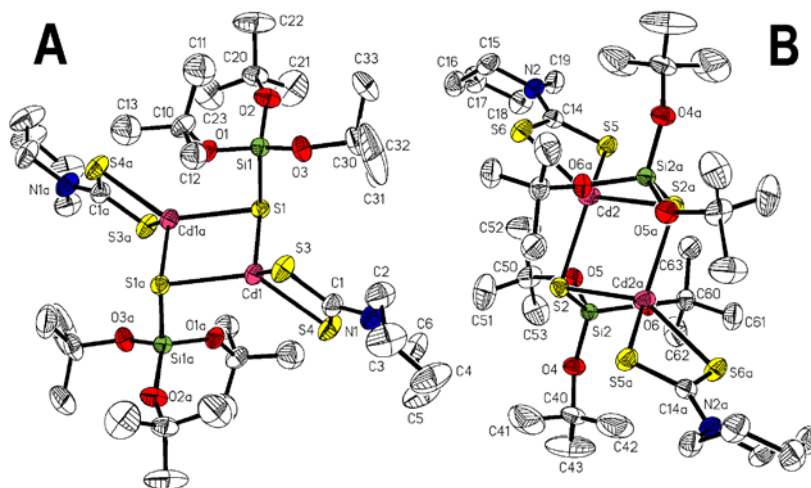
Przedstawione powyżej produkty reakcji prowadzonych w mieszaninie toluen/2-propanol i w obrębie układu $[Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2] / (^{-})S_2CNR_2 / R'_4AX$ są niewątpliwie interesujące ze strukturalnego punktu widzenia. Wielość czynników, które wówczas wpływają na rodzaj uzyskanych związków, uniemożliwia jednakże jednoznaczne „przewidzenie” produktu reakcji. Przeprowadzone badania dowodzą, że możliwe jest co prawda uzyskanie nowych typów układów z mieszanymi ligandami, jednak obecność np. koordynacji chlorowca do metalu może sprawić, że powstały kompleks nie będzie się selektywnie rozkładał jedynie do siarczku kadmu. Głównym celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy było zaś otrzymanie związków, mogących stanowić efektywne źródło CdS. Przesłanki te legły zatem u podstaw dalszego kontynuowania reakcji głównie w układzie dwufazowym toluen/woda. Do kolejnych reakcji wykorzystano otrzymane w ramach pracy sole potasowe kwasu N,N-3-oksapentametyleno-, N,N-pentametyleno- i N,N-3-azapentametyleno-ditiokarbaminowego, w wyniku czego uzyskano stałe krystaliczne produkty, odpowiednio **14**, **15** i **16**. Zarejestrowane dla nich widma w podczerwieni sugerowały, że wszystkie trzy związki stanowią addukty z mieszanymi S-donorami, zaś analiza elementarna dostarczała przesłanek przemawiających za tym, że na jeden atom kadmu przypada po jednym z każdego typu ligandów. W przypadku związków **14** i **15** udało się otrzymać monokryształy o jakości odpowiedniej do przeprowadzenia rentgenowskiej analizy strukturalnej. Kompleksy te okazały się obojętnymi elektrycznie układami dwurdzeniowymi, w których każdy atom kadmu skoordynowany jest z czterema atomami donorowymi pochodzącymi z S-donorów. Każdy atom metalu wiąże się z jedną chelatującą resztą ditiokarbaminianową oraz dwiema silanotiolanowymi (podobnie jak miało to miejsce w przypadku **6** i **10**), przy czym siarka tiolanowa pełni funkcję mostkującą dwa atomy kadmu. Szczegółową budowę tych związków przedstawiono na Rys. 96 i 97. W obydwu przypadkach w części niezależnej znajdują się po dwie cząsteczki poszczególnych kompleksów. Cząsteczki **A** i **B** w obrębie każdego z nich różnią się od siebie geometrią rozmieszczenia ligandów – stanowią zatem polimorfy konformacyjne. Efekt nałożenia ich na siebie z dopasowaniem na centralny rdzeń $Cd_2(\mu-S)_2$ zaprezentowano na rysunku 95. Kompleksu **16** nie udało się otrzymać w postaci monokrystalicznej, jednakże dokonana charakterystyka sugeruje, że jest to również obojętny elektrycznie układ dwurdzeniowy, najprawdopodobniej o składzie $[Cd\{SSi(O'Bu)_3\}(S_2CNC_4H_8NH)]_2$.



Rys. 95. Nałożenie na siebie polimorficznych cząsteczek **A** i **B** w związku **14** (po lewej) i **15** (po prawej).



Rys. 96. Struktura geometryczna $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ **14** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Atomy C51, C52 i C53 są nieuporządkowane – zaprezentowano tylko jedno ich położenie [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Cząsteczka **A**. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S2 2.5506(8), Cd1-S1a 2.5650(8), Cd1-S1 2.5720(8), Cd1-S3 2.6073(8), C1-S3 1.724(3), C1-S2 1.733(3), C2-N1 1.467(4) i kątów ($^\circ$): S2-Cd1-S1a 141.00(3), S2-Cd1-S1 114.81(3), S1-Cd1-S1a 95.94(2), S1-Cd1-S3 70.35(3), S1a-Cd1-S3 109.07(3), S1-Cd1-S3 129.05(3). Cząsteczka **B**. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd2-S4 2.5435(8), Cd2-S5 2.5703(9), Cd2-S6 2.5809(8), Cd2-S4a 2.6097(8) i kątów ($^\circ$): S4-Cd2-S5 130.26(3), S4-Cd2-S6 115.34(3), S5-Cd2-S6 70.61(3), S4-Cd2-S4a 95.17(2), S5-Cd2-S4a 107.05(3), S6-Cd2-S4a 142.22(3).

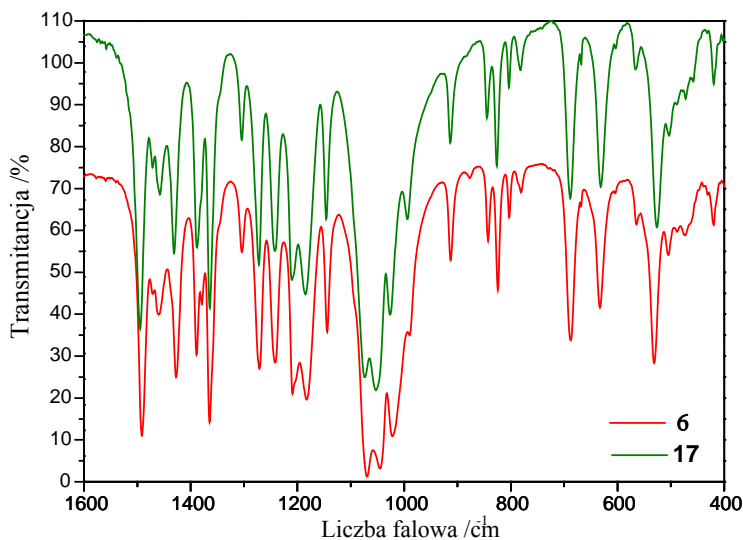


Rys. 97. Struktura geometryczna $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_5\text{H}_{10})_2]$ **15** wraz z numeracją atomów. Dla zachowania czytelności rysunku pominięto atomy wodoru. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Atomy C11, C12, C13, C51, C52 i C53 są nieuporządkowane – zaprezentowano tylko jedno ich położenie [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Cząsteczka **A**. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S4 2.5373(17), Cd1-S1 2.5669(15), Cd1-S1a 2.5778(15), Cd1-S3 2.5824(19), S1-Cd1a 2.5778(15), S3-C1 1.710(7), S4-C1 1.729(7) i kątów ($^\circ$): S4-Cd1-S1 116.26(6), S4-Cd1-S1a 137.77(6), S1-Cd1-S1a 98.51(4), S4-Cd1-S3 70.71(6), S1-Cd1-S3 127.76(6), S1a-Cd1-S3 107.13(6), Cd1-S1-Cd1a 81.49(4). Cząsteczka **B**. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd2-S6 2.5519(15), Cd2-S2 2.5632(14), Cd2-S2a 2.5787(14), Cd2-S5 2.6029(15), S2-Cd2a 2.5787(14), S5-C14 1.704(6), S6-C14 1.738(5) i kątów ($^\circ$): S6-Cd2-S2 116.52(5), S6-Cd2-S2a 138.71(5), S2-Cd2-S2a 96.09(4), S6-Cd2-S5 70.26(5), S2-Cd2-S5 131.19(5), S2a-Cd2-S5 107.61(5), Si-S2-Cd2 96.37(6), Cd2-S2-Cd2a 83.91(4).

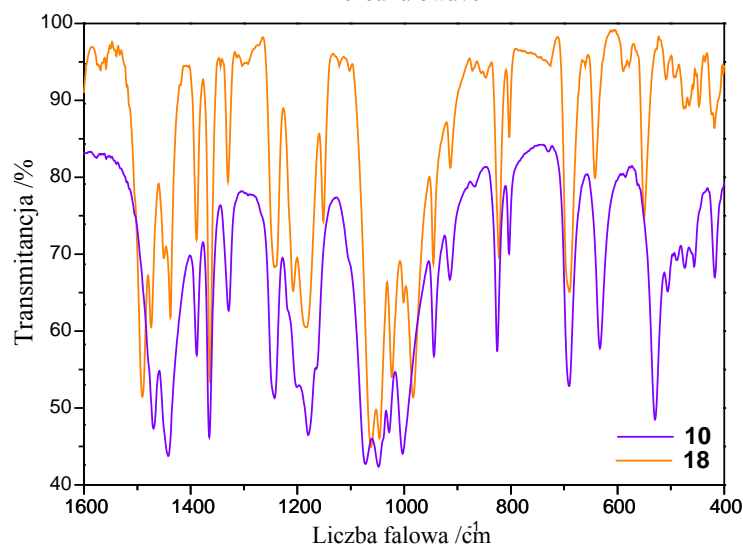
5.3.2. Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ditiokarbaminianową przykoordynowane do atomu cynku

W rozdziale 5.1 opisano budowę silanotiolanu cynku(II) z wodą **4**. Związek ten może być uzyskany z dobrą wydajnością i z tego też względu stanowi on dogodny substrat do syntezy pochodnych heteroleptycznych. Kompleks ten posłużył jako reagent w kolejnym etapie, tym razem mającym na celu otrzymanie kompleksów z mieszanymi ligandami S-donorowymi i cynkiem w centrum metalicznym. Korzystając z doświadczenia zdobytego podczas syntezy związków kadmu(II), reakcje prowadzono dwufazowo w układzie toluen/woda (Metoda II). W wyniku reakcji silanotiolanu cynku z dietyloditiokarbaminianem sodu w obecności bromku tetra-*n*-butyloamoniowego otrzymano bezbarwny krystaliczny produkt **17**^k. Z kolei, gdy do reakcji użyto N,N-tetrametylenoditiokarbaminianu amonu, uzyskano związek **18**^k. W celu uzyskania bliższych informacji dotyczących ich budowy przeprowadzono badania przy użyciu jądrowego rezonansu magnetycznego. Widma ¹H NMR potwierdziły, że otrzymano układy o mieszanym S-donorach i to takie, które nie zawierały kationów tetra-*n*-butyloamoniowych, a zatem związki elektrycznie obojętne. Wyniki analizy elementarnej sugerowały z kolei, że powstałe addukty są typu [Zn{SSi(O'Bu)₃}(S₂CNR₂)]_n, a zatem na jeden atom metalu przypada jedna reszta tiolanowa i ditiokarbaminianowa. Następnie posłużono się wynikami uzyskanymi z badań spektralnych i wyciągnięto wnioski dotyczące budowy tych układów na podstawie zarejestrowanych widm w podczerwieni (Rys. 98 i 99). Metoda ta okazała się bardzo skuteczna w przypadku związku **10**, gdy to poczynione porównania i przesłanki wyciągnięte na podstawie widm FTIR potwierdziły się w momencie przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego i rozwiązania struktury. Układ pasm obserwowany w przypadku związku **17** był zbliżony do obserwowanego w przypadku dwurdzeniowego kompleksu kadmu **6**. Było to szczególnie wyraźne widoczne m.in. w rejonie odpowiedzialnym za drgania rozciągające wiązań Si-O. Także charakter pasm w zakresie 700÷500 cm⁻¹ był zbliżony do tego obserwowanego przypadku **6**, co mogło stanowić przesłankę świadczącą o obecności siarki trójwiązanej, pochodzącej z grupy silanotiolanowej i pełniącej rolę mostka pomiędzy dwoma atomami cynku. Z kolei porównując widma związków kompleksowych **17** i **10** widać było wyraźne różnice. Uzyskany obraz drgań był niewątpliwie typowy dla układów zawierających podstawnik *tert*-butoksylilowy. Co więcej, obecne były maksima związane z drganiami zachodzącymi obrębie cząsteczki ditiokarbaminianu – zatem otrzymany związek stanowił układ zawierający mieszany zestaw ligandów S-donorowych. Położenie pasm absorpcji w zakresie charakterystycznym dla drgań wiązań, w które zaangażowany jest atom siarki w ligandzie silanotiolanowym różniło się jednakże od przypadku obserwowanego dla kompleksu [Cd{μ-SSi(O'Bu)₃}(S₂CNC₄H₈)]₂, co sugerowało, że budowa uzyskanego związku będzie się różniła od tej obserwowanej wcześniej dla związku kadmu.

^k A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, XVth Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz (2006), *Abstracts*, 109.

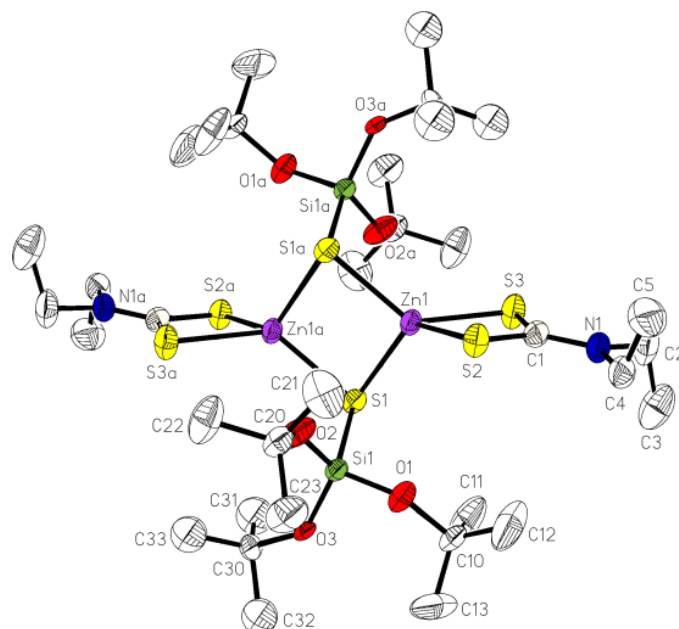


Rys. 98. Zestawienie widm kompleksów **6** i **17**, zarejestrowanych w ciele stałym (pastyłka KBr).



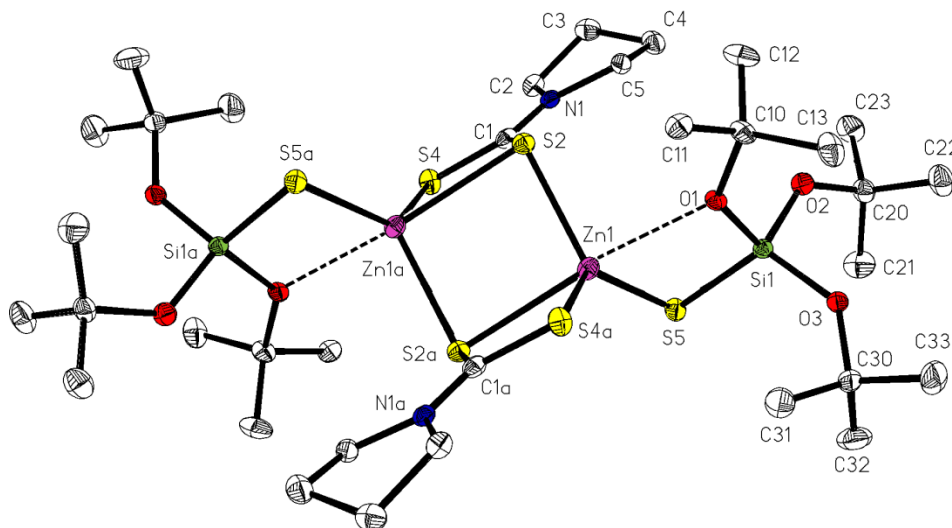
Rys. 99. Zestawienie widm kompleksów **10** i **18**, zarejestrowanych w ciele stałym (pastyłka KBr).

Poczynione porównania i przesłanki wyciągnięte na podstawie widm FTIR i NMR potwierdziły się w momencie przeprowadzenia pomiaru dyfrakcyjnego i rozwiązania struktury przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Otrzymany kompleks **17** okazał się izostrukuralny ze związkiem kadmu **6**. Jest to układ dwurdzeniowy (Rys. 100), w którym z każdym z dwóch atomów cynku skoordynowany jest jeden ligand ditiokarbaminianowy oraz dwa silanotiolanowe, pełniące funkcję mostkującą oba atomy metalu. Układ atomów donorowych wokół centrum metalicznego może być ponownie opisany jako zniekształcony tetraedr.



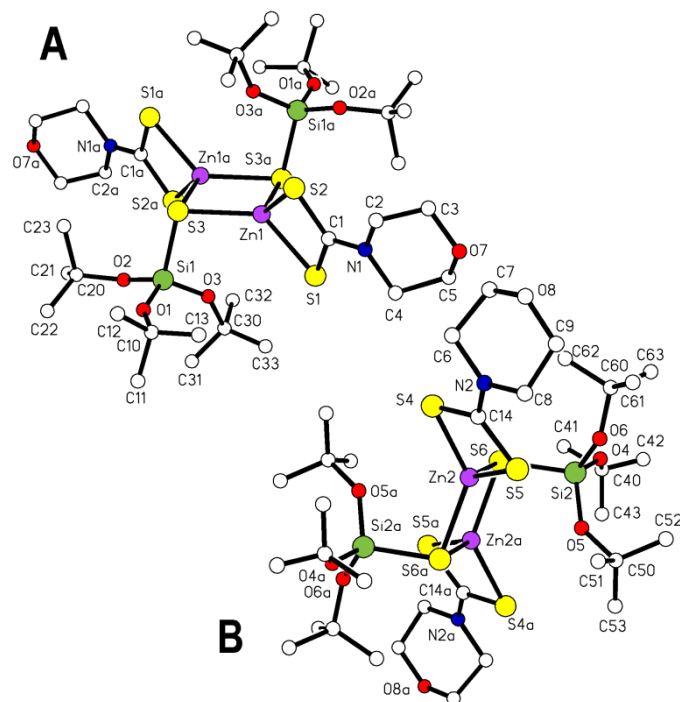
Rys. 100. Budowa związku $[\text{Zn}\{\mu\text{-Si}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ **17**. Atomy wodoru dla przejrzystości rysunku pominięto. Elipsoidy drgań termicznych 30% [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Wybrane parametry wiązań (Å): Zn1-S3 2.3638(12), Zn1-S1a 2.3678(10), Zn1-S2 2.3743(12), Zn1-S1 2.4005(12), S3-C1 1.734(4) i kątów ($^\circ$): S3-Zn1-S1a 132.76(5), S3-Zn1-S2 76.75(4), S1a-Zn1-S2 114.95(4), S3-Zn1-S1 113.25(5), S1a-Zn1-S1 97.68(3), S2-Zn1-S1 123.97(4), Si1-S1-Zn1a 102.74(5), Si1-S1-Zn1 101.81(5), Zn1a-S1-Zn1 82.32(3).

W przypadku związku **18** badanie przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziło z kolei, że uzyskany kompleks rzeczywiście reprezentuje nowy typ budowy, nie obserwowany wcześniej wśród dotąd scharakteryzowanych kompleksów o mieszanych ligandach S-donorowych. Z każdym z atomów cynku skoordynowany jest jeden chelatujący ligand ditiokarbaminianowy, jedna reszta silanotiolanowa oraz występuje dodatkowe wiązanie z atomem siarki drugiego liganda ditiokarbaminianowego, pełniącego funkcję mostkującą atomy Zn (Rys. 101). Reszta silanotiolanowa ponadto zachowuje się jak chelatujący *S,O*-ligand i występuje oddziaływanie pomiędzy jednym atomem tlenu z podstawnika *tert*-butoksylilowego a centrum metalicznym. W ten sposób geometria ułożenia atomów donorowych może być opisana jako zniekształcona bipiramida trygonalna z atomami S2, S4a i S5 tworzącymi płaszczyznę podstawy. Płaszczyzna ta jest przecinana przez oś wiązania O1-Zn1-S2a ($166,00^\circ$). Centralny rdzeń Zn_2S_2 jest płaski, przy czym przekątna pomiędzy atomami siarki ($3,713\text{Å}$) jest nieco większa niżeli pomiędzy atomami Zn ($3,426\text{Å}$). Omawiany kompleks stanowi pierwszy otrzymany w ramach niniejszej pracy związek, w którym liczba koordynacyjna wynosi 5.

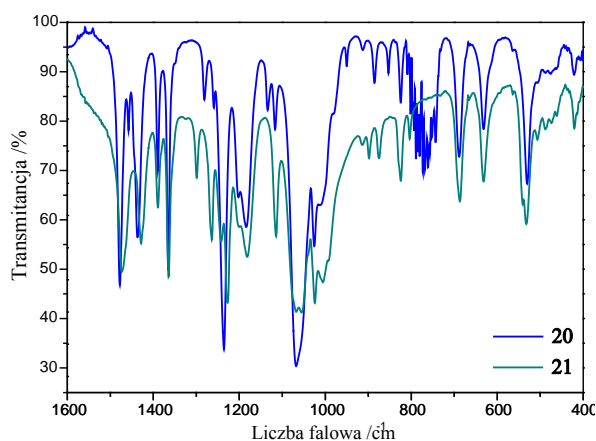


Rys. 101. Budowa związku $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\mu\text{-S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_2$ **18**. Atomy wodoru dla przejrzystości rysunku pominięto. Elipsoidy drgań termicznych 30% [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Wybrane parametry wiązań (Å): Zn1-S5 2.2500(15), Zn1-S4 2.3594(16), Zn1-S2 2.4110(15), Zn1-S2a 2.6361(15), S2-C1 1.761(5), S4-C1 1.710(6), S5-Si1 2.0941(19) i kątów (°): S5-Zn1-S4 128.17(6), S5-Zn1-S2 122.85(6), S4-Zn1-S2 107.69(5), S5-Zn1-S2a 110.90(5), S4-Zn1-S2a 72.85(5), S2-Zn1-S2a 94.62(5), Zn1-S2-Zn1a 85.38(5).

Do kolejnych reakcji wykorzystano, podobnie jak w przypadku Cd, zsyntezowane w ramach pracy sole potasowe kwasu N,N-3-oksapentametyleno-, N,N-pentametyleno- i N,N-3-azapentametylenoditiokarbaminowego, w wyniku czego uzyskano stałe krystaliczne produkty, odpowiednio **19**, **20** i **21**. Zarejestrowane widma w podczerwieni potwierdziły, że stanowią one pochodne z mieszanymi S-donorami, zaś analiza elementarna dostarczała przesłanek przemawiających za tym, że ponownie są to związki typu $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNR}_2)]_n$. Jedynie w przypadku **19** udało się otrzymać monokryształy o jakości odpowiedniej do przeprowadzenia rentgenowskiej analizy strukturalnej, zaś związek ten okazał się elektrycznie obojętnym $[\text{Zn}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$. Jego budowę oraz wybrane parametry wiązań i kątów przedstawiono na Rys. 102. W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki kompleksu – podobnie jak w przypadku $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ **14**, jednakże oba te związki nie są izomorficzne.



Rys. 102. Budowa związku $[\text{Zn}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})]_2$ **19**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. [Kod symetrii: (a) $-x, -y, -z$]. Cząsteczka **A**. Wybrane parametry wiązań (Å): Zn1-S2 2.401(3), Zn1-S1 2.403(3), Zn1-S3 2.418(3), Zn1-S3a 2.455(3), Si1-O3 1.572(8), Si1-O2 1.586(8), Si1-S3 2.116(3), S1-C1 1.722(11), S2-C1 1.706(12) i kątów ($^\circ$): S2-Zn1-S1 75.31(11), S2-Zn1-S3 117.80(10), S1-Zn1-S3 133.39(10), S2-Zn1-S3a 123.39(11), S1-Zn1-S3a 112.96(11), S3-Zn1-S3a 96.65(8), Zn1-S3-Zn1a 83.35(8), S2-C1-S1 117.8(7). Cząsteczka **B**. Wybrane parametry wiązań (Å): Zn2-S4 2.378(3), Zn2-S5 2.383(3), Zn2-S6a 2.395(2), Zn2-S6 2.426(3), Si2-O6 1.606(7), Si2-O4 1.594(8), Si2-O5 1.594(7), Si2-S6 2.117(3), S4-C14 1.709(9), S5-C14 1.714(10), S6a-Zn2 2.395(2) i kątów ($^\circ$): S4-Zn2-S5 76.36(11), S4-Zn2-S6a 132.82(11), S5-Zn2-S6a 114.23(10), S4-Zn2-S6 113.85(11), S5-Zn2-S6 125.38(11), S6a-Zn2-S6 97.13(8) 2.676, Zn2a-S6-Zn2 82.87(8), S4-C14-S5 118.6(6).



Rys. 103. Zestawienie widm kompleksów **20** i **21**.

Kompleksów **20** i **21** nie udało się dotąd otrzymać w postaci monokrystalicznej, ich krystalizacja następuje z większą trudnością niż w przypadku odpowiednich pochodnych kadmiowych. Przeprowadzona charakterystyka spektroskopowa (Rys. 103) oraz wyniki badań składu pierwiastkowego sugerują, że są to również układy dwurdzeniowe typu $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CN}\rhd)]_2$ ($\text{N}\rhd = \text{NC}_5\text{H}_{10}, \text{NC}_4\text{H}_8\text{NH}$).

5.3.3. Wiązania wodorowe w strukturze kompleksów Cd i Zn zawierających równocześnie ligandy silanotiolanowe i ditiokarbaminianowe

„...there are no chemical rules allowing the practical chemist to guess its (hydrogen bond) geometry and energetics from the formulae of the interacting molecules, clearly indicating that, so far, we have not been able to understand thoroughly the H-bond phenomenon in its complexity or, perhaps, simplicity. This is what we call the H-bond puzzle” [387]

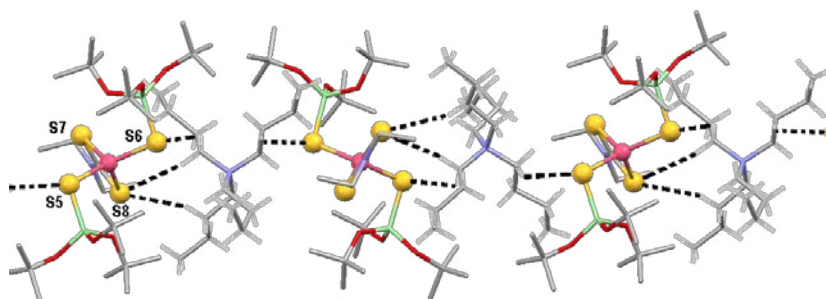
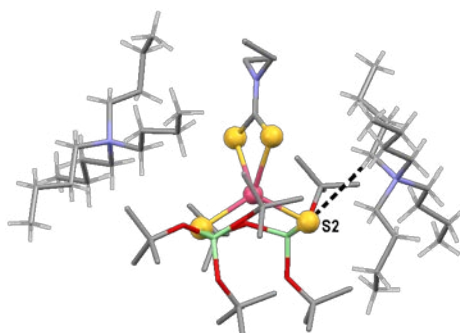
W klasycznym ujęciu wiązanie wodorowe D-H...A to oddziaływanie, w którym akceptorem (A) jest wolna para elektronowa bogatego w elektrony pierwiastka. W ostatnich dwóch dekadach scharakteryzowano jednakże nowe typy wiązań wodorowych, w tym takie, w których tworzenie zaangażowane są np. metale przejściowe i ich kompleksy. Wśród nich te, gdzie atom siarki występuje jako akceptor wiązania wodorowego, a więc m.in. N-H...S oraz C-H...S, zostały poznane dużo słabiej, aniżeli chociażby N-H...O, czy C-H...O, co jest w znacznej mierze związane z faktem, iż dopiero niedawno rozpoczęto szczegółowe badania słabych oddziaływań. Badania oddziaływań występujących w przypadku różnorodnych związków wykazały, że sieć krystaliczna może być nie tylko stabilizowana poprzez oddziaływania N-H...S, czy C-H...S ale występowanie tych (z natury słabych) oddziaływań uniemożliwiło tworzenie się znacznie silniejszych wiązań gdzie akceptorami mogły być atomy tlenu czy azotu. Wprawdzie uważa się, że w wieloheteroatomowym otoczeniu mają one pierwszeństwo tworzenia się, zaś układy z siarką jako akceptorem są rzadkością, jednak jest to „rzadkość”, która w światowej literaturze zajmuje coraz więcej miejsca a układy, w których atom siarki pełni rolę akceptora wiązania wodorowego, są obecnie analizowane coraz częściej. Zainteresowanie to jest związane z szybkim rozwojem chemii nowych materiałów i chęcią precyzyjnego poznania roli oddziaływań tego typu w układach biologicznych [388].

W przypadku analizowanej grupy związków kadmu i cynku o rdzeniu bogatym w siarkę pochodzącą równocześnie z ligandów silanotiolanowych i typu dtc, okazało się, że ich budowa krystaliczna jest w znacznej mierze wynikiem występujących międzycząsteczkowych wiązań wodorowych¹. Występowanie tych oddziaływań jest możliwe dzięki obecności w cząsteczkach wspomnianych związków kompleksowych siarki tiolanowej, mogącej pełnić rolę akceptora. Sieć wiązań C-H...S występuje m.in. w kryształach jonowych związków o rdzeniu bogatym w siarkę **7** i **8**. W przypadku cząsteczki kompleksu **7B** w tworzenie tego typu oddziaływań zaangażowane są grupy metylenowe z kationu tetra-*n*-butyloamoniowego, jeden z atomów siarki podstawnika dtc (S8), jak również dwa silanotiolanowe atomy siarki (S5 i S6). Powstająca sieć oddziaływań (Rys. 104) rozciąga się przez cały kryształ. Z kolei, w przypadku drugiego kompleksowego anionu w tym związku (**7A**), występuje tylko jedno oddziaływanie typu C-H...S, w które zaangażowany jest jeden z atomów siarki silanotiolanowej (S2), co ilustruje Rys. 105.

¹ A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2008), *Materiały*, 32-33.

Tabela 5. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **7**.

	d(C-H...S) / Å	d(C...S) / Å	∠(C-H...S) / °
C79-H79B...S5	2,912	3,617	128,97
C87-H87B...S6	2,941	3,539	119,81
C84-H84B...S8	2,942	3,868	156,06
C87-H87A...S8	2,935	3,874	158,85
C71-H71A...S2	2,965	3,779	140,28

Rys. 104. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[(C_4H_9)_4N][Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$ **7B**.Rys. 105. Oddziaływania C-H...S w sieci krystalicznej $[(C_4H_9)_4N][Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$ **7A**.

Sieć oddziaływań C-H...S obecna jest również w związku **8**. W przypadku tego kompleksu wszystkie atomy siarki znajdujące się w sferze koordynacyjnej metalu pozostają w bliskim kontakcie z sąsiednimi kationami tetra-*n*-pentyloamoniowymi (Rys. 106).

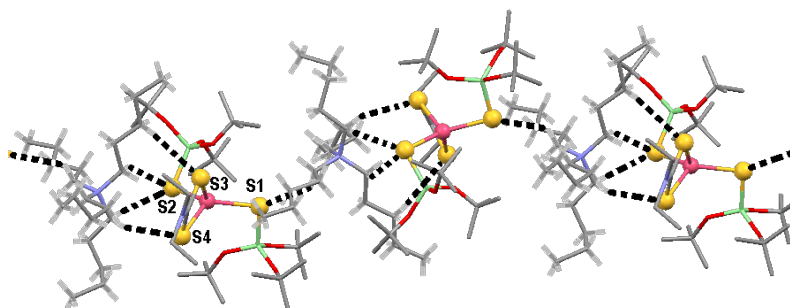
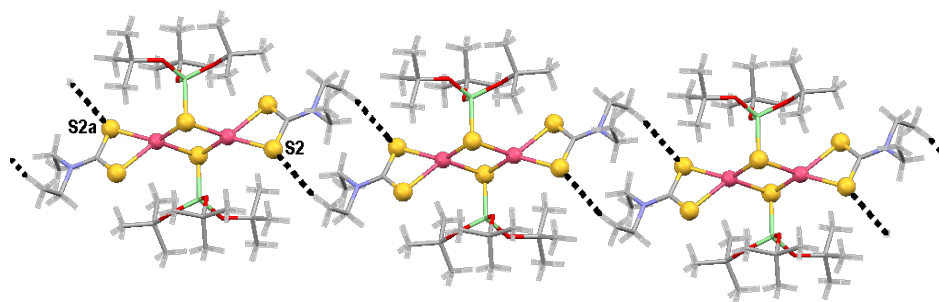
Rys. 106. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[(C_5H_{11})_4N][Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$ **8**.

Tabela 6. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **8**.

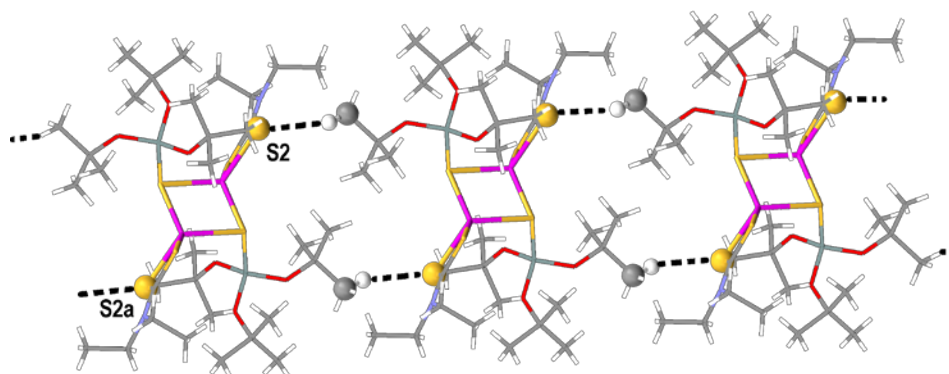
	d(C-H...S) / Å	d(C...S) / Å	∠(C-H...S) / °
C30-H30A...S2	2,890	3,675	136,80
C40-H40A...S1	2,856	3,606	132,97
C45-H45B...S2	2,910	3,788	148,38
C32-H32A...S3	2,975	3,866	150,29
C45-H45A...S4	2,944	3,838	150,55

Dodatkowe oddziaływania można zauważyć nie tylko w jonowych, ale również w obojętnych elektrycznie cząsteczkach. W przypadku $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ pomiędzy grupami C-H pochodzącymi z podstawników etylowych, a atomami siarki ditiokarbaminianowej występują prawdopodobnie słabe wiązania wodorowe C-H...S. Cząsteczki związku **6** ustawiają się w ten sposób, że pojawiają się motywy $R_2^2(12)$. Są to cząsteczki centrosymetryczne, zatem każda z molekuł kompleksu może być zaangażowana w dwa kolejne takie oddziaływania, tworząc za pomocą wiązań wodorowych analogiczny dimeiczny układ z kolejną cząsteczką. Wynikiem tego jest pojawienie się „wstęg” oddziaływań wodorowych ciągnących się przez cały kryształ związku. Co ciekawe, w przypadku kompleksu **10**, a więc analogicznego układu, w którym zamiast N,N-dietyloditiokarbaminianu, do syntezy posłużono się N,N-tetrametylenoditiokarbaminianem, brak dodatkowych oddziaływań, zarówno między- jak i wewnątrzcząsteczkowych.

Rys. 107. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ **6**.Tabela 7. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **6**.

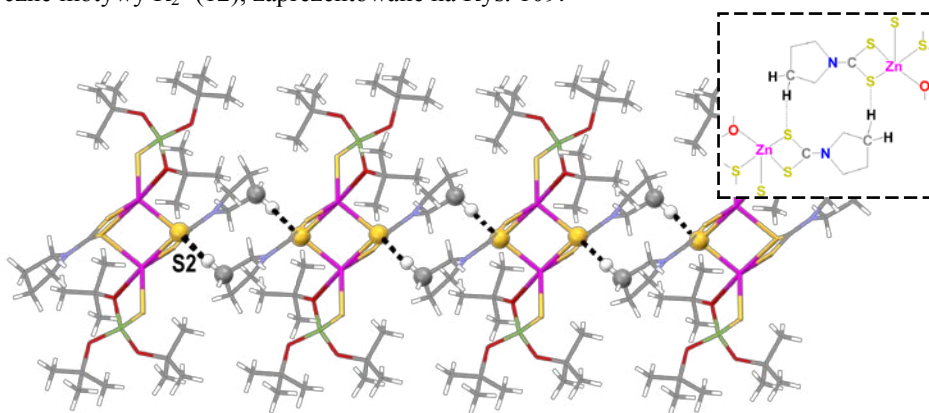
	d(C-H...S) / Å	d(C...S) / Å	∠(C-H...S) / °
C15-H15A...S2	2,932	3,895	167,57

W przypadku odpowiednich kompleksów cynku(II) z takimi samymi ligandami, a więc $[\text{Zn}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ **17** i $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\mu\text{-S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **18**, ponownie można zauważyć sieć oddziaływań, jakimi w kryształach są powiązane sąsiadujące ze sobą cząsteczki. W przypadku związku **17** zaangażowane są w nie grupy C-H z reszt tiolanowych, zaś akceptorem takich słabych wiązań są atomy siarki ditiokarbaminianowej ze znajdującej się obok kolejnej molekule kompleksu (Rys. 108).

Rys. 108. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[Zn\{SSi(O'Bu)_3\}(S_2CNEt_2)_2]$ **17**.Tabela 8. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **17**.

	$d(C-H\cdots S) / \text{\AA}$	$d(C\cdots S) / \text{\AA}$	$\angle(C-H\cdots S) / ^\circ$
C32a-H32E...S2'	2,974	3,731	136,8

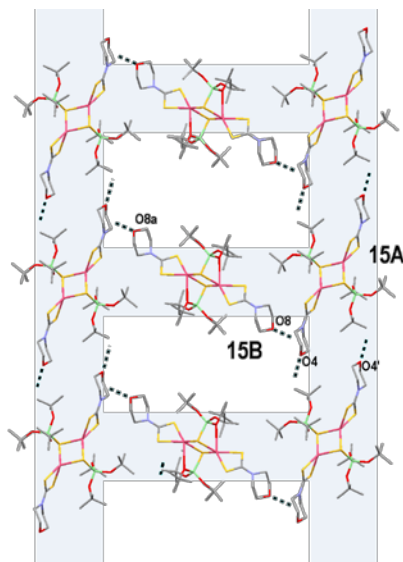
Siarka ditiokarbamiianowa jest również akceptorem oddziaływania C-H...S w przypadku związku **18**, dzięki czemu w sieci krystalicznej tego kompleksu można wyróżnić charakterystyczne motywy R_2^2 (12), zaprezentowane na Rys. 109.

Rys. 109. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[Zn\{SSi(O'Bu)_3\}(S_2CNC_4H_8)_2]$ **18**.Tabela 9. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **18**.

	$d(C-H\cdots S) / \text{\AA}$	$d(C\cdots S) / \text{\AA}$	$\angle(C-H\cdots S) / ^\circ$
C3-H3A...S2'	2,963	3,785	141,0

W kolejnym scharakteryzowanym strukturalnie związku o rdzeniu bogatym w siarkę $[Cd\{\mu\text{-}SSi(O'Bu)_3\}(S_2CNC_4H_8O)_2]$ **14** występuje ponownie sieć wiązań wodorowych. Jednakże w tym przypadku nie są to oddziaływania typu C-H...S, zaś C-H...O. Są one tworzone przez cząsteczki **15A** oraz pomiędzy centrosymetrycznymi cząsteczkami związku

15A i 15B. Cały układ oddziaływań przypomina drabinę, której “nogi” stanowią molekuly **15A** będące donorem i akceptorem dla dwóch takich oddziaływań do dwóch kolejnych sąsiadów, zaś “szczeble” są tworzone przez cząsteczki **15B** “zlepiające” dwie nici poprzez wiązania C-H...O do każdej z nich (Rys. 110). Co ciekawe, w obrębie sieci krystalicznej kompleksu $[\text{Zn}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ **19** brak już takich oddziaływań oraz krótkich kontaktów uprzednio omówionych typów.



Rys. 110. Sieć oddziaływań C-H...O w kryształach $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ **14**.

Tabela 10. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **14**.

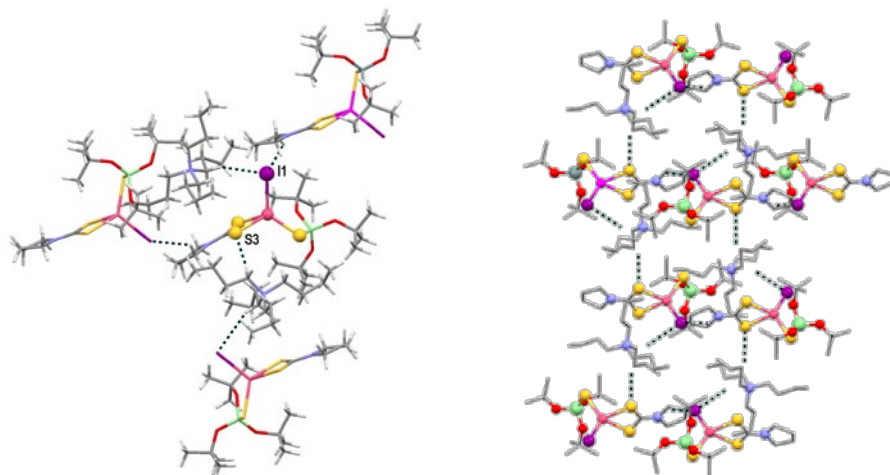
	d(C-H...O) / Å	d(C...O) / Å	∠(C-H...O) / °
C33-H33B...O4	2,697	3,574	149,18
C5-H5B...O8	2,391	3,222	140,97

W cząsteczce związku **12** występuje z kolei oddziaływanie typu C-H...S pomiędzy jednym z metylenowych atomów węgla z kationu tetrabutylamoniumowego, a jednym z ditiokarbaminianowych atomów siarki (S3). Ponadto, ze względu na obecność atomu jodu, możliwe było także pojawienie się dodatkowych słabych oddziaływań typu C-H...I. W oddziaływaniach te zaangażowane są zarówno atomy węgla z ugrupowań CH_2 z pierścienia piperolidynowego, jak również z łańcucha alkilowego sąsiedniego kationu (Rys. 111).

Tabela 11. Parametry oddziaływań występujących w sieci krystalicznej kompleksu **12**
[Kody symetrii: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$, (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$].

	d(D-H...A) / Å	d(D...A) / Å	∠(D-H...A) / °
C31-H31B...S3	2,99	3,931(7)	160
C17-H17A...I ⁱ	3,16	3,830(4)	126
C30-H30B...I ⁱⁱ	3,15	3,960(4)	139

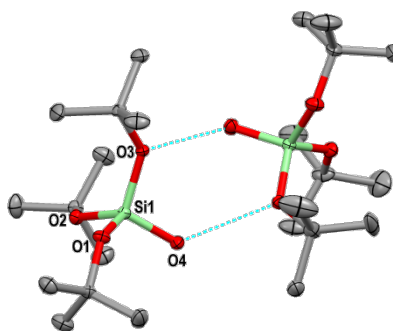
Uzyskane wyniki wpisują się w nurt wciąż jeszcze słabo rozwiniętej tematyki występowania i wpływu słabych wiązań wodorowych C-H...S na budowę kryształów związków kompleksowych oraz roli siarki silanotiolanowej jako akceptora takiego wiązania.



Rys. 111. Sieć oddziaływań w sieci krystalicznej $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)\text{I}][\text{Et}_4\text{N}]$ **12**. Po prawej widok na zawartość komórki elementarnej wzdłuż osi a .

5.3.4. Próba syntezy kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i ksantogenianową lub ditiiofosfinianową związane z atomem Cd i Zn

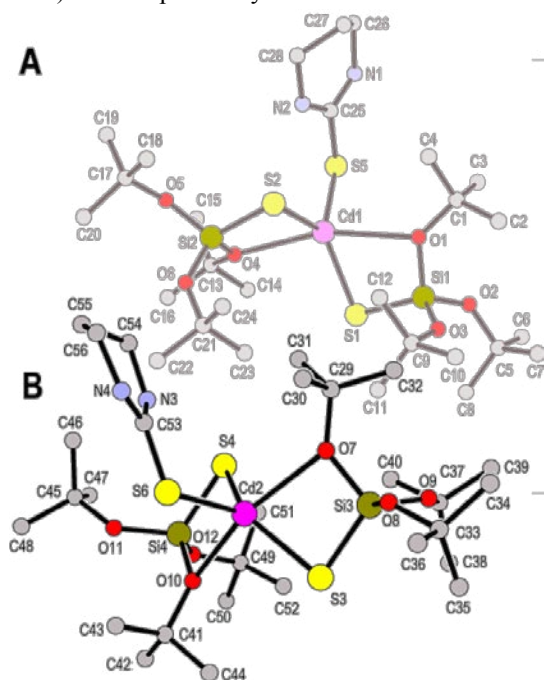
W celu realizacji założeń badawczych niniejszej pracy do dalszych reakcji posłużono się solami kwasów ditiowęglowych i ditiiofosfinowych, jako źródłami dodatkowego liganda typu *1,1-ditio*-. Reakcje prowadzono dwufazowo w układzie toluen/woda (Metoda II), stosując również dodatek soli czwartorzędowych. Niestety większość uzyskanych w ten sposób produktów (gdy posługiwano się ksantogenianami MeOCS_2K lub ${}^t\text{BuOCS}_2\text{K}$) miała konsystencję gęstego oleju. Gdy do reakcji użyto chlorek tetrametyloamoniowy udało się co prawda wyizolować bezbarwne kryształy, dla których przeprowadzono badania przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej, jednakże produkt okazał się, opisanym już wcześniej w literaturze silanolem $\text{HOSi}(\text{O}'\text{Bu})_3$ (Rys. 112) [389]. Dodatek ksantogenianu spowodował zatem hydrolizę kompleksu kadmu. Jedynym stałym związkiem wyizolowanym z układu reakcyjnego typu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_2] / {}^{(-)}\text{S}_2\text{PEt}_2 / \text{R}'_4\text{AX}$ okazał się być substrat – homoleptyczny silanotiolan kadmu(II) **2**.



Rys. 112. Budowa związku $\text{HOSi}(\text{O}'\text{Bu})_3$. Na rysunku przedstawiono charakterystyczny dimeryczny układ, powstający w wyniku obecności wiązań wodorowych.

5.4. Synteza i budowa kompleksów zawierających resztę silanotiolanową i cząsteczkę tionu przykoordynowane do kadmu

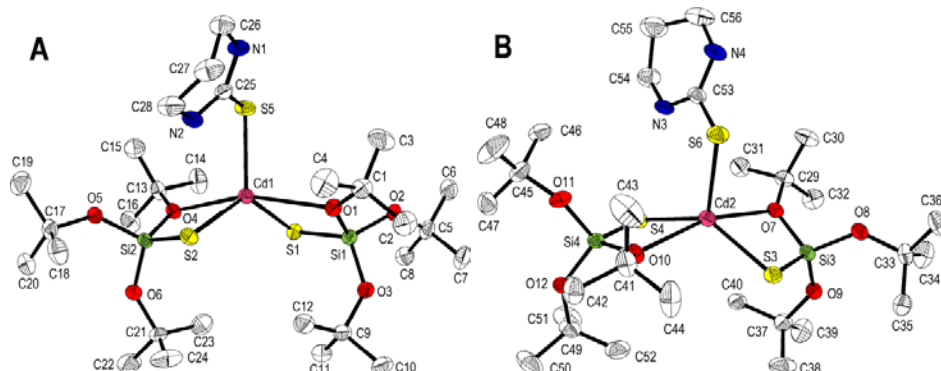
Kompleksy metali o rdzeniu bogatym w siarkę, będącym wynikiem obecności co najmniej dwóch różnych ligandów S-donorowych, jak już wspomniano w części literaturowej, należą do rzadkości i wciąż niewiele wiadomo na temat związków zawierających jednocześnie tiolan i tion skoordynowane z tym samym centrum metalicznym. W ramach dalszych prac skupiono się zatem nad syntezą właśnie takich kompleksów. Przeprowadzone badania dowiodły, że – gdy reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym toluen/woda i stosuje katalizator przeniesienia międzyfazowego R'_4NX – możliwe jest uzyskanie związków, w których dodatkowym ligandem (poza resztą silanotiolanową) jest $R_2NC(S)NR_2$. Warto odnotowania jest fakt, że bezpośrednia reakcja pomiędzy silanotiolanem a tionem (tj. bez obecności soli czwartorzędowej) nie prowadzi już do uzyskania związków heteroleptycznych. W wyniku reakcji pomiędzy $[Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2]_2$ a otrzymanym w ramach niniejszej pracy 3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1*H*)-tionem, prowadzonej w obecności nBu_4NBr otrzymano bezbarwne kryształy związku **22**. Badania przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej pozwoliły stwierdzić, że uzyskano w ten sposób $[Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2(SC_4H_8N_2)]^m$ (Rys. 113). W kompleksie tym do atomu kadmu koordynują dwa *S,O*-chelatujące ligandy silanotiolanowe, zaś sferę koordynacyjną



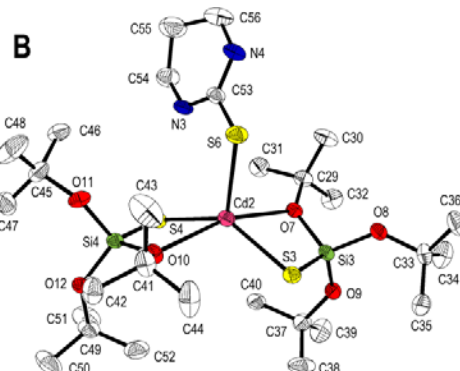
Rys. 113. Budowa związku $[Cd\{SSi(O'Bu)_3\}_2(SC_4H_8N_2)]^m$ **22**
Atomy wodoru dla przejrzystości pominięto.

– dopełnia 3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1*H*)-tion. Rdzeń układu CdS_3O_2 można opisać jako silnie zniekształconą bipiramidę trygonalną z atomami tlenu w pozycjach apikalnych. W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki kompleksu (**A** i **B**) różniące się wartościami kątów walencyjnych i torsyjnych, co wynika z odmiennej konformacji pierścienia heterocyklicznego tionu. Największe rozbieżności widać w wartościach kątów $S_{Si}-Cd-S_{Si}$, które wynoszą odpowiednio $126,90(3)^\circ$ i $137,21(3)^\circ$. Szczegółową budowę cząsteczek **A** i **B** przedstawiono na rysunkach 114 i 115.

^m A.Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2008), Materiały, 115-116.

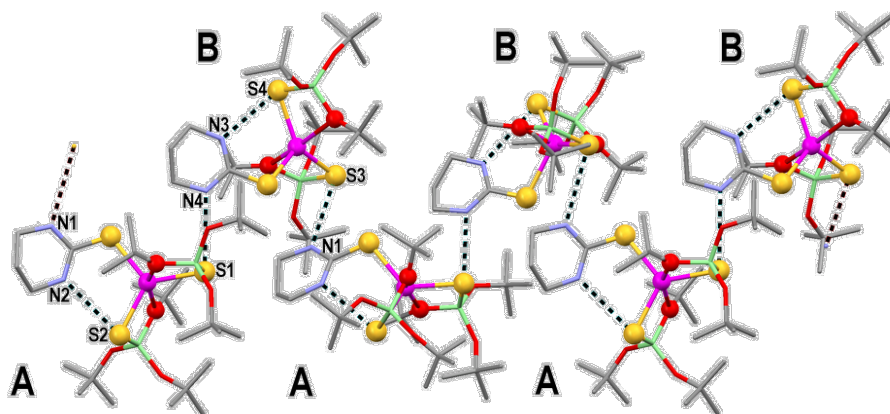


Rys. 114. Budowa cząsteczki **22A**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S1 2.4674(9), Cd1-S2 2.4906(9), Cd1-S5 2.5208(9), Cd1-O4 2.544(2) i kątów (°): S1-Cd1-S2 126.90(3), S1-Cd1-S5 120.13(3), S2-Cd1-S5 112.96(3), S1-Cd1-O4 95.89(6), S2-Cd1-O4 71.40(5), S5-Cd1-O4 102.16(6).



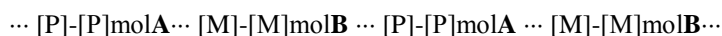
Rys. 115. Budowa cząsteczki **22B**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd2-S3 2.4652(10), Cd2-S4 2.4861(9), Cd2-S6 2.5359(10), Cd2-O10 2.554(2), Cd2-O7 2.627(2) i kątów (°): S3-Cd2-S4 137.21(3), S3-Cd2-S6 111.98(3), S4-Cd2-S6 110.80(3), S3-Cd2-O10 100.62(6), S4-Cd2-O10 71.95(6), S6-Cd2-O10 100.85(6), S3-Cd2-O7 70.68(5), S4-Cd2-O7 103.65(5), S6-Cd2-O7 96.55(6).

W sieci krystalicznej wyróżnić można wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N2—H2...S2 oraz N3—H3...S4, występujące, odpowiednio, w cząsteczkach **A** i **B** (Rys. 116). Ponadto, molekuly te powiązane są ze sobą za pomocą dodatkowych, słabszych oddziaływań, także typu N—H...S. Wszystkie grupy NH są tym samym zaangażowane w tworzenie struktury łańcuchowej, co można uznać za kolejny dowód (*por.* [390]), że siarka silantioilanowa w układzie elektrycznie obojętnym może pełnić rolę akceptora wiązania wodorowego.

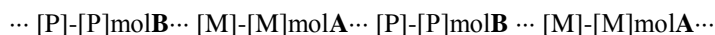


Rys. 116. Sieć oddziaływań (oznaczonych jako linie przerywane) w sieci krystalicznej związku **22**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

Grupy silanotiolanowe w cząsteczce **A** mają dodatkowo wartości kątów torsyjnych S-Si-O-C, a więc możemy je oznaczyć jako [P]-[P] [45] (P-plus, tj. $(\text{tBuO})_3\text{SiS[P]}-\text{Cd}(\text{SC}_4\text{H}_8\text{N}_2)-[\text{P}]\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$), zaś w **B** przyjmują wartości ujemne [M]-[M] (M-minus) o zbliżonej wartości bezwzględnej. Cząsteczki tionu występują w konformacji krzeselkowej, ze środkową grupą metylenową skierowaną — w przypadku cząsteczki **A** — na zewnątrz, zaś w molekułe **B** ta grupa CH_2 jest skierowana do środka cząsteczki kompleksu. Związek **22** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie $\text{P2}_1/\text{c}$ i zawiera równomolowe ilości naprzemiennie ułożonych, oddziałujących ze sobą konformerów [P]-[P] i [M]-[M], co możemy opisać schematycznie jako:

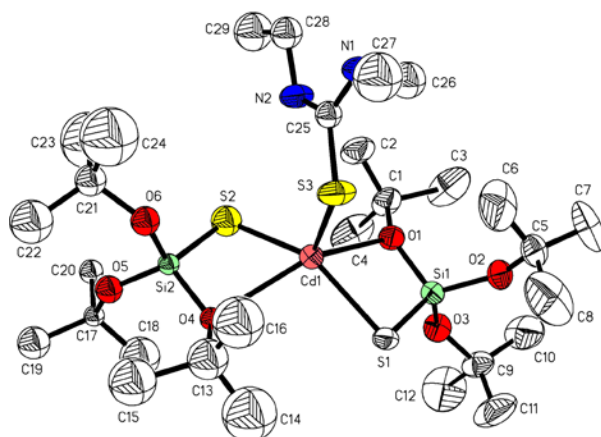


po inwersji:

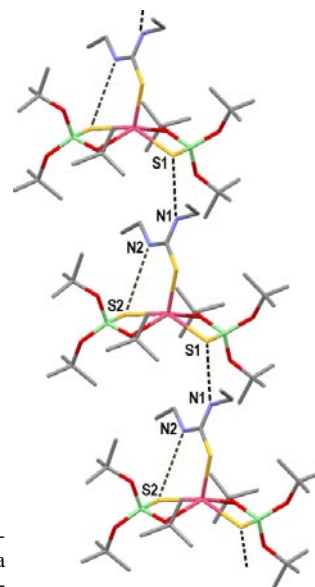


Całkowita energia oraz takie parametry jak długości wiązań, kąty walencyjne i bezwzględne wartości kątów torsyjnych są równe dla enancjomerów [P]-[P]molA i [M]-[M]molA, jak również dla [M]-[M]molB i [P]-[P]molB, ale już nie dla cząsteczek **A** i **B**, które nie są wzajemnie powiązane przez inwersję. Tworzenie nieskończenie długich łańcuchów, powiązanych wiązaniami wodorowymi w ciele stałym może prowadzić do podziału cząsteczek w kryształ, w odróżnieniu od fazy gazowej (a najprawdopodobniej i roztworu), na dwa wzajemnie nierównoważne rodzaje. Dla omawianego układu przeprowadzono, przy użyciu teorii funkcjonałów gęstości elektronowej (DFT), optymalizację geometrii cząsteczek **A** i **B**, wykorzystując dane eksperymentalne z pomiaru RAS jako wartości startowe. Wartości zoptymalizowane dla **A** i **B** różnią się, nawet jeżeli w obliczeniach nie uwzględnimy obecności wiązań wodorowych i efektu upakowania w kryształ. Wartość energii cząsteczki **A** jest o ok. $0,25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ większa aniżeli dla **B**, zaś główna różnica w budowie wynika ponownie z odmiennej konformacji 3,4,5,6-tetrahydropiryminy-2(1*H*)-tionu. W celu uproszczenia obliczeń, kolejne optymalizacje geometrii pierścienia tionu zostały przeprowadzone dla odizolowanej cząsteczki $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ z założoną wartością jednego z wewnętrznych kątów torsyjnych (N3-C4-C5-C6) i analizowane w zakresie od -60° do 60° z krokiem 10° . Kąt torsyjny dla zoptymalizowanego konformera „w górę” (co ponownie odnosi się do ułożenia środkowej grupy CH_2 tionu) wynosi $-51,94^\circ$; $51,94^\circ$ dla konformera „w dół” i wartością $-23,65^\circ$ lub $23,65^\circ$ dla stanu przejściowego z symetrią charakterystyczną dla grupy punktowej C_2 i równymi wartościami wspomnianych kątów N-C-C-C. Przeprowadzone obliczenia dostarczyły również przesłanek przemawiających za tym, że jedna z obliczonych wartości znajduje się nie tylko w lokalnym minimum, lecz w punkcie siodłowym na krzywej energii. Wyznaczona bariera inwersji tego pierścienia wynosi $3,64 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ i jest to wartość zbliżona do bariery inwersji pierścienia cykloheksanu. Znajdujące się w części niezależnej cząsteczki **A** i **B** są zatem izomerami konformacyjnymi i wydaje się, że tworzenie wiązań wodorowych i oddziaływań międzycząsteczkowych nie wystarcza aby wyjaśnić podwojoną wartość *Z* w opisywanej strukturze krystalicznej.

Do dalszych badań układów o rdzeniu bogatym w siarkę wytypowano jako dodatkowe ligandy *N,N'*-dietylotiomocznik, *N,N'*-di-*n*-butylotiomocznik oraz kwas 2-tiobarbiturowy będące produktami handlowymi. Reakcje z silanotiolanem kadmu(II) prowadzono w układzie dwufazowym toluen/woda (Metoda II), stosując dodatek bromku tetra-*n*-butyloamoniowego, w wyniku czego otrzymano stałe, krystaliczne produkty, odpowiednio, **23**, **24** i **25**. Związki te scharakteryzowano spektroskopowo w zakresie podczerwieni, co (wraz z wynikami analizy składu pierwiastkowego) pozwoliło stwierdzić, że stanowią one układy heteroleptyczne typu $[Cd\{SSi(O^tBu)_3\}\{S=C(NHR)_2\}]$. Jedynie dla kompleksu **23** udało się przeprowadzić wstępny pomiar przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej, w wyniku czego określono szczegóły jego budowy (Rys. 117). Centralny atom kadmu skoordynowany jest, podobnie jak to miało miejsce w przypadku **22**, z dwoma *S,O*-chelatującymi ligandami silanotiolanowymi oraz jedną cząsteczką *N,N'*-dietylotiomocznika.



Rys. 117. Budowa związku **23**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 30%. Jedna reszta silanotiolowa (bazująca na S2) jest nieuporządkowana – pokazano tylko jedno jej położenie. Wybrane parametry wiązań (Å): Cd1-S2 2.399(9), Cd1-S1 2.445(3), Cd1-S3 2.543(3), Cd1-O1 2.648(7) i kątów (°): S2-Cd1-S1 142.9(2), S2-Cd1-S3 112.4(2), S1-Cd1-S3 104.45(10), S2-Cd1-O1 100.8(2), S1-Cd1-O1 69.59(16), S3-Cd1-O1 109.91(19).

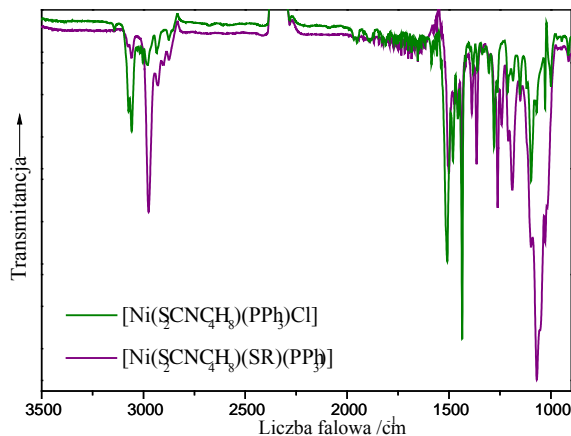


Rys. 118. Oddziaływania w sieci krystalicznej **23**.

Poszczególne cząsteczki kompleksu oddziałują ze sobą przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe $N1-H \cdots S1$. W oddziaływania te zaangażowana jest grupa NH pochodząca z cząsteczki tionu jednej molekuly i siarka tiolanowa z sąsiadującą z nią w sieci krystalicznej kolejnej cząsteczki. W ten sposób tworzy się łańcuch oddziaływań ciągnący się przez cały kryształ ($d(N1-H \cdots S1)$ 3,300Å). Ponadto wyróżnić można jeszcze słabe wewnętrzcząsteczkowe oddziaływanie $N2-H \cdots S2$ (3,681Å) z motywem S(6). Są one najprawdopodobniej powodem specyficznego (wygiętego) ułożenia skoordynowanego z atomem kadmu *N,N'*-dietylotiomocznika (Rys. 118).

5.5. Próby uzyskania innych związków o rdzeniu bogatym w siarkę, wynikającym z obecności dwóch różnych ligandów S-donorowych

Na podstawie danych literaturowych (*por.* Rozdział 2.1.3.1) wiadomo, że odpowiednie kompleksy palladu i niklu o rdzeniu typu MS_2CIP reagują z tiolami dając układy o mieszanych ligandach S-donorowych. Z tego też względu, dalszym – już niejako dodatkowym – celem badań było sprawdzenie czy ta metoda umożliwi również otrzymanie kompleksów o rdzeniu bogatym w siarkę i zawierających ligand silanotiolanowy. Do badań wytypowano związki Co i Ni, zaś pierwszym etapem było otrzymanie odpowiednich pochodnych typu $[MX(S_2CNR_2)(PR'_3)]$. Pochodnych takich dla Co nie udało się wyizolować, jednakże prowadzone syntezy doprowadziły do scharakteryzowania trzech nowych ditiokarbaminianów kobaltu(III): $[Co\{S_2CN(CH_2)_4\}_3] \cdot 2CHCl_3$ ⁿ, $[Co(S_2CN(C_4H_8O)_3)]$ ^o i $[Co(S_2CN(C_4H_9N)_3)]$. Z kolei w przypadku niklu uzyskano i scharakteryzowano strukturalnie takie nowe połączenia jak: $[NiCl\{S_2CN(CH_2)_4\}(C_{18}H_{15}P)] \cdot 0,5CHCl_3$ ^p, $[NiCl(HNC_5H_8NS_2)(C_{18}H_{15}P)] \cdot 2CHCl_3$ ^q, $[NiCl(C_5H_8NOS_2)(C_{18}H_{15}P)]$ ^r oraz $[NiCl\{S_2CN(CH_2)_4\}Cl(C_{14}H_{15}P)]$ ^s. Ponieważ opisywany nurt badań stanowi niejako uzupełnienie danych dotyczących poszukiwań optymalnych układów reakcyjnych, umożliwiających otrzymanie układów o rdzeniu bogatym w siarkę, w niniejszej rozprawie nie zaprezentowano ich szczegółowej charakterystyki, zaś bliższe informacje na temat syntezy i budowy znajdzie czytelnik w literaturze. Kompleksy Ni wykorzystano do uzyskania pochodnych z różnymi S-donorami. W tym celu przeprowadzono w chloroformie i atmosferze gazu ochronnego (Ar) reakcję pomiędzy równomolowymi ilościami kompleksów niklu a tri-*tert*-butoksylantiolem i Et_3N . W ich wyniku po około dwóch miesiącach udało się wyizolować fioletowe proszki. Przeprowadzona wstępna charakterystyka wskazuje, że są to związki zawierające mieszane S-donory. Dobrą przesłanką za tym przemawiająca są sporządzone widma w zakresie podczerwieni (Rys. 119). Niestety do tej pory nie udało się uzyskać produktów reakcji w postaci monokrystalicznej.



Rys. 119. Widmo FTIR produktu opisywanej reakcji i użytego substratu (R-grupa tri-*tert*-butoksylilowa).

ⁿ A. Kropidłowska, J. Janczak, J. Gołaszewska, B. Becker, *Acta Cryst.*, **E63** (2007) m1391-m1392.

^o A. Kropidłowska, J. Chojnacki, J. Gołaszewska, D. Paliwoda, B. Becker, *Acta Cryst.*, **E63** (2007) m2117.

^p A. Kropidłowska, J. Janczak, J. Gołaszewska, B. Becker, *Acta Cryst.*, **E63** (2007) m1947.

^q J. Chojnacki, D. Paliwoda, A. Kropidłowska, B. Becker, 50 Konferencja Krystalograficzna, Wrocław(2008), *Materiały*, 196.

^r A. Kropidłowska, J. Chojnacki, J. Gołaszewska, B. Becker, *Acta Cryst.*, **E63** (2007) m1643.

^s A. Kropidłowska, I. Turowska-Tyrk, B. Becker, *Acta Cryst.*, **E64** (2008) m748.

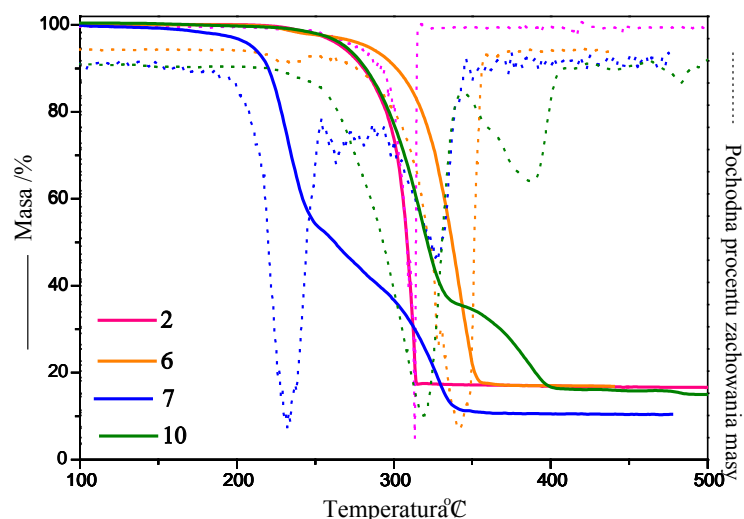
5.6. Analiza termiczna i kinetyka rozkładu wybranych związków

Jednym z celów niniejszej pracy było otrzymanie związków, których termiczne właściwości pozwolą na zastosowanie ich jako prekursorów odpowiednich siarczków. Związki, które aspirują do takiego miana muszą spełniać pewne wymogi tj. (a) muszą wykazywać odpowiednią lotność, (b) ich termiczny rozkład powinien prowadzić do osadzenia warstwy siarczkowej o określonej charakterystyce, (c) jednym z etapów termolizy powinno być utworzenie lotnych połączeń zawierających wiązanie metal-siarka. Z tego powodu wybrane związki, spośród otrzymanych w ramach opisywanych badań, poddano analizie przy zastosowaniu Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej (*ang. Differential Scanning Calorimetry*, DSC) oraz termogravimetrii (*ang. Thermogravimetric Analysis*, TGA) – także sprzężonej ze spektrometrią w podczerwieni (TG/IR) zaś wyniki porównano z tymi otrzymanymi dla kompleksów homoleptycznych stanowiących główne substraty do syntez.

Na Rys. 120 zestawiono krzywe TG i DTG kompleksów zawierających w centrum metalicznym kadm. Związek **7** będący układem jonowym charakteryzuje się najniższą temperaturą rozkładu do produktów gazowych, jak również najniższą temperaturą charakteryzującą początek ubytku masy. Jego rozkład następuje w dwóch etapach, co jest widoczne w postaci dwóch maksimów na krzywej przebiegu pochodnej procentu zachowania masy. Tego typu dwustopniowy rozkład charakteryzuje również kompleks $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_2$ **10**. Elektrycznie obojętne związki o mieszanych ligandach S-donorowych **6** oraz **10** posiadają wyższe temperatury rozkładu aniżeli silanotiolan kadmu(II) **2**, który posłużył jako substrat do ich otrzymania, jednakże temperatura początku przemiany jest we wszystkich przypadkach równa i wynosi 229°C. Na podstawie przeprowadzonych badań można zatem zauważyć, że wprowadzenie ligandów typu *ditio*- może spowodować podwyższenie temperatury rozkładu związków kompleksowych. Warto także zwrócić uwagę, że kompleks zawierający resztę N,N-dietyloditiokarbaminianową charakteryzuje się ostrym rozkładem do produktów gazowych, co może mieć istotne znaczenie w momencie wyboru kompleksów, które mogłyby posłużyć do osadzania metodami CVD.

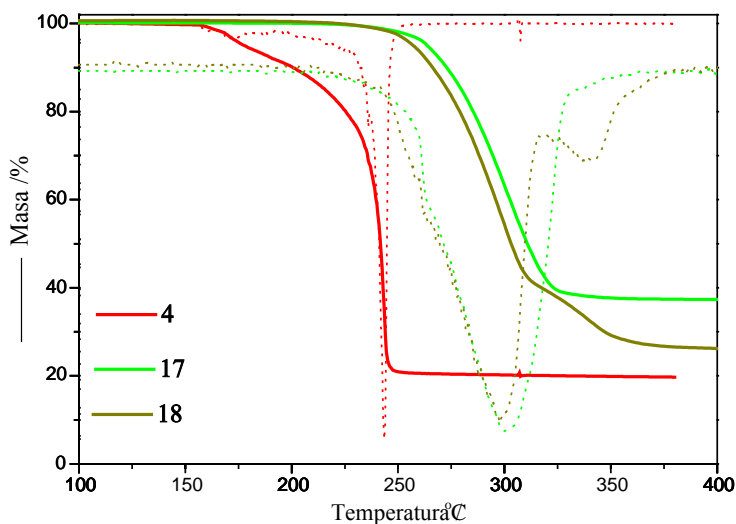
Tabela 12. Porównanie głównych parametrów rozkładu termicznego badanych związków.

	T_i /°C	$T_{d\text{ max}}$ /°C	T_f /°C	masa w 450 °C /%
2	229	313,4	316	16,9
6	229	341,5	364	17,1
7	157	231,9		
		327,8	352	10,4
10	229	318,9		
		388,0	407	15,9
4	157,6	170,3		
		243,6	254	19,8
17	232	299,8	351	36,6
18	232	297,5		
		338,6	373	26,2



Rys. 120. Zestawienie krzywych TG i DTG dla **2** oraz **6, 7** i **10**.

Na Rys. 121 zaprezentowano krzywe TG i DTG charakteryzujące rozkład kompleksów zawierających w centrum metalicznym atom cynku. Z zaprezentowanych wyników można wnosić, że otrzymane kompleksy $[\text{Zn}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]_2$ **17** oraz $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\mu\text{-S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_2$ **18** wykazują większą stabilność termiczną od wyjściowego substratu **4**. Oba te kompleksy posiadają zbliżone parametry rozkładu termicznego, przy czym rozkład w przypadku kompleksu zawierającego resztę N,N-tetrametylenoditiokarbaminianową, podobnie jak to miało miejsce w przypadku kompleksu kadmu **8**, następuje dwuetapowo.



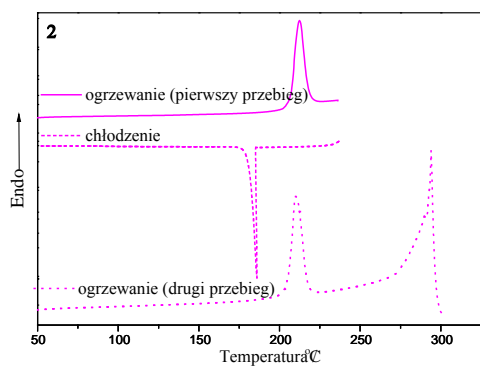
Rys. 121. Zestawienie krzywych TG i DTG dla **4** oraz **17** i **18**.

Pomiary stabilności termicznej związków kompleksowych będących ciałami stałymi zazwyczaj przeprowadza się przy użyciu metod kalorymetrycznych. Z tego też względu w ramach prezentowanych badań scharakteryzowano również otrzymane układy przy zastosowaniu techniki Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej (Rys. 122-127). Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że uzyskane związki stanowią substancje krystaliczne o ostrych temperaturach topnienia i krystalizacji. Kształt endoterm topnienia zarejestrowanych dla silanotiolanowych kompleksów z dodatkowymi ligandami typu *ditio*- pozwala także stwierdzić, iż związki te charakteryzują się stosunkowo dużą czystością. Wyniki uzyskane przy zastosowaniu DSC porównano z danymi otrzymanymi przy użyciu standardowego aparatu do pomiaru temperatury topnienia. Dzięki temu potwierdzono, że obserwowane na pierwszych przebiegach ogrzewania, przy użyciu DSC, przemiany cieplne odpowiadają topnieniu badanych związków. Jednocześnie zastosowanie pomiarów kalorymetrycznych umożliwiło wyeliminowanie potencjalnych błędów, jakie mogą pojawić się ze strony eksperymentatora podczas konwencjonalnego pomiaru temperatury topnienia. Ponadto wyznaczono również temperatury krystalizacji poszczególnych kompleksów. Piki pojawiające się na krzywych zarejestrowanych podczas tzw. drugiego skanu ogrzewania, a nieobecne na pierwszym przebiegu (Tabela 13), można powiązać z początkiem rozkładu termicznego związków (*por.* Tabela 12).

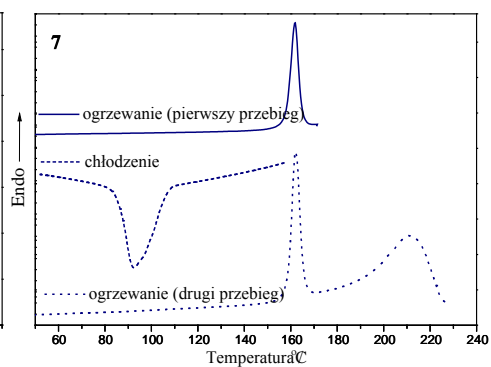
Tabela 13. Zestawienie głównych parametrów wyznaczonych na podstawie pomiarów DSC.

	ogrzewanie			chłodzenie		
	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
2	207,2	212,4	41,0	185,1	186,0	-33,9
	271,3	297,1				
6	241,6	247,4	67,2	173,2	175,2	-47,4
	294,1	324,9				
7	158,0	162,0	38,5	106,9	92,5	-30,6
	193,7	211,5				
10	219,6	227,2	50,4	125,8	112,3	-19,7
	255,5	301,0				
13	225,8	229,8	69,9	159,9	158,7	-41,0
	269,2	294,5				
14	213,0	218,4	27,8	185,3	177,2	-37,7
	223,5	225,9				

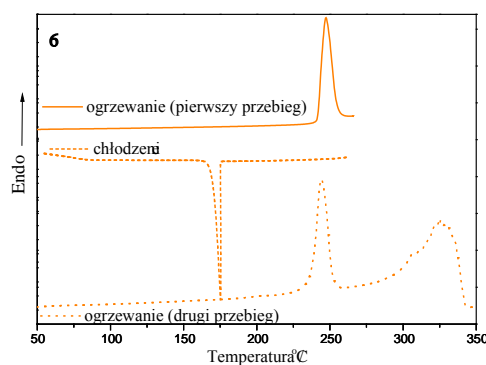
W celu uzyskania bliższych informacji o charakterystyce rozkładu termicznego otrzymanych związków do produktów gazowych, poza badaniami TGA, przeprowadzono również pomiary za pomocą techniki TG/IR, która umożliwia zarejestrowanie widm w podczerwieni lotnych produktów na poszczególnych etapach rozkładu termicznego danego związku (Rys. 128). Wyniki porównano z danymi uzyskanymi dla substratu. Na krzywej zarejestrowanej dla $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}\{\text{SSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}]_2$ **2** widoczne jest maksimum przy 3086 cm^{-1} , co może świadczyć o eliminacji jednostek butenu podczas rozkładu termicznego. Można to powiązać z wynikami uzyskanymi przy użyciu spektroskopii mas, albowiem kompleksy kadmu posiadają charakterystyczny wzór fragmentacyjny z pasmami *m/z* różniącymi się o 56, co jest związane z eliminacją kolejnych jednostek C_4H_8 .



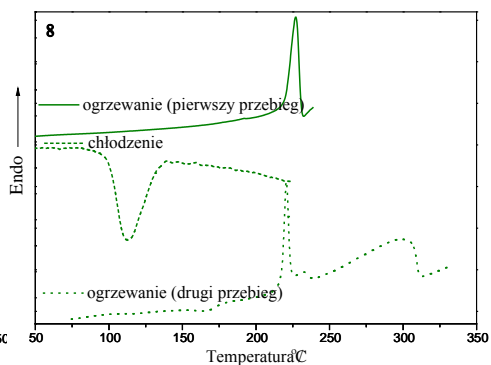
Rys. 122. Krzywe DSC dla kompleksu 2.



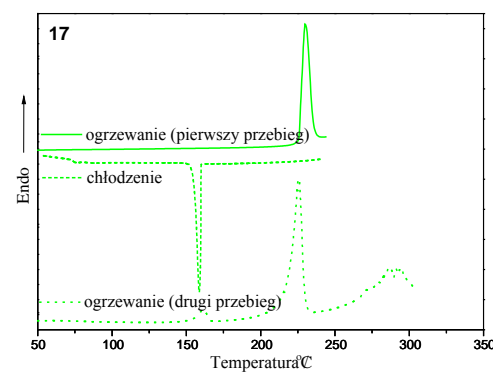
Rys. 123. Krzywe DSC dla kompleksu 7.



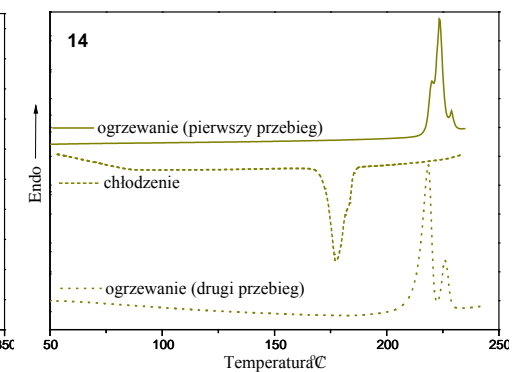
Rys. 124. Krzywe DSC dla kompleksu 6.



Rys. 125. Krzywe DSC dla kompleksu 10.

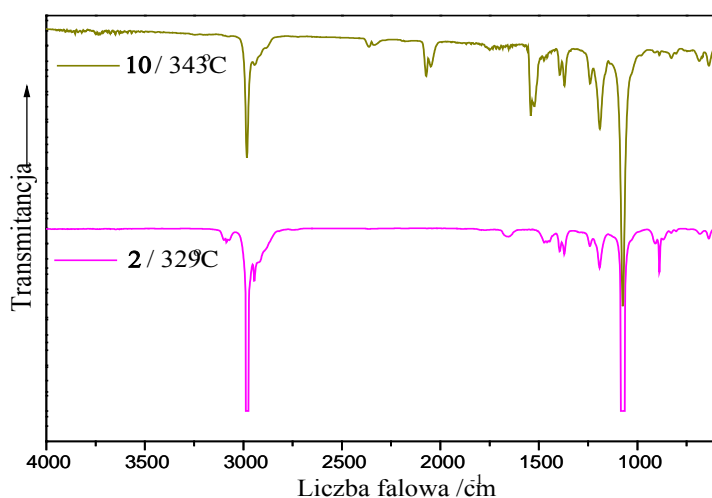


Rys. 126. Krzywe DSC dla kompleksu 17.



Rys. 127. Krzywe DSC dla kompleksu 18.

Na zarejestrowanych widmach obecne są maksima absorpcji związane z eliminacją fragmentów podstawnika tri-*tert*-butoksylilowego ($\nu(\text{CH})$ 2982 cm^{-1} , $\nu(\text{Si-OC})$ 1074 cm^{-1}). Widma lotnych produktów rozkładu omawianej grupy związków są zbliżone, przy czym na spektrogramach związków z mieszanymi S-donorami widoczne są dodatkowe pasma przy około 2072 cm^{-1} , 2048 cm^{-1} oraz 1541 cm^{-1} (Rys. 129-132). Świadczyć to może o podobnym mechanizmie rozpadu w obrębie tej grupy kompleksów.



Rys. 128. Zestawienie widm IR lotnych produktów rozkładu **2** i **10**.

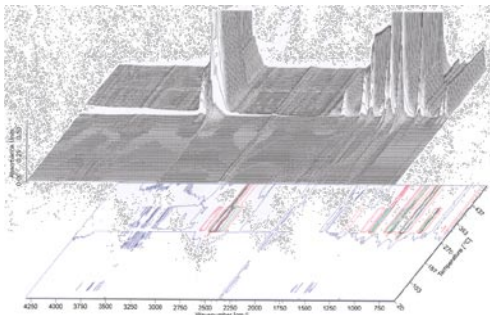
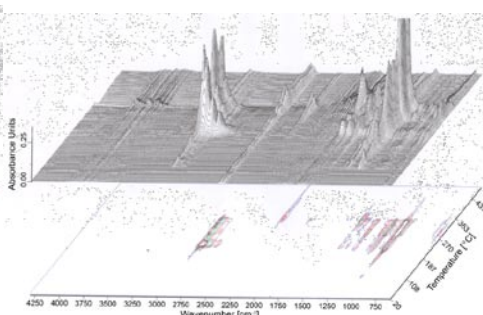
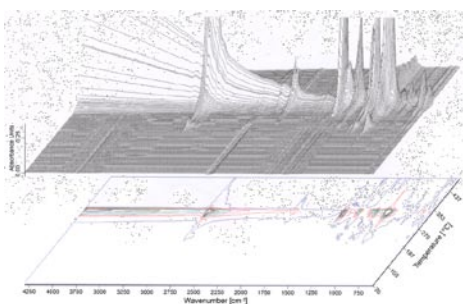
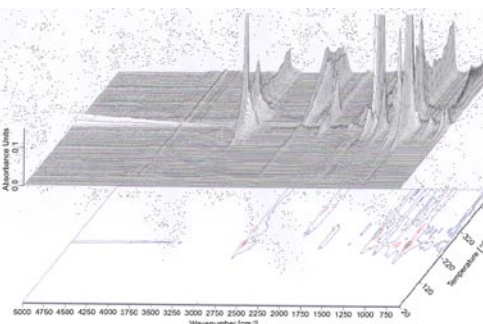
Związek **6**, m.in. ze względu na możliwość syntezy tego kompleksu z dobrą wydajnością, wytypowano do bardziej szczegółowych badań kinetyki rozkładu termicznego[†]. W tym celu posłużono się w modelem trójparametrycznym i wynikającą z niego zależnością względnej szybkości rozkładu termicznego. Wynikało to z faktu, że metody klasyczne (zarówno wykorzystujące równania w formie różniczkowej, jak i całkowej) często nie umożliwiają uzyskania jednoznacznych rezultatów, jednak w połączeniu z modelem trójparametrycznym pozwalają na pełniejszą interpretację otrzymanych wyników.

Dane eksperymentalne niezbędne do przeprowadzenia analizy kinetyki danego procesu heterogenicznego mogą być uzyskane w różny sposób. W przypadku warunków nieizotermicznych, szybkość pojedynczego procesu tego typu może być opisana równaniem:

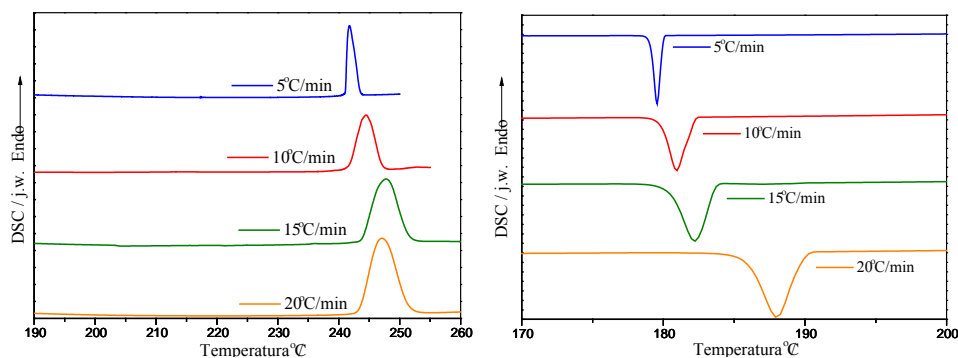
$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\frac{E}{RT}} \quad (27)$$

gdzie α – stopień konwersji,
 $(d\alpha/dt)$ – szybkość reakcji,
 A – czynnik przedwykładniczy,
 $f(\alpha)$ – funkcja konwersji,
 R – uniwersalna stała gazowa.

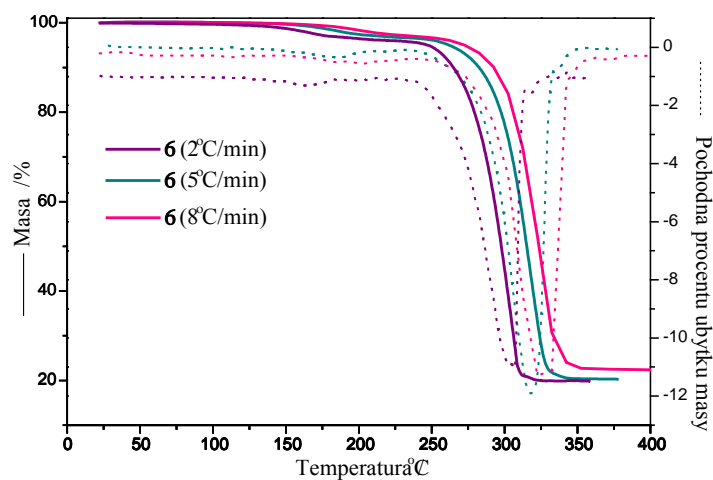
[†] A. Kropidłowska, A. Rotaru, M. Strankowski, B. Becker, E. Segal, *JTAC*, **91** (2008), 903-909.

Rys. 129. Widma IR lotnych produktów rozkładu **2**.Rys. 130. Widma IR lotnych produktów rozkładu **7**.Rys. 131. Widma IR lotnych produktów rozkładu **6**.Rys. 132. Widma IR lotnych produktów rozkładu **10**.

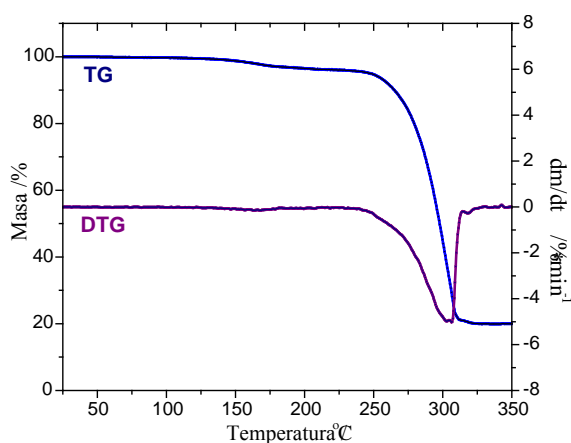
Z powodu niemożności rozdzielenia zależności szybkości reakcji od temperatury i od stopnia konwersji, do uzyskania parametrów aktywacji niezbędne jest wykorzystanie różnych warunków temperaturowych (izotermicznych, nieizotermicznych). Tradycyjne badania poświęcone kinetyce często są bowiem ograniczone do idealnych warunków, w których parametry takie jak na przykład: temperatura czy ciśnienie są stałe. W rzeczywistości jednak warunki zewnętrzne ulegają nieustannym zmianom, co sprawia, że kinetyka danego procesu zależy od chwilowych warunków, jak również od szybkości tych zmian. Do przeprowadzenia analizy kinetycznej wykorzystać można zbiory danych zarejestrowanych przy różnych szybkościach ogrzewania/chłodzenia. Mogą być to dane uzyskane m.in. z wykorzystaniem techniki DSC (gdy interesuje nas uzyskanie informacji na temat kinetyki zmian energetycznych występujących przy okazji zjawisk fizycznych) bądź TGA (gdy interesuje nas kinetyka rozkładu termicznego badanej substancji). Na Rys. 133 zaprezentowano przebieg krzywych topnienia i krystalizacji związku **6** przy zastosowaniu różnych warunków prowadzenia procesu. Można dostrzec, że wraz ze zwiększającą się szybkością chłodzenia, zmniejsza się czas potrzebny do powstawania pierwszych krystalitów, jednakże krystalizacja rozpoczyna się w niższych temperaturach (Rys. 133). Z kolei przebieg krzywych rozkładu w zależności od szybkości ogrzewania umożliwia określenie w jakiej temperaturze (dla danych warunków) zachodzi dekompozycja (Rys. 134).



Rys. 133. Zestawienie krzywych topnienia (po lewej) i krystalizacji (po prawej) dla związku **6**, zarejestrowanych przy różnych szybkościach ogrzewania/chłodzenia.



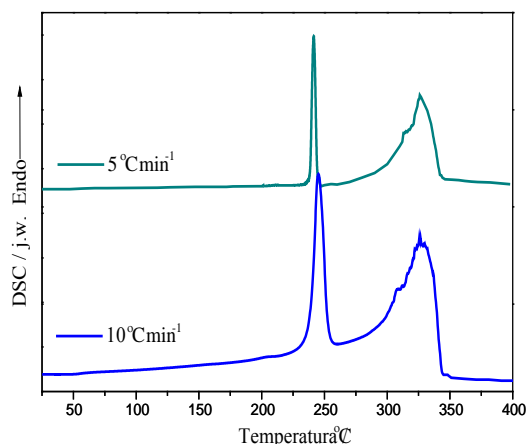
Rys. 134. Zestawienie krzywych rozkładu związku **6**, zarejestrowanych przy różnych szybkościach ogrzewania.



Rys. 135. Krzywe rozkładu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ dla szybkości ogrzewania $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

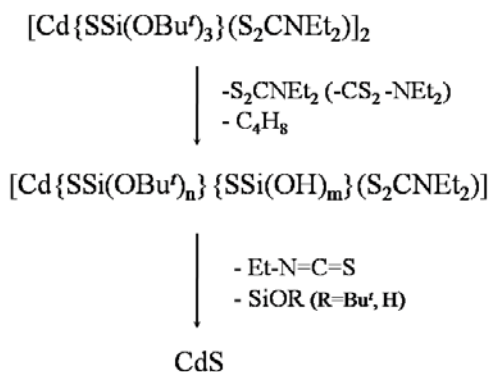
Rysunek 135 przedstawia krzywe TG i DTG zarejestrowane dla **6** przy szybkości $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Analogiczne przebiegi odnotowano dla większych szybkości ogrzewania (por. Rys. 134). Pomiędzy 100°C a 220°C , układ traci około 3,5% masy, co najprawdopodobniej związane jest z utratą zaadsorbowanego rozpuszczalnika (tolenu lub wody).

Po stopieniu w temperaturze ok. 246°C, $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ podlega endotermicznemu procesowi rozkładu, który zachodzi w zakresie temperatur pomiędzy 250 °C i 325 °C. Zarejestrowany ubytek masy ($\Delta m_{\text{eksp}}=79,0\%$) jest w dobrej zgodności z wartością teoretyczną ($\Delta m_{\text{teor}}=74,67\%$). Krzywa DSC (Rys. 136) z kolei dostarcza przesłanek świadczących o zachodzeniu dwóch procesów związanych z transportem ciepła, które można powiązać z topnieniem i rozkładem badanego związku.



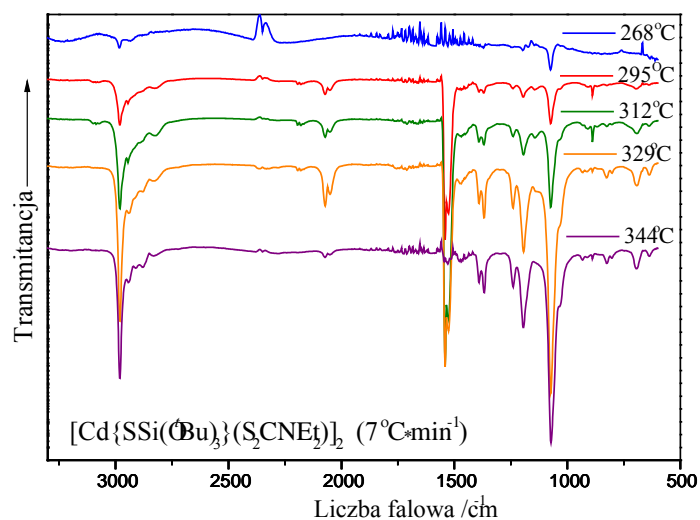
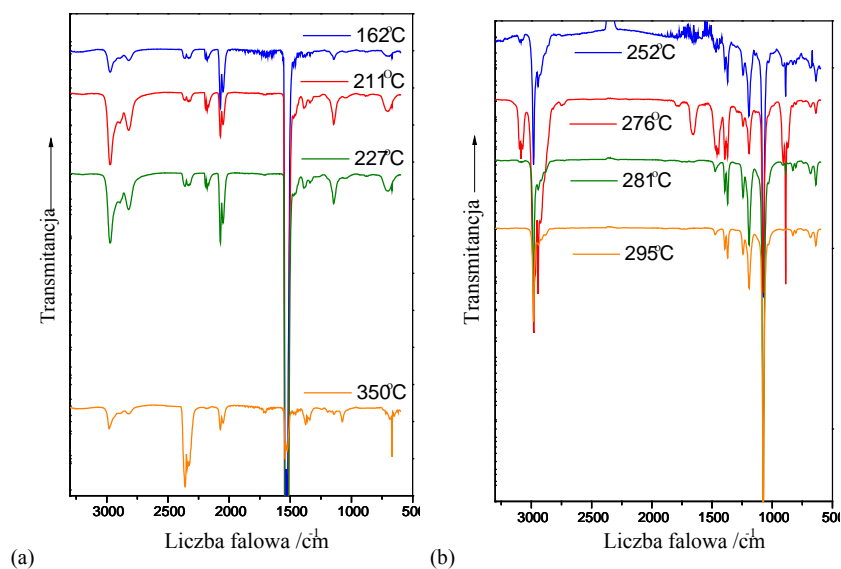
Rys. 136. Krzywe ogrzewania DSC zarejestrowane dla $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$ przy 5 i 10 K·min⁻¹.

Podczas rozkładu termicznego wyróżnić można dwa główne indywidua. Jednym z nich jest $\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (który może składać się z CS_2 i $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [391]) z pasmami absorpcji przy 1542 i 1526 cm^{-1} , zaś drugim jest reszta silylowa (maksimum przy 1074 cm^{-1}). Podstawnik tri-*tert*-butoksylilowy najprawdopodobniej rozkłada się do produktów gazowych, zawierających zarówno fragment Si–OH ($\nu(\text{Si}-\text{O})$ 1074 cm^{-1}) jak i Si–O–Bu ($\nu(\text{C}-\text{O})$ 1190 cm^{-1}). Przesłankę stanowiąc może fakt obecności symetrycznych i asymetrycznych drgań nożycowych, charakterystycznych dla podstawnika *tert*-butylowego (1391 i 1368 cm^{-1}), jak również drgań szkieletowych reszt –*t*Bu (1241 cm^{-1}).



Rys. 137. Prawdopodobny schemat rozkładu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$.

Na widmach lotnych produktów rozkładu (Rys. 138) zauważyć można również pewną niewielką ilość izotiocyanianu etylu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$) z maksimum absorpcji przy 2072 i 2050 cm^{-1} . Obecność alkilotiocyanianów potwierdzono także w przypadku rozkładu termicznego innych ditiokarbaminianów [391], jak również w ramach dodatkowych badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy między innymi dla $\text{NaS}_2\text{CNET}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Rys. 139).

Rys. 138. Widma lotnych produktów rozkładu **6** w różnych temperaturach.Rys. 139. Widma lotnych produktów rozkładu (a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{CNEt}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ i (b) $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$.

Produktem rozkładu termicznego związku **6** jest żółty krystaliczny produkt. Jego masa sugeruje, że dekompozycja zachodzi do CdS. Dane uzyskane przy użyciu dyfraktometrii proszkowej potwierdzają te przypuszczenia (*por.* Rozdział 5.8.1).

Rys. 140. Zdjęcie produktu rozkładu **6**.

Wyznaczenie parametrów kinetycznych

Całkowity tryplet kinetyczny (E , A , $f(\alpha)$) opisuje zmiany w czasie układu, w którym zachodzi dany proces. Złożoność pojedynczego etapu może być z kolei odzwierciedlona poprzez zależność trypletu kinetycznego od stopnia przemiany. Można tego dokonać wykorzystując do wyznaczenia energii aktywacji metody izokonwersyjne. Jeżeli E nie zależy od α , to badany proces można traktować jako jednostkowy i może być on jednoznacznie opisany przez tryplet kinetyczny. Jeżeli jednak E zmienia się wraz z α , to taki proces jest złożony [392], zaś w celu rozróżnienia poszczególnych etapów opracowano automatyczne procedury, wykorzystujące założenie, że całkowita reakcja jest sumą poszczególnych jej etapów [393-395]. Analiza trypletu kinetycznego ma dwa główne cele. Pierwszym jest teoretyczne zinterpretowanie danych eksperymentalnych, zaś drugim matematyczny opis danego procesu [396].

• Metody izokonwersyjne

Procedury izokonwersyjne (*ang. mode-free kinetics*) dzieli się na liniowe (energia aktywacji jest wyznaczana z nachylenia linii prostej) [3-5,7,8,397-400] oraz nieliniowe (wartość energii aktywacji jest szacowana z warunków minimum) [401-404]. Różnicowe metody nieliniowe [404] prowadzą do wyników zbliżonych do tych, jakie uzyskuje się w metodzie Friedmanna (FR) [3], podczas gdy całkowite metody nieliniowe [401-403] dają wyniki zbliżone do metod Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [7,8] oraz Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [4,5]. Metody izokonwersyjne opierają się na scałkowanej wersji wyrażenia na szybkość reakcji:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_{\alpha}} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} I(E_{\alpha}, T_{\alpha}) \quad (28)$$

gdzie β – szybkość ogrzewania,

$g(\alpha)$ – scałkowana funkcja konwersji,

$I(E_{\alpha}, T_{\alpha})$ reprezentuje całkowanie po temperaturze.

Podstawienie $I(E_{\alpha}, T_{\alpha})$ w równaniu (28) przez przybliżenie Coats-Redferna [405]:

$I(E_{\alpha}, T_{\alpha}) = \frac{RT_{\alpha}^2}{E_{\alpha}} e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}}$, daje równanie (29) – wykorzystywane w metodach KAS. Analogiczne

podstawienie przybliżeniem Doylea [406]: $I(E_{\alpha}, T_{\alpha}) = \frac{E_{\alpha}}{R} e^{(-5,331-1,052\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}})}$, daje równanie (30) – stosowane w metodach FWO.

Liniowa metoda Kissinger-Akahira-Sunose (metoda KAS) – [7,8].

Metoda ta, jak już powyżej wspomniano, opiera się na przybliżeniu Coats-Redferna [405]. W tym przypadku:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (29)$$

Dlatego też dla $\alpha=const.$, krzywa zależności $\ln(\beta/T^2)$ od $(1/T)$, uzyskana na podstawie eksperymentalnych danych termogravimetrycznych, otrzymanych dla różnych szybkości ogrzewania, powinna być linią prostą. W Tabeli 14 zaprezentowano wyniki uzyskane przy użyciu tej metody dla związku **6**. Wartości energii aktywacji przy różnych stopniach przemiany uzyskano z nachylenia zależności $\ln(\beta/T^2)$ od $(1/T)$.

Tabela 14. Energia aktywacji uzyskana przy zastosowaniu metod KAS.

α	$E_{KAS}/kJ\ mol^{-1}$	+/-	r	α	$E_{KAS}/kJ\ mol^{-1}$	+/-	r
0.15	130.5	1.8	0.9999	0.55	144.8	7.9	0.9985
0.20	131.6	3.0	0.9997	0.60	146.0	6.6	0.9990
0.25	132.6	4.4	0.9994	0.65	147.3	5.3	0.9993
0.30	136.1	5.1	0.9993	0.70	148.6	8.9	0.9982
0.35	139.6	5.7	0.9992	0.75	146.2	5.6	0.9993
0.40	140.2	6.1	0.9990	0.80	148.8	7.6	0.9987
0.45	142.2	6.2	0.9990	0.85	148.2	9.2	0.9981
0.50	143.7	5.2	0.9993	0.90	143.0	5.5	0.9992

Liniowa metoda Flynn-Wall-Ozawa (metoda FWO) [4,5]

Metoda ta, niezależnie zaproponowana przez Flynn'a i Walla [4] oraz przez Ozawę [5], wykorzystuje przybliżenie Doyle'a [406]. Opiera się ona na równaniu:

$$\ln\beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (30)$$

Z tego też względu, dla $\alpha=const.$ zależność $\ln(\beta)$ od $(1/T)$ uzyskana na podstawie eksperymentalnych danych termogravimetrycznych, otrzymanych dla różnych szybkości ogrzewania, powinna być (podobnie jak w metodzie KAS) linią prostą, której nachylenie można wykorzystać do wyznaczenia energii aktywacji. Wyniki uzyskane dla związku **6** przy zastosowaniu tej metody zaprezentowano w Tabeli 15.

Tabela 15. Energia aktywacji uzyskana przy zastosowaniu metod FWO.

α	$E_{FWO}/kJ\ mol^{-1}$	+/-	r	α	$E_{FWO}/kJ\ mol^{-1}$	+/-	r
0.15	133.0	1.7	0.9999	0.55	146.8	7.6	0.9987
0.20	134.0	2.9	0.9997	0.60	148.0	6.4	0.9991
0.25	135.0	4.2	0.9995	0.65	149.2	5.1	0.9994
0.30	138.4	4.9	0.9993	0.70	150.5	8.6	0.9984
0.35	141.7	5.5	0.9992	0.75	148.2	5.4	0.9993
0.40	142.4	5.9	0.9991	0.80	150.7	7.2	0.9988
0.45	144.3	6.0	0.9991	0.85	150.2	8.7	0.9983
0.50	145.7	5.0	0.9994	0.90	145.3	5.3	0.9993

Wyniki uzyskane przy zastosowaniu metod KAS oraz FWO są w dobrej zgodności. Różnice pomiędzy otrzymanymi wartościami energii aktywacji mogą być spowodowane różnymi przybliżeniami wyrażenia $I(E_\infty, T_\alpha)$. Średnie wartości energii aktywacji dla $0,15 < \alpha < 0,90$ wynoszą:

$$\bar{E}_{KAS} = 141,8 \pm 6,0\ kJ\ mol^{-1}$$

$$\bar{E}_{FWO} = 144,0 \pm 5,8\ kJ\ mol^{-1}$$

Różnicowa liniowa metoda Friedmanna (metoda FR) [3]

Liniową metodę zaproponowaną przez Friedmanna [3] można uważać za najbardziej ogólną metodę izokonwersyjną, która wykorzystuje krzywe pochodnej. Friedmann zmodyfikował ogólne równanie szybkości reakcji i uzyskał następujące równanie:

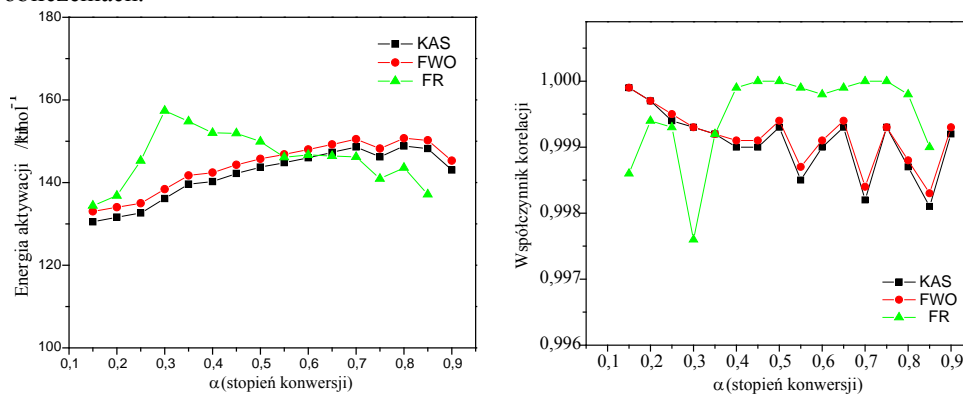
$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (31)$$

Dla $\alpha = const.$ krzywa zależności $\ln(da/dt)$ od $(1/T)$ uzyskana na podstawie eksperymentalnych danych termogravimetrycznych dla różnych szybkości ogrzewania, powinna być linią prostą. Dane uzyskane przy zastosowaniu procedur FR dla kompleksu **6** zestawiono w Tabeli 16. Średnia wartość energii aktywacji dla $0,15 < \alpha < 0,85$ wynosi $\bar{E} = 146,0 \pm 6,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabela 16. Energia aktywacji uzyskana przy zastosowaniu metod FR.

α	$E_{FR}/\text{kJ mol}^{-1}$	+/-	r	α	$E_{FR}/\text{kJ mol}^{-1}$	+/-	r
0.15	134.4	7.1	0.9986	0.55	146.1	1.9	0.9999
0.20	136.8	4.8	0.9994	0.60	146.7	2.4	0.9998
0.25	145.3	5.4	0.9993	0.65	146.4	2.0	0.9999
0.30	157.4	12.1	0.9976	0.70	146.2	0.1	1
0.35	154.8	6.1	0.9992	0.75	140.9	0.2	1
0.40	152.0	2.4	0.9999	0.80	143.6	2.8	0.9998
0.45	151.9	0.4	1	0.85	137.1	6.0	0.9990
0.50	149.9	0.5	1				

Wyniki uzyskane przy zastosowaniu metod KAS, FWO oraz FR (Rys. 141) są w dobrej zgodności. Na uzyskane wyniki kinetyczne mogą wpływać naturalne błędy jakimi obarczone są wartości da/dt (zarówno z sygnału DTG uzyskiwanego z termowagi jak i z numerycznego różniczkowania krzywej TG). Znaczny problem mogą stanowić rejestrowane podczas eksperymentu szumy, zwłaszcza gdy α zmienia się powoli, tj. na początku i pod koniec samego procesu [400,407]. W przypadku przeprowadzonej analizy kinetycznej uzyskano dobrą zgodność pomiędzy wynikami uzyskanymi z różnych metod. Małe różnice mogą być spowodowane wykorzystaniem różnych danych (TG i DTG) w poszczególnych obliczeniach.

Rys. 141. Zestawienie wyników uzyskanych przy zastosowaniu metod KAS, FWO i FR dla rozkładu związku **6**.

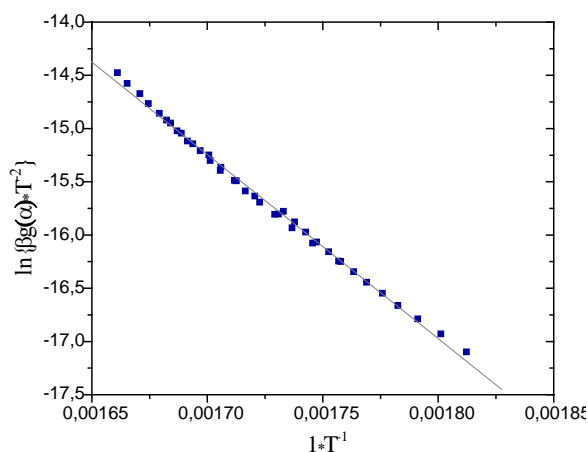
• Kryterium Perez-Maquedy [408]

Na podstawie pierwotnych obserwacji Criado i Moralesa [409] zaproponowano, że każda krzywa $\alpha=\alpha(T)$ i $(d\alpha/dt)=(d\alpha/dt)(T)$ może być opisana poprzez kilka funkcji [410], przy czym dla kilku prostych nieizotermicznych, tylko jedna funkcja przemiany (model kinetyczny) pasuje równocześnie do wszystkich danych [408]. W celu uzyskania odpowiedniej funkcji konwersji można zastosować kryterium Perez-Maquedy. Zgodnie z nim, właściwy model kinetyczny odpowiada niezależności parametrów aktywacji od szybkości ogrzewania i powinien dostarczyć tę samą wartość energii aktywacji, jak również czynnika przedwykładniczego, jak te uzyskane z dowolnej metody wykorzystującej jedną szybkość ogrzewania dla każdej z poszczególnych wartości β .

Gdy równanie Coats-Redfern zostanie zapisane w formie:

$$\ln \frac{\beta g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT} \quad (32)$$

to, w przypadku właściwej funkcji konwersji, punkty na krzywej zależności $\{\ln[\beta g(\alpha)/T^2]\}$ od $1/T$ odpowiadające poszczególnym szybkościom ogrzewania leżą na tej samej linii prostej. Na Rys. 142. zaprezentowano taką linię będącą funkcją przemiany (tzw. linia A1.4) wyznaczoną dla kompleksu $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]_2$. Warto w tym miejscu nadmienić, że model A1.4 należy do grupy empirycznych funkcji konwersji zaproponowanych przez Šestáka i Bergrena [411].

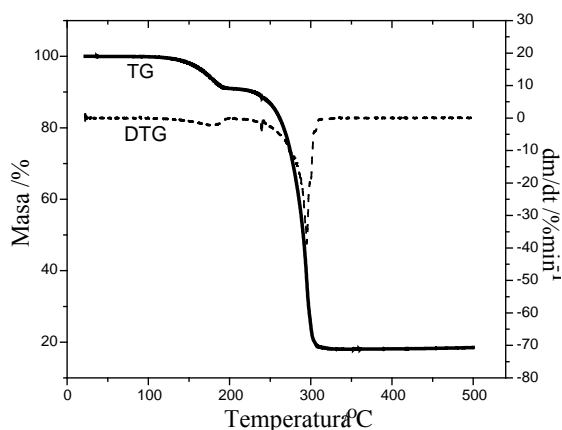


Rys. 142. Linia Perez-Maqueda wyznaczona dla rozkładu 6.

Na podstawie parametrów linii A1.4 (Rys. 142) uzyskuje się $E=143,9\pm 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A=23,95\pm 5,1$ ($[A]=\text{s}^{-1}$) i $A=2,5\cdot 10^{10}\pm 1,6\cdot 10^2\cdot \text{s}^{-1}$. Wartości te są zbliżone do tych uzyskanych przy zastosowaniu metod izokonwersyjnych.

Warto pamiętać, że analiza termiczna oznacza analizę zmian właściwości badanej próbki związanych z narzuconym próbkę reżimem temperaturowym. Z tego też względu wyznaczone parametry kinetyczne zależą od warunków samego pomiaru. Wyznaczone średnie energie aktywacji odnoszą się do procesu prowadzonego w warunkach atmosfery gazu ochronnego. Z tego też względu przeprowadzono dodatkowe eksperymenty, prowadząc rozkład również w atmosferze utleniającej. O ile w przypadku przeprowadzonych badań kinetycznych stwierdzono, że rozkład termiczny kompleksu 6 należy traktować całościowo, gdyż wyodrębnienie poszczególnych etapów jest niemożliwe, to w przypadku przeprowadzenia pomiarów w atmosferze tlenowej, możliwe jest już rozróżnienie dwóch głównych etapów dekompozycji (Rys. 143). Pierwszy etap zachodzi w temperaturze ok.

180°C i jest związany z 9% ubytkiem masy badanego związku nego. $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ podlega następnie endotermicznemu procesowi rozkładu, który – niezależnie od warunków prowadzenia procesu – zachodzi w zakresie temperatur pomiędzy 250°C i 325°C (z maksimum szybkości dekompozycji w temperaturze ok. 300°C). Masa powstałego produktu jest zbliżona w obydwu przypadkach, zaś w pozostałościach po rozkładzie udało się wyodrębnić jedynie siarczek kadmu.

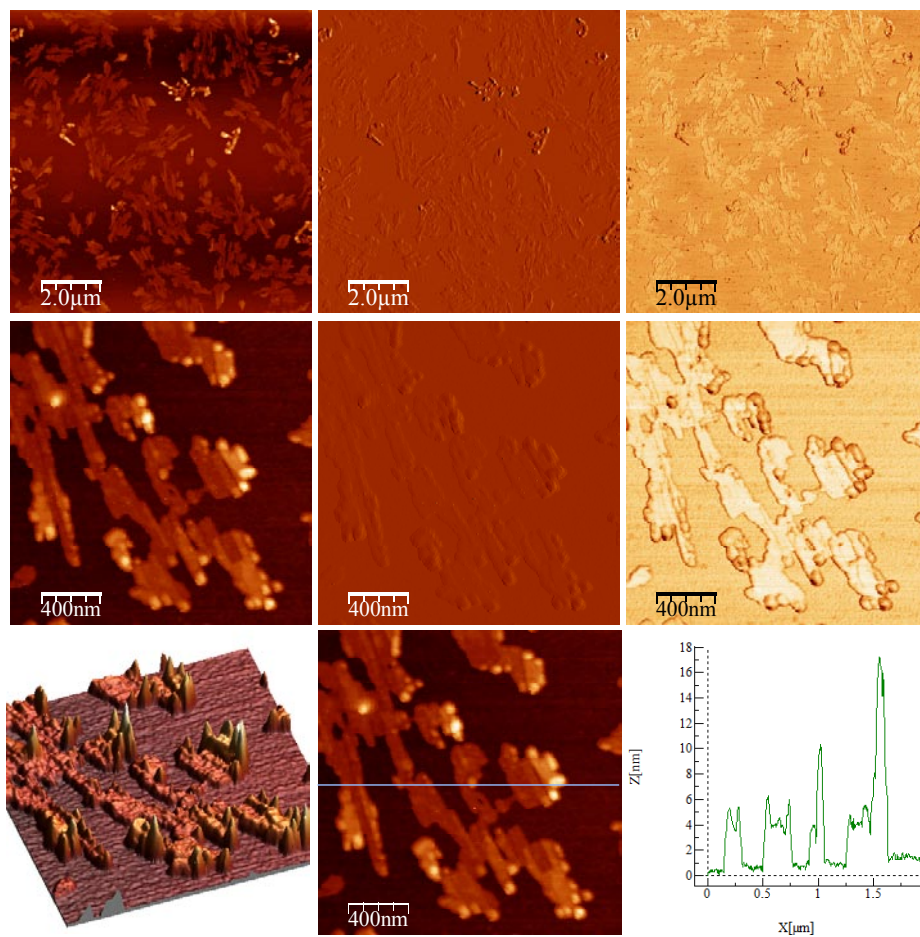


Rys. 143. Krzywe TG i DTG zarejestrowane dla **6** w atmosferze utleniającej.

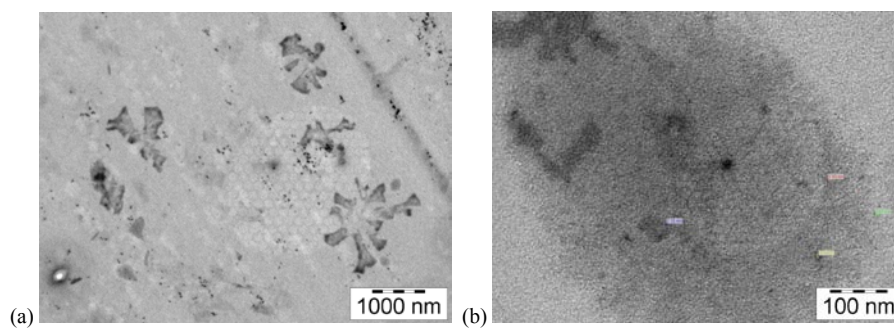
5.7. Otrzymywanie cienkich warstw

5.7.1. Cienkie warstwy uzyskane techniką nakładania obrotowego

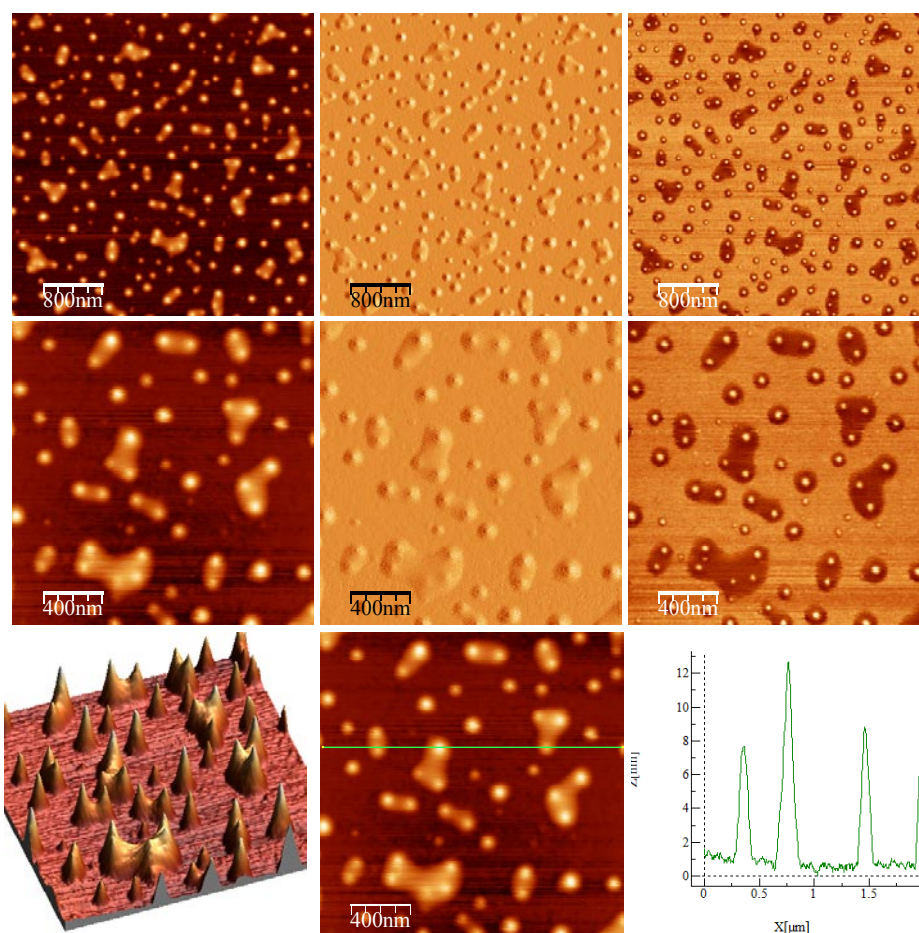
Możliwość zastosowania omawianej grupy połączeń wpłynęła na podjęcie decyzji o przeprowadzeniu dodatkowych badań, w tym obejmujących struktury tworzone w cienkich warstwach. W tym celu badane kompleksy o mieszanych ligandach S-donorowych **6**, **7** i **10** oraz homoleptyczny silanotiolan kadmu(II) **2** rozpuszczono, a następnie naniesiono na uprzednio przygotowane podłoża za pomocą techniki nakładania obrotowego (ang. *spin-coating*). Wszystkie układy, po naniesieniu na hydrofilowe podłoże (płytkę Si(111) pokryta na powierzchni warstwą samoistnego tlenku) analizowano przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*, AFM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (ang. *Transmission Electron Microscopy*, TEM). Kompleks **6** w wyniku nanoszenia z roztworu THF na płytkę krzemową techniką *spin-coating* przybiera formę płatków śniegu (Rys. 144). Uzyskane struktury mają kilka μm szerokości i około 5 nm wysokości. Mikrografie TEM (Rys. 145a) potwierdzają obecność (zwłaszcza na brzegach poszczególnych płatków) małych tworów o wielkości od 1 do 3 nm.



Rys. 144. Obrazy AFM warstwy 6 (topografia powierzchni, obraz amplitudowy oraz fazowy).

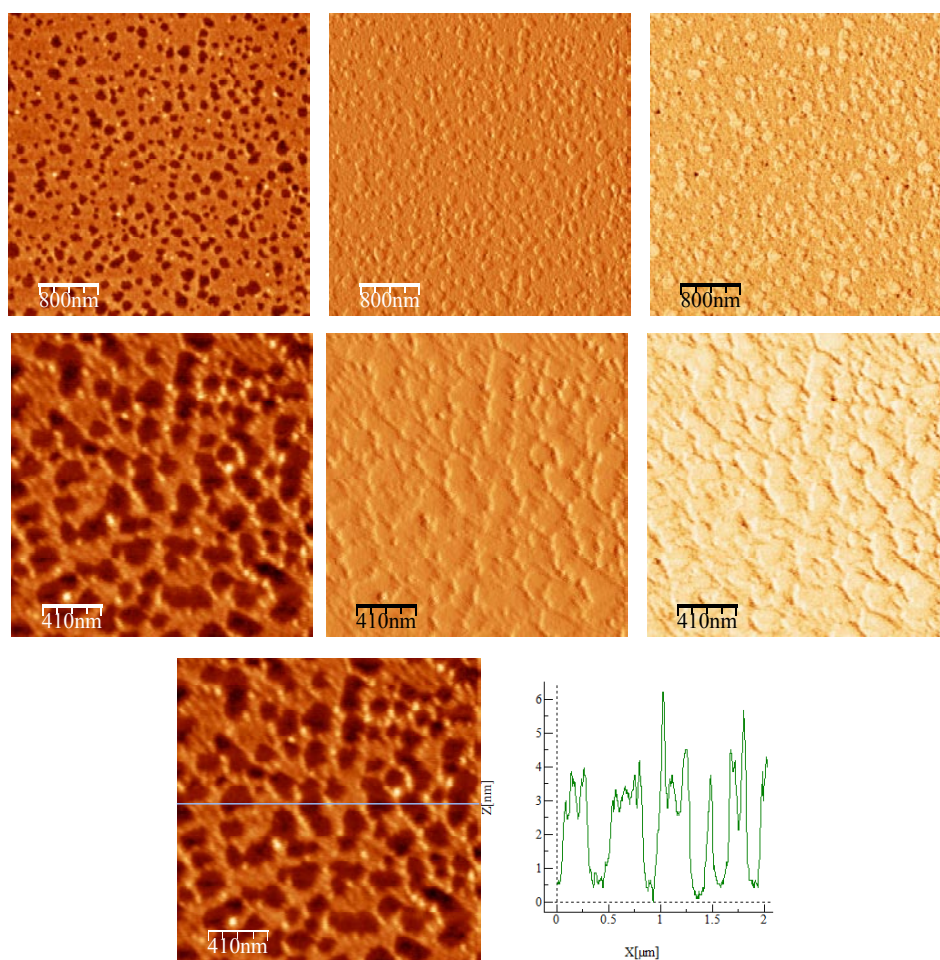


Rys. 145. Mikrofotografie TEM wykonane dla warstw kompleksów (a) 6 i (b) 7.



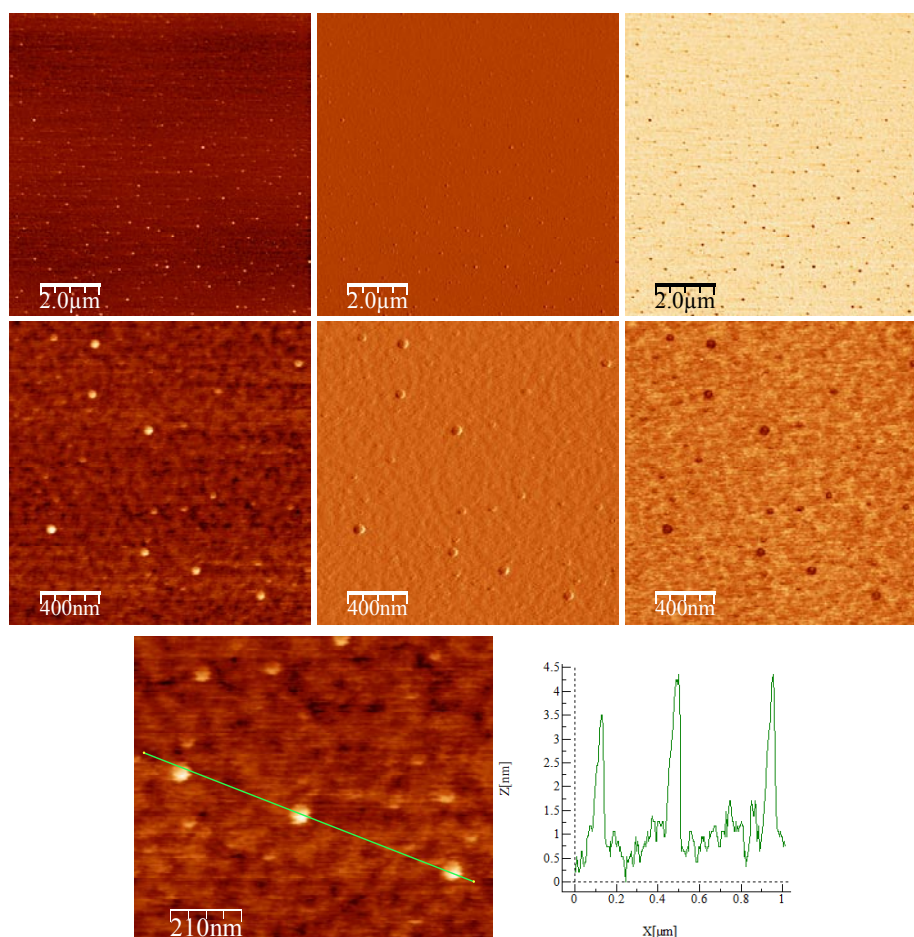
Rys. 146. Obrazy AFM warstwy **7** (topografia powierzchni, obraz amplitudowy i fazowy).

Jonowy kompleks **7** nałożony na podłoże posiada inną, ciekawą formę. Związek samoorganizuje się w równomiernie rozłożone, nieregularne struktury w kształcie „kropel” o wielkości 10 nm (Rys. 146). Mikrofotografia TEM (Rys. 145b) przedstawia z kolei mniejsze indywidua, co może być związane z zastosowaną w przypadku mikroskopii elektronowej techniką przygotowania próbek, wymagającą napyłania węglem. Kompleks **10** samoorganizuje się w cienkie, porowate warstwy (Rys. 147). Średnica porów wynosi od 50 nm do 500 nm. Grubość filmu wynosi z kolei około 3 nm. Na mikrofotografiach TEM widoczne są zaś nieduże cząstki o wielkości ok. 3 nm.



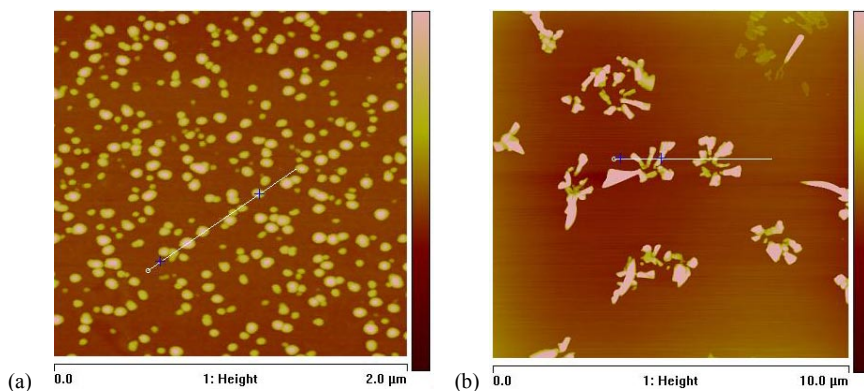
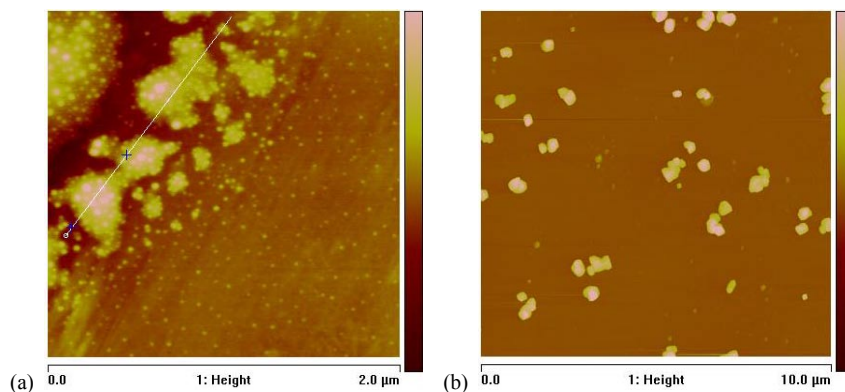
Rys. 147. Obrazy AFM warstwy **10** (topografia powierzchni, obraz amplitudowy oraz fazowy).

W przypadku homoleptycznego silanotiolanu kadmu(II) **2** w uzyskanych warstwach widoczne są sferyczne, nieregularne struktury (3 – 10 nm, Rys. 148).

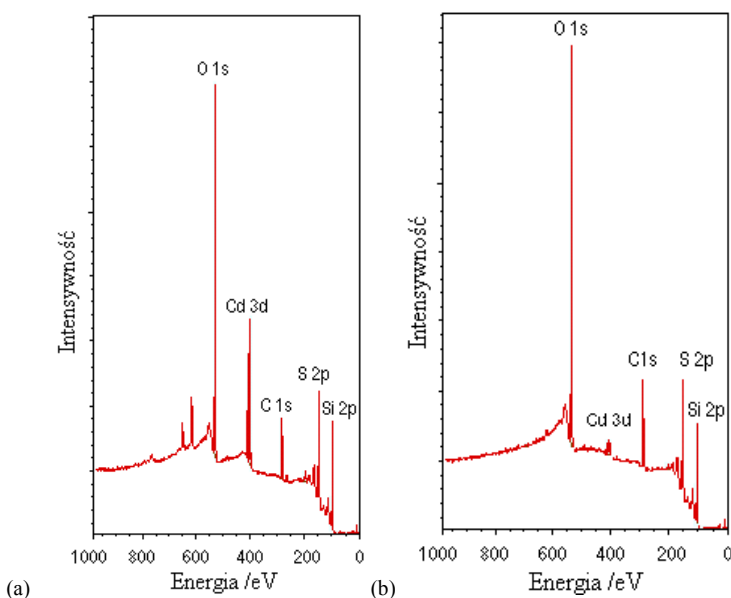


Rys. 148. Obrazy AFM warstwy 2 (topografia powierzchni, obraz amplitudowy i fazowy).

Powierzchnię próbek analizowano także po wygrzewaniu przez dobę w temperaturze 70°C oraz po trawieniu plazmą 5 minut przy 100 W. Uzyskane obrazy przedstawiono na Rys. 149 i 150. Na podstawie obrazów uzyskanych przy użyciu mikroskopii sił atomowych można stwierdzić, że bardziej odporne na zastosowane czynniki są cienkie warstwy obojętnego elektrycznie kompleksu **6**. Jonowy związek **7** był mniej stabilny, o czym może świadczyć odmienna morfologia filmów.

Rys. 149. Obrazy AFM uzyskane dla warstw **6** po (a) wygrzewaniu (b) trawieniu plazmą.Rys. 150. Obrazy AFM uzyskane dla warstw **7** po (a) wygrzewaniu (b) trawieniu plazmą.

W celu potwierdzenia składu warstw uzyskanych techniką nakładania obrotowego zastosowano spektroskopię fotoelektronów (ang. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, ESCA). Metoda ta może być wykonywana w dwóch wariantach — zależnie od energii fotonów pobudzających. XPS (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) to spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim. Większości informacji uzyskiwanych z badań XPS dostarczają widma podpoziomów rdzenia. Energie wiązania i względne natężenia poszczególnych linii pozwalają na identyfikację atomów i wyznaczenie ich koncentracji. Dla danego atomu energia wiązania poziomu rdzenia E_B zmienia się nieznacznie zależnie od rozkładu ładunku w powłoce walencyjnej. Technikę tę wykorzystano w celu scharakteryzowania otrzymanych połączeń obojętnych (na przykładzie **6**) i jonowych (na przykładzie kompleksu **7**). Uzyskane widma (Rys. 151) dostarczają informacji o obecności atomów O, Cd, C, N, S i Si — a zatem wszystkich tych, które występują w analizowanych związkach. Ponadto dostarczają one przesłanek przemawiających za znaczną czystością cienkich warstw kompleksów kadmu sporządzonych techniką nakładania obrotowego.



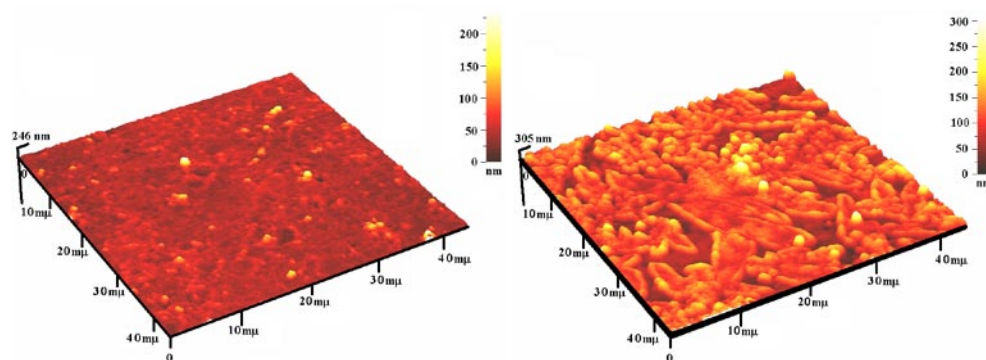
Rys. 151. Widma XPS warstw (a) **6** oraz (b) **7**.

5.7.2. Cienkie warstwy uzyskane techniką MAPLE

Cienkie warstwy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNET}_2)]_2$ osadzono także przy zastosowaniu techniki MAPLE^u. W tym celu wykorzystano podłoża krzemowe oraz laser o strumieniu $0,15 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ (energia $3,7\cdot 10^{-3} \text{ J}$). Pierwszym etapem analizy warstw było zweryfikowanie ich składu przez pomiar przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. Widma uzyskanych depozytów charakteryzują się występowaniem maksimów absorpcji przy 2973 i 2930 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$, $1455 \delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$, $\delta_{\text{nożycowe}}(^t\text{Bu})$, $1242 \delta_{\text{szkieletowe}}(^t\text{Bu})$, $1272 \nu(\text{N-C-S})$, $1185 \nu(\text{C-O})$, $1065 \nu(\text{Si-O})$, $987 \nu(\text{C-S})$ oraz $664\text{-}690 \nu(\text{Si-S})$, co potwierdza, że udało się uzyskać warstwy związku **6**. Obraz warstw osadzanych przy niskim ciśnieniu panującym w komorze ($2\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$), uzyskany przy zastosowaniu mikroskopii sił atomowych (AFM) przedstawiono na Rys. 152. Warstwa ta charakteryzuje się ciągłą i stosunkowo gładką powierzchnią. Nierówność filmów wzrasta wraz ze zwiększającym się ciśnieniem wewnątrz komory (od $14,5 \text{ nm}$ przy $2\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$, do 35 nm przy $6,3\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$). Przy ciśnieniu $2\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ (Rys. 152) wzrost warstw zachodzi najprawdopodobniej warstwa po warstwie (mechanizm Frank-van der Merwe), zaś przy $6,3\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ występuje mieszany typ wzrostu - najpierw dwuwymiarowy wzrost kilku warstw, zaś po nim zarodkowanie i wzrost pakietów (mecha-

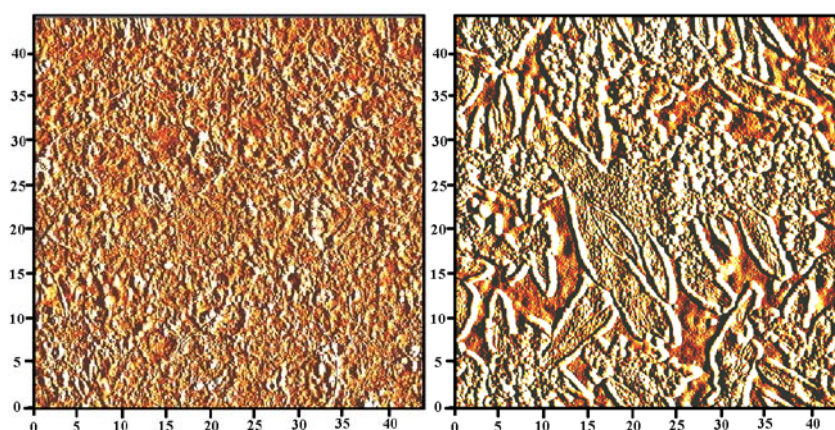
^u A.Kropidłowska, A.Rotaru, C.Constantinescu, N.Scarisoreanu, M.Dumitru, M.Strankowski, M.Gazda, P.Rotaru, M.Dinescu, B.Becker, The 8th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Palermo (2007) *Book of Abstracts*, 203.

nizm Straskiego-Krastinova) [412,413]. W przypadku mieszanego typu wzrostu, cząstki początkowo organizują się na Si(100) w monowarstwy, następnie zaś tworzą się trójwymiarowe „wyspy”. Możliwą tego przyczyną jest wzrost naprężeń spowodowany niedopasowaniem pomiędzy przerwami w strukturze krystalicznej warstwy.



Rys. 152. Obrazy 3D warstwy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 \mathbf{6}$ przy $0,15 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $2\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ (po lewej) oraz $6,3\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ (po prawej).

Obrazy dwuwymiarowe (2D, $44\mu\text{m} \times 44\mu\text{m}$) również wskazują na tworzenie się równej i jednorodnej warstwy pod ciśnieniem $2\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ (Rys. 153), podczas, gdy przy wyższym ciśnieniu ($6,3\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$) podłoże nie jest całkowicie pokryte warstwą kompleksu. Wydłużanie czasu osadzania przy tym ciśnieniu również nie powoduje polepszenia jakości warstwy, ponieważ jeszcze przed ukończeniem wzrostu zgodnie z mechanizmem Straskiego-Krastinova rozpoczyna się najprawdopodobniej wzrost epitaksjalny.



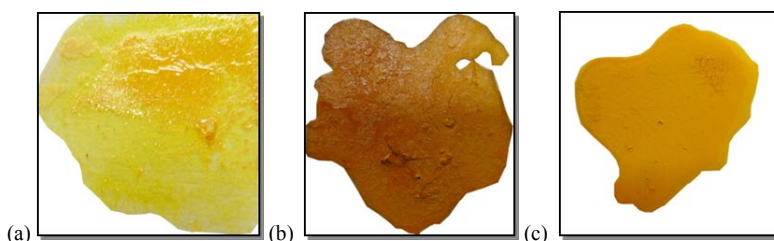
Rys. 153. Obrazy 2D warstwy $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2 \mathbf{6}$ przy $0,15 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $2\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ (po lewej) oraz $6,3\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ (po prawej).

Grubość osadzonych filmów, która zależy od energii promieniowania laserowego oraz czasu ekspozycji, została oszacowana na podstawie badań elipsometrycznych. Najwyższą jednorodnością odznaczają się warstwy otrzymane przy ciśnieniu $2 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-2}$ (85%) i mają one grubość $85 \pm 6 \text{ nm}$. Jak wskazują przeprowadzone badania są to optymalne warunki do osadzania kompleksu **6** przy użyciu techniki MAPLE. Uzyskane w ten sposób warstwy postanowiono wykorzystać jako prekursor siarczku kadmu (Metoda A). Podłoża wraz z osadzonym na nich kompleksem **6** poddano ogrzewaniu od 20°C do 340°C z szybkością $0,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Skład otrzymanych depozytów określono przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD), zaś wyniki porównano z danymi z International Centre for Diffraction Data [414]. Okazało się, że uzyskano jednorodne warstwy heksagonalnego $\alpha\text{-CdS}$ (**A**), co potwierdziły również badania przy użyciu FIR oraz EDS. Połączenie osadzania kompleksu przy użyciu MAPLE połączone z wygrzewaniem prekursora może zatem stanowić dogodną metodą prowadzącą do otrzymania warstw siarczku kadmu.

5.8. Kompleksy kadmu(II) o rdzeniu bogatym w siarkę jako substraty do otrzymywania CdS

Przedstawione dotychczas dane stanowiły przesłanki przemawiające za tym, że możliwe jest posłużenie się analizowaną grupą związków kompleksowych kadmu(II) z mieszanymi ligandami S-donorowymi do uzyskania siarczku kadmu(II). W celu zweryfikowania tej hipotezy przeprowadzono bezpośredni rozkład pirolityczny poszczególnych połączeń koordynacyjnych (Metoda B), jak również termiczne odparowanie z kondensacją lotnych produktów na podłożach szklanych (Metoda C). Do badań ponownie wytypowano $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ oraz – jako związki porównawcze – homoleptyczne kompleksy kadmu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ **2** i $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2^v$. Produkty otrzymane w wyniku zastosowania procedur B i C zaprezentowano na Rys. 154 i 155. W przypadku prostej pirolizy uzyskano stosunkowo grube warstwy depozytu, zaś przy zastosowaniu procedury odparowania cienkie warstwy poszczególnych produktów. W tym miejscu warto nadmienić, że kompleks $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ odznaczał się w tych warunkach zbyt niską lotnością, by możliwe było jego napylenie. Podobny problem napotkano podczas próby zastosowania jako substratu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_2$ **10**. Podjęto także próbę zastosowania napyłarki (metoda C) jednakże ze względu na zbyt długą drogę do stolika z podłożem lotne produkty rozkładu osadzały się jedynie na bocznych ściankach kwarcowego naczynka, w którym znajdował się substrat.

^v A.Kropidłowska, M.Strankowski, M.Gazda, B.Becker, Zjazd Naukowy SSPTChem, Tylmanowa (2007) *Materiały Zjazdowe*, 80.



Rys. 154. Fotografie uzyskanych w Metodzie B warstw. Jako substraty posłużyły (a) **2**, (b) $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, (c) **6**.



Rys. 155. Fotografie uzyskanych w Metodzie C warstw. Jako substraty posłużyły (a) **2**, (b) **6**.

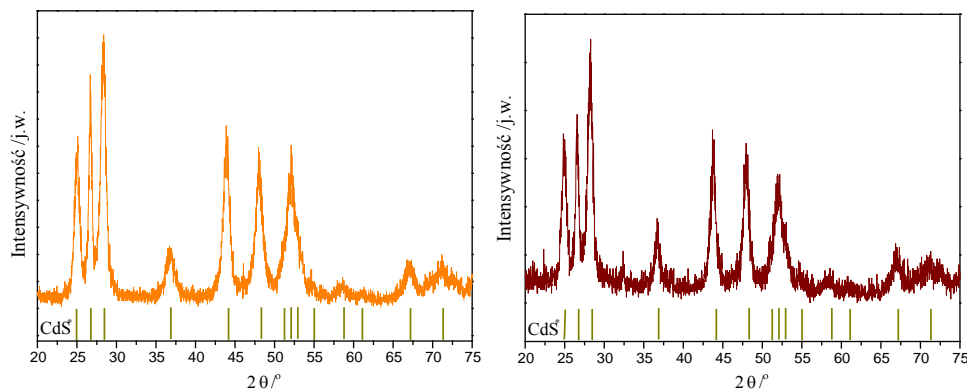
5.8.1. Dyfraktometria proszkowa

W wyniku rozkładu termicznego uzyskano żółte depozyty. W celu zweryfikowania ich składu przeprowadzono badania przy użyciu dyfraktometrii proszkowej (*ang. X-Ray Diffraction, XRD*). Uzyskane dyfraktogramy dla związków **2** i **6** przedstawiono na Rys. 156. Wyniki sugerują, że siarczek kadmu stanowi jedyny produkt rozkładu kompleksów kadmu o rdzeniu bogatym w siarkę. Co więcej, w badanych przypadkach uzyskano układ maksimów dyfrakcyjnych charakterystyczny dla α -CdS, krystalizującego w układzie heksagonalnym (struktura wurcytu, JCPDS 41-1049 [415]). Uzyskane dane porównano z tymi zawartymi w bazie International Centre for Diffraction Data [414]. Rozmiar krystalitów (d) w przypadku kompleksu **6** został oszacowany na podstawie równania Scherrera (33) [416,417] i piksu $43,966^\circ/2\theta$ (110) na 12,64 nm.

$$d = \frac{0,94 \cdot l}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (33)$$

gdzie: l - długość fali promieniowania ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$ nm),
 β - szerokość piksu w połowie wysokości (*ang. full-width at half maximum, FWHM*),
 θ - kąt Bragga.

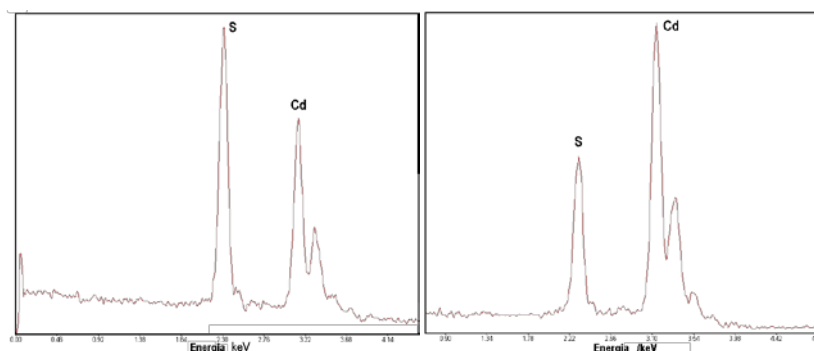
Zarejestrowane dyfraktogramy zawierają maksima charakterystyczne dla płaszczyzn (002), (100), (101), (102), (110), (2-10), (103) i (112) CdS. Jednocześnie na uzyskanych widmach brak widocznych produktów ubocznych czy zanieczyszczeń. Ponadto, przeprowadzono dodatkowe badania, które pokazały, że produkty rozkładu w atmosferze tlenu oraz gazu obojętnego (Ar) są praktycznie takie same. Niezależnie od zastosowanej metody zawsze uzyskiwano układ pasm charakterystyczny dla heksagonalnego siarczku kadmu.



Rys. 156. Dyfraktogramy produktów rozkładu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** i $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_2$ **2**.

5.8.2. Widma dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego

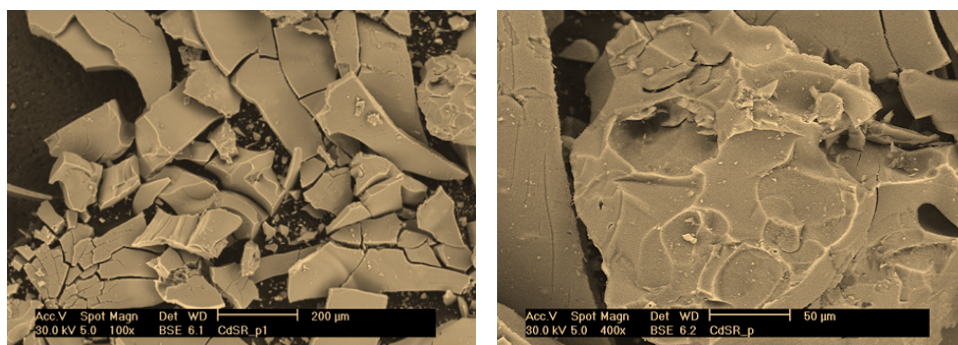
W celu dodatkowego potwierdzenia obecności jedynie siarczku kadmu w depozytach uzyskanych w wyniku rozkładu badanych kompleksów przeprowadzono analizę z użyciem elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) z przystawką do dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (*ang. Energy Dispersive Spectrometry*, EDS). Obserwacje prowadzone przy zastosowaniu elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) pozwalają zobrazować zróżnicowanie składu chemicznego. Takie mikroanalizy chemiczne umożliwiają zatem poznanie składu chemicznego w dowolnie wybranym punkcie próbki lub uśrednionego składu całej badanej powierzchni. W wyniku przeprowadzonej analizy foto-rozdzielczej potwierdzono, że badane próbki stanowią siarczek kadmu, jako że na sporządzonych widmach (Rys. 157) obecne są jedynie serie linii charakterystycznych dla siarki (linia K 2,3075 keV) i kadmu (linia L 3,1315 keV).



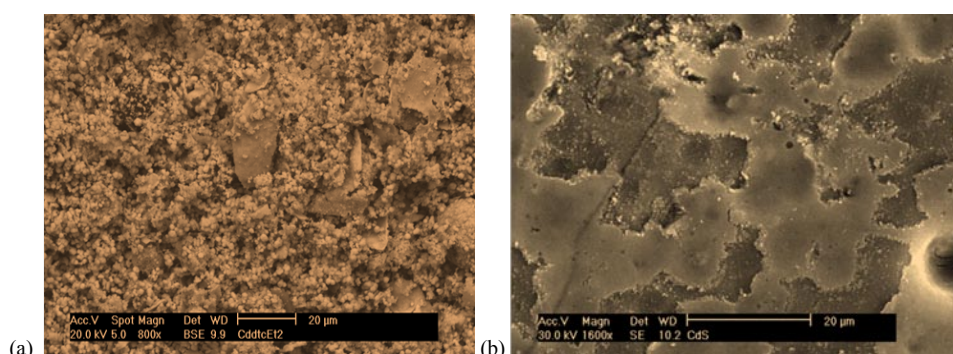
Rys. 157. Widma EDS produktów rozkładu
(a) $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6**, (b) $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_2$ **10**.

5.8.3. Mikroskopia elektronowa

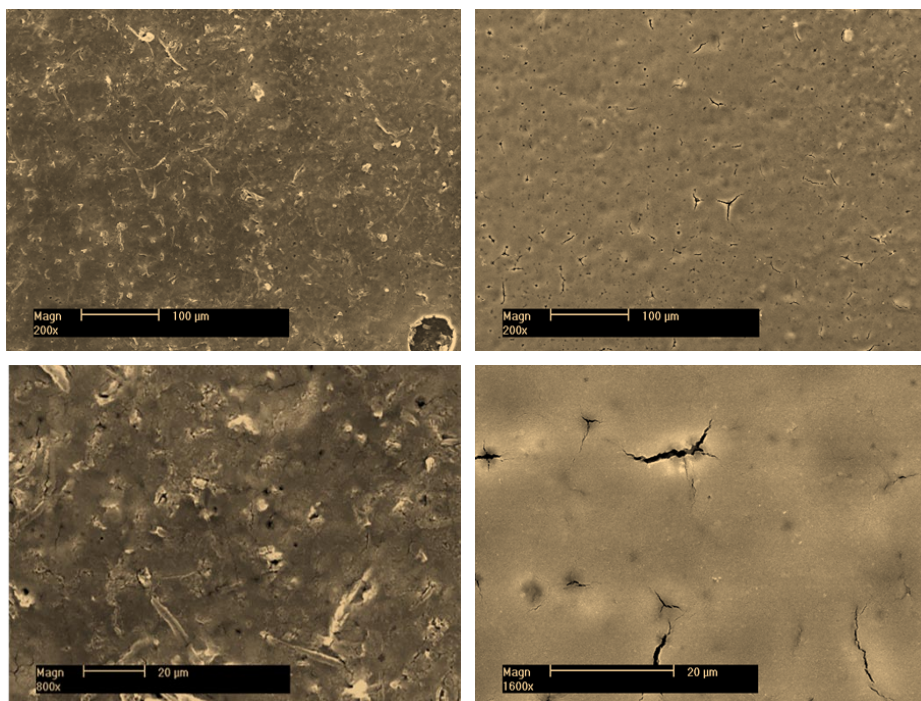
Techniki mikroskopii elektronowej umożliwiają bliższą charakterystykę otrzymanych warstw. Z tego też względu wykonano mikrofotografie przy zastosowaniu skaningowej mikroskopii elektronowej (*ang. Scanning Electron Microscopy, SEM*) oraz mikroskopii transmisyjnej (*ang. Transmission Electron Microscopy, TEM*). Kolejne fotografie przedstawiają obrazy warstw siarczku kadmu(II) uzyskanych w wyniku pirolizy $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ **2**, $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)][\text{Bu}_4\text{N}]$ **7**, $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$, $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** oraz $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)]_2$ **10**. Rozkład termiczny homoleptycznego silanotiolanu kadmu(II) prowadzi do uzyskania depozytu (Rys. 158), który na skutek występujących naprężeń termicznych podczas pirolizy pękał. Jego powierzchnia jest jednakże bardziej jednorodna w porównaniu do produktu rozkładu dietyloditiokarbaminianu (Rys. 159a) oraz układu jonowego (Rys. 159b). $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ rozkłada się, tworząc agregaty drobnych bezkształtnych cząstek, zaś $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)][\text{Bu}_4\text{N}]$ tworzy warstwę o nieregularnych brzegach.



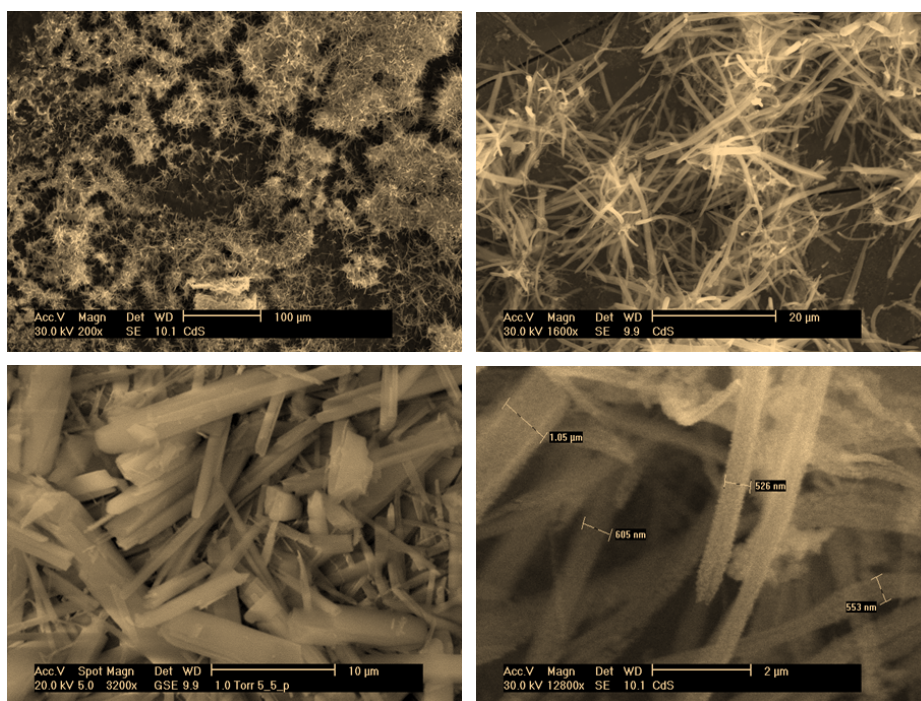
Rys. 158. Mikrofotografie SEM powierzchni produktu rozkładu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ (Metoda B).



Rys. 159. Mikrofotografie SEM powierzchni produktów rozkładu (Metoda B) (a) $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2$ i (b) **7**.

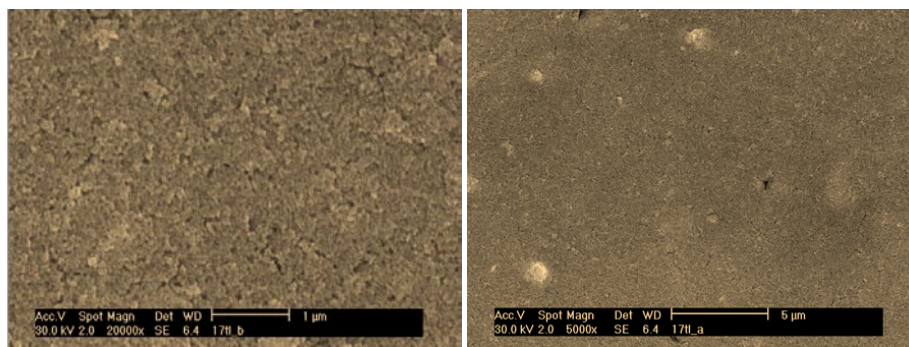


Rys. 160. Mikrofotografie SEM powierzchni produktu rozkładu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_6$ (metoda B)

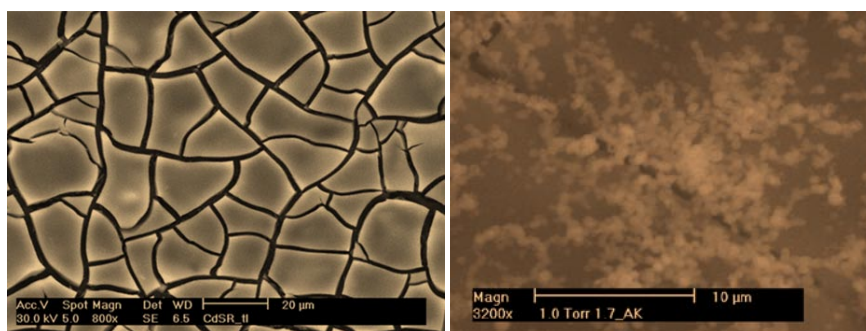


Rys. 161. Mikrofotografie SEM produktu rozkładu (metoda B) $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]_{10}$.

Kompleks **6** w wyniku pirolizy tworzy jednorodne warstwy, w których występują lokalne pęknięcia (Rys. 160). Spośród produktów pirolizy, uzyskanych przy zastosowaniu metody B najciekawszą morfologią powstałego depozytu odznacza się produkt rozkładu heteroleptycznego kompleksu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_2]$ **10**. Tworzy on cienkie paski o gładkiej powierzchni, przypominające kształtem wstążki makaronu o szerokości około 500 nm i długości od kilku do kilkunastu mikrometrów (Rys. 161). Zbliżony nitkowate kształty były obserwowane m.in. przez zespół O'Briena w przypadku NiS [418]. Bardziej regularną powierzchnię warstwy uzyskanej przy zastosowaniu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ **6** jako prekursora udało się otrzymać w przypadku metody C (Rys. 162). Także depozyty CdS sporządzone, gdy jako prekursor posłużył **2**, odznaczają się większą jednorodnością, przy czym (podobnie jak w metodzie B) uzyskane warstwy są popękane wskutek występujących naprężeń termicznych.

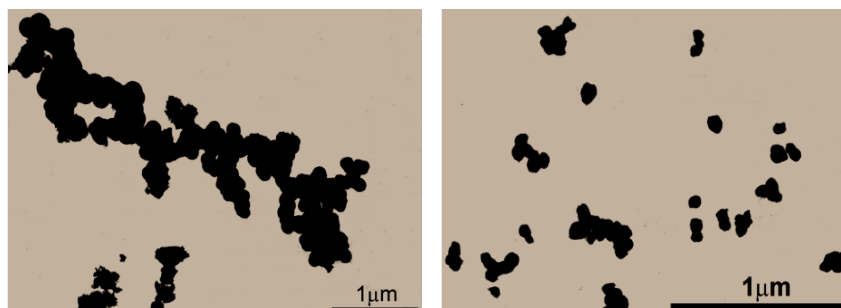


Rys. 162. Mikrofotografie SEM powierzchni warstwy uzyskanej przy zastosowaniu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ **6** jako prekursora (metoda C).



Rys. 163. Mikrofotografia SEM powierzchni warstwy uzyskanej przy zastosowaniu $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ **2** jako prekursora (metoda B) i (metoda C).

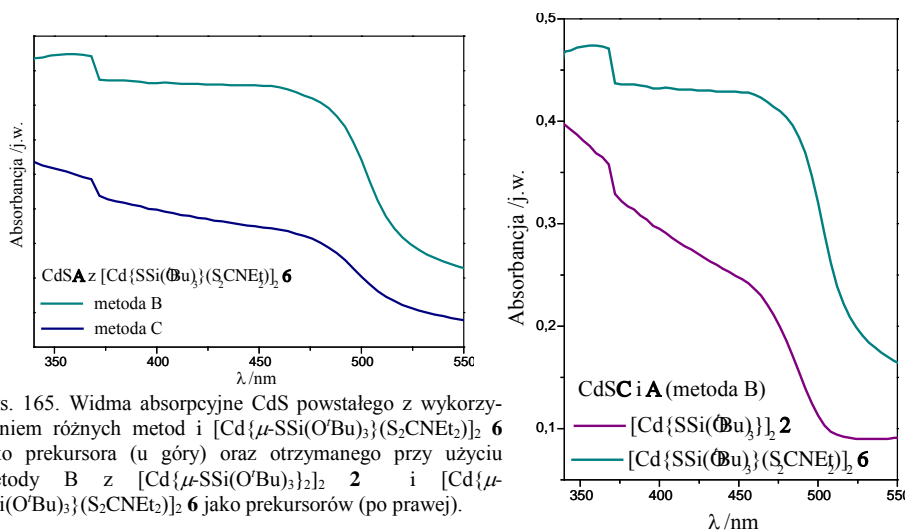
Przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (Rys. 164) wyznaczono z kolei rozmiar i zbadano morfologię uzyskanych warstw produktów rozkładu kompleksów $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ **6** oraz $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ **2**. W obydwu przypadkach produkty dekompozycji składają się z drobnych, polikrystalicznych ziaren.



Rys. 164. Mikrofotografie TEM produktów rozkładu termicznego $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** oraz $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ **2** (metoda B).

5.2.4. Charakterystyka spektroskopowa

Dla uzyskanych warstw sporządzono absorpcyjne widma elektronowe w zakresie UV-Vis (Rys. 165). Absorpcji w zakresie widzialnym nie wykazywał żaden z analizowanych związków. Poszczególne pasma absorpcji są wynikiem występowania przejść do podpoziomów pasma przewodnictwa rozszczepionych na skutek tzw. *quantum-size confinement*. Krawędź absorpcji położona jest około 500 nm – jest zatem przesunięta względem wartości charakterystycznej dla CdS syntezowanego w masie ($\lambda_{\text{bulk}}=515$ nm) - co jest spowodowane mniejszym rozmiarem cząstek powstałego siarczku. Absorpcja przy około 470 nm związana jest z kolei z absorpcją CdS (~2,48 eV), o wartości przesuniętej w stronę promieniowania niebieskiego (*ang. blueshift*) o 12 nm w porównaniu do CdS otrzymywanego w masie (2,42 eV, 495 nm). Zaobserwowany efekt nie jest tak widoczny, jak w przypadku innych opisanych w literaturze układów typu *nano*-CdS z powodu większych wymiarów poszczególnych agregatów.

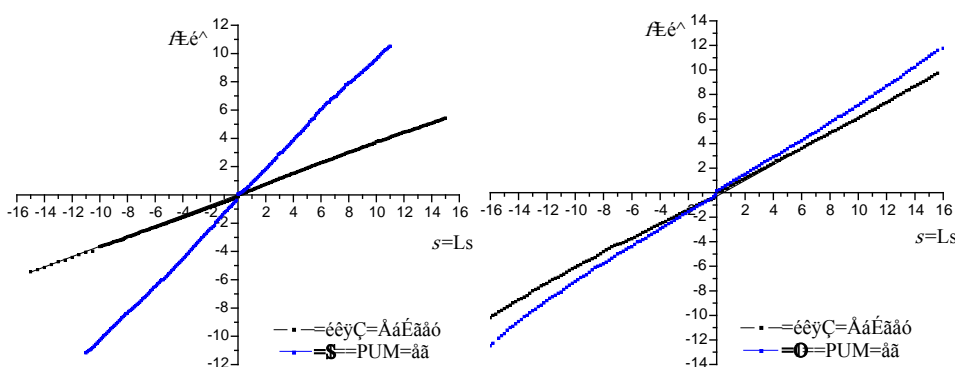


Rys. 165. Widma absorpcyjne CdS powstałego z wykorzystaniem różnych metod i $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** jako prekursora (u góry) oraz otrzymanego przy użyciu metody B z $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]_2$ **2** i $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** jako prekursorów (po prawej).

W celu dodatkowego potwierdzenia czystości i składu produktów rozkładu kompleksów przeprowadzono pomiary przy zastosowaniu spektroskopii w zakresie dalekiej podczerwieni. Na uzyskanych widmach w każdym z badanych przypadków obecne jest zaledwie jedno pasmo absorpcji z maksimum około 254 cm^{-1} . Jest to pik związany z drganiami rozciągającymi wiązań Cd-S.

5.8.5. Fotoprzewodnictwo

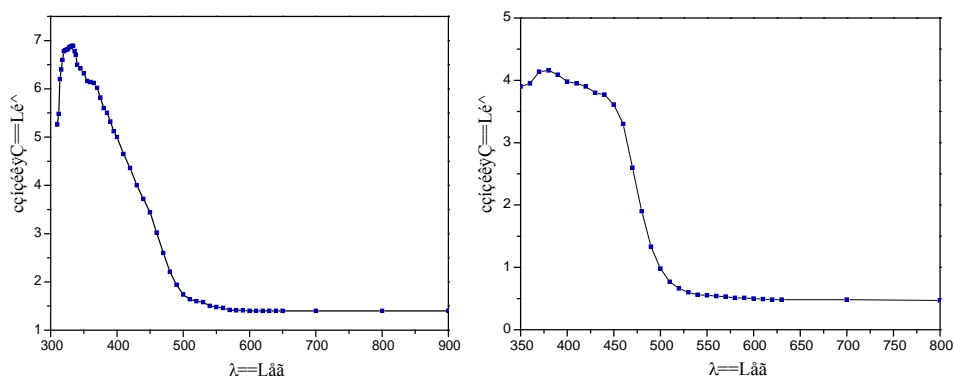
W przypadku związków będących półprzewodnikami typu II/VI rutynowo wykonuje się badania właściwości wywoływanych promieniowaniem elektromagnetycznym. Do jednych z najczęściej stosowanych badań należą pomiary fotoprzewodnictwa. Jak już wspomniano w Rozdziale 2.2.2.1.1, siarczek kadmu wykorzystuje się do budowy części roboczych fotorezystorów, a więc elementów półprzewodnikowych, które pod wpływem promieniowania świetlnego silnie zmieniają swoją rezystancję wskutek tworzenia par elektron-dziura. W celu poznania charakterystyki prądowo-napięciowej warstw uzyskanych przy zastosowaniu poszczególnych prekursorów molekularnych niezbędne było uzyskanie możliwie jednolitych filmów. Produkty termolizy przy zastosowaniu metody B, jak się bowiem okazało, nie nadawały się do pomiarów fotoelektrycznych. W tym celu wykorzystano zatem bardziej regularne warstwy uzyskane przy zastosowaniu metody C. Przeprowadzono charakterystykę prądowo-napięciową dwóch związków: heteroleptycznego kompleksu z mieszanymi ligandami **6** oraz homoleptycznego silanotiolanu kadmu **2**^w. W przypadku pozostałych układów (m.in. **10**) nie udało się uzyskać nawet przy zastosowaniu metody C jednorodnych warstw nadających się do omawianych pomiarów. Przebiegi zależności I-V (Rys. 166) w całym zakresie pomiarów (do 16 V) okazały się liniowe, zatem udało się stworzyć kontakty omowe.



Rys. 166. Charakterystyki prądowo-napięciowe CdS otrzymanego z wykorzystaniem jako prekursorów kompleksów **6** (po lewej) i **2** (po prawej).

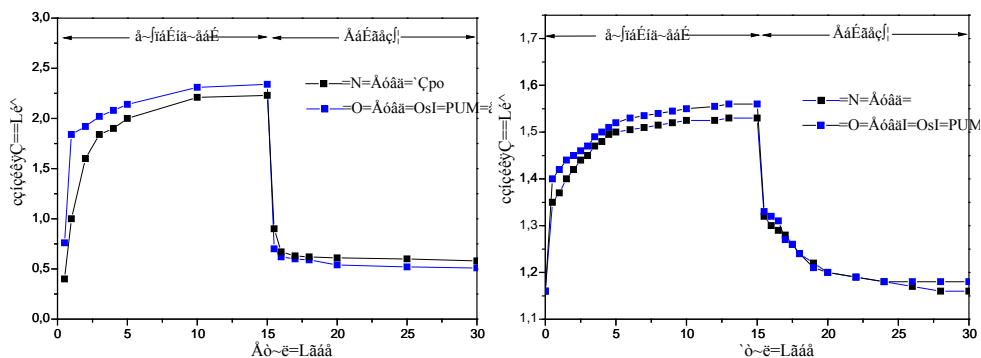
^w A.Kropidłowska, P.Grygiel, M.Gazda, B.Becker, Symposium "From Molecular Recognition to Molecular Devices", Gdańsk (2007), *Abstracts*, 49.

Na Rys. 167 przedstawiono spektralną charakterystykę fotoprądową dwóch analizowanych kompleksów. Największe wartości zarejestrowanego prądu uzyskano w zakresie 320-480 nm z maksimum przy 331 nm i 364 nm.



Rys. 167. Spektralna charakterystyka prądowa CdS otrzymanego z wykorzystaniem $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}_2]_2$ **2** oraz $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** jako prekursorów (metoda C).

Pomiary przewodnictwa w tzw. ciemności oraz fotoprzewodnictwa przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Na Rys. 168 przedstawione są zależności wzrostu i spadku fotoprzewodnictwa przy 2 V. Przedstawiają one dwa kolejne cykle z czasem wzrostu wynoszącym 15 minut i zanikiem do momentu osiągnięcia początkowej wartości prądu ciemnego. Rejestrowany fotoprąd wzrasta powoli, aczkolwiek nie liniowo wraz z wydłużaniem czasu naświetlania. W kolejnym cyklu wzrost fotoprądu jest większy, ponownie zbliżając się do pewnej charakterystycznej wartości (15 min). Wzrost wartości fotoprądu w kolejnych cyklach był obserwowany również przez innych badaczy [419] i zjawisko to tłumaczy się m.in. zmniejszaniem ilości tlenu zaadsorbowanego na powierzchni badanej warstwy w kolejnych przebiegach.



Rys. 168. Charakterystyki prądowe (wzrost i zanik fotoprądu) CdS otrzymanego z wykorzystaniem $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}_2]_2$ **2** oraz $[\text{Cd}\{\mu\text{-SSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3\}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)]_2$ **6** jako prekursorów (metoda C).

6 WNIOSKI I PLANY NA PRZYSZŁOŚĆ

*Co wiemy, to tylko kropelka.
Czego nie wiemy, to cały ocean*

Isaac Newton

Przeprowadzone prace badawcze skoncentrowane były przede wszystkim na syntezie nowych kompleksów o rdzeniu bogatym w siarkę i zawierających dwa różne ligandy S-donorowe skoordynowane z centrum metalicznym. Wiąże się to ściśle z poszukiwaniem układów mogących stanowić źródło pojedynczych i efektywnych prekursorów odpowiednich siarczków. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że najdogodniejszym układem reakcyjnym jest mieszanina zawierająca źródło (a) tiolanu metalu ($[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2]$ lub $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$), (b) liganda ditiokarbaminianowego lub tionowego (sól sodowa, potasowa lub amonowa w przypadku reszty S_2CNR_2 , bądź $\text{S}=\text{C}(\text{NHR})_2$) oraz (c) sól czwartorzędową typu $\text{R}'_4\text{AX}$. W większości przeprowadzonych reakcji (zwłaszcza prowadzonych dwufazowo: toluen/woda) niezbędny okazał się właśnie dodatek katalizatora przeniesienia międzyfazowego. W zależności od warunków prowadzenia reakcji uzyskano układy elektrycznie obojętne bądź jonowe – o kompleksowym anionie. Reakcje prowadzone w układzie toluen/propanol-2 umożliwiły – poza otrzymaniem pożądanych układów o mieszanych S-donorach – wyizolowanie produktów zawierających w sferze koordynacyjnej również inne atomy donorowe. Związki takie – chociaż nie były bezpośrednim przedmiotem prowadzonych prac badawczych – są interesujące ze względu na swoją strukturę i dlatego wydaje się wskazane przeprowadzenie w przyszłości dalszych badań, ukierunkowanych na otrzymanie i bliższą charakterystykę właśnie tego typu pochodnych. Głównym wnioskiem, jaki można wyciągnąć na podstawie uzyskanych wyników, jest jednakże możliwość otrzymania związków koordynacyjnych o rdzeniu bogatym w siarkę w ramach omawianego zestawu reagentów. Realizując założenie niniejszej pracy opracowano bowiem dogodną metodę syntezy mieszanych heteroleptycznych tri-*tert*-butoksy-silanotiolanów zawierających równocześnie przykoordynowane inne ligandy siarkowe takie jak reszty ditiokarbaminianowe czy tionowe. Do tej pory nie udało się otrzymać pochodnych z ligandami ksantogenianowymi czy ditiiofosfinianowymi i z tego też względu w przyszłości należałoby przeprowadzić próby uzyskania tego typu kompleksów w obrębie układu zawierającego toluen i propanol-2, a być może warto byłoby rozszerzyć takie bada-

nia o reakcje prowadzone w innych rozpuszczalnikach. Uzyskane związki – jak wynika z wykonanych analiz – ulegają rozkładowi termicznemu z wydzieleniem odpowiednich siarczków. Wykonane wstępne próby aplikacyjne z zastosowaniem wybranych związków kompleksowych (Metody A-C) dostarczają przesłanek przemawiających za tym, że stanowią one dogodne prekursory heksagonalnego siarczku kadmu. Z tego względu celowe wydaje się przeprowadzenie w przyszłości ich osadzania z wykorzystaniem techniki CVD. W aspekcie tym warto również poddać szczegółowym analizom uzyskane kompleksy cynku(II). Należy także uwagę poświęcić badaniom heteroleptycznych związków niklu, o których krótko wzmiankowano w Rozdz. 5.5, rozszerzając wreszcie syntezy prowadzone w układzie $[MX(S_2CNR_2)(PR'_3)]/R''SH/Et_3N$ o analogiczne reakcje dla związków cynku i kadmu.

7

ABSTRAKT

W ramach prezentowanej rozprawy opracowano metodę syntezy związków koordynacyjnych zawierających mieszane ligandy S-donorowe, które stanowią reszta tri-*tert*-butoksylsilanotiolanowa oraz ditiokarbaminianowa bądź reszta silanotiolanowa i cząsteczka tionu. Kompleksy otrzymano w reakcji odpowiednich tri-*tert*-butoksylsilanotiolanów oraz ditiokarbaminianów (lub tionów) w układzie $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_2]_2 / (^-)\text{S}_2\text{CNR}_2 / \text{R}'_4\text{AX}$, stosując jako rozpuszczalnik mieszaninę toluen/propanol-2 oraz toluen/woda. Szczegółowym badaniom poddano układy zawierające w centrum metalicznym Cd i Zn, w wyniku czego otrzymano i scharakteryzowano 25 nowych związków kompleksowych, zawierających mieszane ligandy siarkowe. Ponadto określono strukturę 3 silanotiolanów cynku zawierających cząsteczki wody skoordynowane z centrami metalicznymi. Związki te reprezentują różne typy strukturalne – są wśród nich zarówno układy obojętne, jak i jonowe. Zbadane związki koordynacyjne, zawierające ligand silanotiolanowy, są pierwszymi scharakteryzowanymi układami z mieszanymi ligandami S-donorowymi, zawierającymi w swym składzie podstawnik z wiązaniem Si-S. Zostały one szczegółowo scharakteryzowane za pomocą analizy składu pierwiastkowego, metod spektroskopowych (FTIR, FIR, UV-Vis, NMR, MS), oraz termicznych (DSC, TGA, TGA/IR). W celu osadzenia cienkich warstw wybranych związków koordynacyjnych posłużono się techniką nakładania obrotowego oraz MAPLE, zaś uzyskane filmy analizowano przy użyciu mikroskopii (AFM), spektroskopii (IR, XPS, EDS) oraz wyznaczono ich grubość.

Część związków poddano charakterystyce przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz analizy termogravimetrycznej, które ujawniły, że związki o mieszanych ligandach S-donorowych charakteryzują się większą stabilnością termiczną od wyjściowych silanotiolanów. Przeprowadzono badania kinetyki dekompozycji. Ponadto, w ramach prowadzonych prac, dokonano rozkładu termicznego zsyntezowanych połączeń kadmu, w wyniku czego uzyskano warstwy żółtych depozytów, które scharakteryzowano przy użyciu metod mikroskopowych (SEM, TEM), spektralnych (FIR, UV-Vis) oraz dyfraktometrycznych (XRD). Przeprowadzono również wstępne badania fotoprzewodnictwa uzyskanych warstw. W wyniku przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że zsyntezowane kompleksy Cd rozkładają się do heksagonalnego siarczku kadmu i mogą być rozpatrywane jako prekursorzy warstw o właściwościach półprzewodnikowych.

8 ABSTRACT

A new method to synthesize coordination compounds with sulfur-rich centres resulting from the simultaneous presence of silanethiolato and dithiocarbamato groups or silanethiolato and thione ligands. The new complexes have been obtained in the reaction of respective tri-*tert*-butoxysilanethiolates and dithiocarbamates (or thiones) in toluene/propanol-2 as well as toluene/water mixtures using $[\text{Cd}\{\text{SSi}(\text{O}'\text{Bu})_3\}_2] / (^-)\text{S}_2\text{CNR}_2 / \text{R}'_4\text{AX}$ reaction system. Products containing cadmium and zinc atom in metallic center were especially carefully studied and analyzed. As a result 25 new species containing mixed S-donor ligands were obtained. Whatmore, structures of 3 zinc(II) silanethiolates containing water molecule coordinated to Zn atom were determined. These compounds represent different structural types. There are both ionic and electrically neutral species among them. These are the first complexes with mixed S-donors containing ligands with S-Si bond. They were carefully characterized using elemental, spectral (FTIR, FIR, UV-Vis, NMR, MS) and thermal (DSC, TGA, TGA/IR) analyses. In order to obtain thin layers of respective complexes spin-coating and Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation techniques were used, while obtained films were analyzed using microscopy (AFM), spectroscopy (FTIR, XPS, EDS) and ellipsometry.

Thermal stability of these new compounds was studied in detail using differential scanning calorimetry and thermogravimetry, which have revealed that complexes with mixed S-donors possess greater stability than respective homoleptic silanethiolates. Decomposition kinetics was also analyzed. Selected cadmium(II) compounds were thermally decomposed giving thin layers of yellow deposits. These were characterized using microscopic (SEM, TEM), spectral (FIR, UV-Vis) and diffraction (XRD) methods. Photoconductivity measurements were also performed. The mixed ligand species decompose to hexagonal CdS and thus can be regarded as single-source precursors for cadmium sulfide.

9

PODZIĘKOWANIA

W trakcie wykonywania niniejszej pracy autorka spotkała się z życzliwością szeregu osób, za którą dziękuje:

- ❖ dr inż. *Michałowi Strankowskiemu* z Katedry Technologii Polimerów PG, za „zarażenie” mnie swoim zainteresowaniem inżynierią materiałową i nieocenioną pomoc przy analizie termicznej i badaniach mikroskopowych;
- ❖ dr hab. inż. *Ilonie Turowskiej-Tyrk* z Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej za umożliwienie mi odbycia trzech wspaniałych staży naukowych z dziedziny Rentgenowskiej Analizy Strukturalnej;
- ❖ prof. dr hab. inż. *Wacławowi Grzybkowskiemu*, Kierownikowi Katedry Chemii Fizycznej za użyczenie próbek soli czwartorzędowych, których dodatek – jak się okazało – miał kluczowy wpływ na rodzaj otrzymanych produktów;
- ❖ dr hab. inż. *Marii Gaździe* z Katedry Fizyki Ciała Stałego Politechniki Gdańskiej za umożliwienie wykonania pomiarów XRD;
- ❖ dr inż. *Piotrowi Grygiel* z Katedry Fizyki Zjawisk Elektronowych PG za pomoc przy przeprowadzeniu pomiarów fotoprzewodnictwa;
- ❖ dr hab. inż. *Janowi Janczakowi* z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu za pomoc przy badaniach strukturalnych związków niklu i kobaltu;
- ❖ *Andreiowi Rotaru*, M.Sc., za owocną współpracę w dziedzinie analizy termicznej i kinetyki;
- ❖ *Amirowi Fahmi*, Ph.D., za współpracę przy analizie badanych związków;
- ❖ mgr inż. *Elżbiecie Szyc* za nieocenioną pomoc przy załatwianiu wszelkich spraw „administracyjno-biurowych”;
- ❖ dr hab. inż. *Januszowi Stangretowi* za umożliwienie wykonania porównawczych widm FTIR w cieple stałym;
- ❖ *Damianowi Paliwodzie* oraz *Jolancie Gołaszewskiej* za współpracę w badaniach di-tiokarbaminianów;
- ❖ *Fundacji na rzecz Nauki Polskiej* oraz firmie *Polpharma* – za przyznane stypendia.

10

ZAŁĄCZNIKI

	3	4
Wzór sumaryczny	$C_{42}H_{90}NiO_{10}S_3Si_3Zn$	$C_{48}H_{120}O_{14}S_4Si_4Zn_2C_7H_8$
Masa cząsteczkowa [g·mol ⁻¹]	1024.04	1376.85
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	Cc	P2 ₁ /c
Kształt/kolor kryształu	igły / bezbarwne	plytki / bezbarwne
Wymiary kryształu [mm]	0.27×0.15×0.11	0.51×0.40×0.29
Komorówka elementarna:		
a [Å]	15.8700(9)	22.4524(13)
b [Å]	22.6387(9)	15.0760(4)
c [Å]	17.7051(8)	23.4071(12)
α [°]		
β [°]	110.031(7)	105.441(7)
γ [°]		
V [Å ³]	5976.2(6)	7637.1(7)
Z	4	4
D _{obit} [g·cm ⁻³]	1.138	1.197
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0.621	0.851
Zakres θ	2.25- 32.66	2.23-28.0
Zakres h, k and l	-16<h<18 -26<k<26 -2l<l<21	-29<h<20 -19<k<19 -30<l<30
F(000)	2232	2968
R _{int}	0.0339	0.0243
N(wszystkie refleksy)	8329	18410
N(refleksy obserwowane)	7956	14859
Kryterium ważności	I>2σ(I)	I>2σ(I)
N (parametry)	619	765
S (Goof) na F ²	1.019	1.107
R ₁ , w ₂ (F ² >2σ(F ²))	0.0523; 0.1268	0.0367; 0.0936
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	0.802; -0.302	-0.505; 0.713

	5	6	7	8
Wzór sumaryczny	$C_{18}H_{12}O_{14}S_{14}Si_4Zn_2$	$C_{34}H_{14}O_{16}N_2Si_2Cd_2$	$C_{45}H_{100}O_{16}N_2Si_2Cd$	$C_{49}H_{108}CdN_2O_{16}Si_4Si_2$
Masa cząsteczkowa [g·mol ⁻¹]	1284.72	1022.23	1062.09	1118.19
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P-1	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Kształt/kolor kryształu	blocek / bezbarwny	paleczki / bezbarwne	plytki / bezbarwne	plytki / bezbarwne
Wymiary kryształu [mm]	0.31×0.18×0.10	0.5×0.4×0.3	0.4×0.1×0.1	0.39×0.24×0.19
Komórka elementarna:				
a [Å]	17.9971(7)	10.673(2)	23.877(1)	12.5826(5)
b [Å]	18.8122(7)	10.720(2)	21.962(1)	23.0701(6)
c [Å]	23.1651(8)	12.452(2)	25.437(1)	22.6833(8)
α [°]	70.904(3)	65.199(2)		
β [°]	84.868(3)	73.677(1)	115.64(1)	105.532(3)
γ [°]	77.478(3)	78.583(1)		
V [Å ³]	7233.6(5)	1235.9(3)	12026.0(8)	6344.1(4)
Z	4	2	8	4
D ₀₀₁ [g·cm ⁻³]	1.18	1.303	1.173	1.171
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	100(2)	100(2)	120(2)
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0.894	1.276	0.582	0.554
Zakres θ	2.66-25.05	3.01-30	2.57-29	2.3-30.0
Zakres h, k and l	-21<h<19 -22<k<22 -25<l<27	-8<h<14 -15<k<15 -17<l<17	-32<h<32 -29<k<24 -34<l<34	-13<h<17 -32<k<31 -31<l<31
F(000)	2768	488	4576	2416
R _{int}	0.0381	0.0564	0.0563	0.0413
N(wszystkie refleksy)	12295	7054	31918	54694
N(refleksy obserwowane)	20602	6261	26111	16484
Kryterium ważności	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)
N (parametry)	1424	246	1160	601
S (GooF) na F ²	1.069	1.125	1.107	1.093
R ₁ , w ₂ (F ² >2σ(F ²))	0.0608; 0.1529	0.0478; 0.1174	0.0629; 0.1378	0.0497; 0.1063
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	-0.946; 1.624	-1.281; 1.377	-0.61; 1.97	-0.97; 2.477

	9	10	11	12
Wzór sumaryczny	$C_{18}H_{40}CdIN_3S_4$	$C_{16}H_{88}Br_4N_2Cd$	$C_{33}H_{70}O_6N_4S_6Si_2Cd_2$	$C_{33}H_{71}CdIN_2O_3Si_3$
Masa cząsteczkowa [g·mol ⁻¹]	666.07	1101.22	1076.26	907.49
Układ krystalograficzny	rombowy	tetragonalny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P n a	I -4 2 d	C2/c	P 2 ₁ /c
Kształt/kolor kryształu	błoczeki / jasnożółte	plytki / bezbarwne	plytki / bezbarwne	plytki / bezbarwne
Wymiary kryształu [mm]	0.24×0.14×0.08	0.19×0.16×0.11	0.24×0.13×0.03	0.29×0.18×0.12
Komórka elementarna:				
a[Å]	17.859(2)	15.1535(9)	22.487(2)	15.2130(10)
b[Å]	17.994(2)	15.1535(9)	11.895(1)	16.4249(9)
c[Å]	8.692(1)	23.3816(18)	19.054(2)	18.9871(14)
α [°]				
β [°]			94.68(1)	104.557(7)
γ [°]				
V [Å ³]	2793.3(5)	5369.1(6)	5079.6(6)	4592.0(5)
Z	4	4	4	4
D _{obl} [g·cm ⁻³]	1.584	1.362	1.407	1.313
Temperatura pomiaru [K]	293(2)	100(2)	295(2)	295(2)
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	2.195	3.412	1.169	1.339
Zakres θ	2.60-26.0	2.94-30.0	2.84-26	2.61-25.05
Zakres h, k and l	-22<h<22 -22<k<20 -10<l<10	-21<h<21 -21<k<15 -32<l<32	-27<h<27 -14<k<14 -21<l<23	-17<h<18 -18<k<19 -22<l<17
F(000)	1336	2264	2224	1880
R _{int}	0.0378	0.1424	0.0481	0.054
N(wszystkie refleksy)	19561	18127	4992	29368
N(refleksy obserwowane)	2675	3769	4770	6111
Kryterium ważności	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)
N (parametry)	138	132	281	411
S (Goof) na F ²	1.063	1.086	1.131	1.134
R ₁ , w ₂ (F ² >2σ(F ²))	0.0542; 0.1162	0.0407; 0.0934	0.053; 0.1255	0.1008; 0.2482
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	-0.5; 1.651	-0.718; 1.193	-0.467; 0.864	-0.66; 1.759

	13	14	15	17
Wzór sumaryczny	$C_{73}H_{152}Cd_2N_4O_{12}S_8Si_4$	$C_{34}H_{70}Cd_2N_2O_8S_6Si_2$	$C_{34}H_{74}Cd_2N_2O_8S_6Si_2$	$C_{34}H_{74}N_2O_8S_6Si_2Zn_2$
Masa cząsteczkowa [g·mol ⁻¹]	1871.63	1108.26	1104.31	986.23
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P-1	P-1	P-1
Kształt/kolor kryształu	Płytki / bezbarwne	Płytki / bezbarwne	Płytki / bezbarwne	Płytki / bezbarwne
Wymiary kryształu [mm]	0.46×0.25×0.2	0.28×0.16×0.09	0.21×0.12×0.04	0.22×0.12×0.03
Komórka elementarna:				
a[Å]	9.7182(4)	9.4001(4)	13.9599(12)	10.7309(8)
b[Å]	13.8086(7)	13.3231(6)	14.5815(10)	10.8096(7)
c[Å]	18.5082(8)	20.2845(10)	15.6065(10)	12.9572(9)
α [°]	94.314(4)	82.505(4)	73.087(6)	64.699(7)
β [°]	100.071(4)	78.960(4)	79.218(6)	72.893(6)
γ [°]	94.878(4)	86.996(4)	61.417(8)	78.732(6)
V [Å ³]	2426.28(19)	2471.1(2)	2664.6(4)	1294.47(16)
Z	1	2	2	1
D _{obs} [g·cm ⁻³]	1.281	1.489	1.376	1.265
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)	298(2)	295(2)
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	0.711	1.206	1.116	1.252
Zakres θ	2.48-27.0	2.72-25.5	2.81-26.0	2.98-26.0
Zakres h, k and l	-12<h<6 -17<k<17 -23<l<23	-10<h<11 -16<k<16 -20<l<24	-11<h<17 -17<k<17 -19<l<19	-13<h<8 -13<k<13 -15<l<15
F(000)	994	1144	1144	524
R _{int}	0.0413	0.0204	0.0528	0.0355
N(wszystkie refleksy)	10546	17530	19962	9530
N(refleksy obserwowane)	9078	8742	7464	4311
Kryterium ważności	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)
N (parametry)	464	506	540	265
S (Goof) na F ²	1.143	1.112	1.081	1.104
R ₁ , w ₂ (F ² >2σ(F ²))	0.0503, 0.1299	0.0356, 0.0815	0.0621, 0.1426	0.0675, 0.1939
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	-1.006, 1.411	-0.466, 0.892	-0.606, 1.029	-0.45, 1.984

	18	19	22	23
Wzór sumaryczny	$C_{34}H_{70}N_2O_6Si_2Zn_2$	$C_{34}H_{70}N_2O_6Si_2Zn_2$	$C_{29}H_{66}O_6N_2S_3Si_2Cd$	$C_{29}H_{66}O_6N_2S_3Si_2Cd$
Masa cząsteczkowa [g·mol ⁻¹]	982.2	1014.20	787.56	803.60
Układ krystalograficzny	trójkośny	trójkośny	jednoskośny	trójkośny
Grupa przestrzenna	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P-1
Kształt/kolor kryształu	platyki / bezbarwne	platyki / bezbarwne	platyki / bezbarwne	bloeczki / bezbarwne
Wymiary kryształu [mm]	0.22×0.12×0.03	0.29×0.18×0.12	0.27×0.12×0.02	0.2×0.15×0.1
Komórka elementarna:				
a[Å]	9.1295(8)	9.4454(11)	18.5611(7)	9.4305(13)
b[Å]	9.1426(8)	14.0104(16)	24.4409(9)	13.869(2)
c[Å]	16.6648(9)	20.336(2)	21.4983(10)	17.869(2)
α [°]	77.571(7)	105.205(10)		96.561(11)
β [°]	81.004(7)	91.319(9)	122.318(3)	97.191(11)
γ [°]	61.910(12)	89.069(9)		90.903(12)
V [Å ³]	1195.9(2)	2596.1(5)	8241.9(6)	2302.4(6)
Z	1	2	8	2
D _{obl} [g·cm ⁻³]	1.364	1.297	1.269	1.159
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	293(2)	120(2)	120(2)
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	1.355	1.253	0.776	0.695
Zakres θ	2.51-25.4	2.65-25.0	1.9-26.0	2.31-26.00
Zakres h, k and l	-9<k<11 -9<l<10 -19<l<20	-10<h<11 -1.6<k<15 -24<l<23	-22<h<22 -30<k<30 -19<l<26	-10<h<11 -15<k<17 -22<l<20
F(000)	520	1072	3328	852
R _{int}	0.0335	0.0827	0.0719	0.0803
N(wszystkie refleksy)	7798	17740	16178	4330
N(refleksy obserwowane)	3963	6127	10888	8945
Kryterium ważności	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)	I>2σ(I)
N (parametry)	244	505	793	266
S (GoodF na F ²)	1.222	1.022	0.992	1.094
R ₁ , w ₂ (F ² >2σ(F ²))	0.0605; 0.1416	0.1122; 0.3046	0.039, 0.0854	0.1074, 0.3163
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e/Å ³)	-0.475; 1.237	-0.624; 1.627	-0.625, 1.004	-1.385, 1.924

LITERATURA

- [1] The Cambridge Structural Database, CSD ver. 5.29 (11.2007; uaktualnienie 01.2008).
- [2] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **B58** (2002), 380.
- [3] H. L. Friedmann, *J. Polym. Sci., C*, **6** (1964) 183..
- [4] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand., A. Phys. Chem.*, **70** (1966) 487.
- [5] T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38** (1965) 1881.
- [6] R. G. Pearson, *JACS*, **85** (1963) 3533.
- [7] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29** (1957) 1702.
- [8] T. Akahira, T. Sunose, *Res. Report Chiba Inst. Technol.*, **16** (1971) 22.
- [9] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 120.
- [10] W. Sienicki, *Interkalowane disiarczki i diselenki molibdenu i wolframu*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2001.
- [11] G. Barone, T. Chaplin, T. G. Hibbert, A. T. Kana, M. F. Mahon, K. C. Molloy, I. D. Worsley, I. P. Parkin, L. S. Proce, *Dalton Trans.*, **2002**, 1085.
- [12] R. U. Claessen, A. M. Kornilov, K. K. Banger, S. C. Ngo, S. Higashiya, C. C. Wells, E. V. Dikarev, P. J. Toscano, J. T. Welch *J. Organomet. Chem.*, **689** (2004) 71.
- [13] Homer (przekład Lucjana Siemińskiego), *Odyseja*, Tower Press, Gdańsk 2000.
- [14] The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition <http://columbia.thefreedictionary.com/sulfur>.
- [15] Witryna NASA (Narodowej Agencji Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej rządu Stanów Zjednoczonych) http://www.nasa.gov/worldbook/moon_worldbook.html.
- [16] Planetary Spectra; <http://speclab.cr.usgs.gov/planetary.spectra/planetary-sp.html>.
- [17] I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California
- [18] M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, (P. Easton, *Journal of Chemical Education*, **1968**), 51.
- [19] *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (red.), Pergamon Press, 1975
- [20] H. N. Schulz, T. Brinkhoff, T. G. Ferdelman, M. Hernandez Marine, A. Teske, B. B. Jørgensen, *Science*, **284** (1999) 493.
- [21] Serwis internetowy Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie, B. Jørgensen - Die Entdeckung der großen nitratspeichernden Schwefelbakterien, <http://www.mpi-bremen.de/molecol/Schwefelbakterien.html>.
- [22] *Comprehensive Coordination Chemistry*, tom 2, G. Wilkinson (red.), Pergamon Press, Oxford, 1987
- [23] S. A. Al-Ahmad, J. W. Kampf, R. W. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 1163.
- [24] A. I. Stash, T. I. Perepelkova, Yu. G. Noskov, T. M. Buslaeva, I. P. Romm, *Koord. Khim. (Russ.)*, **27** (2001) 624
- [25] W. Wojnowski, *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej*, Chemia XXII, **172** (1971) 1.
- [26] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **531** (1985) 147.
- [27] W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **535** (1986) 56.
- [28] K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, W. Wojnowski, S. Tamulewicz, K. Radacki, *Z. Kristallogr. NCS*, **212** (1997) 345.
- [29] K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, W. Wojnowski, S. Tamulewicz, K. Radacki, *Z. Kristallogr. NCS*, **212** (1997) 347.
- [30] K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, W. Wojnowski, S. Tamulewicz, K. Radacki, *Z. Kristallogr. NCS*, **212** (1997) 343.
- [31] K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, W. Wojnowski, S. Tamulewicz, K. Radacki, *Z. Kristallogr. NCS*, **213** (1998) 347.
- [32] J. Chojnacki, A. Schnepf, W. Wojnowski, *Z. Kristallogr. NCS*, **216** (2001) 198.

- [33] J. Chojnacki, R. Rutkowski, W. Wojnowski, XLV Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2003) *Materiały* (P-9) 42.
- [34] B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Polyhedron*, **9** (1990) 1659.
- [35] W. Wojnowski, B. Becker, J. Saßmannshausen, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620** (1994) 1417.
- [36] W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **530** (1985) 79.
- [37] Ł. Ponikiewski, W. Wojnowski, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2008) *Materiały*, 202.
- [38] B. Becker, A. Konitz, W. Wojnowski, K. Peters, H.G von Schnering, *Seminarium Kryształy Organiczne*, Poznań, 1998.
- [39] W. Wojnowski, M. Wojnowski, H. G. von Schnering, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **531** (1985) 153.
- [40] W. Wojnowski, B. Becker, L. Walz, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Polyhedron*, **11** (1992) 607.
- [41] B. Becker, K. Radacki, W. Wojnowski, *J. Organomet. Chem.*, **521** (1996) 39.
- [42] B. Becker, K. Radacki, A. Konitz, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621** (1995) 904.
- [43] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, *Inorg. Chem. Commun.*, **9** (2006) 383.
- [44] A. Ciborska, K. Baranowska, W. Wojnowski, *Acta Cryst.*, **E64** (2008) m46.
- [45] J. Chojnacki, A. Ciborska, W. Wojnowski, *Acta Cryst.*, **C64** (2008) m240.
- [46] K. Baranowska, K. Liadis, W. Wojnowski, *Acta Cryst.*, **E64** (2008) o1329
- [47] K. Baranowska, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, *Polyhedron*, **25** (2006) 1555.
- [48] E. Jesionka, J. Chojnacki, W. Wojnowski, *Acta Cryst.*, **E62** (2006) m1982.
- [49] M. Kloskowska, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632** (2006) 2424.
- [50] M. Kloskowska, J. Chojnacki, W. Wojnowski, B. Becker, *Acta Cryst.*, **C62** (2006) m541.
- [51] L. Aparici Plaza, K. Baranowska, B. Becker, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2008) *Materiały* (A10) 64.
- [52] S.J. Lippard, J. M. Berg, *Podstawy Chemii Bionieorganicznej*, PWN, Warszawa 1998.
- [53] K. Osaka, T. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 2328.
- [54] Q. Zhang, Z. Lin, X. Bu, T. Wu, P. Feng, *Chemistry of Materials*, **20** (2008) 3239.
- [55] J. Chojnacki, B. Kasterka, Wojnowski, J.F. Biernat, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **41** (1996) 347.
- [56] B. Kasterka, J. Chojnacki, W. Wojnowski, J.F. Biernat, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **38** (1993) 287.
- [57] S.J. Berners-Price, P.J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.*, **151** (1996) 1.
- [58] J.C. Bayon, C. Claver, A.M. Masdeu-Bulto, *Coord. Chem. Rev.*, **193-195** (1999) 73.
- [59] G. Sanchez, J. Garcia, D. J. Meseguer, J. L. Serrano, J. Perez, E. Molins, G. Lopez, *Inorganica Chimica Acta*, **257** (2004) 677.
- [60] *Comprehensive Organic Chemistry*, D. H. L. Burton, W. D. Ollis (red.), tom 3, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [61] J. Cookson, P. D. Beer, *Dalton Trans.*, **2007**, 1459.
- [62] S. Åkerström, A. Uhlin, *Arkiv Kemi*, **24** (1965) 503.
- [63] *Comprehensive Coordination Chemistry II*, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (red.) Elsevier, 2003.
- [64] R. Chant, A. R. Hendrickson, R.L. Martin, N.M. Rohde, *Aust. J. Chem.*, **26** (1973) 2533.
- [65] D. F. Lewis, S. J. Lippard, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 823.
- [66] I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.*, **74** (1986) 127.
- [67] I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.*, **158** (1997) 325.
- [68] I. Haiduc, *Revs. Inorg. Chem.*, **3** (1981) 353.
- [69] I. Haiduc, D. B. Sowerby, S. F. Lu, *Polyhedron*, **14** (1995) 3389.
- [70] W.C. Zeise, *Recueil de Memoires del' Acad. Roy. De Sciences de Copenhagen*, **1** (1815) 1.
- [71] A. I. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, Wiley, 1968, London.
- [72] M. R. Hunt, G. Winter, *Aust. J. Chem.*, **25** (1972) 417.
- [73] R.Kumar, M. N. Ansari, M. C. Jain, A. A. Khan, *Indian J. Chem. Sect. A*, **26A** (1987) 74.
- [74] R.Kumar, M. N. Ansari, M. C. Jain, A. A. Khan, *J. Indian Chem. Soc.*, **64** (1987) 12.

- [75] R. D. Simpson, R. G. Bergman, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **31** (1992) 220.
- [76] S. K. Mandal, D. M. Ho, M. Orchin, *Organometallics*, **12** (1993) 1714.
- [77] R. D. Simpson, R. G. Bergman, *Organometallics*, **11** (1992) 4306.
- [78] D. J. Darensbourg, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, A. L. Rheingold, *JACS*, **111** (1989) 7094.
- [79] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgodna, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *JACS*, **120** (1998) 4690.
- [80] E. R. T. Tiekink, G. Winter, *Revs. Inorg. Chem.* **12** (1992) 183.
- [81] M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Revs. Inorg. Chem.* **17** (1997) 1.
- [82] G. Matsubayashi, K. Nakatsu, S. Nishigaki, T. Tanaka, M. Tatsumisago, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 121.
- [83] A. K. Hughes, J. M. Malget, A. E. Goeta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1927.
- [84] S. Stoyanov, T. Stoyanova, P.D. Akrivos, *Res. Trends*, **2** (1998) 89.
- [85] P. D. Akrivos, *Coord. Chem. Rev.*, **213** (2001) 181.
- [86] X.-Z. Sou, *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **106** (1997) 85.
- [87] S. R. Mader, J. E. Sohn, G. D. Stacky (red.) *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, ACS Symp., Ser 455 (1991).
- [88] J. P. Collman, L. S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Wydanie 2, University Science Books, Mill Alley, 1987.
- [89] D. Xu, M.-H. Jiang, X.-T. Tao, Z.-S. Shao, *J. Synth. Cryst.*, **10** (1987) 1.
- [90] R. G. Cavell, B. Creed, L. Gelmini, D. J. Law, R. McDonald, A. R. Sanger, A. Somogyvari, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 757.
- [91] N. K. Roy, *Pesticides A*, **13** (1990) 1989.
- [92] H. L. Klopping, G. J. Van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, **70** (1951) 917.
- [93] E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, *J. Org. Chem.*, **64** (1999) 1807.
- [94] M. J. Burkitt, H. S. Bishop, L. Milne, S. Y. Tsang, G. J. Provan, C. S. I. Nobel, S. Orrenius, A. F. G. Slater, *Arch. Biochem. Biophys.*, **353** (1998) 73.
- [95] A. J. Burn, I. Gosney, C. P. Warrens, J. P. Wastle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1995) 265.
- [96] Z. Zhang, Ch. Su, W. Liu, Q. Xue, M. Tan, *Wear*, **192** (1996) 6.
- [97] W. M. Denton, S.A.M. Thompson, *Inst. Petrol Rev.*, **20** (1966) 46.
- [98] P. Nieuwenhuizen, *Appl. Cat. A: General*, **207** (2001) 55.
- [99] P. J. Nieuwenhuizen, A.W. Ehlers, J. G. Haasnoot, S. R. Janse, J. Reedijk, E. J. Baerends, *JACS*, **121** (1999) 163.
- [100] W. Hofmann (red.), *Rubber Technology Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1989, 242.
- [101] G. M. C. Higgins, B. Saville, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2812.
- [102] *The Chemistry and Physics of Rubber Like Substances*, L. Bateman (red.), Maclaren & Sons, London, 1963, 449.
- [103] M. Lieder, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 1813.
- [104] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovski, S. Xiu, A. Maloko, J. A. Hollingsworth, A. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science*, **290** (2000) 314.
- [105] Z. Tang, N.A. Kotov, M. Giersing, *Science*, **297** (2002) 237.
- [106] M. Green, P. O'Brien, *Chem. Commun.*, **1999**, 2235.
- [107] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 3843.
- [108] P. O'Brien, R. Nomura, *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 1761.
- [109] P. O'Brien, S. Haggata, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **5** (1994) 117.
- [110] D. M. Frigo, O. F. Z. Khan, P. O'Brien, *J. Crystal Growth*, **96** (1989) 989.
- [111] B. L. Druz, Yu, V. Evtukhov, M. Ya. Rakhlin, V. E. Rodinov, *Inorg. Mater.*, **26** (1990) 24.
- [112] S. P. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G. A. Kolawole, P. O'Brien, *Polyhedron*, **22** (2003) 3129.
- [113] Y.-W. Jun, C.-S. Choi, J. Cheon, *Chem. Commun.*, **2001**, 101.
- [114] R. D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, T. N. Blanton, A. A. Wernberg, H. J. Gysling, *Thin Solid Films*, **224** (1993) 221.
- [115] A. Domenicano, L. Torelli, A. Vaciago, L. Zambonelli, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1351.
- [116] P. O'Brien, J.R. Walsh, I.M. Watson, L.Hart, S.R.P. Silva, *J. Crystal Growth*, **167** (1996) 133.
- [117] J. Cusack, M. G. B. Drew, T. R. Spalding, *Polyhedron*, **23** (2004) 2315.
- [118] C. Silvestru, C. Socaciu, A. Bara, I. Haiduc, *Anticancer Res.*, **10** (1990) 803.

- [119] J. Xie, T. Funakoshi, H. Shimada, S. Kojima, *Res. Commun. Mol. Pathol. Pharmacol.*, **86** (1994) 245.
- [120] T. Kitson, *Education in Chemistry*, **1985**, 43.
- [121] P. K. Gessner, T. Gessner, *Disulfiram and its Metabolite, Diethyldithiocarbamate*, Chapman and Hall, London, 1992.
- [122] E. M. Hersh, G. Brewton, D. Abrams, J. Bartlett, P. Gill, R. Gorter, M. Gottlieb, J. J. Jikas, S. Landesman, A. Levine, A. Marcel, E. A. Petersen, M. Whiteside, J. Zahradnik, C. Negron, F. Boutitie, J. Caraux, J. M. Dupuy, R. Saimi, *J. Am. Med. Assoc.*, **265** (1991) 1538.
- [123] J. Darkwa, L. M. Koczon, J. M. Rost, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **23** (1993) 509.
- [124] R. Pastorek, Z. Trávníček, Z., Šindelář, F. Březina, *Trans. Met. Chem.*, **24** (1999) 304.
- [125] M. Pavliček, R. Pastorek, Z., Šindelář, *Acta Univ. Palac. Olomouc., Chemica*, **41** (2002) 43.
- [126] Z. Trávníček, M. Maloň, Z. Šindelář, J. Marek, *Trans. Met. Chem.*, **24** (1999) 156.
- [127] S. Babikanyisa, J. Darkwa, *Inorg. Chim. Acta*, **256** (1997) 15.
- [128] D. L. Reger, J. E. Collins, *Inorg. Chem.*, **34** (1995) 2473.
- [129] J. Darkwa, E. Y. Osei-Twum, L. A. Litorja Jr., *Polyhedron*, **18** (1999) 1115.
- [130] J. Darkwa, F. Bothata, L. M. Koczon, *J. Organomet. Chem.*, **455** (1993) 235.
- [131] J. Darkwa, W. A. A. Ddamba, L. M. Koczon, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **5** (1991) 73.
- [132] K. Brandt, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1237.
- [133] K. Schulbert, R. Mattes, *Z. Naturforsch., Teil B*, **49** (1994) 770.
- [134] K. A. Fleeting, P. O'Brien, D. J. Otway, A. J. P. White, D. J. Williams, A. C. Jones, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 1432.
- [135] H. O. Davies, A. C. Jones, T. J. Leedham, M. J. Crosbie, P. J. Wright, N. M. Boag, J. R. Thompson, *Chem. Vap. Dep.*, **6** (2000) 71.
- [136] R. A. Winograd, D. F. Lewis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2601.
- [137] A. H. Ewald, E. Sn, *Austr. J. Chem.*, **21** (1968) 927.
- [138] D. Coucouvanis, S. J. Lippard, J. A. Zubieta, *JACS*, **92** (1970) 3342.
- [139] J. P. Fackler Jr., W. C. Seidel, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 1631.
- [140] J. P. Fackler Jr., W. J. Zegarski, *JACS*, **95** (1973) 8566.
- [141] D. B. Blandyn, R. Bruce, G. R. Knox, *Chem. Commun.*, **1965**, 557
- [142] D. F. Lewis, S. J. Lippard, J. A. Zubieta, *JACS*, **94** (1972) 1563.
- [143] D. Coucouvanis, S. J. Lippard, J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 2775.
- [144] A. Chiesi Villa, A. Gaetani Manfredotti, M. Nardelli, C. Pelizzi, *Chem. Commun.*, **1970**, 1322.
- [145] A. Shaver, M. El-khateeb, A.-M. Lebus, *Inorg. Chem.*, **40** (2001) 5288.
- [146] M. Arroyo, S. Bernes, J. Ceron, J. Rius, H. Torren, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 986.
- [147] J. P. Fackler Jr., D. Coucouvanis, W. C. Seidel, R. C. Masek, W. Holloway, *Chem. Commun.*, **1967**, 924.
- [148] S. B. Choudhury, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 1055.
- [149] J.-H. Cai, B.-S. Kang, *Jiegou Huaxue(Chin.)(Chinese J. Struct. Chem.)*, **11** (1992) 366.
- [150] Z. Hong-Hui, W. Ding-Ming, Z. Xu-Mu, H. Jian-Quan, H. Jin-Ling, *Jiegou Huaxue(Chin.)(Chinese J. Struct. Chem.)*, **16** (1997) 420.
- [151] S. Narayan, V. K. Jain, K. Panneerselvam, T. H. Lu, S.-F. Tung, *Polyhedron*, **18** (1999) 1253.
- [152] K. Yamanouchi, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 1981.
- [153] J. R. Dilworth, D. V. Griffiths, S. J. Parrott, Y. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2931.
- [154] D. Pahari, V. K. Jain, E. R. T. Tiekink, *Main Group Metal Chemistry*, **21** (1998) 293.
- [155] D. Pahari, V. K. Jain, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **215** (2000) 447.
- [156] M. Kawano, H. Uemura, T. Watanabe, K. Matsumoto, *JACS*, **115** (1993) 2068.
- [157] M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, A. Kostikas, V. Papaefthymiou, *JACS*, **107** (1985) 4925.
- [158] G. Henkel, W. Simon, H. Strasdeit, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta*, **70** (1983) 29.
- [159] A. L. Odom, C. C. Cummins, *Polyhedron*, **17** (1998) 675.
- [160] J. T. Huneke, K. Yamanouchi, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 3695.

- [161] J. R. Dilworth, B. D. Neaves, P. Dahlstrom, J. Hyde, J. A. Zubieta, *Transition Met. Chem.*, **7** (1982) 257.
- [162] K. Yamanouchi, J. H. Enemark, J. W. McDonald, W. E. Newton, *JACS*, **99** (1977) 3529.
- [163] B. Zhuang, H. Sun, G. Pan, L. He, Q. Wei, Z. Zhou, S. Peng, K. Wu, *J. Organomet. Chem.*, **640** (2001) 127.
- [164] J. C. V. Laurie, L. Duncan, R. C. Haltiwanger, R. T. Weberg, M. Rakowski DuBois, *JACS*, **108** (1986) 6234.
- [165] E. I. Koffi-Sokpa, D. T. Calfee, B. R. T. Allred, J. L. Davis, E. K. Haub, A. K. Rich, R. A. Porter, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, M. E. Noble, *Inorg. Chem.*, **38** (1999) 802.
- [166] R. Wang, M. S. Mashuta, J. F. Richardson, M. E. Noble, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 3022.
- [167] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **22** (1983) 319.
- [168] A. Majumdar, K. Pal, K. Nagarajan, S. Sarkar, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 6136.
- [169] U. Bierbach, W. Barklage, W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **47** (1992) 1593.
- [170] U. Bierbach, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **46** (1991) 1629.
- [171] L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 1163.
- [172] N. Zheng, X. Bu, H. Lu, Q. Zhang, P. Feng, *JACS*, **127** (2005) 11963.
- [173] X. Shan, A. Ellern, I. A. Guzei, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 3854.
- [174] A. I. Zubenko, A. T. Pilipenko, L. I. Savranskii, *Koord. Khim.*, **11** (1985) 248.
- [175] M. Fayyaz, M. Grant, *Aust. J. Chem.*, **32** (1979) 2627.
- [176] V. Iliev, V. Alexiev, *Spectrochim. Acta*, **51A** (1995) 969.
- [177] D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *JACS*, **110** (1988) 6762.
- [178] R. Baggio, A. Frigerio, E. B. Halac, D. Vega, M. Pereg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1887.
- [179] B. F. Hoskins, E. R. T. Tiekink, G. Winter, *Inorg. Chim. Acta*, **105** (1985) 171.
- [180] F. M.-N. Khieri, C. A. Tsipis, C. L. Tsiamis, G. E. Manoussakis, *Can. J. Chem.*, **57** (1979) 767.
- [181] F. M.-N. Khieri, C. A. Tsipis, G. E. Manoussakis, *Inorg. Chim. Acta*, **25** (1977) 223.
- [182] C. A. Tsipis, C. C. Hasjikostas, G. E. Manoussakis, *Inorg. Chim. Acta*, **23** (1997) 163.
- [183] D. A. Clemente, G. Faraglia, L. Sindellari, L. Trinicia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 1823.
- [184] A. Furalani, V. Scarcia, G. Faraglia, L. Sindellari, L. Trinicia, M. Nicolini, *Eur. J. Med. Chem.*, **21** (1986) 261.
- [185] A. L. Spek, *Cryst. Struct. Commun.*, **2** (1973) 463.
- [186] H. M. , W. P. Bosman, P. T. Beurskens, *Cryst. Struct. Commun.*, **3** (1974) 447.
- [187] P. J. Lim, V. C. Cook, C. J. Doonan, C. G. Young, E. R. T. Tiekink, *Organometallics*, **19** (2000) 5643.
- [188] A. Hermann, R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1415.
- [189] W. Xu, Q. Fang, G. Xue, W.-T. Yu, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **218** (2003) 325.
- [190] I. H. Anderson, A. J. Blake, G. A. Heath, *Acta Cryst.*, **C45** (1989) 1430.
- [191] I. H. Anderson, A. J. Blake, G. A. Heath, *Acta Cryst.*, **C49** (1993) 87.
- [192] I. Leban, L. Golič, R. Kirmse, J. Stach, U. Abram, H. J. Sieler, W. Dietzsch, H. Vergoossen, K. P. Keijzers, *Inorg. Chim. Acta*, **112** (1986) 107.
- [193] W. Dietzsch, S. Rauer, R.-M. Olk, R. Kirmse, K. Köhler, L. Golič, B. Olk, *Inorg. Chim. Acta*, **169** (1990) 55.
- [194] W. P. Bosman, A. Nieuwpoort, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 775.
- [195] C. G. Young, X. F. Yan, B. L. Fox, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2579.
- [196] G. D. Forster, G. Hogarth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2305.
- [197] P. J. Lim, R. W. Gable, Ch. G. Young, *Inorg. Chim. Acta*, **310** (2000) 120.
- [198] L. L. Wright, R. C. Haltiwanger, J. Noordik, M. Rakowski DuBois, *JACS*, **109** (1987) 282.
- [199] J. L. Templeton, J. A. Bandy, C. Bannister, C. K. Prout, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 1923.
- [200] J. H. Noordik, T. W. Hummelink, J. G. M. van der Linden, *J. Coord. Chem.*, **2** (1973) 185.
- [201] D. L. Johnston, W. L. Rohrbaugh, W. De W. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 1474.
- [202] J. Baldas, J. F. Boas, S. F. Colmanet, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2845.
- [203] R. Kirmse, W. Dietzsch, J. Stach, L. Golic, R. Botcher, W. Brunner, M. C. M. Gribnau, C. P. Keijzers, *Mol. Phys.*, **57** (1986) 1139.

- [204] F. Mévellec, A. Roucoux, N. Noiret, H. Patin, F. Tisato, G. Bandoli, *Inorg. Chem. Commun.*, **2** (1999) 230.
- [205] Z.-F. Sun, C.-Y. Duan, X.-Z. You, *Acta Cryst.*, **C50** (1994) 1012.
- [206] L. Xianti, H. Jianquan, H. Jinling, L. Yuxua, *Huaxue Xuebao, (Chin.)(Acta Chim. Sinica)*, **44** (1986) 1062.
- [207] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, *J. Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1513.
- [208] F.D. Rochon, R. Melanson, P.-Ch. Kong, *Inorg. Chim. Acta*, **194** (1992) 43.
- [209] K. Kirschbaum, K. Greiwe, K. Muller, H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **45** (1990) 497.
- [210] M.R. Udupa, G. Henkel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta*, **18** (1976) 173.
- [211] M.B. Ferrari, G.G. Fava, M.E.V. Tani, *Cryst. Struct. Commun.*, **10** (1981) 571.
- [212] D.J. Williams, T. Carter, K.L. Fahn, D. VanDerveer, *Inorg. Chim. Acta*, **228** (1995) 69.
- [213] E.S. Raper, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta*, **180** (1991) 239.
- [214] B. Naumüller, M.M. Heravi, M. Ghassmzadeh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625** (1999) 1908.
- [215] L. Cavalca, M. Nardelli, G. Fava, *Acta Crystallogr.*, **13** (1960) 125.
- [216] H.-G. Zhu, G. Yang, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Acta Cryst. C* **56** (2000) e430.
- [217] A. Korczyński, *Ann. Soc. Chim. Pol.*, **40** (1966) 547.
- [218] Z. Popović, G. Pavlović, D. Matković-Čalogović, Ž. Soldin, M. Rajić, D. Vikić-Topić, D. Kovaček, *Inorg. Chim. Acta*, **306** (2000) 142.
- [219] Z. Popović, Ž. Soldin, D. Matković-Čalogović, G. Pavlović, M. Rajić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 171.
- [220] P.M. Boorman, K.A. Kerr, V.D. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 506.
- [221] C. Landgrafe, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 989.
- [222] B.J. Heyen, G.L. Powell, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 4574.
- [223] P.M. Boorman, V.D. Patel, K.A. Kerr, P.W. Coddling, P. van Roey, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 3508.
- [224] F.A. Cotton, G.L. Powell, *JACS*, **106** (1984) 3371.
- [225] J.L. Deavenport, R.T. Stubbs, G.L. Powell, E.L. Sappenfield, D.F. Mullica, *Inorg. Chim. Acta*, **215** (1994) 191.
- [226] F.A. Cotton, M.P. Diebold, Ch. J. O'Connor, G.L. Powell, *JACS*, **107** (1985) 7438.
- [227] L.A. Philson, D.M. Alyounes, L.N. Zakharov, A.L. Rheingold, D. Rabinovich, *Polyhedron*, **22** (2003) 3461.
- [228] M.M. Ibrahim, J. Seebacher, G. Steinfeld, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 8531.
- [229] S. Bakbak, Ch. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.*, **41** (1002) 998.
- [230] J.G. Melnick, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 4207.
- [231] D. Sellmann, F. Geipel, F. Lauderbach, F.W. Heinemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 632.
- [232] D. Sellmann, R. Prakash, F. Geipel, F.W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2138.
- [233] F. Osterloh, W. Saak, S. Pohl, *JACS*, **119** (1997) 5648.
- [234] R. Panda, C.P. Berlinguette, Y. Zhang, R. H. Holm, *JACS*, **127** (2005) 11092.
- [235] J. Sun, Ch. Tessier, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 2691.
- [236] Y. Ide, T. Shibahara, *Inorg. Chem. Commun.*, **7** (2004) 1132.
- [237] Y. Ide, T. Shibahara, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 357.
- [238] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 2002.
- [239] N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Y.M. Romyantsev, E.G. Saman, F.A. Kuznetsov, *Thin Solid Films*, **280** (1996) 16.
- [240] G.C. Morris, R. Vanderveen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **26** (1992) 217.
- [241] F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Chemia nieorganiczna podstawy*, (J. Kuryłowicz, tłum.) Wydanie 2, PWN, Warszawa 1998.
- [242] H. Strasdeit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 707.
- [243] H. Vahrenkamp, *Chem. Unserer Zeit*, **22** (1988) 73.
- [244] por. Pismo Święte, Stary Testament, EZ 1:4 (...*a oto wiatr gwałtowny nadciągał od północy i obłok wielki i ogień skłębiony, a jasność wokół niego, a spośród niego wygląd jakby mosią-*

- dzu, to jest spośród ognia”), czy też Księga Powtórzonego Prawa 8:7-9. Tłumaczenia w zależności od wydania Pisma Świętego mogą się różnić.
- [245] J. Beckmann, *A History of Inventions, Discoveries and Origins*, Wydanie 4, 1846, Londyn.
- [246] L. Gmelin, *Hand-Book of Chemistry*, tom 5, Cavendish Society, 1933, Londyn.
- [247] C.F. Mills, *Zinc in Human Biology*, Springer-Verlag, Nowy Jork, 1989.
- [248] J.E. Coleman, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2** (1998) 222.
- [249] D.W. Christianson, *Adv. Prot. Chem.*, **42** (1991) 281.
- [250] R. J. P. Williams, *Polyhedron*, **6** (1987) 61.
- [251] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Wydanie 4, tom 1, Harper Collins College Publishers, 1993, Nowy Jork.
- [252] K.A. McCall, Ch. Huang, C. A. Fierke, *J. Nutr.*, **130** (2000) 1437S.
- [253] G. Parkin, *Chem. Commun.*, **2000**, 1971.
- [254] Internetowa baza danych minerałów (The mineral and locality database) <http://www.mindat.org>
- [255] International Cadmium Association, <http://www.cadmium.org/>
- [256] R. L. Tobler, W. Rostoker, M. Massler, *J. Dent. Res.*, **53** (1974) 907.
- [257] E. Gawęda, *Bezpieczeństwo pracy*, **10** (2003) 17.
- [258] Materiały Komisji Helsińskiej, *Draft Guidance Document on Cadmium and its Compounds* w ramach projektu: Implementation of the HELCOM Objective with regard to Hazardous Substances.
- [259] G. Kazantzis, Cadmium: sources, exposure and possible carcinogenicity. w: I.K. O'Neill, (red.) *Environmental carcinogens: selected methods of analysis*. Lyon, International Agency for Research on Cancer, **71** (1986) 93.
- [260] *Cadmium*. Geneva, World Health Organization, 1992 (Environmental Health Criteria, No. 134).
- [261] A. Bernard, R. Lwuwers *Handbook of Experimental Pharmacology*, **80** (1980) 135.
- [262] E. Grill, S. Löffler, E.-L. Winnacker, M.H. Zenk, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **86** (1989) 6838.
- [263] T. Lane, M. A. Saito, G.N. George, I.J. Pickering, R.C. Prince, F.F.M. Morel, *Nature*, **435** (2005) 42.
- [264] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R.B. King (red), John Wiley and Sons, Nowy Jork, 1994.
- [265] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* **1** (1963) Wydanie 2, Interscience Publishers, Nowy Jork.
- [266] R. J. Traill, R. W. Boyle, *American Mineralogist*, **40** (1955) 555.
- [267] P. O'Brien, D.W. Bruce, D. O'Hane, *Inorganic Materials*, Wiley, Nowy Jork (1992) 491.
- [268] The Yorck Project: *10.000 Meisterwerke der Malerei*. DVD-ROM, 2002. ISBN 3936122202. Distributed by DIRECTMEDIA Publishing GmbH.
- [269] J.I. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, WNT, Warszawa, 1974.
- [270] K.W. Szalimowa, *Fizyka półprzewodników*, PWN, Warszawa, 1974.
- [271] U. Taize, Ch. Schenk, *Układy półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa, 1997.
- [272] H.J. Hovel, R.K. Willardson, A.C. Beer, *Semiconductors Semimetals* **11** (1975).
- [273] S. Kumazawa, S. Shibutani, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura, M. Murozono, H. Takakura, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **49** (1997) 205.
- [274] A. I. Kryukov, N. P. Smirnova, A. V. Korzhak, A. M. Eremenko, S. Ya. Kuchmii, *Theoretical and Experimental Chemistry*, **33** (1997) 30.
- [275] H. Yang, Ch. Huang, X. Li, R. Shi, K. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, **90** (2005) 155.
- [276] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238** (1972) 37.
- [277] S. Popielarski, *Photocatalysis on Nano-Sized Semiconductors* (1998) <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/popielarski/index.html>
- [278] C.N.R. Rao, *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley Eastern, New Delhi, 1994.
- [279] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 7665.
- [280] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 41.
- [281] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 49.
- [282] A. C. C. Esteves, T. Trindade, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **6** (2002) 347.
- [283] D.M. Wilhelmy, E. Matijevic, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80** (1984) 563.

- [284] R. Rossetti, J.L. Ellison, J.M. Gibson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 4464.
- [285] C.H. Fisher, H. Weller, L. Katsikas, H. Weller, *Langmuir*, **5** (1989) 429.
- [286] A. Eychmuller, L. Katsikas, H. Weller, *Langmuir*, **6** (1990) 1605.
- [287] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, *Nanoletters*, **2** (2001) 61.
- [288] A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **88** (1984) 969.
- [289] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *JACS*, **115** (1993) 8706.
- [290] L. Spanhel, M. Hasse, H. Weller, A. Henglein, *JACS*, **109** (1987) 5649.
- [291] M.L. Steigerwald, A.P. Alivisatos, J.M. Gibson, T.D. Harris, R. Kortan, A.J. Muller, A.M. Thayer, T.M. Duncan, D.C. Douglas, L.E. Brus, *JACS*, **110** (1988) 3046.
- [292] U. Resch, A. Eychmuller, M. Haase, H. Weller, *Langmuir*, **8** (1992) 2215.
- [293] W. Bae, R. K. Mehra, *J. Inorg. Biochem.*, **69** (1998) 33.
- [294] S.K. Kulkarni, A.S. Ethiraj, S. Kharrazi, D.N. Deobagkar, D.D. Deobagkar, *Biosensors and Bioelectronics*, **21** (2005) 95.
- [295] Y.A. Wang, J. Jack Li, H. Chen, X. Peng, *JACS*, **124** (2002) 2293.
- [296] L. Hao, X. Mo, C. Wang, Y. Wu, D. Huang, Y. Zhu, Y. Hu, Z. Chen, *Materials Research Bulletin*, **36** (2001) 1005.
- [297] W. Wang, I. Germamenko, M.S. El-Shall, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 3028.
- [298] U.K. Gautam, R. Seshadri, C.N.R. Rao, *Chemical Physics Letters*, **375** (2003) 560.
- [299] W.J. Pietro, J.G.C. Veinot, J. Galloro, L. Pugliese, V. Bell, R. Pestrin, *Can. J. Chem.*, **76** (1998) 1530.
- [300] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 257.
- [301] K.M. Choi, K.J. Shea, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 3207.
- [302] A.Venkateswara Rao, G.M. Pajonk, N.N. Parvathy, *Materials Chemistry and Physics*, **48** (1997) 234.
- [303] N.N. Parvathy, G.M. Pajonk, A.Venkateswara Rao, *NanoStructured Materials*, **8** (1997) 929.
- [304] M. Nogami, K. Nagasaka, M. Takata, *J. Non. Cryst. Solids*, **122** (1990) 101
- [305] A. Othmani, C. Bovier, J.C. Plenet, J. Dumas, B. Champagnon, C. Mai, *Mat. Sci. and Eng.*, **A168** (1993) 263.
- [306] P. Lianos, J.K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **125** (1986) 299.
- [307] K.K.W. Wong, S. Mann, *Adv. Mater.*, **8** (1996) 928.
- [308] A.N. Gleizes, *Chem. Vap. Deposition*, **6** (2000) 155.
- [309] P.S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G. Kolawole, P. O'Brien, *J. Mat. Chem.*, **12** (2002) 2722.
- [310] P. S. Nair, N. Revaprasadu, T. Radhakrishnan, G.A. Kolawole, *J. Mater. Chem.*, **11** (2000) 1555.
- [311] A.H. Cowley, R.A. Jones, *Polyhedron*, **13** (1994) 1149.
- [312] D.C. Bradley, *Polyhedron*, **13** (1994) 1111.
- [313] C. Byrom, M. A. Malik, P. O'Brien, A.J.P. White, D.J. Williams, *Polyhedron*, **19** (2000) 211.
- [314] B. Cockayne, P.J. Wright, *J. Cryst. Growth*, **68** (1984) 223.
- [315] I.G. Dance, *Polyhedron*, **5** (1986) 1037.
- [316] N.I. Fainer, Yu. M. Rumyantsev, E.G. Salman, M.L. Kosinova, G.S. Yurjew, N.P. Sysoeva, E.A. Maximovskii, S.V. Sysoev, A.N. Golubenko, *Thin Solid Films*, **286** (1996) 122.
- [317] B.L. Druz, Y.V. Evtukhov, V.A. Sazonow, V.Sh. Shemet, *Russ. J. Phys. Chem.*, **64** (1990) 572.
- [318] M. Chunggaze, M.A. Malik, P. O'Brien, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **1998**, 311.
- [319] P. Atanansova, L. Brihry, E. Dvslser, M. Hampden Smith. K. Kunze, *Adv. Mater. Chem. Vap. Depos.*, **2** (1992) 105.
- [320] L. Mirengi, F. Antolini, L. Trafer, *Surface and Interface Analysis*, **38** (2006) 462.
- [321] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M.B. Hursthouse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 638.
- [322] Y. Takahashi, R. Yuki, M. Sugiura, S. Motojima, K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth*, **50** (1980) 491.
- [323] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, R. Seraglia, E. Tondello, A. Venzo, V. Krishnan, H. Bertagnolli, *Appl. Organometal. Chem.*, **19** (2005) 59.

- [324] Y.C. Zhang, W.W. Chen, X.Y. Hu, *Crystal Growth and Design*, **7** (2007) 580.
- [325] T. Lover, G.A. Bowmaker, J.M. Seakins, R.P. Cooney, W. Henderson, *J. Mater. Chem.*, **4** (1997) 647.
- [326] W.E. Farneth, N. Herron, Y. Wang, *Chem. Mater.*, **4** (1992) 916.
- [327] T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E.T.K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science*, **267** (1995) 1476.
- [328] F. Antolini, T. Di Luccio, M. Re, L. Tapfer, *Cryst. Res. Technol.*, **40** (2005) 948
- [329] L. Martil, N. deDiego, C. Hidalgo, *Phys. Stat. Sol. A*, **94** (1986) 587.
- [330] G. Brunthaler, M. Lang, A. Forstner, C. Giftge, D. Schikora, S. Ferreira, H. Sitter, K. Lischka, *J. Cryst. Growth*, **138** (1994) 559.
- [331] H.S. Kwork, J.P. Zheng, S. Witanachchi, P. Mattocks, L. Sh, Q.Y. Ying, X.W. Wang, D.T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1998) 1095.
- [332] R.W. Birkmire, B.E.M. Candless, S.S. Hegedus, *Sol. Energy*, **12** (1992) 45.
- [333] N. Thammakan, E. Somsook, *Materials Letters*, **60** (2006) 1161.
- [334] L. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, B. Depuydt, *Int. J. Sol. Energy*, **12** (1992) 67.
- [335] C.D. Lokhande, B.R. Sankapal, H.M. Pathan, M. Muller, M. Giersig, H. Tributsch, *Appl. Surf. Sci.*, **181** (2001) 277.
- [336] A.S. Baranski, W.R. Fawcett, A.C. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (1984) 271
- [337] T. Torimoto, H. Kontani, Y. Shibusani, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 6838.
- [338] Y.Y. Ma, R.H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1430.
- [339] M. Krunk, E. Mellikov, E. Sork, *Thin Solid Films*, **145** (1986) 105.
- [340] B.K. Gupta, O.P. Agnihotri, *Solid State Commun.*, **23** (1977) 295.
- [341] *Frontiers in Crystal Engineering*, E.R.T. Tiekink, J.J. Vittal (red.), JohnWiley&Sons Ltd. Wielka Brytania, 2006
- [342] B. Pödör, Z. J. Horváth, P. Basa, *Proceedings of The First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals*, SEMINANO 2005, Budapest, Hungary, 55.
- [343] T. Kodadek, *Chem. Biol.*, **8** (2001) 105.
- [344] H. Sorribas, C. Padeste, L. Tiefenauer, *Biomaterials*, **23** (2002) 893.
- [345] W.T.S. Huck, L. Yan, A. Stroock, R. Haag, G.M. Whitesides, *Langmuir*, **15** (1999) 6862.
- [346] C. Kim, P.E. Burrows, S.R. Forrest, *Science*, **288** (2000) 831.
- [347] E. Chow, S.Y. Lin, S.G. Johnson, P.R. Villeneuve, J.D. Joannopoulos, J.R. Wendt, G.A. Vawter, W. Zubrzycki, H. Hou, A. Alleman, *Nature*, **407** (2000) 983.
- [348] F. Shi, B. Dong, D. Qiu, J.Q. Sun, T. Wu, X. Zhang, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 805.
- [349] T. Sato, D.G. Hasko, H. Ahmed, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B15** (1997) 45.
- [350] K.Y. Suh, H.H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **12** (2002) 405.
- [351] S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, *Science*, **272** (1996) 85.
- [352] N. Stutzmann, T.A. Tervoort, C. Bastiaansen, P. Smith, K. Feldmann, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 557.
- [353] E. Kim, Y. Xia, G.M. Whitesides, *Nature*, **376** (1995) 581.
- [354] N. Stutzmann, T.A. Tervoort, K. Bastiaansen, P. Smith, *Nature*, **407** (2000) 613.
- [355] F. Antolini, M. Pentimalli, T. Di Luccio, R. Terzi, M. Schioppa, L. Tapfer, L. Mirengi, *Mat. Lett.*, **59** (2005) 3181.
- [356] F. Antolini, E. Trave, L. Mirengi, L. Tapfer, P. Mazzoldi, G. Mattei, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **Z332** (2005) 879.
- [357] W. Rodziewicz, W. Wojnowski, *Roczniki Chemii*, **34** (1960) 243.
- [358] E. A. Shugam, V. M. Agre, *Kristallografiya(Russ.)(Crystallogr.Rep.)*, **13** (1968) 253.
- [359] F. Jian, Z. Wang, Z. Bai, X. You, H.-K. Fun, K. Chinnakali, *J. Chem. Cryst.*, **29** (1999) 227.
- [360] Oxford Diffraction (2006). CrysAlis CCD, CrysAlis RED. Oxford Diffraction Poland, Wrocław, Poland.
- [361] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999) 837.
- [362] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A64** (2008) 112.
- [363] R. C. Clark, J. S. Reid, *Comput. Phys. Commun.*, **111** (1998) 243.
- [364] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997) 565.

- [365] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.*, **39** (2006) 453.
- [366] M.J. Mangalam, K.N. Rao, N. Rangarajan, C. Suryanarayana, *Ind. J. Pure. Appl. Phys.*, **7** (1969) 628.
- [367] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, J. H. P. Hratchian, B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople (2004) Gaussian, Inc., Wallingford CT, Gaussian 03, Revision D.01.
- [368] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **B42** (1986) 515.
- [369] WVASE32 Analysis Software (J.A. Wollam Co., Lincoln, NE USA).
- [370] B. Becker, A. Dołęga, A. Konitz, W. Wojnowski, *Polyhedron*, **20** (2001) 949.
- [371] A. Dołęga, A. Pladzyk, K. Baranowska, M. Wiczerzak, *Inorg. Chem. Commun.*, w druku, doi:10.1016/j.inoche.2008.04.014.
- [372] B. Becker, E. Felcyn, A. Herman, J. Pikies W. Wojnowski, *Z Anorg. Allg. Chem.*, **488** (1982) 229.
- [373] A. Nangia, *Acc. Chem. Res.*, **41** (2008) 595.
- [374] A. Kropidłowska, Sprawozdanie z działalności podczas trwania I roku Studium Doktoranckiego, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 2005.
- [375] R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Acta Cryst.*, **C52** (1996) 823.
- [376] R. Baggio, A. Frigerio, E. B. Halac, D. Vega, M Perec, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 549.
- [377] D.J. Chesnut, R.C. Haushalter, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, **292** (1999) 41.
- [378] L.P. Battaglia, A.B. Corradi, S. Bruni, F. Cariati, M. Koman, *Inorg. Chim. Acta*, **187** (1991) 141.
- [379] M. Geselle, H. Fuess, *Acta Cryst.*, **C50** (1994) 1582.
- [380] C. Hasselgren, P.A.W. Dean, M.L. Scudder, D.C. Craig, I.G. Dance, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1997**, 2019.
- [381] J.M. Salas, M.A. Romero, A. Rahmani, R. Faure, G. Alvarez de Cienfuegos, E.R.T. Tiekink, *J. Inorg. Biochem.*, **64** (1996) 259.
- [382] V.G. Krishnan, Shi-qi Dou, H. Paulus, A. Weiss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95** (1991) 1256.
- [383] H. Zhang, L. Fang, *Acta Cryst.*, **E61** (2005) m101.
- [384] D.M. Anderson, E.A. V. Ebsworth, T. A. Stephenson, M.D. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 2343.
- [385] D.M. Anderson, E.A. V. Ebsworth, T. A. Stephenson, M.D. Walkinshaw, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 290.
- [386] E.E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, tom 2, Chemical Publishing, Nowy Jork, 1962.
- [387] G. Gilli, P. Gilli, *J. Mol. Struct.*, **552** (2000) 1.
- [388] N. Ueyama, Y. Yamada, T. Okamura, S. Kimura, A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 6473.
- [389] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, M.L. Larchin, E.R.T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **17** (2003) 52.
- [390] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, *J. Inorg. Biochem.*, **101** (2007) 578.
- [391] B.F. Ali, W.S. Al-Akramawi, K.H. Al-Obaidi, A.H. Al-Karboli, *Thermochim. Acta*, **419** (2004) 39.
- [392] P. Budrugaec, *Polym. Degrad. Stab.*, **89** (2005) 265.

- [393] J. R. Opfermann, W. Hädrich, *Thermochim. Acta*, **263** (1995) 29.
- [394] J. R. Opfermann, *J. Therm. Anal. Cal.*, **60** (2000) 641.
- [395] J. R. Opfermann, E. Kaisersberger, H. J. Flammersheim, *Thermochim. Acta*, **391** (2002) 119.
- [396] S. Vyazovkin, *J. Therm. Anal. Cal.*, **83** (2006) 45.
- [397] E. L. M. Krabbendam-LaHaye, W. P. C. de Klerk, R. E. Krämer, *J. Therm. Anal. Cal.*, **80** (2005) 495.
- [398] O. C. Mocioiu, M. Zaharescu, G. Jitianu, P. Budrugaec, *J. Therm. Anal. Cal.*, **86** (2006) 429.
- [399] P. Budrugaec, J. M. Criado, F. J. Gotor, J. Malek, L. A. Perez-Maqueda, E. Segal, *Int. J. Chem. Kinet.*, **36** (2004) 309.
- [400] C. R. Li, T. B. Tang, *J. Mat. Sci.*, **34** (1999) 3467.
- [401] S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inform. Computer Sci.*, **36** (1996) 42.
- [402] S. Vyazovkin, *J. Therm. Anal.*, **49** (1997) 1493.
- [403] S. Vyazovkin, *J. Computational Chem.*, **18** (1997) 393.
- [404] P. Budrugaec, *J. Therm. Anal.*, **68** (2002) 131.
- [405] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Nature*, **201** (1964) 68.
- [406] C.D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6** (1962) 639.
- [407] T. B. Tang, M. M. Chaudhri, *J. Therm. Anal.*, **18** (1980) 247.
- [408] L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Malek, *J. Phys. Chem.*, **106** (2002) 2862.
- [409] J. M. Criado, J. Morales, *Thermochim. Acta*, **16** (1976) 382.
- [410] A.I. Lesnikovich, S.V. Levchik, *J. Thermal Anal.*, **27** (1983) 89.
- [411] J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta*, **3** (1971) 1.
- [412] J. S. Horwitz, J.A. Sparague w: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, D. Chrisey, G. Hubler (red.), Nowy Jork (1994) 229.
- [413] J.A. Venables, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4** (1986) 870.
- [414] ICDD PDF-2 Database Release 1998, ISSN 1084-3116.
- [415] F. Ulrich, W. H. Zachariasen, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **62** (1925) 260.
- [416] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, **11** (1978) 102.
- [417] B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1978.
- [418] P.O'Brien, J.H. Park, J. Waters, *Thin Solid Films*, **431-432** (2003) 502.
- [419] U.S. Jadhav, S.S.Kale, C.D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics*, **69** (2001) 125.

Gdańsk 2008

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 1 T09A 11730 oraz (częściowo) N204 154 31/3494.

Praca doktorska powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.