



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY
Katedra Chemii Nieorganicznej

Rozprawa doktorska

Synteza i badania strukturalne
związków kompleksowych
miedzi(I) i rtęci(II) z wybranymi
ligandami tioamidowymi

ANDRZEJ OKUNIEWSKI

Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Barbara Becker

dr hab. inż. Jarosław Chojnacki

Gdańsk 2014

Wykaz skrótów i oznaczeń

- ($\rightarrow \dots$) – patrz rozdział ...
- $[x, y, x]$ – operacja symetrii (\rightarrow 2.5.1)
- a, b, c – długości boków komórki elementarnej (\rightarrow 2.5.1)
- α, β, γ – kąty pomiędzy krawędziami komórki elementarnej (\rightarrow 2.5.1) lub kąty opisujące wzajemne położenie pierścieni (\rightarrow 2.5.4)
- ${}^n\text{Bu}$ – grupa n -butylowa
- ${}^t\text{Bu}$ – grupa *tert*-butylowa (1,1-dimetyloetylowa)
- [BW] – badania własne
- \mathcal{C}^n – związek kompleksowy miedzi(I) o numerze n (\rightarrow 4.3)
- Cgn – środek geometryczny pierścienia C(10 n + 1)–C(10 n + 6) (\rightarrow 2.5.4)
- $CgSn$ – środek geometryczny pierścienia S(6) powstałego przez utworzenie wiązania wodorowego N(n + 1)–H...O(n) (\rightarrow 2.5.4)
- CSD – Cambridge Structural Database 5.35 (z aktualizacją 11.2013) [1]
- d – odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni (\rightarrow 2.5.4)
- d_{calc} – gęstość wyznaczona na podstawie eksperymentu dyfrakcyjnego
- dbtu – 1,3-di- n -butylotiomocznik
- dptu – 1,3-difenylotiomocznik
- Et – grupa etylowa
- $F(000)$ – czynnik struktury dla $h = k = l = 0$ wyrażający liczbę elektronów w komórce elementarnej
- fds – disiarczek formamidyiny (2-karbamimidodiosulfanyloizotiomocznik)
- \mathcal{H}^n – związek kompleksowy rtęci(II) o numerze n (\rightarrow 4.4)
- HOMA – miara stopnia aromatyczności (\rightarrow 2.6)
- l' – parametr izostrukturalności (\rightarrow 2.6)
- κ – oznaczenie atomu donorowego liganda

L	– dowolny ligand
\mathcal{L}^n	– ligand tiomocznikowy o numerze n (→ 4.1)
LK	– liczba koordynacyjna
M	– masa molowa
<i>m.v.</i>	– promieniowanie mikrofalowe
Me	– grupa metylowa
μ	– współczynnik absorpcji
μ_n	– oznaczenie liganda mostkującego n centrów metalicznych (→ 2.4.2)
n	– liczba naturalna ($n \in \mathbb{N}$)
N_{ref}	– liczba zmierzonych refleksów
[O]	– utleniacz
Ph	– grupa fenyłowa
³ Py	– grupa 3-pirydyłowa
Π	– parametr identyczności komórki elementarnej (→ 2.6)
R	– grupa alkilowa lub atom wodoru
$R_{\text{int}}, R_1, wR_2$	– współczynniki rozbieżności (→ 2.5.2)
\mathcal{R}^n	– związek heterocykliczny o numerze n (→ 4.2)
RMSD	– odchylenie średnie kwadratowe (→ 2.6)
\mathcal{S}^n	– synteza o numerze n (→ 3.4, 3.5, 3.6)
SXD	– dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na monokryształach (→ 3.1.1)
T_{exp}	– temperatura pomiaru
T_{mp}	– temperatura topnienia
taa	– tioacetamid (również AKT – amid kwasu tiooctowego)
^o Tol	– grupa <i>orto</i> -tolilowa (2-metylofenylowa)
Ts	– grupa tosylowa (4-toluenosulfonyłowa)
tu	– tiomocznik
τ_n	– indeks strukturalny centrum koordynacji o $LK = n$ (→ 2.4.1)
V	– objętość komórki elementarnej (→ 2.5.1)
X	– atom chlorowca (Cl, Br, I)
Z	– liczba wystąpień indywiduów opisanych wzorem sumarycznym w komórce elementarnej (→ 2.5.1)

Elektroniczna wersja pracy posiada aktywne odnośniki wewnętrzne (do ilustracji, tabel i przypisów) oraz odnośniki DOI (ang. *Digital Object Identifier*), które pozwalają bezpośrednio przejść na stronę internetową zawierającą daną publikację.

Na płycie CD został załączony plik CIF, w którym znajdują się struktury związków opisywanych w niniejszej pracy. W przypadku struktur zaczerpniętych z oryginalnych prac numeracja atomów została zmodyfikowana tak, aby była zgodna we wszystkich strukturach. Plik CIF można otworzyć w darmowym programie Mercury – do pobrania ze strony www.ccdc.cam.ac.uk.

Wykaz wszystkich zsyntezowanych i omówionych związków znajduje się na rozkładanej stronie na końcu pracy.

Ilustracje zamieszczone w pracy zostały wykonane przy pomocy programu OLEX² [2]. Jeśli nie zaznaczono inaczej, to: elipsoidy drgań termicznych wyrysowane zostały na poziomie prawdopodobieństwa 50 %, wiązania koordynacyjne zostały pogrubione, cienkimi przerywanymi liniami oznaczone zostały wiązania wodorowe, a grubszymi nieuporządkowane fragmenty struktury.

Streszczenie

Przedstawiona rozprawa doktorska poświęcona jest związkom tiokarbonylowym (wybrany tioamidom i tiomocznikom) oraz ich połączeniom kompleksowym z halogenkami miedzi(I) i rtęci(II). Istota i cel takich badań przedstawione są we wstępie pracy. W części teoretycznej opisane zostały kluczowe pierwiastki wchodzące w skład syntezowanych związków kompleksowych (siarka, miedź i rtęć), jak również tioamidy i tiomoczniki. Szczególna uwaga została poświęcona 1-acylotiomocznikom. W dalszej części znajdują się podstawowe informacje dotyczące związków kompleksowych, krystalografii oraz stosowanych parametrów liczbowych.

Na początku części eksperymentalnej przedstawione zostały zastosowane techniki badawcze oraz obliczeniowe. Następnie opisane zostały substraty do syntez oraz same syntezy. Część zastosowanych ligandów dostępna jest handlowo, jednak zdecydowana większość z nich była syntezowana w ramach prowadzonych badań. W niektórych przypadkach wyizolowano nieoczekiwane produkty oksydacyjnej heterocyklizacji. Wszystkie otrzymane związki, które udało się scharakteryzować opisane zostały w rozdziale Wyniki i dyskusja.

Wnioski zebrane zostały w odrębnym rozdziale. Dotyczą one m.in.: geometrii centrów koordynacji oraz samych ligandów, porównania polimerów koordynacyjnych oraz związków izostrukuralnych.

Pracę kończą dodatki, wśród których znajdują się tabele z wartościami liczbowymi, opisy działania algorytmów autorskich programów LattE i Ortho, a także bibliografia. Do pracy dołączona jest rozkładana strona z zestawieniem omawianych związków oraz płyta CD (szczegóły znajdują się za Wykazem skrótów i oznaczeń).

Abstract

This dissertation is devoted to the thiocarbonyl compounds (selected thioamides and thioureas) and their complexes with copper(I) and mercury(II) halides. The importance and purpose of such studies are presented in the introduction of the work. In the theoretical part, the key chemical elements that can be found in the synthesized complex compounds are described (sulfur, copper and mercury), as well as thioamides and thioureas. Particular attention has been paid to 1-acylthioureas. In the following section, the basic information about complex compounds, crystallography and used numerical parameters is provided.

At the beginning of the experimental part, the experimental and computational techniques are presented. This is followed by the description of reagents and synthetic procedures. Some of the ligands used in the syntheses are available commercially, but the vast majority of them were synthesized by the author. In some cases unexpected products of oxidative heterocyclization were isolated. All of the obtained compounds that were successfully identified are described in the Results and discussion chapter.

The conclusions are collected in a separate chapter. The conclusions concern the geometry of the coordination spheres and the ligands, the comparisons of the coordination polymers and the isostructural compounds, etc.

The dissertation ends with appendices which include tables with the numerical values, description of the algorithms of self-written *LattE* and *Ortho* programs and bibliography. Additionally there are fold-out page with a list of all discussed compounds and a CD (see details after List of abbreviations and symbols).

Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń	iii
Streszczenie	vii
Abstract	viii
Spis treści	ix
1 Wprowadzenie	1
1.1 Wstęp	3
1.2 Założenia i cel pracy	4
2 Część teoretyczno-literaturowa	5
2.1 Siarka	7
2.2 Ligandy S-donorowe	9
2.2.1 Tioamidy	10
2.2.2 Tiomoczniki	13
2.3 Metale bloku d	22
2.3.1 Miedź	24
2.3.2 Rtęć	26
2.4 Związki kompleksowe	28
2.4.1 Typy i geometria centrów koordynacji	29
2.4.2 Typy ligandów i sposoby koordynacji	32

2.4.3	Polimery koordynacyjne i inżynieria krystaliczna	33
2.5	Krystalografia	34
2.5.1	Kryształy i symetria	34
2.5.2	Rentgenografia strukturalna	36
2.5.3	Wiązania wodorowe	41
2.5.4	Oddziaływania <i>stackingowe</i>	44
2.5.5	Energia sieci krystalicznej i reguła Wallacha	46
2.6	Pomocnicze parametry strukturalne	49
3	Część eksperymentalna	51
3.1	Techniki eksperymentalne	53
3.1.1	Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów	53
3.1.2	Spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego	53
3.1.3	Spektroskopia w podczerwieni	53
3.1.4	Analiza elementarna	53
3.1.5	Polarymetria	54
3.1.6	Pomiary temperatury topnienia	54
3.2	Obliczenia teoretyczne	54
3.2.1	Obliczenia kwantowo-mechaniczne	54
3.2.2	Wyznaczanie energii sieci krystalicznej	54
3.3	Substraty do syntez	55
3.4	Synteza pochodnych 1-benzoilotiomocznika	56
3.5	Synteza związków kompleksowych miedzi(I)	57
3.6	Synteza związków kompleksowych rtęci(II)	57
4	Wyniki i dyskusja	59
4.1	Ligandy	62
4.1.1	$\mathcal{L}^1 \equiv$ 1-benzoilo-3-fenylotiomocznik	62
4.1.2	$\mathcal{L}^2 \equiv$ 1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik	64
4.1.3	$\mathcal{L}^3 \equiv$ 1-benzoilo-3- <i>tert</i> -butylotiomocznik	66

4.1.4	$\mathcal{L}^4 \equiv$ 1-benzoilo-3,3-dibenzylotiomocznik	68
4.1.5	$\mathcal{L}^5 \equiv$ 1-benzoilo-3-(3-pirydylo)tiomocznik	70
4.1.6	$\mathcal{L}^6 \equiv$ 3,3'-dibenzoilo-1,1'-dibenzyl-1,1'-(etano-1,2-dylo)ditio- mocznik	72
4.1.7	$\mathcal{L}^7 \equiv$ (S)-1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznik	74
4.1.8	$\mathcal{L}^8 \equiv$ (RS)-1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznik	76
4.1.9	$\mathcal{L}^9 \equiv$ (RS)-1-benzoilo-3-(2-hydroksypropylo)tiomocznik	78
4.1.10	$\mathcal{L}^{10} \equiv$ 1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik	80
4.2	Układy heterocykliczne	82
4.2.1	$\mathcal{R}^1 \equiv$ N-(5-benzamido-3H-1,2,4-ditiazolo-3-ylideno)benzamid solwatowany wodą i acetonem (4:4:1)	82
4.2.2	$\mathcal{R}^2 \equiv$ 2-fenyllo-9-metylo-4 λ^4 -[1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]- tiadiazolo[2,3-a]pirydyna	84
4.2.3	$\mathcal{R}^3 \equiv$ 2-fenyllo-10 λ^4 -[1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo- [2,3-a]pirymidyna	86
4.3	Związki kompleksowe miedzi(I)	88
4.3.1	$\mathcal{C}^1 \equiv$ tris(1-benzoilo-3-fenylotiomocznik- κS)chloromiedź(I)	88
4.3.2	$\mathcal{C}^2 \equiv$ tris[(S)-1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznik- κS]chloro- miedź(I)	90
4.3.3	$\mathcal{C}^3 \equiv$ tris(1-benzoilo-3,3-dibenzylotiomocznik- κS)bromomiedź(I) solwatowana acetonem (1:1)	92
4.3.4	$\mathcal{C}^4 \equiv$ chlorobis(1,3-difenylotiomocznik- κS)miedź(I) hydratowana (1:1)	94
4.3.5	$\mathcal{C}^5 \equiv$ bis(μ -1,3-difenylotiomocznik- κS)bis(1,3-difenylotiomocz- nik- κS)dijododimiedź(I) solwatowana acetonem (1:2)	96
4.3.6	$\mathcal{C}^6 \equiv$ chlorek tetrakis(1,3-di- <i>n</i> -butylotiomocznik- κS)miedzi(I)	98
4.3.7	$\mathcal{C}^7 \equiv$ chlorek tetrakis(tioacetamid- κS)miedzi(I)	100
4.3.8	$\mathcal{C}^8 \equiv$ bromek tetrakis(tioacetamid- κS)miedzi(I)	102
4.4	Związki kompleksowe rtęci(II)	104
4.4.1	$\mathcal{H}^1 \equiv$ bis(1-benzoilo-3-fenylotiomocznik- κS)dichlorortęć(II) sol- watowana metanolem (1:1)	104

4.4.2	\mathcal{H}^2	\equiv	<i>katena</i> -poli[[<i>(1-benzoilo-3-fenylo</i> tiomocznik- κS)- <i>bromortęć(II)</i>]- <i>di-μ-bromo</i>] hydratowana (1:1)	106
4.4.3	\mathcal{H}^3	\equiv	<i>katena</i> -poli[[<i>(1-benzoilo-3-fenylo</i> tiomocznik- κS) <i>jodortęć(II)</i>]- <i>μ-jodo</i>]	108
4.4.4	\mathcal{H}^4	\equiv	<i>katena</i> -poli[[<i>(1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)</i> tiomocznik- κS) <i>chlorortęć(II)</i>]- <i>μ-chloro</i>] hydratowana (1:1)	110
4.4.5	\mathcal{H}^5	\equiv	<i>katena</i> -poli[[<i>(1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)</i> tiomocznik- κS) <i>bromortęć(II)</i>]- <i>μ-bromo</i>]	112
4.4.6	\mathcal{H}^6	\equiv	bis(<i>1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)</i> tiomocznik- κS) <i>dijodortęć(II)</i>	114
4.4.7	\mathcal{H}^7	\equiv	<i>katena</i> -poli[[<i>(1-benzoilo-3-tert-butylotiomocznik-κS)-bromortęć(II)</i>]- <i>μ-bromo</i>]	116
4.4.8	\mathcal{H}^8	\equiv	bis(<i>μ-1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)</i> tiomocznik- κS)- <i>tetrabromodirtęć(II)</i>	118
4.4.9	\mathcal{H}^9	\equiv	bis(<i>μ-1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)</i> tiomocznik- κS)- <i>tetrajododirtęć(II)</i>	120
5	Wnioski			123
5.1	Stopnie utlenienia metali w związkach kompleksowych miedzi i rtęci z ligandami tioamidowymi			125
5.2	Geometria centrów koordynacji w związkach kompleksowych miedzi i rtęci z ligandami tioamidowymi			125
5.3	Porównanie geometrii różnych cząsteczek tych samych związków			126
5.3.1	Związek \mathcal{L}^4			126
5.3.2	Związek \mathcal{L}^9			126
5.4	Porównanie optycznie czynnego i racemicznego <i>1-benzoilo-3-(1-fenyletylo)</i> tiomocznika			128
5.5	Porównanie polimerów koordynacyjnych			130
5.6	Porównanie związków izostrukuralnych			132
5.6.1	Porównanie związków \mathcal{L}^1 i \mathcal{L}^3			132
5.6.2	Porównanie szeregu związków izostrukuralnych z \mathcal{C}^4			133
5.6.3	Porównanie związków \mathcal{C}^7 i \mathcal{C}^8			134

5.6.4	Porównanie związku \mathcal{H}^6 i jego analogu chlorowego	135
5.6.5	Porównanie związków \mathcal{H}^8 i \mathcal{H}^9	136
5.7	Oksydacyjna heterocyklizacja 1-benzoilo-3-(2-pirydylo)tiomoczników . . .	137
5.8	Pseudoaromatyczne pierścienie $S(6)$ w strukturach 3-monopodstawio- nych 1-acylotiomoczników	138
5.9	Podsumowanie	140
Podziękowania		141
A Parametry krystalograficzne omawianych związków		143
B Indeksy strukturalne τ_4 i τ'_4 dla czterokoordynacyjnych związków komplekso- wych miedzi i rtęci z ligandami tiomocznikowymi		150
B.1	Związki kompleksowe miedzi(II)	151
B.2	Związki kompleksowe miedzi(I)	151
B.3	Związki kompleksowe rtęci(II)	155
C Obliczenia energii sieci dla związków \mathcal{L}^7 i \mathcal{L}^8		156
D Ortogonalizacja parametrów komórek elementarnych		158
E Wykaz dorobku		160
E.1	Publikacje	160
E.1.1	W czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej	160
E.1.2	W czasopiśmie z Listy Ministerialnej (pozostałe)	161
E.1.3	W materiałach recenzowanych	161
E.1.4	Wysłane do redakcji	161
E.2	Konferencje	161
E.2.1	Referaty	161
E.2.2	Postery	164
E.3	Inne	166
Bibliografia		167

1

Wprowadzenie

Greater emphasis needs to be placed on the fundamental understanding of materials rather than on applied science and product development. Naturally, application of materials is the ultimate goal, but this needs to be built on a firm theoretical basis so that improvements can be made more efficiently and reliably.

—

Większą uwagę należy przyłożyć do podstawowego zrozumienia materii, aniżeli do nauk stosowanych i rozwoju produktów. Oczywiście, zastosowanie materiałów jest celem nadrzędnym, jednak musi być ono poparte wiedzą teoretyczną, która pozwoli na bardziej efektywne i niezawodne ich rozwijanie.

—

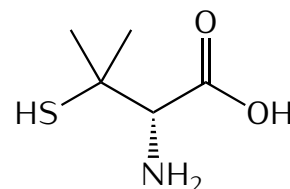
M. Rühle, H. Dosch, E. Mittemeijer, M. H. Van de Voorde:
European White Book on Fundamental Research in Materials Science,
Max-Planck-Institut für Metallforschung, 2001

1.1 Wstęp

Wśród wszystkich znanych pierwiastków zdecydowana większość to metale. Wiele z nich niezbędne jest do funkcjonowania żywych organizmów. Zaczynając od sodu, potasu i wapnia, których nasz organizm potrzebuje w znacznych ilościach (makroelementy) dochodzimy do metali, których dzienne zapotrzebowanie nie przekracza 100 mg (mikroelementy) – są to np. żelazo, miedź, czy cynk. Niektóre metale wykazują wyłącznie niekorzystny wpływ na organizmy żywe (pierwiastki toksyczne) – są nimi np. kadm, rtęć, ołów, czy tal.

Organizm zwykle radzi sobie z niewielkimi dawkami metali toksycznych. Ze względu jednak na rosnące zanieczyszczenie środowiska oraz występowanie chorób oraz wypadków losowych coraz częściej dochodzi do akumulacji tzw. metali ciężkich w organizmie. Jak powiedział Paracelsus – dawka czyni truciznę (łac. *dosis facit venenum*). Istotne jest zatem znalezienie efektywnych metod wiązania nadmiaru jonów metali celem wydalenia ich z organizmu. Miedź i rtęć są miękkimi kwasami Lewisa (→ 2.4), zatem dobrymi związkami, które będą je wiązać w połączenia kompleksowe są ligandy siarkowe (tzw. S-donorowe).

Pierwszy z tych metali – miedź (→ 2.3.1) – jest ważnym mikroelementem, jednak na skutek chorób pierwiastek ten może także stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia i życia. Przykładowo, uwarunkowane genetycznie zwyrodnienie soczewkowo-wątrobowe (tzw. choroba Wilsona) prowadzi do zaburzenia metabolizmu miedzi, wskutek czego odkłada się ona początkowo w wątrobie niszcząc ten organ. Gdy jej magazynowanie w tym narządzie nie jest już możliwe, odkłada się ona w innych narządach, co może prowadzić nawet do śmierci pacjenta. Wczesnie zdiagnozowana choroba daje jednak dobre rokowania. Pacjentom podaje się m.in. preparaty wiążące miedź w trwałe połączenia kompleksowe – np. D-penicylaminę (Ryc. 1.1) – drugi enancjomer jest toksyczny.



Ryc. 1.1: 3,3-Dimetylo-D-cysteina (nazwa handlowa: penicylamina).

Drugi pierwiastek – rtęć (→ 2.3.2) – wykazuje silną toksyczność względem organizmów żywych. Wiązanie w związki kompleksowe jest najlepszym rozwiązaniem w przypadku zatrucia tym metalem. Ze względu na duże powinowactwo do siarki wykorzystuje się w tym celu ligandy S-donorowe [3].

Wymienione wyżej przykłady są tylko jednym z wielu zastosowań ligandów S-donorowych. Chemia związków kompleksowych z ich udziałem jest rozległa i wykorzystywana od biochemii po inżynierię materiałową.

1.2 Założenia i cel pracy

Metale tworzą liczne związki kompleksowe z różnorodnymi ligandami *S*-donorowymi, w tym i takimi, które posiadają także centra *O*- i *N*-donorowe.

Na przedmiot moich badań wybrałem związki kompleksowe tworzone przez halogenki miedzi(I) i rtęci(II) w reakcji z obojętnymi ligandami typu tioamidów – ugrupowanie C(S)N, w tym szczególnie z 1-benzoilotiomocznikami – ugrupowanie C(O)NC(S)N. Ponieważ niewiele było dotychczas wiadomo na temat takich połączeń, za cel postawiłem sobie wypełnienie tej luki, mając na względzie nie tylko syntezę samych związków, ale przede wszystkim uzyskanie ich możliwie pełnej charakterystyki strukturalnej.

Główne etapy pracy objęły:

- **Dobór i syntezę wybranych ligandów *S*-donorowych**

Na tym etapie wybrałem ligandy, które dostępne były handlowo oraz zdecydowałem, jakie ligandy zsyntezować. Po zgromadzeniu odczynników dokonałem niezbędnych syntez.

- **Syntezę szeregu połączeń kompleksowych miedzi(I) i rtęci(II)**

Posiadając wybrane ligandy podjąłem próbę otrzymania ich połączeń kompleksowych wykorzystując halogenki miedzi(I) oraz rtęci(II).

- **Badania strukturalne otrzymanych związków**

Wszystkie związki, które udało mi się otrzymać w postaci monokrystalicznej osobiście poddałem badaniom strukturalnym z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach.

- **Badania fizykochemiczne otrzymanych związków**

Dla otrzymanych ligandów oraz połączeń kompleksowych (a także innych otrzymanych związków) wyznaczyłem (o ile było to możliwe i zasadne) temperatury topnienia, skręcalność właściwą, analizę elementarną, widma IR i ¹H NMR.

- **Próby powiązania struktury z właściwościami**

Na koniec postarałem się powiązać budowę związków z ich właściwościami fizykochemicznymi. Do tego celu posłużyłem się również metodami teoretycznymi.

2

Część teoretyczno-literaturowa

*I libri non sono fatti per crederci,
ma per essere sottoposti a indagine.
Di fronte a un libro non dobbiamo
chiederci cosa dica ma cosa vuole dire.*

—

Książki nie są po to, aby w nie wierzyć,
lecz po to, aby poddawać je badaniu.
Mając przed sobą książkę nie powinniśmy pytać,
co ona mówi, lecz co chce powiedzieć.

—

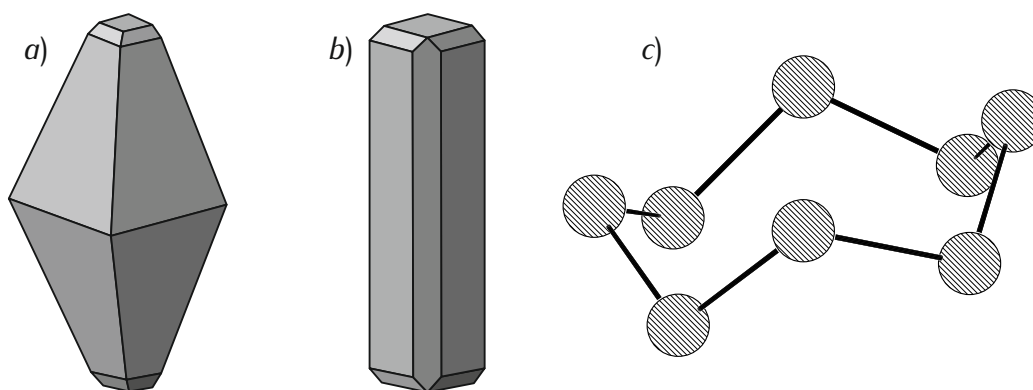
U. Eco, „Il nome della rosa”

2.1 Siarka

Siarka to pierwiastek z grupy tlenowców o silnie zaznaczonych właściwościach niemetalicznych. Zwykle tworzy ona kruche kryształy żółtej barwy. Podobnie jak tlen, występuje na -2 stopniu utlenienia (np. H_2S), jednak dzięki temu, że znajduje się w 3 okresie układu okresowego może wykorzystywać orbitale d w tworzeniu związków chemicznych, w których osiąga stopnie utlenienia do $+6$ (np. SF_6 , H_2SO_4).

32,065(5)
16 S
siarka
(2,58)

Zbadano już cały szereg odmian, które tworzy siarka pierwiastkowa [4]. W warunkach standardowych spotykane są dwie główne odmiany alotropowe: α -siarka (rombowa) [5] i β -siarka (jednoskośna) [6]. W obu przypadkach mamy do czynienia z cząsteczkami S_8 , jednak ich upakowanie jest odmienne, a tym samym kryształy mają różny pokrój – Ryc. 2.1.

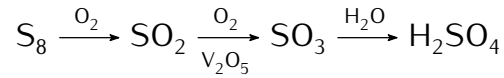


Ryc. 2.1: Pokrój kryształów siarki: a) rombowej, b) jednoskośnej; c) cząsteczka cyklo-oktasiarki S_8 .

Siarka występuje w przyrodzie w formie wolnej i w takiej postaci wydobywana jest w kopalniach na całym świecie. Najstynniejsza kopalnia siarki w Polsce (Machów) znajdowała się w Tarnobrzegu i była zarazem największą kopalnią odkrywkową w Europie. Siarkę pozyskuje się także w rejonach wulkanicznych (np. Kawah Ijen w Indonezji). Obecnie wydobywanie siarki jest mało opłacalne ze względu na jej niską cenę. Duże ilości siarki powstają bowiem jako odpad w procesie odsiarczania ropy naftowej, w związku z czym kraje takie jak Kanada mają problem z jej zagospodarowaniem.

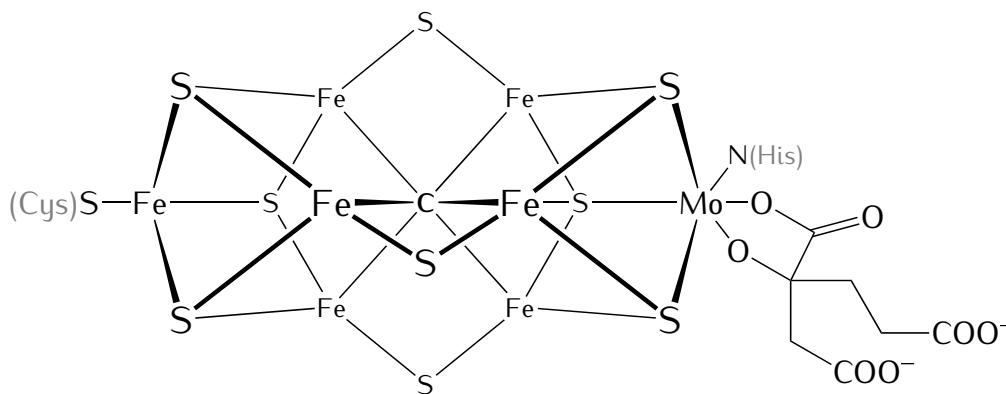
Pierwiastkowa siarka wykorzystywana jest w procesie wulkanizacji kauczuku oraz jest ważnym składnikiem czarnego prochu. Również wiele związków siarki znalazło ogromne zastosowanie w życiu codziennym, np. siarczan(VI) wapnia, pod postacią gipsu, jest jednym z podstawowych materiałów budowlanych.

Najważniejszym zastosowaniem siarki jest produkcja kwasu siarkowego(VI) w procesie katalitycznego utleniania:



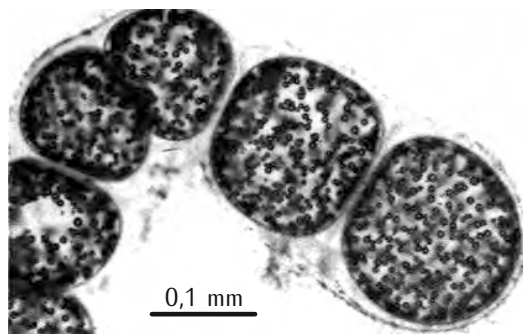
Znaczenie tego kwasu nie może być przecenione. Wykorzystywany jest on do produkcji innych kwasów (np. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$), nawozów, w przemyśle barwiarskim, włókienniczym, farmaceutycznym, etc.

Siarka ma również duże znaczenie dla organizmów żywych – zalicza się ona do tzw. makroelementów, czyli takich pierwiastków, których organizm potrzebuje w znacznych ilościach. Najwięcej siarki znaleźć można w białkach, gdzie wchodzi ona w skład aminokwasów: metioniny i cysteiny. Tworząc tzw. mostki disiarczkowe przyczynia się ona do stabilizowania trzeciorzędowej struktury białek. Ponadto bierze ona udział w tworzeniu grup prostetycznych wielu enzymów, np. centrów żelazowo-siarkowych (Ryc. 2.2).



Ryc. 2.2: Kofaktor żelazowo-molibdenowy obecny w strukturze jednego z białek nitrogenazy. Ten enzym bakteryjny odpowiedzialny jest za redukcję azotu atmosferycznego do amoniaku: $\text{N}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \xrightarrow{\text{ATP}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$. Na podstawie: [7].

Okazuje się, że siarka może być również produktem metabolizmu. Największa znana bakteria (średnica nawet 0,75 mm), *Thiomargarita namibiensis* (Ryc. 2.3), przeprowadza utlenianie jonów siarczkowych z wykorzystaniem azotanów(V), czego produktem (poza pożądaną energią) jest pierwiastkowa siarka [8]. Organizm ten nie wydalają jej, lecz akumuluje w postaci niewielkich kryształów przypominających perły – stąd nazwa (tł. *margarita* – ‘perła’).



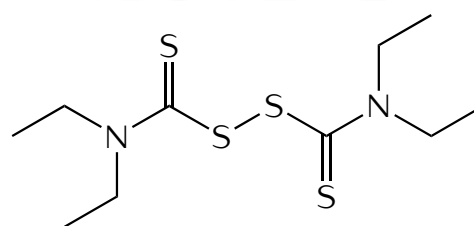
Ryc. 2.3: Komórki bakterii *Thiomargarita namibiensis*. Na podstawie: [8].

2.2 Ligandy S-donorowe

Związki, które mogą służyć jako ligandy wiążące się z centrum metalicznym poprzez atom siarki nazywane są ligandami S-donorowymi. Istnieje cała gama tego typu związków – zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Wiele z nich znalazło zastosowanie jako wolne związki, np. dietyloditiokarbaminian sodu (ditiokarb), który pod koniec ubiegłego wieku rysował się jako obiecujący lek dla pacjentów cierpiących na AIDS, jednak po latach badań nie potwierdzono jego korzystnego działania [9]. Produkt jego utleniania wykorzystywany jest natomiast w terapii alkoholizmu (Ryc. 2.4). Związki te stosowane są również w połączeniu z metalami – np. dietyloditiokarbaminian cynku (zdec) jest przyspieszaczem procesu wulkanizacji gumy [10], natomiast etylenobis(ditiokarbaminiany) manganu (maneb), cynku (zineb), mieszane (mancozeb) oraz wiele innych znalazły zastosowanie jako środki ochrony roślin (głównie fungicydy) [11].

W trakcie prowadzonych badań podjąłem próby syntezy związków kompleksowych z ligandami takimi, jak: tioamidy, tiomoczniki, ditiokarbaminiany, ditiofosforany, czy tiosiarczany. W niniejszej pracy skupię się wyłącznie na tioamidach i tiomocznikach oraz ich połączeniach kompleksowych, w związku z czym szerzej omówię wyłącznie te dwie grupy ligandów.

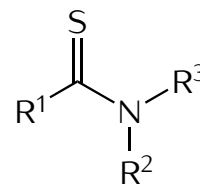
Podane w dalszej części opisu ligandów długości wiązań są wartościami uśrednionymi wyznaczonymi na podstawie struktur zdeponowanych w bazie CSD. Duże odchylenia spowodowane są tym, że pomiary były dokonywane w różnych temperaturach oraz tym, że uwzględniane były zarówno same ligandy, jak i ich połączenia kompleksowe.



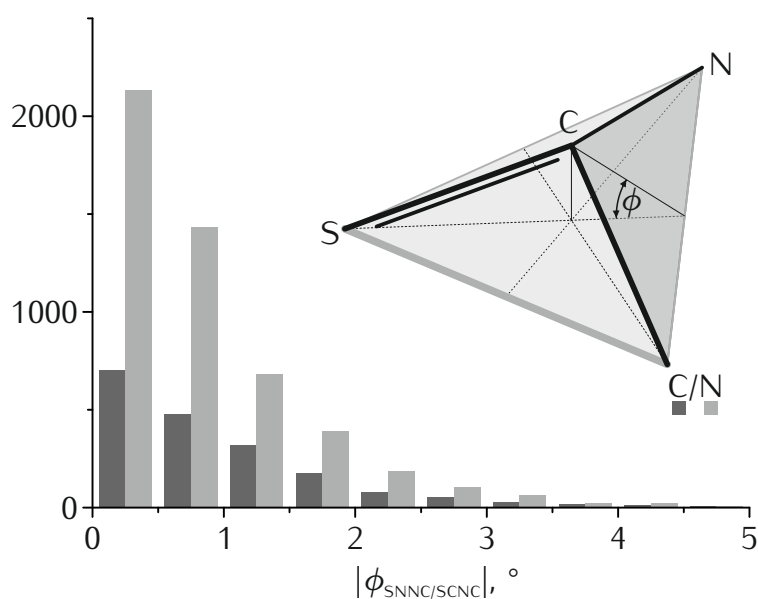
Ryc. 2.4: Leki stosowane w leczeniu alkoholizmu (np. Disulfiram, Antabus, Antabuse, Anticol, Esperal, Chronol) zawierają w swoim składzie disiarczek tiuramu podstawiony czterema grupami etylowymi (często nazywany po prostu tiuram lub tiuram) – produkt utlenienia dietyloditiokarbaminianu sodu jodem: $2\text{Et}_2\text{NCS}_2\text{Na} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Et}_2\text{NC(S)S-SC(S)NEt}_2 + 2\text{NaI}$. Źródło zdjęcia: Actavis Switzerland AG.

2.2.1 Tioamidy

Tioamidy to pozbawione ładunku elektrycznego związki zbudowane z grupy tiokarbonylowej, do której przyłączony jest atom azotu i podstawnik alkilowy. Długości wiązań C=S: 1,67(3) Å i C–N: 1,32(3) Å wskazują na charakter pośredni między wiązaniem pojedynczym i podwójnym, natomiast wiązanie C–C ma długość 1,44(19) Å, która silnie zależy od rodzaju podstawnika.

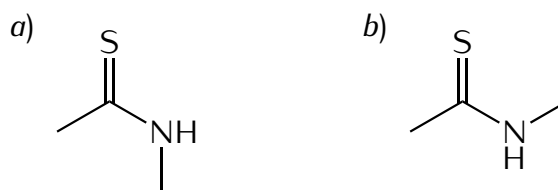


Ponieważ atom siarki jest większy od atomu tlenu (zatem wykazuje większą polaryzowalność), a jego elektroujemność jest zbliżona do elektroujemności atomu węgla, to dochodzi do silnej delokalizacji gęstości elektronowej w obrębie rdzenia cząsteczki. W związku z tym fragment CC(S)N jest płaski, a bariera obrotu wiązania tioamidowego jest większa niż amidowego [12]. Wielkość odkształcenia od idealnie płaskiej geometrii można mierzyć przy pomocy niewłaściwego kąta torsyjnego. Rozkład wartości takiego kąta dla tioamidów jest przedstawiony na Ryc. 2.5.

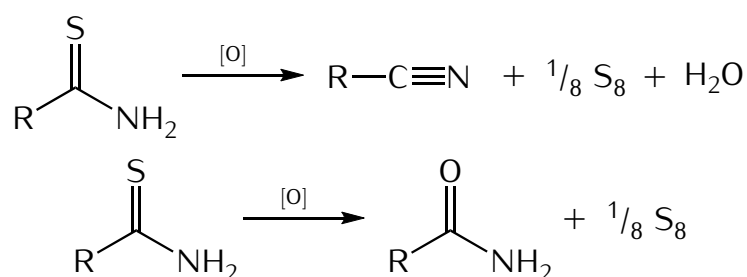


Ryc. 2.5: Histogram rozkładu wartości modułu niewłaściwego kąta torsyjnego $|\phi_{SCNC}|$ (tioamidy, ciemny kolor) oraz $|\phi_{SNNC}|$ (tiosoczniki, jasny kolor) wśród struktur zdeponowanych w CSD. Nieliczne wartości kątów powyżej 5° pomięto dla przejrzystości.

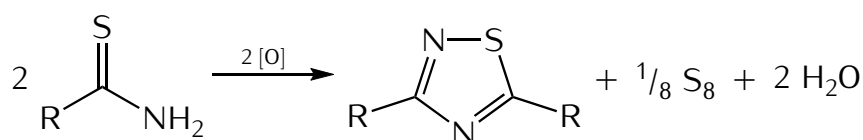
Konsekwencją tego jest występowanie rotamerów. Układem modelowym w badaniach nad izomerią tioamidów jest *N*-metylotioacetamid [13, 14] – Ryc. 2.6. Izomer, w którym podstawniki alkilowe znajdują się po tej samej stronie wiązania tioamidowego określa się jako *cis*, drugi izomer to *trans*. Jeśli natomiast spojrzeć na położenie grupy metylowej względem wiązania C=S, to pierwszy związek jest izomerem *anti*, natomiast drugi *syn*.

Ryc. 2.6: Izomery geometryczne *N*-metylotioacetamidu: a) *cis*, b) *trans*.

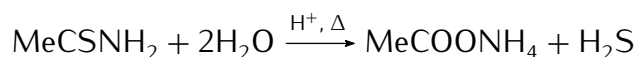
Tioamidy są bardziej reaktywne od zwykłych amidów i dość łatwo ulegają utlenieniu (zwykle z wydzieleniem siarki pierwiastkowej). Drugim produktem jest zwykle nityryl lub amid, przy czym w środowisku wodnym powstaje raczej ten drugi związek:



Wskutek działania utleniaczy takich jak OSMe_2 [15, 16], I_2 , czy HNO_2 [17] (generowany *in situ*) dochodzi do oksydacyjnej cyklokondensacji tioamidów z utworzeniem 3,5-dipodstawionych 1,2,4-tiadiazoli:



Wśród tioamidów największe zastosowanie znalazł tioacetamid (taa) zwany też amidem kwasu tiooctowego (AKT). Związek ten służy jako laboratoryjne źródło siarkowodoru. Gaz ten wydziela się podczas hydrolizy kwaśnej w podwyższonej temperaturze (możliwe jest także prowadzenie hydrolizy zasadowej z utworzeniem odpowiednich siarczków):

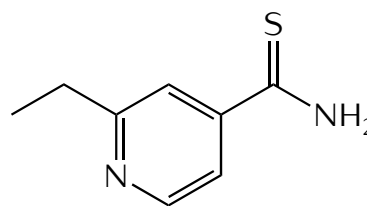


Tioacetamid reaguje z kationami wielu metali wytrącając siarczki, co pozwala na przeprowadzanie klasycznej analizy jakościowej kationów (zgodnie z podziałem na grupy analityczne wg. R. C. Freseniusa [18]) bez konieczności użycia toksycznego siarkowodoru:



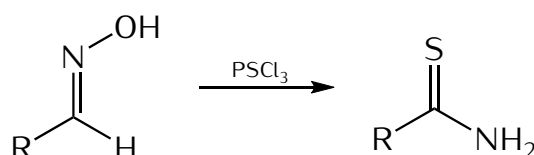
Ze względu na zdolność do cyklokondensacji wiele tioamidów znalazło zastosowanie w syntezie związków heterocyklicznych [19].

Wybrane tioamidy znalazły również zastosowanie jako leki na nadczynność tarczycy (tyreostatyki) oraz przeciwgruźlicze, np. 2-etylotioizotynikotynamid (Ryc. 2.7).

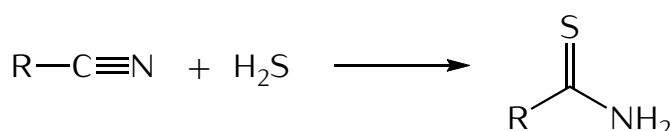


Ryc. 2.7: 2-Etylopirydyno-4-karbotioamid (nazwa handlowa: Etionamid).

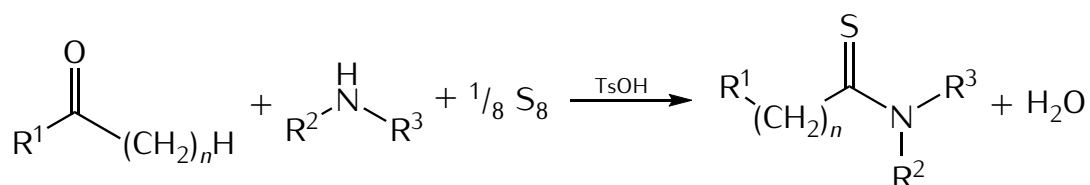
Tioamidy można otrzymać w wyniku tionowania amidów przy pomocy siarczku fosforu(v) lub odczynnika Lawessona⁽¹⁾. Dla tioamidów trzeciorzędowych (pozbawionych atomu wodoru na atomie azotu) dobrym odczynnikiem tionującym jest również chlorek tiofosforylu – PSCl_3 . Związek ten otrzymuje się w wyniku reakcji chlorku fosforu(III) z siarką [21] lub chlorku fosforu(v) z siarczkiem fosforu(v) [22]. Ponadto odczynnik ten przekształca aryloaldoksymy w tioamidy pierwszorzędowe [23] (R – grupa aryłowa):



Innym sposobem na otrzymanie tioamidów jest addycja siarkowodoru do nitryli [24]:



Pochodne aromatyczne można otrzymać w reakcji Willgerodta-Kindlera [25] (R^1 – grupa aryłowa, $n \geq 0$):

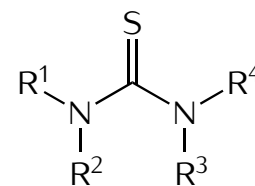


Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego znacznie przyspiesza przebieg reakcji [26]. Gdy reagenty są ciekłe, to można ją przeprowadzać bez dodatkowego rozpuszczalnika [27].

⁽¹⁾ Odczynnik Lawessona to wygodny środek tionujący otrzymywany w wyniku reakcji siarczku fosforu(v) z anizolem: $\text{P}_4\text{S}_{10} + 4\text{PhOMe} \longrightarrow 2(\text{MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{P}_2\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{S}$. Po raz pierwszy otrzymany w 1956 [20], a rozpowszechniony przez S.-O. Lawessona w latach 80. ubiegłego wieku.

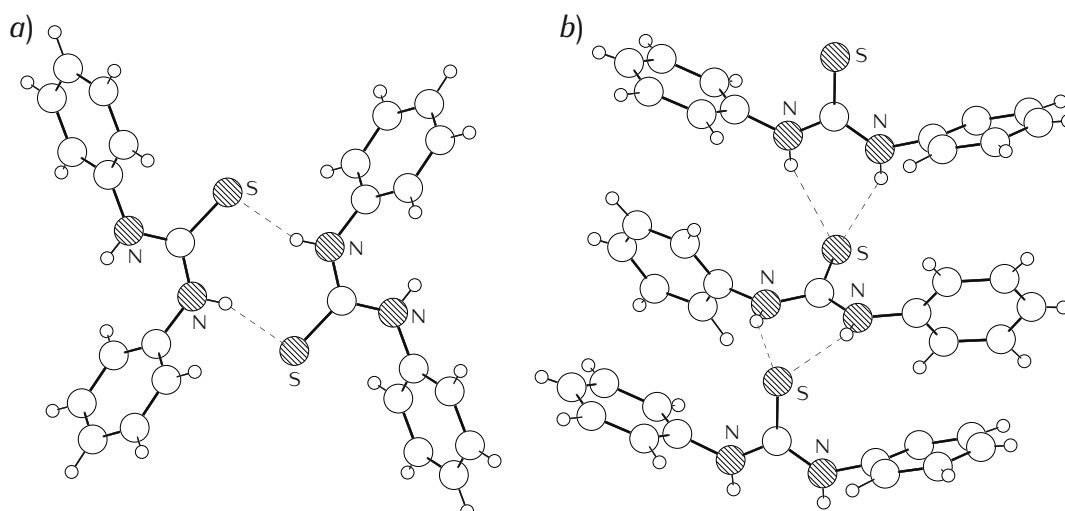
2.2.2 Tiomoczniki

Tiomoczniki to pozbawione ładunku elektrycznego diamidy kwasu tiowęglowego. W dalszej części pracy pojęcie **ligandy tioamidowe** odnosić się będzie zarówno do samych tioamidów, jak i tiomoczników. Średnia długość wiązania C=S jest nieco większa niż w tioamidach i wynosi 1,70(4) Å, natomiast wiązanie C–N ma długość zbliżoną do tego obserwowanego w tioamidach – 1,34(3) Å.



Również w przypadku tiomoczników obserwuje się silną delokalizację gęstości elektronowej w obrębie ugrupowania NC(S)N, które jest płaskie. Rozkład wartości modułów niewłaściwego kąta torsyjnego $|\phi_{\text{SNNC}}|$ dla tiomoczników jest przedstawiony na Ryc. 2.5.

Kolejnym następstwem silnej delokalizacji gęstości elektronowej jest zwiększenie bariery rotacji wokół wiązania C–N, przez co możliwe jest wyizolowanie rotamerów. W literaturze izomery te opisuje się na wiele sposobów, często ze sobą sprzecznych. Na potrzeby tej pracy stosowana będzie konwencja opisana w [28]. Jeśli większy podstawnik na danym atomie azotu znajduje się bliżej atomu siarki, to będzie to izomer *syn*, a jeśli dalej to *anti*. Cząsteczki tiomoczników mają oczywiście dwa atomy azotu, zatem podawane będą dwa deskryptory. Istnieją teoretycznie cztery możliwości: *syn-syn*, *syn-anti*, *anti-syn* oraz *anti-anti* [29], przy czym dla tiomoczników podstawionych symetrycznie drugi i trzeci izomer są tożsame. Ponadto izomery *anti-anti* są najmniej trwałe i obserwuje się je wyłącznie w przypadku tiomoczników cyklicznych [30].

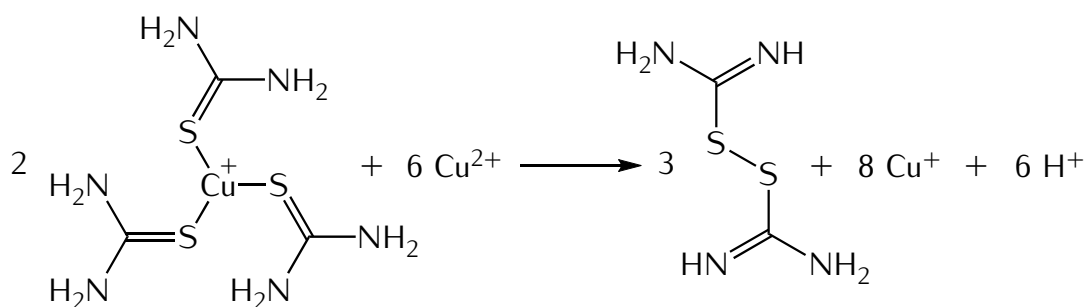


Ryc. 2.8: Izomery geometryczne 1,3-difenyłtiomocznika: a) *syn-anti*; b) *syn-syn*.
Na podstawie: [31, 32].

Zbadane izomery 1,3-difenylotiomocznika przedstawione są na Ryc. 2.8. Izomer *syn-anti* krystalizuje w układzie rombowym, a w jego strukturze można odnaleźć dimery połączone wiązaniami wodorowymi N–H...S [31], natomiast izomer *syn-syn* krystalizuje w układzie jednoskośnym i tworzy łańcuchy związane słabymi, bifurkacyjnymi⁽²⁾ wiązaniami wodorowymi N–H...S [32]. Połączenia kompleksowe obu izomerów z jonami kobaltu(II) mają ponadto odmienne zabarwienie – brązowe lub niebieskie [33].

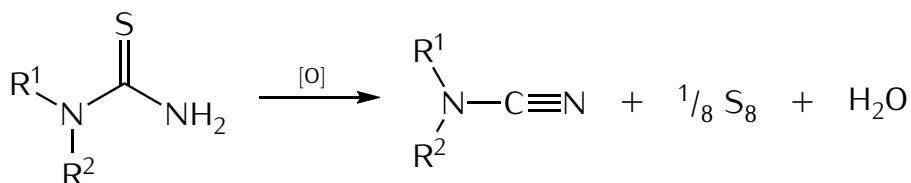
Szersze omówienie zależności pomiędzy geometrią tiomocznika, a tworzoną układem wiązań wodorowych opisane jest w pracy [34] (uwaga: autorzy stosują konwencję *cis-trans*, gdzie deskryptor informuje o położeniu atomu wodoru grupy NH względem atomu siarki).

Podobnie jak tioamidy, również tiomoczniki są reduktorami ($E_{\text{fds/tu}}^{\circ} = 0,41 \text{ V}$ [35]). Produktem połowicznego utlenienia tiomocznika jest disiarczek formamidyny (fds) – siarka zmienia stopień utlenienia z -2 na -1 . Związek ten można otrzymać np. w myśl poniższej reakcji [36]:

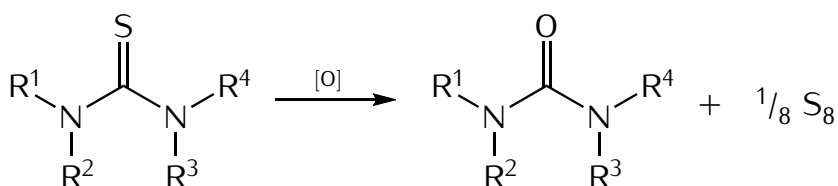


Najczęściej jednak zachodzi utlenienie do stopnia utlenienia 0, przy czym ostateczne produkty zależą od stopnia podstawienia tiomocznika, typu utleniacza oraz środowiska reakcji [29].

Gdy tiomocznik posiada wolną grupę NH_2 , w roztworach o podwyższonym pH, często obserwuje się powstawanie pochodnych cyjanamidu [37, 38]:

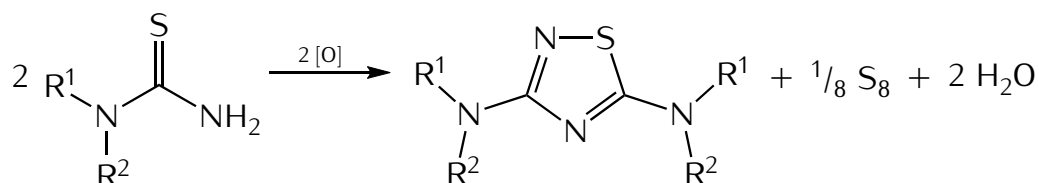


W środowisku wodnym o odczynie obojętnym oraz gdy grupa NH_2 nie jest obecna często obserwuje się powstawanie odpowiedniego mocznika [37]:

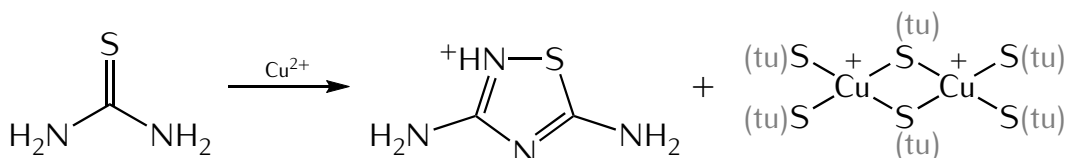


⁽²⁾ Bifurkacja (łac. *bi* – ‘dwa’, *furca* – ‘widły’) – rozdwojenie, rozwidlenie.

Niejednokrotnie dochodzi również do oksydacyjnej cyklokondensacji z utworzeniem pochodnych 1,2,4-tiadiazolu (utleniaczem może być np. FeCl_3 [39], czy $\text{PhI}(\text{OR})_2$ [40]):

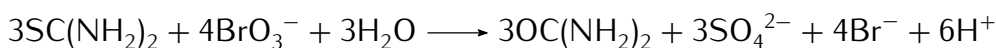


W ramach wcześniejszych badań prowadziłem reakcję utleniania tiomocznika przy pomocy trichlorooctanu miedzi(II) [41]. W jej wyniku tiomocznik utlenił się do kationu 3,5-diamino-2*H*-1,2,4-tiadiazoliowego, natomiast miedź zredukowała się do stopnia utlenienia +1 i utworzyła z nadmiarem tiomocznika kation bis(μ -tiomocznik- κ S)-tetrakis(tiomocznik- κ S)dimiedzi(I):



3,5-Diamino-1,2,4-tiadiazol znany jest pod nazwą zwyczajową amtizol [42]. Ten heterocykliczny związek znalazł zastosowanie jako lek przeciwko niedotlenieniu (hipoksji) zarówno pochodzenia hipoksemicznego (obniżenie ciśnienia parcjalnego tlenu we krwi), jak i ischemicznego (ograniczenie przepływu krwi przez tkanki). Pomimo, że od czasu odkrycia jego farmakologicznych właściwości minęło już ponad 40 lat, to jest on nadal stosowany do leczenia pacjentów ze względu na swoją uniwersalność i wysoką skuteczność. Dzięki wysokiej aktywności amtizol stał się lekiem referencyjnym, względem którego bada się skuteczność działania nowych antyhipoksantów [43].

Silniejsze utleniacze (np. X_2 , XO_3^-) powodują powstawanie siarczanów(VI) [44, 45], np.:



Tiomoczniki mają szeroki wachlarz zastosowań: od przemysłu tekstylnego i farbiarskiego, przez wytwarzanie syntetycznych żywic i leków, po przemysł metalurgiczny i gumowy [46].

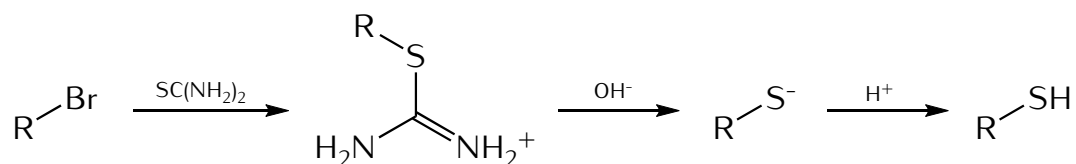
Tiofilowe właściwości wielu metali ciężkich wykorzystuje się w usuwaniu ich ze środowiska z wykorzystaniem tiomoczników. Przykładowo mezoporowatą krzemionkę modyfikowaną resztami 1-benzoilotiomocznika wykorzystuje się jako sorbent dla jonów metali ciężkich (głównie rtęci) [47].

Redukujące właściwości tiomocznika znalazły zastosowanie w reakcjach ozonolizy aby zatrzymać ten proces na etapie aldehydów (jeżeli takie powstają) [48]. W przeciwnym wypadku aldehydy utleniłyby się do kwasów karboksylowych lub ditlenku węgla (w przypadku formaldehydu).

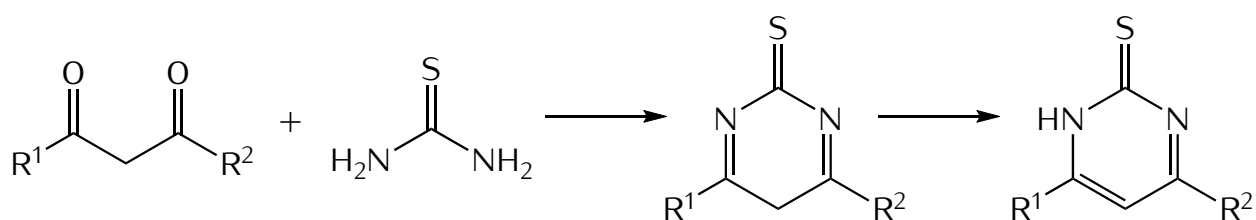
Innym zastosowaniem redukujących właściwości tiomocznika jest redukcja nadtlenu do odpowiednich dioli [49].

Możliwa jest synteza podstawionych w pozycjach 2, 4 i 5 1,3-tiazoli w wyniku reakcji tiomocznika z ketonami posiadającymi atom wodoru w pozycji α względem grupy karbonylowej w obecności halogenów (X_2) [50].

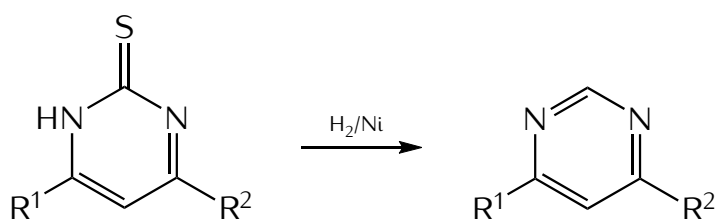
Ważnym zastosowaniem tiomocznika jest także przekształcanie halogenków alkilowych w tiole [51]. Pierwszym etapem jest utworzenie soli izotiuronowej w wyniku reakcji tiomocznika z halogenkiem alkilowym, następnie przeprowadza się zasadową hydrolizę, a na końcu powstanie sól zakwasza się w celu otrzymania odpowiedniego tiolu:



Tiomocznik, podobnie jak mocznik, może ulegać kondensacji ze związkami β -dikarbonyłowymi z utworzeniem pochodnych pirymidyno-2-tionu [52]:



Związki te można wykorzystać do otrzymania pochodnych pirymidyny [52]:

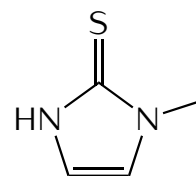
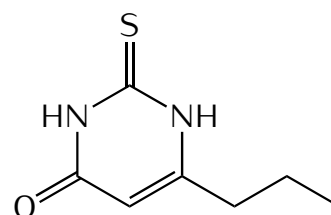
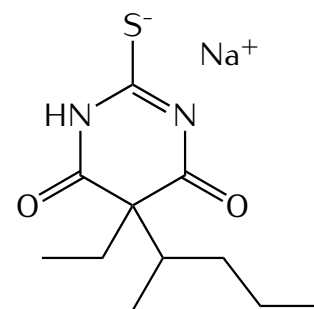


Ponadto jest to metoda otrzymywania ważnej grupy depresantów⁽³⁾ – tiobarbituranów. W wyniku reakcji 2-etylo-2-(pentan-2-yl)malonianu dietylu z tiomocznikiem otrzymuje się powszechnie stosowany lek usypiający – tiopental (Ryc. 2.9).

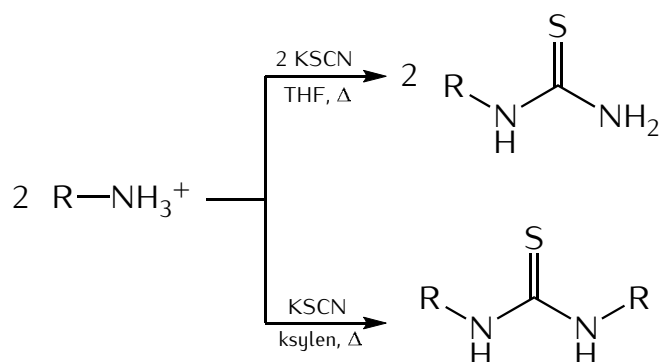
Wśród heterocyklicznych pochodnych tiomocznika są również inne leki. Przykładowo propylotiouracyl i tiamazol to powszechnie stosowane tyreostatyki (Ryc. 2.9). Należy nadmienić, że tiobarbiturany również wykazują działanie tyreostatyczne, jednak ze względu na ich działanie odurzające nie są stosowane w leczeniu nadczynności tarczycy.

Obszerną grupą związków o działaniu przeciwdrobnoustrojowym (przeciwbakteryjnym i przeciwgrzybiczym) są 1-acylotiomoczniki oraz ich połączenia kompleksowe [53, 54].

Tiomoczniki można otrzymać w wyniku tionowania moczników z wykorzystaniem tych samych odczynników, co w przypadku tioamidów. Istnieje jednak kilka metod specyficznych, z których najprostsza wydaje się być addycja amin do jonów rodankowych $S=C=N^-$. Reakcja ta zachodzi jednak ciężko i z niewielkimi wydajnościami [55], stąd opracowano wiele modyfikacji. Okazuje się, że podczas długotrwałego (ok. 24 h) ogrzewania halogenków amoniowych z rodankiem potasu można otrzymać z dobrą wydajnością 1-mono- oraz symetrycznie 1,3-dipodstawione tiomoczniki w zależności od użytego rozpuszczalnika i stosunku molowego substratów [56]:

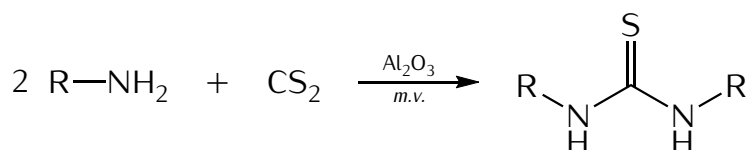


Ryc. 2.9: Przykładowe pochodne tiomocznika stosowane jako leki. Kolejno: tiopental, propylotiouracyl i tiamazol.

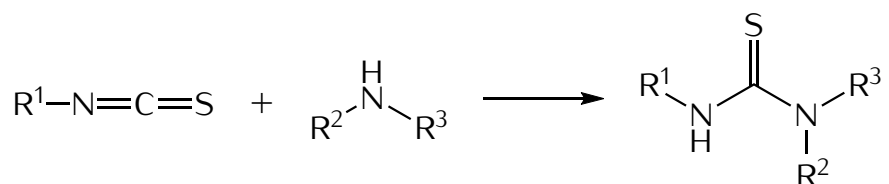


⁽³⁾ Depresanty to środki psychoaktywne działające depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy (uspokajająco, relaksująco, usypiająco, przeciwlękowo i spowalniająco).

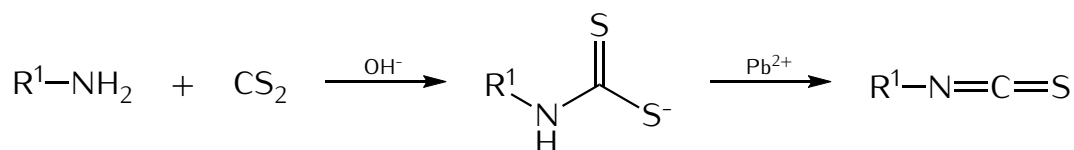
Ponadto wygodną i wydajną metodą syntezy symetrycznie 1,3-dipodstawionych tiomoczników jest reakcja amin z disiarczkiem węgla na powierzchni tlenku glinu z udziałem promieniowania mikrofalowego [57]:



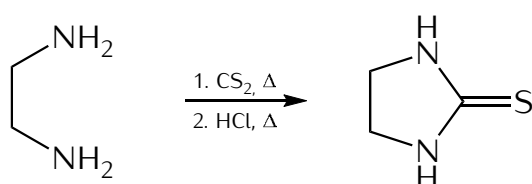
1-mono-, 1,3-di- oraz 1,1,3-tripodstawione tiomoczniki można otrzymać poprzez addycję amoniaku lub amin do izotiocyanianów alkilowych [58]:



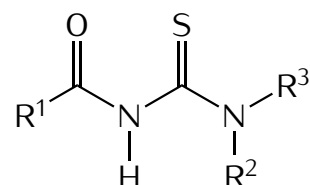
Izotiocyaniany takie można otrzymać *in situ* z rodanków amoniowych (izomeryzacja) [58], lub w wyniku reakcji monopodstawionych ditiokarbaminianów [59] z azotanem(v) ołowiu(II) [60]:



Wykorzystując disiarczek węgla można ponadto otrzymać cykliczne pochodne tiomocznika [61]:

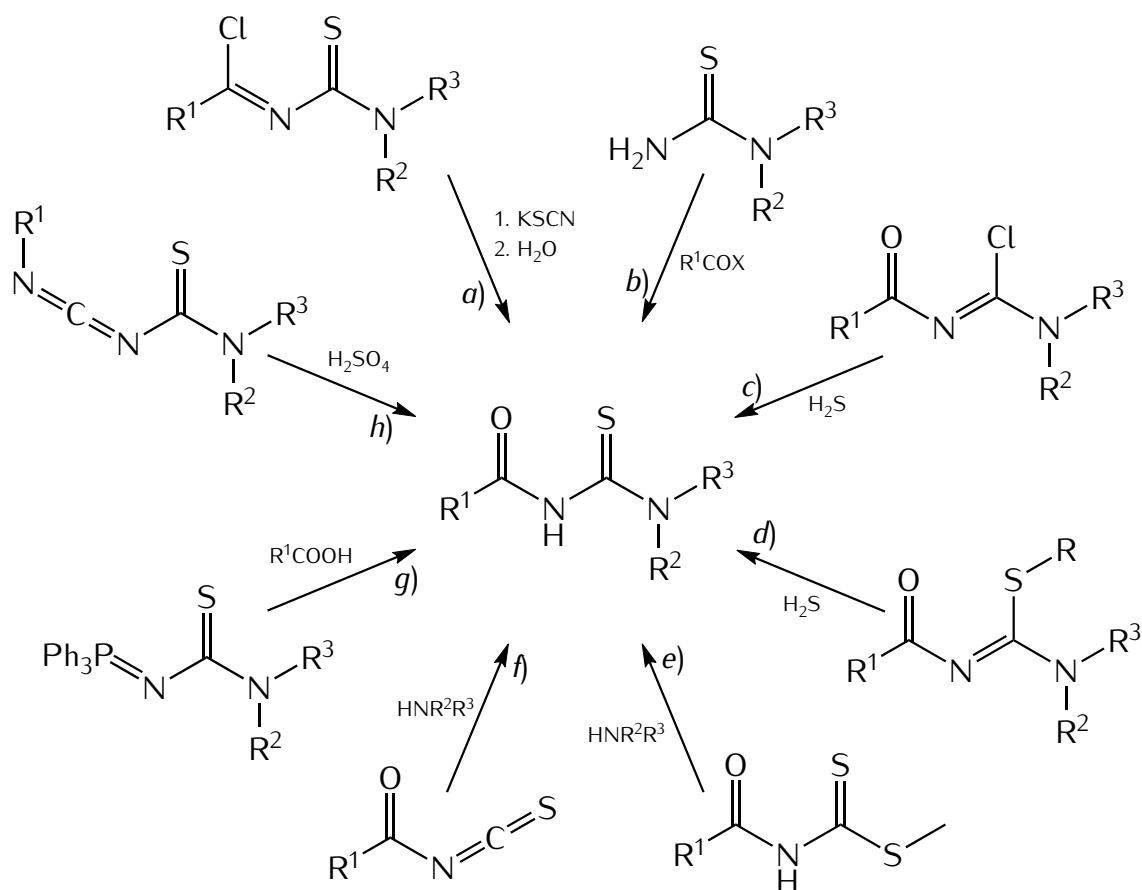


Ważną grupą ligandów są **1-acylotiomoczniki**. Są to tiomocznikami, które posiadają grupę acylową przyłączoną do jednego z atomów azotu. Najprostszym przykładem związku z tej grupy jest 1-acetylotiomocznik [62], jednak dużo obszerniejszą grupę stanowią związki zawierające aromatyczne grupy acylowe (tzw. aroilowe), w szczególności benzoił ($\text{R}^1 = \text{Ph}$).



Związki te podobnie jak pozostałe tiomoczniki znalazły szereg zastosowań [63], z których większość została już opisana. Dużą przewagą tej klasy związków jest ich trwałość i łatwość syntezy. Na Ryc. 2.10 zestawione są ważniejsze metody syntezy 1-acylotiomoczników, jednak zdecydowanie najpowszechniejszą jest metoda (f) zaproponowana

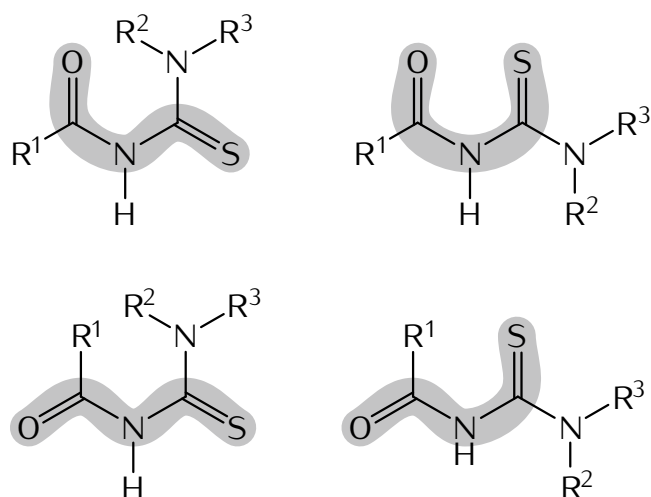
w 1934 roku przez I. B. Douglassa i F. B. Dainsa [64]. Pierwszy etap polega na substitucji atomu chloru chlorku kwasowego przy pomocy rodanku z utworzeniem izotiocyanianu acylu, natomiast drugi na addycji pierwszo- lub drugorzędowej aminy do tak powstałego reagenta. Przebieg syntezy został szczegółowo omówiony w części eksperymentalnej (\rightarrow 3.4).



Ryc. 2.10: Przegląd metod syntezy 1-acylotiomoczników. Na podstawie: [65] (w artykule znajdują się odnośniki do oryginalnych prac).

Podobne, jak w przypadku pozostałych tiomoczników ugrupowanie NC(S)N jest płaskie. To samo dotyczy ugrupowania CC(O)N w obrębie grupy karbonylowej, jednak kąt pomiędzy tymi dwiema płaszczyznami bywa różny. M. G. Woldu sugeruje wyróżnienie czterech najważniejszych geometrii i ich oznaczenia literowe (Ryc. 2.11) [66].

Dobłą miarą „skręcenia” cząsteczki 1-acylotiomoczników jest niewłaściwy kąt torsyjny $\text{S=C}\cdots\text{C=O}$. Na podstawie 739 struktur zawierających ugrupowanie CC(O)NC(S)N zdeponowanych w bazie CSD można wyznaczyć 980 wartości tego kąta wraz z odległościami $\text{S}\cdots\text{O}$. Wartości te zestawione są na diagramie na Ryc. 2.12.



Ryc. 2.11: Wybrane konformery 1-acylotiomoczników oznaczane kolejno jako: S, U, M i Z. Na podstawie: [66].

Pogrubioną linią zaznaczono teoretyczną zależność odległości S...O (d_{SO}) od kąta S=C...C=O ($\phi_{S_{CCO}}$) przy założeniu, że wiązania i kąty walencyjne są niezmiennie, a jedynie zmienia się wspomniany kąt torsyjny. Równanie tej krzywej wyraża się wzorem:

$$d_{SO} = \sqrt{A \cos \phi_{S_{CCO}} + B}$$

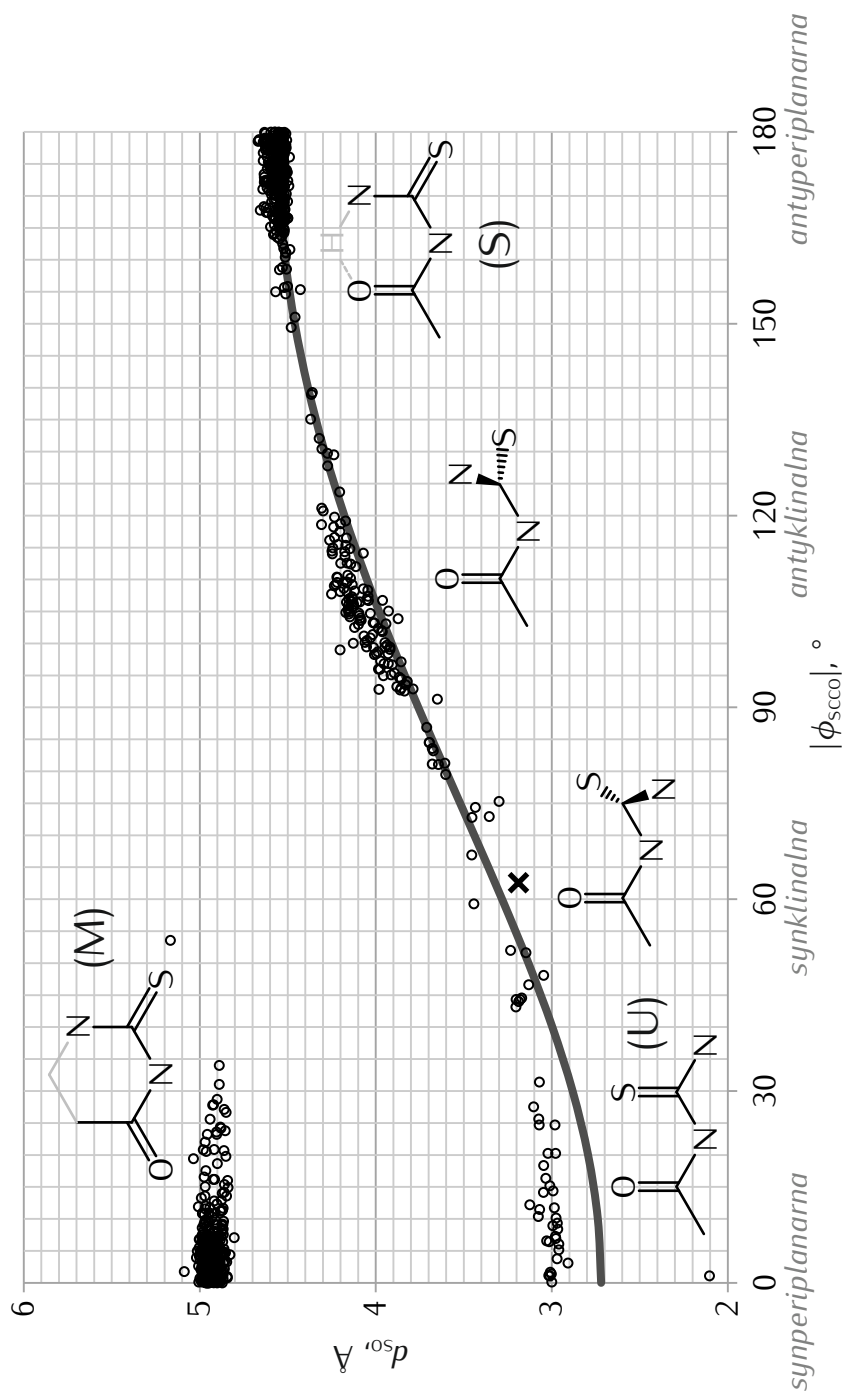
$$A = 2d_{SC} \sin \alpha_{SCN} [d_{CO} \sin(\alpha_{NCO} + \alpha_{CNC}) - d_{NC} \sin \alpha_{CNC}] \simeq -6,4657 \text{ \AA}^2$$

$$B = [-d_{CN} + d_{CN} \cos \alpha_{CNC} - d_{CO} \cos(\alpha_{NCO} + \alpha_{CNC}) + d_{SC} \cos \alpha_{SCN}]^2 + [-d_{SC} \sin \alpha_{SCN}]^2 + [d_{NC} \sin \alpha_{CNC} - d_{CO} \sin(\alpha_{NCO} + \alpha_{CNC})]^2 \simeq 13,666 \text{ \AA}^2$$

gdzie: d oznacza odpowiednią odległość, natomiast α kąt. Wartości tych parametrów wzięto jako średnie wyznaczone na podstawie wszystkich analizowanych struktur.

Wyraźnie widoczne jest, że analizowane struktury można podzielić na dwie grupy. Pierwsza to związki leżące na wspomnianej krzywej. Gdy możliwe jest utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N—H...O, to preferowaną geometrią jest ta oznaczona literą S. Jest to większość związków w tej grupie. Gdy utworzenie takiego wiązania nie jest możliwe (3,3-dipodstawione 1-acylotiomoczniki), to obserwuje się pozostałe geometrie, z których najpowszechniejsza jest antyklinalna. Skrajną geometrią jest synperiplanarna (oznaczona literą U), gdzie atomy tlenu i siarki znajdują się najbliżej, zatem obserwuje się znaczne odchylenie od krzywej teoretycznej na skutek odpychania tych dwóch atomów.

Do drugiej grupy (struktury oznaczone literą M) zaliczają się głównie związki posiadające kowalencyjny, sześcioczątonowy pierścień zobrazowany na Ryc. 2.12. Jako, że geometria ta jest utrzymywana przez wiązania kowalencyjne nie obserwuje się struktur pomiędzy tą grupą, a grupą opisaną wcześniej.



Ryc. 2.12: Wykres zależności odległości S...O (d_{SO}) od wartości bezwzględnej niewłaściwego kąta torsyjnego $S=C\dots C=O$ ($|\phi_{Scco}|$) dla 739 struktur zawierających ugrupowanie $CC(O)NC(S)N$ zdeponowanych w CSD. Ciemną linią zaznaczono zależność teoretyczną, natomiast znakiem × oznaczono parametry dla związku \mathcal{L}^6 . Ilustracja ta ukazała się ponadto w mojej publikacji: [67] i została wykorzystana w pracy: [63].

2.3 Metale bloku d

Wszystkie pierwiastki bloku d (Ryc. 2.13) wykazują wyraźny charakter metaliczny. Ich właściwości są jednak bardzo zróżnicowane. Znajdziemy tu zarówno pierwiastki aktywne, jak itr czy cyrkon oraz szlachetne, jak platyna i złoto; płynną do temperatury $-38,83^{\circ}\text{C}$ rtęć oraz wolfram, którego temperatura topnienia wynosi 3422°C ; skand o gęstości $2,99\text{ kg/dm}^3$ oraz osm, którego gęstość wynosi aż $22,59\text{ kg/dm}^3$ [68].

		liczba atomowa															
		masa atomowa										symbol nazwa					
1	1											13	14	15	16	17	18
1	1											5	6	7	8	9	10
2	2											13	14	15	16	17	18
2	2											5	6	7	8	9	10
3	3											13	14	15	16	17	18
3	3											13	14	15	16	17	18
4	4											13	14	15	16	17	18
4	4											13	14	15	16	17	18
5	5											13	14	15	16	17	18
5	5											13	14	15	16	17	18
6	6											13	14	15	16	17	18
6	6											13	14	15	16	17	18
7	7											13	14	15	16	17	18
7	7											13	14	15	16	17	18

Ryc. 2.13: Układ okresowy pierwiastków. Szarym tłem oznaczono pierwiastki bloku d. Pogrubioną czcionką wyróżniono miedź i rtęć. Lantanowce i aktynowce pominięto.

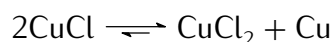
Konfiguracja elektronowa zewnętrznej powłoki pierwiastków bloku d rozpoczyna się od $nd^1(n+1)s^2$ (skandowce) i kończy na $nd^{10}(n+1)s^2$ (cynkowce). W przypadku chromowców i miedziowców zwykle pojawia się inwersja konfiguracji elektronowej tak, aby podpowłoka d była wypełniona symetrycznie. Jest to realizowane poprzez promocję elektronu s na wyższy poziom energetyczny. Stratę tę rekompensuje energia stabilizacji symetrycznego układu elektronów d^5 lub d^{10} .

Większość pierwiastków bloku d to tzw. **pierwiastki przejściowe**. Według definicji IUPAC są to takie pierwiastki, których atomy mają niecałkowicie wypełnioną podpowłokę d, lub mogą utworzyć kationy z niecałkowicie wypełnioną podpowłoką d [69, *transition element*]. Wiele źródeł do przejściowych zalicza wszystkie pierwiastki bloku d (łącznie z cynkowcami) – wykazano np. możliwość istnienia jonu Hg^{4+} [70]. Obrazowe podsumowanie problemu przedstawił W. Jensen [71].

Miedziowce i cynkowce to sąsiednie grupy układu okresowego – odpowiednio 11 i 12. Pierwiastki, które możemy tam znaleźć to: miedź, srebro, złoto i roentgen oraz cynk, kadm, rtęć i kopernik. Najcięższe z pierwiastków w każdej z tych grup nie występują na Ziemi i zostały otrzymane sztucznie (po raz pierwszy w Instytucie Badań Ciężkich Jonów w Darmstadt). Najtrwalsze izotopy tych pierwiastków (^{281}Rg i ^{285}Cn) mają czasy półtrwania rzędu 30 s [72].

Miedziowce są metalami o niskiej aktywności. Konfiguracja elektronowa powłoki walencyjnej atomu w stanie wolnym to $nd^{10}(n+1)s^1$. Można się zatem domyślać, że wszystkie z tych pierwiastków będą tworzyły jony M^+ o konfiguracji nd^{10} . W przypadku miedzi, w roztworach wodnych trwalszy jest jednak stopień utlenienia +2, natomiast złoto zwykle występuje na +3 stopniu utlenienia. Jony zawierające w rdzeniu Cu^{2+} oraz Au^{3+} , jako że posiadają nie w pełni zapetnioną powłokę d są barwne. Związki zawierające jon M^+ są natomiast bezbarwne.

Chlorki $M\text{Cl}$ są w wodzie nierozpuszczalne. W przypadku $M = \text{Cu}, \text{Au}$ zachodzi dysproporcjonowanie:



Powstałe chlorki ulegają działaniu kwasu solnego tworząc kwasy kompleksowe, np. $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. AgCl nie ulega działaniu kwasu solnego, roztwarza się natomiast w amoniaku tworząc sól kompleksową $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Siarkowodór wytrąca z roztworów rozpuszczalnych soli odpowiednie siarczki: CuS , Ag_2S , Au_2S_3 oraz nieco disiarczku złota(I) powstającego w reakcji redoks: $2\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Au}_2\text{S}_2 + 6\text{HCl} + \text{S}$.

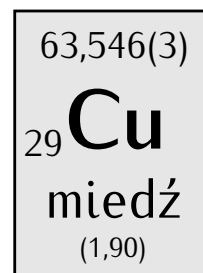
Cynkowce to pierwiastki mniej szlachetne, choć podobnie jak w poprzedniej grupie ich aktywność spada wraz ze wzrostem masy atomowej. Konfiguracja elektronowa atomów w stanie wolnym to $nd^{10}(n+1)s^2$, zatem oczekiwać można tworzenia przez nie trwałych jonów M^{2+} o konfiguracji nd^{10} , co ma miejsce w rzeczywistości. Inne stopnie utlenienia spotykane są sporadycznie. Właściwie wyłącznie w przypadku rtęci obserwuje się jony rtęci(I) – Hg_2^{2+} . Większość związków w tej grupie jest bezbarwna.

Chlorki $M\text{Cl}_2$ są w tej grupie rozpuszczalne w wodzie. Hg_2Cl_2 (tzw. kalomel) jest natomiast nierozpuszczalny. Siarkowodór wytrąca z roztworów $M\text{Cl}_2$ siarczki o różnym zabarwieniu: biały ZnS , żółty CdS i czarny HgS (początkowo powstaje biały chlorosiareczek: $2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{S} + 2\text{HCl}$).

Chalkogenki cynkowców (głównie siarczki i selenki kadmu) znalazły zastosowanie jako półprzewodniki typu II-VI [73, 74].

2.3.1 Miedź

Miedź jest pierwiastkiem bloku d, który leży w 4 okresie i 11 grupie układu okresowego. Jest ona jednym z niewielu metali, które posiadają zabarwienie inne od szarego. Za charakterystyczny pomarańczowoczerwony kolor odpowiedzialne są przejścia elektronowe pomiędzy powłoką 3d i 4s. Podobnie jak pozostałe miedziowce wykazuje bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i cieplne oraz jest względnie plastyczna. Gęstość miedzi to $8,96 \text{ g/cm}^3$, a jej temperatura topnienia wynosi $1084,45^\circ\text{C}$ [68].



Miedź znana była od starożytności. Już wtedy wytapiano ją z rud (głównie siarczkowych: chalkozynu Cu_2S i chalkopirytu CuFeS_2) i wykorzystywano do otrzymywania stopów. Najważniejsze stopy miedzi to brąz⁽⁴⁾, któremu swoją nazwę zawdzięcza *epoka brązu* oraz mosiądz⁽⁵⁾ (o większym obecnie znaczeniu technologicznym).

Stopy miedzi takie jak mosiądz manganowy ($\text{Cu}59\text{Zn}40\text{Mn}1$), brązal ($\text{Cu}92\text{Al}6\text{Ni}2$) oraz miedzionikiel ($\text{Cu}75\text{Ni}25$) są wykorzystywane do produkcji polskich monet (Ryc. 2.14). Monety euro również produkowane są ze stopów miedzi, m.in. z tzw. *Nordic gold* ($\text{Cu}89\text{Al}5\text{Zn}5\text{Sn}1$), z którego wykonywane są również okolicznościowe monety dwuzłotowe. Ze względów ekonomicznych, od 3 marca 2014 najmniejsze nominały (1, 2 i 5 gr) wykonywane są ze stali i jedynie pokrywane warstwą mosiądzu (podobnie jest w przypadku eurocentów). Miedź (tak jak złoto i srebro) wykazuje właściwości antybakteryjne, dzięki czemu monety wykonane z udziałem tego metalu są bardziej higieniczne.



Ryc. 2.14: Polska moneta o nominale 1 gr. Źródło zdjęcia: Mennica Polska.

Stopy miedzi wykorzystywane są również w celach konstrukcyjnych (np. blachy dachowe, pomniki). Choć jest to metal mało aktywny, to w wilgotnym powietrzu pokrywa się z czasem zielononiebieskim nalotem (patyną), którego głównym składnikiem jest zasadowy węglan miedzi(II) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Patyna chroni elementy konstrukcyjne przed dalszą korozją (pasywacja).

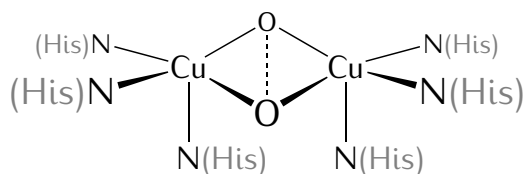
Miedź jest ważnym mikroelementem i wchodzi w skład wielu metaloprotein. Większość zwierząt do transportu tlenu we krwi wykorzystuje hemoglobinę – czerwony barwnik białkowy, w którego centrum jon żelaza(II) związany jest przez układ porfirynowy⁽⁶⁾.

⁽⁴⁾ Brąz – stop miedzi z cyną, w którym większość masy stanowi miedź (80–90%).

⁽⁵⁾ Mosiądz – stop miedzi z cynkiem, w którym zawartość cynku nie przekracza 40% masowych. Gdy zawartość miedzi przekracza 80% otrzymuje się tombak – stop o barwie przypominającej złoto.

⁽⁶⁾ Porfiryny – pochodne porfiry, związku heterocyklicznego składającego się z czterech pierścieni pirolowych, połączonych mostkami metinowymi.

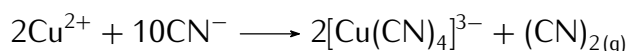
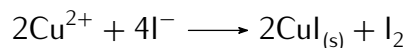
Istnieją jednak organizmy wykorzystujące w tym celu inny barwnik – hemocyjaninę [75]. Jest to białko, w którego centrum znajdują się jony miedzi(II) związane przez ligandy histydynowe (Ryc. 2.15). Kraby, ośmiornice, czy ślimaki posiadają zatem krew koloru niebieskiego.



Ryc. 2.15: Centrum aktywne hemocyjaniny związanej z cząsteczką tlenu.

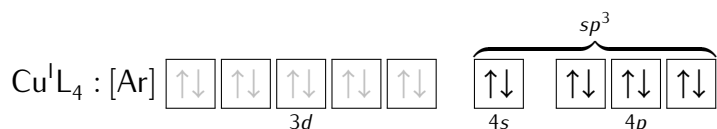
Konfiguracja elektronowa miedzi to $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. W wyniku odłączenia elektronu $4s$ tworzy się jon Cu^+ , jednak w roztworach wodnych bardziej trwałe są hydratowane jony $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, w których miedź jest na +2 stopniu utlenienia i ma konfigurację $3d^9$. Są to najbardziej rozpowszechnione stopnie utlenienia, jednak znane są przypadki, w których miedź występuje na +3 (np. K_3CuF_6), czy +4 (np. Cs_2CuF_6) stopniu utlenienia [76].

Choć, jak zostało już wspomniane, w warunkach wodnych trwałe są jony miedzi na +2 stopniu utlenienia, to są one względnie silnym utleniaczem i łatwo jest je zredukować do jonów miedzi(I), np.:



Ponieważ ligandy S -donorowe wykazują właściwości redukujące, to zdecydowana większość połączeń kompleksowych miedzi z tego typu ligandami zawiera metal na +1 stopniu utlenienia ($3d^{10}$). Jedynie obecność dodatkowych ligandów N - lub O -donorowych umożliwia wyizolowanie połączeń kompleksowych miedzi(II). Atomy azotu i tlenu są odporne na utlenianie (duża elektroujemność) i jednocześnie zwiększają gęstość elektronową na jonie miedzi, dzięki czemu zmniejszają jego właściwości utleniające.

W przypadku, gdy do miedzi(I) przyłączone są cztery ligandy ($LK = 4$), to obserwuje się geometrię tetraedryczną (sp^3):



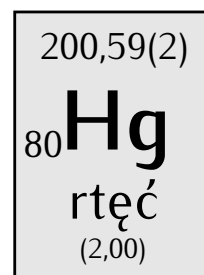
W przypadku kompleksów o $LK = 3$ obserwuje się geometrię trygonalną (sp^2). Popularny jest również motyw, w którym występują dwa ligandy mostkujące (np. jony halogenkowe). Często spotykane geometrie związków kompleksowych zestawiono w podrozdziale 2.4.1.

2.3.2 Rtęć

Rtęć to niezwykle ciekawy pierwiastek bloku d z 6 okresu i 12 grupy układu okresowego, gdzie wraz z cynkiem, kadmem i kopernikiem tworzy grupę cynkowców. Dzięki efektom relatywistycznym [77] jest to metal o najniższej temperaturze topnienia, która wynosi $-38,83\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tym samym jedyny ciekły w temperaturze pokojowej. Cechuje się on ponadto wysoką gęstością $13,53\text{ g/cm}^3$ i lotnością (prężność par w $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $0,16\text{ Pa}$) [68]. Pary rtęci oraz większość jej związków wykazują dużą toksyczność względem organizmów żywych. Szczególnie toksyczne są pochodne metaloorganiczne, jak dimetylortęć, która spowodowała śmierć Karen Wetterhahn [78]. Kompleks metylortęci z cysteiną przypomina w budowie metioninę. Mimikra ta powoduje, że rtęć może łatwo przekraczać barierę krew-mózg oraz ulegać akumulacji silnie łącząc się z białkami [79]. Białka związane z rtęcią trwale zmieniają swoją budowę, przez co zwykle stają się bezużyteczne. Objawy zatrucia pojawiają się z opóźnieniem, a gdy wystąpią zwykle jest już zbyt późno, aby można było zapobiec śmierci pacjenta.

Rtęć ze względu na fakt wolnego rozchodzenia się w niej fal dźwiękowych była stosowana w latach 50. XX wieku do konstrukcji akustycznych pamięci komputerowych. Ponadto ze względu na niską temperaturę topnienia oraz dobrą rozszerzalność cieplną znalazła szerokie zastosowanie w produkcji termometrów. Jako ciecz robocza używana była również w manometrach (np. Ryc. 2.16). Zgodnie z dyrektywą 2007/51/EC Parlamentu Europejskiego sprzedaż urządzeń pomiarowych zawierających rtęć została silnie ograniczona w Polsce i większości państw Unii Europejskiej.

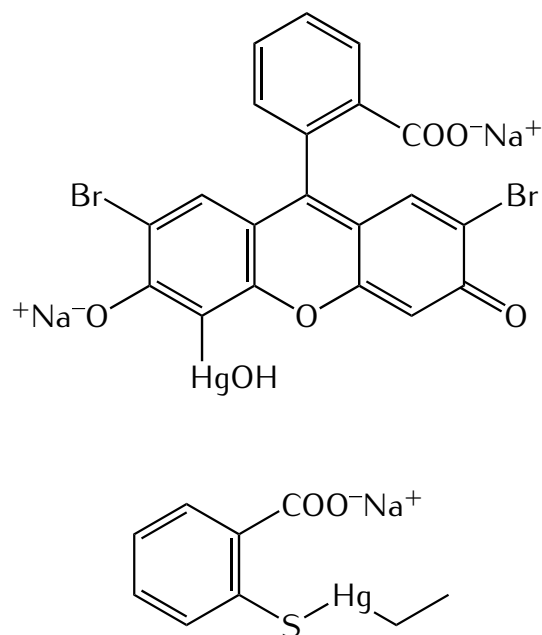
Metaliczna rtęć łatwo rozpuszcza większość metali. Powstałe stopy nazywa się amalgamatami. Roztwór sodu w rtęci (amalgamat sodowy) stosowany jest w syntezie jako odczynnik redukujący (w roztworze wodnym wydziela się wodór). Amalgamat talu stosowany jest w termometrach do pomiaru niskich temperatur, jako że krzepnie on dopiero w temperaturze $-58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stop rtęci (ok. 50%) ze srebrem, cyną, miedzią i niewielkim dodatkiem innych metali stosowany jest jako wypełnienie stomatologiczne. Choć nie wykazano znacząco toksycznego wpływu takich wypełnień na człowieka, to odchodzi się od plomb amalgamatowych na rzecz ceramicznych, głównie ze względów estetycznych. Ponadto amalgamat stomatologiczny dobrze przewodzi ciepło oraz może tworzyć ogniwa galwaniczne z innymi metalami znajdującymi się w ustach, przez co wywołuje uczucie dyskomfortu.



Ryc. 2.16: Sfigmomanometr rtęciowy „empire N” firmy Riester. Źródło zdjęcia: Rudolf Riester GmbH.

Niektóre związki rtęci znalazły zastosowanie jako substancje antyseptyczne. Przykładowo merbromin stosowany jest do odkażania skóry, a tiomersal jest powszechnym konserwantem szczepionek (Ryc. 2.17).

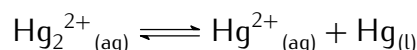
Rtęć w swoich związkach występuje głównie na +1 i +2 stopniu utlenienia. Prosta rtęć(I) występuje w gazowym wodorku HgH, jednak w solach jony rtęci(I) występują w formie dwuatomowej Hg_2^{2+} . Można je traktować jako jony rtęci(II) z przyłączonym atomem rtęci(0): $\text{Hg}^0\text{—Hg}^{+2}$. Tendencja ta jest widoczna również w dalszych homologach – zaobserwowano powstawanie liniowych kationów Hg_3^{2+} i Hg_4^{2+} [80].



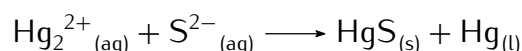
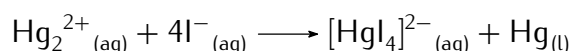
Ryc. 2.17: Popularne antyseptyki rtęciowe: merbromin i tiomersal.

Chlorek rtęci(I) (kalomel) jest składnikiem tzw. elektrody kalomelowej, która w praktyce laboratoryjnej jest często stosowana jako elektroda odniesienia zamiast niewygodnej w użyciu elektrody wodorowej. Schemat tej elektrody to: $\text{Hg}_{(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} | \text{KCl}_{(nas)}$.

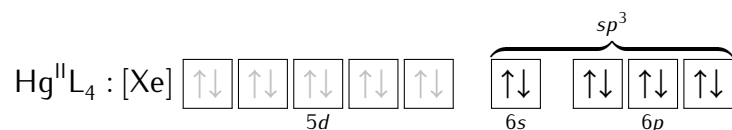
Stała równowagi poniższej reakcji dysproporcjonowania ($pK = 2,23$) sugeruje trwałość jonów Hg_2^{2+} w roztworach wodnych [81, s. 640].



Wartość ta jest jednak niewielka i łatwo można przesunąć równowagę w prawo poprzez wiązanie jonów Hg^{2+} w postaci związku kompleksowego lub osadu [82, s. 162], np.:



Podobnie jak dla pozostałych cynkowców najtrwalszym stopniem utlenienia jest więc +2. Proste jony Hg^{2+} o konfiguracji $5d^{10}$ są miękkimi (wg Pearsona [83]) kwasami Lewisa i chętnie tworzą połączenia kompleksowe z ligandami S-donorowymi. W otoczeniu czterech ligandów, podobnie jak dla miedzi(I), powstają związki o geometrii tetraedrycznej (sp^3):



Obserwuje się jednak silną tendencję do odkształceń. Często spotyka się również kompleksy dwurdzeniowe i polimeryczne. Zestawienie najważniejszych geometrii znajduje się w podrozdziale 2.4.1.

2.4 Związki kompleksowe

Jako, że pierwiastki bloku d mają niewielką elektroujemność, to chętnie tworzą kationy, które są kwasami Lewisa zdolnymi do przyłączenia par elektronowych pochodzących od ligandów (zasady Lewisa). W wyniku tego procesu powstają **związki kompleksowe** – addukty Lewisa. Należy zauważyć, że obojętne atomy również mogą być kwasami Lewisa i tworzyć związki kompleksowe. W dalszej części tekstu pojęcie *atom* będzie odnosiło się zarówno do atomów obojętnych, jak i obdarzonych ładunkiem elektrycznym (jonów).

W najprostszym przypadku każdy z ligandów łączy się z centrum metalicznym poprzez (minimum jedno) **wiązanie donorowo-akceptorowe** (koordynacyjne). Nie różni się ono znacząco od standardowego wiązania kowalencyjnego poza tym, że wspólna para elektronowa pochodzi wyłącznie od liganda (donora). Atom metalu jest w takim układzie wyłącznie akceptorem pary elektronowej. Znany jest również szereg kompleksów π , w których gęstość elektronowa pierścienia aromatycznego oddziałuje z atomem metalu.

Atom niemetalu z bloku p, którego wolna para elektronowa bierze bezpośredni udział w tworzeniu wiązania koordynacyjnego nazywany jest **atorem donorowym**. Rodzaj atomu donorowego stanowi jedno z kryteriów podziału ligandów (\rightarrow 2.4.2).

Zaobserwowano, że pewne metale chętniej wiążą się z wybranymi grupami ligandów. Jakościowy opis tego fenomenu zaproponował R. Pearson w 1963 roku [83]. Według jego teorii HSAB (ang. *hard and soft acids and bases*) kwasy i zasady można podzielić na twarde i miękkie (Tab. 2.1). Kwas z zasadą będzie reagował łatwiej i będzie tworzył silniejsze wiązanie, jeżeli oba będą twarde albo miękkie. Teoria ta w 1983 roku została rozszerzona we współpracy z R. Parrem poprzez wprowadzenie pojęcia twardości chemicznej, która to jest proporcjonalna do drugiej pochodnej energii całkowitej układu po ilości posiadanych przezeń elektronów: $\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z$.

Tab. 2.1: Przykłady twardych i miękkich kwasów i zasad Lewisa wg teorii HSAB.

	Kwasy	Zasady
Twarde	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^{3+} , R_3C^+	OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , NH_3 , $RCOO^-$
Miękkie	Hg^{2+} , Cu^+ , Pt^{2+} , Ag^+ , Au^+	H^- , RS^- , I^- , PR_3 , SCN^-

Związki kompleksowe, które posiadają wszystkie ligandy jednego typu nazywa się **homoleptycznymi**. Jeśli kompleks zawiera dwa lub więcej różnych ligandów, to nazywa się go **heteroleptycznym**. Nie ma przy tym znaczenia za pomocą ilu i jakich atomów dany ligand łączy się z centrum koordynacji, zatem nawet homoleptyczne związki kompleksowe mogą wykazywać izomerię strukturalną.

2.4.1 Typy i geometria centrów koordynacji

W związkach kompleksowych można wyróżnić tzw. sfery koordynacyjne. **Pierwszą sferę koordynacyjną** stanowi atom metalu oraz związane z nim koordynacyjnie ligandy. Częściki i jony oddziałujące niekowalencyjnie z ligandami pierwszej sfery koordynacyjnej zalicza się do sfery drugiej. Analogicznie można wyróżnić trzecią sferę koordynacyjną.

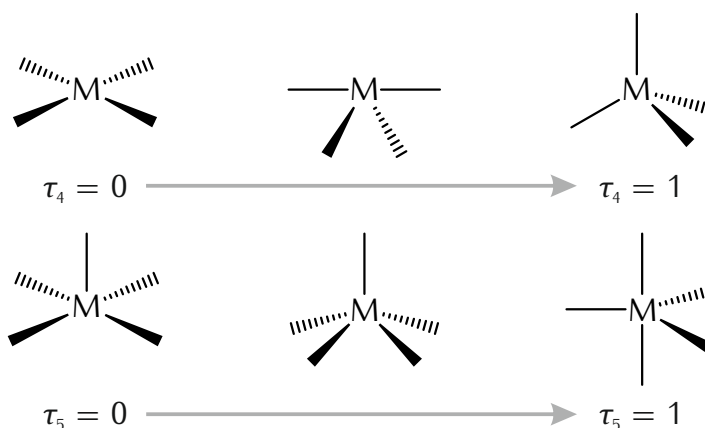
Centrum koordynacji związku kompleksowego (ang. *coordination kernel*) stanowi atom metalu oraz atomy ligandów bezpośrednio z nim związane. Rdzenie takie opisuje się podając ich skład oraz geometrię. Przykładowo znany lek cytostatyczny stosowany w chemioterapii nowotworowej – cisplatyna $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ [84] – posiada centrum koordynacji typu PtCl_2N_2 . Oznacza to, że do atomu platyny przyłączone są dwa atomy chloru oraz dwa atomy azotu (zatem: $LK = 4$). Geometria takiego centrum jest płaska kwadratowa.

Wiele związków kompleksowych posiada geometrie centrów koordynacyjnych silnie odchyłone od idealnych geometrii przewidywanych np. przez teorię VSEPR⁽⁷⁾. W celu bardziej ilościowego opisu geometrii centrum koordynacyjnego stosuje się parametry strukturalne.

Dla związków z $LK = 5$ stosuje się parametr τ_5 [85]. Gdy $\beta \geq \alpha$ są dwoma największymi kątami walencyjnymi centrum koordynacji, to:

$$\tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ}$$

Gdy $\tau_5 = 0$ mamy do czynienia z geometrią piramidy kwadratowej, gdy $\tau_5 = 1$ centrum koordynacji przyjmuje geometrię bipiramidy trygonalnej, natomiast wszystkie pośrednie wartości wskazują na pośrednie geometrie (Ryc. 2.18).



Ryc. 2.18: Wartości parametrów strukturalnych τ_4 i τ_5 dla struktur granicznych.

⁽⁷⁾ VSEPR (ang. *Valence Shell Electron Pair Repulsion*) to teoria pozwalająca na jakościowe przewidywanie geometrii związków na podstawie analizy odpychania par elektronowych powłoki walencyjnej.

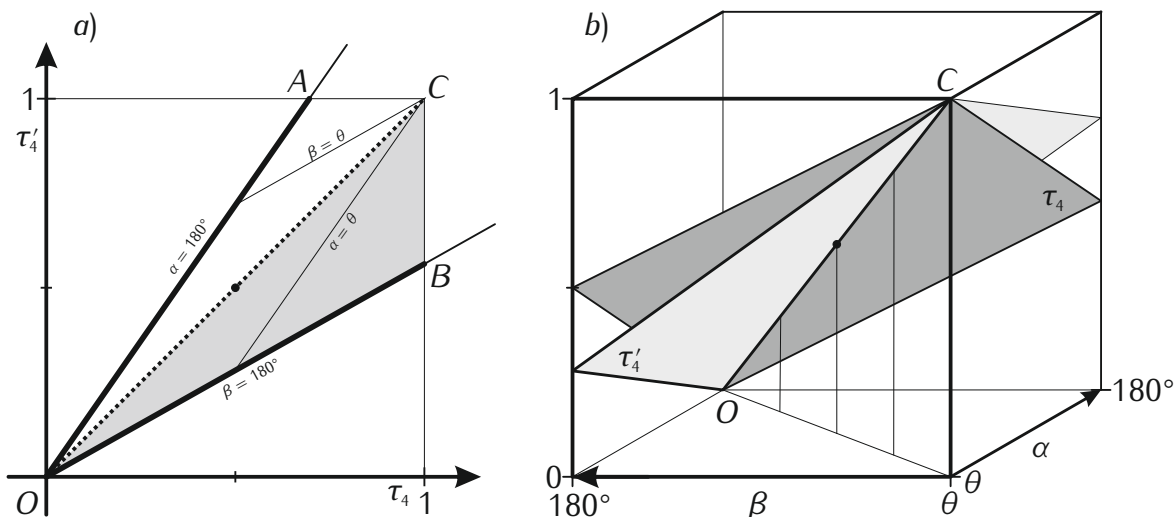
Zdecydowanie częściej spotykaną liczbą koordynacyjną jest $LK = 4$. Dwie skrajne geometrie w tego typu połączeniach to płaska kwadratowa oraz tetraedryczna (Ryc. 2.18). W literaturze przedstawiony został parametr τ_4 [86], który przyjmuje wartości od 0 do 1 przechodząc pomiędzy wspomnianymi wcześniej geometriami. Podobnie jak wcześniej α i β są dwoma największymi kątami walencyjnymi centrum koordynacji, ponadto $\theta = \cos^{-1}(-\frac{1}{3}) \approx 109,5^\circ$ to kąt tetraedryczny:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta} \approx -0,007\,09\alpha - 0,007\,09\beta + 2,55$$

Parametr ten ma jednak zasadniczą wadę – nie różnicuje kątów α i β , zatem centra koordynacji o znacząco odmiennej geometrii mogą mieć podobne wartości parametru τ_4 . Aby rozwiązać ten problem proponuję nowy parametr strukturalny τ'_4 :

$$\tau'_4 = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \approx -0,003\,99\alpha - 0,010\,19\beta + 2,55$$

Parametr τ'_4 przyjmuje podobne wartości do τ_4 , jednak lepiej różnicuje geometrie analizowanych związków kompleksowych ($\tau'_4 \leq \tau_4$ przy założeniu, że $\beta \geq \alpha$). Korelacja tych dwóch parametrów w zakresie ich stosowalności jest przedstawiona na Ryc. 2.19.



Ryc. 2.19: a) Korelacja parametrów τ_4 i τ'_4 w zakresie $\tau_4, \tau'_4 \in \langle 0; 1 \rangle$. Współrzędne oznaczonych punktów: $A : (\frac{360^\circ - \theta}{360^\circ}; 1)$, $B : (1; \frac{360^\circ - 2\theta}{360^\circ - \theta})$, $C : (1; 1)$. Szarym kolorem zaznaczony został obszar, gdzie $\beta \geq \alpha$. b) Wykresy funkcji $\tau_4(\alpha, \beta)$ (ciemna płaszczyzna) oraz $\tau'_4(\alpha, \beta)$ (jasna płaszczyzna) dla $\alpha, \beta \in \langle \theta; 180^\circ \rangle$. W tak dobranym układzie odpowiednie punkty mają następujące współrzędne: $O : (180^\circ; 180^\circ; 0)$, $C : (\theta; \theta; 1)$. Na obu ilustracjach czarny punkt w połowie odcinka \overline{OC} oznacza miejsce, gdzie $\alpha = \beta = \frac{180^\circ + \theta}{2}$ oraz $\tau_4 = \tau'_4 = 0,5$.

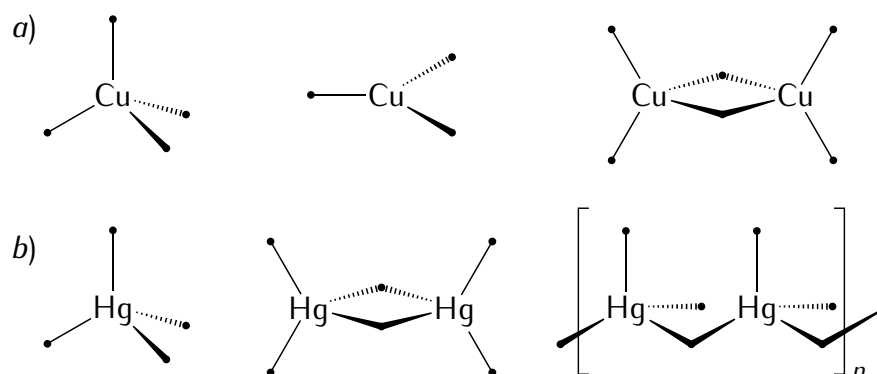
Na prostej OB leżą punkty, dla których $\beta = 180^\circ$ (analogicznie na OA leżą punkty, dla których $\alpha = 180^\circ$, jednak jest to obszar poza zakresem, gdzie $\beta \geq \alpha$). Przesuwając prostą OB równolegle w kierunku punktu C zmniejszamy wartość kąta β tak, że w punkcie C osiągamy wartość najmniejszą – $\beta = \theta$. Każde odchylenie od geometrii idealnego tetraedru powoduje zwiększenie wartości przynajmniej jednego z kątów. Zatem jeśli największy kąt $\beta = \theta$, to mamy do czynienia z geometrią idealnego tetraedru. Widoczne jest, że wartość kąta α jest wtedy jednoznacznie zdefiniowana i wynosi również θ .

Kąt α można jednak zmniejszać dalej przesuwając równolegle prostą OA w kierunku punktu B . W punkcie B osiąga się minimalną wartość kąta $\alpha = 2\theta - 180^\circ \approx 39^\circ$. Wartość ta jest oczywiście abstrakcyjna, jednak odzwierciedla zakres stosowalności parametru τ'_4 . W punkcie tym obserwuje się również największą różnicę pomiędzy wartościami porównywanych parametrów: $\tau_4 - \tau'_4 = 1 - 0,56 = 0,44$.

Wykres przedstawiony na Ryc. 2.19b ukazuje różnice pomiędzy τ_4 i τ'_4 z innej perspektywy. Widoczne płaszczyzny odpowiadają obszarowi wykresu po lewej stronie ograniczonego zaznaczonymi prostymi: $\alpha = \theta$, $\alpha = 180^\circ$, $\beta = \theta$ oraz $\beta = 180^\circ$. Część płaszczyzn dla $\alpha < \theta$ nie jest widoczna.

Gdy do metalu przyłączone są jedynie trzy ligandy ($LK = 3$) nie stosuje się zwykle parametrów strukturalnych, ponieważ najczęściej spotyka się geometrię trygonalną. Można jednak zaproponować analogiczny parametr $\tau_3 = \frac{\beta - \alpha}{90^\circ}$, który przyjmie wartość 0 dla geometrii trygonalnej, a 1 dla geometrii litery T (ponownie $\beta \geq \alpha$ to dwa największe kąty walencyjne centrum koordynacji).

Najczęściej spotykane geometrie centrów koordynacji i ich grup zawierających jony miedzi(I) i rtęci(II) przedstawione są na Ryc. 2.20.



Ryc. 2.20: Popularne geometrie centrów metalicznych zawierających jony a) miedzi(I): tetraedryczna, trygonalna, dwurdzeniowa; b) rtęci(II): tetraedryczna, dwurdzeniowa, polimer koordynacyjny.

2.4.2 Typy ligandów i sposoby koordynacji

Jak już zostało wspomniane budowa związku kompleksowego znacząco zależy od rodzaju metalu oraz jego liczby koordynacyjnej. Nie mniejsze znaczenie ma jednak typ obecnych ligandów oraz sposób, w jaki są one połączone z centrum metalicznym. Ligandy dzieli się według wielu różnych kryteriów. Poniżej opisane zostaną te najbardziej istotne.

Jednym z najbardziej podstawowych podziałów ligandów jest taki, który uwzględnia ich ładunek elektryczny. Wyróżniamy ligandy obojętne (np.: H_2O , CO , czy $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) oraz ligandy anionowe (np.: Cl^- , CH_3COO^- , czy $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$)⁽⁸⁾. Ligandy kationowe ze względu na odpychające oddziaływania elektrostatyczne spotykane są dość rzadko. Jednym z przykładowych połączeń kompleksowych zawierającym ligand kationowy (kation 1,1,1-trimetylohydrazyniowy) jest $[\text{NiCl}_4(\text{Me}_3\text{NNH}_2)_2]$ [87].

Inny podział kategoryzuje ligandy ze względu na rodzaj atomu donorowego. Przykładowo, gdy ligand wiąże się z centrum metalicznym przy pomocy atomu azotu mówimy o nim, że jest ligandem *N*-donorowym. Nierzadko jeden ligand może łączyć się z metalem przez atomy różnych pierwiastków. Aby zaznaczyć, który z nich tworzy wiązanie koordynacyjne w nazwie związku kompleksowego podaje się po nazwie liganda symbol κ oraz symbol atomu donorowego.

Często zdarza się również, że jeden ligand łączy się z centrum metalicznym wykorzystując dwa lub więcej atomów. Ligandy takie nazywamy **polidentnymi**, **kleszczowymi** lub **chalatującymi** (gr. $\chi\eta\lambda\acute{\eta}$, *chelé* – ‘szpon, kleszczyk’) – termin ten został wprowadzony w 1920 roku przez G. Morgana i H. Drew [88]. W nazwie związku kompleksowego po nazwie liganda umieszcza się wtedy symbol κ^n (gdzie *n* to liczba atomów donorowych danego liganda związanych z danym centrum metalicznym, a po symbolu tym podaje się symbole atomów donorowych. Przykładem liganda, który może być ligandem heksadentnym jest wspomniany kwas wersenowy i jego aniony⁽⁸⁾.

Zdarza się również, że jeden ligand może być związany z dwoma (lub większą liczbą) atomów metalu. Pełni on wtedy rolę **liganda mostkującego**, a przed jego nazwą w nazwie związku kompleksowego podaje się symbol μ_n , gdzie *n* oznacza liczbę centrów metalicznych, z którymi dany ligand jest związany. Jako, że minimalna wartość $n = 2$, to zamiast μ_2 często zapisuje się po prostu μ . Praktycznie dowolny ligand może pełnić rolę mostkującą. Występowanie tego typu ligandów często wiąże się z powstawaniem polimerów koordynacyjnych (→ 2.4.3).

⁽⁸⁾ Edta to skrót oznaczający anion kwasu etylenodiaminotetraoctowego (wersenowego): $(^-\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$.

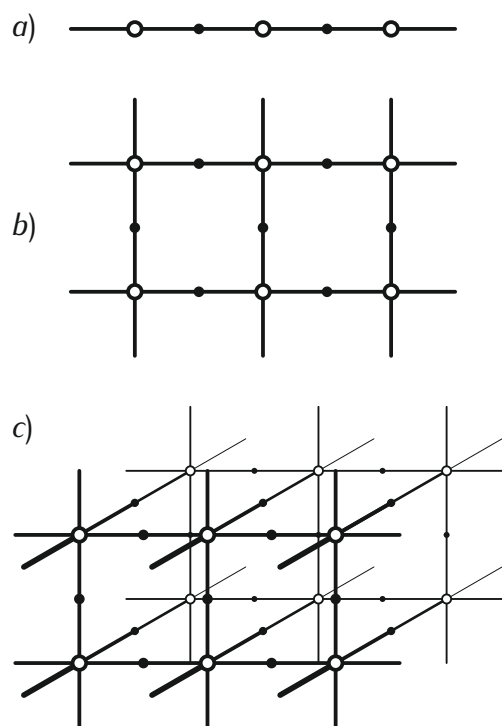
2.4.3 Polimery koordynacyjne i inżynieria krystaliczna

Polimery koordynacyjne są związkami kompleksowymi, w których ligandy mostkujące oraz jony metali tworzą sieć jedno-, dwu-, lub trójwymiarową rozciągającą się do granic kryształu (Ryc. 2.21).

Polimery koordynacyjne są ważną grupą substancji badanych przez **inżynierię krystaliczną**. Jest to stosunkowo nowa dziedzina nauki zajmująca się badaniem oddziaływań międzycząsteczkowych, zależności pomiędzy strukturą i właściwościami substancji krystalicznych oraz wykorzystaniem tej wiedzy do projektowania materiałów o pożądanych właściwościach [89].

Crystal engineering is the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties.

—
G. R. Desiraju



Ryc. 2.21: Przykłady polimerów koordynacyjnych: a) jedno-; b) dwu-; c) trójwymiarowych. Na schemacie puste okręgi oznaczają jony metali, czarne punkty oznaczają ligandy mostkujące, a linie proste oznaczają wiązania koordynacyjne.

W przypadku polimerów mniej niż trójwymiarowych konieczne jest występowanie dodatkowych oddziaływań w pozostałych kierunkach, aby ustabilizować trójwymiarowy kryształ.

Z polimerami koordynacyjnymi nie należy mylić molekularnych związków kompleksowych, które powiązane są siecią wiązań wodorowych (choć są one również przedmiotem badań inżynierii krystalicznej). Do polimerów koordynacyjnych nie zalicza się również związków z typowymi ligandami nieorganicznymi (tlenki, siarczki, wodorotlenki, itp.).

Nomenklatura stosowana dla polimerów koordynacyjnych omówiona jest w pracy [90].

2.5 Krystalografia

Krystalografia jest dziedziną nauki, której celem jest opis, klasyfikacja oraz poznawanie budowy i właściwości ciał o dużym stopniu uporządkowania (głównie kryształów). Krystalografia jest ściśle związana z naukami takimi jak fizyka ciała stałego, mineralogia, czy chemia. Swoje zastosowanie znajduje jednak w szeregu innych dziedzin, jak np. farmacja, czy biologia molekularna.

Podobnie jak inne nauki, krystalografia ma wiele dziedzin. Najważniejsze to: krystalografia geometryczna, która wykorzystuje geometrię euklidesową do opisu budowy kryształów i krystalografia strukturalna, której celem jest eksperymentalne badanie wewnętrznej budowy kryształów.

2.5.1 Kryształy i symetria

Początkowo za **kryształ** uznawano „ciało jednorodne, ograniczone powstającymi w naturalny sposób ścianami”. Gdy rozwinięto badania rentgenograficzne okazało się, że wewnętrzna struktura kryształów jest wysoce uporządkowana. Obiekty te można traktować jako regularną, okresowo powtarzalną w trzech kierunkach przestrzeni sieć atomów. Mówimy zatem, że kryształy posiadają symetrię translacyjną (wyjątki stanowią tzw. kryształy aperiodyczne)⁽⁹⁾.

Obecnie za kryształ uznaje się każdy materiał, który daje istotnie ostry obraz dyfrakcyjny [91, *Crystal*]:

A material is a crystal if it has essentially a sharp diffraction pattern.

Najmniejszy fragment struktury, poprzez translację którego we wszystkich kierunkach przestrzeni można odtworzyć strukturę całego kryształu nazywany jest **komórką elementarną** (ang. *unit cell*). Jest to prostopadłościan, który opisują trzy wzajemnie nierównoległe **wektory jednostkowe**: \vec{a} , \vec{b} oraz \vec{c} (oznaczane również jako \vec{a}_1 , \vec{a}_2 oraz \vec{a}_3). Ich długości oznacza się odpowiednio symbolami: a , b i c . Kąty pomiędzy tymi wektorami to: $\alpha = \angle \vec{b}\vec{c}$, $\beta = \angle \vec{a}\vec{c}$ i $\gamma = \angle \vec{a}\vec{b}$.

Objętość takiej komórki elementarnej można obliczyć następująco:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

⁽⁹⁾ Kryształy aperiodyczne to obiekty, które w badaniach dyfrakcyjnych dają dyskretny obraz, czyli spełniają aktualną definicję kryształu [91, *Crystal*], jednak nie można wyróżnić w ich strukturze pojedynczej komórki elementarnej – np. kryształy niewspółmiernie modulowane, czy kwazikryształy.

W kryształach oprócz translacji można spotkać cały szereg innych operacji symetrii takich jak ($u \in \{2, 3, 4, 6\}$):

- $\bar{1}$ – środek symetrii
- u – u -krotna właściwa oś symetrii
- \bar{u} – u -krotna inwersyjna oś symetrii
- u_v – u -krotna śrubowa oś symetrii, $v \in \langle 1; u - 1 \rangle$
- m – płaszczyzna symetrii
- a, b, c, n, d – płaszczyzny ślizgowe (symbol oznacza kierunek ślizgu)

Możliwe jest wyróżnienie części komórki elementarnej, która po zastosowaniu wszystkich operacji odtworzy całą zawartość takiej komórki – nazywamy ją **częścią asymetryczną** lub **częścią symetrycznie niezależną** (ang. *asymmetric unit*).

Wartości, przez jakie należy przemnożyć wzór empiryczny związku chemicznego, aby otrzymać skład komórki elementarnej oraz części asymetrycznej to odpowiednio Z i Z' (w najprostszymi przypadkach $Z' = 1$, a Z jest niewielką liczbą naturalną).

Obecne w strukturze operacje symetrii określają jedną z 230 tzw. **grup przestrzennych** (ang. *space group*), w jakiej krystalizuje dany związek. Grupy te zestawione są oraz opisane w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych [92].

Operacje symetrii można podzielić na dwie grupy: stacjonarne ($\bar{1}$, u , \bar{u} , m) i niestacjonarne, czyli takie, które zawierają element translacji (pozostałe). Operacje stacjonarne odzwierciedlane są w symetrii obrazu dyfrakcyjnego, który na mocy prawa Friedla⁽¹⁰⁾ zawsze jest centrosymetryczny. Operacje niestacjonarne powodują z kolei tzw. **wygaszenia systematyczne** (ang. *systematic extinctions*) – zjawisko to polega na tym, że nie obserwuje się odpowiednich refleksów.

W dalszej części tekstu będzie stosowany zapis operacji symetrii pozwalający na uwzględnienie ich położenia w komórce elementarnej. Np. wszystkie poniższe zapisy oznaczają przekształcenia przez różnie rozmieszczone osie dwukrotne:

$$[-x, -y, z] \qquad [-x, -1 + y, -z] \qquad [1 + x, -y, -z]$$

Zaletą takiego zapisu jest fakt, że gdy znamy wyjściowe współrzędne atomu, to wyznaczenie jego współrzędnych po przekształceniu przez daną operację symetrii sprowadza

⁽¹⁰⁾ Prawo Friedla mówi o tym, że natężenie promieni ugiętych od płaszczyzn (hkl) oraz ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) jest jednakowe. Wynika z tego, że symetria obrazu dyfrakcyjnego będzie zawsze symetrią kryształu powiększoną o obecność środka symetrii.

się do wykonania podanych działań. Np. atom o współrzędnych $(0,25; 0,10; 0,75)$ po przekształceniu przez operację $[-y, x, \frac{1}{2} + z]$ (obrót dookoła osi 4_2 w początku komórki elementarnej równoległej do osi c) będzie miał współrzędne: $(-0,10; 0,25; 1,25)$.

2.5.2 Rentgenografia strukturalna

Rentgenografia strukturalna jest techniką analityczną opartą na zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na zmiennej periodycznie gęstości elektronowej kryształu. Układ taki działa jak siatka dyfrakcyjna. Aby doszło do wzmocnienia interferencyjnego różnica dróg optycznych promieni (2δ) musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali (λ). Sytuację zobrazoną na Ryc. 2.22 można zatem opisać zależnością:

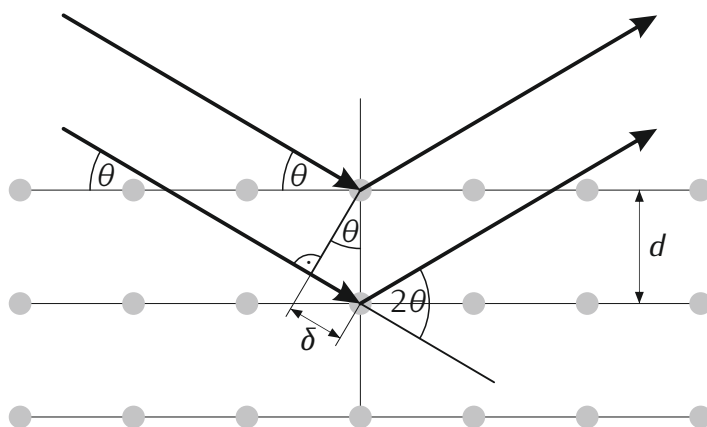
$$2\delta = n\lambda$$

gdzie n jest pewną niewielką liczbą naturalną.

Korzystając z prostych zależności w trójkącie prostokątnym zauważyć można, że:

$$\frac{\delta}{d} = \sin \theta \quad \Rightarrow \quad 2d \sin \theta = n\lambda$$

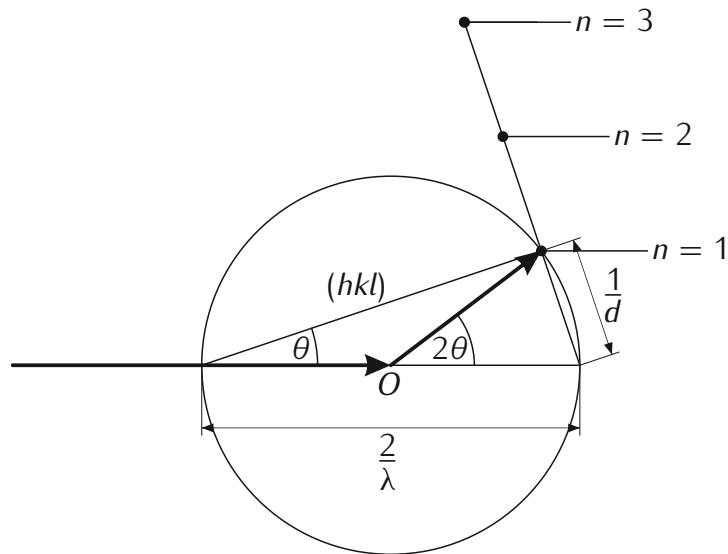
Równanie powyższe stanowi treść **prawa Braggów** będącego podstawą opisu zjawiska dyfrakcji.



Ryc. 2.22: Schemat zjawiska dyfrakcji na kryształach: θ – kąt odbłyśku, d – odległość między płaszczyznami kryształograficznymi, 2δ – różnica dróg optycznych.

Równanie Braggów można przekształcić do następującej postaci:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} = n \frac{1}{d} \div \frac{2}{\lambda}$$



Ryc. 2.23: Konstrukcja Ewalda: wiązki promieniowania rentgenowskiego padającego na kryształ zawieszony w punkcie O pod kątem θ i promieniowania ugiętego na nim oznaczono linią pogrubioną.

Równanie w tej formie ilustruje **konstrukcja Ewalda** (Ryc. 2.23). Refleksy dyfrakcyjne pojawiają się na sferycznej powierzchni o promieniu $\frac{1}{\lambda}$, której środek leży w miejscu zaczepienia kryształu (tzw. sfera Ewalda). Obrazy dyfrakcyjne rejestruje się jednak zwykle na płaskiej matrycy CCD⁽¹¹⁾ umieszczonej za kryształem. Rejestrując refleksy przy różnych kątach nachylenia kryształu względem padającej wiązki promieniowania i stosując odpowiednie przekształcenia matematycznie można odtworzyć przestrzenny rozkład refleksów na sferze Ewalda, co pozwala w dalszym toku na odtworzenie tzw. sieci odwrotnej. Sieć odwrotna związana jest z siecią Bravais'ego⁽¹²⁾ następującą zależnością:

$$e^{i\vec{g}\vec{a}} = 1$$

gdzie $\vec{a} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ to dowolna liniowa kombinacja wektorów prymitywnych sieci rzeczywistej Bravais'ego, a $\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2 + l\vec{g}_3$ to dowolna liniowa kombinacja wektorów prymitywnych sieci odwrotnej.

Zgodnie z powyższą zależnością na podstawie sieci odwrotnej możliwe jest wyznaczenie sieci rzeczywistej (Bravais'ego).

⁽¹¹⁾ Matryca CCD (ang. *Charge Coupled Device*) to urządzenie składające się z wielu elementów światłoczułych, których działanie oparte jest na zjawisku fotoelektrycznym wewnętrznym. Pozwala ono na rejestrację natężenia promieniowania w określonych punktach przestrzeni.

⁽¹²⁾ Sieć Bravais'ego to hipotetyczna sieć punktów, która powstaje poprzez translację pojedynczego węzła sieci przez wszystkie liniowe kombinacje wektorów jednostkowych.

Przystępny opis fizycznych podstaw zjawiska dyfrakcji na monokryształach (w języku polskim) można znaleźć w książce [93].

Najbardziej interesującą informacją możliwą do uzyskania z badań dyfrakcyjnych jest rozkład gęstości elektronowej wewnątrz komórki elementarnej. Okazuje się bowiem, że intensywności poszczególnych refleksów zależą od tzw. czynnika struktury F , który jest ściśle związany z zawartością komórki elementarnej. W ogólności należy czynnik struktury traktować jako transformatę Fouriera periodycznej gęstości elektronowej ρ w monokryształach:

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz$$

gdzie: h, k, l – indeksy Millera płaszczyzny, na której zachodzi dyfrakcja, x, y, z – współrzędne wewnątrz komórki elementarnej, V – jej objętość.

Aby znaleźć gęstość elektronową należy obliczyć transformatę odwrotną. W tym przypadku problem określamy w sposób dyskretny, ponieważ czynniki struktury są niezerowe jedynie w węzłach sieci (w przeciwieństwie do gęstości elektronowej czynnik struktury przyjmuje wartości dyskretne):

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Problem ten nie jest jednak trywialny, gdyż obserwowane intensywności refleksów proporcjonalne są do kwadratu modułu czynnika struktury: $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$. Aby odtworzyć liczbę zespoloną oprócz modułu potrzebna jest także informacja o fazie ϕ , która jest tracona podczas pomiaru:

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi}$$

Jak się okazuje informacja o fazie jest bardzo istotna, gdyż możliwe jest odtworzenie względnie czytelnej informacji na podstawie faz nawet z użyciem losowych modułów, co nie jest jednak możliwe do wykonania z użyciem znanych modułów i losowych faz. Brak informacji o fazie nosi w krytalografii nazwę **problemu fazowego**. Istnieje kilka sposobów umożliwiających jego rozwiązanie [94]. Problem fazowy był przeze mnie rozwiązywany przy pomocy **metod bezpośrednich**, dlatego opiszę tylko tę metodę.

Zakłada się, że informacja o fazach ukryta jest w modułach czynników struktury. Do wyznaczenia pierwszych faz można wykorzystać nierówność Harkera-Kaspera [95]. Niestety równanie to znajduje zastosowanie tylko do refleksów o dużej intensywności. Kolejne fazy można wyznaczać w oparciu o równanie Sayre'a [96]:

$$E_{hkl} = K \sum_h \sum_k \sum_l E_{h'k'l'} E_{(h-h', k-k', l-l')}$$

gdzie E_{hkl} to znormalizowane czynniki struktury, a K jest stałą.

Dla struktur centrosymetrycznych wartość kąta fazowego może przyjąć jedynie wartości 0 lub π . Problem ten sprowadza się więc do wyznaczenia znaku czynnika struktury. Gdy składowe $E_{h'k'l'}$ i $E_{(h-h',k-k',l-l')}$ są duże, to z prawdopodobieństwem większym od 50 % można stwierdzić, że:

$$\text{sgn}(E_{hkl}) = \text{sgn}(E_{h'k'l'}) \text{sgn}(E_{(h-h',k-k',l-l')})$$

Uwzględniając prawo Friedla⁽¹⁰⁾ można zatem napisać:

$$\text{sgn}(E_{h_1k_1l_1}) = \text{sgn}(E_{h_2k_2l_2}) \text{sgn}(E_{h_3k_3l_3}) \quad \text{lub} \quad \text{sgn}(E_{h_1k_1l_1}) \text{sgn}(E_{h_2k_2l_2}) \text{sgn}(E_{h_3k_3l_3}) = 1$$

dla $h_1 + k_1 + l_1 + h_2 + k_2 + l_2 + h_3 + k_3 + l_3 = 0$.

Powyższe sformułowanie nazywane są relacją trypletową Σ_2 . Pozwala ona na podstawie faz dwóch czynników struktury wyznaczyć fazę trzeciego czynnika z prawdopodobieństwem opisanym przez W. Cochran i M. Woolfsona [97]. Proces odnajdywania nowych faz dzięki tej relacji to tzw. ekspansja faz. Po pewnym czasie uzyskuje się modelowe czynniki struktury, a po dokonaniu odwrotnej transformacji Fouriera próbną gęstość elektronową. W metodach bezpośrednich wykorzystuje się fakt, że funkcja rozkładu gęstości elektronowej musi być fizyczna, to znaczy ciągła i nieujemna. Okazuje się, że te obostrzenia pozwalają wyeliminować większość nieprawidłowych rozwiązań.

Gdy problem fazowy zostanie rozwiązany przystępuje się do **udokładniania struktury**, które polega na utworzeniu modelu, który jak najlepiej odzwierciedli zawartość komórki elementarnej. Jest to etap, który wymaga zwykle najwięcej pracy ludzkiej, a przy tym wiedzy i intuicji chemicznej. W miejscach przestrzeni, gdzie gęstość elektronowa jest największa należy umieścić modele atomów odpowiednich pierwiastków. Nierzadko kryształograf natrafia na problemy związane z symetrią, nieuporządkowaniem struktury, czy zbliżeniem krysztalów. Końcowym etapem tworzenia modelu jest zwykle udokładnienie anizotropowe oraz umieszczenie atomów wodoru w miejscach, gdzie spodziewamy się ich obecności.

Proces udokładniania struktury prowadzony jest zazwyczaj metodą najmniejszych kwadratów (ang. *least squares*), która opiera się na założeniu, że zbiór danych teoretycznych najlepiej odzwierciedla zbiór danych eksperymentalnych jeżeli suma kwadratów różnic odpowiadających sobie wartości jest najmniejsza. Porównywane są wartości obserwowanych (F^o) i obliczonych (F^c) czynników struktury. Parametry rozwiązania dobierane są tak, aby zminimalizować poniższe wyrażenie [98]:

$$\sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} |F_{hkl}^o - F_{hkl}^c|^2$$

gdzie w_{hkl} to wagi dobrane według jednego z opracowanych modeli [99, s. 369].

Jakość rozwiązania opisuje się szeregiem parametrów, z których najważniejsze to [91, *R factor*]:

- Wskaźnik rozbieżności R_1 , który powinien być jak najmniejszy (nie powinien przekroczyć 10%).

$$R_1 = \frac{\sum_h \sum_k \sum_l ||F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c||}{\sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^o|}$$

- Wskaźnik rozbieżności wR_2 , który zdefiniowany jest podobnie jak R_1 , jednak opiera się na kwadratach czynników struktury, a zatem jest zawsze od niego większy. Powinien być również jak najmniejszy i nie powinien przekroczyć 25%.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} (F_{hkl}^o)^2 - F_{hkl}^c)^2}{\sum_h \sum_k \sum_l w_{hkl} (F_{hkl}^o)^2}}$$

Jak już wiemy, prawo Friedla⁽¹⁰⁾ głosi, że wszystkie obrazy dyfrakcyjne są centrosymetryczne. Wynikałoby z tego, że na podstawie dyfraktogramu nie jest możliwe **określenie konfiguracji absolutnej** wyznaczonej struktury. Na szczęście istnieje zjawisko rozpraszania anomalnego, które sprawia, że czynniki struktury F_{hkl} i $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ nie są jednakowe dla struktur niecentrosymetrycznych. Porównując odpowiednie pary takich czynników (nazywane parami Bijvoet lub parami Friedla) z intensywnością refleksu I_{hkl} można wyznaczyć parametr x z poniższego równania:

$$I_{hkl} = (1 - x)|F_{hkl}|^2 + x|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$$

Współczynnik x nazywany jest parametrem Flacka [100]. Jak jest to widoczne z powyższego równania, gdy $x \cong 0$, to $I_{hkl} \cong |F_{hkl}|^2$, czyli wyznaczona struktura jest prawidłowa. Jeżeli $x \cong 1$, to $I_{hkl} \cong |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$, a więc modelowa struktura jest zwierciadlanym odbiciem struktury rzeczywistej. W przypadku gdy $x \approx 0,5$, to mamy do czynienia ze strukturą racemiczną lub kryształem zbliźnionym.

Często stosowanym parametrem, który opisuje **jakość pomiaru** rentgenograficznego jest wskaźnik R_{int} . Definiuje się go następująco:

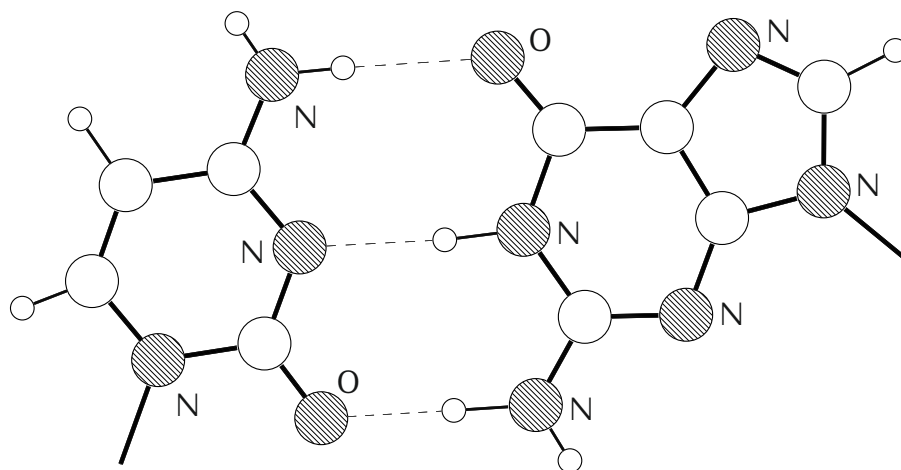
$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^o|^2 - \overline{F_{hkl}^o}|^2}{\sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}^o|^2}$$

gdzie $\overline{F_{hkl}^o}$ jest wartością średnią czynnika F_{hkl}^o .

Jak widać R_{int} zależy tylko od wartości, które można wyznaczyć bezpośrednio z eksperymentu dyfrakcyjnego i nie jest zależna od stworzonego modelu. Duże wartości R_{int} świadczą o źle przyporządkowanej klasie Lauego, braku lub źle przeprowadzonej korekcji absorpcji (dla dużych wartości współczynnika μ), zniszczeniu kryształu podczas pomiaru, nierozwiązanym zbliźnieniu oraz innych problemach związanych zarówno z próbką, jak i sprzętem pomiarowym.

2.5.3 Wiązania wodorowe

Pomimo, że gęstość elektronowa na atomach wodoru jest bardzo mała i słabo „widoczne” są one w strukturalnych badaniach rentgenowskich, to jest to jedna z lepszych technik pozwalających na badanie oddziaływań wodorowych (choć zdecydowanie lepszą jest dyfrakcja neutronów na monokryształach). Położenie atomów wodoru można zwykle przewidzieć na podstawie położenia cięższych atomów.



Ryc. 2.24: Struktura połączenia guaniny i cytozyny, która stabilizowana jest przez dwa wiązania wodorowe typu N–H...O oraz jedno N–H...N. Na podstawie [101].

Samo wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem pomiędzy ubogim w ładunek elektryczny atomem wodoru, a wysoką gęstością elektronową innego atomu. Atom donorowy (D), do którego atom wodoru (H) jest przyłączony musi wykazywać wysoką elektroujemność (w celu ściągnięcia gęstości elektronowej i odstąpienia dodatniego ładunku protonu). Akceptorem (A) jest zwykle atom niemetalu posiadający wolną parę elektronową. Gdy uwarunkowania geometryczne oraz wspomniane wymagania zostaną spełnione może powstać wiązanie wodorowe D–H...A.

W strukturach rentgenograficznych wiązania wodorowe opisuje się za pomocą szeregu parametrów:

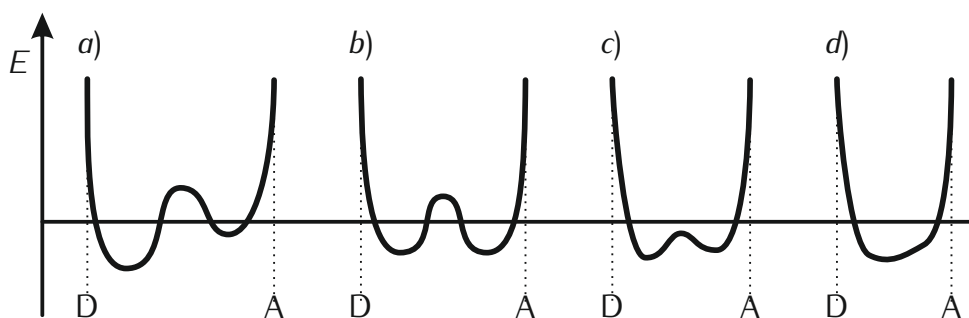
- Odległość D–H – zwykle wartość tablicowa, która nie niesie znaczącej informacji.
- Odległość H...A – pozwala oszacować energię wiązania wodorowego.
- Odległość D...A – wyznaczana jest z największą dokładnością.
- Kąt D–H...A – wartość ta silnie zależy od wyznaczonej pozycji atomu wodoru, zatem jego dokładność ogranicza się zwykle do 1°.

Istnieje wiele sposobów podziału wiązań wodorowych. Najważniejszym jest ten ze względu na ich energię. Wyróżnia się [102]:

- Słabe wiązania wodorowe (< 4 kJ/mol), np.: $C-H\cdots O$, $N-H\cdots\pi$
- Średnie wiązania wodorowe (4–15 kJ/mol), np.: $O-H\cdots O$, $N-H\cdots S$
- Silne wiązania wodorowe (15–40 kJ/mol), np.: $F-H\cdots F^-$, $N^+-H\cdots Cl^-$

Ostatni przykład przedstawia tzw. wiązanie wodorowe z asystą ładunku elektrycznego (ang. *charge-assisted hydrogen bond*).

Przedstawiony podział mówi jedynie o głębokości studni potencjału, w której znajduje się atom wodoru w stanie równowagi. Wiązania wodorowe mają jednak charakter dynamiczny i celowe jest wykreślenie wartości energii oddziaływania w funkcji położenia atomu wodoru względem atomu donora i akceptora (Ryc. 2.25).



Ryc. 2.25: Schematyczne diagramy energetyczne dla wybranych typów wiązań wodorowych: *a*) przeciętne wiązanie wodorowe; *b*) symetryczne wiązanie wodorowe; *c*) wiązanie wodorowe o niskiej barierze przeniesienia protonu; *d*) wiązanie wodorowe z pojedynczą studnią potencjału. Przerywanymi liniami oznaczono asymptoty (miejsca, w których znajdują się jądra donora i akceptora). Pozioma linia oznacza energię punktu zerowego atomu wodoru. Na podstawie [103].

W najbardziej ogólnym przypadku (*a*) można zaobserwować dwie studnie potencjału oddzielone dość dużą barierą energetyczną. Gdy atom donorowy i akceptorowy stanowi atom tego samego pierwiastka o zbliżonym otoczeniu chemicznym, to studnie te są jednakowe (*b*), a wiązanie nazywa się symetrycznym (ang. *symmetric hydrogen bond*). Gdy odległość donora od akceptora jest mniejsza, to zmniejsza się bariera energetyczna (*c*) i mówimy o wiązaniu wodorowym o niskiej barierze przeniesienia protonu (ang. *low-barrier hydrogen bond*, LBHB). Wiązania takie często są symetryczne. W skrajnym przypadku proton może przemieszczać się dość swobodnie (*d*) – obserwuje się wtedy pojedynczą, szeroką studnię potencjału (ang. *single-well hydrogen bond*). Więcej szczegółów na ten temat można znaleźć w [103].

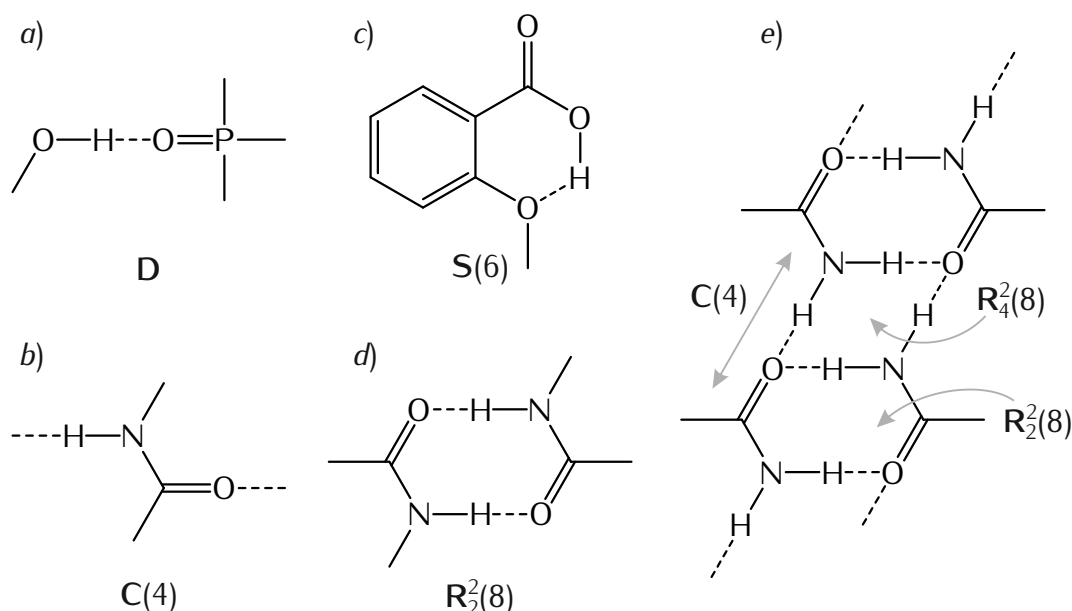
Aby ułatwić opis i porównywanie motywów wiązań wodorowych (ang. *hydrogen bond motif*) w 1990 roku M. Etter zaproponowała notację grafową (ang. *graph-set notation*) [104]. Każdy symbol stosowany w tej notacji ma następującą budowę:

$$X_d^a(n)$$

gdzie: X – to oznaczenie danego typu motywu, d – liczba donorowych atomów wodoru, a – liczba atomów akceptorowych, n – rząd motywu.

Autorka wyróżnia cztery typy motywów X : D oznacza dimer, lub zbiór skończony, C stosuje się do układów łańcuchowych, symbolem S oznacza się motywy wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, a R oznacza pierścień. Rząd motywu n równy jest liczbie atomów bezpośrednio zaangażowanych w utworzenie danego motywu. Dla symbolu D pomija się go. Ponadto, gdy $d = a = 1$, to indeksy te również pomija się. Przykładowe motywy zestawione są na Ryc. 2.26.

Symbole można łączyć. Przykładowo zestawiając pierścienie $R_2^2(8)$ w łańcuch $C(4)$ otrzymuje się oznaczenie $C(4)R_2^2(8)$. Automatycznie tworzy się wtedy motyw $R_4^2(8)$ (Ryc. 2.26e).

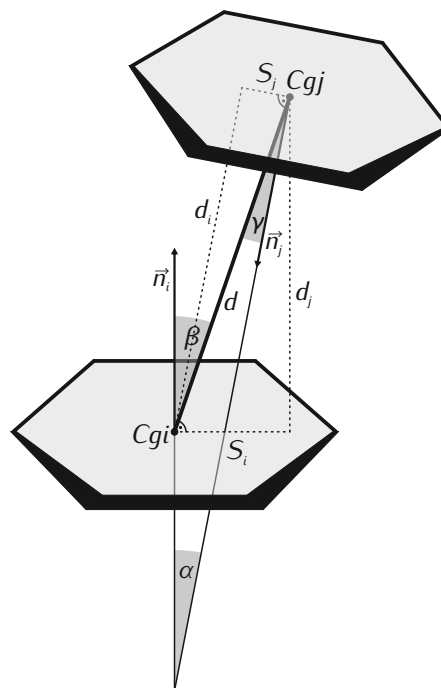


Ryc. 2.26: Przykłady oznaczeń motywów wiązań wodorowych w notacji zaproponowanej przez M. Etter [104]: a) dimer; b) łańcuch; c) wiązanie wewnątrzcząsteczkowe; d) pierścień; e) motyw złożony.

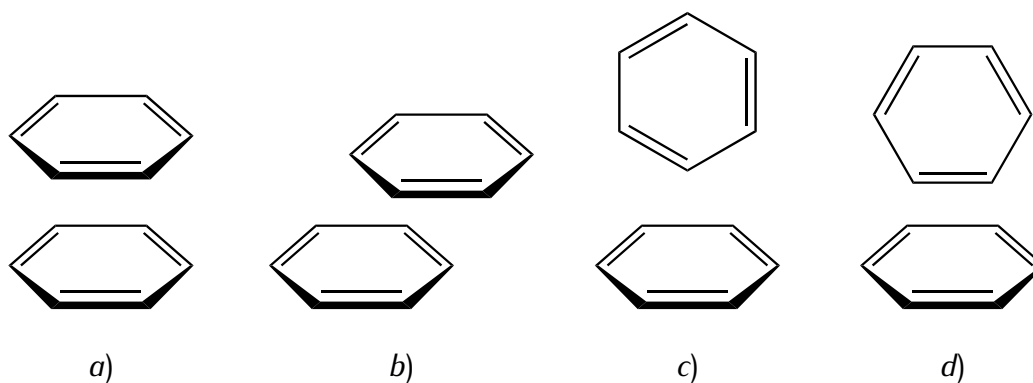
2.5.4 Oddziaływania *stackingowe*

Analiza wyników badań eksperymentalnych prowadzonych nad związkami aromatycznymi pozwala zauważyć, że istnieje pewna siła o charakterze oddziaływania dyspersyjnego, która stabilizuje układy zawierające pierścienie aromatyczne w niewielkiej odległości. Aby jednoznacznie opisać daną geometrię stosuje się szereg parametrów, które przedstawione są na Ryc. 2.27. Ponadto gdy $\alpha = 0^\circ$, podaje się również parametr $S = S_i = S_j$ (ang. *slippage*). Dla dimeru benzenu można wyróżnić kilka przykładowych geometrii (Ryc. 2.28).

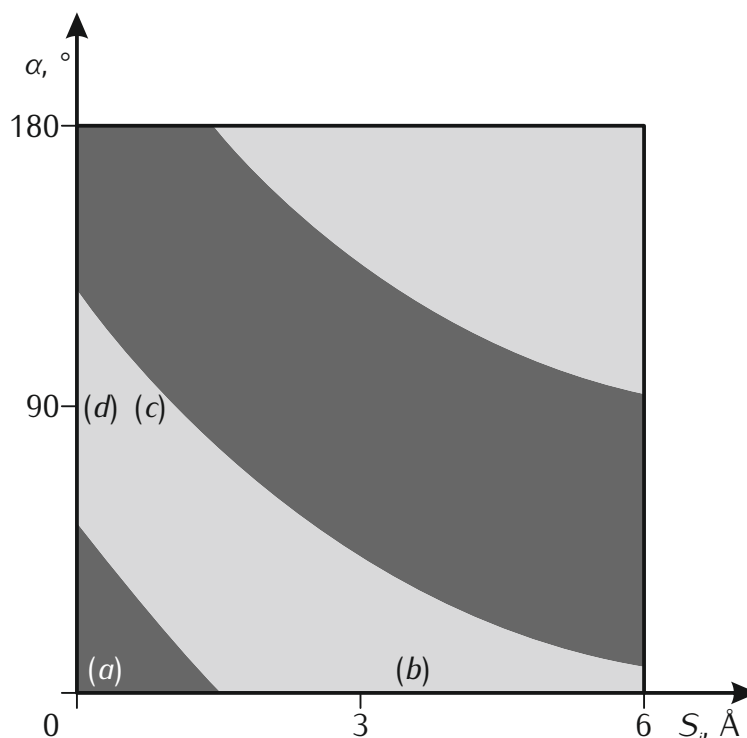
Ch. Hunter i J. Sanders zaproponowali model, który pozwala przewidzieć, które z tych geometrii są korzystne energetycznie, a które nie [105]. Autorzy prześledzili oddziaływania abstrakcyjnych π -atomów, których środki oddzielone były o $d = 3,4 \text{ \AA}$. Modyfikując kąt torsyjny α oraz przesunięcie pomiędzy płaszczyznami $S_i = d \sin \beta$ wyznaczyli powierzchnię energetyczną, która przedstawiona jest na Ryc. 2.29.



Ryc. 2.27: Parametry określające wzajemne położenie oddziałujących ze sobą pierścieni aromatycznych: Cgi, Cgj – środki pierścieni; d – długość wektora \vec{d} łączącego Cgi i Cgj ; d_i, d_j – odległości odpowiednio Cgi i Cgj do płaszczyzny naprzeciwległego pierścienia; \vec{n}_i, \vec{n}_j – wektory normalne do płaszczyzn pierścieni; α – kąt torsyjny pomiędzy płaszczyznami pierścieni; β, γ – kąty pomiędzy wektorami \vec{n}_i i \vec{n}_j , a wektorem \vec{d} ; S_i, S_j – odległości odpowiednio pomiędzy środkiem Cgi i Cgj , a rzutem środka Cgj i Cgi na płaszczyznę naprzeciwległego pierścienia.



Ryc. 2.28: Wybrane konformacje dimeru benzenu: a) kanapkowa (ang. *sandwich*); b) przesunięta równolegle (ang. *parallel-displaced*); c) T-kształtna (ang. *T-shaped*); d) typu krawędź do płaszczyzny (ang. *edge-to-face*).

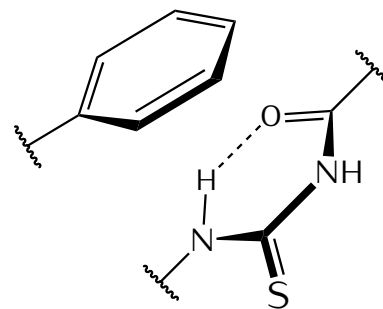


Ryc. 2.29: Powierzchnia energetyczna oddziaływania dwóch abstrakcyjnych π -atomów, których środki odseparowane są na odległość $d = 3,4 \text{ \AA}$. Jasnym kolorem zaznaczone zostały oddziaływania przyciągające, natomiast ciemnym oddziaływania odpychające. Oznaczenia literowe odpowiadają przybliżonym geometriom przedstawionym na Ryc. 2.28. Na podstawie: [105].

Okazuje się, że oddziaływanie typu (a) nie jest korzystne energetycznie, natomiast pozostałe są. W strukturach krystalicznych najczęściej spotyka się oddziaływania o geometrii (b) i (c). W przypadku geometrii typu (c) zwykło się podawać parametry jak dla wiązania wodorowego $C-H \cdots Cg$.

W niniejszej pracy przyjęto następujące warunki konieczne, by traktować oddziaływanie pomiędzy pierścieniami jako oddziaływanie *stackingowe* typu (a): $d < 4,5 \text{ \AA}$, $\alpha < 30^\circ$.

Gdy w cząsteczce będącej pochodną 1-acylotiomocznika tworzone jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe $N-H \cdots O$ powstaje motyw S(6), w którym ruchliwość elektronów jest znaczna. Taki pseudoaromatyczny pierścień wykazuje duże podobieństwo do pierścienia fenyloвого i tak jak on może brać udział w oddziaływaniach *stackingowych* (Ryc. 2.30). Obserwuje się nie tylko oddziaływania typu $Ph \cdots S(6)$, ale także $S(6) \cdots S(6)$. Oddziaływania tego typu są słabo poznane, aczkolwiek opisywane w bieżącej literaturze, np. [106].



Ryc. 2.30: Przykładowe oddziaływanie pierścienia fenylowego i pseudoaromatycznego pierścienia S(6).

2.5.5 Energia sieci krystalicznej i reguła Wallacha

Energia wydzielana przez izolowany układ podczas tworzenia kryształu w temperaturze zera bezwzględnego z jednego mola nieskończenie oddalonych indywiduów chemicznych (cząsteczek lub jonów) bez zmiany ich geometrii nazywana jest **energią sieci krystalicznej** (E_{latt}). Wartość tej energii jest zawsze ujemna, choć w starszych opracowaniach można spotkać wartości dodatnie (z powodu odmiennej definicji).

Jak można łatwo zauważyć, ze względu na definicję, wartość energii sieci krystalicznej jest niemierzalna. Dobre przybliżenie daje jednak pomiar entalpii sublimacji [107]:

$$E_{\text{latt}} = -(E_{\text{sub}} + 2RT)$$

gdzie: E_{sub} – entalpia sublimacji, R – stała gazowa, T – temperatura pomiaru.

Ponieważ cząsteczki nawet w 0 K nie są nieruchome (energia punktu zerowego), powyższe równanie nie może być dokładnie spełnione ($E_{\text{latt}} \neq -E_{\text{sub}}$). Innym podejściem jest zastosowanie cyklu Borna-Habera [81, s. 136].

Jako, że eksperymentalne wyznaczanie nawet przybliżonej wartości energii sieci krystalicznej jest problematyczne rozwinięto szereg metod obliczeniowych. Energię tą można rozdzielić na kilka członów:

$$E_{\text{latt}} = -E_e + E_r - E_d + E_0$$

gdzie: E_e – energia oddziaływań elektrostatycznych, E_r – energia odpychania, E_d – energia oddziaływań dyspersyjnych, E_0 – energia punktu zerowego.

Dla kryształów jonowych przeważa człon E_e . Do wyznaczenia energii sieci takich kryształów można wykorzystać równania Kapustinski'ego [108] oraz Borna-Landégo [109]:

$$E_{\text{latt}} = -Kv \frac{z^+z^-}{r^+ + r^-} \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-} \right) \quad E_{\text{latt}} = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

gdzie: K , d – stałe; v – liczba jonów we wzorze empirycznym; z^+ , z^- – liczby ładunkowe jonów; r^+ , r^- – promienie jonów; N_A – stała Avogadra; M – stała Madelunga; e – ładunek elementarny; ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni; r_0 – odległość od najbliższego jonu; n – wykładnik Borna.

W kryształach molekularnych duże znaczenie mają natomiast oddziaływania międzycząsteczkowe, których natura jest głównie dyspersyjna – przeważaczłon E_d . Dla takich układów A. Gavezzotti zaproponował pole siłowe UNI [110], a także metodę SCDS-Pixel [111]. Są to jednak metody półempiryczne, a zatem wymagające wcześniejszej parametryzacji – obecnie sparametryzowane są pierwiastki: C, H, N, O, S oraz (bez uwzględnienia otoczenia chemicznego): F, Cl, Br, I, P, B, Si. Metoda ta nie nadaje się zatem do wyznaczania energii sieci krystalicznej związków kompleksowych.

Korzystając z definicji wyznaczenie energii sieci krystalicznej przy użyciu dostępnych metod obliczeniowych *ab-initio* wydaje się być banalne:

$$E_{\text{latt}} = \frac{1}{Z} E_{\text{cell}} - E_{\text{mol}}$$

gdzie: Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej (→ 2.5.1), E_{cell} – energia komórki elementarnej w periodycznych warunkach brzegowych⁽¹³⁾, E_{mol} – energia pojedynczej cząsteczki w próżni (z zachowaną geometrią).

Niestety, obliczenie E_{cell} z wykorzystaniem technik uwzględniających oddziaływania dyspersyjne (np. metoda MP2) jest bardzo kosztowne obliczeniowo. Opracowano zatem szereg metod pozwalających na ominięcie tego problemu.

W 2010 roku S. Tsuzuki *et al.* zaproponowali metodę tzw. pierwszych zasad (ang. *first-principles lattice energy calculations*) [112]. Metoda ta polega na obliczeniu szeregu poprawek uwzględniających energię oddziaływań dyspersyjnych. Poprawki takie oblicza się manualnie dla każdej pary cząsteczek takiej, że centralna cząsteczka jest zawsze ta sama, a druga stanowi jedną z cząsteczek w przestrzeni o określonym promieniu:

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= \frac{1}{2} (E_i^{\text{MP2}} - 2E_{\text{mol}}^{\text{MP2}}) - \frac{1}{2} (E_i^{\text{DFT}} - 2E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}) \\ &= E_{\text{mol}}^{\text{DFT}} - E_{\text{mol}}^{\text{MP2}} + \frac{1}{2} (E_i^{\text{MP2}} - E_i^{\text{DFT}}) \end{aligned}$$

gdzie: E_i to energia i -tej pary, a E_{mol} to energia pojedynczej cząsteczki obliczona podaną w górnym indeksie metodą.

Skorygowaną wartość energii sieci obliczamy jako sumę energii obliczonej w opisany już prosty sposób (metodą DFT) oraz wyliczonych poprawek:

$$E_{\text{latt}} = E_{\text{latt}}^{\text{DFT}} + \sum_i \Delta E_i$$

W 2011 roku S. Grimme *et al.* zaproponowali modyfikację metody DFT, która posiada „wbudowaną” korektę uwzględniającą energię dyspersyjną [113]. Niestety, metoda ta została wprowadzona do pakietu obliczeniowego Gaussian 09 dopiero w wersji D.01 (aktualnie posiadana przez nas wersja to B.01), zatem energie sieci były obliczane opisaną metodą pierwszych zasad (→ 3.2.2).

Energię sieci można uznać za miarę wszystkich oddziaływań międzycząsteczkowych (oraz jonowych) obecnych w kryształach. Im wartość bezwzględna energii sieci jest większa, tym silniejsze oddziaływania są obecne w strukturze. Tym samym związki, których kryształy wykazują dużą wartość $|E_{\text{latt}}|$ cechują się zwykle wyższymi temperaturami topnienia oraz gęstościami (Tab. 2.2).

⁽¹³⁾ Periodyczne warunki brzegowe (ang. *periodic boundary conditions*) to metoda niwelująca efekty powierzchniowe przez otoczenie równoległocianu symulacyjnego jego własnymi replikami. W przypadku symulacji kryształów równoległocianem takim jest komórka elementarna.

Tab. 2.2: Właściwości wybranych substancji krystalicznych. Na podstawie: [68, 111].

Substancja	E_{latt} , kJ/mol	T_{mp} , °C	d , g/cm ³
α -Ga ₂ O ₃	-15 220	1900	6,44
NaCl	-787	801	2,16
OC(NH ₂) ₂	-88	133	1,32

Reguła Wallacha głosi, że *kryształy racematu mają większą gęstość, niż kryształy czystego enancjomeru tego samego związku* [114]. W konsekwencji kryształy racemiczne powinny być bardziej stabilne i mieć większą $|E_{\text{latt}}|$ od ich optycznie czynnych odpowiedników. Intuicyjnie dwie cząsteczki różnych enancjomerów powinny lepiej do siebie pasować, niż cząsteczki jednego enancjomeru (podobnie, jak w pudełku łatwiej jest upakować „racemiczną” parę butów niż dwa lewe).

Hieraus ist ersichtlich, dass nur bei dem zuletzt genannten Körper keine Aenderung des Volumens zu bemerken ist. In allen übrigen Fällen findet die Vereinigung der optisch isomeren Körper zu einer krystallisierten racemischen Verbindung unter Kontraction statt.

—
O. Wallach

O. Wallach sformułował swoje spostrzeżenie w 1895 roku na podstawie właściwości zaledwie ośmiu par racemat-enancjomer. Obecnie, gdy do bazy CSD zdeponowanych jest kilkaset takich par można znaleźć szereg wyjątków. C. Brock *et al.* przeanalizowali ich 129 i wyznaczyli dla nich różnice w objętości molekularnej [115]:

$$\Delta = \frac{\frac{V_C}{Z_C} - \frac{V_R}{Z_R}}{\frac{1}{2} \left(\frac{V_C}{Z_C} + \frac{V_R}{Z_R} \right)}$$

gdzie: V i Z to odpowiednio objętość i liczba cząsteczek w komórce elementarnej (→ 2.5.1) dla kryształu chiralnego (C) i racemicznego (R).

Średnia wartość Δ dla wszystkich par wyniosła +0,0056(22). Jak widać wartość ta nie jest znacząco różna od zera w zakresie dwóch odchyłeń standardowych. Autorzy dokonali jednak podziału analizowanych struktur na dwie grupy:

- Grupa I (64 pary): kryształy związków achiralnych oraz szybko przekształcających się enancjomerów. $\Delta_I = +0,0020(34)$
- Grupa II (65 par): kryształy związków, których enancjomery można wyizolować. $\Delta_{II} = +0,0092(29)$

Widać, że w grupie II reguła Wallacha stosuje się lepiej. Pomimo tego znany jest szereg związków, dla których izomer optycznie czynny ma większą gęstość niż racemat.

2.6 Pomocnicze parametry strukturalne

Parametr identyczności komórki elementarnej Π (ang. *unit cell identity parameter*) zdefiniowany jest następująco [116]:

$$\Pi_{i,j} = \frac{\tilde{a}_i + \tilde{b}_i + \tilde{c}_i}{\tilde{a}_j + \tilde{b}_j + \tilde{c}_j} - 1$$

gdzie: $\tilde{a}_i + \tilde{b}_i + \tilde{c}_i > \tilde{a}_j + \tilde{b}_j + \tilde{c}_j$ to zortogonalizowane parametry komórek elementarnych struktur i oraz j (\rightarrow D). Dla identycznych komórek elementarnych $\Pi = 0$.

Parametr izostrukturalności I' (ang. *isostructurality index*) zdefiniowany jest następująco [117]:

$$I'_{i,j} = 1 - \sqrt{\frac{q}{N} \sum_{n=1}^N [(x_{i,n} - x_{j,n})^2 + (y_{i,n} - y_{j,n})^2 + (z_{i,n} - z_{j,n})^2]}$$

gdzie: $x_{i,n}$, $y_{i,n}$, $z_{i,n}$, $x_{j,n}$, $y_{j,n}$, $z_{j,n}$ to współrzędne krystalograficzne n -tego atomu odpowiednio w strukturze i oraz j , N jest całkowitą liczbą atomów w jednej strukturze, a q zależy od wielkości części niezależnej. Dla identycznych struktur $I' = 1$.

Odchylenie średnie kwadratowe RMSD (ang. *root-mean-square deviation*) zdefiniowane jest następująco:

$$\text{RMSD}_{i,j} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [(x_{i,n} - x_{j,n})^2 + (y_{i,n} - y_{j,n})^2 + (z_{i,n} - z_{j,n})^2]}$$

Oznaczenia są takie same jak w przypadku parametru I' , tym razem jednak wykorzystuje się współrzędne kartezjańskie, a wynik posiada przyjętą jednostkę długości (zwykle Å). Im wartość parametru jest mniejsza, tym struktury bardziej podobne.

Model oscylatora harmonicznego dla aromatyczności HOMA (ang. *harmonic oscillator model of aromaticity*) wprowadza następujący parametr [118]:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \alpha_n (R_n - \bar{R}_n)^2$$

gdzie: N jest całkowitą liczbą rozpatrywanych wiązań, R_n jest długością danego wiązania, \bar{R}_n jest optymalną długością tegoż wiązania w modelowym związku aromatycznym, a α_n jest stałą normalizacyjną. Odpowiednie wartości parametrów \bar{R} oraz α znajdują się w cytowanej pracy. Dla układów w pełni aromatycznych HOMA = 1, a dla niearomatycznych HOMA = 0.

Indeksy strukturalne dla centrów koordynacyjnych zostały opisane w rozdziale 2.4.1.

3

Część eksperymentalna

*Keine noch so große Zahl von Experimenten
kann beweisen, daß ich recht habe;
ein einziges Experiment kann beweisen,
daß ich unrecht habe.*

—

Żadna ilość eksperymentów nie może
dowieść, że mam rację;
jeden eksperyment może wykazać,
że jestem w błędzie.

—

A. Einstein

3.1 Techniki eksperymentalne

3.1.1 Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów

Pomiary dyfrakcyjne (ang. *single-crystal X-ray diffraction*, SXD, → 2.5.2) wykonywane były przeze mnie na dyfraktometrze czterokołowym KM4 (Kuma Diffraction) z detektorem CCD (Oxford Diffraction) i lampą molibdenową z monochromatorem grafitowym (promieniowanie MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) w temperaturze pokojowej (298 K) lub obniżonej (chłodzenie ciekłym azotem) – szczegóły w załączniku A. Dane były zbierane w programie CrysAlisPro (Agilent Technologies), a następnie poddane analitycznej korekcji absorpcji [119].

Struktury rozwiązywałem z wykorzystaniem metod bezpośrednich oraz udokładniałem anizotropowo z wykorzystaniem pakietów WinGX [120] oraz SHELX [121]. Tam gdzie było to możliwe pozycje atomów wodoru wyznaczałem na podstawie zależności geometrycznych i udokładniałem izotropowo. Atomy wodoru na atomach tlenu (grupy OH, cząsteczki wody) odszukiwałem w różnicowej mapie gęstości elektronowej lub z wykorzystaniem programu CALC-OH [122] i udokładniałem izotropowo ze stosownymi więzami.

3.1.2 Spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego

Widma protonowego rezonansu magnetycznego (ang. *proton nuclear magnetic resonance*, $^1\text{H NMR}$) zostały wykonane na spektrometrze Unity 500 plus (Varian).

3.1.3 Spektroskopia w podczerwieni

Widma w podczerwieni (ang. *infrared spectroscopy*) wykonywane były na spektrometrze FTIR Genesis II (Mattson) wyposażonym w mikroskop odbiciowy Momentum do pomiarów w ciele stałym (Thermo Scientific).

3.1.4 Analiza elementarna

Analizy pierwiastkowe (ang. *elemental analysis*) zostały wykonane na aparacie Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH) z detektorem przewodności cieplnej (TCD).

3.1.5 Polarymetria

Skręcalność właściwa została wyznaczona na automatycznym polarymetrze AUTO-POL II (Rudolph Research Analytical) w rurkach polarymetrycznych o długości 10 cm przy długości fali odpowiadającej linii D sodu ($\lambda = 589$ nm).

3.1.6 Pomiary temperatury topnienia

Temperatury topnienia zostały wyznaczone na aparacie SMP30 (Stuart) i nie były korygowane.

3.2 Obliczenia teoretyczne

3.2.1 Obliczenia kwantowo-mechaniczne

Obliczenia DFT (B3LYP) [123] oraz MP2 [124] wykonywane były w pakiecie obliczeniowym Gaussian na komputerze PC (Gaussian 09W Rev. B.01 [125]) oraz na klastrze *Galera* Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (Gaussian 03W Rev. E.01 [126]).

Obliczenia energii sieci kryształów w periodycznych warunkach brzegowych⁽¹³⁾ były wykonywane przy pomocy programu DMol³ [127] zawartego w pakiecie Accelrys Materials Studio 5.5 [128].

3.2.2 Wyznaczanie energii sieci krystalicznej

Ze względu na fakt, że praca poświęcona jest związkom krystalicznym, w których oddziaływania międzycząsteczkowe mają charakter dyspersyjny, to do obliczania energii sieci (\rightarrow 2.5.5) konieczne było użycie metody, która taką energię uwzględnia. Wykorzystana została metoda pierwszych zasad (ang. *first-principles lattice energy calculations*) zaproponowana przez S. Tsuzuki *et al.* [112].

Metoda ta wymaga przygotowania setek plików wejściowych, wykonanie obliczeń i następnie analizę otrzymanych wyników. Manualne wykonanie tych czynności jest bardzo pracochłonne. Aby ułatwić te obliczenia napisałem program *LattE*, który pozwala na automatyzację wymienionych kroków. Program dostępny jest na stronie internetowej:

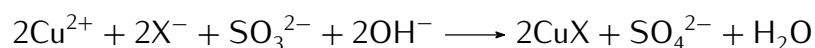
www.kchn.pg.gda.pl/latte

Przykładowe obliczenia przedstawione zostały w dodatku C.

3.3 Substraty do syntez

Do syntez wykorzystałem m.in. następujące odczynniki:

- **Aceton** OCMe_2 — Handlowy (POCh).
- **Toluen** PhMe — Handlowy (POCh).
- **Metanol** MeOH — Handlowy (POCh).
- **Chlorek benzoilu** PhCOCl — Handlowy (Sigma Aldrich).
- **Rodanek amonu** NH_4SCN — Handlowy (Argon-Łódź).
- **Aminy** HNR_2 — Handlowe (Fluka).
Ciekłe aminy, zanieczyszczone produktami utlenienia destylowałem z nad metalicznego cynku.
- **Halogenki miedzi(I)** CuCl , CuBr , CuI — Otrzymałem osobiście w myśl reakcji:



gdzie: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Szczegółowy opis syntez znajduje się w [129].
Otrzymane sole przechowywałem w atmosferze gazu obojętnego.

- **Halogenki rtęci(II)** HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 — Handlowe (POCh).
- **Tioacetamid** MeCSNH_2 — Handlowy (POCh).
- **1,3-Difenylotiomocznik** SC(NHPh)_2 — Handlowy (Fluka).
- **1,3-Di-*n*-butylotiomocznik** $\text{SC(NH}^n\text{Bu)}_2$ — Handlowy (Fluka).

3.4 Synteza pochodnych 1-benzoilotiomocznika

W trakcie prowadzonych badań otrzymałem szereg ligandów tiomocznikowych metodą opisaną w części teoretycznej (→ 2.2.2). Część z nich była badana już wcześniej, natomiast większość to związki, które nie zostały opisane w literaturze.

W dwuszyjnej 1000 ml kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i 30 ml wkraplacz umieszczałem 46 mmol (3,50 g) rodanku amonu i 30 ml świeżo destylowanego acetonu. Przez wkraplacz dodawałem mieszając 40 mmol (4,64 ml) chlorku benzoilu rozpuszczonego w 20 ml acetonu. Po wkropleniu mieszaninę ogrzewałem pod chłodnicą zwrotną przez ok. 15 min. Następnie wkraplałem roztwór 40 mmol aminy (w przypadku diamin połowę tej ilości) rozpuszczonej w 20 ml acetonu. Po wkropleniu mieszaninę pozostawiałem jeszcze na ok. 10 min, po czym wylewałem do 500 ml zimnej wody destylowanej. Na tym etapie istniały dwie możliwości:

- Powstawał produkt drobnokrystaliczny: mieszaninę sączyłem przez lejek Büchnera, a osad kilkakrotnie przemywałem zimną wodą i suszyłem.
- Powstawał niemieszający się z wodą olej: produkt z mieszaniny ekstrahowałem kilkakrotnie do toluenu do zaniku żółtego zabarwienia warstwy organicznej, następnie ekstrakty łączyłem i suszyłem bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Roztwór pozostawiałem do krystalizacji.

Tab. 3.1: Wykaz przeprowadzonych syntez pochodnych 1-benzoilotiomocznika.

Synteza	Amina	Ilość	Produkt	Wydajność
S ¹	anilina	3,66 ml	osad \mathcal{L}^1	87 %
S ²	<i>o</i> -toluidyna	4,27 ml	osad \mathcal{L}^2	89 %
S ³	<i>tert</i> -butyloamina	4,20 ml	olej \mathcal{L}^3	53 %
S ⁴	dibenzylamina	7,69 ml	olej \mathcal{L}^4	62 %
S ⁵	3-aminopirydyna	3,76 g	osad \mathcal{L}^5	83 %
S ⁶	benzatyna	4,71 ml	osad \mathcal{L}^6	72 %
S ⁷	(<i>S</i>)-1-fenyletyloamina	5,16 ml	olej \mathcal{L}^7	70 %
S ⁸	(<i>RS</i>)-1-fenyletyloamina	5,16 ml	olej \mathcal{L}^8	74 %
S ⁹	(<i>RS</i>)-1-amino-2-propanol	3,09 ml	olej \mathcal{L}^9	66 %
S ¹⁰	3,4-dimetoksyanilina	6,13 g	osad \mathcal{L}^{10}	79 %
S ¹¹	piperazyne	1,72 g	osad \mathcal{R}^1	—
S ¹²	2-amino-3-pikolina	4,03 ml	olej \mathcal{R}^2	46 %
S ¹³	2-aminopirymidyna	3,80 g	osad \mathcal{R}^3	55 %

3.5 Synteza związków kompleksowych miedzi(I)

W 50 ml kolbie okrągłodennej umieszczałem 25 ml gorącego acetonu (ok. 50 °C), w którym rozpuszczałem 4 mmol liganda. Następnie dodawałem 1 mmol halogenku miedzi(I) i mieszałem przez ok. 10 min. Po tym czasie mieszaninę przesączałem, a przesącz pozostawiałem do krystalizacji⁽¹⁴⁾.

Tab. 3.2: Wykaz przeprowadzonych syntez związków kompleksowych miedzi(I).

Synteza	Sól	Ilość	Ligand	Ilość	Produkt
§ ¹⁴	CuCl	0,10 g	ℒ ¹	1,03 g	℄ ¹
§ ¹⁵	"	"	ℒ ⁷	1,14 g	℄ ²
§ ¹⁶	"	"	dptu	0,91 g	℄ ⁴
§ ¹⁷	"	"	dbtu	0,75 g	℄ ⁶
§ ¹⁸	"	"	taa	0,30 g	℄ ⁷
§ ¹⁹	CuBr	0,14 g	ℒ ⁴	1,08 g	℄ ³
§ ²⁰	"	"	taa	0,30 g	℄ ⁸
§ ²¹	CuI	0,19 g	dptu	0,91 g	℄ ⁵

3.6 Synteza związków kompleksowych rtęci(II)

W 50 ml kolbie okrągłodennej umieszczałem 35 ml metanolu, w którym rozpuszczałem 1 mmol liganda, dodawałem 1 mmol halogenku rtęci(II) i mieszałem przez ok. 15 min. Po tym czasie mieszaninę przesączałem, a przesącz pozostawiałem do krystalizacji⁽¹⁴⁾.

Tab. 3.3: Wykaz przeprowadzonych syntez związków kompleksowych rtęci(II).

Synteza	Sól	Ilość	Ligand	Ilość	Produkt
§ ²²	HgCl ₂	0,27 g	ℒ ¹	0,26 g	ℋ ¹
§ ²³	"	"	ℒ ²	0,27 g	ℋ ⁴
§ ²⁴	HgBr ₂	0,36 g	ℒ ¹	0,26 g	ℋ ²
§ ²⁵	"	"	ℒ ²	0,27 g	ℋ ⁵
§ ²⁶	"	"	ℒ ³	0,24 g	ℋ ⁷
§ ²⁷	"	"	ℒ ¹⁰	0,32 g	ℋ ⁸
§ ²⁸	HgI ₂	0,45 g	ℒ ¹	0,26 g	ℋ ³
§ ²⁹	"	"	ℒ ²	0,27 g	ℋ ⁶
§ ³⁰	"	"	ℒ ¹⁰	0,32 g	ℋ ⁹

⁽¹⁴⁾ Krystalizacja polegała na powolnym odparowaniu rozpuszczalnika pod normalnym ciśnieniem.

4

Wyniki i dyskusja

*Наука есть достояние общее,
а потому справедливость требует
не тому отдать наибольшую научную славу,
кто первый высказал известную истину,
а тому, кто сумел убедить в ней других,
показал её достоверность и сделал
её применимой в науке.*

—

Nauka jest wspólnym dziedzictwem,
zatem, sprawiedliwość domaga się,
aby największą chwałą obdarzyć nie tego,
kto pierwszy zasugerował pewną prawdę,
lecz tego, kto był w stanie przekonać
innych do jej słuszności, dzięki czemu
znalazła ona zastosowanie w nauce.

—

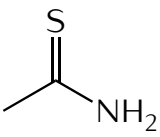
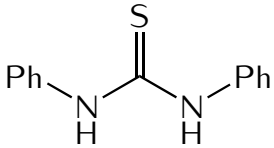
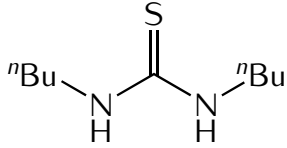
Д. И. Менделеев

W tym rozdziale przedstawione zostaną zsyntezowane związki:

- 10 ligandów:
 $\mathcal{L}^1, \mathcal{L}^2, \mathcal{L}^3, \mathcal{L}^4, \mathcal{L}^5, \mathcal{L}^6, \mathcal{L}^7, \mathcal{L}^8, \mathcal{L}^9, \mathcal{L}^{10}$
- 3 związki heterocykliczne:
 $\mathcal{R}^1, \mathcal{R}^2, \mathcal{R}^3$
- 8 związków kompleksowych miedzi(I):
 $\mathcal{C}^1, \mathcal{C}^2, \mathcal{C}^3, \mathcal{C}^4, \mathcal{C}^5, \mathcal{C}^6, \mathcal{C}^7, \mathcal{C}^8$
- 9 związków kompleksowych rtęci(II):
 $\mathcal{H}^1, \mathcal{H}^2, \mathcal{H}^3, \mathcal{H}^4, \mathcal{H}^5, \mathcal{H}^6, \mathcal{H}^7, \mathcal{H}^8, \mathcal{H}^9$

Wykaz wszystkich powyższych związków wraz z uproszczonymi wzorami znajduje się na rozkładanej stronie na końcu pracy, natomiast ich parametry krystalograficzne znajdują się w dodatku A.

Ponadto stosowane były następujące ligandy dostępne handlowo:

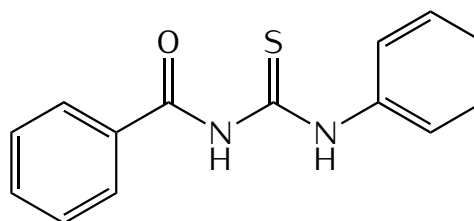
taa	dptu	dbtu
tioacetamid	1,3-difenylotiomocznik	1,3-di- <i>n</i> -butylotiomocznik
		
MeCSNH ₂	SC(NHPh) ₂	SC(NH ⁿ Bu) ₂

W roku 2011 opublikowałem struktury 1,3-di-*n*-butylotiomocznika [130] oraz acetonowego solwatu 1,3-difenylotiomocznika [131].

4.1 Ligandy

4.1.1 $\mathcal{L}^1 \equiv$ 1-benzoilo-3-fenylotiomocznik

Związek ten służył mi jako podstawowy ligand ze względu na prostotę syntezy, jej powtarzalność i dość niską cenę substratów. Ponadto wydajności przeprowadzonych syntez były wysokie, a produkt nie wymagał oczyszczania. Koszt otrzymania 100 g związku wyniósł dla mnie ok. €10, natomiast zakup gotowego związku to koszt ponad €25 za 1 g.



PhCONHCSNHPH

\mathcal{L}^1 jest krystalicznym ciałem stałym, lekko żółtym, o zapachu specyficznym dla pochodnych 1-benzoylotiomoczników. Jego temperatura topnienia wynosi 160(1) °C. Widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,26–7,91 (*m*, 10H); 9,12 (*s*, 1H); 12,60 (*s*, 1H).

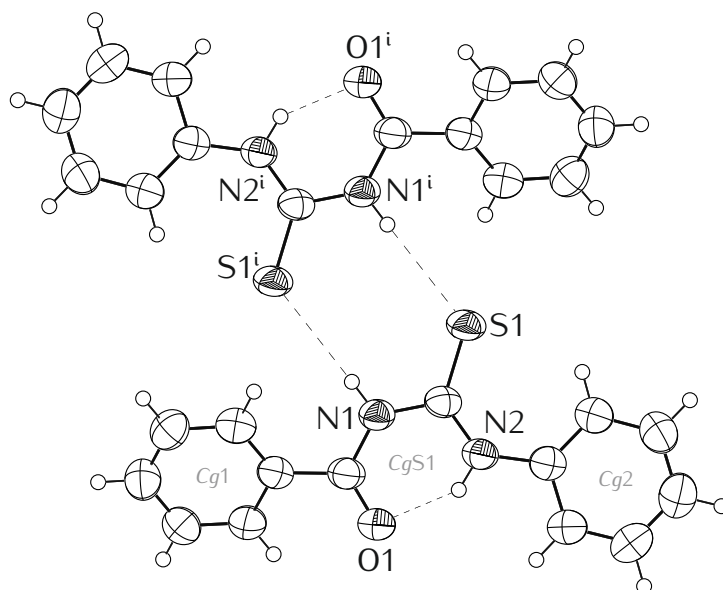
Struktura związku została opublikowana w 2003 roku [132]. W kryształach płaskie cząsteczki tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H...O. Wiązanie to wymusza ponadto geometrię typu *S*, która sprzyja powstawaniu centrosymetrycznych dimerów w wyniku utworzenia dwóch wiązań wodorowych N–H...S (Ryc. 4.1). Jest to układ charakterystyczny dla pochodnych amin pierwszorzędowych (\rightarrow 2.2.2). Parametry wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^1 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $-x, 1-y, -z$. Na podstawie: [132].

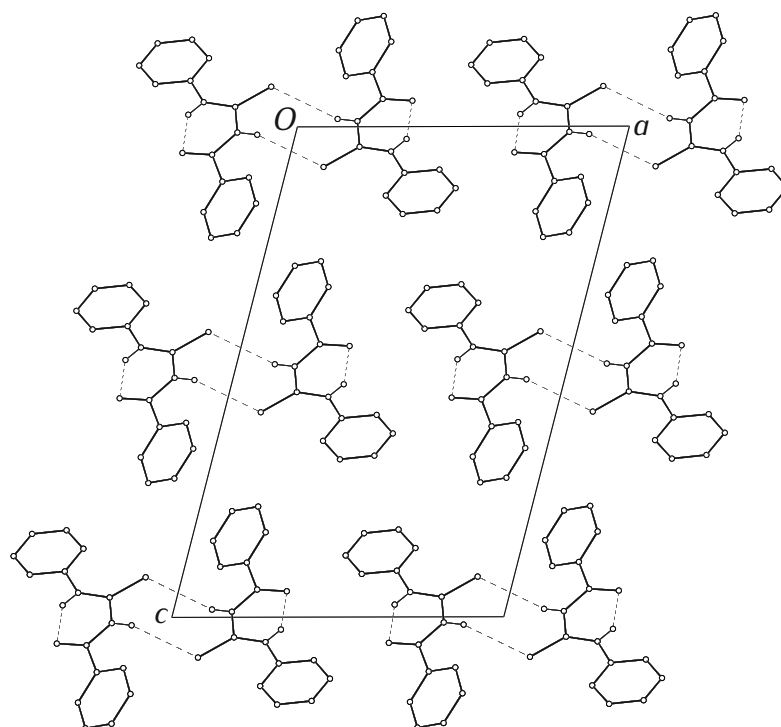
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...S1 ⁱ	0,86	2,87	3,654(2)	152
N2–H...O1	0,86	1,86	2,599(2)	143

W strukturze krystalicznej związku \mathcal{L}^1 cząsteczki układają się w stosy (Ryc. 4.2). Mimo tego nie obserwuje się klasycznych oddziaływań *stackingowych* Ph...Ph. Obecne są natomiast oddziaływania typu Ph...S(6) (\rightarrow 2.5.4): $Cg1...CgS1^{[x,-1+y,z]}$ ($d = 3,98 \text{ \AA}$, $\alpha = 30^\circ$), $Cg2...CgS1^{[x,1+y,z]}$ ($d = 3,65 \text{ \AA}$, $\alpha = 7^\circ$).

W wyniku działania metanolanu sodu na \mathcal{L}^1 udało mi się również otrzymać 1-benzoylo-3-fenylomocznik, którego strukturę opublikowałem w 2010 roku [133].



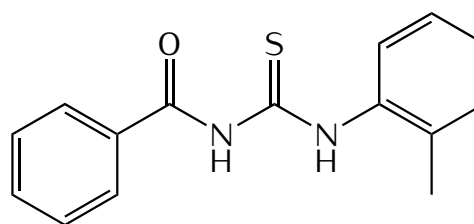
Ryc. 4.1: Struktura rentgenograficzna centrosymetrycznego dimeru związku \mathcal{L}^1 oraz wiązania wodorowe. Operacja symetrii: (i) $-x, 1-y, -z$. Na podstawie: [132].



Ryc. 4.2: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^1 widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości. Na podstawie: [132].

4.1.2 $\mathcal{L}^2 \equiv$ 1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik

Jest to związek, który od \mathcal{L}^1 różni się jedynie obecnością grupy metylowej w pozycji *orto* w pierścieniu aromatycznym związanym z atomem azotu N2 (pochodna *o*-toluidyny). Związek ten nie jest jednak dostępny handlowo. Synteza zachodziła z dobrą wydajnością, a produkt również nie wymagał dodatkowego oczyszczania.

PhCONHCSNH^oTol

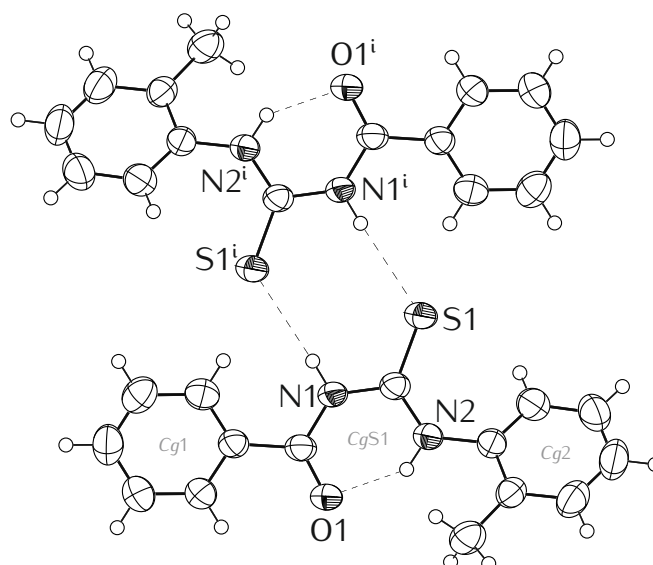
Jest to żółtawe, krystaliczne ciało stałe o charakterystycznym zapachu. Jego temperatura topnienia wynosi 117(1) °C. Widmo ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 2,38 (s, 3H); 7,24–7,93 (m, 9H); 9,21 (s, 1H); 12,27 (s, 1H).

Struktura \mathcal{L}^2 została opisana w 2006 roku [134]. Podobnie jak w przypadku \mathcal{L}^1 tworzone są wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...O oraz międzycząsteczkowe N–H...S łączące cząsteczki w centrosymetryczne dimery. Parametry wiązań wodorowych są zestawione w Tab. 4.2.

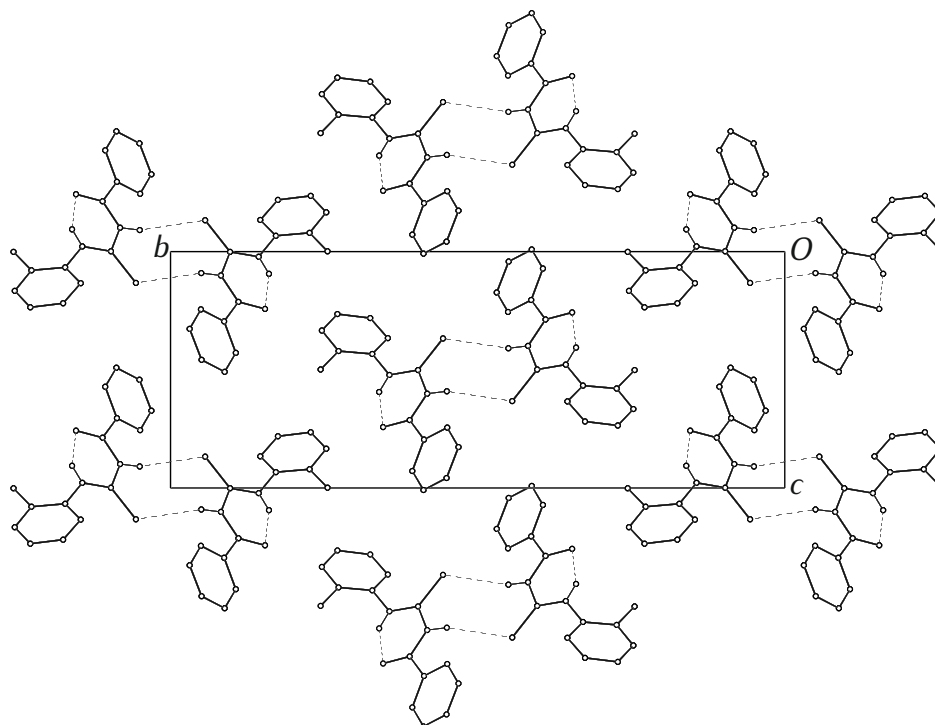
Tab. 4.2: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^2 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$. Na podstawie: [134].

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...S1 ⁱ	0,86	2,72	3,533(2)	158
N2–H...O1	0,87	1,87	2,614(2)	142

W strukturze związku \mathcal{L}^2 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $Cg1...Cg1^{[-x,1-y,-z]}$ ($d = 4,21$ Å, $\alpha = 0^\circ$), $CgS1...Cg1^{[1+x,y,z]}$ ($d = 3,85$ Å, $\alpha = 21^\circ$). Pierścień $Cg2$ bierze ponadto udział słabszych oddziaływaniach, np. $CgS1...Cg2^{[-1+x,y,z]}$, $C27-H...Cg2^{[-1+x,y,z]}$.



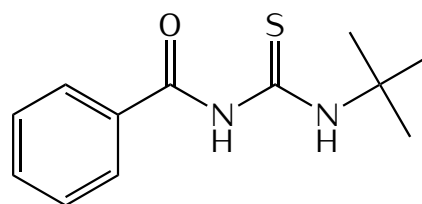
Ryc. 4.3: Struktura rentgenograficzna centrosymetrycznego dimeru związku \mathcal{L}^2 oraz wiązania wodorowe. Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$. Na podstawie: [134].



Ryc. 4.4: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^2 widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości. Na podstawie: [134].

4.1.3 $\mathcal{L}^3 \equiv$ 1-benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznik

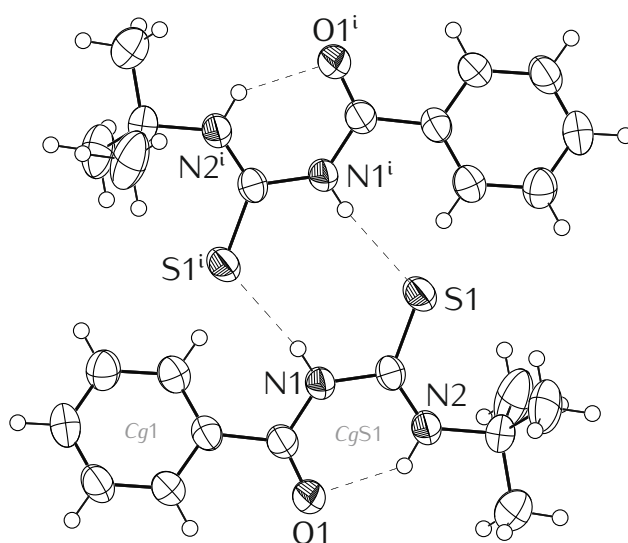
Związek \mathcal{L}^3 otrzymałem z *tert*-butyloaminy. Powstaje on jako żółta, oleista ciecz, która krystalizuje w czasie kilku dni. Podobnie jak w przypadku poprzednio opisanych związków kryształują są żółtawe. Ich temperatura topnienia wynosi 128(1) °C. Sam związek został otrzymany już w 1987 roku [135], a jego struktura została opisana w 2007 roku [53]. Układ wiązań wodorowych oraz grupa przestrzenna są takie same jak w poprzednich związkach. Ponadto parametry komórki elementarnej tego związku są bardzo zbliżone do parametrów związku \mathcal{L}^1 (izostrukturalność). Parametry wiązań wodorowych są zestawione w Tab. 4.3.

PhCONHCSNH^tBu

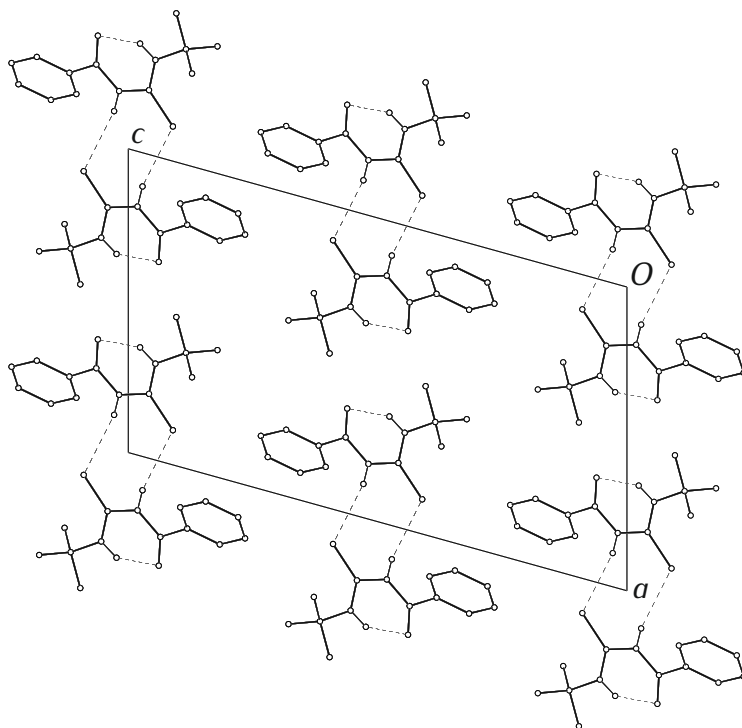
Tab. 4.3: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^3 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $-x, 1-y, -z$. Na podstawie: [53].

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...S1 ⁱ	0,85	2,64	3,467(2)	165
N2–H...O1	0,86	1,96	2,660(3)	137

Wśród oddziaływań dyspersyjnych w strukturze związku \mathcal{L}^3 ciężko jest wyróżnić oddziaływania *stackingowe* o znaczącym wkładzie energetycznym.



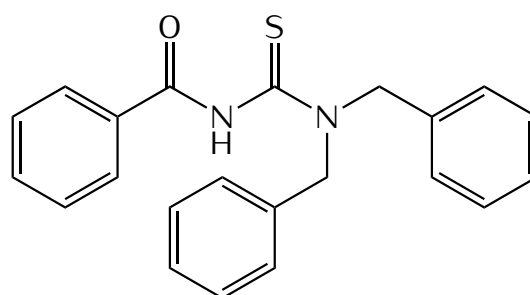
Ryc. 4.5: Struktura rentgenograficzna centrosymetrycznego dimeru związku \mathcal{L}^3 oraz wiązania wodorowe. Operacja symetrii: (i) $-x, 1-y, -z$. Na podstawie: [53].



Ryc. 4.6: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^3 widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości. Na podstawie: [53].

4.1.4 $\mathcal{L}^4 \equiv$ 1-benzoilo-3,3-dibenzylotiomocznik

Związek \mathcal{L}^4 otrzymano z dibenzylotioaminy. Powstaje on jako żółta, oleista ciecz, która w ciągu kilku dni tworzy kryształy o temperaturze topnienia 130(1) °C. Struktura związku została opisana w 2010 roku [136]. Ponieważ jest to pochodna aminy drugorzędowej, to odnajdujemy tu całkowicie odmienny układ wiązań wodorowych. Nie obserwuje się centrosymetrycznych dimerów.

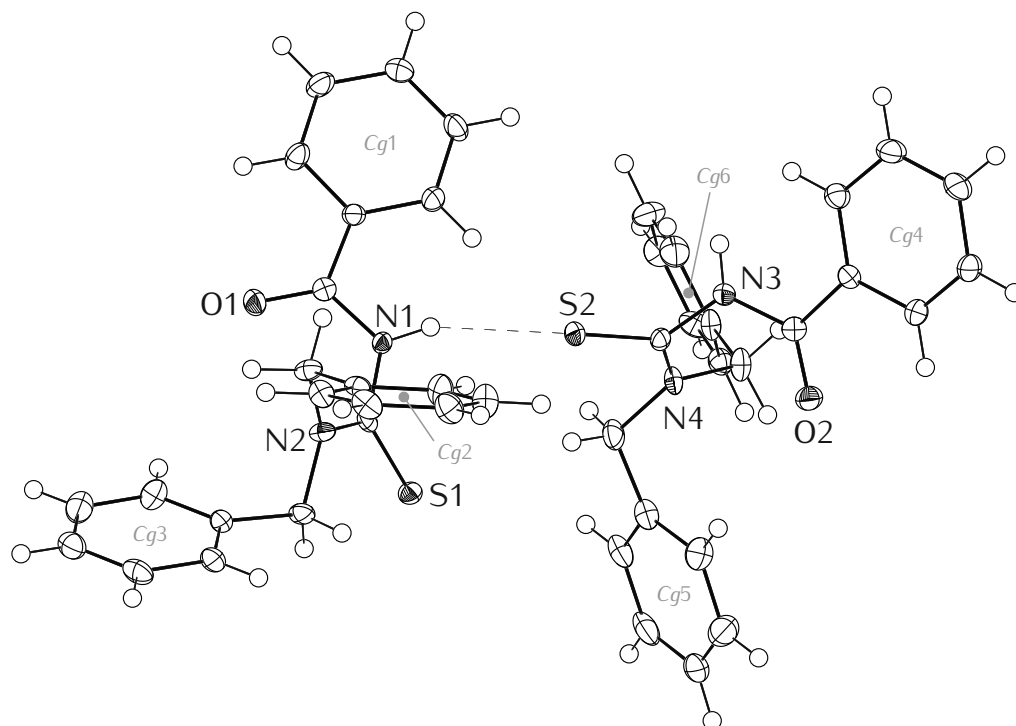
PhCONHCSN(CH₂Ph)₂

W części niezależnej struktury znajdują się dwie cząsteczki (Ryc. 4.7) i w związku z tym powstają dwa symetrycznie niezależne wiązania wodorowe N–H...S o praktycznie identycznych parametrach (Tab. 4.4). Poprzez utworzenie szeregu takich wiązań powstają łańcuchy, które rozchodzą się w kierunku [100] (Ryc. 4.8).

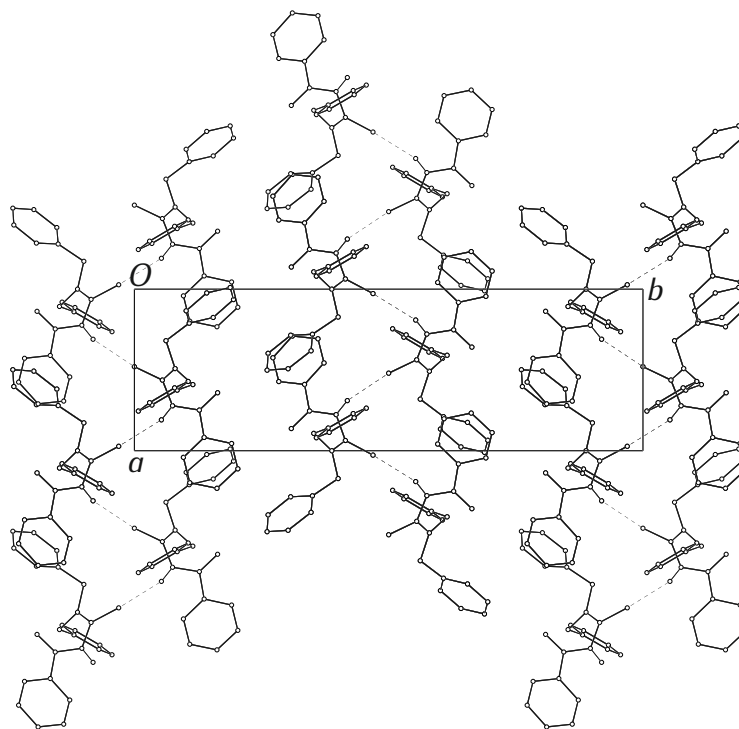
Tab. 4.4: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^4 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $-1 + x, y, z$. Na podstawie: [136].

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...S4	0,86	2,54	3,334(3)	154
N4–H...S1 ⁱ	0,86	2,54	3,334(3)	154

Pomimo obecności wielu pierścieni fenylowych w strukturze nie obserwuje się wielu oddziaływań *stackingowych* o znacznym wkładzie energetycznym. Oddziaływanie, w którym odległość środków geometrycznych pierścieni jest najmniejsza to: $Cg2...Cg3^{[-1+x,y,z]}$ ($d = 4,46$ Å, $\alpha = 21^\circ$).



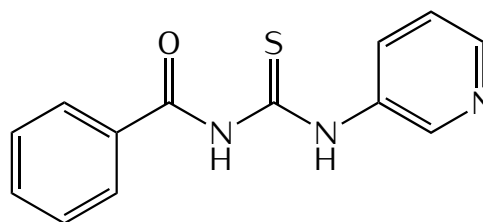
Ryc. 4.7: Struktura rentgenograficzna dwóch symetrycznie niezależnych cząsteczek związku \mathcal{L}^4 oraz jedno z wiązań wodorowych. Na podstawie: [136].



Ryc. 4.8: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^4 widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości. Na podstawie: [136].

4.1.5 $\mathcal{L}^5 \equiv$ 1-benzoilo-3-(3-pirydylo)tiomocznik

Związek \mathcal{L}^5 otrzymano z 3-aminopirydyny. Jest to bezbarwne, krystaliczne ciało stałe, którego temperatura topnienia wynosi 142(1)°C. Widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{OCMe}_2\text{-d}_6$) δ (ppm) 7,43–8,87 (*m*, 9H); 10,52 (*s*, 1H); 12,79 (*s*, 1H).

PhCONHCSNH³Py

Struktura związku została opisana w 2006 roku [137]. Jako że jest to pochodna aminy pierwszorzędowej, obserwujemy, jak w poprzednich przypadkach, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H...O – motyw S(6) (Ryc. 4.9). W cząsteczce związku znajduje się dodatkowy atom azotu, który jest lepszym akceptorem wiązania wodorowego niż siarka, zatem obserwujemy ponownie odmienny układ wiązań wodorowych bez centrosymetrycznych dimerów. Poprzez utworzenie szeregu wiązań wodorowych N–H...N powstają łańcuchy, które rozchodzą się w kierunku [010] (Ryc. 4.10). Parametry wszystkich wiązań wodorowych zastawione są w Tab. 4.5.

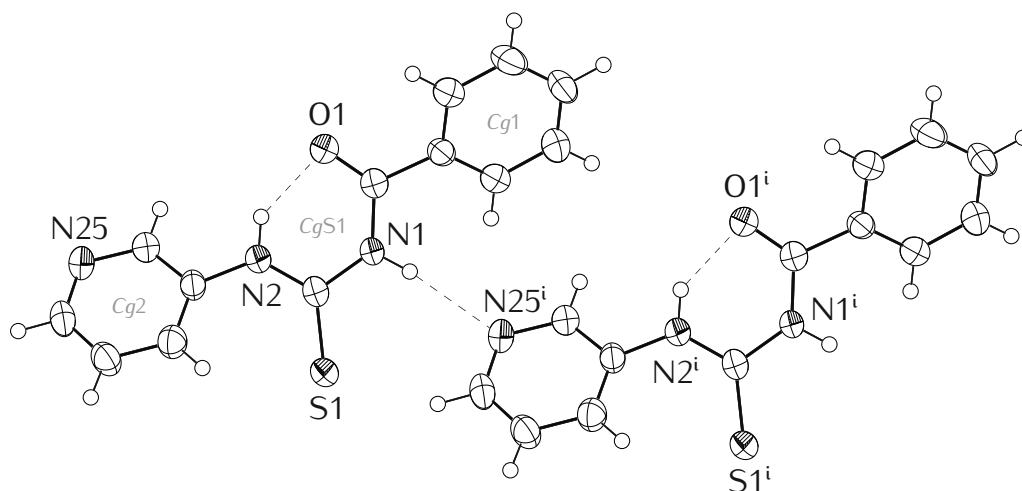
Tab. 4.5: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^5 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $x, -1 + y, z$. Na podstawie: [137].

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H...O1	0,86	1,87	2,297(2)	141
N1–H...N25 ⁱ	0,86	2,34	3,164(3)	162

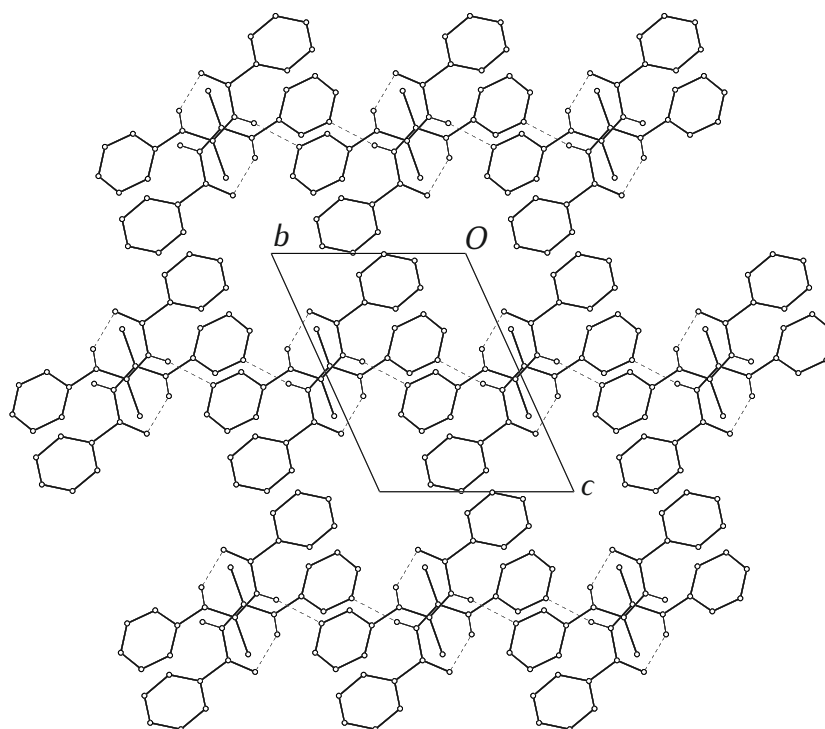
W strukturze związku \mathcal{L}^5 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $Cg1...Cg1^{[-x,-1-y,-z]}$ ($d = 3,78 \text{ \AA}$, $\alpha = 0^\circ$), $Cg2...Cg2^{[1-x,1-y,1-z]}$ ($d = 3,73 \text{ \AA}$, $\alpha = 0^\circ$), $CgS1...CgS1^{[1-x,-y,1-z]}$ ($d = 4,43 \text{ \AA}$, $\alpha = 0^\circ$).

Spośród wszystkich struktur, jedynie w tej obserwuje się luki (ang. *voids*). Zakładając model kulowy⁽¹⁵⁾ luki takie wyznacza się jako sumę przestrzeni, w których można umieścić wirtualną kulę próbkującą o zadanym promieniu tak, aby nie nachodziła ona na pozostałe kule. W przypadku struktury \mathcal{L}^5 luki są elipsoidalne i znajdują się w połowie krawędzi a komórki elementarnej. Przy próbkowaniu kulą o promieniu 1,2 Å z rozdzielczością 0,7 Å stanowią one 6,8% objętości komórki elementarnej (42,7 Å³) [BW].

⁽¹⁵⁾ Model kulowy zakłada, że każdy z atomów w strukturze jest sztywną kulą o zadanym promieniu [138]. Kule te nakładają się podczas tworzenia wiązań chemicznych.

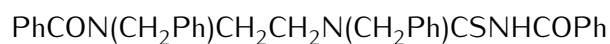
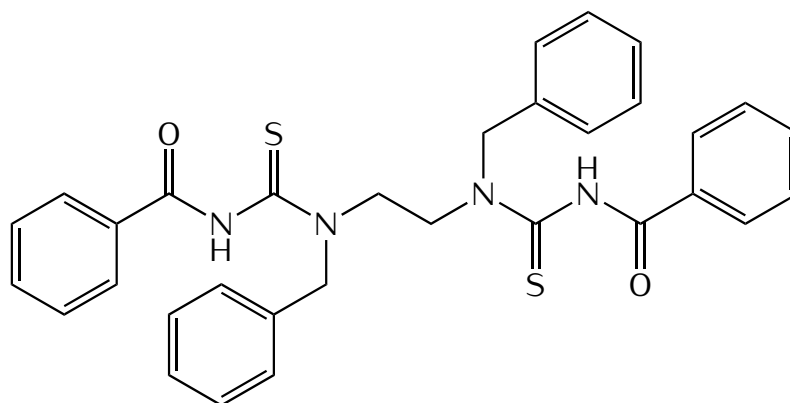


Ryc. 4.9: Struktura rentgenograficzna cząsteczek związku \mathcal{L}^5 oraz wiązania wodorowe. Operacja symetrii: (i) $x, -1 + y, z$. Na podstawie: [137].



Ryc. 4.10: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^5 widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości. Na podstawie: [137].

4.1.6 $\mathcal{L}^6 \equiv 3,3'$ -dibenzoilo-1,1'-dibenzyl-1,1'-(etano-1,2-dylo)di-tiomocznik



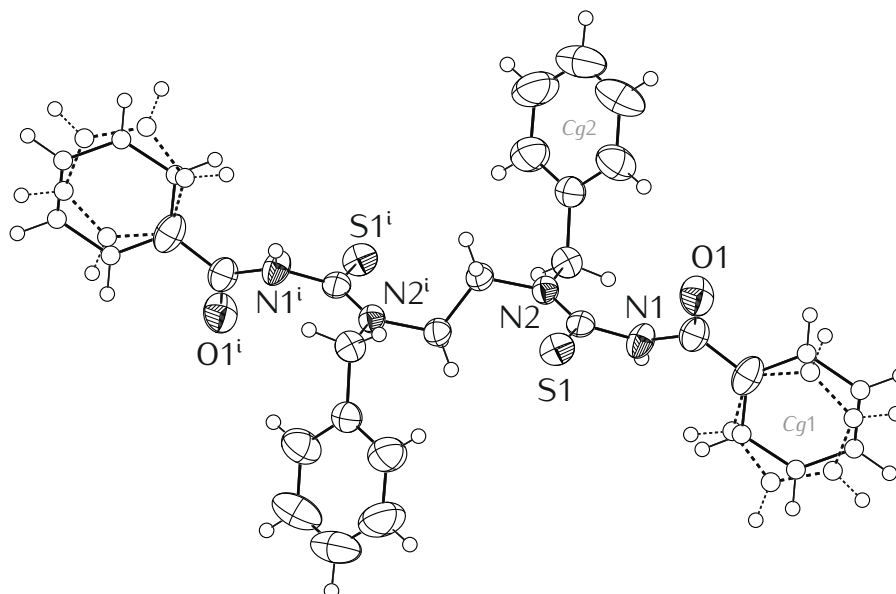
Związek \mathcal{L}^6 otrzymałem z benzatyny (*N,N'*-dibenzyl-etano-1,2-diaminy). Jest to żółtawe, krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 165(1)°C. W kryształach cząsteczka leży na środku symetrii oraz posiada nieuporządkowane grupy fenylowe (Ryc. 4.11). Tak jak w przypadku związku \mathcal{L}^4 jest to pochodna aminy drugorzędowej, zatem nie obserwuje się tu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N—H...O, ani centrosymetrycznych dimerów. Zamiast tego tworzone są bifurkacyjne wiązania wodorowe N—H...O/S (Tab. 4.6), które łączą cząsteczki w łańcuchy rozchodzące się w kierunku [100] (Ryc. 4.12).

Cząsteczka przyjmuje dość rzadką geometrię, w której grupy karbonylowa i tiokarbonylowa są w orientacji synklinalnej (niewłaściwy kąt torsyjny S=C...C=O = 62,6(2)°). Geometria ta została zaznaczona symbolem × na Ryc. 2.12. Wspomnianą ilustrację będącą kompilacją danych dla ponad 700 związków zawierających ugrupowanie CC(O)NC(S)N zdeponowanych w bazie CSD, jak i strukturę związku \mathcal{L}^6 opublikowałem w pracy [67].

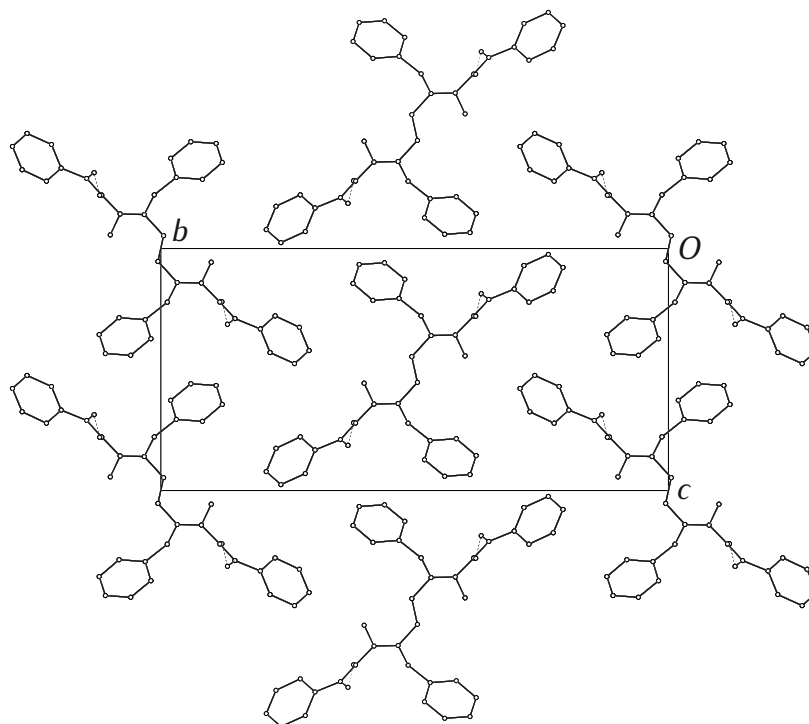
Tab. 4.6: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^6 (Å, °). Operacja symetrii: (i) – 1 + x, y, z.

	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H...O1 ⁱ	0,86	2,30	3,073(3)	150
N1—H...S1 ⁱ	0,86	2,98	3,647(4)	136

Pomimo obecności 4 grup fenylowych w cząsteczce związku \mathcal{L}^6 , wśród oddziaływań dyspersyjnych ciężko jest wyróżnić oddziaływania *stackingowe* o znaczącym wkładzie energetycznym.



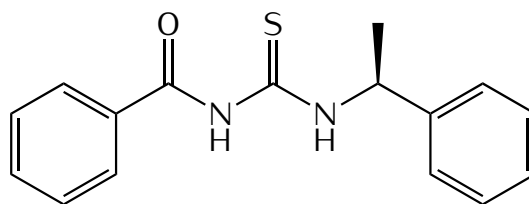
Ryc. 4.11: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{L}^6 . Przerwanymi liniami oznaczono nieuporządkowanie grup fenylowych, a dla zachowania przejrzystości rysunku pominięto elipsoidy drgań termicznych odpowiednich atomów. Operacja symetrii: (i) $2 - x, 1 - y, 1 - z$.



Ryc. 4.12: Upakowanie cząsteczek w kryształcie związku \mathcal{L}^6 widziane w kierunku $[100]$. Wiązania C–H oraz nieuporządkowanie pierścieni fenylowych pominięto dla przejrzystości.

4.1.7 $\mathcal{L}^7 \equiv (S)$ -1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznik

Związek \mathcal{L}^7 otrzymano z (*S*)-1-fenylloetyloaminy. Powstaje on jako żółtawa, oleista ciecz, która z trudem, w ciągu kilku tygodni, tworzy kryształy o temperaturze topnienia 61(2) °C. Skręcalność właściwa związku wynosi: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -12,3^\circ (c = 2, \text{CHCl}_3)$; $+3,8^\circ (c = 2, \text{OCMe}_2)$.



(*S*)-PhCONHCSNHCH(Me)Ph

Ponieważ olej trudno było skryształizować, to strukturę potwierdziłem uprzednio widmem $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1,67 (*d*, $J = 6,9$ Hz, 3H); 5,64 (*p*, $J = 7,1$ Hz, 1H); 7,15–7,95 (*m*, 10H); 9,05 (*s*, 1H); 11,15 (*d*, $J = 7,9$ Hz, 1H). Porównanie widm IR dla związków \mathcal{L}^7 i \mathcal{L}^8 znajduje się w podrozdziale 5.4.

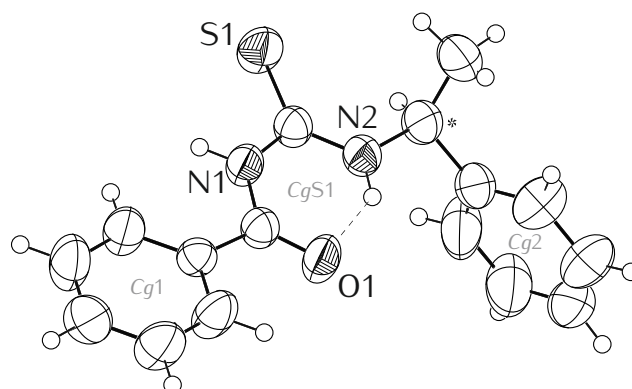
Ponieważ \mathcal{L}^7 jest związkiem chiralnym, to krystalizuje on w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Nie obserwuje się również tworzenia dimerów (Ryc. 4.13) – dwie cząsteczki o jednakowej chiralności nie pasują do siebie tak dobrze, jak dwa enancjomery (w strukturze racematu dimery są tworzone – Ryc. 4.15). Jedynym wiązaniem wodorowym jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie N–H...O charakterystyczne dla pochodnych amin pierwszorzędowych (Tab. 4.7). Cząsteczki są więc dość luźno związane w kryształach (Ryc. 4.14).

Tab. 4.7: Parametry wiązania wodorowego w strukturze związku \mathcal{L}^7 (Å, °).

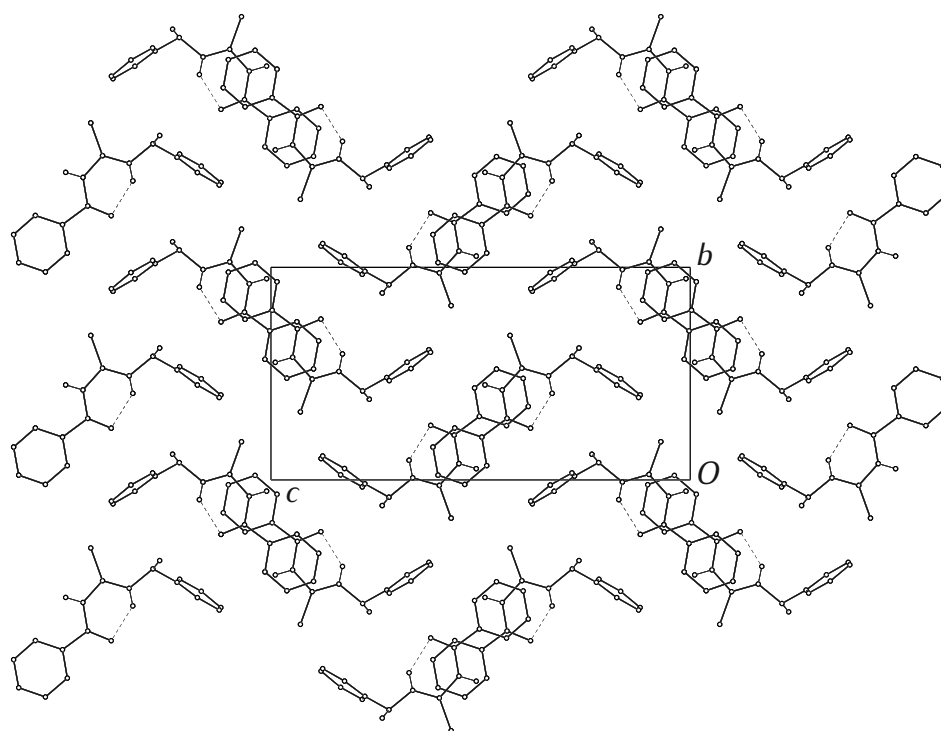
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H...O1	0,86	1,95	2,640(3)	136

W strukturze związku \mathcal{L}^7 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $CgS1...Cg1^{[\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z]}$ ($d = 4,02$ Å, $\alpha = 4^\circ$), $CgS1...Cg1^{[-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z]}$ ($d = 3,81$ Å, $\alpha = 4^\circ$).

Enancjomer *R* został opisany w literaturze już w roku 1999, jednak autorom nie udało się otrzymać jego kryształów, zatem temperatura topnienia oraz struktura rentgenograficzna nie były zbadane [139]. Autorzy wykonali pomiary skręcalności właściwej – $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +8,9^\circ (c = 1, \text{CHCl}_3)$, IR, $^1\text{H NMR}$, MS i HRMS.



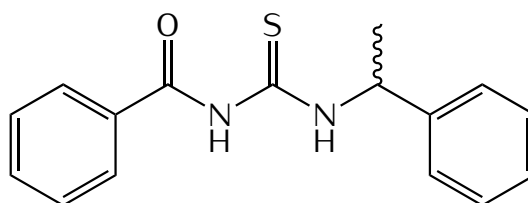
Ryc. 4.13: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{L}^7 oraz jego jedyne wiązanie wodorowe. Symbolem * oznaczony został chiralny atom węgla.



Ryc. 4.14: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^7 widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.1.8 $\mathcal{L}^8 \equiv (RS)$ -1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznik

Związek \mathcal{L}^8 jest mieszaniną racemiczną związku \mathcal{L}^7 oraz jego enancjomeru. Otrzymałem go z racemicznej 1-fenylloetyloaminy. Podobnie jak czysty enancjomer *S* jest to żółta, oleista ciecz, która jednak krystalizuje w krótszym okresie czasu. Kryształy mają temperaturę topnienia 70(2) °C. Również dla tego związku wykonałem widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1,67 (*d*, $J = 6,9$ Hz, 3H); 5,64 (*p*, $J = 7,1$ Hz, 1H); 7,20–7,90 (*m*, 10H); 9,09 (*s*, 1H); 11,16 (*d*, $J = 8,0$ Hz, 1H). Porównanie widm IR dla związków \mathcal{L}^7 i \mathcal{L}^8 znajduje się w podrozdziale 5.4.



(RS)-PhCONHCSNHCH(Me)Ph

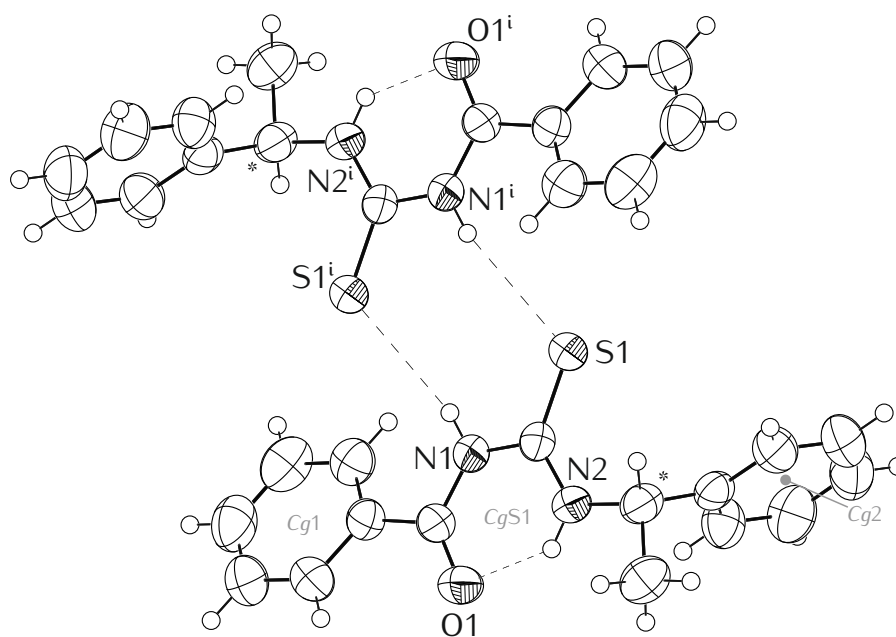
Kryształy mają temperaturę topnienia 70(2) °C. Również dla tego związku wykonałem widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 1,67 (*d*, $J = 6,9$ Hz, 3H); 5,64 (*p*, $J = 7,1$ Hz, 1H); 7,20–7,90 (*m*, 10H); 9,09 (*s*, 1H); 11,16 (*d*, $J = 8,0$ Hz, 1H). Porównanie widm IR dla związków \mathcal{L}^7 i \mathcal{L}^8 znajduje się w podrozdziale 5.4.

Racemiczny \mathcal{L}^8 krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $C2/c$ i w strukturze obserwuje się centrosymetryczne dimery powiązane wiązaniami wodorowymi N–H...S (Ryc. 4.15). Wewnętrzząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...O charakterystyczne dla pochodnych amin pierwszorzędowych są również obecne. Parametry wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.8. Dimery są dość luźno związane w kryształach (Ryc. 4.16).

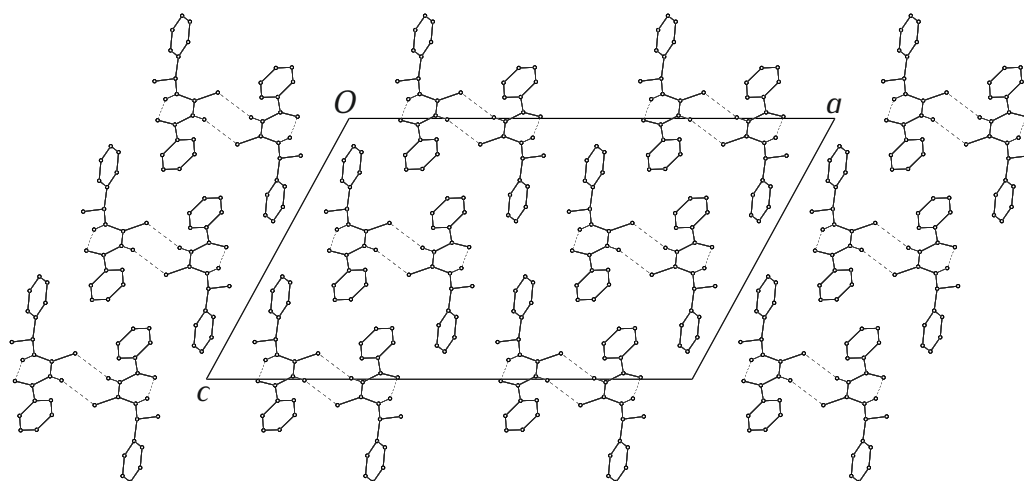
Tab. 4.8: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^8 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$.

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H...O1	0,86	1,93	2,619(2)	136
N1–H...S1 ⁱ	0,86	2,68	3,482(2)	155

W strukturze związku \mathcal{L}^8 obecne jest następujące oddziaływanie *stackingowe*: $CgS1...Cg1^{[x,-1+y,z]}$ ($d = 4,06$ Å, $\alpha = 28^\circ$).



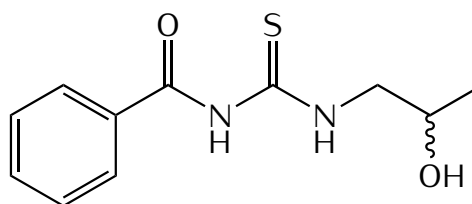
Ryc. 4.15: Struktura rentgenograficzna centrosymetrycznego dimeru związku \mathcal{L}^8 oraz wiązania wodorowe. Symbolem * oznaczone zostały chiralne atomy węgla. Operacja symetrii: $(i) \frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$.



Ryc. 4.16: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{L}^8 widziane w kierunku $[010]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.1.9 $\mathcal{L}^9 \equiv (RS)$ -1-benzoilo-3-(2-hydroksypropylo)tiomocznik

Związek \mathcal{L}^9 również jest mieszaniną racemiczną, którą otrzymano z racemicznego 1-amino-2-propanolu. Jest to żółta, oleista ciecz, która krystalizuje w przeciągu kilku dni tworząc kryształy o temperaturze topnienia 115(1) °C. Widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{OCMe}_2\text{-d}_6$) δ (ppm) 1,24 (*d*, $J = 6,3$ Hz, 3H); 3,46–3,55 (*m*, 1H); 3,84–3,92 (*m*, 1H); 4,05–4,16 (*m*, 1H); 4,23 (*d*, $J = 4,8$ Hz, 1H); 7,54–8,04 (*m*, 5H); 10,05 (*s*, 1H); 11,10 (*s*, 1H).

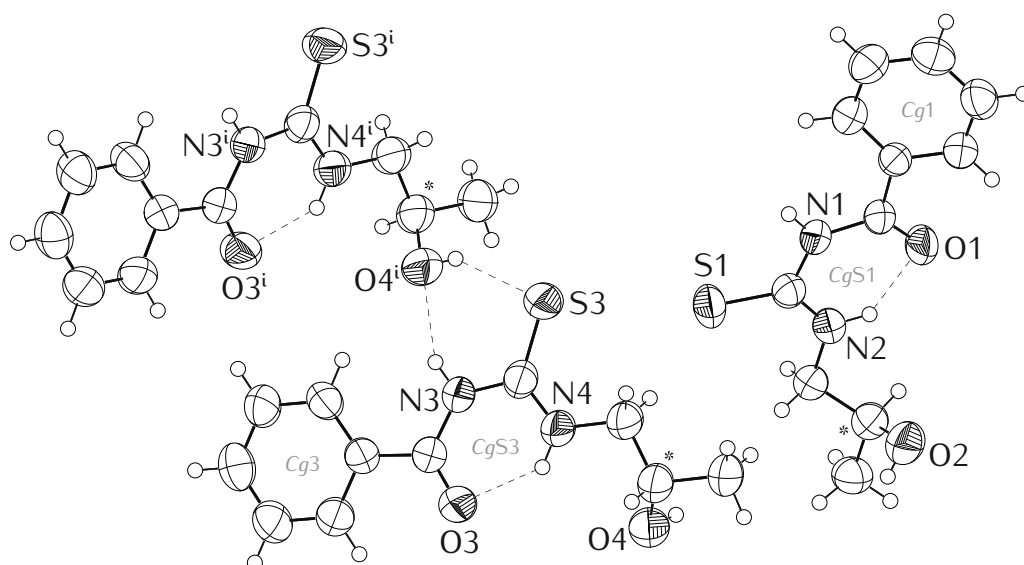
(RS)-PhCONHCSNHCH₂CH(OH)Me

W części niezależnej struktury znajdują się dwie cząsteczki o nieznacznie odmiennej geometrii (\rightarrow 5.3). W strukturze obecne są charakterystyczne dla pochodnych amin pierwszorzędowych wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...O, jednak obecność grupy hydroksylowej powoduje, że nie obserwuje się centrosymetrycznych dimerów. Atom tlenu jest lepszym akceptorem niż atom siarki, w związku z czym tworzą się międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...O oraz O–H...S. W wyniku utworzenia tych wiązań powstaje motyw $R_2^2(6)$ (Ryc. 4.17), który łączy cząsteczki w łańcuchy rozchodzące się w kierunku [001] (Ryc. 4.18). Zestawienie parametrów wszystkich wiązań wodorowych znajduje się w Tab. 4.9.

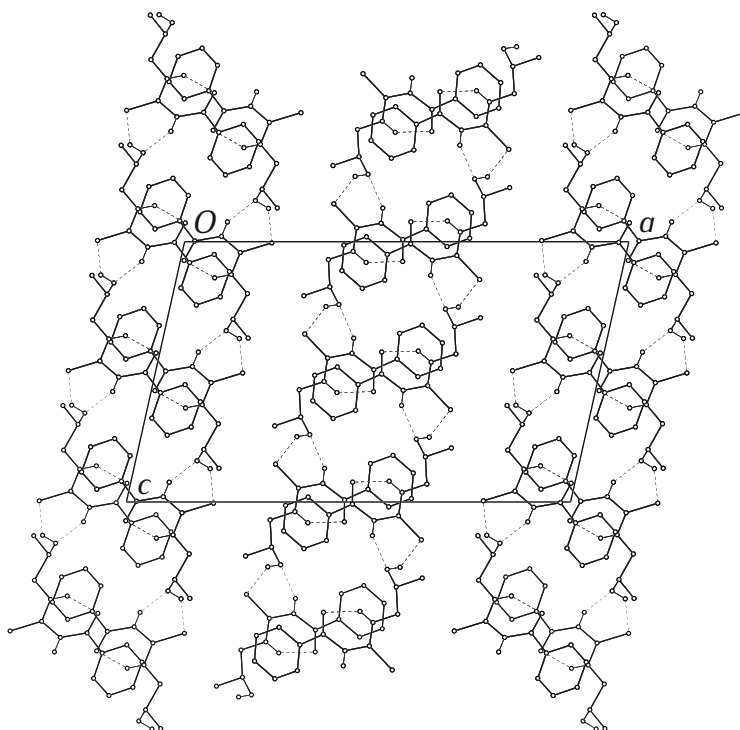
Tab. 4.9: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^9 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; (ii) $x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...O2 ⁱ	0,86	2,20	2,977(4)	151
N2–H...O1	0,86	1,94	2,631(4)	137
N3–H...O4 ⁱ	0,86	2,20	2,998(4)	153
N4–H...O3	0,86	1,96	2,639(4)	135
O2–H...S3 ⁱⁱ	0,83	2,43	3,160(4)	147
O4–H...S3 ⁱⁱ	0,83	3,31	3,989(3)	141

W strukturze związku \mathcal{L}^9 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $CgS1...Cg1^{[-x,1-y,1-z]}$ ($d = 3,91$ Å, $\alpha = 18^\circ$), $CgS1...CgS1^{[-x,2-y,1-z]}$ ($d = 4,06$ Å, $\alpha = 0^\circ$), $CgS3...Cg3^{[1-x,2-y,1-z]}$ ($d = 3,68$ Å, $\alpha = 8^\circ$), $CgS3...CgS3^{[1-x,1-y,1-z]}$ ($d = 4,00$ Å, $\alpha = 0^\circ$).



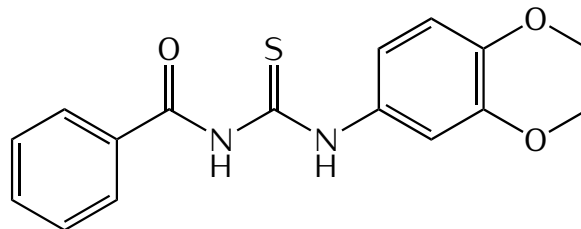
Ryc. 4.17: Struktura rentgenograficzna cząsteczek związku \mathcal{L}^9 oraz wiązania wodorowe. Symbolem * oznaczone zostały chiralne atomy węgla. Operacja symetrii: (i) $x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$.



Ryc. 4.18: Upakowanie cząsteczek w kryształcie związku \mathcal{L}^9 widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.1.10 $\mathcal{L}^{10} \equiv$ 1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik

Związek \mathcal{L}^{10} otrzymałem z 3,4-dimetoksyaniliny. Różni się on od \mathcal{L}^1 obecnością dwóch grup metoksylowych w pozycjach 3 i 4 pierścienia fenylowego związanego z atomem azotu N2. Jest to żółtawe, krystaliczne ciało stałe, którego temperatura topnienia wynosi 130(1)°C. Widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{OCMe}_2\text{-d}_6$) δ (ppm) 3,85 (s, 6H); 6,95–8,11 (m, 8H); 10,22 (s, 1H); 12,71 (s, 1H).

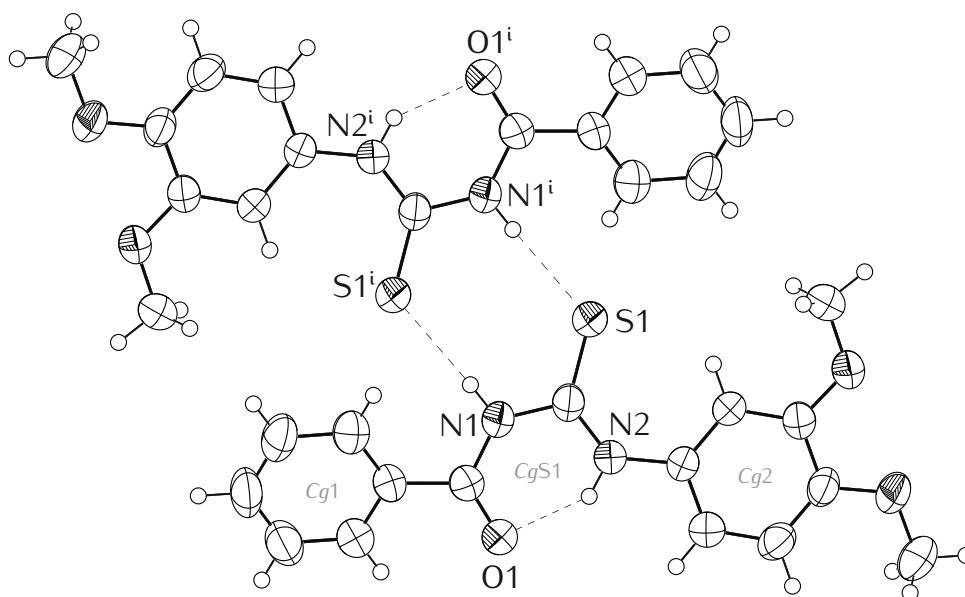
PhCONHCSNHC₆H₃(OMe)₂

W strukturze krystalicznej związku obserwuje się typowe dla pochodnych amin pierwszorzędowych wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H...O. Pomimo obecności dwóch dodatkowych akceptorów (atomy tlenu grup metoksylowych) tworzone są centrosymetryczne dimery poprzez wiązania N–H...S (Ryc. 4.19), przy czym płaszczyzny cząsteczek są przesunięte względem siebie wzdłuż kierunku [110]. Metoksylowe atomy tlenu nie są akceptorami wiązań wodorowych. Parametry wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.10. Pozostałe oddziaływania dyspersyjne stabilizują upakowanie dimerów w kryształ (Ryc. 4.20).

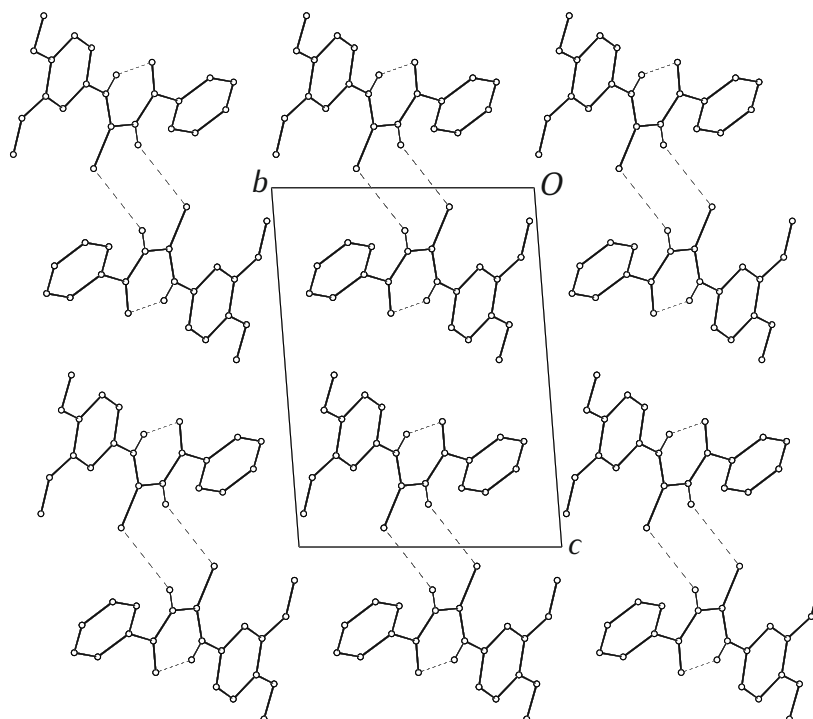
Tab. 4.10: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{L}^{10} (Å, °). Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, -z$.

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H...O1	0,86	1,90	2,633(3)	142
N1–H...S1 ⁱ	0,86	2,79	3,484(3)	139

W strukturze związku \mathcal{L}^{10} obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $CgS1...Cg1^{[-1+x,y,z]}$ ($d = 4,09$ Å, $\alpha = 30^\circ$), $CgS1...Cg2^{[1+x,y,z]}$ ($d = 3,83$ Å, $\alpha = 8^\circ$).



Ryc. 4.19: Struktura rentgenograficzna centrosymetrycznego dimeru związku $\mathbf{10}$ oraz wiązania wodorowe. Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, -z$.

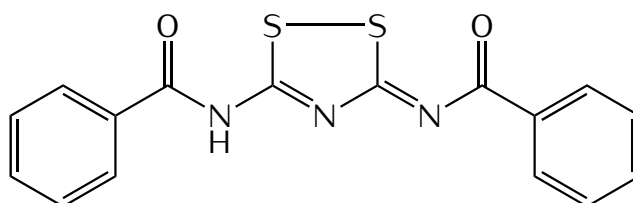


Ryc. 4.20: Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku $\mathbf{10}$ widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.2 Układy heterocykliczne

4.2.1 $\mathcal{R}^1 \equiv N$ -(5-benzamido-3*H*-1,2,4-ditiazolo-3-ylideno)benzamid solwatowany wodą i acetonem (4:4:1)

W wyniku syntezy \mathcal{S}^{11} otrzymałem mieszaninę produktów, z której udało się wyizolować w postaci monokryształicznej opisane już w literaturze związki: chlorek piperazyndiowoamonowy [140] oraz *N,N'*-dibenzoilo-piperazynę [141]. Ponadto, dzięki



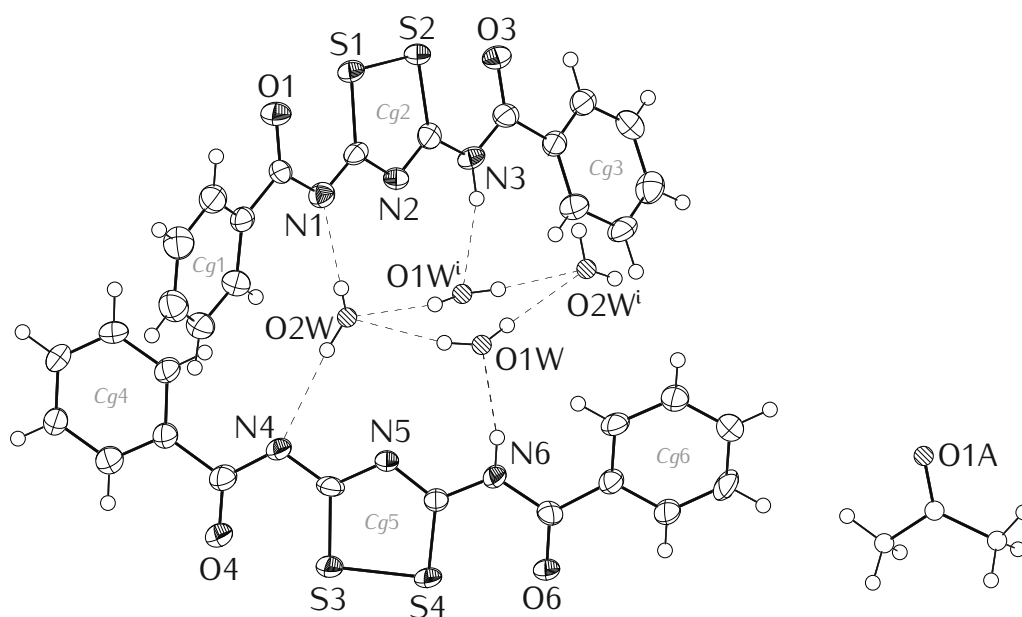
spektroskopii NMR potwierdziłem obecność w mieszaninie oczekiwanego produktu: *N,N'*-(piperazyno-1,4-dikarbonotioilo)dibenzamidu – ^1H NMR (500 MHz, $\text{OSMe}_2\text{-d}_6$) δ (ppm) 3,70–4,35 (*m*, 8H); 7,40–8,05 (*m*, 10H); 10,97 (*s*, 2H). Mieszaninę tę poddano reakcji z chlorkiem miedzi(I) w acetonie w nadziei wyizolowania związku kompleksowego, jednakże wykrystalizował związek \mathcal{R}^1 .

W części niezależnej struktury znajdują się dwie cząsteczki związku heterocyklicznego, dwie cząsteczki wody oraz pół cząsteczki acetonu (znajduje się on na osi dwukrotnej). Atomów wodoru nie udało się wyznaczyć z różnicowej mapy Fouriera. Wyznaczenie pozycji protonów OH i NH na podstawie najlepszego układu wiązań wodorowych (Ryc. 4.21, Tab. 4.11) wymagało wykonania wielu próbných udokładnień. Wzdłuż kierunku [100] obserwuje się kanały wypełnione cząsteczkami wody (Ryc. 4.22).

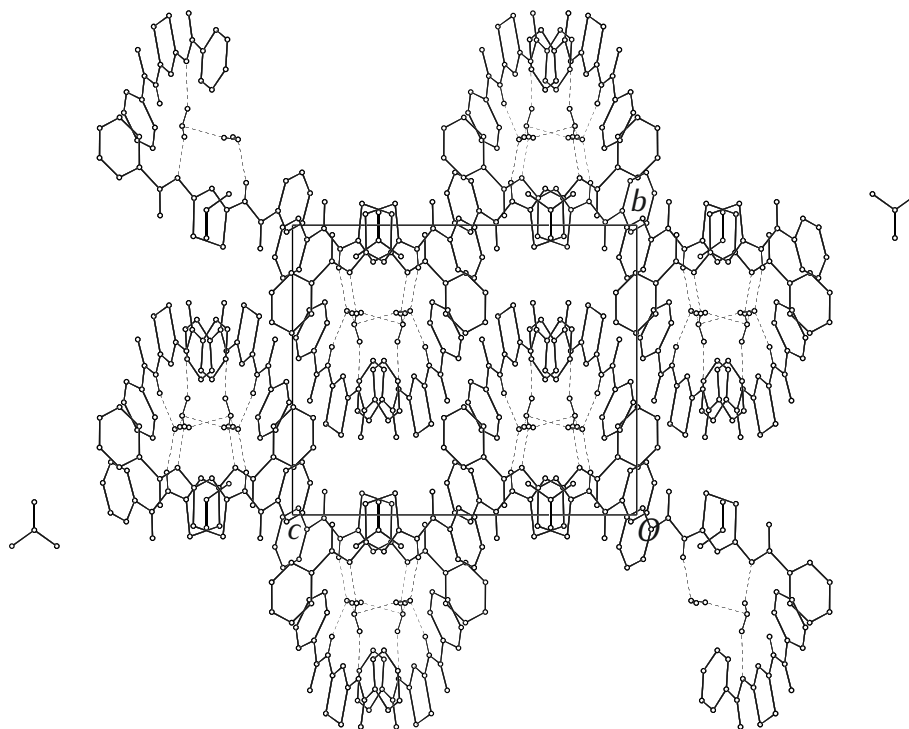
Tab. 4.11: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{R}^1 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$.

	D–H	H…A	D…A	D–H…A
N3–H…O1W ⁱ	0,86	2,05	2,857(8)	156
N6–H…O1W	0,86	1,98	2,818(7)	164
O1W–H…O2W	0,83	2,27	3,089(8)	169
O1W–H…O2W ⁱ	0,82	2,17	2,963(10)	165
O2W–H…N1	0,82	2,12	2,897(8)	160
O2W–H…N4	0,82	2,32	3,096(9)	158

W strukturze związku \mathcal{R}^1 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $\text{Cg}2 \dots \text{Cg}2^{[1-x, y, \frac{1}{2}-z]}$ ($d = 3,62 \text{ \AA}$, $\alpha = 11^\circ$), $\text{Cg}2 \dots \text{Cg}3^{[1-x, 1-y, -z]}$ ($d = 3,79 \text{ \AA}$, $\alpha = 16^\circ$), $\text{Cg}3 \dots \text{Cg}1^{[1-x, y, \frac{1}{2}-z]}$ ($d = 3,85 \text{ \AA}$, $\alpha = 11^\circ$), $\text{Cg}5 \dots \text{Cg}6^{[1-x, y, \frac{1}{2}-z]}$ ($d = 4,23 \text{ \AA}$, $\alpha = 10^\circ$), $\text{Cg}5 \dots \text{Cg}6^{[1-x, -y, 1-z]}$ ($d = 4,20 \text{ \AA}$, $\alpha = 18^\circ$).



Ryc. 4.21: Struktura rentgenograficzna cząsteczek związku \mathcal{R}^1 oraz wiązania wodorowe. Elipsoidy drgań termicznych cząsteczek rozpuszczalników pominięto dla przejrzystości. Operacja symetrii: (i) $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$.



Ryc. 4.22: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{R}^1 widziane w kierunku $[100]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

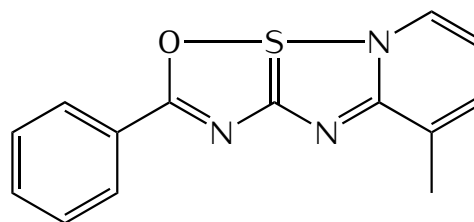
4.2.2 \mathcal{R}^2 \equiv 2-fenyl-9-metylo-4 λ^4 -[1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5]-[1,2,4]tiadiazolo[2,3-*a*]pirydyna

W wyniku addycji 2-amino-3-pikoliny do izotiocyanianu benzoilu zamierzałem otrzymać 1-benzoilo-3-(3-metylo-2-pirydylo)tiomocznik, jednak w wyniku oksydacyjnej heterocyklizacji powstał związek \mathcal{R}^2 .

Utleniaczem był tlen z powietrza.

Produkt składa się z trzech skon-

densowanych pierścieni (pirydynowego, 1,2,4-tiadiazolowego i 1,2,4-oksatiazolowego) podstawionych grupą fenylową oraz metylową (Ryc. 4.23). Atom siarki ma w tym związku formalny stopień utlenienia 0. Związek jest pomarańczowym, krystalicznym ciałem stałym o temperaturze topnienia 126(1) °C. Widmo $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{OCMe}_2\text{-d}_6$) δ (ppm) 2,41 (*s*, 3H); 7,25–8,40 (*m*, 8H).



Ph[C₇H₃N₃OS]Me

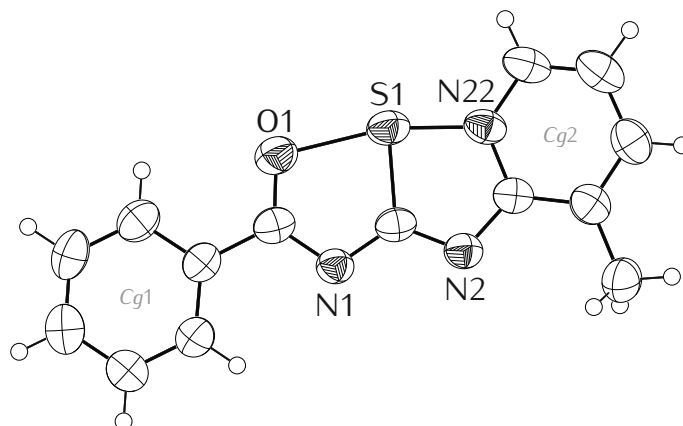
Ze względu na brak w strukturze typowych donorów wiązań wodorowych, obserwuje się jedynie słabe oddziaływania, których parametry są zestawione w Tab. 4.12. Cząsteczki są zatem luźno związane w kryształach (Ryc. 4.24).

Tab. 4.12: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{R}^2 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $-1 + x, y, z$.

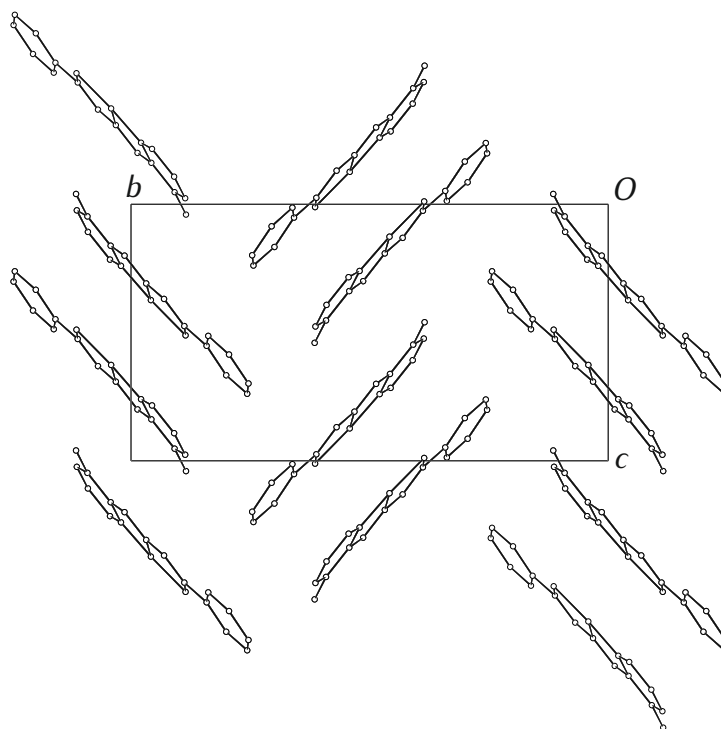
	D–H	H…A	D…A	D–H…A
C12–H…S1 ⁱ	0,93	3,00	3,725(4)	136
C13–H…O1 ⁱ	0,93	2,61	3,347(4)	137

W strukturze związku \mathcal{R}^2 najważniejsze oddziaływania *stackingowe* obejmują: $Cg1\dots Cg2^{[1-x,-y,1-z]}$ ($d = 3,69 \text{ \AA}$, $\alpha = 4^\circ$), $Cg2\dots Cg2^{[2-x,-y,2-z]}$ ($d = 3,50 \text{ \AA}$, $\alpha = 0^\circ$). Ponadto skondensowane pierścienie pięcioczłonowe również uczestniczą w oddziaływaniach tego typu.

Związek \mathcal{R}^2 reprezentuje nieopisaną dotąd w literaturze klasę substancji. Więcej szczegółów zostanie przedstawionych w podrozdziale 5.7.



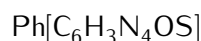
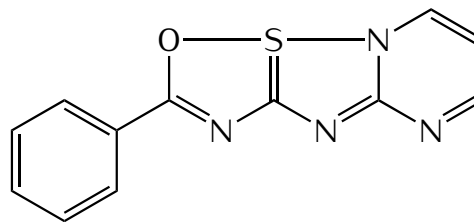
Ryc. 4.23: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{R}^2 .



Ryc. 4.24: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{R}^2 widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.2.3 $\mathcal{R}^3 \equiv$ 2-fenyl-10 λ^4 -[1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo[2,3-*a*]pirymidyna

Związek \mathcal{R}^3 otrzymano również jako produkt nieoczekiwanej oksydacyjnej heterocyklizacji podczas addycji 2-aminopirymidyny do izotiocyanianu benzoilu. Oczekiwany produkt był 1-benzoilo-3-(2-pirymidynyl)tiomocznik. Podobnie jak w przypadku związku \mathcal{R}^2 utleniaczem



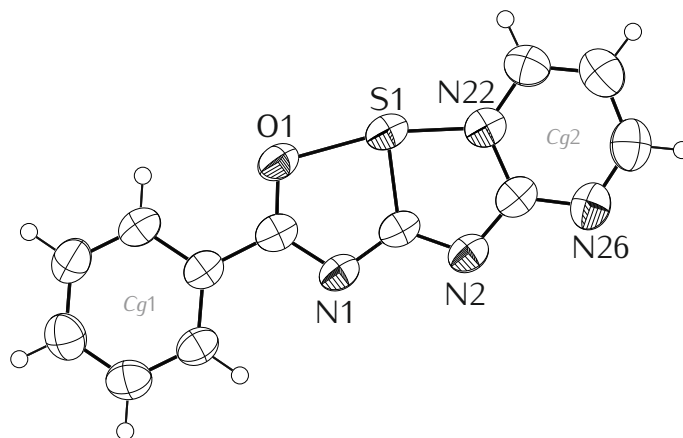
był tlen z powietrza. W tym przypadku produkt składa się z trzech skondensowanych pierścieni (pirymidynowego, 1,2,4-tiadiazolowego i 1,2,4-oksatiazolowego) podstawionych grupą fenylową (Ryc. 4.25). Również tutaj atom siarki jest formalnie na 0 stopniu utlenienia. Związek jest pomarańczowym, krystalicznym ciałem stałym o temperaturze topnienia 140(1) °C. Widmo ^1H NMR (500 MHz, $\text{OCMe}_2\text{-d}_6$) δ (ppm) 7,45–8,05 (*m*, 8H). Podobnie jak w \mathcal{R}^2 brak jest w strukturze donorów wiązań wodorowych, natomiast obecny jest dodatkowy akceptor (atom N26). Obserwuje się jedynie słabe oddziaływania, których parametry są zestawione w Tab. 4.13. Tym samym również cząsteczki \mathcal{R}^3 są luźno związane w kryształach (Ryc. 4.26).

Tab. 4.13: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{R}^3 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$, (ii) $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$, (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

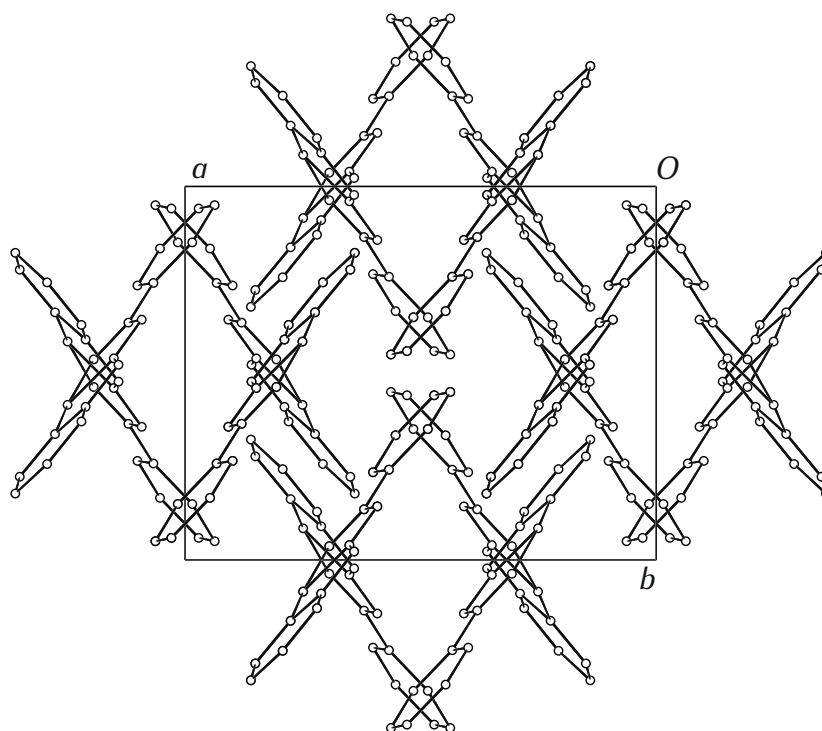
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C15–H...O1 ⁱ	0,93	2,61	3,357(4)	137
C16–H...S1 ⁱ	0,93	2,92	3,679(4)	140
C23–H...N1 ⁱⁱ	0,93	2,90	3,767(5)	156
C23–H...O1 ⁱⁱⁱ	0,93	2,69	3,297(5)	124

W strukturze związku \mathcal{R}^3 najważniejsze oddziaływania *stackingowe* obejmują: $Cg1...Cg2^{[1-x,-y,1-z]}$ ($d = 3,77$ Å, $\alpha = 3^\circ$), $Cg1...Cg2^{[\frac{1}{2}-x,-\frac{1}{2}-y,1-z]}$ ($d = 4,29$ Å, $\alpha = 3^\circ$). Ponadto skondensowane pierścienie pięciocłonowe również uczestniczą w oddziaływaniach tego typu.

Związek \mathcal{R}^3 reprezentuje nieopisaną dotąd w literaturze klasę substancji. Więcej szczegółów zostanie przedstawionych w podrozdziale 5.7.



Ryc. 4.25: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{R}^3 .

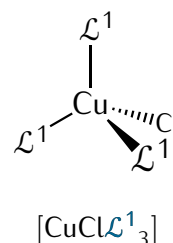


Ryc. 4.26: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{R}^3 widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3 Związki kompleksowe miedzi(I)

4.3.1 $\mathcal{C}^1 \equiv \text{tris}(1\text{-benzoilo-3-fenylotiomocznik-}\kappa\text{S})\text{chloromiedź(I)}$

Związek \mathcal{C}^1 powstał w wyniku reakcji chlorku miedzi(I) z ligandem \mathcal{L}^1 . Po raz pierwszy został on opisany w 2009 roku [142], jednak w niniejszej pracy przytoczę wyłącznie wyniki własnych badań. Jest to żółtawe ciało stałe o temperaturze topnienia 197(1)°C. Atom miedzi ma w tym związku $LK = 4$. Centrum koordynacji CuClS_3 przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,97$, $\tau'_4 = 0,96$ (Ryc. 4.27). Częsteczki ligandów zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Ponieważ cała cząsteczka związku znajduje się w części niezależnej struktury, zatem wypisać można cały szereg symetrycznie niezależnych wiązań wodorowych (Tab. 4.14). Jedno ze wspomnianych już wewnątrzcząsteczkowych wiązań $\text{N-H}\cdots\text{O}$ jest zbifurkowane i tworzy połączenie z inną cząsteczką, ona z kolejną i w ten sposób powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku [110]. Ponadto obserwujemy po jednym wiązaniu $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ od każdego z ligandów, a jedno z takich wiązań jest dodatkowo zbifurkowane do atomu siarki. Parametry wszystkich wiązań wodorowych zestawione są w Tab. 4.14.

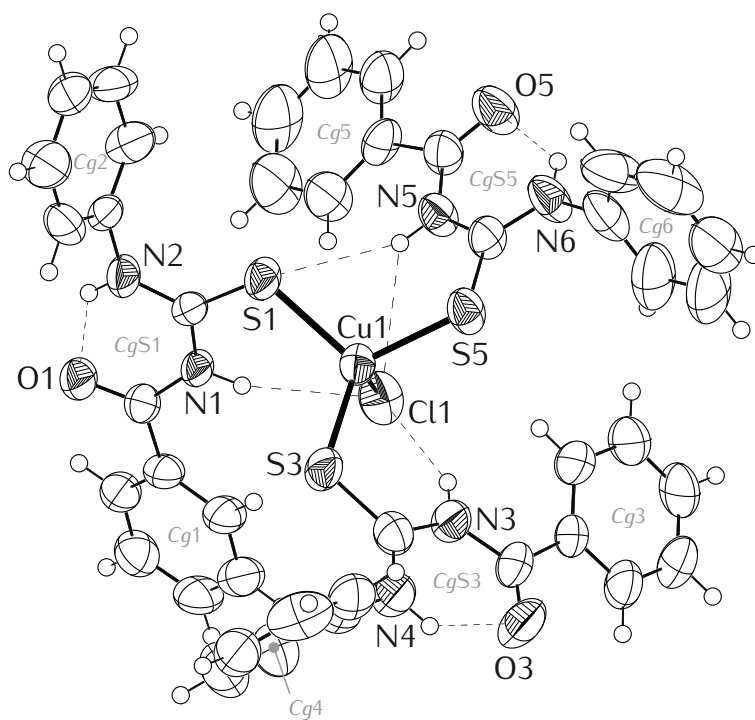


Tab. 4.14: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^1 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $-1 + x, -1 + y, z$.

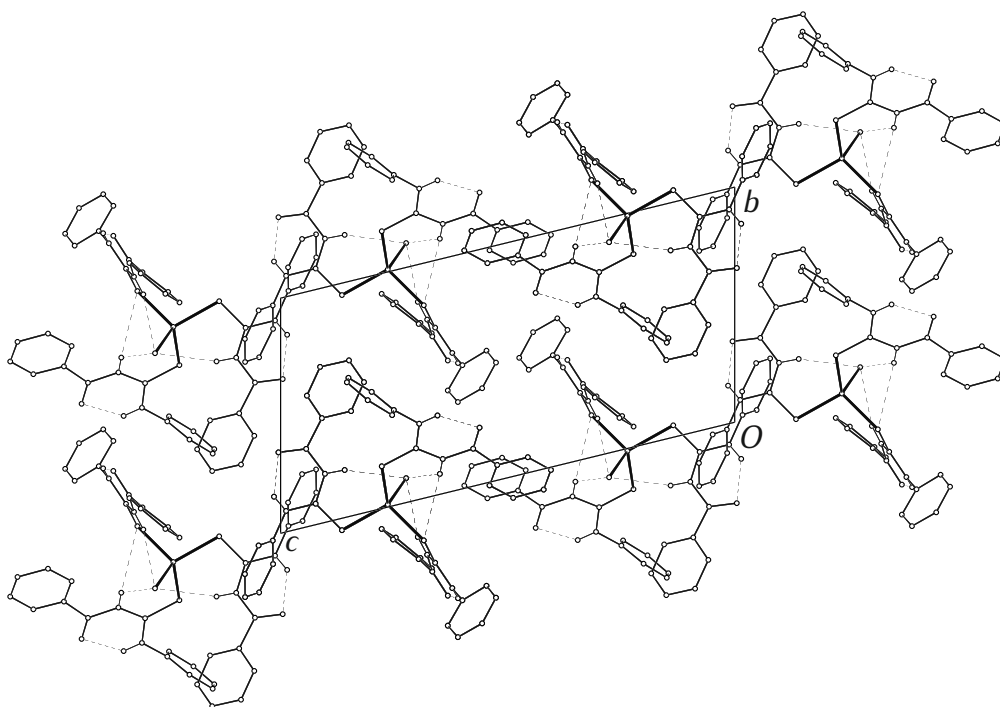
	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
N1–H \cdots Cl1	0,86	2,56	3,389(5)	162
N3–H \cdots Cl1	0,86	2,74	3,531(6)	153
N5–H \cdots Cl1	0,86	2,95	3,598(6)	134
N2–H \cdots O1	0,86	1,93	2,607(7)	135
N4–H \cdots O3	0,86	1,93	2,607(9)	134
N6–H \cdots O5	0,86	1,97	2,641(7)	134
N5–H \cdots S1	0,86	2,92	3,592(5)	136
N6–H \cdots O1 ⁱ	0,86	2,49	3,060(7)	125

W strukturze związku \mathcal{C}^1 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $\text{CgS1}\cdots\text{Cg6}^{[1+x,1+y,z]}$ ($d = 3,87 \text{ \AA}$, $\alpha = 26^\circ$), $\text{CgS3}\cdots\text{Cg3}^{[-x,-1-y,-z]}$ ($d = 4,45 \text{ \AA}$, $\alpha = 16^\circ$), $\text{CgS5}\cdots\text{Cg5}^{[-x,-y,1-z]}$ ($d = 4,40 \text{ \AA}$, $\alpha = 12^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.28).



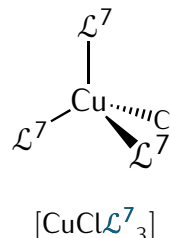
Ryc. 4.27: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku $\mathbf{1}$ oraz wiązania wodorowe.



Ryc. 4.28: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku $\mathbf{1}$ widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3.2 $\mathcal{C}^2 \equiv \text{tris}[(S)\text{-1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznik-}\kappa S]\text{-chloromiedź(I)}$

Związek \mathcal{C}^2 otrzymałem w analogiczny sposób, jak \mathcal{C}^1 , jednak jako liganda użyłem chiralnego związku \mathcal{L}^7 . Podobnie jak temperatura topnienia liganda, niska jest również temperatura topnienia tego związku. Topnieje on jednak w szerokim zakresie – 70–90 °C. Może być to spowodowane zanieczyszczeniem związku kompleksowego przez ligand.



Atom miedzi również w tym kompleksie ma $LK = 4$, a centrum koordynacji CuClS_3 przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,96$, $\tau'_4 = 0,96$ (Ryc. 4.29). Częsteczki ligandów zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym N–H...O.

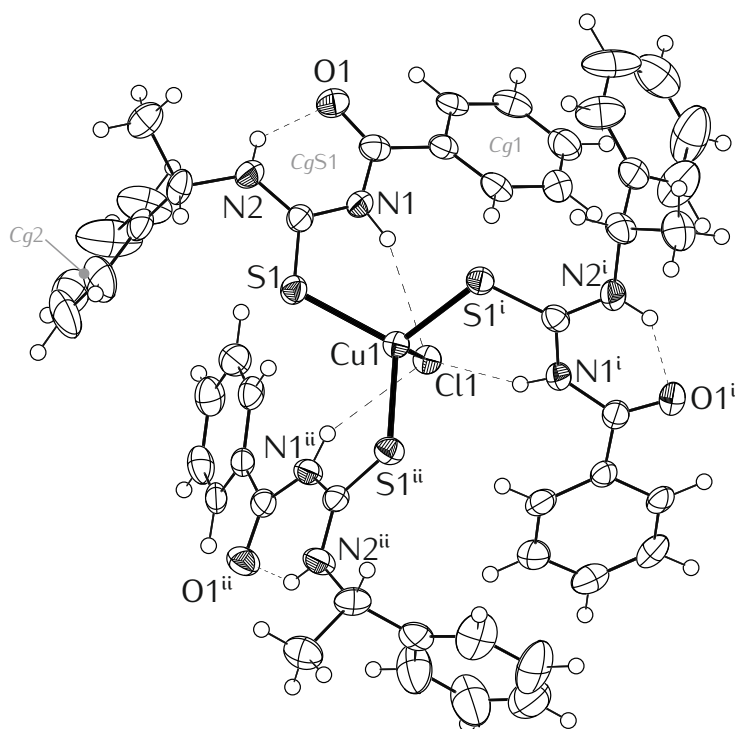
Związek ten krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $I2_13$ (układ regularny), przy czym oś trójrotna przechodzi przez cząsteczkę kompleksu wzdłuż wiązania Cu–Cl. Tym samym tylko $\frac{1}{3}$ cząsteczki znajduje się w części asymetrycznej. Można wyróżnić dwa symetrycznie niezależne wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe: N–H...O i N–H...Cl (Tab. 4.15). Wiązań wodorowych międzycząsteczkowych nie obserwuje się.

Tab. 4.15: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^2 (Å, °).

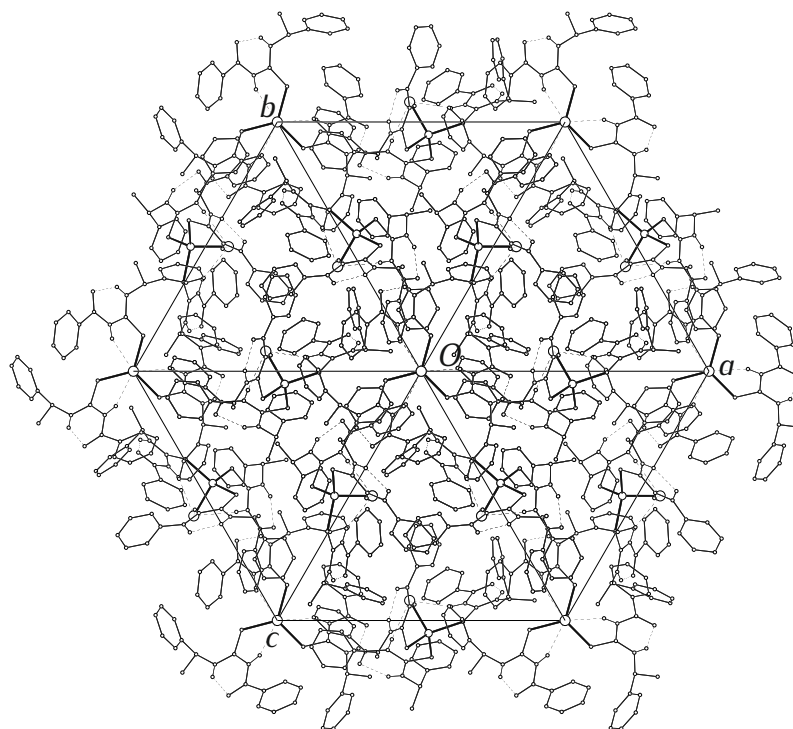
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...Cl1	0,88	2,61	3,417(3)	154
N2–H...O1	0,88	1,93	2,647(4)	138

W strukturze związku \mathcal{C}^2 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $Cg1...Cg1^{[\frac{3}{2}-x,y,2-z]}$ ($d = 3,66 \text{ Å}$, $\alpha = 9^\circ$), $Cg2...Cg1^{[1-y,-\frac{1}{2}+z,\frac{3}{2}-x]}$ ($d = 4,46 \text{ Å}$, $\alpha = 30^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.30).



Ryc. 4.29: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku e^2 oraz wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $\frac{3}{2} - z, 1 - x, \frac{1}{2} + y$; (ii) $1 - y, -\frac{1}{2} + z, \frac{3}{2} - x$.

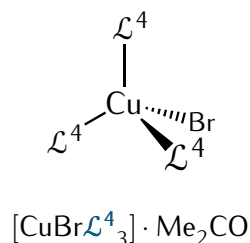


Ryc. 4.30: Upakowanie cząsteczek w kryształ związku e^2 widziane w kierunku [111]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3.3 $\mathcal{C}^3 \equiv$ tris(1-benzoilo-3,3-dibenzylotiomocznik- κ S)bromo- miedź(I) solwatowana acetonem (1:1)

Do syntezy związku \mathcal{C}^3 użył bromku miedzi(I) oraz liganda \mathcal{L}^4 . Jest to żółtawe, krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 126(2) °C.

Podobnie jak poprzednie związki ma on $LK = 4$, a centrum koordynacji CuBrS_3 przyjmuje geometrię nieco bardziej zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,91$, $\tau'_4 = 0,88$.



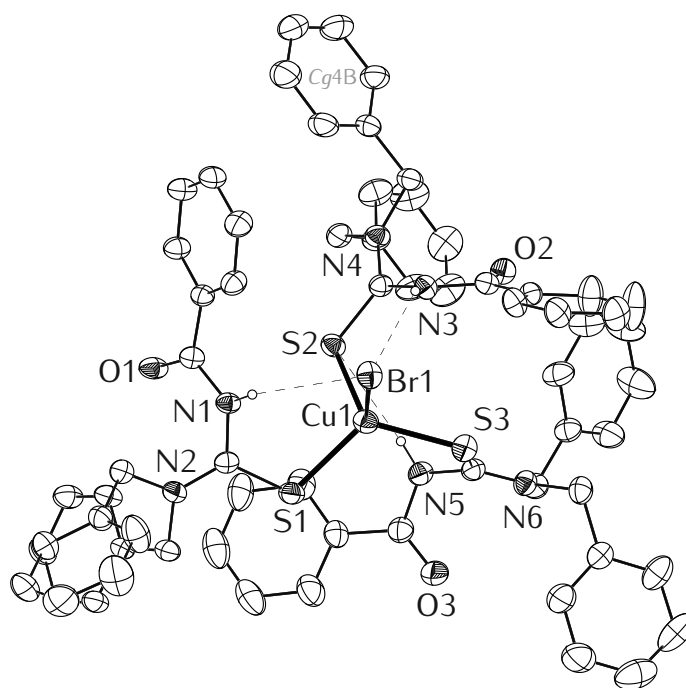
Związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym, zatem cała cząsteczka znajduje się w części niezależnej struktury. Duża zawada steryczna grup benzylowych powoduje silne zniekształcenie związku kompleksowego. Fakt, że ligand jest pochodną aminy drugorzędowej sprawia, iż w strukturze obserwuje się niewiele wiązań wodorowych. Doszukać się można dwóch wiązań $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$ oraz jednego $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$. Wszystkie z nich są wewnątrzcząsteczkowe – wiązań wodorowych międzycząsteczkowych nie obserwuje się.

Tab. 4.16: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^3 (Å, °).

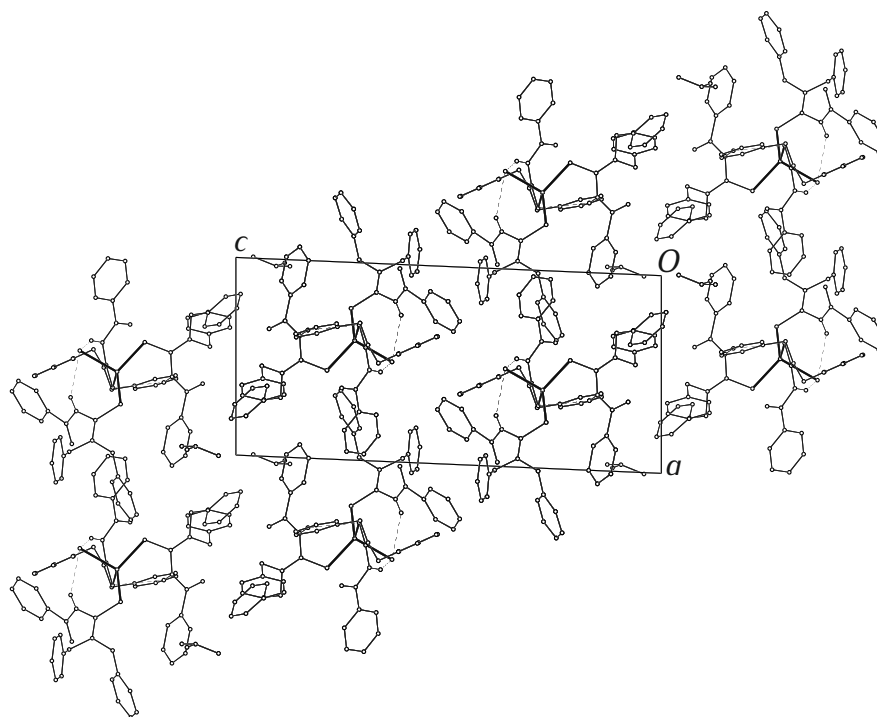
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...Br1	0,86	2,69	3,410(5)	142
N3–H...Br1	0,86	2,79	3,504(5)	142
N5–H...S2	0,86	2,98	3,650(6)	137

W strukturze związku \mathcal{C}^3 obecne jest następujące oddziaływanie *stackingowe*: $\text{Cg}4\text{B}\cdots\text{Cg}4\text{B}^{[1-x,-y,1-z]}$ ($d = 4,21$ Å, $\alpha = 0^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.32).



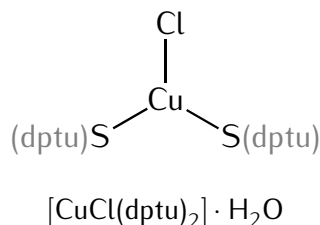
Ryc. 4.31: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku $\mathbf{3}$ oraz wiązania wodorowe. Ze względu na skomplikowanie pominięto wiązania C–H, cząsteczki acetonu, oznaczenia pierścieni, a elipsoidy drgań termicznych wyrysowano na poziomie 20%.



Ryc. 4.32: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku $\mathbf{3}$ widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3.4 $\mathcal{C}^4 \equiv$ chlorobis(1,3-difenylotiomocznik- κ S)miedź(I) hydratawana (1:1)

Związek \mathcal{C}^4 otrzymano w wyniku reakcji chlorku miedzi(I) z 1,3-difenylotiomocznikiem (dptu). Po raz pierwszy został on opisany w 2009 roku [143], jednak do dokonania porównań opisanych w 5.6.2 brakowało pomiaru wykonanego w temperaturze pokojowej. W pracy przytoczę wyniki własnych badań. Otrzymany związek jest krystalicznym ciałem stałym o temperaturze topnienia 156(1) °C.



Atom miedzi ma $LK = 3$, a centrum koordynacji CuClS_2 przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego płaskiego trójkąta ($\tau_3 = 0,03$). Odległość atomu Cu1 od płaszczyzny wyznaczonej przez atomy S1, S2 i Cl1 wynosi 0,003(1) Å.

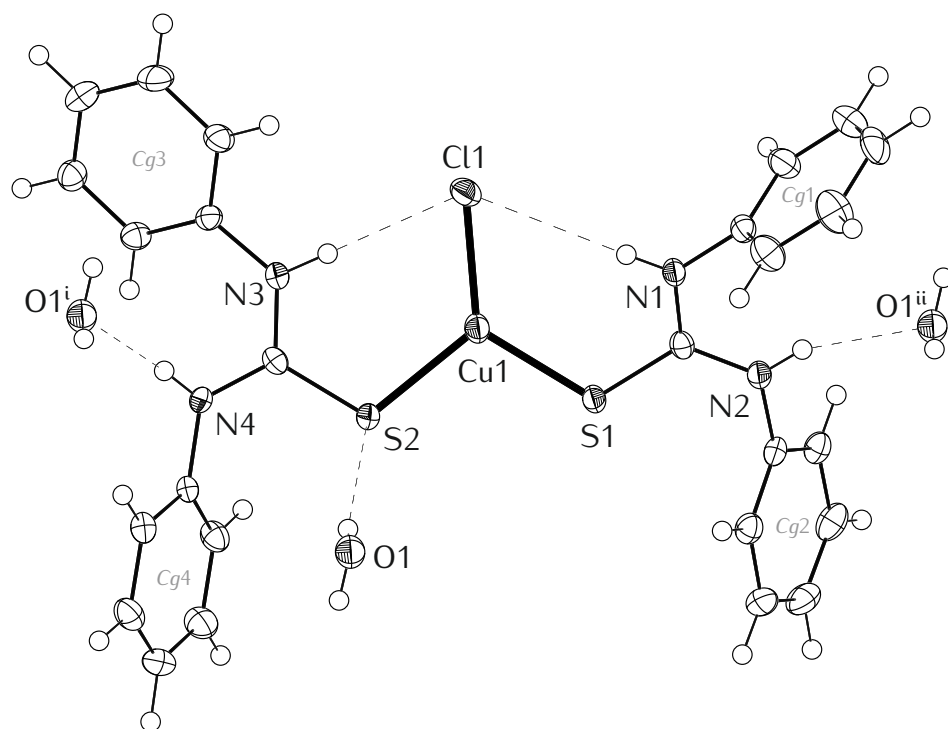
Związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym, zatem cała cząsteczka znajduje się w części niezależnej struktury. Ponadto w strukturze znajduje się cząsteczka wody, co powoduje, że wyróżnić można aż pięć symetrycznie niezależnych wiązań wodorowych. Odnajdujemy dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ oraz wiązania z cząsteczką wody: dwa $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i jedno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$. Parametry wszystkich tych wiązań są zebrane w Tab. 4.17.

Tab. 4.17: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^4 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $2 - x, 1 - y, -z$.

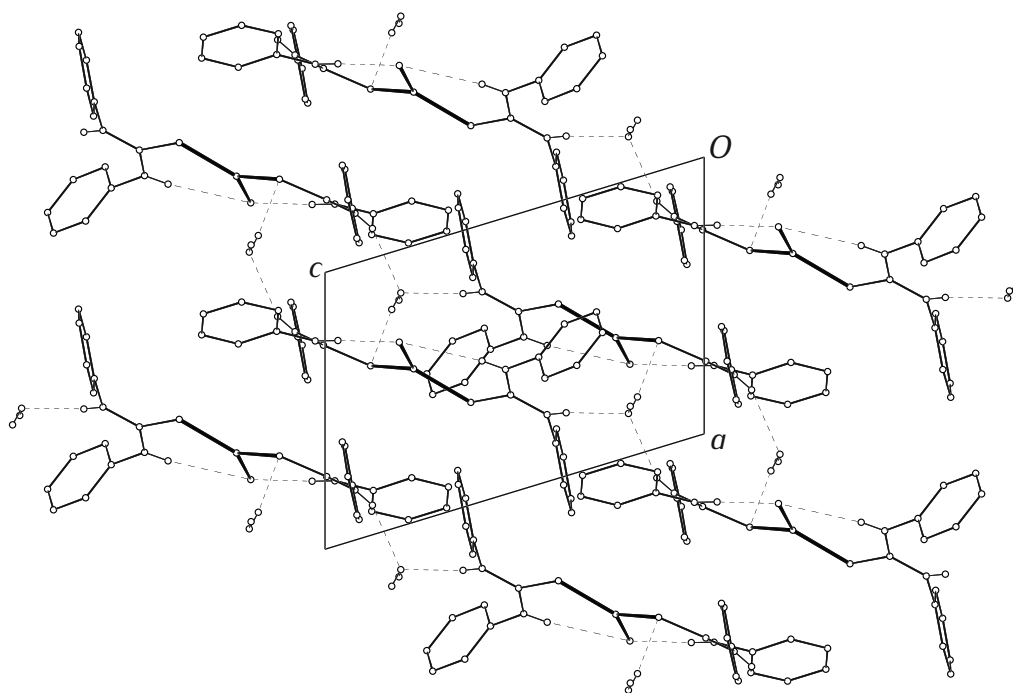
	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H...Cl1	0,80	2,73	3,531(2)	173
N3-H...Cl1	0,89	2,43	3,321(3)	178
N2-H...O1 ⁱ	0,82	2,15	2,929(4)	160
N4-H...O1 ⁱⁱ	0,79	2,29	3,020(3)	154
O1-H...S2	0,71	2,71	3,402(4)	166

W strukturze związku \mathcal{C}^4 obecne jest następujące oddziaływanie *stackingowe*: $Cg4 \cdots Cg2^{[1+x, y, -1+z]}$ ($d = 3,81$ Å, $\alpha = 2^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.34).



Ryc. 4.33: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku $\mathbf{4}$ oraz wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $2 - x, 1 - y, -z$; (ii) $1 - z, 1 - y, 1 - z$.

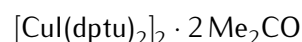
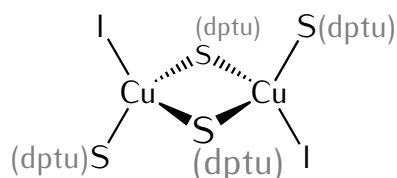


Ryc. 4.34: Upakowanie cząsteczek w kryształ związku $\mathbf{4}$ widziane w kierunku $[010]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3.5 $\mathcal{C}^5 \equiv \text{bis}(\mu\text{-}1,3\text{-difenylotiomocznik-}\kappa\text{S})\text{bis}(1,3\text{-difenylotiomocznik-}\kappa\text{S})\text{dijododimiedź(II)} \text{ solwatowana acetonem (1:2)}$

Związek \mathcal{C}^5 otrzymano w wyniku reakcji jodku miedzi(II) z 1,3-difenylotiomocznikiem (dptu). Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 150(1) °C.

Kompleks ten jest dwurdzeniowy z mostkującym ligandem dptu. Atom miedzi ma $LK = 4$, a cząsteczka leży na środku symetrii, w związku z czym jedynie jej połowa znajduje się w części asymetrycznej. Centrum koordynacji CuI_2S_3 przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,88$, $\tau'_4 = 0,87$.



Na każdą cząsteczkę kompleksu przypadają dwie symetrycznie równoważne cząsteczki solwatującego acetonu. Wśród symetrycznie niezależnych wiązań wodorowych można wyróżnić dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania $\text{N-H}\cdots\text{I}$, wiązanie $\text{N-H}\cdots\text{S}$, które łączy cząsteczki kompleksu w łańcuchy rozchodzące się w kierunku [100] oraz wiązanie $\text{N-H}\cdots\text{O}$ do cząsteczki acetonu. Parametry wszystkich tych wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.18.

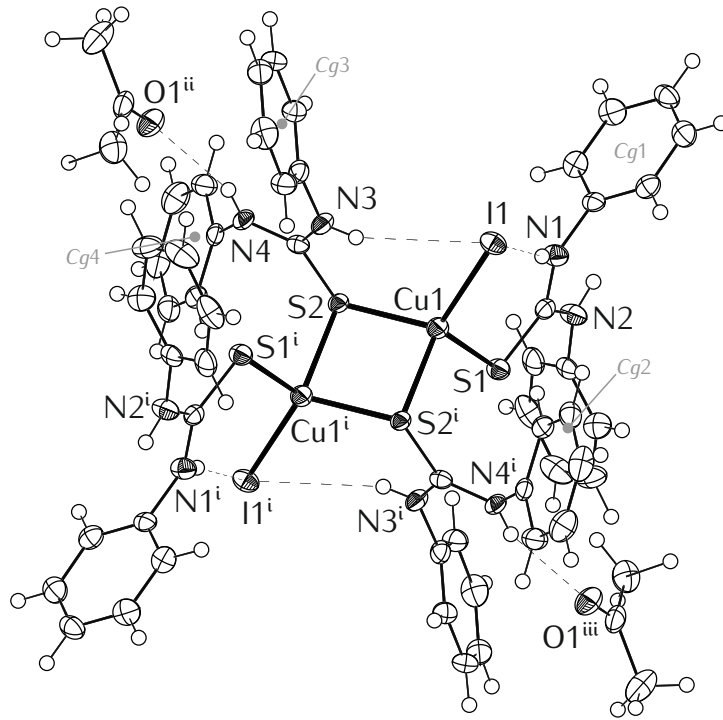
W literaturze opisane zostały trzy inne związki zawierające w swojej strukturze cząsteczki $[\text{CuX}(\text{dptu})_2]_2$, gdzie: $\text{X} = \text{Cl}$ (solwat acetonitrylowy), Br , I (niesolwatowane) [143].

Tab. 4.18: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^5 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $1 - x, -y, 1 - z$; (ii) $-1 + x, -1 + y, -1 + z$.

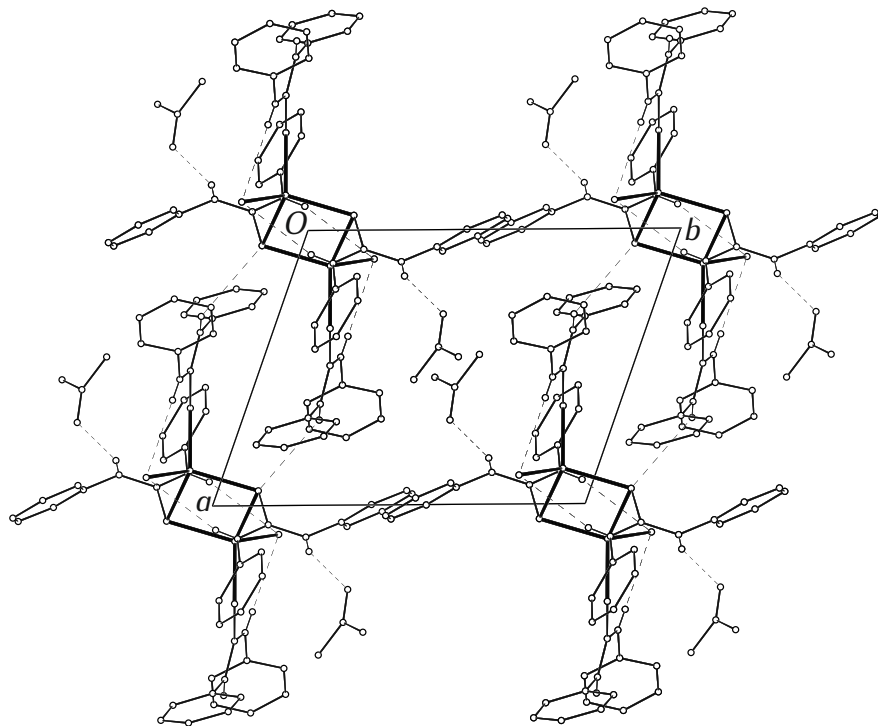
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...I1	0,73	2,78	3,512(5)	173
N3–H...I1	0,79	2,89	3,629(4)	158
N2–H...S2 ⁱ	0,84	3,19	3,818(5)	133
N4–H...O1 ⁱⁱ	0,82	2,17	2,911(4)	150

Wśród oddziaływań dyspersyjnych w strukturze związku \mathcal{C}^5 ciężko jest wyróżnić oddziaływania *stackingowe* o znaczącym wkładzie energetycznym.

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.36).



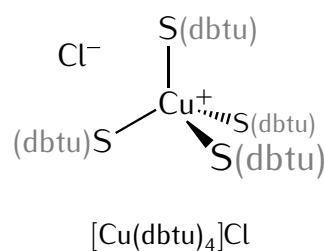
Ryc. 4.35: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku $\mathbf{5}$ solwowanego acetonem oraz wybrane wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, -1+y, -1+z$; (iii) $1-x, 1-y, 2-z$.



Ryc. 4.36: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku $\mathbf{5}$ widziane w kierunku $[001]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3.6 $\mathcal{C}^6 \equiv$ chlorek tetrakis(1,3-di-*n*-butylotiomocznik- κ S)miedzi(I)

Związek \mathcal{C}^6 otrzymałem w wyniku reakcji chlorku miedzi(I) z 1,3-di-*n*-butylotiomocznikiem (dbtu). Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 109(1) °C. Ma on budowę jonową – składa się z anionów chlorkowych oraz kompleksowych kationów, w których atom miedzi ma $LK = 4$, a centrum koordynacji CuS_4 przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,88$, $\tau'_4 = 0,88$ (Ryc. 4.37).



W strukturze wyznaczonej w temperaturze pokojowej obserwuje się silne nieuporządkowanie – zarówno statyczne (jednej z cząsteczek liganda), jak i dynamiczne (praktycznie wszystkich grup *n*-butylowych). W związku z tym nie udało się udokładować pozycji zdecydowanej większości atomów węgla grup alkilowych. Centrum koordynacji oraz rdzenie cząsteczek ligandów są jednak dość dobrze zdefiniowane.

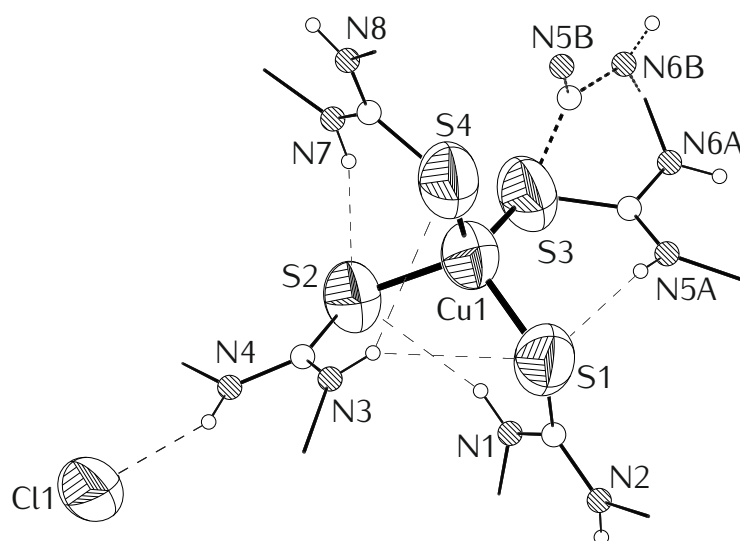
Ponieważ cała cząsteczka znajduje się w części asymetrycznej struktury, to można wyróżnić cały szereg wiązań wodorowych które są w niej obecne (ze względu na słabe parametry rozwiązania, parametry tych wiązań nie były wyznaczane):

- N1–H...S2
- N2–H...Cl1 $^{[x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z]}$
- N3–H...S1
- N4–H...Cl1
- N5A–H...S1
- N5B–H...S4
- N6A–H...S4 $^{[1-x, 2-y, -z]}$
- N6B–H...S1 $^{[1-x, 2-y, -z]}$
- N7–H...S2
- N8–H...Cl1 $^{[1-x, 2-y, 1-z]}$

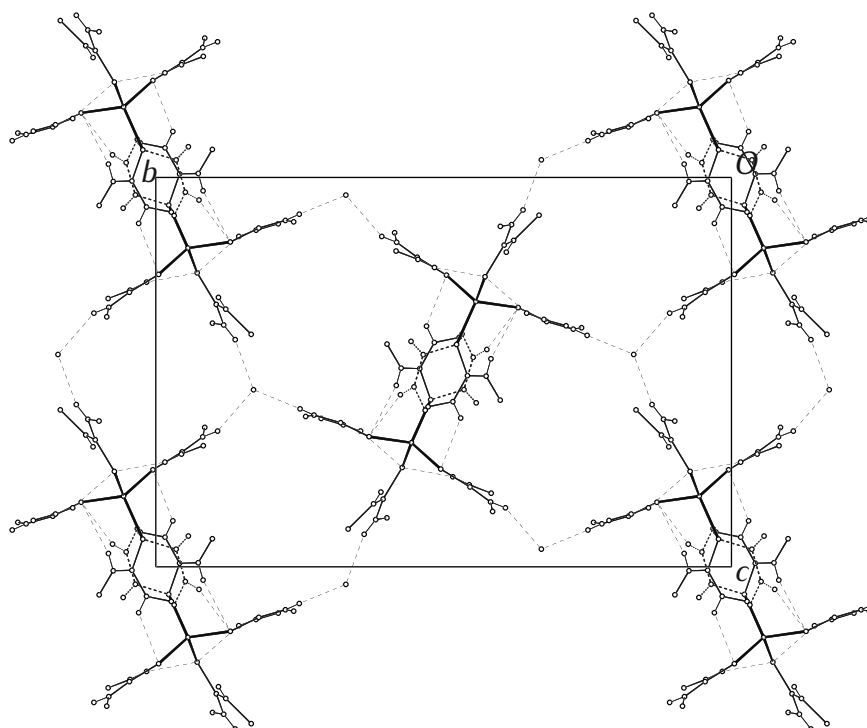
Oddziaływania *stackingowe* nie są obecne w strukturze związku \mathcal{C}^6 ze względu na brak pierścieni aromatycznych oraz pierścieni S(6).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.38).

W literaturze opisany został dotychczas tylko jeden produkt reakcji halogenku miedzi(I) z 1,3-di-*n*-butylotiomocznikiem – jest to tris(1,3-di-*n*-butylotiomocznik- κ S)jodomiedź(I) hydratowana (5:3) [144].



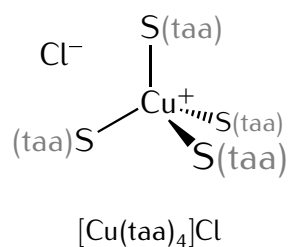
Ryc. 4.37: Struktura rentgenograficzna związku $\mathbf{6}$ oraz wiązania wodorowe. Dla przejrzystości rysunku pominięto elipsoidy drgań termicznych dla cząsteczek ligandów oraz ich grupy *tert*-butylowe.



Ryc. 4.38: Upakowanie cząsteczek w kryształ związku $\mathbf{6}$ widziane w kierunku [100]. Ze względu na nieuporządkowanie pominięto całe grupy butylowe pozostawiając jedynie ich atom węgla związany z atomem azotu.

4.3.7 $\mathcal{C}^7 \equiv$ chlorek tetrakis(tioacetamid- κ S)miedzi(I)

Związek \mathcal{C}^7 otrzymałem w wyniku reakcji chlorku miedzi(I) z tioacetamidem (taa). Po raz pierwszy został on opisany w 1962 roku [145], jednak w wyniku obecnie przeprowadzonych badań udało się uzyskać znacznie lepsze parametry rozwiązania (parametr R_1 jest trzykrotnie mniejszy i dodane zostały atomy wodoru), zatem w niniejszej pracy przytoczę wyłącznie wyniki własnych badań. Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 154(1) °C.



Związek ten ma budowę jonową – składa się z anionów chlorkowych oraz kompleksowych kationów, w których atom miedzi ma $LK = 4$, a centrum koordynacji CuS_4 przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,95$, $\tau'_4 = 0,95$ (Ryc. 4.39).

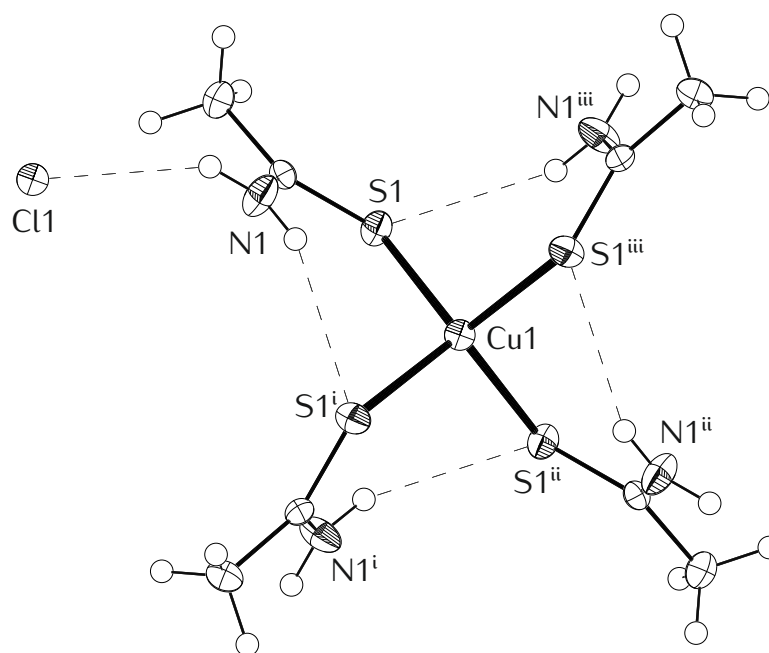
\mathcal{C}^7 krystalizuje w grupie przestrzennej $I\bar{4}$ (układ tetragonalny) z czterokrotną osią inwersyjną przechodzącą przez atom miedzi. W części niezależnej struktury znajduje się zatem tylko jedna cząsteczka tioacetamidu oraz $\frac{1}{4}$ atomu miedzi i chloru. Wśród niezależnych wiązań wodorowych można wyróżnić wewnątrzcząsteczkowe wiązanie $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ oraz międzycząsteczkowe wiązanie $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Parametry tych wiązań są zebrane w Tab. 4.19.

Tab. 4.19: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^7 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $1 - y, x, -z$.

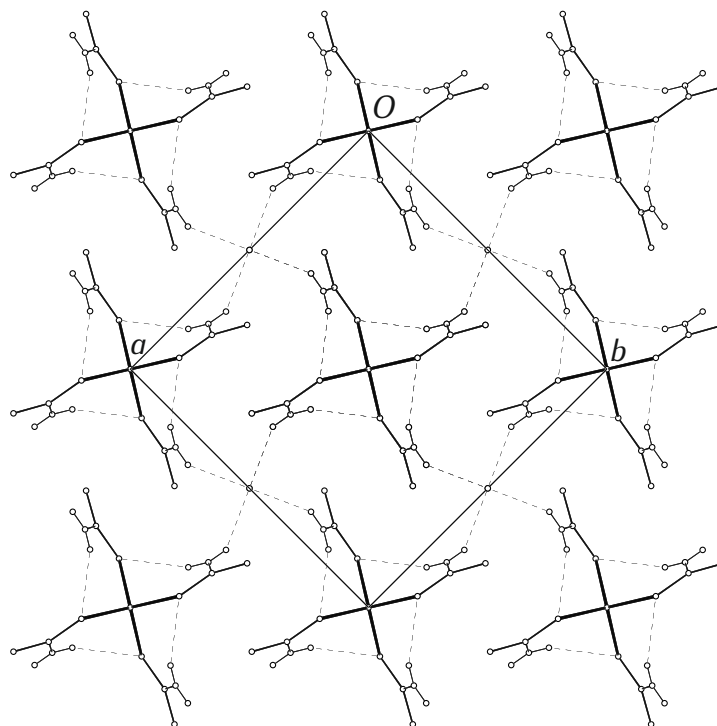
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...Cl ⁱ	0,88	2,44	3,193(4)	143
N1–H...S1 ⁱ	0,88	2,59	3,390(4)	151

Oddziaływania *stackingowe* nie są obecne w strukturze związku \mathcal{C}^7 ze względu na brak pierścieni aromatycznych oraz pierścieni S(6).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.40).



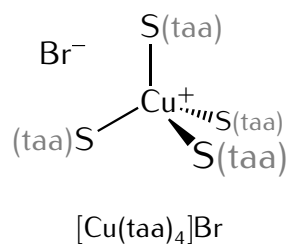
Ryc. 4.39: Struktura rentgenograficzna związku $\mathbf{7}$ oraz wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, -1+y, -1+z$; (iii) $1-x, 1-y, 2-z$.



Ryc. 4.40: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku $\mathbf{7}$ widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.3.8 $\mathcal{C}^8 \equiv$ bromek tetrakis(tioacetamid- κ S)miedzi(I)

Związek \mathcal{C}^8 otrzymałem w wyniku reakcji bromku miedzi(I) z tioacetamidem (taa). Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 117(2) °C. Ma on budowę jonową – składa się z anionów bromkowych oraz kompleksowych kationów, w których atom miedzi ma $LK = 4$, a centrum koordynacji CuS_4 przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,95$, $\tau'_4 = 0,95$ (Ryc. 4.41).



\mathcal{C}^8 krystalizuje w grupie przestrzennej $I\bar{4}$ (układ tetragonalny) z czterokrotną osią inwersyjną przechodzącą przez atom miedzi. Jest on izostrukuralny ze związkiem \mathcal{C}^7 . W części niezależnej struktury znajduje się tylko jedna cząsteczka tioacetamidu oraz $\frac{1}{4}$ atomu miedzi i bromu. Wśród niezależnych wiązań wodorowych można wyróżnić wewnątrzcząsteczkowe wiązanie $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ oraz międzycząsteczkowe wiązanie $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$. Parametry tych wiązań są zebrane w Tab. 4.20.

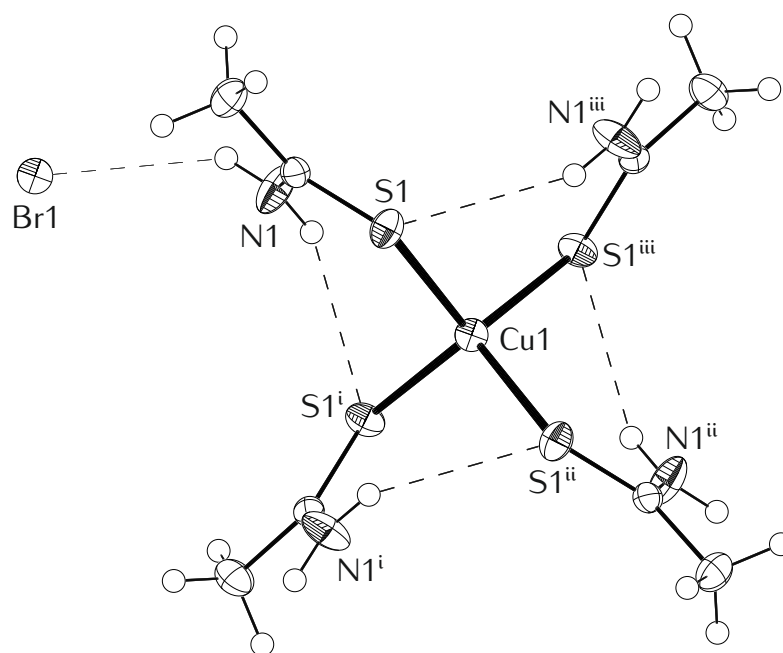
Analogicznego związku z anionem jodkowym nie udało się dotąd wyizolować.

Tab. 4.20: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{C}^8 (Å, °). Operacja symetrii: (i) – $y, x, 2 - z$.

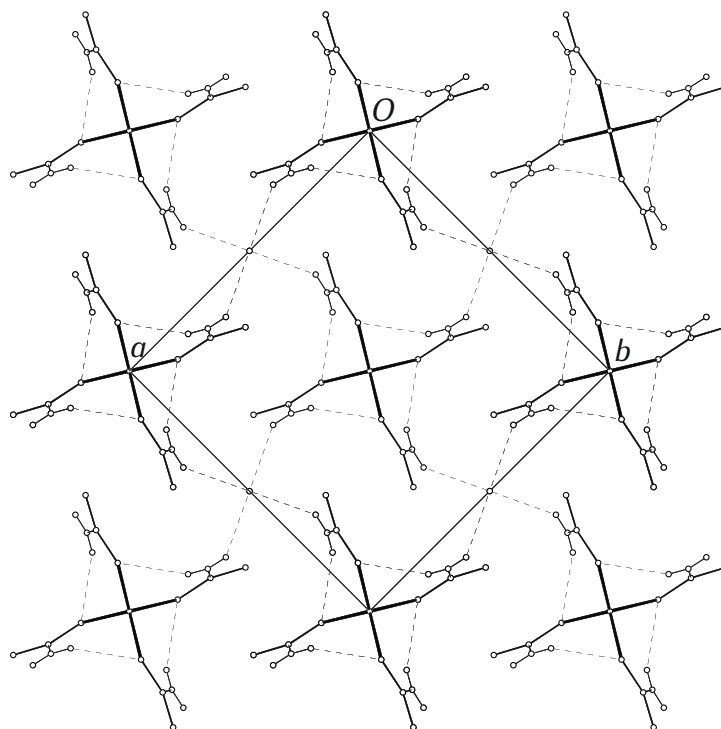
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N1–H...Br1	0,88	2,61	3,331(5)	140
N1–H...S1 ⁱ	0,88	2,65	3,432(6)	148

Oddziaływania *stackingowe* nie są obecne w strukturze związku \mathcal{C}^8 ze względu na brak pierścieni aromatycznych oraz pierścieni S(6).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.42).



Ryc. 4.41: Struktura rentgenograficzna związku **8** oraz wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $-y, x, 2-z$; (ii) $-x, -y, z$; (iii) $y, -x, 2-z$.

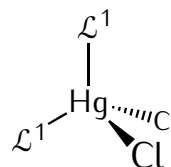


Ryc. 4.42: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku **8** widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4 Związki kompleksowe rtęci(II)

4.4.1 $\mathcal{H}^1 \equiv \text{bis}(1\text{-benzoilo-3-fenylotiomocznik-}\kappa\text{S})\text{dichlorortęć(II)}$ solwatowana metanolem (1:1)

Związek \mathcal{H}^1 otrzymałem w wyniku reakcji chlorku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^1 . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 118(1) °C. Ma on budowę molekularną, przy czym atom rtęci ma $LK = 4$, a centrum koordynacji HgCl_2S_2 przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru – $\tau_4 = 0,92$, $\tau'_4 = 0,92$ (Ryc. 4.43).



Cała cząsteczka związku \mathcal{H}^1 znajduje się w części niezależnej struktury. Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, które jest jednak zbieżne, co powoduje, że cząsteczki kompleksu łączą się w centrosymetryczne dimery. W ten sposób powstaje motyw $\text{R}_2^2(12)$. Ponadto w strukturze obecne są wewnątrzcząsteczkowe wiązania $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Cząsteczki metanolu związane są z cząsteczkami związku kompleksowego poprzez wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.21.

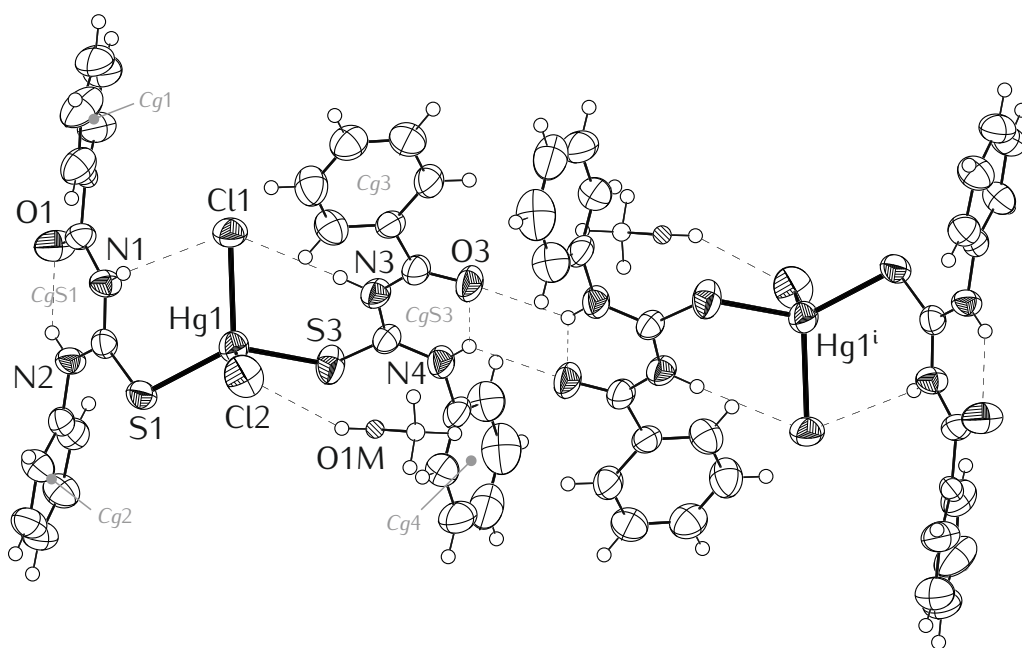
Tab. 4.21: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^1 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $1-x, 1-y, -z$.

	D–H	H…A	D…A	D–H…A
N2–H…O1	0,86	1,92	2,616(11)	136
N1–H…Cl1	0,86	2,68	3,385(9)	141
N3–H…Cl1	0,86	2,70	3,548(9)	168
N4–H…O3	0,86	1,98	2,645(10)	133
N4–H…O3 ⁱ	0,86	2,50	3,177(12)	137
O1M–H…Cl2	0,82	2,45	3,14(2)	142

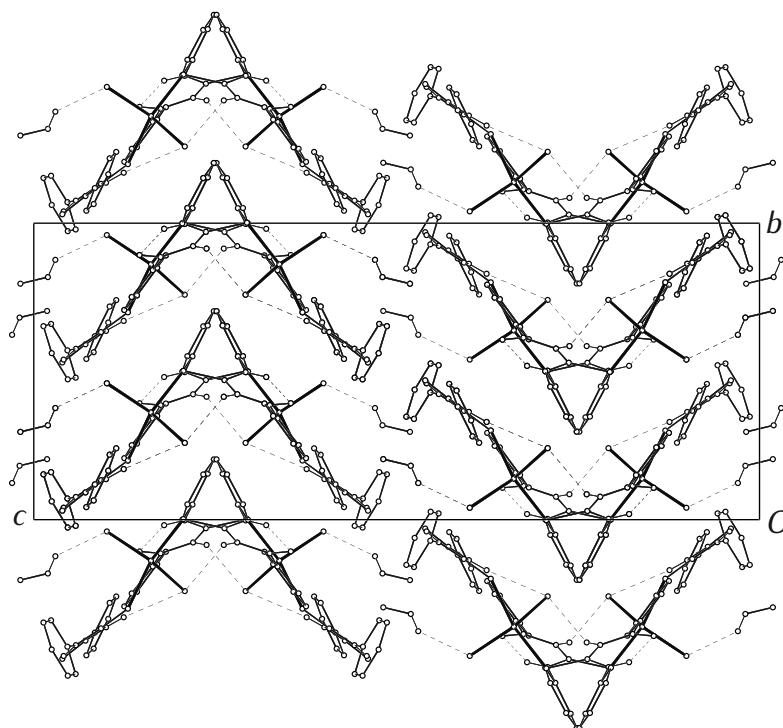
W strukturze związku \mathcal{H}^1 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $\text{Cg}2\cdots\text{Cg}3^{[1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]}$ ($d = 4,16 \text{ \AA}$, $\alpha = 10^\circ$), $\text{Cg}1\cdots\text{Cg}5^{[1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]}$ ($d = 4,55 \text{ \AA}$, $\alpha = 18^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.44).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{HgN}_4\text{O}_3\text{S}_2$ – obliczone: C 42,68; H 3,46; N 6,86; S 7,86; wyznaczone: C 42,70; H 3,45; N 7,03; S 7,85.



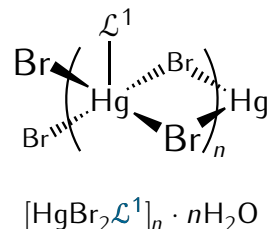
Ryc. 4.43: Struktura rentgenograficzna centrosymetrycznego dimeru związku \mathcal{H}^1 oraz wiązania wodorowe. Elipsoidy drgań termicznych cząsteczek metanolu oraz oznaczenia atomów w części zależnej symetrycznie pominięto dla przejrzystości. Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, -z$.



Ryc. 4.44: Upakowanie cząsteczek w kryształcie związku \mathcal{H}^1 widziane w kierunku $[100]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.2 $\mathcal{H}^2 \equiv \textit{katena-poli}[[\textit{(1-benzoilo-3-fenylotiomocznik-}\kappa\textit{S)-bromortęć(II)-di-}\mu\textit{-bromo}] \textit{hydratowana (1:1)}$

Związek \mathcal{H}^2 otrzymałem w wyniku reakcji bromku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^1 . Jest to krystaliczne ciało stałe, które ogrzane do temperatury 152(1) °C traci cząsteczki wody, a następnie w temperaturze 168(1) °C topnieje. Atom rtęci ma w nim $LK = 5$, a centrum koordynacji HgBr_4S przyjmuje geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej – $\tau_5 = 0,72$ (Ryc. 4.45).



Związek ten posiada mostkujące atomy bromu, co skutkuje utworzeniem liniowego polimeru koordynacyjnego, który rozchodzi się w kierunku [010] (okres identyczności równy jest parametrowi b komórki elementarnej). Każdy z łańcuchów posiada symetrię prętową $p\ 2\ 1\ 1$ (R5) [146] i przyjmuje kształt graniastostupa o podstawie trapezu z płaszczyzną ślizgową przechodzącą przez środki równoległych boków trapezu.

Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$, które jest zbifurkowane, co powoduje, że łańcuchy polimeru łączą się w pary. W ten sposób powstaje motyw $\text{R}_2^2(12)$ analogiczny do tego, który obserwuje się w strukturze związku \mathcal{H}^1 .

W strukturze obecne są ponadto cząsteczki wody, które stabilizują strukturę poprzez wiązanie się z różnymi łańcuchami polimeru koordynacyjnego poprzez wiązania $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$ oraz $\text{O-H}\cdots\text{Br}$. Parametry tych wiązań są zebrane w Tab. 4.22.

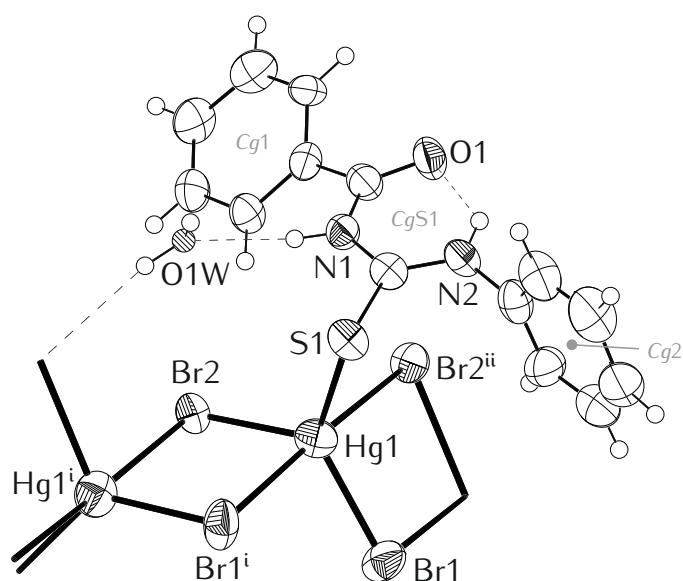
Tab. 4.22: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^2 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $-x, 2-y, -z$; (ii) $-x, 1-y, -z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$.

	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
N2–H⋯O1	0,86	2,01	2,659(16)	131
N2–H⋯O1 ⁱ	0,86	2,46	3,169(15)	140
N1–H⋯O1W	0,86	2,04	2,881(17)	167
O1W–H⋯O1 ⁱⁱ	0,83	2,41	3,230(16)	170
O1W–H⋯Br2 ⁱⁱⁱ	0,83	2,63	3,444(14)	168

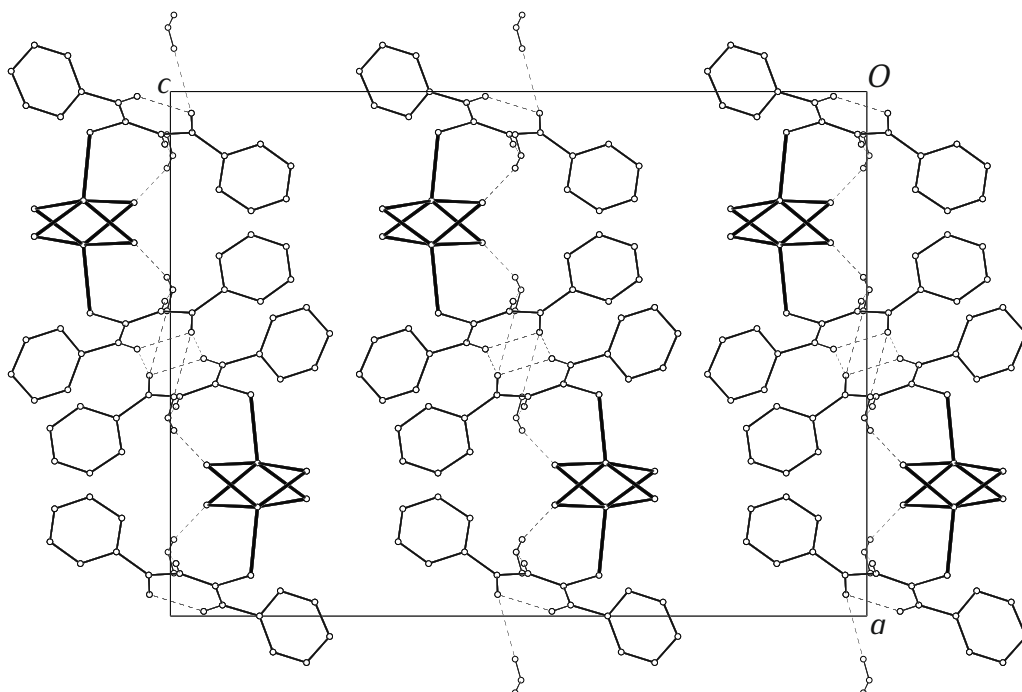
W strukturze związku \mathcal{H}^2 obecne jest następujące oddziaływanie *stackingowe*: $CgS1\cdots CgS1^{[-x, 1-y, -z]}$ ($d = 4,25$ Å, $\alpha = 0^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.46).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{HgN}_2\text{O}_2\text{S}$ – obliczone: C 26,49; H 2,22; N 4,41; S 5,05; wyznaczone: C 26,04; H 2,17; N 4,36; S 5,22.



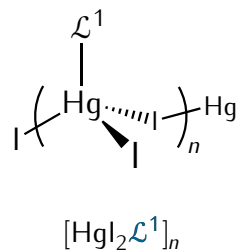
Ryc. 4.45: Struktura rentgenograficzna fragmentu polimeru koordynacyjnego \mathcal{H}^2 oraz wybrane wiązania wodorowe. Elipsoidy drgań termicznych cząsteczek wody pominięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.



Ryc. 4.46: Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku \mathcal{H}^2 widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.3 $\mathcal{H}^3 \equiv \textit{katena-poli}[(1\text{-benzoilo-3-fenylotiomocznik-}\kappa\text{S})\text{jodortęć(II)]-\mu\text{-jodo}]$

Związek \mathcal{H}^3 otrzymałem w wyniku reakcji jodku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^1 . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 147(1)°C. Atom rtęci ma w nim $LK = 4$, a centrum koordynacji HgI_2S przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (piramida o podstawie trójkąta) – $\tau_4 = 0,71$, $\tau'_4 = 0,67$ (Ryc. 4.47). Jeden z dwóch niezależnych symetrycznie atomów jodu (I1) pełni funkcję mostkującą, co (podobnie jak w strukturze



związku \mathcal{H}^2) skutkuje utworzeniem liniowego polimeru koordynacyjnego, który rozchodzi się w kierunku [010]. Każdy z łańcuchów posiada symetrię prętową $\mu c11$ i przyjmuje kształt graniastostupa o podstawie trapezu z płaszczyzną ślizgową przechodzącą przez środki równoległych boków trapezu.

Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$, które nie jest w tym przypadku z bifurkowane. W strukturze obecne są dodatkowo wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{I}$. Parametry tych wiązań są zebrane w Tab. 4.23.

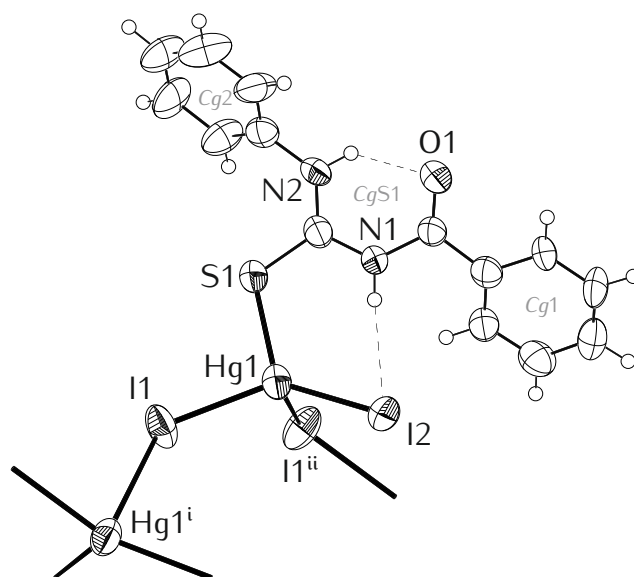
Tab. 4.23: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^3 (Å, °).

	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H...O1	0,86	1,94	2,636(15)	137
N1–H...I2	0,86	3,12	3,808(10)	139

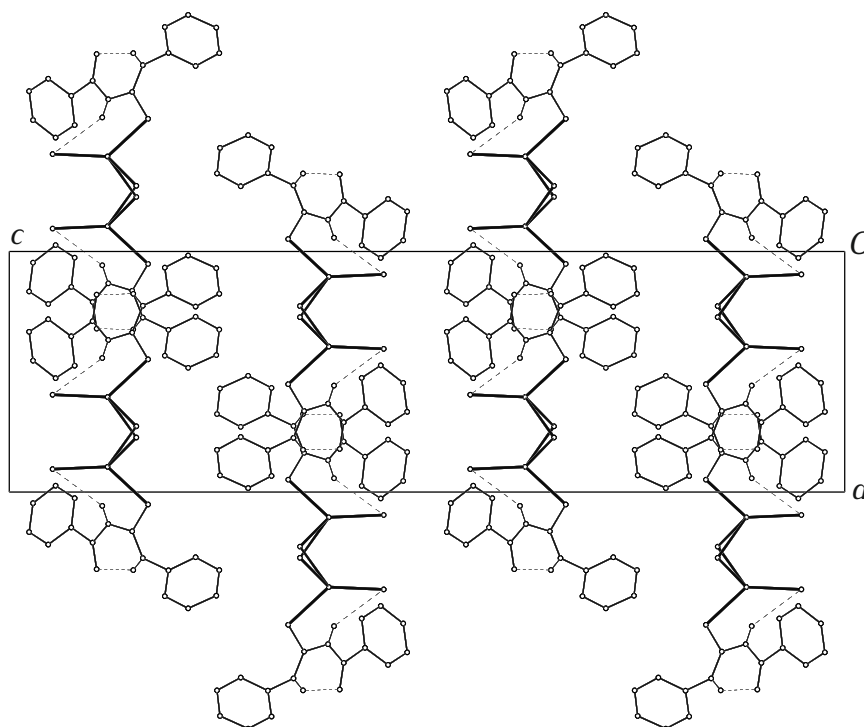
W strukturze związku \mathcal{H}^3 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $Cg1\cdots Cg1^{[1-x,2-y,-z]}$ ($d = 4,43$ Å, $\alpha = 0^\circ$), $Cg1\cdots CgS1^{[\frac{3}{2}-x,\frac{1}{2}+y,z]}$ ($d = 3,84$ Å, $\alpha = 5^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.48).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{HgI}_2\text{N}_2\text{OS}$ – obliczone: C 23,66; H 1,70; N 3,94; S 4,51; wyznaczone: C 23,58; H 1,72; N 3,98; S 4,57.



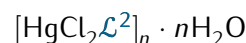
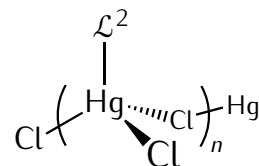
Ryc. 4.47: Struktura rentgenograficzna fragmentu polimeru koordynacyjnego \mathcal{H}^3 oraz wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.



Ryc. 4.48: Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku \mathcal{H}^3 widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.4 $\mathcal{H}^4 \equiv$ *katena-poli*[[*(1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik- κ S)chlorortęć(II)*]- μ -chloro] *hydratowana (1:1)*

Związek \mathcal{H}^4 otrzymałem w wyniku reakcji chlorku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^2 . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 168(1)°C. Atom rtęci ma w nim $LK = 4$, a centrum koordynacji HgCl_3S przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (piramida o podstawie trójkąta) – $\tau_4 = 0,82$, $\tau'_4 = 0,76$ (Ryc. 4.49). Jeden z dwóch niezależnych symetrycznie atomów chloru (Cl1) pełni funkcję mostkującą, co (podobnie jak w strukturach \mathcal{H}^2 i \mathcal{H}^3) skutkuje utworzeniem liniowego polimeru koordynacyjnego, który rozchodzi się w kierunku [010]. Każdy z łańcuchów posiada symetrię prętową $\neq c11$ i przyjmuje kształt graniastostupa o podstawie trapezu z płaszczyzną ślizgową przechodzącą przez środki równoległych boków trapezu.



Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, które jest zbifurkowane, co powoduje, że łańcuchy polimeru łączą się w pary. Każde z takich połączeń posiada środek symetrii – w ten sposób powstaje motyw $\mathbf{R}_2^2(12)$ analogiczny do tego, który obserwuje się w strukturze związków \mathcal{H}^1 i \mathcal{H}^2 .

W strukturze obecne są ponadto cząsteczki wody, które łączą się z łańcuchami polimeru koordynacyjnego poprzez wiązania $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.24.

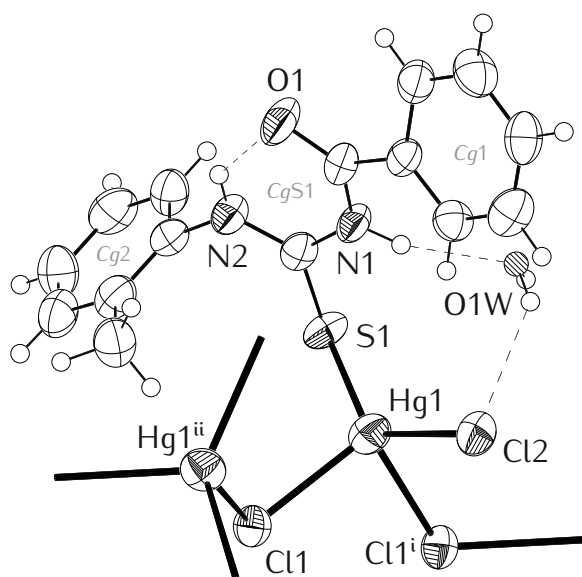
Tab. 4.24: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^4 (Å, °). Operacja symetrii: (i) – $x, 2 - y, -z$.

	D–H	H…A	D…A	D–H…A
N2–H…O1	0,86	2,01	2,676(12)	133
N2–H…O1 ⁱ	0,86	2,38	3,107(11)	143
N1–H…O1W	0,86	2,05	2,860(13)	157
O1W–H…Cl2	0,82	2,82	3,514(12)	145

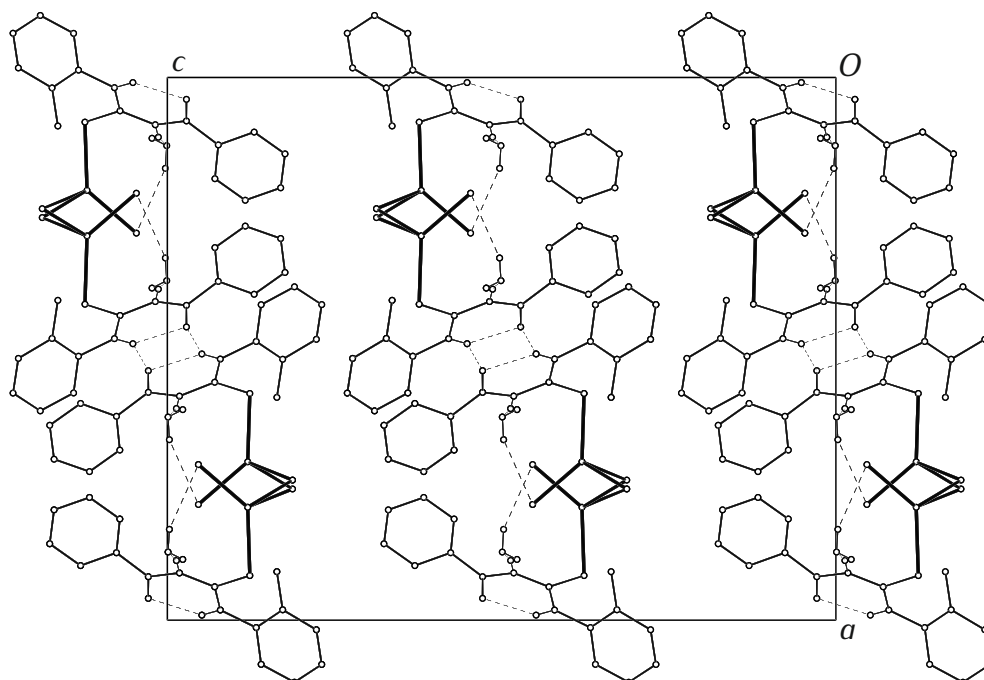
W strukturze związku \mathcal{H}^4 obecne jest następujące oddziaływanie *stackingowe*: $\text{CgS1}\cdots\text{CgS1}^{[-x, 1-y, -z]}$ ($d = 4,51 \text{ Å}$, $\alpha = 0^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.50).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{HgN}_2\text{O}_2\text{S}$ – obliczone: C 32,18; H 2,88; N 5,00; S 5,73; wyznaczone: C 32,19; H 2,87; N 5,02; S 5,88.



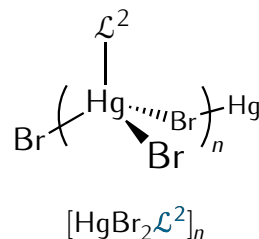
Ryc. 4.49: Struktura rentgenograficzna fragmentu polimeru koordynacyjnego \mathcal{H}^4 oraz wybrane wiązania wodorowe. Elipsoidy drgań termicznych cząsteczek wody pominięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.



Ryc. 4.50: Upakowanie cząsteczek w kryształ związku \mathcal{H}^4 widziane w kierunku $[010]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.5 $\mathcal{H}^5 \equiv \textit{katena-poli}[[\textit{(1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik-}\kappa\textit{S)bromortęć(II)]-\mu\textit{-bromo}]$

Związek \mathcal{H}^5 otrzymałem w wyniku reakcji bromku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^2 . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 168(1) °C. Swoją budową jest on zbliżony do związków \mathcal{H}^3 i \mathcal{H}^4 . Atom rtęci ma $LK = 4$, a centrum koordynacji HgBr_3S przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (piramida o podstawie trójkąta) – $\tau_4 = 0,82$, $\tau'_4 = 0,81$ (Ryc. 4.51).



Jeden z dwóch niezależnych symetrycznie atomów bromu (Br1) pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem liniowego polimeru koordynacyjnego, który rozchodzi się w kierunku [001]. Każdy z łańcuchów posiada symetrię przętową $\mathcal{C}2$ i przyjmuje kształt graniastostupa o podstawie trapezu z płaszczyzną ślizgową przechodzącą przez środki równoległych boków trapezu.

Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$, które jest zbifurkowane, co powoduje, że łańcuchy polimeru łączą się w pary. Każde z takich połączeń posiada środek symetrii – w ten sposób powstaje motyw $\mathbf{R}_2^2(12)$. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.25.

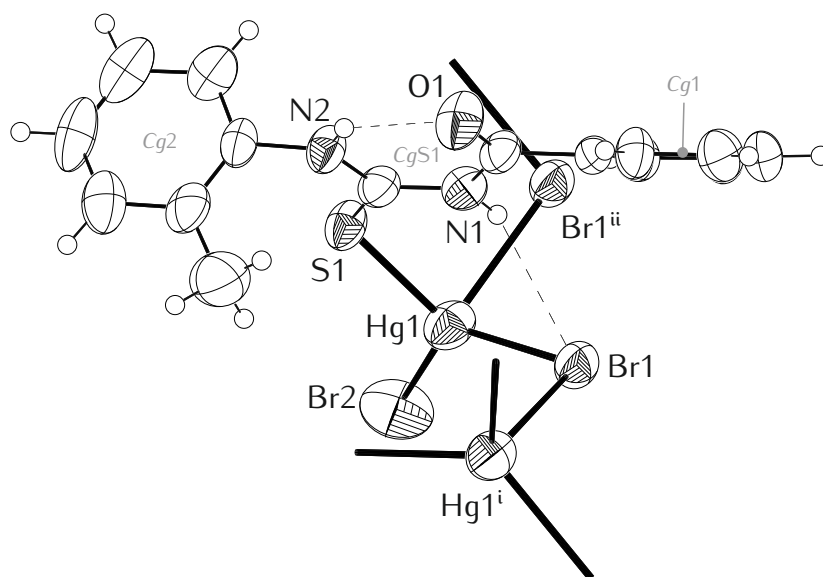
Tab. 4.25: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^5 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
N1–H \cdots Br1	0,86	2,83	3,603(7)	150
N2–H \cdots O1	0,86	2,03	2,680(9)	132
N2–H \cdots O1 ⁱ	0,86	2,34	3,034(9)	137

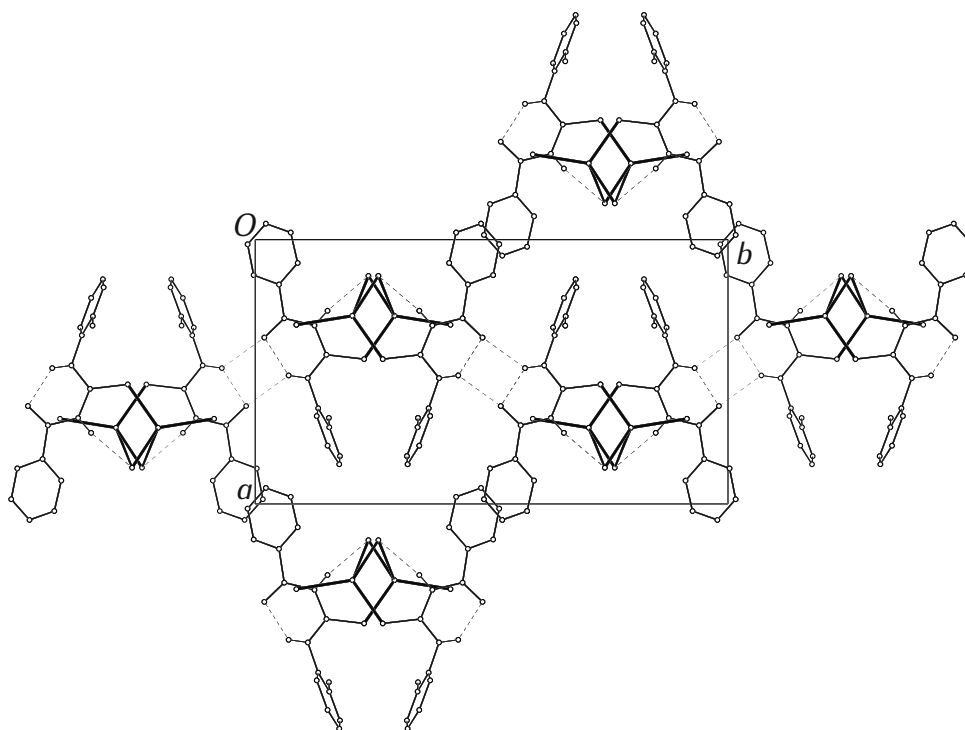
W strukturze związku \mathcal{H}^5 obecne jest następujące oddziaływanie *stackingowe*: $Cg1\cdots Cg1^{[-x,1-y,1-z]}$ ($d = 3,72$ Å, $\alpha = 0^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.52).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{HgN}_2\text{OS}$ – obliczone: C 28,56; H 2,24; N 4,44; S 5,08; wyznaczone: C 28,31; H 2,21; N 4,40; S 5,13.



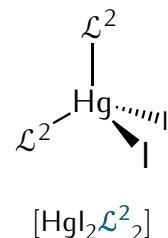
Ryc. 4.51: Struktura rentgenograficzna fragmentu polimeru koordynacyjnego \mathcal{H}^5 oraz wybrane wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.



Ryc. 4.52: Upakowanie cząsteczek w kryształku związku \mathcal{H}^5 widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.6 $\mathcal{H}^6 \equiv \text{bis}(1\text{-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S})\text{dijodortęć(II)}$

Związek \mathcal{H}^6 otrzymałem w wyniku reakcji jodku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^2 . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 188(1)°C. Podobnie jak związek \mathcal{H}^1 ma on budowę molekularną. Atom rtęci ma $LK = 4$, a centrum koordynacji HgI_2S_2 przyjmuje geometrię silnie zniekształconego tetraedru (bliską huśtawki) – $\tau_4 = 0,82$, $\tau'_4 = 0,73$ (Ryc. 4.53). \mathcal{H}^6 krystalizuje



w układzie jednoskośnym ($C2/c$) z osią dwukrotną przechodzącą przez atom rtęci, w związku z czym jedynie połowa cząsteczki znajduje się w części niezależnej struktury.

Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$, które w tym przypadku nie jest zbieżne. Ponadto w strukturze obecne są wewnątrzcząsteczkowe wiązania $\text{N-H}\cdots\text{S}$ oraz $\text{N-H}\cdots\text{I}$. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.26.

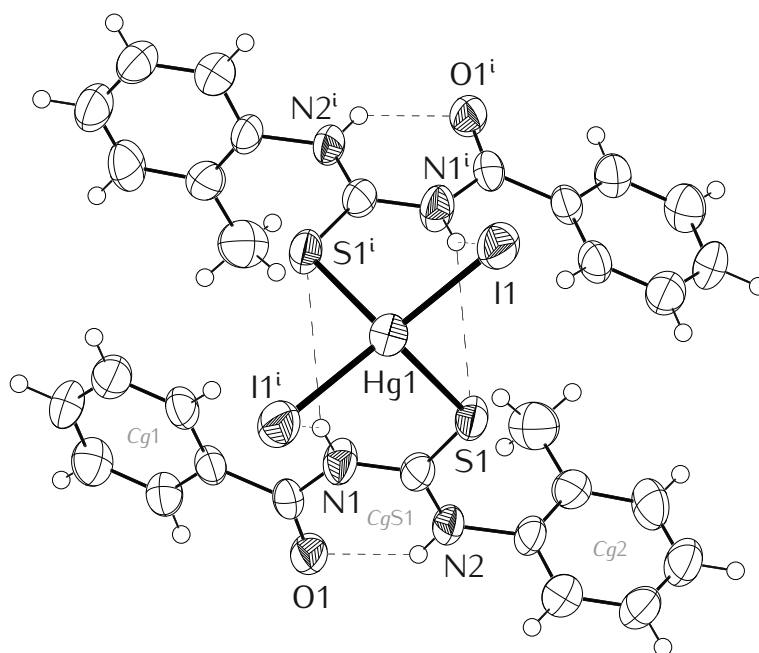
Tab. 4.26: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^6 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $-x, y, \frac{1}{2} - z$.

	D–H	H \cdots A	D \cdots A	D–H \cdots A
N1–H \cdots I1 ⁱ	0,86	3,37	4,024(6)	135
N1–H \cdots S1 ⁱ	0,86	3,15	3,882(7)	144
N2–H \cdots O1	0,86	1,95	2,612(9)	133

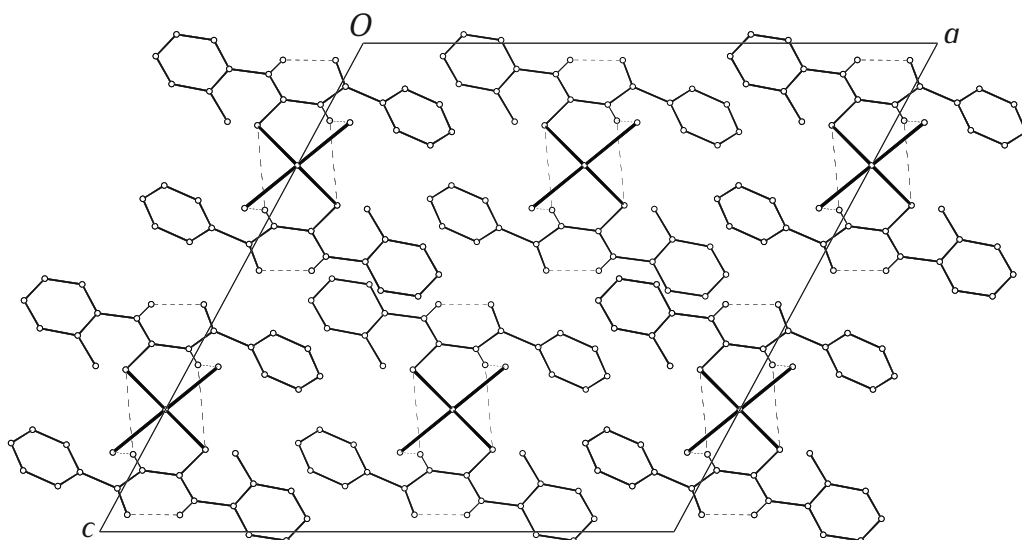
W strukturze związku \mathcal{H}^6 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $Cg2\cdots Cg2^{[\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, 1-z]}$ ($d = 3,94$ Å, $\alpha = 0^\circ$), $Cg1\cdots CgS1^{[-x, -y, 1-z]}$ ($d = 3,72$ Å, $\alpha = 17^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.54).

Analiza elementarna dla $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{HgI}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ – obliczone: C 36,21; H 2,84; N 5,63; S 6,44; wyznaczone: C 35,92; H 2,86; N 5,69; S 6,54.



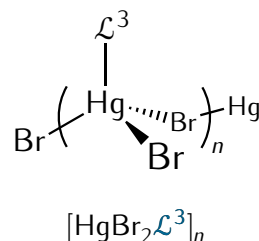
Ryc. 4.53: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{H}^6 oraz wiązania wodorowe. Operacja symetrii: (i) $-x, y, \frac{1}{2} - z$.



Ryc. 4.54: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{H}^6 widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.7 $\mathcal{H}^7 \equiv \textit{katena-poli}[[\textit{(1-benzoilo-3-tert-butylotiomocznik-}\kappa\textit{S)-bromortęć(II)}]_{\mu}\textit{-bromo}]$

Związek \mathcal{H}^7 otrzymałem w wyniku reakcji bromku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^3 . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 152(1)°C. Swoją budową jest on bardzo zbliżony do związku \mathcal{H}^5 . Atom rtęci ma $LK = 4$, a centrum koordynacji HgBr_3S przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (piramida o podstawie trójkąta) – $\tau_4 = 0,83$, $\tau'_4 = 0,77$ (Ryc. 4.55).



Jeden z dwóch niezależnych symetrycznie atomów bromu (Br1) pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem liniowego polimeru koordynacyjnego, który rozchodzi się w kierunku [001]. Każdy z łańcuchów posiada symetrię prętową $\mathcal{P}c11$ i przyjmuje kształt graniastostupa o podstawie trapezu z płaszczyzną ślizgową przechodzącą przez środki równoległych boków trapezu.

Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym N–H...O. Ponadto w obrębie łańcucha występują wiązania wodorowe N–H...Br, które stabilizują jego strukturę. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.27.

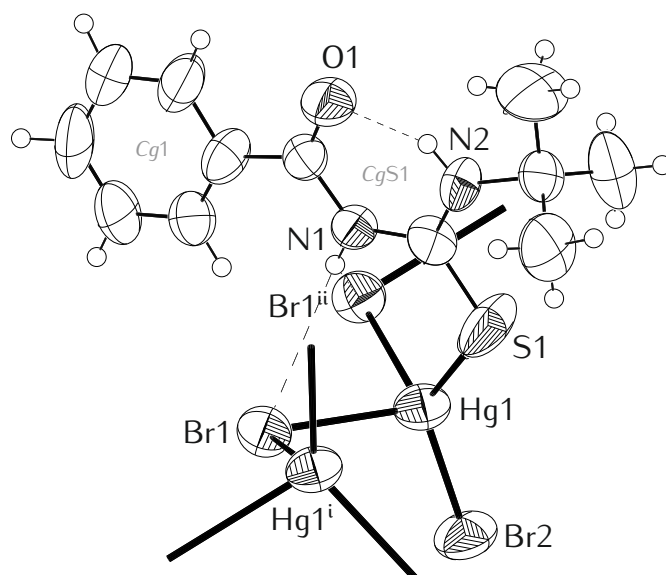
W przeciwieństwie do samego liganda, związek \mathcal{H}^7 krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $P\bar{4}2_1c$. Jest to jednak grupa polarna, a nie chiralna, ponieważ zawiera operacje symetrii o ujemnym wyznaczniku macierzy przekształcenia (odwracające chiralność obiektów). Ponadto cały mer polimeru koordynacyjnego wykazuje z dobrym przybliżeniem niekrystalograficzną symetrię płaszczyznową. Płaszczyzna ta jest równoległa do (001).

Tab. 4.27: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^7 (Å, °). Operacja symetrii: (i) $\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$.

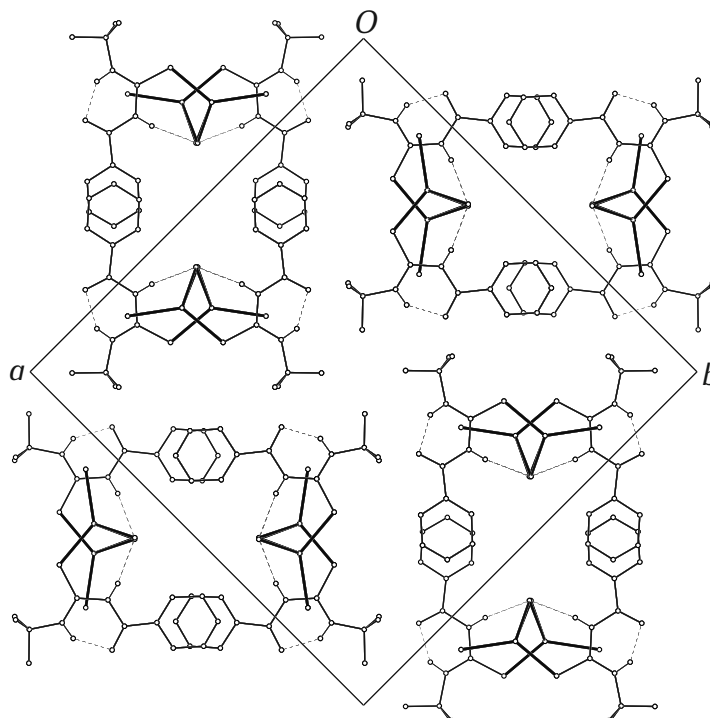
	D–H	H...A	D...A	D–H...A
N2–H...O1	0,86	1,83	2,563(15)	142
N1–H...Br1	0,86	2,94	3,654(13)	142
N1–H...Br1 ⁱ	0,86	2,89	3,521(12)	132

W strukturze związku \mathcal{H}^7 obecne są następujące oddziaływania *stackingowe*: $Cg1...Cg1^{[\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+z]}$ ($d = 3,99 \text{ \AA}$, $\alpha = 4^\circ$), $Cg1...Cg1^{[\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z]}$ ($d = 3,99 \text{ \AA}$, $\alpha = 4^\circ$).

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.56).



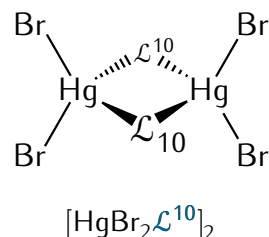
Ryc. 4.55: Struktura rentgenograficzna fragmentu polimeru koordynacyjnego \mathcal{H}^7 oraz wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+z$; (ii) $\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z$.



Ryc. 4.56: Upakowanie cząsteczek w kryształach związku \mathcal{H}^7 widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.8 $\mathcal{H}^8 \equiv \text{bis}(\mu\text{-1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S})\text{tetrabromodirteć(II)}$

Związek \mathcal{H}^8 otrzymałem w wyniku reakcji bromku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^{10} . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 162(1) °C. Powstały kompleks jest dwurdzeniowy i centrosymetryczny. Atom rtęci ma $LK = 4$, a centrum koordynacji HgBr_2S_2 przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (piramida o podstawie trójkąta) – $\tau_4 = 0,76$, $\tau'_4 = 0,67$ (Ryc. 4.57). Funkcję mostkującą pełnią w tym przypadku atomy siarki.



Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$, które jest zbifurkowane, co powoduje, że dimery łączą się w łańcuchy rozchodzące się w kierunku [101] – w ten sposób powstają motywy $\text{R}_2^2(12)$. Ponadto w strukturze obecne są wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{Br}$. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.28.

W cząsteczce liganda grupy metoksyłowe ustawione są tak, by odległość pomiędzy atomami węgla była możliwie największa ($\text{C2}\cdots\text{C3} = 5,40(2) \text{ \AA}$).

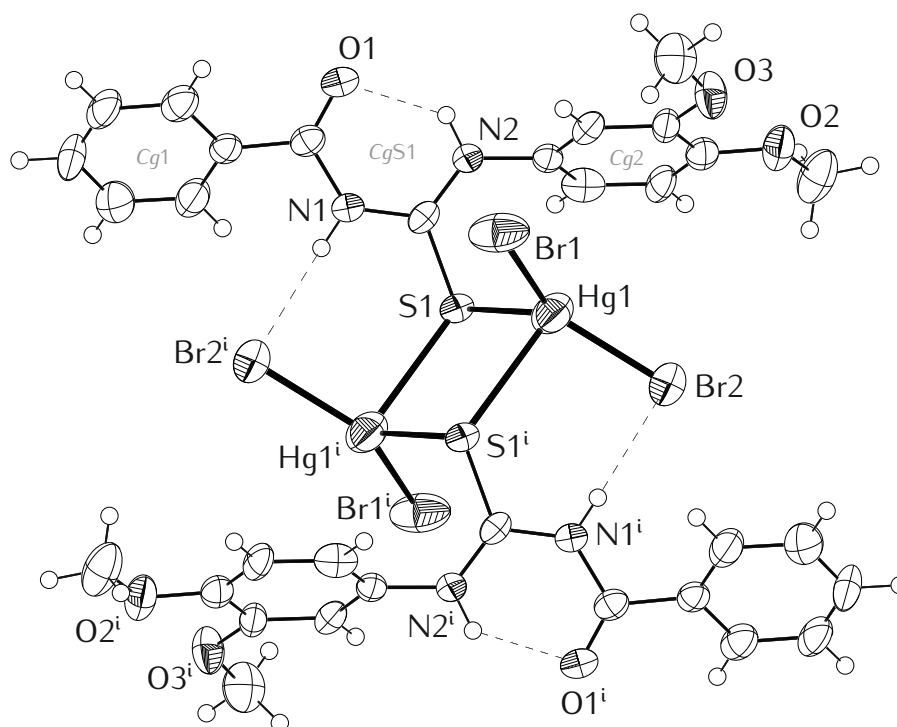
Związki \mathcal{H}^8 i \mathcal{H}^9 są izostrukuralne, co będzie omówione w rozdziale 5.6.

Tab. 4.28: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^8 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$.

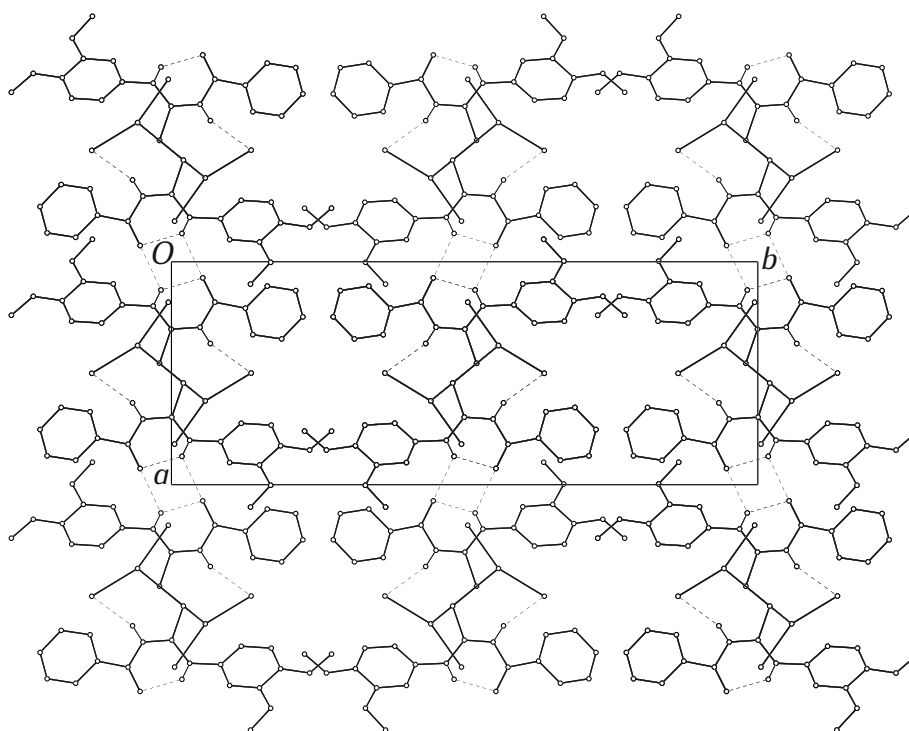
	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
N2–H⋯O1	0,86	2,00	2,673(9)	134
N2–H⋯O1 ⁱ	0,86	2,42	3,077(8)	134
N1–H⋯Br2 ⁱⁱ	0,86	2,90	3,591(7)	139

Wśród oddziaływań dyspersyjnych w strukturze związku \mathcal{H}^8 ciężko jest wyróżnić oddziaływania *stackingowe* o znaczącym wkładzie energetycznym.

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.58).



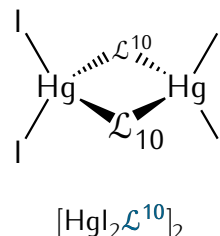
Ryc. 4.57: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{H}^8 oraz wybrane wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.



Ryc. 4.58: Upakowanie cząsteczek w kryształ związku \mathcal{H}^8 widziane w kierunku $[001]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

4.4.9 $\mathcal{H}^9 \equiv \text{bis}(\mu\text{-1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S})\text{tetrajododirtęć(II)}$

Związek \mathcal{H}^9 otrzymałem w wyniku reakcji jodku rtęci(II) z ligandem \mathcal{L}^{10} . Jest to krystaliczne ciało stałe o temperaturze topnienia 169(5) °C. Powstały kompleks, podobnie jak \mathcal{H}^8 , jest dwurdzeniowy i centrosymetryczny. Atom rtęci ma $LK = 4$, a centrum koordynacji HgI_2S_2 przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (piramida o podstawie trójkąta) – $\tau_4 = 0,75$, $\tau'_4 = 0,65$ (Ryc. 4.59). Również w tym przypadku funkcję mostkującą pełnią atomy siarki.



Cząsteczki liganda zachowują natywną geometrię typu S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym $\text{N-H}\cdots\text{O}$, które jest zbifurkowane, co powoduje, że dimery łączą się w łańcuchy rozchodzące się w kierunku [101] – w ten sposób powstają motywy $\text{R}_2^2(12)$. Ponadto w strukturze obecne są wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe $\text{N-H}\cdots\text{I}$. Parametry wszystkich wiązań wodorowych są zebrane w Tab. 4.29.

W cząsteczce liganda grupy metoksyłowe ustawione są tak, by odległość pomiędzy atomami węgla była możliwie największa ($\text{C2}\cdots\text{C3} = 5,42(2) \text{ \AA}$).

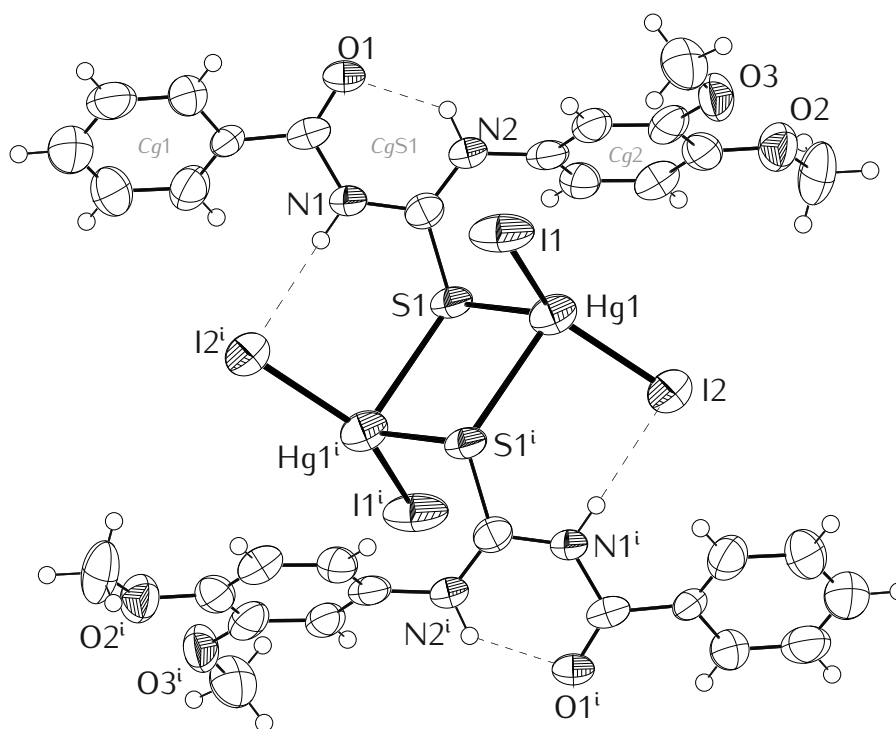
Związki \mathcal{H}^8 i \mathcal{H}^9 są izostrukuralne, co będzie omówione w rozdziale 5.6.

Tab. 4.29: Parametry wiązań wodorowych w strukturze związku \mathcal{H}^9 (Å, °). Operacje symetrii: (i) $-x, 1-y, -z$; (ii) $1-x, 1-y, 1-z$.

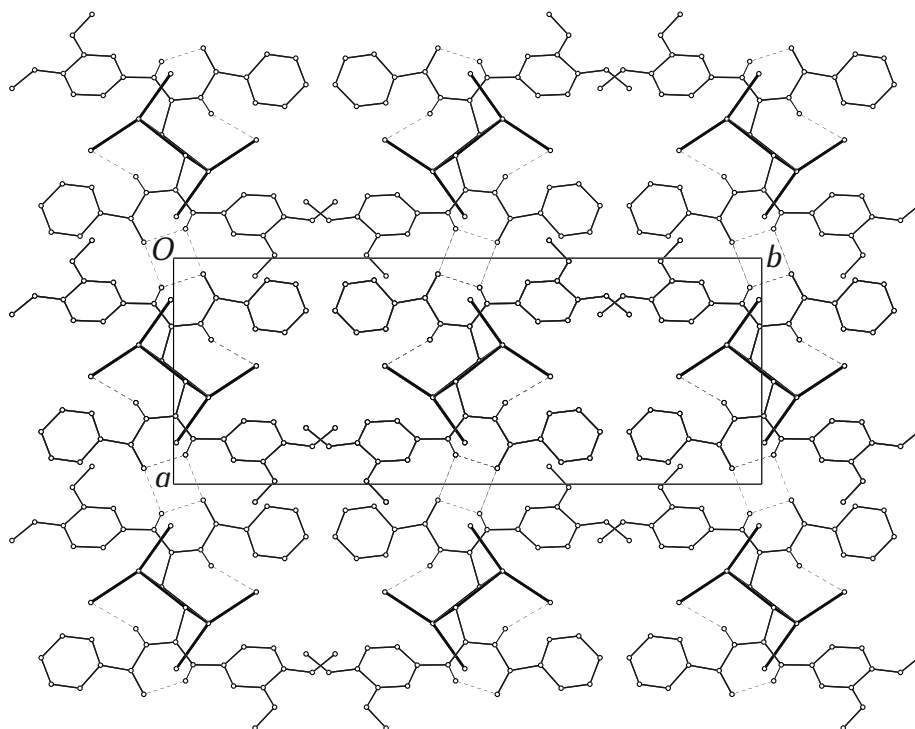
	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
N2–H⋯O1	0,86	2,01	2,679(13)	134
N2–H⋯O1 ⁱ	0,86	2,40	3,082(11)	137
N1–H⋯I2 ⁱⁱ	0,86	3,16	3,805(9)	134

Wśród oddziaływań dyspersyjnych w strukturze związku \mathcal{H}^9 ciężko jest wyróżnić oddziaływania *stackingowe* o znaczącym wkładzie energetycznym.

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Ryc. 4.60).



Ryc. 4.59: Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku \mathcal{H}^9 oraz wybrane wiązania wodorowe. Operacje symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.



Ryc. 4.60: Upakowanie cząsteczek w kryształ związku \mathcal{H}^9 widziane w kierunku $[001]$. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

5

Wnioski

*If the brain were so simple
we could understand it,
we would be so simple we couldn't.*

—

Gdyby mózg był tak prosty,
że moglibyśmy go zrozumieć,
bylibyśmy tak prości,
że nie zdotalibyśmy tego zrobić.

—

L. Watson

5.1 Stopnie utlenienia metali w związkach kompleksowych miedzi i rtęci z ligandami tioamidowymi

Zarówno miedź, jak i rtęć mogą występować na +1 oraz +2 stopniu utlenienia, jednak w prostych połączeniach kompleksowych z ligandami tioamidowymi (w tym tiomocznikowymi) obserwuje się praktycznie wyłącznie związki miedzi(I) i rtęci(II).

W przypadku **miedzi** jest to spowodowane faktem, że potencjał redoks układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ jest większy niż układu S^0/S^{2-} . W wyniku reakcji jonów Cu^{2+} z ligandem tioamidowym (atom siarki na -2 stopniu utlenienia) dochodzi do redukcji jonów miedzi do Cu^+ oraz utlenienia liganda z wydzielaniem siarki pierwiastkowej lub innych produktów.

Znane są nieliczne połączenia kompleksowe miedzi(II) z ligandami tioamidowymi (\rightarrow B.1), jednak wszystkie one zawierają dodatkowe ligandy, które zwiększają gęstość elektronową na atomie miedzi zmniejszając jego właściwości utleniające, a same są przy tym odporne na utlenianie (duża elektroujemność).

W przypadku **rtęci** jony rtęci(I) istnieją w równowadze z jonami rtęci(II) (\rightarrow 2.3.2): $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hg}(\text{l})$. Gdy w roztworze znajdują się ligandy silnie kompleksujące jony Hg^{2+} (tak jak ligandy tioamidowe), to równowaga powyższa przesuwa się w prawo, czego efektem jest utworzenie związku kompleksowego rtęci(II) oraz wytrącenie koloidalnej rtęci. Z tego powodu znane są wyłącznie połączenia kompleksowe rtęci(II) z ligandami tioamidowymi (\rightarrow B.3).

5.2 Geometria centrów koordynacji w związkach kompleksowych miedzi i rtęci z ligandami tioamidowymi

Zestawienie parametrów τ_4 i τ'_4 (\rightarrow 2.4.1) dla czterokoordynacyjnych związków kompleksowych miedzi i rtęci prezentowanych w niniejszej rozprawie oraz tych, które dostępne są w CSD znajduje się w dodatku B. Tab. 5.1 przedstawia wartości średnie. Związki miedzi(I) mają najbardziej konserwatywną geometrię zbliżoną do tetraedrycznej. Duża wartość odchylenia dla związków miedzi(II) wynika z tego, że może ona przyjmować zarówno geometrię tetraedryczną, jak i płaską kwadratową. W przypadku rtęci obserwuje się silnie zdeformowane geometrie, co znacznie lepiej ilustruje parametr τ'_4 – niższa wartość i większe odchylenie standardowe.

Tab. 5.1: Wartości średnie dla parametrów τ_4 i τ'_4 wśród wybranych struktur.

	miedzi(II)	miedzi(I)	rtęci(II)
$\bar{\tau}_4$	0,36(29)	0,89(4)	0,83(9)
$\bar{\tau}'_4$	0,34(29)	0,88(5)	0,77(14)

5.3 Porównanie geometrii różnych cząsteczek tych samych związków

Zarówno związek \mathcal{L}^4 , jak i \mathcal{L}^9 zawierają w swojej strukturze dwie symetrycznie niezależne cząsteczki tego samego związku. W tym podrozdziale podsumowane zostaną różnice w ich budowie.

5.3.1 Związek \mathcal{L}^4

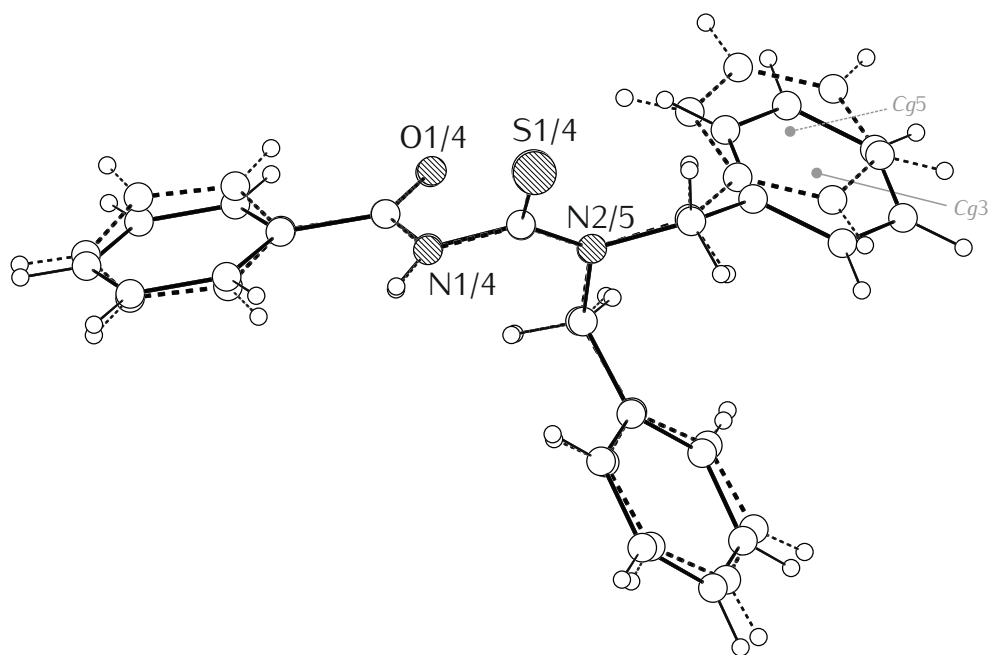
Pomimo, że obie cząsteczki widoczne na Ryc. 5.1 są cząsteczkami tego samego związku obecnymi w tej samej strukturze, to są one symetrycznie niezależne, co oznacza, że nie istnieje krystalograficzna operacja symetrii, która przekształcałaby jedną w drugą. W związku z tym wykazują one nieco odmienne geometrie. Bez uwzględnienia atomów wodoru cząsteczki te można nałożyć na siebie z RMSD = 0,27 Å (Ryc. 5.1).

Nakładając cząsteczki z uwzględnieniem tylko rdzenia cząsteczki C(O)NS(S)N można zauważyć, że rdzenie te są praktycznie identyczne. Obserwuje się natomiast różnice w położeniu grup fenylowych. Największą różnicą jest przesunięcie względem siebie pierścieni $Cg3$ i $Cg5$ ($d = 0,72$ Å, $\alpha = 8^\circ$).

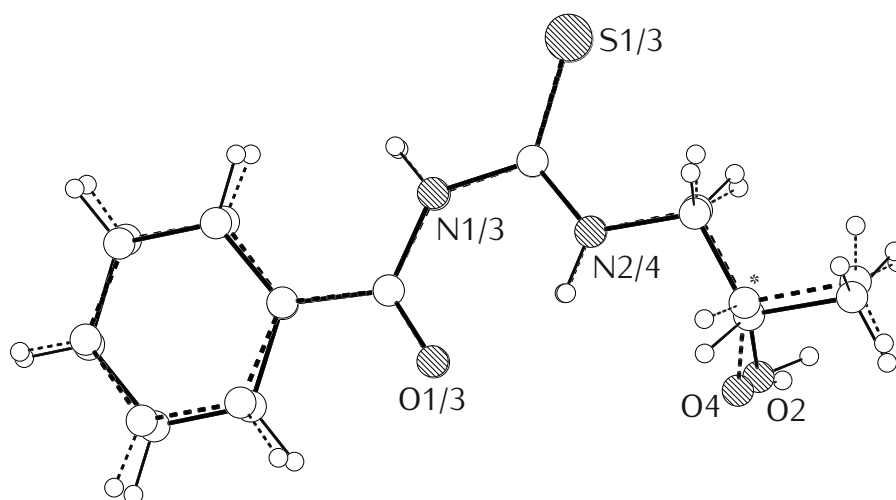
5.3.2 Związek \mathcal{L}^9

W przypadku związku \mathcal{L}^9 obserwuje się jeszcze mniejsze różnice pomiędzy geometrią symetrycznie niezależnych cząsteczek. Bez uwzględnienia atomów wodoru cząsteczki te można nałożyć na siebie z RMSD = 0,16 Å (Ryc. 5.2).

Nakładając cząsteczki z uwzględnieniem samego rdzenia cząsteczki C(O)NS(S)N można zauważyć, że i w tym przypadku rdzenie te są praktycznie identyczne. Największe przesunięcie obserwuje się dla hydroksylowych atomów tlenu O2 i O4 ($d = 0,60$ Å). Poza tym grupy fenylowe są nieznacznie przekręcone ($\alpha = 12^\circ$), jednak ich środki są praktycznie w tym samym miejscu ($d = 0,07$ Å).



Ryc. 5.1: Nałożenie symetrycznie niezależnych cząsteczek obecnych w strukturze związku \mathcal{L}^4 .



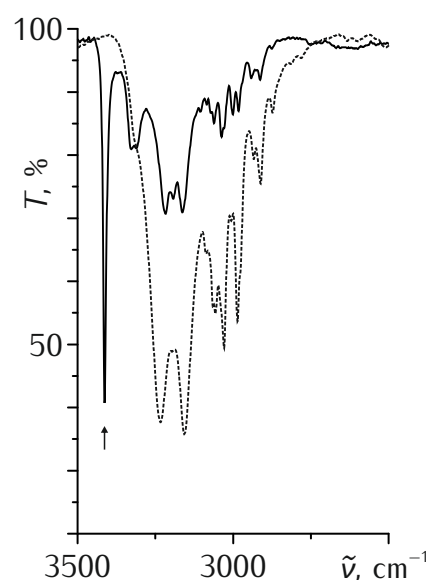
Ryc. 5.2: Nałożenie symetrycznie niezależnych cząsteczek obecnych w strukturze związku \mathcal{L}^9 . Symbolem * oznaczone zostały chiralne atomy węgla.

5.4 Porównanie optycznie czynnego i racemicznego 1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznika

Zarówno związek \mathcal{L}^7 , jak i \mathcal{L}^8 zawierają w swojej strukturze cząsteczki 1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznika, jednak w pierwszym przypadku są to wyłącznie enancjomery *S*, natomiast drugi związek jest mieszaniną racemiczną. Podczas gdy związek \mathcal{L}^8 tworzy charakterystyczne centrosymetryczne dimery – motyw $S(6)R_2^2(8)S(6)$ (Ryc. 4.15), to w przypadku związku \mathcal{L}^7 nie jest to możliwe. Co więcej, nie powstają też dimery nie-centrosymetryczne, a wiązanie N–H pomiędzy grupą karbonylową i tiokarbonylową pozostaje bez akceptora. Ma to znaczący wpływ na właściwości opisywanych związków.

Już w widmie w podczerwieni wykonanym w cieple stałym (Ryc. 5.3) można zauważyć znaczącą różnicę. Przy 3414 cm^{-1} znajduje się pasmo odpowiadające głównie za drgania rozciągające wolnej grupy N–H w związku \mathcal{L}^7 .

Różne są także temperatury topnienia obu związków – zgodnie z oczekiwaniami temperatura topnienia racematu jest znacząco wyższa (Tab. 5.2). Jest to związane z faktem tworzenia większej liczby wiązań wodorowych, a co za tym idzie większą stabilnością kryształów. Co ciekawe wyznaczona dyfrakcyjnie gęstość kryształów nie potwierdza tej hipotezy – gęstość enancjomeru jest większa, co sugeruje jego większą stabilność. Obserwacja ta jest sprzeczna z regułą Wallacha – parametr $\Delta = -3,34$ (\rightarrow 2.5.5) [115].



Ryc. 5.3: Widmo w podczerwieni w cieple stałym w zakresie $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ (\rightarrow 3.1.3) dla związków \mathcal{L}^7 (linia ciągła) i \mathcal{L}^8 (linia przerywana).

Tab. 5.2: Właściwości fizykochemiczne optycznie czynnego (\mathcal{L}^7) i racemicznego (\mathcal{L}^8) 1-benzoilo-3-(1-fenylloetylo)tiomocznika.

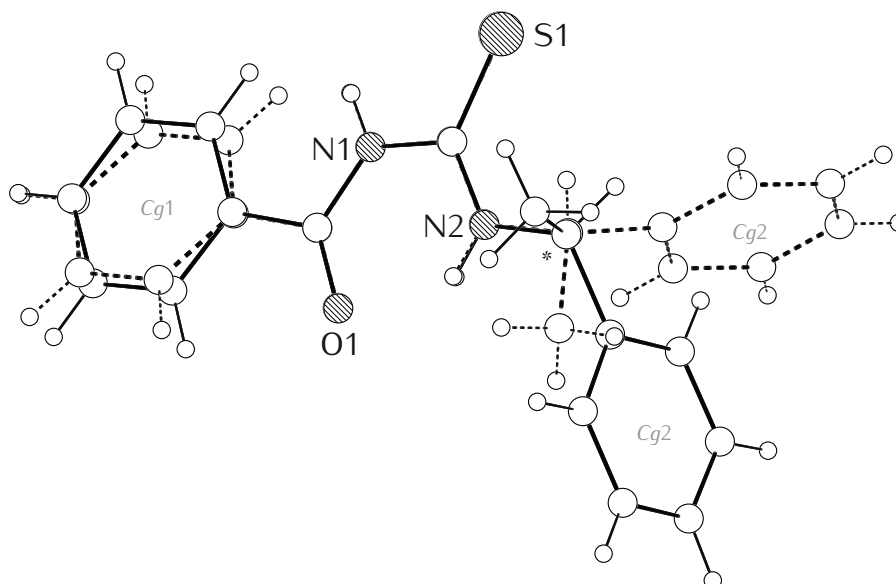
	\mathcal{L}^7	\mathcal{L}^8
d_{calc} , g/cm ³	1,255	1,214
T_{mp} , °C	61(2)	70(2)
E_{latt} , kJ/mol	–155,17	–203,74

W celu rozwiania wątpliwości, który ze związków jest trwalszy i ma bardziej ujemną wartość energii sieci krystalicznej, metodą pierwszych zasad obliczyłem teoretyczną wartość tej energii (\rightarrow 2.5.5). Wyznaczone wartości zestawione są w Tab. 5.2, a szczegóły obliczeń są opisane w dodatku C.

Na podstawie obliczeń można stwierdzić, że zgodnie z oczekiwaniami bardziej ujemną wartość energii sieci krystalicznej ma związek racemiczny – jest on zatem trwalszy, a oddziaływania w strukturze są silniejsze. Mniejsza gęstość racematu, która sprzeczna jest z regułą Wallacha wynika z tworzenia przez cząsteczki centrosymetrycznych dimerów, przez co struktura jest niejako „rozpychana”. Podobne zjawisko obserwujemy w przypadku krzepnięcia wody – tworzenie sieci wiązań wodorowych obniża gęstość substancji.

Ważną obserwacją jest również fakt, że wartości poprawek na energię dyspersyjną są większe niż obliczone prowizorycznie metodą DFT wartości energii sieci. Świadczy to o tym, że oddziaływania dyspersyjne mają duże znaczenie w przypadku związków molekularnych, oraz że nie można ich pominąć w obliczeniach.

Można również dostrzec różnice w samej geometrii cząsteczek, które znajdują się w strukturze związków \mathcal{L}^7 i \mathcal{L}^8 (Ryc. 5.4). Pierścienie fenyłowe grupy benzoilowej ($Cg1$) przekręcone są względem siebie o ok. 20° , a grupy 1-fenyletylowe (w tym pierścienie $Cg2$) są przekręcone o ok. 70° (obrót wzdłuż wiązania $N2-C2^*$).



Ryc. 5.4: Nałożenie cząsteczek (S)-1-benzoilo-3-(1-fenyletylo)tiomocznika ze struktury związku optycznie czynnego (\mathcal{L}^7 – linia ciągła) i racematu (\mathcal{L}^8 – linia przerywana). Symbolem * oznaczone zostały chiralne atomy węgla.

5.5 Porównanie polimerów koordynacyjnych

W ramach badań udało mi się otrzymać i zbadać 5 nieopisanych dotąd polimerów koordynacyjnych rtęci(II). Są to związki: \mathcal{H}^2 , \mathcal{H}^3 , \mathcal{H}^4 , \mathcal{H}^5 oraz \mathcal{H}^7 .

We wszystkich przypadkach polimery są jednowymiarowe, a kierunek ich rozchodzenia się jest równoległy do jednej z krawędzi komórki elementarnej. Pomimo, że kierunki te bywają różne, to wszystkie łańcuchy polimerów posiadają jednakową symetrię prętową: $\mathcal{P} c11 (R5)$ [146].

Łańcuchy otrzymanych polimerów przedstawione są na Ryc. 5.5 w dwóch projekcjach: prostopadle oraz równoległe do kierunku rozchodzenia się polimeru. O ile w rzucie prostopadłym ciężko jest dostrzec podobieństwa i różnice, o tyle patrząc wzdłuż kierunku rozchodzenia się polimeru staje się to proste.

We wszystkich polimerach funkcję mostkującą pełnią atomy halogenów, jednak w związku \mathcal{H}^2 występują aż dwa mostkujące atomy bromu, przez co powstaje związek kompleksowy z $LK = 5$.

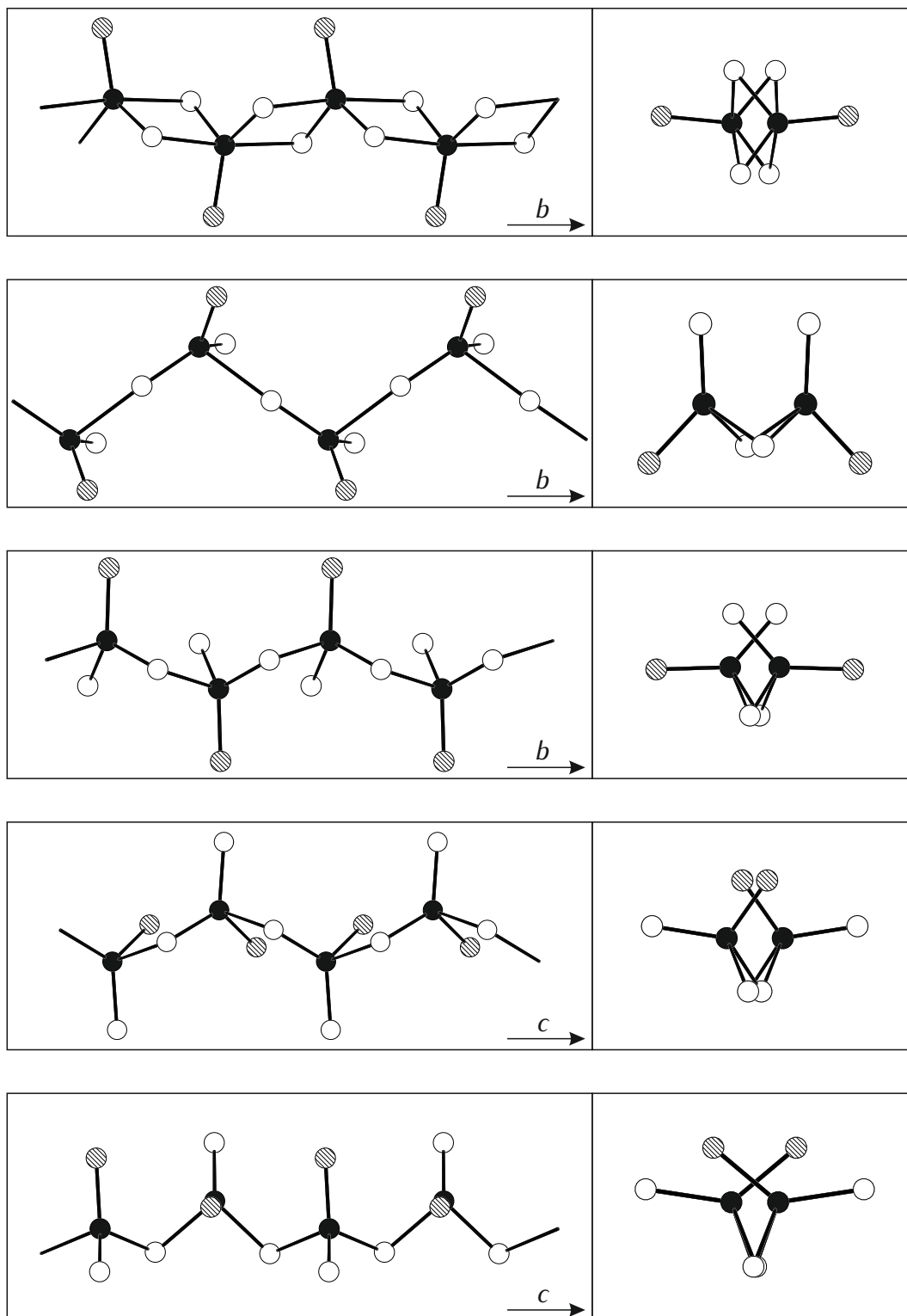
Poza związkiem \mathcal{H}^3 w opisywanych polimerach koordynacyjnych można wyróżnić dwa symetrycznie niezależne ligandy, które skierowane są do wewnątrz (*endo*) oraz jeden, który skierowany jest na zewnątrz (*egzo*). I tak w związkach \mathcal{H}^2 oraz \mathcal{H}^4 tiomoczniki są ligandami *egzo*, natomiast w \mathcal{H}^5 oraz \mathcal{H}^7 są one ligandami *endo*. Oczywiście ligandy mostkujące zawsze są typu *endo*.

W przeciwieństwie do pozostałych polimerów, w związku \mathcal{H}^3 niemostkujące ligandy halogenowe znajdują się zawsze po jednej stronie łańcucha, przez co geometria całego polimeru jest znacząco odmienna.

W Tab. 5.3 znajduje się zestawienie wybranych długości wiązań obecnych w opisywanych strukturach. Wyraźnie widoczne jest, że halogeny, które nie pełnią funkcji mostkującej (terminalne) znajdują się bliżej atomu rtęci, niż pozostałe.

Tab. 5.3: Długości wiązań (Å) w obrębie centrów koordynacyjnych opisywanych polimerów koordynacyjnych.

	\mathcal{H}^2	\mathcal{H}^3	\mathcal{H}^4	\mathcal{H}^5	\mathcal{H}^7
Hg–X (mostk.)	2,527(2) / 2,605(2)	2,674(2)	2,549(3)	2,567(1)	2,718(3)
	3,033(2) / 3,188(2)	3,308(2)	2,690(3)	3,052(2)	2,802(3)
Hg–X (termin.)	—	2,628(2)	2,428(3)	2,468(2)	2,470(2)
Hg–S	2,461(4)	2,562(3)	2,452(3)	2,475(2)	2,417(4)



Ryc. 5.5: Łańcuchy polimerów koordynacyjnych widziane prostopadle oraz wzdłuż kierunku ich rozchodzenia (kierunek ten oznaczono strzałką). Ciemnymi kołami zaznaczono atomy rtęci, pustymi atomy halogenu, a kreskowanymi atomy siarki pochodzące od ligandów (pozostałe atomy pominięto dla przejrzystości). Kolejno od góry: \mathcal{H}^2 , \mathcal{H}^3 , \mathcal{H}^4 , \mathcal{H}^5 oraz \mathcal{H}^7 .

5.6 Porównanie związków izostrukuralnych

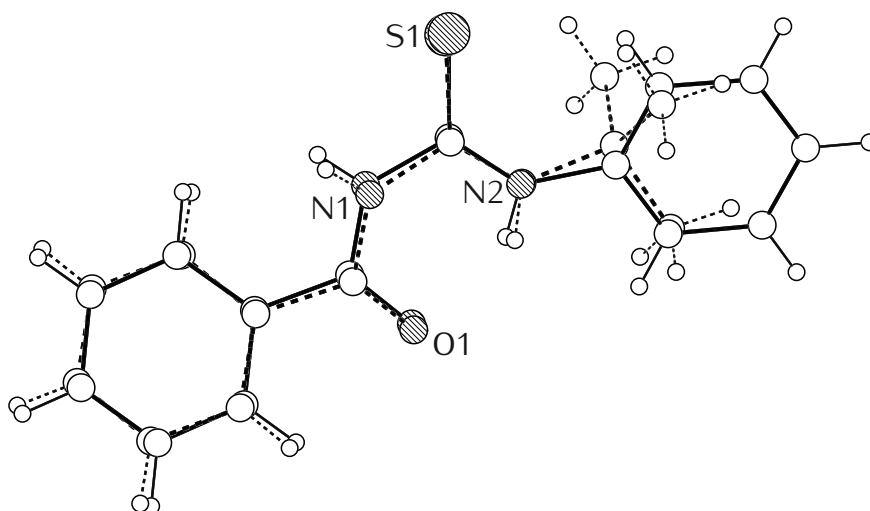
W tym podrozdziale przedstawię pięć zestawów związków izostrukuralnych takich, że przynajmniej jeden z każdego zestawu jest opisany w niniejszej pracy.

5.6.1 Porównanie związków \mathcal{L}^1 i \mathcal{L}^3

Pomimo, że związki \mathcal{L}^1 i \mathcal{L}^3 mają znacząco różne podstawniki na atomie azotu N2 (odpowiednio grupa fenylova i *tert*-butylowa), to ich struktury wykazują duże podobieństwo. Parametry komórek elementarnych zebrane są w dodatku A. Parametr identyczności komórki elementarnej (\rightarrow 2.6) wynosi $\Pi = 0,012$.

Ponieważ zawartość komórek elementarnych jest dość znacząco odmienna, to nie jest możliwe wyznaczenie parametru izostrukuralności I' .

Bez uwzględnienia atomów wodoru oraz podstawników na atomie N2 można nałożyć cząsteczki obu związków z $\text{RMSD} = 0,16 \text{ \AA}$ (Ryc. 5.6).



Ryc. 5.6: Nałożenie cząsteczek związków \mathcal{L}^1 (linia ciągła) i \mathcal{L}^3 (linia przerywana).

5.6.2 Porównanie szeregu związków izostrukuralnych z \mathcal{C}^4

Związek \mathcal{C}^4 po raz pierwszy został opisany w 2009 roku [143] – jego struktura została wyznaczona w temperaturze 100 K. Ponadto znane są analogi $[\text{CuX}(\text{dptu})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zawierające atomy bromu i jodu, których struktury wyznaczone zostały zarówno w 100 K, jak i w temperaturze pokojowej (Tab. 5.4). W zestawie tym brakowało jednak wyników pomiaru SXD dla kompleksu, gdzie $X = \text{Cl}$ wykonanego w temperaturze pokojowej – zostało to zrealizowane w ramach niniejszej pracy.

Jako że wspomniane związki są izostrukuralne, to wszystkie wykazują analogiczny układ wiązań wodorowych oraz upakowanie w kryształach, a te zostały opisane w rozdziale 4.3.4.

W temperaturze pokojowej parametry Π wynoszą odpowiednio:

$$\Pi_{4,4b} = 0,131 \quad \Pi_{4b,4d} = 0,129 \quad \Pi_{4,4d} = 0,262$$

Natomiast w temperaturze 100 K wynoszą one:

$$\Pi_{4a,4c} = 0,062 \quad \Pi_{4c,4e} = 0,131 \quad \Pi_{4a,4e} = 0,194$$

Jak można by się spodziewać rozbieżność wartości parametru identyczności komórki elementarnej dla związków $[\text{CuX}(\text{dptu})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ jest blisko dwukrotnie większa w przypadku par granicznych (Cl:I) niż w przypadku par sąsiednich (Cl:Br i Br:I). Jest ona również zwykle niższa dla struktur mierzonych w temperaturze 100 K.

Parametry izostrukuralności wyznaczone w temperaturze pokojowej wynoszą z kolei:

$$I'_{4,4b} = 0,986 \quad I'_{4b,4d} = 0,954 \quad I'_{4,4d} = 0,945$$

Zaś w 100 K wynoszą one:

$$I'_{4a,4c} = 0,986 \quad I'_{4c,4e} = 0,964 \quad I'_{4a,4e} = 0,953$$

Ponownie widać, że większa zbieżność strukturalna występuje w przypadku pomiarów niskotemperaturowych, oraz że pary sąsiednie (Cl:Br i Br:I) są bardziej podobne niż graniczne (Cl:I).

Tab. 5.4: Wykaz omawianych związków izostrukuralnych $[\text{CuX}(\text{dptu})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

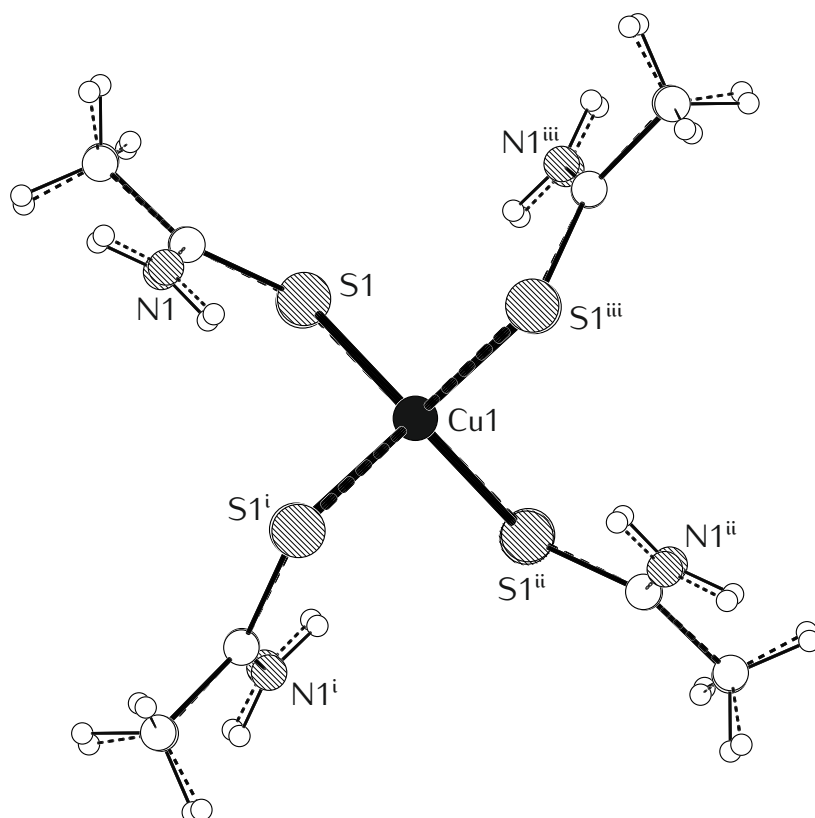
Związek	X	T_{exp}	Źródło
\mathcal{C}^4	Cl	298 K	[BW]
\mathcal{C}^{4a}	Cl	100 K	[143]
\mathcal{C}^{4b}	Br	298 K	[147]
\mathcal{C}^{4c}	Br	100 K	[143]
\mathcal{C}^{4d}	I	298 K	[148]
\mathcal{C}^{4e}	I	100 K	[143]

5.6.3 Porównanie związków \mathcal{C}^7 i \mathcal{C}^8

Związki \mathcal{C}^7 i \mathcal{C}^8 otrzymane zostały poprzez reakcję odpowiednio chlorku i bromku miedzi(I) z tioacetamidem. Są one izostrukuralne, a parametr identyczności komórki elementarnej wynosi $\Pi = 0,012$.

Ponieważ cząsteczki obu związków wykazują dużą symetrię (oś 4 przechodząca przez atom miedzi), to w celu wyznaczenia parametru izostrukuralności wystarczyło porównać pozycje atomów w częściach niezależnych. Położenie części asymetrycznej w komórce elementarnej w obu przypadkach zostało inaczej dobrane, zatem współrzędne dla związku \mathcal{C}^8 należało poddać następującemu przekształceniu: $[\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, 1 - z]$. Ostateczna wartość parametru izostrukuralności wyniosła $I' = 0,977$, co jest wynikiem świadczącym o dużym podobieństwie obu związków.

Bez uwzględnienia atomów wodoru kationy obecne w strukturze związków \mathcal{C}^7 i \mathcal{C}^8 można nałożyć na siebie z $\text{RMSD} = 0,10 \text{ \AA}$ (Ryc. 5.7).



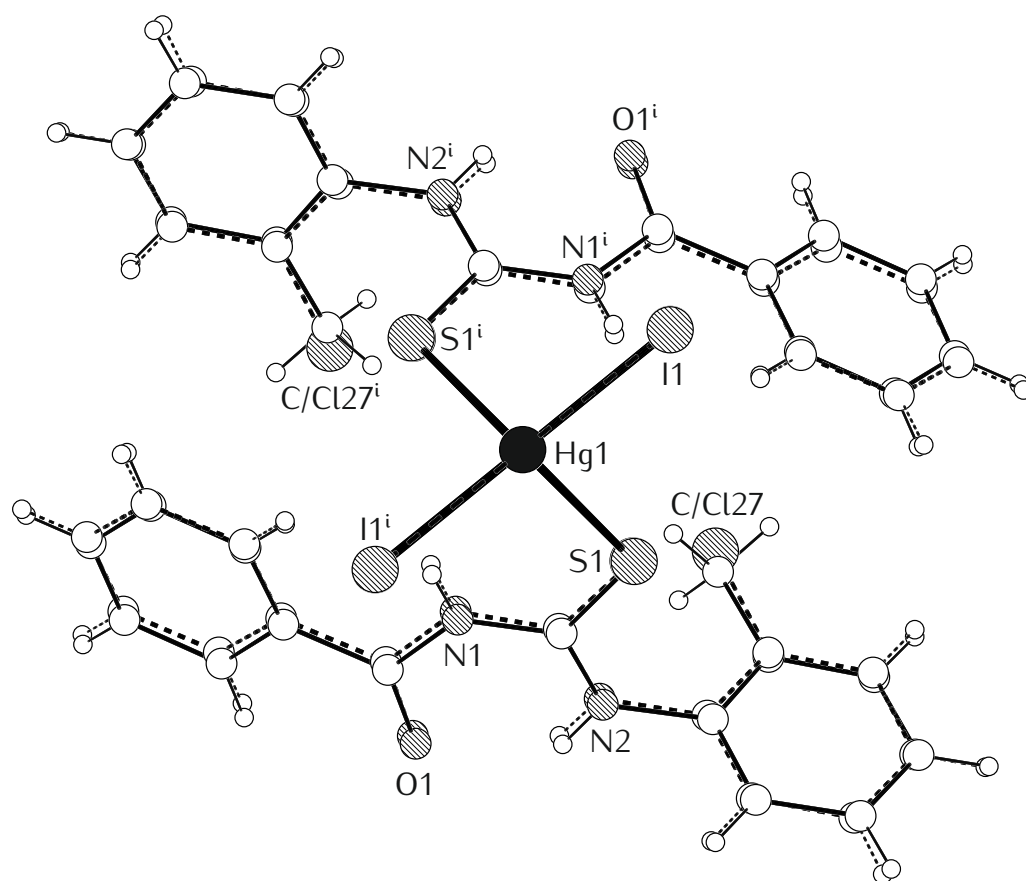
Ryc. 5.7: Nałożenie kationów związków \mathcal{C}^7 (linia ciągła) i \mathcal{C}^8 (linia przerywana). Operacje symetrii: (i) $-x, -y, 1-z$; (ii) $-1+x, -1+y, -1+z$; (iii) $1-x, 1-y, 2-z$.

5.6.4 Porównanie związku \mathcal{H}^6 i jego analogu chlorowego

Związek \mathcal{H}^6 zawiera w swojej strukturze ligand \mathcal{L}^2 . Znany jest jednak analogiczny związek kompleksowy powstały w wyniku reakcji jodku rtęci(II) z 1-benzoilo-3-(2-chlorofenyl)tiomocznikiem (oznaczymy go jako \mathcal{H}^{6a}) [149]. Związek ten jest nie tylko podobny do związku \mathcal{H}^6 , ale jest również izostrukuralny – obydwa krystalizują w grupie $C2/c$ z osią dwukrotną przechodzącą przez atom rtęci. Obliczony parametr identyczności komórki elementarnej wynosi $\Pi = 0,005$.

By ilościowo opisać geometrię omawianych cząsteczek obliczyłem parametr izostrukuralności (\rightarrow 2.6). Jego wartość okazała się być bardzo wysoka – $I' = 0,970$. Nałożenie cząsteczek obydwu związków jest przedstawione na Ryc. 5.8.

Same ligandy (jako czyste związki) wykazują również podobną geometrię cząsteczki, jednak nie są one izostrukuralne. Struktura 1-benzoilo-3-(2-chlorofenyl)tiomocznika została opisana równoległe ze strukturą związku \mathcal{H}^{6a} [150].



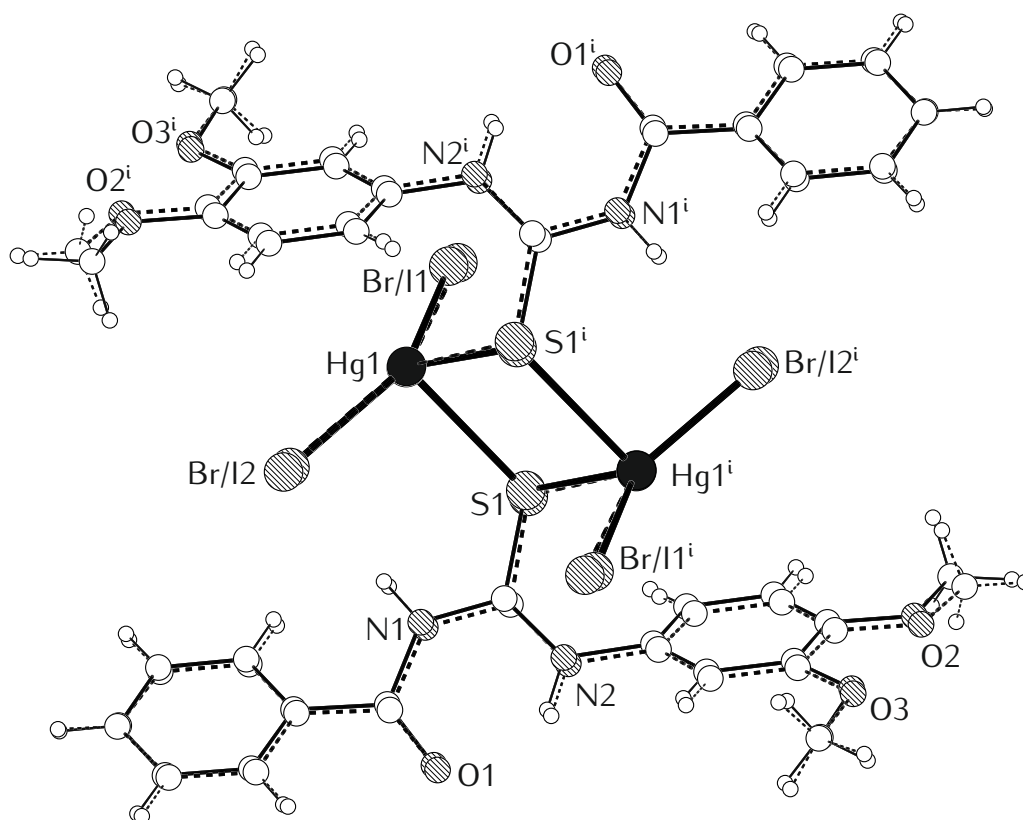
Ryc. 5.8: Nałożenie cząsteczek związków \mathcal{H}^6 (linia ciągła) i \mathcal{H}^{6a} (linia przerywana).

Operacja symetrii: (i) – $x, y, \frac{1}{2} - z$.

5.6.5 Porównanie związków \mathcal{H}^8 i \mathcal{H}^9

Związki \mathcal{H}^8 i \mathcal{H}^9 zostały otrzymane w wyniku reakcji liganda \mathcal{L}^{10} z odpowiednio: bromkiem i jodkiem rtęci(II). Analogicznego związku będącego pochodną chlorku rtęci(II) nie udało się dotąd wyizolować.

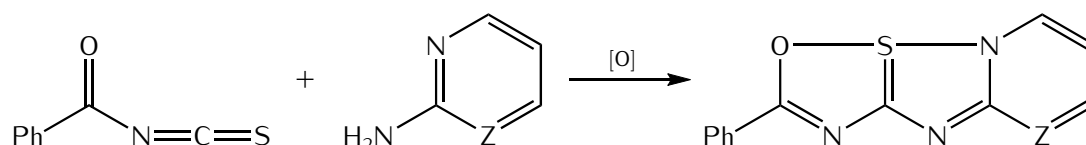
Oba otrzymane związki mają budowę dwurdzeniową z mostkującym ligandem tiomocznikowym (atomy halogenów są terminalne) i wykazują izostrukuralność. Parametry komórek elementarnych zebrane zostały w dodatku A. Parametr identyczności komórki elementarnej wynosi: $\Pi = 0,019$. Bez uwzględnienia atomów wodoru można nałożyć cząsteczki obu związków z $\text{RMSD} = 0,12 \text{ \AA}$ (Ryc. 5.9).



Ryc. 5.9: Nałożenie cząsteczek związków \mathcal{H}^8 (linia ciągła) i \mathcal{H}^9 (linia przerywana). Operacja symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

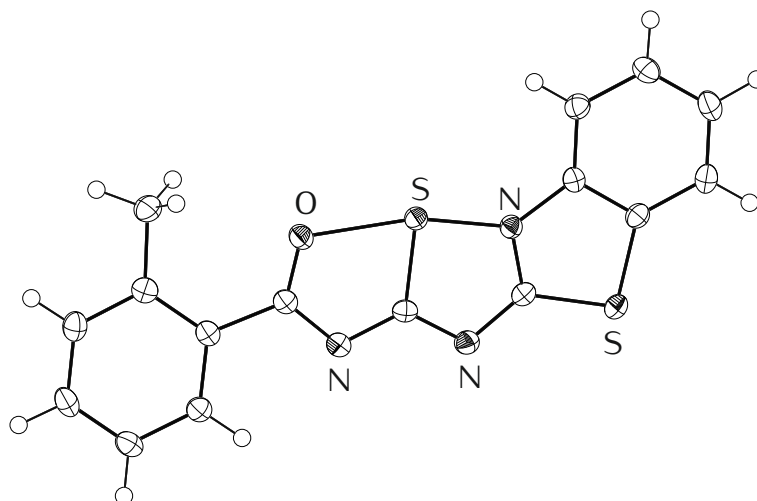
5.7 Oksydacyjna heterocyklizacja 1-benzoilo-3-(2-pirydylo)tiomoczników

W wyniku addycji pochodnych 2-aminopirydyny do izotiocyjanianu benzoilu zamiarłem otrzymać odpowiednie tiomoczniki (\rightarrow 3.4). Udaje się tego dokonać wykorzystując zwykłą 2-aminopirydynę ($Z = \text{CH}$) [151], jednak gdy do reakcji zostały użyte 2-amino-3-pikolina ($Z = \text{CMe}$) oraz 2-aminopirymidyna ($Z = \text{N}$) otrzymaliśmy odpowiednio związki \mathcal{R}^2 i \mathcal{R}^3 :



Utleniaczem w tej reakcji jest tlen z powietrza. Choć znany jest szereg reakcji heterokondensacji, to produkty tego typu nie były dotąd opisywane w literaturze. Przedstawiona reakcja wydaje się być najprostszą metodą otrzymywania takich połączeń. Wprawdzie wydajności nie są imponujące (rzędu 50% – \mathcal{S}^{12} , \mathcal{S}^{13}), to z pewnością optymalizacja warunków reakcji pozwoli na ich zwiększenie.

Jedynym znanym związkiem, który zawiera ugrupowanie [1,2,4]tiadiazolo[1,5-*b*][1,2,4]oksatiazolu jest związek przedstawiony na Ryc. 5.10.



Ryc. 5.10: Struktura rentgenograficzna cząsteczki 2-(*o*-tolilo)-11 λ^4 -benzo[4',5']tiadiazolo[3',2':2,3][1,2,4]tiadiazolo[1,5-*b*][1,2,4]oksatiazolu. Na podstawie: [152].

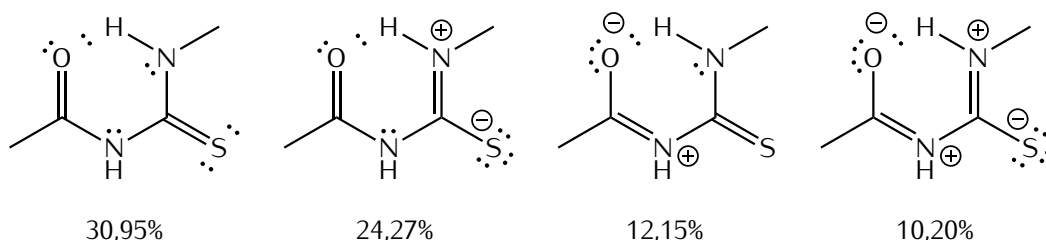
Choć związki \mathcal{R}^2 i \mathcal{R}^3 są podobne, to krystalizują w różnych grupach przestrzennych (odpowiednio: $P2_1/n$ i $C2/c$) i ich struktury są znacząco różne.

5.8 Pseudoaromatyczne pierścienie S(6) w strukturach 3-monopodstawionych 1-acylotiomoczników

Jak zostało to już nakreślone, w strukturach 3-monopodstawionych 1-acylotiomoczników powszechnie występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H...O=C, czego skutkiem jest powstanie motywu S(6) (→ 2.5.3) oraz przyjęcie przez cząsteczkę geometrii typu S (→ 2.2.2) – Ryc. 5.11. Motyw ten wykazuje wiele właściwości charakterystycznych dla pierścienia aromatycznego [106].

Obserwując struktury 1-benzoilotiomoczników oraz ich połączeń kompleksowych przedstawionych w niniejszej rozprawie łatwo można dostrzec, że w wielu z nich występują oddziaływania *stackingowe* pomiędzy pierścieniami S(6), a grupami fenylowymi (Ryc. 2.30), jak również oddziaływania S(6)⋯S(6).

Opisywany pierścień jest płaski i może zawierać 6 elektronów π , co sprawia, że spełnia on regułę Hückla. W układach aromatycznych oczekuje się silnej delokalizacji gęstości elektronowej, co udało mi się potwierdzić dla pierścienia S(6) przy pomocy metod obliczeniowych (Ryc. 5.11).



Ryc. 5.11: Zestawienie głównych struktur granicznych dla modelowej cząsteczki 1-acetylo-3-metylotiomocznika. Wartości pod wzorami oznaczają udział danej struktury granicznej w hybrydzie rezonansowej. Struktury z udziałem poniżej 10% zostały pominięte. Opracowano na podstawie obliczeń NRT [153] (GenNBO 5.0 [154]) z gęstości elektronowej wyznaczonej na poziomie MP2/6-31+G(d,p) (Gaussian 03W [126]). Na podstawie: [41].

Jedną z ilościowych miar stopnia aromatyczności jest parametr HOMA (→ 2.6). Został on wyznaczony dla wszystkich pierścieni S(6) obecnych w strukturach opisywanych w niniejszej rozprawie. Wartości te zestawione są w Tab. 5.5.

Można zauważyć, że oddziaływania *stackingowe* występują jedynie w przypadku pierścieni z dużą wartością parametru HOMA. Najmniejsza wartość, przy której obserwuje się takie oddziaływania to HOMA = 0,73 (dla związków \mathcal{C}^1 oraz \mathcal{H}^6).

Tab. 5.5: Długości wiązań (Å) oraz parametry HOMA wyznaczone dla pierścieni S(6) występujących w strukturach opisywanych związków. Numeracja atomów podana w nagłówku tabeli odpowiada jedynie pierwszej cząsteczce 1-benzoilotiomicznika obecnej w danej strukturze. W przypadku, gdy symetrycznie niezależnych cząsteczek jest więcej numery odpowiednich atomów można odnaleźć w rozdziale 4 oraz w załączonym na płycie CD pliku CIF. W ostatniej kolumnie znajduje się informacja czy pierścień S(6) w danej strukturze bierze udział w oddziaływaniach *stackingowych*.

Związek	O1–C10	C10–N1	N1–C1	C1–N2	HOMA	<i>stacking</i>
\mathcal{L}^1	1,222	1,375	1,393	1,326	0,81	+
\mathcal{L}^2	1,225	1,373	1,388	1,330	0,83	+
\mathcal{L}^3	1,223	1,375	1,396	1,323	0,80	–
\mathcal{L}^5	1,225	1,378	1,398	1,332	0,80	+
\mathcal{L}^7	1,213	1,378	1,397	1,326	0,75	+
\mathcal{L}^8	1,225	1,379	1,389	1,323	0,82	+
\mathcal{L}^9	1,217	1,377	1,403	1,313	0,74	+
"	1,220	1,372	1,395	1,309	0,78	+
\mathcal{L}^{10}	1,224	1,372	1,399	1,330	0,80	+
\mathcal{C}^1	1,223	1,380	1,365	1,319	0,85	+
"	1,212	1,382	1,364	1,309	0,80	+
"	1,205	1,379	1,392	1,325	0,73	+
\mathcal{C}^2	1,225	1,392	1,385	1,323	0,79	–
\mathcal{H}^1	1,221	1,397	1,365	1,322	0,81	–
"	1,218	1,390	1,366	1,306	0,80	+
\mathcal{H}^2	1,219	1,379	1,364	1,311	0,84	+
\mathcal{H}^3	1,212	1,398	1,365	1,301	0,75	+
\mathcal{H}^4	1,233	1,393	1,377	1,313	0,82	+
\mathcal{H}^5	1,207	1,368	1,414	1,303	0,67	–
\mathcal{H}^6	1,208	1,402	1,368	1,315	0,73	+
\mathcal{H}^7	1,209	1,404	1,395	1,295	0,64	–
\mathcal{H}^8	1,208	1,396	1,357	1,308	0,75	–
\mathcal{H}^9	1,215	1,423	1,379	1,295	0,63	–

5.9 Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań udało mi się otrzymać dziesięć ligandów będących pochodnymi 1-benzoilotiomocznika (→ 4.1), z czego połowa nie była opisana wcześniej w literaturze. W wyniku nieoczekiwanego przebiegu reakcji syntezy ligandów otrzymałem również trzy związki heterocykliczne (→ 4.2).

W wyniku reakcji ligandów z halogenkami miedzi(I) otrzymałem osiem związków kompleksowych (→ 4.3), w tym jeden dwurdzeniowy. Niektóre z tych związków były opisywane wcześniej w literaturze, jednak wymagały ponownego pomiaru (np. ze względu na złe parametry rozwiązania, lub odmienną temperaturę pomiaru).

Przeprowadzenie analogicznych reakcji z halogenkami rtęci(II) pozwoliło na otrzymanie dziewięciu, nieopisywanych dotąd w literaturze, potąceń kompleksowych (→ 4.4). Wśród związków tych można wyróżnić pięć polimerów koordynacyjnych (w tym jeden o $LK = 5$), dwa kompleksy jednordzeniowe i dwa dwurdzeniowe.

Analiza strukturalna oraz badania fizykochemiczne i teoretyczne otrzymanych potąceń pozwoliły stwierdzić m.in., że:

- Centrum koordynacyjne opisywanych związków kompleksowych o $LK = 4$ przyjmuje najczęściej geometrię tetraedryczną, jednak w przypadku rtęci znacznie częściej obserwuje się silne odchylenia (→ 5.2).
- W kryształach ligandów będących 3-monopodstawionymi pochodnymi 1-benzoilotiomocznika (pochodne amin pierwszorzędowych):
 - obserwuje się tworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego $N-H\cdots O$ – motyw **S(6)**. Motywy takie wykazują wiele właściwości charakterystycznych dla pierścienia aromatycznego (→ 5.8).
 - o ile nie wystąpią dodatkowe okoliczności, obserwuje się tworzenie dwóch międzycząsteczkowych wiązań $N-H\cdots S$ łączących cząsteczki w centrosymetryczne dimery – motyw **R₂²(8)** (→ 2.2.2). Dimerów takich nie można zaobserwować, gdy cząsteczka jest optycznie czynna (→ 5.4).
- Związki kompleksowe halogenków rtęci(II) z opisywanymi ligandami często tworzą jednowymiarowe polimery koordynacyjne (→ 5.5).
- Część otrzymanych związków tworzy kryształy izostrukturalne (nawet pomimo obecności innych podstawników) (→ 5.6).
- W wyniku addycji pochodnych 2-aminopirydyny do izotiocyanianu benzoilu mogą powstawać skondensowane związki heterocykliczne (→ 5.7).

Podziękowania

W trakcie czterech lat doktoratu wiele osób przyczyniło się do kształtowania moich zainteresowań naukowych oraz wniosło wkład w powstanie tej rozprawy doktorskiej. W szczególności chciałbym podziękować:

- prof. dr hab. inż. Barbarze Becker za opiekę naukową praktycznie od początku studiów; umożliwienie prowadzenia badań i rozwoju zainteresowań naukowych; nieocenioną pomoc merytoryczną.
- dr. hab. inż. Jarosławowi Chojnackiemu za wprowadzenie mnie w tematykę krytalografii i wiele godzin rozmów, które pozwoliły mi na lepsze jej zrozumienie; praktyczną naukę, która pozwoliła mi na samodzielne prowadzenie eksperymentów dyfrakcyjnych i interpretację otrzymanych wyników; pomoc w prowadzeniu badań teoretycznych.
- prof. dr hab. inż. Marii Milewskiej za wytrwałe recenzowanie moich sprawozdań rocznych; cenne uwagi nomenklaturowe; umożliwienie przeprowadzenia badań skręcalności optycznej.
- inż. Damianowi Rosiakowi za pomoc w syntezie i badaniach nad 1-benzoilotiomocznikami oraz ich połączeniami kompleksowymi.
- Rodzicom za wsparcie w trudnych chwilach.

Część obliczeń w programie Gaussian została przeprowadzona w Centrum Informatycznym Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (→ 3.2.1).

Część badań została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantów: N N204 543339 oraz N N204 150237.



Parametry krystalograficzne omawianych związków

Tablice na kolejnych stronach zawierają podstawowe dane krystalograficzne omawianych związków organicznych oraz połączeń kompleksowych. Zastosowane oznaczenia zostały wyjaśnione w Wykazie skrótów i oznaczeń na stronie [iii](#). Szersze omówienie wybranych parametrów znajduje się na końcu podrozdziału [2.5.2](#).

Kod	\mathcal{L}^1 [132]	\mathcal{L}^2 [134]	\mathcal{L}^3 [53]	\mathcal{L}^4 [136]	\mathcal{L}^5 [137]
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{12}N_2OS$	$C_{15}H_{14}N_2OS$	$C_{12}H_{16}N_2OS$	$C_{22}H_{20}N_2OS$	$C_{13}H_{11}N_3OS$
M , g/mol	256,32	270,34	236,33	360,46	257,31
T_{exp} , K	293	294	297	100	293
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1$	$P\bar{1}$
a , Å	12,8492(11)	5,6441(10)	11,6226(9)	7,7338(5)	7,828(2)
b , Å	5,1963(5)	25,165(4)	5,7852(4)	24,3478(16)	8,688(2)
c , Å	19,5971(18)	9,6851(17)	19,800(7)	9,8593(6)	10,892(3)
α , °	90	90	90	90	111,785(3)
β , °	104,484(2)	90,216(3)	105,49(1)	90,0740(10)	92,152(4)
γ , °	90	90	90	90	111,499(4)
V , Å ³	1266,9(2)	1375,6(4)	1283,0(5)	1856,5(2)	627,0(3)
Z ; $F(000)$	4; 536	4; 568	4; 504	4; 760	2; 268
d_{calc} , g/cm ³	1,344	1,305	1,224	1,290	1,363
μ , 1/mm	0,244	0,228	2,092	0,187	0,249
N_{ref}	2917	7656	2850	17536	3239
N_{ref} [niezależne]	2917	2792	2284	8469	2263
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	2304	1816	2138	7807	1879
R_{int} , %	1,72	2,89	2,18	5,50	1,30
R_1 , %	4,49	3,87	6,06	5,84	4,30
wR_2 , %	12,52	10,91	15,68	15,72	10,60

Kod	\mathcal{L}^6 [BW]	\mathcal{L}^7 [BW]	\mathcal{L}^8 [BW]	\mathcal{L}^9 [BW]	\mathcal{L}^{10} [BW]
Wzór sumaryczny	$C_{32}H_{30}N_4O_2S_2$	$C_{16}H_{16}N_2OS$	$C_{16}H_{16}N_2OS$	$C_{11}H_{14}N_2O_2S$	$C_{16}H_{16}N_2O_3S$
M , g/mol	566,72	284,37	284,37	238,3	316,37
T_{exp} , K	298	298	298	298	293
Układ krystalograficzny	jednoskośny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P 2_1/c$	$P 2_12_12_1$	$C 2/c$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
a , Å	4,7767(2)	7,4338(12)	31,268(2)	22,4150(17)	6,5450(4)
b , Å	25,1653(16)	10,1300(14)	5,9308(3)	8,1479(5)	9,3526(6)
c , Å	11,9998(8)	19,988(2)	19,1351(14)	13,4592(9)	12,7820(8)
α , °	90	90	90	90	94,047(5)
β , °	91,585(5)	90	118,686(10)	102,618(7)	93,143(5)
γ , °	90	90	90	90	95,735(5)
V , Å ³	1441,91(15)	1505,2(4)	3112,9(4)	2398,8(3)	775,05(8)
Z ; $F(000)$	2; 596	4; 600	8; 1200	8; 1008	2; 332
d_{calc} , g/cm ³	1,305	1,255	1,214	1,320	1,356
μ , 1/mm	0,221	0,212	0,205	0,257	0,223
N_{ref}	7277	2262	9846	8245	4858
N_{ref} [niezależne]	2685	2959	3063	4207	3039
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	2021	2262	2334	2759	1883
R_{intr} , %	3,10	2,73	1,91	3,53	2,56
R_1 , %	5,00	5,52	4,65	6,36	7,08
wR_2 , %	12,31	14,75	12,67	20,93	20,87

Kod	\mathcal{R}^1 [BW]	\mathcal{R}^2 [BW]	\mathcal{R}^3 [BW]	e^1 [BW]	e^2 [BW]
Wzór sumaryczny	$C_{20}H_0N_4O_2S_2$	$C_{14}H_{11}N_3OS$	$C_{12}H_8N_4OS$	$C_{42}H_{36}ClCuN_6O_3S_3$	$C_{48}H_{48}ClCuN_6O_3S_3$
M , g/mol	392,36	269,32	256,28	867,94	952,09
T_{exp} , K	293	293	293	295	120
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	regularny
Grupa przestrzenna	$P2/c$	$P2_1/n$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$I2_13$
a , Å	17,0120(16)	7,2421(10)	11,2756(7)	10,9612(6)	20,9714(8)
b , Å	12,9233(7)	17,874(2)	8,8594(6)	11,0264(6)	20,9714(8)
c , Å	16,2046(13)	9,6621(13)	22,1903(14)	19,9814(9)	20,9714(8)
α , °	90	90	90	101,013(4)	90
β , °	108,617(9)	96,120(14)	97,582(6)	93,411(4)	90
γ , °	90	90	90	114,510(5)	90
V , Å ³	3376,2(5)	1243,6(3)	2197,3(2)	2130,73(19)	9223,2(6)
Z ; $F(000)$	6; 1176	4; 560	8; 1056	2; 896	8; 3968
d_{calc} , g/cm ³	1,158	1,438	1,549	1,353	1,371
μ , 1/mm	0,255	0,254	0,286	0,767	0,716
N_{ref}	11814	4223	4013	15472	5442
N_{ref} [niezależne]	6029	2427	2146	7934	3035
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	3981	1823	1581	3028	2171
R_{int} , %	6,11	2,63	4,30	7,00	3,93
R_1 , %	8,52	5,35	5,42	6,20	4,16
wR_2 , %	24,82	15,39	19,90	18,10	8,53

Kod	c ³ [BW]	c ⁴ [BW]	c ⁵ [BW]	c ⁶ [BW]	c ⁷ [BW]
Wzór sumaryczny	C ₆₉ H ₆₆ BrCuN ₆ O ₄ S ₃	C ₂₆ H ₂₆ ClCuN ₄ O ₂ S ₂	C ₅₈ H ₆₀ Cu ₂ I ₂ N ₈ O ₂ S ₄	C ₃₆ H ₈₀ ClCuN ₈ S ₄	C ₈ H ₂₀ ClCuN ₄ S ₄
M, g/mol	1282,9	573,62	1410,26	852,31	299,51
T _{exp} , K	293	150	150	293	150
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny	tetragonalny
Grupa przestrzenna	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P _{2,1/c}	I $\bar{4}$
a, Å	11,4439(4)	9,4433(3)	10,0763(3)	10,995(2)	12,3611(5)
b, Å	12,2913(5)	12,0368(4)	13,1917(5)	25,541(3)	12,3611(5)
c, Å	24,047 33(9)	12,6565(4)	13,2512(5)	18,013(2)	5,4338(4)
α , °	94,887(3)	89,072(3)	111,245(4)	90	90
β , °	91,254(3)	73,861(3)	107,374(3)	106,512(15)	90
γ , °	103,383(3)	69,325(3)	100,892(3)	90	90
V, Å ³	3279,2(2)	1287,55(7)	1476,77(9)	4849,7(12)	830,27(8)
Z; F(000)	2; 1332	2; 592	1; 708	8; 3696	2; 412
d _{calc} , g/cm ³	1,299	1,480	1,586	2,335	1,598
μ , 1/mm	1,089	1,141	1,955	1,420	1,968
N _{ref}	20238	9822	9615	15399	1569
N _{ref} [niezależne]	11545	5745	5731	7690	700
N _{ref} [I > 2 σ (I)]	5666	4847	4906	2571	670
R _{int} , %	5,61	2,13	2,24	7,05	2,62
R ₁ , %	6,93	4,49	3,93	24,00	3,10
wR ₂ , %	24,58	12,19	9,25	58,98	7,98

Kod	e^8 [BW]	\mathcal{H}^1 [BW]	\mathcal{H}^2 [BW]	\mathcal{H}^3 [BW]	\mathcal{H}^4 [BW]
Wzór sumaryczny	$C_8H_{20}BrCuN_4S_4$	$C_{29}H_{28}Cl_2HgN_4O_3S_2$	$C_{14}H_{14}Br_2HgN_2O_2S$	$C_{14}H_{12}HgI_2N_2OS$	$C_{15}H_{16}Cl_2HgN_2O_2S$
M , g/mol	443,97	816,16	634,74	710,71	559,85
T_{exp} , K	150	293	293	293	293
Układ krystalograficzny	tetragonalny	rombowy	rombowy	rombowy	rombowy
Grupa przestrzenna	$I\bar{4}$	$P bca$	$P bca$	$P bca$	$P bca$
a , Å	12,5212(5)	17,9343(11)	18,5937(14)	10,8279(5)	19,4695(12)
b , Å	12,5212(5)	11,9226(6)	7,5632(4)	8,7422(5)	7,5529(5)
c , Å	5,4895(3)	29,1985(12)	24,6859(18)	37,5981(19)	23,982(4)
α , °	90	90	90	90	90
β , °	90	90	90	90	90
γ , °	90	90	90	90	90
V , Å ³	860,65(7)	6243,3(6)	3471,5(4)	3559,0(3)	3526,5(6)
Z ; $F(000)$	2; 448	8; 3200	8; 2352	8; 2560	8; 2128
d_{calc} , g/cm ³	443,97	1,737	2,429	2,653	2,109
μ , 1/mm	4,065	5,272	13,598	12,235	9,159
N_{ref}	1121	14388	21104	21074	22149
N_{ref} [niezależne]	690	6130	3410	3495	3464
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	653	4174	2152	2873	2374
R_{int} , %	1,85	5,20	11,35	6,56	11,25
R_1 , %	2,57	5,91	7,66	5,92	7,14
wR_2 , %	5,93	14,67	23,36	15,32	19,37

Kod	\mathcal{H}^5 [BW]	\mathcal{H}^6 [BW]	\mathcal{H}^7 [BW]	\mathcal{H}^8 [BW]	\mathcal{H}^9 [BW]
Wzór sumaryczny	$C_{15}H_{14}Br_2HgN_2OS$	$C_{30}H_{28}HgI_2N_4O_2S_2$	$C_{12}H_{16}Br_2HgN_2OS$	$C_{32}H_{32}Br_4Hg_2N_4O_6S_2$	$C_{32}H_{32}Hg_2I_4N_4O_6S_2$
M , g/mol	630,95	995,07	596,74	1353,55	1541,51
T_{exp} , K	293	293	293	293	293
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	tetragonalny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{4}_2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a , Å	11,8229(7)	20,921(2)	21,1776(6)	9,9088(9)	10,1781(6)
b , Å	20,5663(9)	8,7913(6)	21,1776(6)	26,060(3)	26,4742(19)
c , Å	7,8419(4)	20,216(3)	7,8096(6)	7,6223(8)	7,7759(6)
α , °	90	90	90	90	90
β , °	103,466(6)	118,344(14)	90	90,378(9)	91,683(5)
γ , °	90	90	90	90	90
V , Å ³	1854,36(17)	3272,3(7)	3502,5(3)	1968,2(3)	2094,4(3)
Z ; $F(000)$	4; 1168	4; 1880	8; 2208	2; 1264	2; 1408
d_{calc} , g/cm ³	2,259	2,020	2,263	2,284	2,444
μ , 1/mm	12,723	6,751	13,465	12,003	10,413
N_{ref}	6849	5714	11999	12320	13424
N_{ref} [niezależne]	3651	3194	3083	3882	4116
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	2403	2394	2131	2441	2989
R_{int} , %	3,53	4,17	5,68	6,56	7,28
R_1 , %	4,61	5,09	5,18	5,18	6,53
wR_2 , %	12,07	13,46	13,83	11,45	19,50

B

Indeksy strukturalne τ_4 i τ'_4 dla czterokoordynacyjnych związków kompleksowych miedzi i rtęci z ligandami tiomocznikowymi

W poniższych tabelach zestawiono czterokoordynacyjne związki kompleksowe zdeponowane w bazie danych strukturalnych CSD zawierające ugrupowanie $M-S=C(NR_2)_2$ (gdzie: M – miedź lub rtęć, R – atom wodoru lub węgla). Ponadto zamieszczono związki opisywane w niniejszej rozprawie, które również spełniają powyższy warunek. Dla każdego związku podano jego kod (z bazy CSD lub wykazu związków niniejszej rozprawy), grupę przestrzenną, N – liczbę atomów danego metalu w cząsteczce związku kompleksowego (∞ – polimer koordynacyjny), sześć kątów walencyjnych centrum koordynacji w kolejności malejącej, gdzie największe z nich to β i α , a także parametry strukturalne τ_4 i τ'_4 (\rightarrow 2.4.1). Związki metaloorganiczne zostały pominięte.

B.1 Związki kompleksowe miedzi(II)

Kod	Grupa przestrzenna	N	Kąty walencyjne centrum koordynacji						τ_4	τ'_4
			β		α					
CMTUCU10	$P2_1$	1	145,02	140,23	102,49	97,62	92,53	90,77	0,53	0,52
HIPQAY	Ia	1	173,03	165,16	98,10	92,53	86,43	84,03	0,15	0,13
"	"	"	168,07	165,30	98,57	93,58	85,58	84,16	0,19	0,18
"	"	"	167,88	163,12	98,46	93,73	86,51	83,88	0,21	0,19
KENCUB	$P2_1/c$	2	170,08	169,89	96,99	95,45	92,90	74,51	0,14	0,14
KENCUB10	$P2_1/c$	2	170,08	169,89	96,99	95,45	92,90	74,51	0,14	0,14
LEQZIQ	$Pccn$	2	115,92	115,24	112,47	108,36	102,72	101,81	0,91	0,91
MEVZEU	$Pbcn$	1	142,84	132,46	99,97	99,97	94,80	94,80	0,60	0,57
NILSOQ	$P4_3$	1	162,05	160,74	101,50	93,31	85,57	83,95	0,26	0,26
SALGCU01	$I2/a$	1	174,33	160,50	101,16	93,06	83,44	83,31	0,18	0,14
SALGCU10	$C2/c$	1	174,08	160,21	100,78	93,41	83,63	83,30	0,18	0,14
WUKCEK	$P\bar{1}$	2	118,46	113,68	109,88	105,63	105,03	102,39	0,91	0,89
YARLIN	$P4_2/n$	∞	113,66	111,39	107,96	107,96	107,96	107,96	0,96	0,95
ZIXPOL	$P2_1/a$	2	171,53	161,96	96,50	96,06	92,22	76,05	0,19	0,16
"	"	"	166,88	152,53	96,76	96,64	93,85	77,28	0,29	0,24
ZIXPUR	$P\bar{1}$	2	172,98	167,55	97,63	95,25	90,85	75,81	0,14	0,12
ZIXQAY	$P2_1/a$	2	167,99	152,10	97,02	96,70	93,26	76,95	0,28	0,23
"	"	"	167,92	150,28	98,71	96,05	93,05	77,07	0,30	0,24

B.2 Związki kompleksowe miedzi(I)

Kod	Grupa przestrzenna	N	Kąty walencyjne centrum koordynacji						τ_4	τ'_4
			β		α					
\mathcal{C}^1	$P\bar{1}$	1	112,92	110,85	109,30	109,24	108,73	105,89	0,97	0,96
\mathcal{C}^2	$I2_13$	1	112,09	112,09	112,09	106,70	106,70	106,70	0,96	0,96
\mathcal{C}^3	$P\bar{1}$	1	120,18	112,09	109,37	106,92	105,10	102,56	0,91	0,88
\mathcal{C}^5	$P\bar{1}$	2	119,11	117,25	109,47	106,79	104,82	97,01	0,88	0,87
\mathcal{C}^6	$P2_1/c$	1	118,66	116,53	115,28	115,15	97,60	95,01	0,88	0,88
\mathcal{C}^7	$I\bar{4}$	1	112,70	112,70	112,70	112,70	103,19	103,19	0,95	0,95
\mathcal{C}^8	$I\bar{4}$	1	113,04	113,04	113,04	113,04	102,55	102,55	0,95	0,95
AVESUQ	$P2_1/m$	1	134,85	119,14	119,14	92,09	92,09	87,24	0,75	0,70
AVETEB	$P2_1/c$	1	130,45	126,07	125,20	88,49	87,40	85,23	0,73	0,72
AVETOL	$P2_12_12_1$	1	134,50	133,15	111,79	88,74	87,81	85,50	0,65	0,65
BEBTEJ	$C2/c$	1	124,91	110,95	108,55	107,71	106,43	96,72	0,88	0,84
BEBTIN	$P\bar{1}$	1	122,77	116,52	107,62	104,84	102,06	101,64	0,86	0,84
BEHFOL	$Pbca$	1	128,97	109,57	109,33	105,22	102,23	100,55	0,86	0,80
CARDUV	$P\bar{1}$	1	125,25	115,96	110,58	109,53	105,90	86,58	0,84	0,81
"	"	"	122,93	118,47	109,73	109,44	107,18	86,61	0,84	0,83
CBIUCU	$C2/c$	∞	119,19	118,38	116,35	101,08	99,86	93,89	0,87	0,87
CEFGUR	$P2_1/c$	1	122,72	112,80	109,42	106,55	102,91	102,31	0,88	0,85
CINPEV	$P2/c$	2	122,53	120,08	111,10	109,51	104,81	86,91	0,83	0,82
"	"	"	118,10	117,57	109,15	108,48	102,66	98,69	0,88	0,88
"	"	"	117,93	117,40	110,11	108,33	105,98	95,58	0,88	0,88
CINPOF	$P\bar{1}$	2	119,32	115,39	110,82	109,20	100,49	98,36	0,89	0,88
"	"	"	118,01	116,29	113,43	105,29	100,74	99,52	0,89	0,89
CLIMTC01	$P2_1/c$	2	115,87	109,86	109,51	108,84	106,41	106,06	0,95	0,93

↓ kontynuacja na kolejnej stronie ↓

Kod	Grupa przestrzenna	N	Kąty walencyjne centrum koordynacji						τ_4	τ'_4
			β	α						
CMEPCU	$P2_1/c$	∞	116,21	112,02	109,06	108,46	107,92	102,17	0,93	0,92
COLNUN	$P2_1/a$	∞	120,18	118,08	108,76	105,69	101,14	99,12	0,86	0,86
"	"	"	116,49	112,95	111,43	106,78	106,17	102,84	0,93	0,91
CUTHIC02	$P4_32_12$	∞	115,54	113,87	110,83	109,25	107,40	100,04	0,93	0,92
CUTHIC03	$P4_12_12$	∞	115,47	114,00	110,91	109,14	107,55	99,84	0,93	0,92
DIFSOB	$I2/a$	2	122,80	116,55	115,28	102,43	102,33	97,39	0,86	0,84
DUJSAC	$P\bar{1}$	∞	117,57	115,30	108,65	105,29	105,15	104,26	0,90	0,89
ECEVOX	$C2/c$	4	121,53	114,38	111,27	106,46	105,98	97,27	0,88	0,86
"	"	"	118,28	111,30	109,58	105,93	105,76	105,02	0,92	0,90
"	"	"	115,73	115,70	110,71	108,86	107,13	98,88	0,91	0,91
"	"	"	112,80	112,12	108,46	108,43	108,13	106,64	0,96	0,96
ETUCUN01	$C2/c$	4	129,91	113,27	108,19	108,14	100,44	89,31	0,83	0,78
"	"	"	124,94	114,20	111,24	106,15	105,12	92,45	0,86	0,82
ETUCUN02	$C2/c$	4	129,30	113,50	108,71	108,24	100,23	89,58	0,83	0,78
"	"	"	124,32	114,34	111,18	106,79	105,35	92,21	0,86	0,83
EWOPIP	$Pccn$	1	125,72	113,69	106,75	104,63	103,41	102,98	0,85	0,82
EYOTUI	$I4_1/a$	1	113,65	113,65	107,43	107,43	107,43	107,43	0,94	0,94
FEPCEI	$P2_1/n$	∞	116,88	111,48	109,54	107,64	106,79	103,82	0,93	0,92
FOWHAB	$P2_1/n$	1	124,72	112,92	107,56	104,71	104,04	103,01	0,87	0,83
"	"	"	120,07	108,80	108,45	107,62	106,08	105,37	0,93	0,89
GADHID	$P\bar{1}$	2	116,24	114,51	112,91	105,98	104,37	102,10	0,92	0,91
"	"	"	116,05	114,53	112,81	110,90	106,79	93,06	0,92	0,91
GADHOJ	$P2_1/c$	1	122,45	112,10	106,14	105,98	105,70	104,55	0,89	0,86
GAPNUG	$P2_1/c$	2	117,19	116,19	110,06	106,05	103,58	102,87	0,90	0,89
GENGUD	$P\bar{1}$	1	115,24	111,95	111,30	107,97	107,00	103,17	0,94	0,93
GENHAK	$P\bar{1}$	1	128,12	111,79	111,78	103,01	102,04	99,64	0,85	0,80
GUFPIH	$P4_32_12$	∞	118,91	116,35	113,66	110,83	100,34	97,36	0,88	0,88
HOMYAK	$P2_1/c$	3	117,91	117,39	109,60	106,56	102,59	101,28	0,88	0,88
"	"	"	117,66	112,46	108,52	107,51	105,73	105,08	0,92	0,90
"	"	"	115,19	113,73	111,24	110,71	110,29	94,80	0,93	0,92
HOMYEO	$P\bar{1}$	4	121,53	117,73	106,65	103,51	102,30	102,18	0,86	0,84
"	"	"	118,80	112,61	111,87	108,53	105,38	99,83	0,91	0,89
"	"	"	115,36	111,36	109,01	107,67	107,24	105,68	0,94	0,93
"	"	"	114,93	112,79	109,72	107,85	107,30	104,37	0,94	0,93
"	"	"	113,61	111,95	111,37	108,59	108,44	102,73	0,95	0,95
"	"	"	112,40	110,84	109,88	109,15	107,45	106,99	0,97	0,96
"	"	"	111,83	111,23	109,21	109,00	108,70	106,72	0,97	0,97
"	"	"	111,29	111,16	109,45	109,44	108,33	107,07	0,98	0,97
HOMYIS	$P1$	1	116,73	116,05	115,41	105,22	101,58	99,54	0,90	0,90
"	"	"	115,30	114,22	113,50	105,89	104,51	102,11	0,93	0,92
HOMYOY	$P\bar{1}$	2	123,61	117,52	110,88	106,15	100,55	97,60	0,84	0,82
HOMYUE	$P2_1/n$	4	118,94	114,65	111,17	105,27	102,95	102,77	0,90	0,88
"	"	"	115,64	113,93	112,31	107,91	105,89	100,13	0,92	0,92
"	"	"	113,33	111,29	111,27	108,83	107,78	104,27	0,96	0,95
"	"	"	112,95	112,12	111,67	110,68	110,47	98,00	0,96	0,95
HOMZAL	$P21$	2	119,76	114,75	109,25	106,70	103,55	100,83	0,89	0,87
"	"	"	119,00	115,41	108,31	106,61	105,14	100,50	0,89	0,88
IMTCUN01	$P\bar{1}$	1	117,83	115,81	113,80	107,84	103,00	98,76	0,90	0,89
IRAPUM	$P2/c$	2	117,68	116,76	110,25	106,25	105,74	98,05	0,89	0,89
IRAPUM01	$P2/c$	2	117,80	116,94	110,64	105,59	105,40	98,10	0,89	0,89
IYUXOP01	$I\bar{4}$	1	117,16	117,16	105,77	105,77	105,77	105,77	0,89	0,89
JAHFED	Pc	∞	120,21	114,33	110,45	108,73	101,41	98,74	0,89	0,87
"	"	"	117,68	117,57	109,56	108,12	102,48	98,44	0,88	0,88
JAJVAS	$P\bar{1}$	2	114,94	114,87	112,76	107,53	104,15	102,63	0,92	0,92
"	"	"	113,17	110,76	110,69	110,51	108,33	103,15	0,96	0,96
KOGVAE	$P2_1/n$	2	118,00	115,35	110,98	104,22	103,34	102,65	0,90	0,89

↓ kontynuacja na kolejnej stronie ↓

Rozdział B. Indeksy strukturalne τ_4 i τ'_4 dla czterokoordynacyjnych związków kompleksowych miedzi i rtęci z ligandami tiomocznikowymi

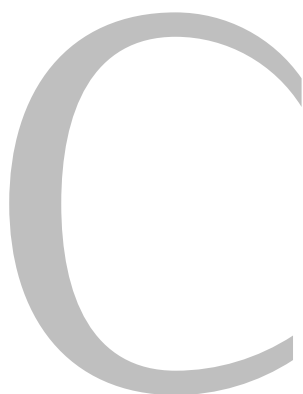
Kod	Grupa przestrzenna	N	Kąty walencyjne centrum koordynacji						τ_4	τ'_4
			β	α						
MAVKEA	<i>C c</i>	6	125,94	110,96	109,01	106,67	101,72	99,76	0,87	0,83
"	"	"	120,53	111,08	110,77	108,15	104,74	99,35	0,91	0,88
"	"	"	118,31	117,67	107,62	106,82	102,65	102,36	0,88	0,88
"	"	"	117,24	117,24	107,28	107,25	105,60	100,45	0,89	0,89
"	"	"	116,25	115,16	109,89	108,66	103,77	101,99	0,91	0,91
"	"	"	116,02	115,22	110,60	107,87	103,74	102,36	0,91	0,91
MEPVEJ	<i>P 2₁/c</i>	∞	114,03	113,99	111,36	108,49	105,37	103,53	0,94	0,94
MEPVIN	<i>C 2/c</i>	2	121,33	112,49	111,99	110,42	106,16	93,98	0,89	0,87
MEPVINO1	<i>C 2/c</i>	2	121,39	112,75	111,72	110,31	106,17	94,02	0,89	0,87
MEVBOF	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	122,55	117,79	110,77	105,76	100,54	95,00	0,85	0,83
"	"	"	119,99	116,92	114,34	105,29	105,21	94,37	0,87	0,86
"	"	"	119,98	116,67	112,91	105,43	100,87	98,39	0,87	0,86
NABFON	<i>P bca</i>	∞	120,47	112,28	109,23	105,39	105,30	102,64	0,90	0,88
NABFUT	<i>P bca</i>	∞	119,59	112,55	108,22	106,58	106,38	102,47	0,91	0,88
NABGAA	<i>P bca</i>	∞	114,88	114,31	113,47	110,05	101,87	100,82	0,93	0,93
NEPSOS	<i>P 2₁/c</i>	2	119,56	117,04	107,81	107,41	107,13	97,00	0,87	0,87
"	"	"	116,67	114,30	109,65	108,90	103,25	103,08	0,91	0,91
NILRUV	<i>P 3₁c</i>	1	114,69	114,67	114,64	103,58	103,58	103,57	0,93	0,93
NILRUV01	<i>P c</i>	1	118,05	114,38	109,46	106,09	104,21	102,96	0,90	0,89
"	"	"	116,65	114,55	112,05	105,92	105,03	100,59	0,91	0,91
NOGNON	<i>P 2₁/c</i>	2	119,69	113,90	109,74	109,50	104,86	99,02	0,90	0,88
NOGNUT	<i>P 2₁/n</i>	2	115,57	114,89	109,54	107,60	106,86	101,46	0,92	0,92
NOGPAB	<i>P 2₁/n</i>	2	115,06	114,91	110,30	107,58	106,30	101,69	0,92	0,92
NOGPEF	<i>P $\bar{1}$</i>	2	116,76	116,15	114,08	111,35	103,65	92,10	0,90	0,90
NUGJOP	<i>R $\bar{3}$</i>	1	109,93	109,93	109,93	109,01	109,01	109,01	0,99	0,99
NUQWOL	<i>C 2/c</i>	2	122,77	117,33	114,74	98,62	97,06	97,04	0,85	0,83
"	"	"	121,84	119,05	114,67	101,23	96,57	93,17	0,84	0,84
OPOGUW	<i>C 2/m</i>	∞	120,57	114,65	113,13	103,56	102,68	102,39	0,88	0,87
PALZAE	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	124,64	114,54	112,15	104,90	102,04	98,02	0,86	0,83
"	"	"	117,79	112,73	112,45	109,97	105,94	97,87	0,92	0,90
"	"	"	117,35	115,13	110,26	108,84	106,49	96,76	0,90	0,90
PALZAE01	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	124,63	114,86	112,10	104,48	101,82	98,36	0,85	0,82
"	"	"	117,81	112,69	112,54	109,79	105,92	97,98	0,92	0,90
"	"	"	117,22	115,12	110,23	109,18	106,27	96,80	0,91	0,90
PALZEI	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	124,38	114,29	112,72	106,18	100,72	97,89	0,86	0,83
"	"	"	120,02	113,68	110,31	108,55	104,25	97,83	0,90	0,88
"	"	"	117,27	116,53	111,84	110,95	103,27	97,29	0,89	0,89
PALZEIO1	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	124,57	114,69	112,41	105,64	100,44	98,34	0,86	0,83
"	"	"	119,94	113,63	109,98	108,99	104,02	98,06	0,90	0,88
"	"	"	117,50	116,42	111,55	110,75	103,48	97,38	0,89	0,89
PBTUCU	<i>P $\bar{1}$</i>	1	117,33	117,23	116,15	112,10	107,67	81,01	0,89	0,89
PTUCUS10	<i>P 2₁/c</i>	∞	116,48	114,19	113,23	111,71	101,94	99,79	0,92	0,91
PUDBIA	<i>P $\bar{1}$</i>	6	123,01	117,59	106,99	106,97	104,80	94,52	0,85	0,83
PUDBOG	<i>P 2₁/n</i>	∞	118,97	117,17	108,05	106,58	103,39	102,00	0,88	0,87
PUQGEN	<i>P bca</i>	4	116,79	114,88	113,52	108,71	107,42	95,38	0,91	0,90
PUXVOT	<i>P $\bar{1}$</i>	1	120,59	119,85	115,61	109,22	101,56	90,11	0,85	0,85
QITQUG	<i>P 2₁/n</i>	3	118,72	117,73	111,92	104,33	103,37	98,04	0,88	0,87
QITRAN	<i>P 2₁/n</i>	3	119,00	117,78	111,07	105,40	102,81	97,90	0,87	0,87
QIXJAJ	<i>P 2₁2₁2₁</i>	∞	117,58	115,55	112,14	111,15	100,97	99,89	0,90	0,89
"	"	"	115,93	114,91	113,86	110,05	101,49	101,08	0,92	0,91
QUHQQA	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	120,74	114,67	113,99	105,74	105,31	90,79	0,88	0,86
"	"	"	115,28	114,42	114,13	109,63	101,25	100,02	0,92	0,92
QUHQUG	<i>P $\bar{1}$</i>	∞	124,91	114,81	111,17	105,19	102,14	97,84	0,85	0,82
"	"	"	118,70	112,27	109,78	109,28	109,16	96,83	0,91	0,89
"	"	"	116,60	114,96	111,57	108,19	108,14	95,48	0,91	0,91

↓ kontynuacja na kolejnej stronie ↓

Kod	Grupa przestrzenna	N	Kąty walencyjne centrum koordynacji						τ_4	τ'_4
			β	α						
QUHZEZ	$P2_1/c$	∞	123,08	114,95	107,44	105,80	103,58	99,96	0,86	0,84
QUHZUP	$Pbcn$	∞	118,24	115,84	109,02	108,58	103,10	100,85	0,89	0,89
QUJBIH	$P2_1/c$	∞	119,39	117,87	107,57	105,77	103,49	101,06	0,87	0,87
QUJBUT	$P2_1/n$	∞	118,46	113,64	109,46	108,65	102,91	102,85	0,91	0,89
QUJCAA	$P\bar{1}$	1	129,35	115,55	109,15	108,54	101,15	91,67	0,82	0,77
QUJCEE	$P\bar{1}$	∞	118,90	115,62	111,49	106,99	101,17	101,02	0,89	0,88
RAJRAX	$P2_1/n$	1	117,44	114,97	108,05	108,04	107,22	100,63	0,90	0,90
RAJREB	$P2_1/c$	1	128,18	109,91	109,69	104,78	103,10	100,04	0,86	0,81
RIQJUX	$I4_1/a$	1	113,71	113,71	107,40	107,40	107,40	107,40	0,94	0,94
SAQSAF	$Pa\bar{3}$	∞	112,11	112,11	112,11	106,71	106,71	106,71	0,96	0,96
SAQSEJ	$Pa\bar{3}$	∞	113,97	113,97	113,97	104,62	104,62	104,62	0,94	0,94
SAQSIN	$Pa\bar{3}$	∞	115,34	115,34	115,34	103,02	103,02	103,02	0,92	0,92
SAVLUW	$P2_12_12_1$	4	118,91	109,81	108,70	107,27	106,48	104,74	0,93	0,90
"	"	"	118,67	115,37	112,60	107,39	101,26	99,03	0,89	0,88
"	"	"	117,78	114,65	113,97	103,71	103,34	100,28	0,90	0,89
"	"	"	113,70	111,88	110,85	108,61	107,38	103,94	0,95	0,95
SOBROR	$P2_1/n$	1	118,89	116,53	113,97	102,50	100,36	100,11	0,88	0,88
SOGZAP	$P\bar{1}$	2	121,90	120,80	111,75	100,47	98,46	94,36	0,83	0,83
"	"	"	118,78	117,92	116,06	101,56	98,03	97,52	0,87	0,87
"	"	"	113,78	110,01	109,77	109,11	108,73	105,25	0,97	0,95
SOSSOI	$P2_1/c$	1	121,71	111,47	109,62	106,62	103,67	103,03	0,90	0,87
SOSSUO	$P\bar{1}$	1	124,79	110,31	108,31	108,07	103,70	100,93	0,89	0,84
SUCUCL11	$P2_1/c$	∞	127,63	116,46	113,38	103,79	93,98	89,13	0,82	0,79
"	"	"	121,18	118,44	116,02	106,33	97,61	86,56	0,85	0,84
TAVRUD	$P\bar{1}$	∞	118,92	113,38	108,74	107,03	106,85	101,09	0,91	0,89
TAVSAK	Cc	∞	122,63	109,47	109,44	106,58	105,46	101,12	0,91	0,87
TIZRAW	$P\bar{1}$	1	124,49	111,39	110,81	106,43	102,60	100,17	0,88	0,84
TIZREA	$P2_1/n$	1	128,77	114,01	106,06	104,80	103,14	100,47	0,83	0,79
TIZRIE	$P2_1/n$	1	125,06	118,31	105,45	103,60	103,55	102,08	0,83	0,81
TIZROK	$P2_1/c$	1	122,23	110,10	109,38	108,07	103,65	102,90	0,91	0,87
TUKDEJ	$P\bar{1}$	1	113,42	110,14	109,42	109,03	108,84	105,94	0,97	0,96
TUKDIN	$P2_1/a$	1	123,34	115,33	108,69	104,27	103,05	101,04	0,86	0,84
TURFSI11	$P2_12_12_1$	1	118,68	115,57	114,97	110,79	100,83	96,60	0,89	0,88
"	"	"	117,16	117,09	115,96	113,15	101,62	92,72	0,89	0,89
UJOKIO	$P\bar{1}$	2	120,05	114,43	112,12	107,42	104,65	98,00	0,89	0,87
VIKFEB	$I4_1/a$	1	112,89	112,89	107,79	107,79	107,79	107,79	0,95	0,95
VIWBUY	$Pbca$	2	121,77	118,94	111,48	107,47	101,07	95,89	0,85	0,84
VULYAC	$P2_1/n$	2	120,54	116,81	112,84	108,51	102,27	95,94	0,87	0,86
WALRIL	$P\bar{1}$	2	117,37	113,18	112,19	107,23	107,22	99,53	0,92	0,90
WALROR	$P2_1/c$	2	115,98	113,35	112,34	110,42	108,82	93,81	0,93	0,92
WUDFUX	$P2_1/c$	2	118,10	115,90	108,54	106,60	103,60	102,77	0,89	0,89
WUDGAE	$P2_1/n$	2	122,91	121,20	106,14	104,62	99,77	99,23	0,82	0,82
WUDGEI	$P2_1/n$	2	123,12	120,89	105,74	103,82	100,32	99,98	0,82	0,82
XEHFIZ	$P\bar{1}$	4	122,34	120,02	109,25	103,12	101,73	99,03	0,83	0,83
"	"	"	114,10	113,14	111,98	109,36	107,47	100,00	0,94	0,94
XILFUU	$P\bar{3}$	1	118,35	118,34	118,33	99,34	99,33	99,30	0,89	0,87
YELPAH	$P2_1/c$	1	116,76	116,21	111,50	106,83	103,87	102,11	0,90	0,90
YOCPOW	$P\bar{1}$	1	122,17	109,85	109,15	109,06	104,23	101,63	0,91	0,87
"	"	"	118,63	112,05	111,08	110,24	104,71	100,32	0,92	0,90
ZADBOV	$P\bar{1}$	1	123,90	111,51	109,20	108,60	107,35	94,98	0,88	0,84
ZIFGAY	$P\bar{1}$	∞	121,71	116,09	106,04	104,60	103,41	102,57	0,87	0,85
"	"	"	119,28	113,42	108,20	107,45	106,81	101,16	0,90	0,88
ZOZPIN	$P\bar{1}$	1	124,13	111,86	111,26	108,60	103,06	98,02	0,88	0,84
ZZZUVG01	$P4_32_12$	∞	116,66	116,24	113,02	109,83	105,62	95,73	0,90	0,90
"	"	"	116,32	115,02	111,36	109,75	106,79	97,74	0,91	0,91
ZZZUVQ02	$P4_32_12$	∞	115,80	114,87	112,58	108,93	106,36	98,46	0,92	0,91

B.3 Związki kompleksowe rtęci(II)

Kod	Grupa przestrzenna	N	Kąty walencyjne centrum koordynacji						τ_4	τ'_4
			β	α						
\mathcal{H}^1	<i>P bca</i>	1	115,98	113,81	111,47	108,85	105,31	100,79	0,92	0,92
\mathcal{H}^3	<i>P bca</i>	∞	135,95	124,44	98,58	98,21	94,10	85,05	0,71	0,67
\mathcal{H}^4	<i>P bca</i>	∞	131,31	113,42	110,10	104,35	94,51	92,64	0,82	0,76
\mathcal{H}^5	<i>P2₁/c</i>	∞	124,16	119,79	113,26	106,93	91,11	88,74	0,82	0,81
\mathcal{H}^6	<i>C2/c</i>	1	136,17	108,13	108,13	100,37	99,60	99,60	0,82	0,73
\mathcal{H}^7	<i>P4₂/c</i>	∞	131,22	111,15	108,43	105,87	102,06	90,04	0,83	0,77
\mathcal{H}^8	<i>P2₁/c</i>	2	141,00	112,14	106,49	99,31	90,33	85,35	0,76	0,67
\mathcal{H}^9	<i>P2₁/c</i>	2	143,55	109,96	106,15	99,52	94,46	82,29	0,75	0,65
BAFJUP	<i>P2₁/c</i>	1	169,33	98,52	95,93	93,90	93,85	90,16	0,65	0,43
BAPWEU	<i>P2₁2₁2₁</i>	∞	129,00	119,74	110,87	98,09	95,54	72,46	0,79	0,76
BMTUHG	<i>P1</i>	2	148,47	107,64	99,96	97,98	94,76	94,58	0,74	0,61
BUCPAR	<i>P1</i>	1	122,05	116,55	106,88	106,65	105,92	94,89	0,86	0,84
"	"	"	120,79	115,44	106,40	105,60	104,91	101,78	0,88	0,86
DURNUA	<i>P2₁/c</i>	1	129,25	109,97	107,27	106,50	105,65	91,78	0,86	0,80
"	"	"	123,74	110,81	110,47	109,51	100,69	98,04	0,89	0,85
DURWIX	<i>C2/c</i>	1	120,75	113,09	107,56	107,56	104,08	104,08	0,89	0,87
EHUYUC	<i>P2₁/c</i>	3	131,30	109,89	109,38	109,24	95,49	94,71	0,84	0,78
ERUWUK	<i>P1</i>	1	131,71	115,88	106,01	103,12	98,69	94,15	0,80	0,75
ERUXAR	<i>P1</i>	1	140,85	113,61	103,21	99,58	95,92	95,28	0,75	0,66
ERUXEV	<i>P1</i>	2	118,81	115,42	113,16	109,33	102,83	94,05	0,89	0,88
GUKQIM	<i>I4</i>	1	114,94	114,94	106,81	106,81	106,81	106,81	0,92	0,92
IJUBEU	<i>P2₁/c</i>	1	135,23	118,23	103,87	102,70	100,34	98,17	0,76	0,70
IROMIL	<i>C2/c</i>	1	137,56	107,71	107,71	99,56	99,56	98,99	0,81	0,72
KIHWUT	<i>P2₁/c</i>	2	118,84	112,84	111,23	111,00	106,95	93,87	0,91	0,89
LAQGEP	<i>C2/c</i>	1	134,80	111,30	111,30	98,90	98,90	95,25	0,81	0,73
MARRAY	<i>C2/c</i>	1	127,73	109,96	109,96	105,13	105,13	93,71	0,87	0,81
MARREC	<i>Pbcn</i>	1	111,84	111,71	110,33	109,92	107,33	105,46	0,97	0,97
MASYIO	<i>Pca2₁</i>	1	115,14	111,63	110,77	108,47	106,39	103,73	0,94	0,93
MASYIO01	<i>Pca2₁</i>	1	115,24	111,30	110,77	109,02	106,65	103,10	0,95	0,93
NEPZUD	<i>P1</i>	1	155,45	136,74	127,91	65,71	65,22	65,19	0,48	0,42
OBUMAA	<i>P1</i>	1	115,17	114,34	108,12	107,86	107,32	103,70	0,93	0,92
OKOWUG	<i>P2₁/c</i>	1	118,89	111,41	111,22	106,66	106,47	102,11	0,92	0,90
"	"	"	112,13	111,38	111,18	110,42	108,05	103,43	0,97	0,97
RAZTUI	<i>P1</i>	2	135,35	114,64	109,89	96,62	89,86	86,65	0,78	0,72
SUSWUY	<i>P2₁/n</i>	2	140,73	107,34	104,14	102,70	101,11	89,28	0,79	0,69
"	"	"	139,49	109,03	103,56	103,13	101,04	89,68	0,79	0,70
"	"	"	129,05	120,49	105,98	100,86	98,64	90,10	0,78	0,76
SUXROT	<i>C2/c</i>	1	148,83	102,01	102,01	99,05	99,05	94,31	0,77	0,63
TAPFUM	<i>P2₁/c</i>	2	130,88	118,72	106,29	105,96	92,78	91,14	0,78	0,74
TIZFUE	<i>P2₁/m</i>	1	119,41	110,11	110,11	109,65	109,65	95,23	0,93	0,90
TUHGCL20	<i>P2₁/c</i>	1	124,24	112,73	108,71	106,13	102,81	99,77	0,87	0,84
VEZYAC	<i>P2₁/c</i>	1	115,65	113,00	111,25	110,28	104,90	100,85	0,93	0,92
VEZYEG	<i>P2₁/c</i>	2	133,78	110,74	107,28	107,13	99,02	88,96	0,82	0,75
WODCUN	<i>Pbca</i>	1	128,31	110,96	107,67	107,10	104,28	92,71	0,86	0,80
WODDAU	<i>P2₁/c</i>	1	138,82	105,93	105,56	103,44	101,28	98,38	0,82	0,72
WODDEY	<i>I2/a</i>	1	123,06	108,56	108,56	107,64	107,64	98,66	0,91	0,87
WODDIC	<i>P1</i>	1	113,99	112,95	112,45	112,34	103,40	100,82	0,94	0,94
WODDOI	<i>P2₁/a</i>	1	165,54	98,02	97,49	96,44	93,36	91,46	0,68	0,47
XEMTIU	<i>C2/c</i>	1	162,25	97,35	97,35	95,04	95,04	91,26	0,71	0,51
XEMTOA	<i>P1</i>	1	156,11	102,00	97,88	97,25	95,97	90,52	0,72	0,55
YUCZUS	<i>C2/c</i>	1	150,51	100,46	100,46	99,25	99,25	95,55	0,77	0,62



Obliczenia energii sieci dla związków \mathcal{L}^7 i \mathcal{L}^8

Na początku dokonałem optymalizacji zawartości komórki elementarnej w periodycznych warunkach brzegowych⁽¹³⁾ z wykorzystaniem pakietu Accelrys Materials Studio [128] metodą DMol³/DNP [127], co skutkowało głównie normalizacją długości wiązań do atomów wodoru. Po zakończeniu optymalizacji obliczone zostały energie komórek elementarnych:

$$E_{\text{cell}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^7) = -4809,2801 \text{ Ha} \quad E_{\text{cell}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^8) = -9618,6016 \text{ Ha}$$

Tą samą metodą obliczyłem energie pojedynczych cząsteczek „wyciągniętych” ze zoptimalizowanych struktur bez zmiany konformacji:

$$E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^7) = -1202,3001 \text{ Ha} \quad E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^8) = -1202,2966 \text{ Ha}$$

Wyzaczyłem wartości energii sieci krystalicznej nieuwzględniające energii dyspersyjnej $E_{\text{latt}}^{\text{DFT}} = \frac{1}{Z} E_{\text{cell}}^{\text{DFT}} - E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}$ ($Z = 4$ dla \mathcal{L}^7 , $Z = 8$ dla \mathcal{L}^8):

$$E_{\text{latt}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^7) = -0,0199 \text{ Ha} \quad E_{\text{latt}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^8) = -0,0286 \text{ Ha}$$

Przy pomocy programu LattE (\rightarrow 3.2.2) w obydwu przypadkach wygenerowałem 60 par cząsteczek w promieniu 10 Å. Energia każdej pary była obliczana w programie Gaussian dwukrotnie – raz metodą DFT (E_i^{DFT}), a za drugim razem metodą MP2 (E_i^{MP2}). Obliczenia wykonywałem w bazach: B3LYP/6-31G(d,p) i MP2/6-31G(d,p). Wyniki zestawione są w tabeli na kolejnej stronie.

0-i	$E_i^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^7)$	$E_i^{\text{MP2}}(\mathcal{L}^7)$	$E_i^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^8)$	$E_i^{\text{MP2}}(\mathcal{L}^8)$	0-i	$E_i^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^7)$	$E_i^{\text{MP2}}(\mathcal{L}^7)$	$E_i^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^8)$	$E_i^{\text{MP2}}(\mathcal{L}^8)$
	-2404.	-2398.	-2404.	-2398.		-2404.	-2398.	-2404.	-2398.
0-1	620828	585695	628718	610561	0-31	622557	594016	627643	597044
0-2	621022	585691	626813	596327	0-32	620930	585675	627496	596844
0-3	620810	585763	627273	596809	0-33	621016	585613	627710	597051
0-4	620874	585697	627494	596878	0-34	620846	585611	627616	597146
0-5	620871	585876	627423	596681	0-35	621031	585805	640354	619549
0-6	620949	585557	627541	596800	0-36	625424	598661	627564	596939
0-7	619905	587582	627448	596725	0-37	620942	585753	627576	596869
0-8	620750	585705	627528	596917	0-38	625524	598758	627289	596906
0-9	622659	604875	627516	596905	0-39	620936	585585	627657	596883
0-10	621057	585778	627495	596862	0-40	620855	585579	627567	596865
0-11	621221	585784	628355	613370	0-41	620857	585599	627798	597167
0-12	619943	585463	627421	598374	0-42	620957	585730	630108	606487
0-13	622394	588999	626760	596294	0-43	620936	585585	627351	596982
0-14	620931	585594	627475	596820	0-44	620907	585604	627720	596958
0-15	620932	585934	627415	601109	0-45	621005	585703	627309	596975
0-16	620845	585599	627501	596881	0-46	620903	585642	630087	606446
0-17	620730	585594	627518	596908	0-47	622012	595118	627553	596826
0-18	620846	585599	627515	596921	0-48	620635	585493	627408	596848
0-19	622720	604931	627536	596927	0-49	620847	585621	627698	597145
0-20	620937	585935	627615	596853	0-50	620880	585612	632824	605456
0-21	622396	589001	627469	601143	0-51	620945	585721	627554	596811
0-22	621035	586035	627612	596923	0-52	622101	595211	627424	596863
0-23	621282	585841	626555	596756	0-53	620725	585590	627995	597457
0-24	620004	585521	628785	601647	0-54	621202	586173	627624	596757
0-25	621124	585833	628470	613494	0-55	621300	586272	627972	597414
0-26	622470	593922	627531	598493	0-56	620903	585642	627628	597016
0-27	620756	585514	627477	596749	0-57	620875	585586	627660	597192
0-28	621540	588059	627829	599677	0-58	620973	585685	627271	596717
0-29	619974	587637	628769	601608	0-59	620858	585580	627471	596883
0-30	621638	588159	627506	596875	0-60	620948	585677	627447	596840

Ponownie obliczyłem energie pojedynczych cząsteczek, tym razem przy pomocy programu Gaussian dwiema wspomnianymi już metodami:

$$E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^7) = -1202,3103 \text{ Ha} \quad E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}(\mathcal{L}^8) = -1202,3137 \text{ Ha}$$

$$E_{\text{mol}}^{\text{MP2}}(\mathcal{L}^7) = -1199,2928 \text{ Ha} \quad E_{\text{mol}}^{\text{MP2}}(\mathcal{L}^8) = -1199,2983 \text{ Ha}$$

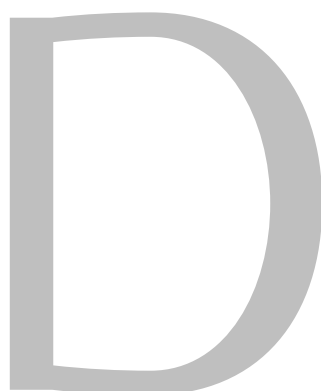
Dla każdej pary obliczyłem poprawkę dyspersyjną (ΔE_i):

$$\begin{aligned} \Delta E_i &= \frac{1}{2} (E_i^{\text{MP2}} - 2E_{\text{mol}}^{\text{MP2}}) - \frac{1}{2} (E_i^{\text{DFT}} - 2E_{\text{mol}}^{\text{DFT}}) \\ &= E_{\text{mol}}^{\text{DFT}} - E_{\text{mol}}^{\text{MP2}} + \frac{1}{2} (E_i^{\text{MP2}} - E_i^{\text{DFT}}) \end{aligned}$$

Wszystkie obliczone poprawki ΔE_i dodałem do obliczonych wcześniej energii sieci krystalicznej $E_{\text{latt}} = E_{\text{latt}}^{\text{DFT}} + \sum_i \Delta E_i$:

$$E_{\text{latt}}(\mathcal{L}^7) = -0,0591 \text{ Ha} = -155,17 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{\text{latt}}(\mathcal{L}^8) = -0,0776 \text{ Ha} = -203,74 \text{ kJ/mol}$$



Ortogonalizacja parametrów komórek elementarnych

Ortogonalizacja parametrów komórki elementarnej jest procesem wymagającym wielo-etapowych obliczeń. W celu ich ułatwienia napisałem program Ortho:

www.kchn.pg.gda.pl/ortho

Na początku wyznaczana jest macierz S jako:

$$S = \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$$

Następnie wyznaczana jest macierz $L = SS^T = S^2$. Aby znaleźć wartości i wektory własne macierzy L rozwiązywane jest równanie:

$$L\vec{v} = \lambda\vec{v}$$

W tym celu definiowana jest macierz $M = L - \lambda I$ (gdzie I to macierz jednostkowa 3×3), a następnie wyznaczane są wartości λ z równania $\det M = 0$. Po obliczeniu wyznacznika problem sprowadza się do rozwiązania równania postaci:

$$-\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C$$

gdzie $A = L_{1,1} + L_{2,2} + L_{3,3}$, $B = L_{1,2}^2 + L_{1,3}^2 + L_{2,3}^2 - L_{1,1}L_{2,2} - L_{2,2}L_{3,3} - L_{1,1}L_{3,3}$ i $C = L_{1,1}L_{2,2}L_{3,3} + 2L_{1,2}L_{1,3}L_{2,3} - L_{1,1}L_{2,3}^2 - L_{2,2}L_{1,3}^2 - L_{3,3}L_{1,2}^2$ są stałymi.

Równanie to można przedstawić w formie kanonicznej jako:

$$\Lambda^3 + p\Lambda + q = 0$$

gdzie: $\Lambda = \lambda - \frac{A}{3}$, $p = -B - \frac{A^2}{3}$, $q = -2\frac{A^3}{27} - C - \frac{AB}{3}$.

Rozwiązania tego równania znajdowane są metodą trygonometryczną ($\Delta < 0$):

$$\Lambda_n = 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\phi + 2\pi(n-1)}{3}\right) \quad \phi = \cos^{-1}\left(-\frac{3\sqrt{3}q}{2\sqrt{-p^3}}\right) \quad n \in 1, 2, 3$$

Wracając do pierwotnej zmiennej dostaje się $\lambda_n = \Lambda_n + \frac{A}{3}$. W celu wyznaczenia wektorów własnych otrzymane wartości są kolejno wstawiane do równania:

$$\mathbf{M} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = 0$$

Dla trzech wartości λ otrzymuje się trzy układy równań, które rozwiązywane są podstawiając kolejno $x = 1$, $y = 1$ i $z = 1$:

$$\vec{v}_1 = [1, y_1, z_1] \quad \vec{v}_2 = [x_2, 1, z_2] \quad \vec{v}_3 = [x_3, y_3, 1]$$

Takie podejście gwarantuje nieosobliwość macierzy \mathbf{U} , którą wyznacza się poprzez ortogonalizację Grama-Schmidta. Dla macierzy symetrycznej odpowiednie projekcje są równe wektorom wyjściowym, zatem:

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} \frac{\vec{v}_1}{|\vec{v}_1|} \\ \frac{\vec{v}_2}{|\vec{v}_2|} \\ \frac{\vec{v}_3}{|\vec{v}_3|} \end{bmatrix}$$

Następnie obliczana jest macierz \mathbf{D} jako:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \sqrt{\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\lambda_3} \end{bmatrix}$$

Na koniec obliczana jest macierz $\mathbf{N} = \mathbf{U}^T \mathbf{D}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{U}$, która pozwala na wyznaczenie zortogonalizowanych parametrów komórki elementarnej:

$$\tilde{a} = \mathbf{S}_{1,1} \mathbf{N}_{1,1} + \mathbf{S}_{2,1} \mathbf{N}_{2,1} + \mathbf{S}_{3,1} \mathbf{N}_{3,1}$$

$$\tilde{b} = \mathbf{S}_{1,2} \mathbf{N}_{1,2} + \mathbf{S}_{2,2} \mathbf{N}_{2,2} + \mathbf{S}_{3,2} \mathbf{N}_{3,2}$$

$$\tilde{c} = \mathbf{S}_{1,3} \mathbf{N}_{1,3} + \mathbf{S}_{2,3} \mathbf{N}_{2,3} + \mathbf{S}_{3,3} \mathbf{N}_{3,3}$$

E

Wykaz dorobku

E.1 Publikacje

E.1.1 W czasopismach z Listy Filadelfijskiej

- A. Okuniewski, J. Chojnacki, K. Baranowska, B. Becker:
Bis(diisopropylammonium) thiosulfate and bis(*tert*-butylammonium) thiosulfate.
Acta Cryst. C **69** (2013) 195–198, doi:[10.1107/S0108270113001327](https://doi.org/10.1107/S0108270113001327).
- A. Okuniewski, B. Becker: Ammonium *O,O'*-diethyl dithiophosphate.
Acta Cryst. E **67** (2011) o1749–o1750, doi:[10.1107/S1600536811022811](https://doi.org/10.1107/S1600536811022811).
- A. Okuniewski, A. Dąbrowska, J. Chojnacki: 1,3-Di-*n*-butylthiourea.
Acta Cryst. E **67** (2011) o925, doi:[10.1107/S1600536811009743](https://doi.org/10.1107/S1600536811009743).
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker:
N,N'-Diphenylthiourea acetone monosolvate.
Acta Cryst. E **67** (2011) o55, doi:[10.1107/S1600536810050300](https://doi.org/10.1107/S1600536810050300).
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *N*-Benzoyl-*N'*-phenylurea.
Acta Cryst. E **66** (2010) o414, doi:[10.1107/S1600536810001807](https://doi.org/10.1107/S1600536810001807).

E.1.2 W czasopismach z Listy Ministerialnej (pozostałe)

- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker:
3,3'-Dibenzoyl-1,1'-dibenzyl-1,1'-(ethane-1,2-diyl)dithiourea.
Acta Cryst. E **68** (2012) o619–o620, doi:[10.1107/S1600536812002954](https://doi.org/10.1107/S1600536812002954).

E.1.3 W materiałach recenzowanych

- A. Okuniewski: Modulated crystal structures – periodicity in more than three dimensions.
W: C. Fijało, P. Fijało, *15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers* t. II, Politechnika Gdańska (2012) 89–92.
- A. Okuniewski: Hückel i Möbius – zjawisko aromatyczności dawniej i dziś.
W: E. Widawska, K. Kowal, *Wielowymiarowość i perspektywy nauki za progiem XXI wieku*, Akademia im. Jana Długosza (2012) 319–332.

E.1.4 Wystane do redakcji

- A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron* (2014).

E.2 Konferencje

Łącznie, w latach 2005–2014 wziętem udział w 45 zjazdach i konferencjach, na których zaprezentowałem 29 referatów i 12 posterów. Byłem również współautorem 5 referatów oraz 3 posterów.

E.2.1 Referaty

- A. Okuniewski: Izomeria związków kompleksowych. *XLI Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Karpaczu (2014) 39.
- A. Okuniewski: Izomeria związków kompleksowych. *XV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Jeziorach* (2014) 26.

- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Wpływ obecności środka symetrii na energię oddziaływań w kryształach molekularnych na przykładzie 1-benzoilo-3-(1-fenyletylo)tiomocznika. *56 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2014) 36–37.
- A. Okuniewski: Metody syntezy związków organicznych zawierających grupę tiokarbonylową. *XL Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Augustowie (2014) 65.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: Wpływ obecności grupy metylowej w cząsteczkach ligandów tiomocznikowych na strukturę rentgenograficzną wybranych związków kompleksowych rtęci(II). *XL Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Augustowie (2014) 46.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: W jaki sposób niewielka zmiana budowy liganda wpływa na strukturę krystalograficzną wybranych związków kompleksowych rtęci(II). *IV Konferencja Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej* w Czarlinie (2014) 23.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *N*-Benzoilotiomoczniki – synteza, reakcje z halogenkami rtęci(II) i analiza strukturalna otrzymanych produktów. *XIV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Kola Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza* w Jeziorach (2014) 35.
- A. Okuniewski: Synteza związków organicznych zawierających grupę tiokarbonylową. *XIV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Kola Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza* w Jeziorach (2014) 26.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Heterocyclization of thiourea and its derivatives. *XXXIX Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Wiktorowie (2013) 61.
- A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: Synthesis of $4\lambda^4$ -[1,2,4]oxathiazolo[2',3':1,5][1,2,4]thiadiazolo[2,3-*a*]pyridine derivatives. *XIII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Kola Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza* w Jeziorach (2013) 19.
- A. Okuniewski: Różnorodność związków kompleksowych rtęci(II) z pochodnymi tiomocznika. *II Ogólnopolskie Mikrosympozjum Studentów Chemii* w Białymstoku (2013) 34.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: Kompleksy soli rtęci(II) z pochodnymi tiomocznika. *XXXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Starym Gieraltowie (2013) 40.

- A. Okuniewski: Copper and mercury complexes with thiourea derivatives. *XXXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Starym Gieraltowie* (2013) 35.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *N*-benzoilotiomocznik i jego pochodne. *30 Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Augustowie-Przewięzi* (2013) 47.
- A. Okuniewski: Copper(I) complex cations with thiourea ligand. *XII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Jeziorach* (2013) 27.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: Związki kompleksowe halogenków rtęci(II) z *N*-benzoilotiomocznikami. *XII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Jeziorach* (2013) 18.
- A. Okuniewski, A. Mietlarek-Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker: Thiourea complexes of manganese(II) and copper(I). *XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry* w Karpaczu (2012) 83.
- A. Okuniewski: Dziesięć Ogólnopolskich Szkół Chemii i chemiczne metody zapisu informacji. *XXXVII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Gdańsku-Sobieszewie* (2012) 52.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Spontaniczne tworzenie się tiosiarczanów w układach zawierających związki siarki. *VI Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie* w Toruniu (2012) 10.
- A. Okuniewski: Modulated crystal structures – periodicity in more than three dimensions. *15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers* w Gdańsku (2012) 167.
- A. Okuniewski: Kryształy (nie do końca) aperiodyczne. *XXXVI Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Ryni (2012) 58.
- A. Okuniewski: Przegląd metod syntezy tiomoczników. *X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Jeziorach* (2012) 26.
- A. Okuniewski: Tiosiarczany amoniowe – czy tak ciężko je otrzymać? *XXXV Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Karpicku (2011) 31.
- A. Okuniewski: LattE – first-principles lattice energy calculations. *14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers* w Gdańsku 2 (2011) 121–128.

- A. Okuniewski, J. Chojnacki: Teoretyczne metody wyznaczania energii sieci krystalicznej. *XXXIII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Jastrzębiej Górze* (2010) 61.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Izostrukturalność wśród związków kompleksowych halogenków miedzi(I) z *N,N'*-difenyliotiomocznikiem. *Ogólnopolskie Mikrosymposium Chemików w Białymstoku* (2010) 11.
- A. Okuniewski: Hückel i Möbius – zjawisko aromaticzności dawniej i dziś. *Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Studenckich Kół Naukowych i Młodych Naukowców w Częstochowie* (2010).
Brak abstraktu – opublikowano artykuł w książce „Wielowymiarowość i perspektywy nauki za progiem XXI wieku” – patrz publikacje w materiałach recenzowanych.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Symetryczne wiązania wodorowe $N\cdots H\cdots N$. *XXXII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Pokrzywniej* (2010) 46.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Co można zrobić z acetonu i tiomocznika? *XXXI Ogólnopolska Szkoła Chemii w Murzasichle* (2009) 28.
- A. Okuniewski, B. Becker: Reakcje związków tiokarbonylowych z solami miedzi(II). *XXIX Ogólnopolska Szkoła Chemii w Janowie Lubelskim* (2008) 18.
- A. Okuniewski: Heterocykliczne związki aromatyczne zawierające azot i siarkę. *XXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Tleniu* (2008) 34.

E.2.2 Postery

- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *N*-benzoyl-*N'*-(3,4-dimethoxyphenyl)thiourea and its complexes with mercury(II) halides. *56 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu* (2014) 114.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: Complexes of mercury(II) halides with *N*-benzoyl-*N'*-(2-methylphenyl)thiourea. *XXXIX Ogólnopolska Szkoła Chemii w Wiktorowie* (2013) 95.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Synthesis, structure and properties of racemic and enantiopure *N*-benzoyl-*N'*-(1-phenylethyl)thiourea. *55 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu* (2013) 194.
- A. Mietlerek-Kropidłowska, A. Okuniewski, K. Grabska, J. Chojnacki: Struktura krystaliczna bezwodnego tiosiarczanu potasu. *55 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu* (2013) 154.

- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Racemic and enantiopure *N*-benzoyl-*N'*-(1-phenylethyl)thiourea. *6th Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction* w Poznaniu (2013) 20.
- D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: Związki kompleksowe halogenków rtęci(II) z *N*-benzoilo-*N'*-fenylotiomocznikiem. *30 Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego* w Augustowie-Przewięzi (2013) 127.
- A. Okuniewski, B. Becker: Crystal structures of complexes formed by copper(I) halides with thioacetamide. *54 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2012) 190.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Crystal structures of new *N*-benzoylthioureas. *54 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2012) 189.
- A. Okuniewski, B. Becker: „Hybryda” – Młodzi, którzy chemii się nie boją. *Konferencja „Nie boimy się chemii”* w Gdańsku (2012) 120.
- A. Okuniewski, A. Dąbrowska, J. Chojnacki, B. Becker: *N,N'*-Di-*n*-butylthiourea and its copper(I) complexes. *53 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2011) 125.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Charge assisted hydrogen bond patterns in a series of 4,6-dimethyl-2-pyrimidonium salts. *52 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2010) 76.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: The first complex of *N*-benzoyl-*N'*-phenylthiourea. *51 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2009) 202.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Synthesis and structure of selected 4,6-dimethyl-2-pyrimidone derivatives. *XXX Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Przesiece (2009) 77.
- A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: Synteza i struktura krystaliczna trichlorooctanu 3,5-diamino-2*H*-1,2,4-tiadiazoliowego. *50 Konwersatorium Krystalograficzne* we Wrocławiu (2008) 190.
- A. Okuniewski: O czym może pamiętać związek chemiczny? Czyli nowoczesne metody zapisu informacji. *XXVII Ogólnopolska Szkoła Chemii* w Ciężeniu (2007) 85.

E.3 Inne

W latach 2010–2013 byłem wykonawcą grantu:

- B. Becker, A. Mietlerek-Kropidłowska, K. Baranowska, A. Okuniewski, M. J. Milewska, J. Janczak: Związki kompleksowe o rdzeniu bogatym w siarkę – synteza wybranych homo- i heteroleptycznych ditiokarbaminianów metali, ich struktura oraz próby modyfikacji. Grant KBN nr: NN204543339, termin: 09.11.2010–08.11.2013.

Jestem autorem ilustracji orbitali atomowych oraz molekularnych w dwóch wydaniach podręcznika angielskojęzycznego:

- G. Rayner-Canham, T. Overton: *Descriptive Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman (2014) 6th edition.
- G. Rayner-Canham, T. Overton: *Descriptive Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman (2009) 5th edition.

Bibliografia

- [1] F. H. Allen, *Acta Cryst. B* **58** (2002) 380, doi:[10.1107/s0108768102003890](https://doi.org/10.1107/s0108768102003890).
- [2] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard i H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339, doi:[10.1107/s0021889808042726](https://doi.org/10.1107/s0021889808042726).
- [3] J. G. Melnick i G. Parkin, *Science* **317** (2007) 225, doi:[10.1126/science.1144314](https://doi.org/10.1126/science.1144314).
- [4] B. Meyer, *Chem. Rev.* **76** (1976) 367, doi:[10.1021/cr60301a003](https://doi.org/10.1021/cr60301a003).
- [5] G. Santiso-Quiñones, R. Brückner, C. Knapp, I. Dionne, J. Passmore i I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 1133, doi:[10.1002/anie.200804021](https://doi.org/10.1002/anie.200804021).
- [6] W. I. F. David, R. M. Ibberson, S. F. J. Cox i P. T. Wood, *Acta Cryst. B* **62** (2006) 953, doi:[10.1107/s0108768106039309](https://doi.org/10.1107/s0108768106039309).
- [7] J. S. Anderson, J. Rittle i J. C. Peters, *Nature* **501** (2013) 84, doi:[10.1038/nature12435](https://doi.org/10.1038/nature12435).
- [8] H. N. Schulz, T. Brinkhoff, T. G. Ferdelman, M. H. Mariné, A. Teske i B. B. Jorgensen, *Science* **284** (1999) 493, doi:[10.1126/science.284.5413.493](https://doi.org/10.1126/science.284.5413.493).
- [9] B. Cvek, *Curr. HIV Res.* **7** (2009) 254, doi:[10.2174/157016209788348038](https://doi.org/10.2174/157016209788348038).
- [10] J. Travas-Sejdic, J. Jelencic, M. Bravar i Z. Fröbe, *Eur. Polym. J.* **32** (1996) 1395, doi:[10.1016/s0014-3057\(96\)00114-0](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(96)00114-0).
- [11] M. L. Gullino, F. Tinivella, A. Garibaldi, G. M. Kemmitt, L. Bacci i B. Sheppard, *Plant Dis.* **94** (2010) 1076, doi:[10.1094/pdis-94-9-1076](https://doi.org/10.1094/pdis-94-9-1076).
- [12] K. B. Wiberg i P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2201, doi:[10.1021/ja00113a009](https://doi.org/10.1021/ja00113a009).
- [13] J. Helbing, H. Bregy, J. Bredenbeck, R. Pfister, P. Hamm, R. Huber, J. Wachtveitl, L. De Vico i M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 8823, doi:[10.1021/ja049227a](https://doi.org/10.1021/ja049227a).
- [14] V. Cervetto, H. Bregy, P. Hamm i J. Helbing, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 11473, doi:[10.1021/jp062856h](https://doi.org/10.1021/jp062856h).
- [15] Y. Takikawa, K. Shimada, K. Sato, S. Sato i S. Takizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 995, doi:[10.1246/bcsj.58.995](https://doi.org/10.1246/bcsj.58.995).
- [16] L. Forlani i C. Boga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002** (2002) 768, doi:[10.1039/b111538n](https://doi.org/10.1039/b111538n).

- [17] M. W. Cronyn i T. W. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3693, doi:[10.1021/ja01134a506](https://doi.org/10.1021/ja01134a506).
- [18] R. C. Fresenius, *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse*, Verlag von Henry und Cohen, 1841.
- [19] T. S. Jagodziński, *Chem. Rev.* **103** (2003) 197, doi:[10.1021/cr0200015](https://doi.org/10.1021/cr0200015).
- [20] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse i T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5018, doi:[10.1021/ja01600a058](https://doi.org/10.1021/ja01600a058).
- [21] G. Betterman, W. Krause, G. Riess i T. Hofmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Inorganic Phosphorus Compounds*, Wiley-VCH, 2005, doi:[10.1002/14356007.a19_527](https://doi.org/10.1002/14356007.a19_527).
- [22] T. Moeller, H. J. Birch, N. C. Nielsen, D. R. Martin, W. M. Duvall, F. B. Dutton i R. F. Riley, *Inorganic Syntheses vol. 4*, McGraw-Hill, 2007, doi:[10.1002/9780470132357.ch24](https://doi.org/10.1002/9780470132357.ch24).
- [23] L. K. Pandey, U. Pathak, S. Mathur i M. V. S. Suryanarayana, *Synthesis* **3** (2012) 377, doi:[10.1055/s-0031-1289994](https://doi.org/10.1055/s-0031-1289994).
- [24] E. E. Gilbert, E. J. Rumanowski i P. E. Newallis, *J. Chem. Eng. Data* **13** (1968) 130, doi:[10.1021/je60036a040](https://doi.org/10.1021/je60036a040).
- [25] K. Kindler, *Eur. J. Org. Chem.* **431** (1923) 187, doi:[10.1002/jl1ac.19234310111](https://doi.org/10.1002/jl1ac.19234310111).
- [26] I. O. Zbruyev, N. Stiasni i C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* **5** (2003) 145, doi:[10.1021/cc0200538](https://doi.org/10.1021/cc0200538).
- [27] A. Rolfs i J. Liebscher, *Org. Synth.* **74** (1997) 257, doi:[10.15227/orgsyn.074.0257](https://doi.org/10.15227/orgsyn.074.0257).
- [28] A. Rotondo, S. Barresi, M. Cusumano i E. Rotondo, *Polyhedron* **45** (2012) 23, doi:[10.1016/j.poly.2012.07.064](https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.064).
- [29] S. Sahu, P. Rani Sahoo, S. Patel i B. K. Mishra, *J. Sulfur. Chem.* **32** (2011) 171, doi:[10.1080/17415993.2010.550294](https://doi.org/10.1080/17415993.2010.550294).
- [30] M. T. McBride, T.-J. M. Luo i G. T. R. Palmore, *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 39, doi:[10.1021/cg0000060](https://doi.org/10.1021/cg0000060).
- [31] K. Peseke, L. Goetze i H. Reinke, *Private communication to the CSD*, 1999.
- [32] A. Ramnathan, K. Sivakumar, K. Subramanian, N. Janarthanan, K. Ramadas i H.-K. Fun, *Acta Cryst. C* **51** (1995) 2446, doi:[10.1107/s010827019500607x](https://doi.org/10.1107/s010827019500607x).
- [33] G. Yagupsky i R. Levitus, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1589, doi:[10.1021/ic50033a012](https://doi.org/10.1021/ic50033a012).
- [34] R. Custelcean, M. G. Gorbunova i P. V. Bonnesen, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 1459, doi:[10.1002/chem.200400973](https://doi.org/10.1002/chem.200400973).
- [35] V. M. Shul'man, S. V. Larionov, T. V. Kramareva i T. D. Efremova, *Russ. Chem. Bull.* **14** (1965) 1216, doi:[10.1007/bf00847898](https://doi.org/10.1007/bf00847898).
- [36] H. C. Mruthyunjaya i A. R. Vasudeva Murthy, *Anal. Chem.* **41** (1969) 186, doi:[10.1021/ac60270a041](https://doi.org/10.1021/ac60270a041).
- [37] A. E. Miller, J. J. Bischoff i K. Pae, *Chem. Res. Toxicol.* **1** (1988) 169, doi:[10.1021/tx00003a007](https://doi.org/10.1021/tx00003a007).

- [38] G. Rábai, R. T. Wang i K. Kustin, *Int. J. Chem. Kinet.* **25** (1993) 53, doi:[10.1002/kin.550250106](https://doi.org/10.1002/kin.550250106).
- [39] H. Senda i J. Maruha, *Acta Cryst. C* **41** (1985) 1329, doi:[10.1107/s010827018500765x](https://doi.org/10.1107/s010827018500765x).
- [40] E. A. Mamaeva i A. A. Bakibaev, *Tetrahedron* **59** (2003) 7521, doi:[10.1016/s0040-4020\(03\)01176-1](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(03)01176-1).
- [41] A. Okuniewski, *Praca magisterska „Tiomoczniki i tioamidy oraz ich reakcje z solami miedzi”*, Politechnika Gdańska, 2010.
- [42] A. B. Tomchin, *Pharm. Chem. J.* **32** (1998) 550, doi:[10.1007/bf02465746](https://doi.org/10.1007/bf02465746).
- [43] V. V. Marysheva i P. D. Shabanov, *Pharm. Chem. J.* **40** (2006) 251, doi:[10.1007/s11094-006-0103-x](https://doi.org/10.1007/s11094-006-0103-x).
- [44] R. H. Simoyi, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2802, doi:[10.1021/j100404a003](https://doi.org/10.1021/j100404a003).
- [45] R. H. Simoyi i I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5124, doi:[10.1021/j100303a050](https://doi.org/10.1021/j100303a050).
- [46] B. Mertschenk, A. Knott i W. Bauer, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Thiourea and Thiourea Derivatives*, Wiley-VCH, 2000, doi:[10.1002/14356007.a26_803.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a26_803.pub3).
- [47] V. Antochshuk, O. Olkhovyk, M. Jaroniec, I.-S. Park i R. Ryoo, *Langmuir* **19** (2003) 3031, doi:[10.1021/1a026739z](https://doi.org/10.1021/1a026739z).
- [48] D. Gupta, R. Soman i S. Dev, *Tetrahedron* **38** (1982) 3013, doi:[10.1016/0040-4020\(82\)80187-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(82)80187-7).
- [49] C. Kaneko, A. Sugimoto i S. Tanaka, *Synthesis* **1974** (1974) 876, doi:[10.1055/s-1974-23462](https://doi.org/10.1055/s-1974-23462).
- [50] R. M. Dodson i L. C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 2242–2243, doi:[10.1021/ja01228a059](https://doi.org/10.1021/ja01228a059).
- [51] A. J. Speziale, *Org. Synth.* **30** (1950) 35, doi:[10.15227/orgsyn.030.0035](https://doi.org/10.15227/orgsyn.030.0035).
- [52] H. M. Foster i H. R. Snyder, *Org. Synth.* **35** (1955) 80, doi:[10.15227/orgsyn.035.0080](https://doi.org/10.15227/orgsyn.035.0080).
- [53] S. Cunha, F. C. Macedo, G. A. N. Costa, M. T. Rodrigues, R. B. V. Verde, L. C. de Souza Neta, I. Vencato, C. Lariucci i F. P. Sá, *Monats. Chem.* **138** (2007) 511, doi:[10.1007/s00706-007-0600-y](https://doi.org/10.1007/s00706-007-0600-y).
- [54] H. Arslan, N. Duran, G. Borekci, C. Koray Ozer i C. Akbay, *Molecules* **14** (2009) 519, doi:[10.3390/molecules14010519](https://doi.org/10.3390/molecules14010519).
- [55] F. Kurzer, *Org. Synth.* **31** (1951) 21, doi:[10.15227/orgsyn.031.0021](https://doi.org/10.15227/orgsyn.031.0021).
- [56] R. J. Herr, L. Kuhler, H. Meckler i C. J. Opalka, *Synthesis* **2000** (2000) 1569, doi:[10.1055/s-2000-7607](https://doi.org/10.1055/s-2000-7607).
- [57] B. C. Ranu, S. S. Dey i S. Bag, *Arkivoc* **2003** (2003) 14, doi:[10.3998/ark.5550190.0004.903](https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0004.903).
- [58] M. L. Moore i F. S. Crossley, *Org. Synth.* **21** (1941) 83, doi:[10.15227/orgsyn.021.0083](https://doi.org/10.15227/orgsyn.021.0083).
- [59] A. Hulanicki, *Talanta* **14** (1967) 1371, doi:[10.1016/0039-9140\(67\)80159-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(67)80159-0).

- [60] F. B. Dains, R. Q. Brewster i C. P. Olander, *Org. Synth.* **6** (1926) 72, doi:[10.15227/orgsyn.006.0072](https://doi.org/10.15227/orgsyn.006.0072).
- [61] C. F. H. Allen, C. O. Edens i J. VanAllan, *Org. Synth.* **26** (1946) 34, doi:[10.15227/orgsyn.026.0034](https://doi.org/10.15227/orgsyn.026.0034).
- [62] M. Nencki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **6** (1873) 598, doi:[10.1002/cber.187300601186](https://doi.org/10.1002/cber.187300601186).
- [63] A. Saeed, U. Flörke i M. F. Erben, *J. Sulfur Chem.* **35** (2014) 318, doi:[10.1080/17415993.2013.834904](https://doi.org/10.1080/17415993.2013.834904).
- [64] I. B. Douglass i F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 719, doi:[10.1021/ja01318a057](https://doi.org/10.1021/ja01318a057).
- [65] A. R. Katritzky, N. Kirichenko, B. V. Rogovoy, J. Kister i H. Tao, *Synthesis* **2004** (2004) 1799, doi:[10.1055/s-2004-829127](https://doi.org/10.1055/s-2004-829127).
- [66] M. G. Woldu i J. Dillen, *Theor. Chem. Acc.* **121** (2008) 71, doi:[10.1007/s00214-008-0451-6](https://doi.org/10.1007/s00214-008-0451-6).
- [67] A. Okuniewski, J. Chojnacki i B. Becker, *Acta Cryst. E* **68** (2012) o69, doi:[10.1107/s1600536812002954](https://doi.org/10.1107/s1600536812002954).
- [68] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2005.
- [69] A. D. McNaught i A. Wilkinson, *IUPAC – Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, 2 ed., 1997, doi:[10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook).
- [70] X. Wang, L. Andrews, S. Riedel i M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Edit.* **46** (2007) 8371, doi:[10.1002/anie.200703710](https://doi.org/10.1002/anie.200703710).
- [71] W. B. Jensen, *J. Chem. Ed.* **80** (2003) 952, doi:[10.1021/ed080p952](https://doi.org/10.1021/ed080p952).
- [72] J. Tuli, *Evaluated Nuclear Structure Data File*, 2014, <http://www.nndc.bnl.gov/ensdf/>.
- [73] P. O'Brien i R. Nomura, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1761, doi:[10.1039/jm9950501761](https://doi.org/10.1039/jm9950501761).
- [74] F. Seker, K. Meeker, T. F. Kuech i A. B. Ellis, *Chem. Rev.* **100** (2000) 2505, doi:[10.1021/cr980093r](https://doi.org/10.1021/cr980093r).
- [75] K. E. van Holde i K. I. Miller, *Adv. Protein Chem.* **47** (1995) 1, doi:[10.1016/s0065-3233\(08\)60545-8](https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60545-8).
- [76] T. V. Popova i N. V. Aksenova, *Russ. J. Coord. Chem.* **29** (2003) 743, doi:[10.1023/b:ruco.0000003432.39025.cc](https://doi.org/10.1023/b:ruco.0000003432.39025.cc).
- [77] F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit i P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 7583, doi:[10.1002/anie.201302742](https://doi.org/10.1002/anie.201302742).
- [78] D. W. Nierenberg, R. E. Nordgren, M. B. Chang, R. W. Siegler, M. B. Blayney, F. Hochberg, T. Y. Toribara, E. Cernichiari i T. Clarkson, *New Engl. J. Med.* **338** (1998) 1672, doi:[10.1056/nejm199806043382305](https://doi.org/10.1056/nejm199806043382305).
- [79] M. Aschner i J. L. Aschner, *Neurosci. Biobehav. Rev.* **14** (1990) 169, doi:[10.1016/s0149-7634\(05\)80217-9](https://doi.org/10.1016/s0149-7634(05)80217-9).

- [80] I. D. Brown, R. J. Gillespie, K. R. Morgan, Z. Tun i P. K. Ummat, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4506, doi:10.1021/ic00194a020.
- [81] G. Rayner-Canham i T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman, 6 ed., 2014.
- [82] W. Henderson, *Main group chemistry*, Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2000.
- [83] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533, doi:10.1021/ja00905a001.
- [84] R. A. Alderden, M. D. Hall i T. W. Hambley, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 728, doi:10.1021/ed083p728.
- [85] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn i G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984** (1984) 1349, doi:10.1039/dt9840001349.
- [86] L. Yang, D. R. Powell i R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007** (2007) 955, doi:10.1039/b617136b.
- [87] V. L. Goedken, L. M. Vallarino i J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 2682, doi:10.1021/ic50106a011.
- [88] G. T. Morgan i H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc., Trans.* **117** (1920) 1456, doi:10.1039/ct9201701456.
- [89] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, 1989.
- [90] L. G. Donaruma, B. P. Block, K. L. Loening, N. Platé, T. Tsuruta, K. C. Buschbeck, W. H. Powell i J. Reedijk, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **28** (1986) 1240, doi:10.1016/0032-3950(86)90277-7.
- [91] International Union of Crystallography, *Online Dictionary of Crystallography*, <http://reference.iucr.org/dictionary/>.
- [92] T. Hahn, *International Tables for Crystallography vol. A*, Springer, 2005.
- [93] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.
- [94] W. Massa, *Crystal structure determination*, Springer, 2010.
- [95] D. Harker i J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **1** (1948) 70, doi:10.1107/s0365110x4800020x.
- [96] D. Sayre, *Acta Cryst.* **5** (1952) 60, doi:10.1107/s0365110x52000137.
- [97] W. Cochran i M. M. Woolfson, *Acta Cryst.* **8** (1955) 1, doi:10.1107/s0365110x55000017.
- [98] J. D. Dunitz i P. Seiler, *Acta Cryst. B* **29** (1973) 589, doi:10.1107/s0567740873002967.
- [99] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti i M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, 2010.
- [100] H. D. Flack, *Acta Cryst. A* **39** (1983) 876, doi:10.1107/s0108767383001762.
- [101] E. J. O'Brien, *Acta Cryst.* **23** (1967) 92, doi:10.1107/s0365110x67002191.
- [102] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48, doi:10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::aid-anie48>3.0.co;2-u.

- [103] W. W. Cleland, P. A. Frey i J. A. Gerlt, *J. Biol. Chem.* **273** (1998) 25529, doi:[10.1074/jbc.273.40.25529](https://doi.org/10.1074/jbc.273.40.25529).
- [104] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120, doi:[10.1021/ar00172a005](https://doi.org/10.1021/ar00172a005).
- [105] C. A. Hunter i J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525, doi:[10.1021/ja00170a016](https://doi.org/10.1021/ja00170a016).
- [106] H. Karabuyuk, H. Karabuyuk i N. O. İskeleli, *Acta Cryst. B* **68** (2012) 71, doi:[10.1107/s0108768111052608](https://doi.org/10.1107/s0108768111052608).
- [107] L. L. Shipman, A. W. Burgess i H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 52, doi:[10.1021/j100542a011](https://doi.org/10.1021/j100542a011).
- [108] A. F. Kapustinskii, *Q. Rev. Chem. Soc.* **10** (1956) 283, doi:[10.1039/qr9561000283](https://doi.org/10.1039/qr9561000283).
- [109] M. Born i A. Landé, *Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **45** (1918) 1048.
- [110] A. Gavezzotti i G. Filippini, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4831, doi:[10.1021/j100069a010](https://doi.org/10.1021/j100069a010).
- [111] A. Gavezzotti, *CrystEngComm* **5** (2003) 429, doi:[10.1039/b311831b](https://doi.org/10.1039/b311831b).
- [112] S. Tsuzuki, H. Orita, K. Honda i M. Mikami, *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 6799, doi:[10.1021/jp912028q](https://doi.org/10.1021/jp912028q).
- [113] S. Grimme, S. Ehrlich i L. Goerigk, *J. Comp. Chem.* **32** (2011) 1456, doi:[10.1002/jcc.21759](https://doi.org/10.1002/jcc.21759).
- [114] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **286** (1895) 119, doi:[10.1002/jlac.18952860106](https://doi.org/10.1002/jlac.18952860106).
- [115] C. P. Brock, W. B. Schweizer i J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9811, doi:[10.1021/ja00026a015](https://doi.org/10.1021/ja00026a015).
- [116] L. Fábíán i A. Kálmán, *Acta Cryst. B* **55** (1999) 1099, doi:[10.1107/s0108768199009325](https://doi.org/10.1107/s0108768199009325).
- [117] M. Kubicki i M. Szafranski, *J. Mol. Struct.* **446** (1998) 1, doi:[10.1016/s0022-2860\(97\)00311-6](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(97)00311-6).
- [118] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Model.* **33** (1993) 70, doi:[10.1021/ci00011a011](https://doi.org/10.1021/ci00011a011).
- [119] R. C. Clark i J. S. Reid, *Acta Cryst. A* **51** (1995) 887, doi:[10.1107/s0108767395007367](https://doi.org/10.1107/s0108767395007367).
- [120] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849, doi:[10.1107/s0021889812029111](https://doi.org/10.1107/s0021889812029111).
- [121] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64** (2008) 112, doi:[10.1107/s0108767307043930](https://doi.org/10.1107/s0108767307043930).
- [122] M. Nardelli, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 563, doi:[10.1107/s0021889899002666](https://doi.org/10.1107/s0021889899002666).
- [123] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648, doi:[10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [124] C. Møller i M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618, doi:[10.1103/physrev.46.618](https://doi.org/10.1103/physrev.46.618).
- [125] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N.

- Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski i D. J. Fox, *Gaussian 09W Rev. B.01*, 2009, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [126] 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, H. P. Hratchian, J. 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 i J. A. Pople, *Gaussian 03W Rev. E.01*, 2004, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [127] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 508, doi:[10.1063/1.458452](https://doi.org/10.1063/1.458452).
- [128] Accelrys, *Materials Studio 5.5*, 2010, Accelrys Software Inc., San Diego.
- [129] J. Supniewski, *Preparatyka nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1958.
- [130] A. Okuniewski, A. Dąbrowska i J. Chojnacki, *Acta Cryst. E* **67** (2011) o925, doi:[10.1107/s1600536811009743](https://doi.org/10.1107/s1600536811009743).
- [131] A. Okuniewski, J. Chojnacki i B. Becker, *Acta Cryst. E* **67** (2011) o55, doi:[10.1107/s1600536810050300](https://doi.org/10.1107/s1600536810050300).
- [132] B. M. Yamin i M. S. M. Yusof, *Acta Cryst. E* **59** (2003) o151, doi:[10.1107/s1600536802023711](https://doi.org/10.1107/s1600536802023711).
- [133] A. Okuniewski, J. Chojnacki i B. Becker, *Acta Cryst. E* **66** (2010) o414, doi:[10.1107/s1600536810001807](https://doi.org/10.1107/s1600536810001807).
- [134] B. Zhang, B.-Q. Su i L. Xian, *Acta Cryst. E* **62** (2006) o4024, doi:[10.1107/s1600536806032740](https://doi.org/10.1107/s1600536806032740).
- [135] J. C. Brindley, J. M. Caldwell, G. D. Meakins, S. J. Plackett i S. J. Price, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987** (1987) 1153, doi:[10.1039/p19870001153](https://doi.org/10.1039/p19870001153).
- [136] N. Gunasekaran, R. Karvembu, S. W. Ng i E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst. E* **66** (2010) o2572, doi:[10.1107/s1600536810036226](https://doi.org/10.1107/s1600536810036226).
- [137] W.-K. Dong, X.-Q. Yang i J.-H. Feng, *Acta Cryst. E* **62** (2006) o3459, doi:[10.1107/s1600536806027516](https://doi.org/10.1107/s1600536806027516).
- [138] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán i S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008** (2008) 2832, doi:[10.1039/b801115j](https://doi.org/10.1039/b801115j).

- [139] D. Ma i K. Cheng, *Tetrahedron Asymmetry* **10** (1999) 713, doi:[10.1016/s0957-4166\(99\)00038-5](https://doi.org/10.1016/s0957-4166(99)00038-5).
- [140] C. A. Bremner, M. Simpson i W. T. A. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10960, doi:[10.1021/ja027484e](https://doi.org/10.1021/ja027484e).
- [141] P.-W. Zheng, W. Wang i X.-M. Duan, *Acta Cryst. E* **61** (2005) o2513, doi:[10.1107/s160053680502088x](https://doi.org/10.1107/s160053680502088x).
- [142] M. K. Rauf, I.-D., A. Badshah, M. Gielen, M. Ebihara, D. de Vos i S. Ahmed, *J. Inorg. Biochem.* **103** (2009) 1135, doi:[10.1016/j.jinorgbio.2009.05.014](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2009.05.014).
- [143] G. A. Bowmaker, N. Ch., J. V. Hanna, C. Pakawatchai, B. W. Skelton i A. H. White, *Dalton Trans.* **2009** (2009) 8308, doi:[10.1039/b909167j](https://doi.org/10.1039/b909167j).
- [144] I. U. Khan, M. Mufakkar, S. Ahmad, H.-K. Fun i S. Chantrapromma, *Acta Cryst. E* **63** (2007) m2550, doi:[10.1107/s1600536807044649](https://doi.org/10.1107/s1600536807044649).
- [145] M. R. Truter i K. W. Rutherford, *J. Chem. Soc.* **1962** (1962) 1748, doi:[10.1039/jr9620001748](https://doi.org/10.1039/jr9620001748).
- [146] V. Kopský i D. B. Litvin, *International Tables for Crystallography Volume E: Subperiodic groups*, International Union of Crystallography, 2010, doi:[10.1107/97809553602060000109](https://doi.org/10.1107/97809553602060000109).
- [147] M. Mufakkar, M. N. Tahir, S. Ahmad, M. A. Shaheen i A. Waheed, *Acta Cryst. E* **65** (2009) m892, doi:[10.1107/s1600536809026038](https://doi.org/10.1107/s1600536809026038).
- [148] L. Jia, L. Kong i D. Li, *Acta Cryst. E* **64** (2008) m763, doi:[10.1107/s1600536808007861](https://doi.org/10.1107/s1600536808007861).
- [149] M. S. M. Yusof, B. M. Yamin i M. B. Kassim, *Acta Cryst. E* **60** (2004) m98, doi:[10.1107/s1600536803028654](https://doi.org/10.1107/s1600536803028654).
- [150] M. S. M. Yusof i B. M. Yamin, *Acta Cryst. E* **60** (2004) o1403, doi:[10.1107/s1600536804017544](https://doi.org/10.1107/s1600536804017544).
- [151] W. Kaminsky, K. I. Goldberg i D. X. West, *J. Mol. Struct.* **605** (2002) 9, doi:[10.1016/s0022-2860\(01\)00655-x](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(01)00655-x).
- [152] K. Rauf i M. Bolte, 2010, Private Communication to CSD: 781873.
- [153] E. D. Glendening i F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **19** (1998) 593, doi:[10.1002/\(sici\)1096-987x\(19980430\)19:6<593::aid-jcc3>3.0.co;2-m](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(19980430)19:6<593::aid-jcc3>3.0.co;2-m).
- [154] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales i F. Weinhold, *NBO 5.0*, 2001, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison.

Struktury wszystkich przedstawionych po prawej stronie związków zostały zamieszczone w pliku CIF na załączonej do pracy płycie CD. W przypadku struktur zaczerpniętych z oryginalnych prac numeracja atomów została zmodyfikowana tak, aby była zgodna we wszystkich strukturach. Plik CIF można otworzyć w darmowym programie Mercury – do pobrania ze strony www.ccdc.cam.ac.uk.

