

Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Katarzyna Eichstaedt
Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Zastosowanie oddziaływań międzycząsteczkowych, ze szczególnym uwzględnieniem wiązań halogenowych, w konstruowaniu struktur ponadcząsteczkowych.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Interplay of intermolecular interactions in the construction of supramolecular aggregates with special regard to halogen bonding.

Promotor
<i>podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Tadeusz Połoński
Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>
Dr hab. inż. Teresa Olszewska

Gdańsk, rok 2016

*Składam serdeczne podziękowania promotorowi pracy
prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Połońskiemu
za zaangażowanie podczas realizacji niniejszej pracy
oraz za wsparcie merytoryczne i poświęcony mi czas.*

*Osobne podziękowania kieruję promotorowi pomocniczemu
dr hab. inż. Teresie Olszewskiej
za cenne porady a także za poświęcony czas,
wsparcie i wyrozumiałość.*

Dziękuję również:

*prof. dr hab. Marii Gdaniec,
prof. dr hab. inż. Marii J. Milewskiej
dr Arturowi Sikorskiemu
dr Barbarze Wicher
za pomoc w realizacji niniejszej pracy;*



*Koleżankom i kolegom z Katedry Chemii Organicznej PG
za życzliwą i miłą atmosferę sprzyjającą pracy naukowej;*



*Rodzinie i najbliższym za wsparcie oraz wiarę,
w szczególności zaś inż. Mateuszowi Bańce
za pomoc w sporządzeniu rysunków.*

Spis treści

1. Wstęp teoretyczny	7
1.1. Chemia supramolekularna. Definicja i podstawowe pojęcia	7
1.2. Inżynieria kryształu	8
1.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe w inżynierii kryształu	10
1.3.1. Wiązania wodorowe	11
1.3.1.1. Wiązania wodorowe w inżynierii kryształu	16
1.3.2. Oddziaływania drugorzędowe oraz koncepcja dziur σ/π	21
1.3.2.1. Wiązania halogenowe	24
1.3.2.1.1. Wiązania halogenowe w inżynierii kryształu	29
1.3.2.2. Oddziaływania chalcogenów	33
1.3.3. Oddziaływania π elektronowe	35
1.4. Strategie w projektowaniu struktur ponadcząsteczkowych	38
1.4.1. Syntony supramolekularne	38
1.4.2. Tektony supramolekularne	40
1.5. Krystalizacja oraz wzrost kryształów	42
1.6. Kryształy wieloskładnikowe	44
1.7. Klasyfikacja struktur ponadcząsteczkowych	45
2. Cel i zakres badań	47
3. Omówienie wyników	50
3.1. Wykorzystanie permetylowanej cząsteczki pillar[5]arenu w konstruowaniu polipseudorotaksanów stabilizowanych za pomocą wiązań halogenowych	50
3.2. Zastosowanie 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny do konstruowania struktur ponadcząsteczkowych na drodze wiązań halogenowych lub wodorowych	62
3.3. Wykorzystanie grupy <i>N</i> -nitrozoaminowej jako akceptora wiązań halogenowych	78
3.4. Współkrystalizacja cyklicznego triimidazolu z donorami wiązań wodorowych oraz halogenowych	83
3.5. Inżynieria kryształu z udziałem o 1,2,5-chalcogenadiazoli	98
4. Podsumowanie	130
5. Summary	132
6. Część eksperymentalna	135
7. Literatura cytowana	146

8. Wykaz dorobku naukowego	152
---	------------

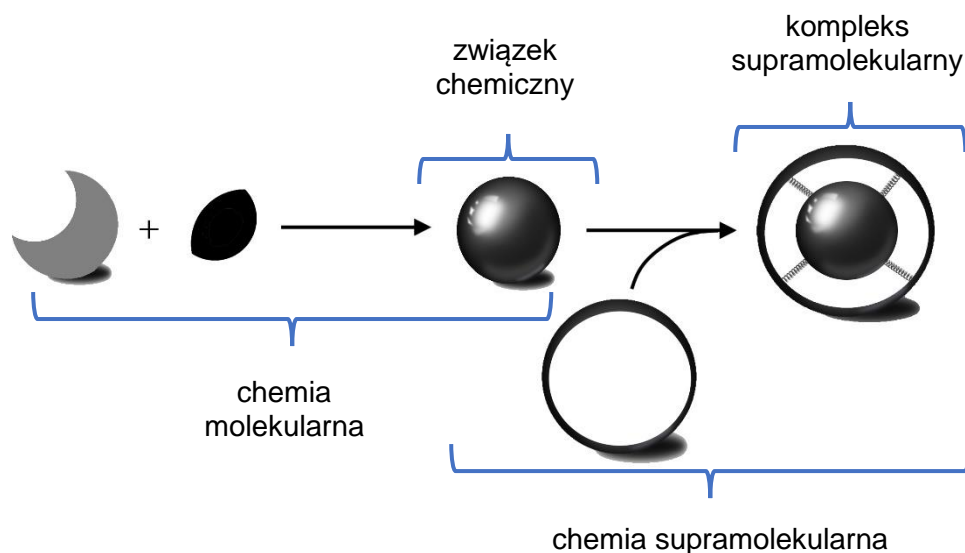
1

 WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. Chemia supramolekularna. Definicja i podstawowe pojęcia

Koncepcja chemii supramolekularnej oraz podstawowa terminologia wprowadzone zostały przez francuskiego chemika Jean-Marie Lehn'a, który za swoją pracę w tym obszarze otrzymał nagrodę Nobla w 1987 roku. Lehn definiuje chemię supramolekularną, jako dział chemii organicznej dotyczący wyższych jednostek strukturalnych organizujących się w wyniku oddziaływań niekowalencyjnych.¹ W szerokiej literaturze poruszającej temat chemii supramolekularnej można odnaleźć również takie określenia jak „chemia niemolekularna”, „chemia wiązań niekowalencyjnych” oraz „chemia ponadcząsteczkowa”.

Schematycznie wzajemna relacja pomiędzy chemią molekularną a supramolekularną została zilustrowana na rycinie 1 (Ryc. 1).²



Ryc. 1. Schemat relacji pomiędzy chemią molekularną i supramolekularną. Rysunek wzorowany na pracy Steed'a.²

Składniki tworzące asocjaty ponadcząsteczkowe typu gość-gospodarz nazwano odpowiednio receptorem molekularnym oraz substratem.³ Substrat to mniejszy objętościowo komponent, którego sposób wiązania się z receptorem jest zwykle przewidywalny.¹ Istnieją również kompleksy supramolekularne złożone ze wzajemnie komplementarnych składników, w których nie wyróżnia się cząsteczki gościa oraz gospodarza.²

Warto w tym miejscu podkreślić, że kompleks supramolekularny posiada inne właściwości fizyczne oraz chemiczne niż poszczególne jego składniki wiązane za pomocą oddziaływań międzycząsteczkowych. Kompleks taki może również ulegać specyficznym reakcjom chemicznym, którym nie podlegają wolne substraty.

Duże zainteresowanie chemią supramolekularną w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat doprowadziło do poznania bardzo szerokiej gamy różnorodnych struktur ponadcząsteczkowych. Jej rozwój wpływał również na wyodrębnienie nowych dziedzin takich jak: inżynieria kryształu, chemia ciekłego kryształu czy synteza w fazie stałej.

1.2. Inżynieria kryształu

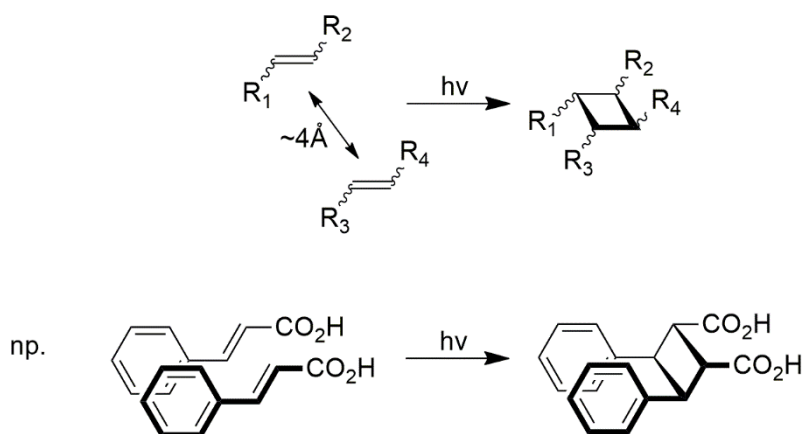
Przedmiotem inżynierii kryształu jest projektowanie oraz konstruowanie uporządkowanych faz stałych. Zrozumienie specyficznego ułożenia cząsteczek w kryształach pozwala powiązać je z właściwościami ciała stałego i stwarza możliwość manipulacji strukturą kryształu w celu optymalizacji tych własności. Inżynieria kryształu opiera się na trzech fundamentalnych elementach – projektowaniu nowych agregatów, analizie otrzymanych ponadcząsteczek oraz ich wykorzystaniu do otrzymywania materiałów użytkowych.⁴ Nowoczesna definicja zaproponowana została przez Gautama Desiraju, według którego jest to gałąź chemii supramolekularnej zajmująca się zrozumieniem wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na proces agregowania się związków w struktury ponadcząsteczkowe.⁵ Najważniejsze tego typu oddziaływania ze względu na swoją kierunkowość i stosunkowo dużą moc to wiązania wodorowe. Inne to oddziaływania typu dipol...dipol, π ... π pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, halogen...halogen itd.^{6,7} Energia tego typu oddziaływań wynosi około 5–85 kJ/mol (1–20 kcal/mol). Dla porównania energia wiązania kowalencyjnego atomów w cząsteczce wynosi 315–525 kJ/mol (75–125 kcal/mol).⁴

Po raz pierwszy termin inżynieria kryształu został użyty przez Ray'a Pepinsky'ego w 1955 roku. W 1971 roku niemiecki badacz Gerhard Schmidt wykorzystał go w kontekście fotochemicznej dimeryzacji kwasu cynamonowego przebiegającej w fazie stałej (Ryc. 2). Uważa się również, że sformułował on pierwszą zasadę obowiązującą w inżynierii kryształu dotyczącą samoagregacji dichloropodstawionych związków aromatycznych.⁴

Równocześnie swoje rozważania na temat samoasocjacji cząsteczek podczas krystalizacji rozpoczął A. I. Kitaigorodskii, który sformułował regułę najgęstszego upakowania kryształów molekularnych odwołując się do parametrów geometrycznych jednostek strukturalnych⁸

Współcześnie przyjmuje się, że sposób agregacji cząsteczek w procesie krystalizacji jest wypadkową pomiędzy oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, w których uczestniczą komponenty kryształu a regułą najgęstszego upakowania. Główną przyczyną występowania odstępstw od tej reguły jest współdziałanie licznych tego typu sił. Warto w tym miejscu podkreślić, że najgęściej upakowane struktury faworyzowane są termodynamicznie, podczas gdy uprzywilejowane kinetycznie kierunki krystalizacji opierają się na komplementarności oddziaływań międzycząsteczkowych.⁹

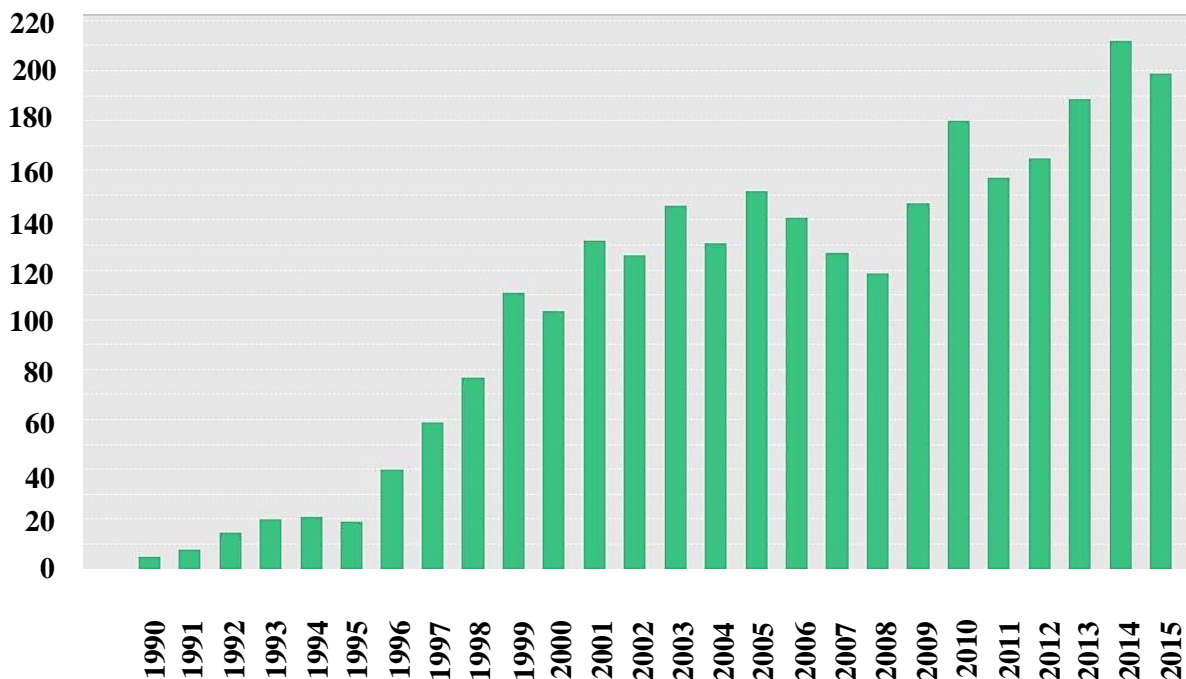
W zakres inżynierii kryształu wchodzi również reakcje zachodzące w fazie stałej. Ten typ reakcji chemicznych, odbywający się bez rozpuszczalnika, zawdzięcza swój przebieg uporządkowanej strukturze zbudowanej z powtarzających się jednostek. Co istotne zachodzące reakcje są charakterystyczne tylko dla substancji w stanie stałym i zazwyczaj nie biegną w obecności medium rozpuszczającego. Najbardziej znanym i często cytowanym przykładem tego typu reakcji jest topochemiczna reakcja [2+2] fotoaddycji prowadząca do otrzymania czterocłonowych układów cyklicznych (Ryc. 2).⁴



Ryc. 2. Topochemiczna reakcja [2+2] przebiegająca w fazie stałej.

Dynamiczny rozwój inżynierii kryształu rozpoczął się kilkanaście lat temu o czym może świadczyć wzrastająca liczba publikacji w tej dziedzinie (Ryc. 3). Należy jednak pamiętać, że jest ona domeną interdyscyplinarną, której progres nie byłby możliwy bez jednoczesnego postępu rentgenografii strukturalnej, syntezy organicznej, chemii supramolekularnej itp.

Współcześnie inżynieria kryształu zajmuje się głównie układami wieloskładnikowymi, których projektowanie pozostaje nadal ogromnym wyzwaniem.



Ryc. 3. Liczba publikacji naukowych zawierających pojęcie „inżynieria kryształu” w tytule lub abstrakcie wydanych pomiędzy 1990 a 2015 rokiem, według ISI Web od Science.

1.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe w inżynierii kryształu

Pod pojęciem oddziaływań międzycząsteczkowych rozumiane są zarówno przyciągające jak i odpychające siły działające na indywidualne cząsteczki znajdujące się w niedużych odległościach o niewielkiej, w porównaniu do wiązań kowalencyjnych, mocy rzędu kilku do kilkudziesięciu kJ/mol. Oddziaływania występujące pomiędzy związkami chemicznymi można podzielić na anizotropowe (posiadające kierunkowy rozkład ładunku wokół atomu) oraz izotropowe (niekierunkowe). Przyjmuje się, że siły izotropowe odpowiedzialne są głównie za kształt kryształu molekularnego, jego wielkość oraz upakowanie. Upraszczając oddziaływania typu $C\cdots C$, $C\cdots H$, $H\cdots H$ wykazują naturę izotropową. Z kolei oddziaływania anizotropowe wykazują charakter elektrostatyczny. Zazwyczaj w tworzeniu tego typu wiązań zaangażowane są heteroatomy. Wśród sił anizotropowych wyróżnia się wiązania jonowe, kierunkowe wiązania wodorowe jak $C-H\cdots N$, $C-H\cdots X$, $O-H\cdots \pi$, oraz słabsze oddziaływania typu $X\cdots X$, $N\cdots X$, $S\cdots X$ itd., gdzie X oznacza atom halogenu. Warto

również nadmienić, że wszystkie słabe, nieanizotropowe siły klasyfikowane są, jako oddziaływania van der Waals'a lub inaczej jako siły Londona, które występują zazwyczaj w dużej ilości i wpływają na rozpuszczalność, gęstość, temperaturę wrzenia oraz topnienia substancji. Siła takiego oddziaływania zależy od odległości pomiędzy molekułami. W termodynamicznie trwałym kryształach siły odpychające i przyciągające pozostają w równowadze.⁴ Zrozumienie siły oraz kierunkowości opisywanych oddziaływań jest kluczowe przy projektowaniu faz uporządkowanych

1.3.1. Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe traktowane jest, jako najważniejszy typ oddziaływania w inżynierii kryształu głównie ze względu na swoją dużą moc, kierunkowość oraz powszechność. Jest ono kluczowe podczas przyjmowania odpowiedniej konformacji cząsteczki, agregacji molekularnej oraz posiada ogromny wpływ na funkcje systemów nieorganicznych, organicznych oraz co istotne biologicznych. Mimo, że wiązanie wodorowe odkryte zostało ponad 100 lat temu to po dziś dzień temat ten jest chętnie podejmowany przez grupy badawcze na całym świecie.

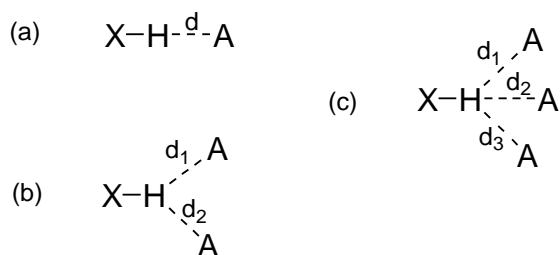
Współcześnie wiązanie wodorowe postrzegane jest bardzo szeroko. Nie tylko jako przyciągające oddziaływanie występujące pomiędzy atomem wodoru związanym z silnie elektroujemnym atomem, zwanym donorem, a atomem posiadającym wolne pary elektronowe (akceptorem protonu) jak miało to miejsce pierwotnie.¹⁰ Obecnie wśród wiązań wodorowych wyróżnia się wiele typów oddziaływań, które ciężko jest sklasyfikować. Jednym ze sposobów rozróżnienia takich wiązań jest podział ze względu na moc przedstawiony w tabeli 1 (Tab. 1).

Charakteryzując wiązanie wodorowe należy dobrze zidentyfikować atom akceptora oraz donora. Przy czym w zależności od autora wykorzystywane jest podwójne nazewnictwo – donor protonu jest jednocześnie nazywany akceptorem wolnej pary elektronowej oraz analogicznie akceptor protonu to donor elektronów. Z tego powodu należy zwrócić szczególną uwagę na notację używaną przez autora. W niniejszej pracy pod pojęciem akceptora rozumiany będzie akceptor protonu.

W przypadku tzw. prostego wiązania wodorowego jeden atom akceptora oddziałuje z jednym atomem donora. Istnieją jednak bardziej skomplikowane przypadki w których mamy do czynienia z oddziaływaniem rozwidlonym (Ryc. 4). Dotychczas poznano tylko kilka typów wiązań wodorowych z większą niż trzy liczbą akceptorów protonu.¹⁰

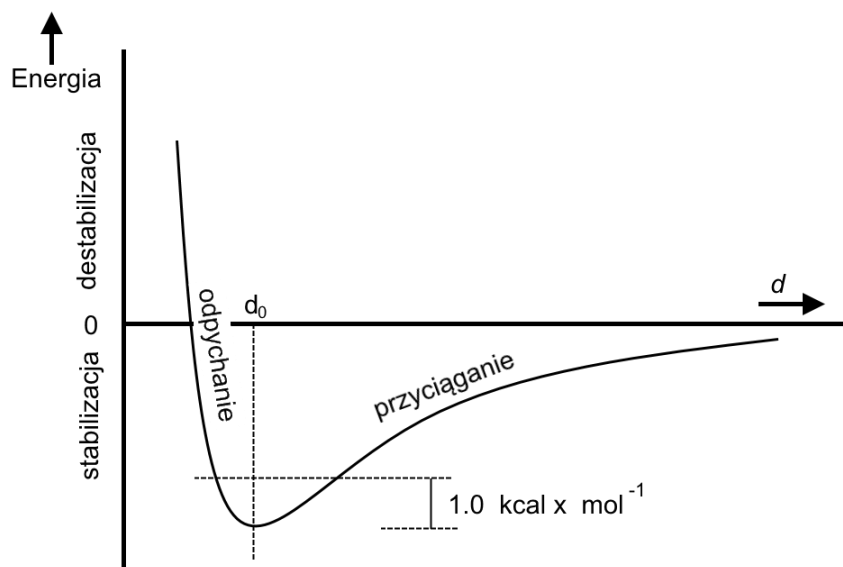
Tab. 1. Klasyfikacja i charakterystyka wiązania wodorowego ze względu na ich moc.¹⁰

	SILNE	ŚREDNIE	SŁABE
<i>energia wiązania (kcal/mol)</i>	14-40	4-14	0-4
<i>natura oddziaływania</i>	głównie kowalencyjne	głównie elektrostatyczne	elektrostatyczne
<i>długość wiązania (Å)</i>	A...H = H...B	A...H < H...B	A...H << H...B
<i>A...B</i>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
<i>H...B</i>	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
<i>kąt walencyjny (°)</i>	175-180	130-180	90-150
<i>redukcja częstotliwości rozciągania drgań walencyjnych w IR</i>	25%	10-25%	<10%
<i>przykłady</i>	kompleksy HF, hydratowane protony;	kwasy karboksylowe, alkohole, biomolekuły;	C-H...O/N, O/N-H...π;



Ryc. 4. Różne typy mostka wodorowego (a) normalne (dwucentrowe) wiązanie wodorowe z jednym akceptorem, (b) trójcentrowe wiązanie wodorowe, (c) czterocentrowe (trójakceptorowe) wiązanie wodorowe.¹⁰

Charakter przyciągający lub odpychający wiązania wodorowego zależy od odległości pomiędzy donorem a akceptorem tego wiązania, która wpływa na zmianę jego energii. Schematycznie zależność ta przedstawiona została na rycinie 5 (Ryc. 5).

Ryc. 5. Zależność energii wiązania wodorowego od odległości A...D.¹⁰

Energia całkowita wiązania wodorowego jest wypadkową energii elektrostatycznej, polaryzacji, dyspersyjnej, energii przeniesienia ładunku oraz odpychania. W normalnym, dwucentrowym wiązaniu wodorowym największy udział w energii całkowitej ma energia elektrostatyczna. W innych przypadkach wartość ta jest określona skomplikowanymi funkcjami.¹⁰

Omawiając wiązanie wodorowe warto jest zwrócić uwagę, że niekiedy uznaje się, że jego tworzenie inicjowane jest reakcją przeniesienia protonu pomiędzy akceptorem a donorem. Z tego punktu widzenia stabilne wiązanie typu X—H...Y jest rzeczywiście uproszczeniem reakcji¹⁰:

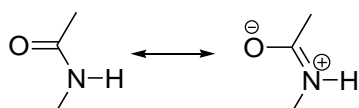


Reakcji takiej należy się spodziewać głównie w przypadku silnych wiązań wodorowych. Teoria ta zgodna jest z postrzeganiem wiązania wodorowego, jako oddziaływania elektrostatycznego. W niektórych przypadkach położenie protonu biorącego udział w tworzeniu wiązania wodorowego nie jest stałe, mówimy wtedy o permanentnym transferze protonu pomiędzy atomem akceptora oraz donora. Często odnalezienie położenia protonu oddziałującego z silnie elektroujemnymi atomami nastręcza wielu problemów. Za pomocą rentgenografii strukturalnej wyznaczane są mapy gęstości elektronowych umożliwiające określenie położenia protonu z pewnym przybliżeniem zależnym od rodzaju próbki i występujących w niej ciężkich atomów.¹⁰

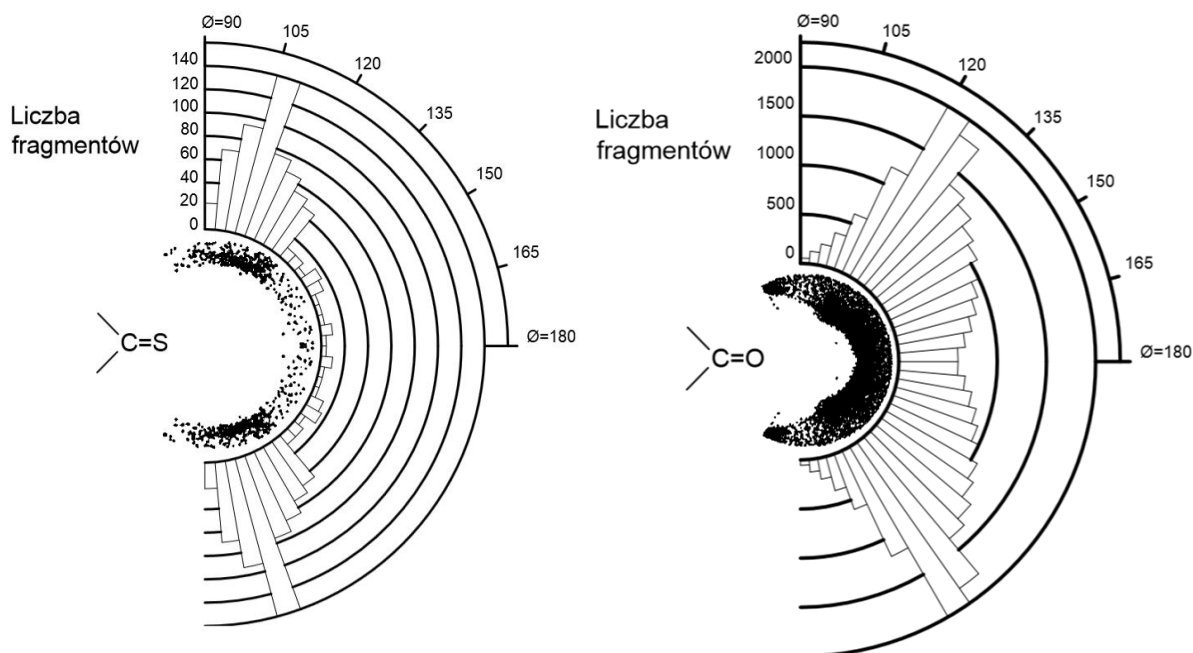
Przechodząc do geometrii wiązania wodorowego analiza ponad 200000 struktur związków organicznych oraz nieorganicznych, pozwoliła na dokonanie wnikliwej statystyki dotyczącej parametrów tego typu oddziaływania. Zagadnienie to nie będzie szeroko poruszane w niniejszej pracy a jedynie podsumowane zostaną najważniejsze wnioski wyciągnięte na podstawie dostępnych danych. Jak wcześniej wspomniano wiązania wodorowe wykazują charakter anizotropowy, a więc są silnie ukierunkowane. Kąt walencyjny $D-H\cdots A$ jest zależny od energii wiązania oraz charakteru atomów biorących udział w tym oddziaływaniu (Tab. 1). Wartości tego kąta oscylują pomiędzy 90° (w przypadku najslabszych wiązań) a 180° . Biorąc pod uwagę elektrostatyczną naturę tego wiązania, logicznym wydaje się fakt, iż najsilniejsze wiązania będą wykazywały geometrię zbliżoną do liniowej. Należałoby jeszcze zwrócić uwagę na rozkład ładunku w akceptorze wiązania wodorowego, który istotnie wpływa na wartość kąta walencyjnego $A\cdots H-D$. Chcąc przewidzieć geometrię wiązania wodorowego najlepiej jest sięgnąć do tablic zawierających mapy gęstości elektronowej pierwiastków uczestniczących w jego tworzeniu. Dla przykładu rozkład najczęściej przyjmowanych wartości kąta walencyjnego θ dla grupy karbonylowej i tiokarbonylowej przedstawiony został na rycinie 6 (Ryc. 6).¹⁰

Warto również pamiętać, że na charakter wiązania wodorowego wpływają inne oddziaływania i wiązania występujące w układzie. Rzadko kiedy da się poprawnie rozpatrywać oddziaływanie wodorowe nie uwzględniając jego współdziałania z innymi siłami – traktując je jak wiązanie izolowane. Najczęściej do opisu takiej kooperacji wykorzystuje się trzy typy mechanizmów:

- (a) kooperacja przez wiązania σ – polega głównie na zwiększeniu polarności wiązania σ $D-H$ w wyniku oddziaływania atomu wodoru z innymi elektroujemnymi atomami biorącymi udział (lub nie) w tworzeniu innego wiązania wodorowego. Ten typ współdziałania jest bardzo często spotykany w przypadku wiązań wodorowych tworzących łańcuchy lub pierścienie.
- (b) kooperacja przez wiązania π – związana jest z polaryzacją wiązania $D-H$ w skutek przeniesienia ładunku z systemów π -elektronowych obecnych w układzie. Na przykład grupa amidowa $N-H$ jest silniejszym donorem (wiązanie jest bardziej spolaryzowane), gdy grupa karbonylowa tego amidu jest akceptorem wiązania wodorowego, które stabilizuje formę rezonansową amidu z rozdzielonym ładunkiem (Ryc. 7).¹⁰

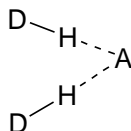


Ryc. 7. Struktury rezonansowe grupy amidowej.



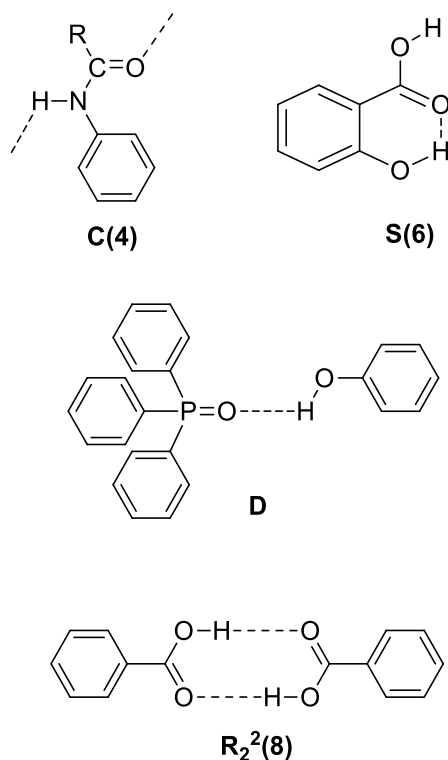
Ryc. 6. Rozkład przyjmowanych wartości kąta walencyjnego θ wiązania wodorowego dla grupy tiokarbonylowej i karbonylowej.¹⁰

(c) antykooperacja – oddziaływania występujące w układzie nie zawsze zwiększają siłę wiązania wodorowego. Przykładem osłabienia wiązania D–H jest przypadek, w którym akceptor bierze udział w więcej niż jednym wiązaniu (Ryc. 8).¹⁰



Ryc. 8. Wiązanie wodorowe z dwukleszczowym atomem akceptora.

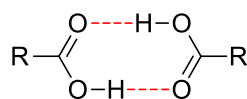
Schematycznie proste typy wiązań wodorowych można opisać za pomocą tzw. grafu w postaci $G^a_d(n)$, gdzie **G** jest oznaczeniem jednego z czterech typów występujących motywów: łańcuchowego (**C**), cyklicznego (**R**), wewnątrzcząsteczkowego (**S**) oraz pojedynczego (**D**). Z kolei symbol **a** oznacza liczbę akceptorów wiązania wodorowego, **d** to liczba donorów wiązania, **n** jest liczbą atomów tworzących motyw, inaczej nazywana jest stopniem wiązania (Ryc. 9).¹¹

Ryc. 9. Przykładowe wiązania wodorowe opisane za pomocą grafów.¹¹

1.3.1.1. Wiązania wodorowe w inżynierii kryształu

Wiązania wodorowe dzięki wspomnianej wcześniej mocy oraz kierunkowości stanowią podstawowe narzędzie wykorzystywane przy projektowaniu agregatów supramolekularnych. Duże zainteresowanie tym typem oddziaływań zaowocowało w 1953 roku sformułowaniem przez Robertson'a reguły mówiącej o tworzeniu się maksymalnej ilości wiązań wodorowych podczas krystalizacji. W praktyce oznacza ona, że każdy atom wodoru połączony z ugrupowaniem bardziej elektroujemnym powinien uczestniczyć w tworzeniu wiązania wodorowego w fazie uporządkowanej.¹² Zasada ta okazała się bardzo użyteczna w przewidywaniu struktur związków występujących w organizmach żywych.¹³

Prawdopodobnie najbardziej znanym a zarazem łatwym w identyfikacji oraz powtarzalnym motywem stabilizowanym za pomocą wiązań wodorowych jest dimer kwasu monokarboksylowego (Ryc. 10).¹⁴

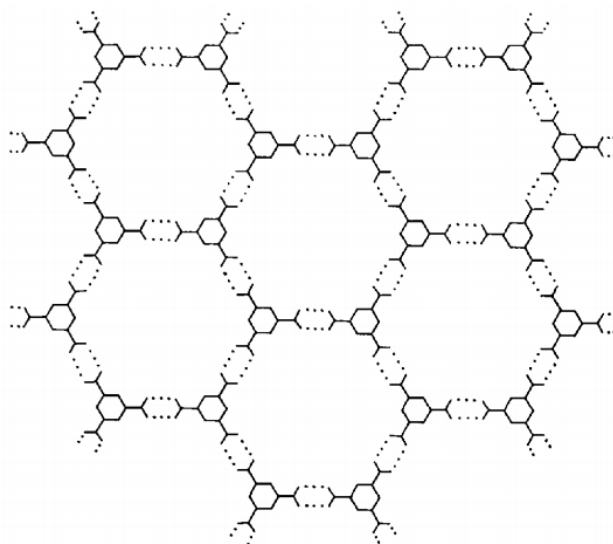
Ryc. 10. Dimer kwasu karboksylowego regulowany wiązaniami wodorowymi.¹⁴

Na przestrzeni lat zaprezentowano liczne struktury supramolekularne z udziałem wiązań wodorowych. Pierwsze systematyczne badania dotyczące ponadcząsteczkowych struktur krystalicznych porządkowanych wiązaniami wodorowymi zaprezentowała M. Etter wraz ze współpracownikami.^{15,16} Ich praca pozwoliła nie tylko na poznanie motywów strukturalnych odpowiedzialnych za samoagregację amidów, diarylo moczników, imidów oraz 2-aminopirydyn, ale również doprowadziła do przyjęcia uniwersalnej metody opisu wiązań wodorowych za pomocą grafów (patrz rozdz. 1.3.1.).¹⁴

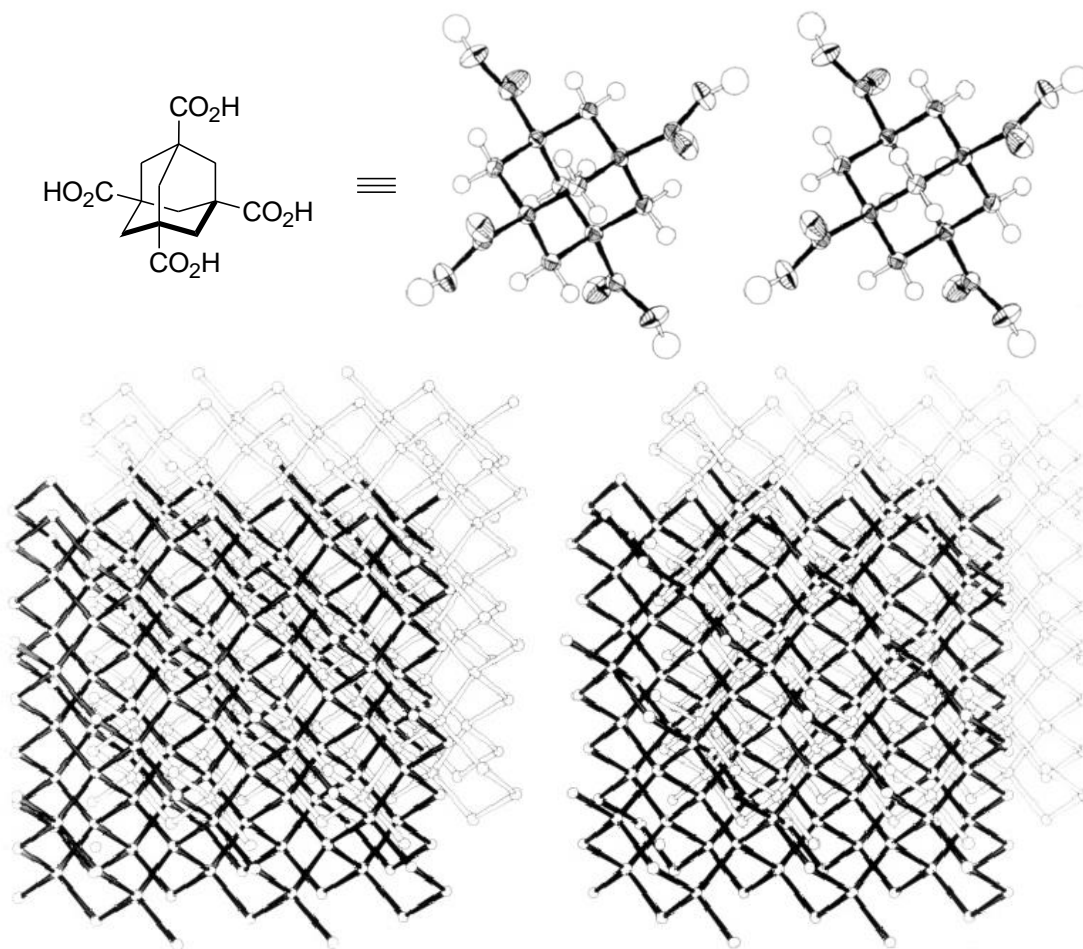
Intensywne badania z zakresu rozpoznania molekularnego na drodze wiązań wodorowych stabilizujących struktury z udziałem makrocykli lub helikalnych kompleksów metali przeprowadziła grupa profesora Lehn'a.^{14,17,18}

Szczególnie interesujące w tym zakresie okazało się projektowanie oraz otrzymywanie dwuwymiarowych sieci czego nominalnym przykładem jest struktura krystaliczna kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego (Ryc. 11).¹⁹⁻²⁰

Przełomową pracą, dla rozwoju zarówno inżynierii kryształu jak i analizy rentgenostrukturalnej okazała się publikacja Ermer'a, w której opisał pierwszy przykład zaprojektowania i uzyskania trójwymiarowej struktury diamentowej z wykorzystaniem kwasu adamantano-1,3,5,7-tetrakarboksylowego (Ryc. 12).²¹

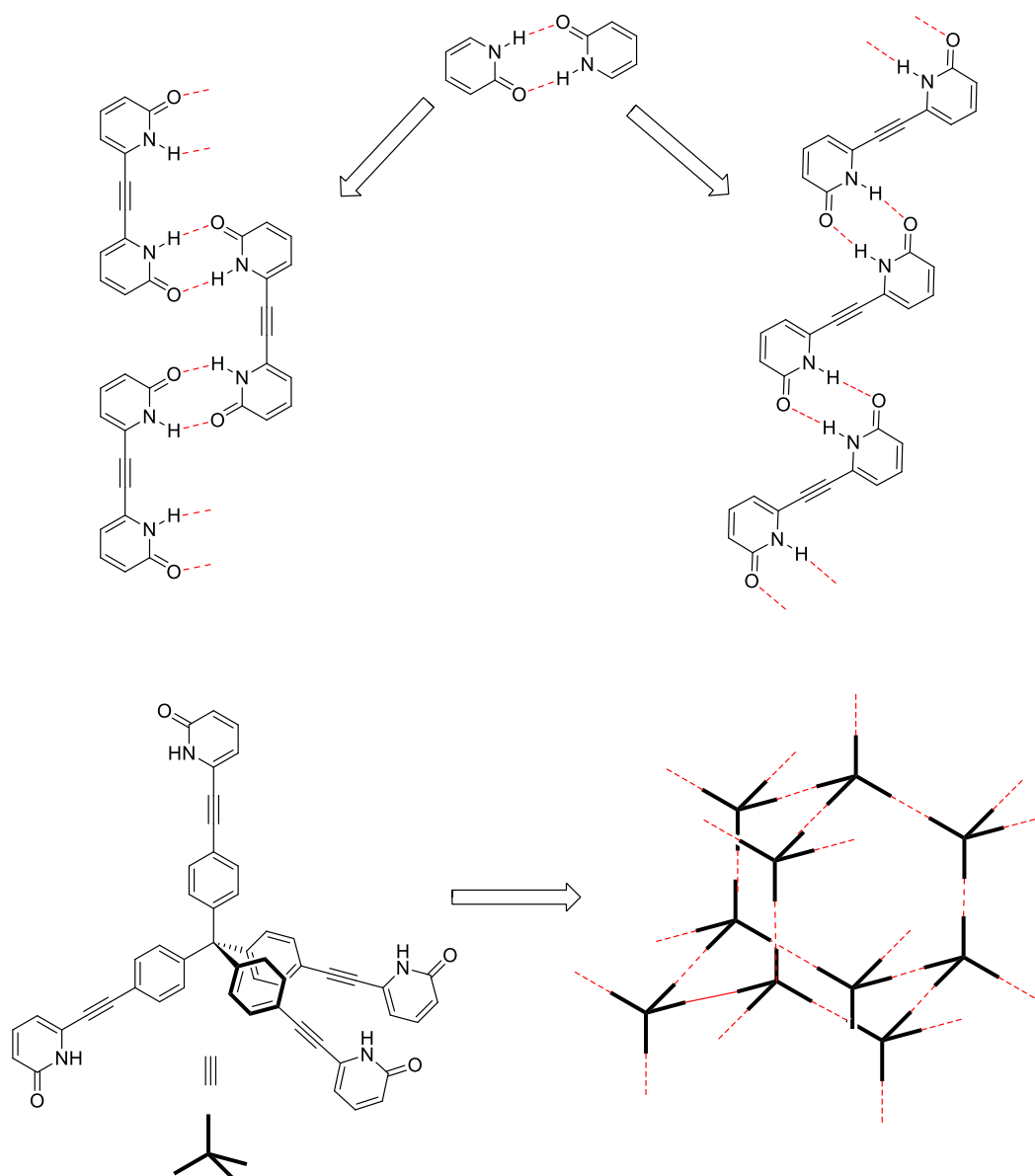


Ryc. 11. Dwuwymiarowa struktura kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego o topologii (6,3).¹⁹



Ryc. 12. Trójwymiarowa struktura diamentowa kwasu adamantano-1,3,5,7-tetrakarboksylowego przedstawiona, jako sieć przenikających się wiązań wodorowych.²¹

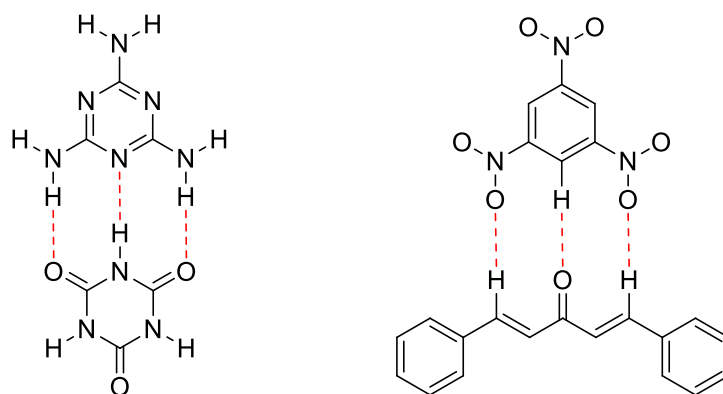
Ponadto Wuest i współpracownicy prowadzili intensywne badania nad wykorzystaniem fragmentu 2-pirydynowego, jako nowego syntonu supramolekularnego. Zrekombinowali cykliczny motyw dimeru 2-pirydonu ze sztywnym mostkiem acetylenowym dzięki czemu uzyskali nowy, polimeryczny motyw strukturalny (Ryc. 13).²² Zaproponowali również syntezę związku o sztywnym rdzeniu tetraarylometylowym zakończonym jednostkami 2-pirydynowymi, który kompleksowali z kwasami karboksylowymi takimi jak kwas masłowy czy propionowy dzięki czemu uzyskiwali struktury interpenetrujących sieci diamentowych (Ryc. 13).²³



Ryc.13. Schematycznie pokazany zamysł wykorzystania syntonu 2-pirydonu do konstruowania struktur 1D (góra) lub 3D (dół) zaproponowany przez Wuest'a.^{22,23}

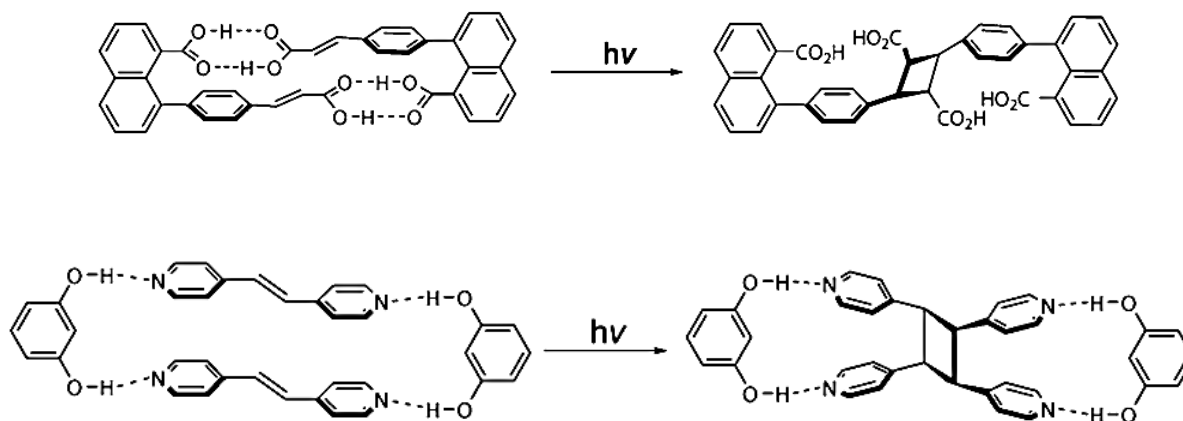
W tym samym czasie grupa Whitesides'a zajmowała się uzyskaniem dwuskładnikowej struktury pochodnej melaminy i kwasu cyjanurowego stabilizowanej wiązaniami wodorowymi (Ryc.14).²⁴

Bardziej współcześnie Desiraju pokazał, że słabe wiązania wodorowe mogą odgrywać kluczową rolę w procesie samoagregacji.²⁵ Udział silnych oraz słabych wiązań wodorowych w tworzeniu agregatów ponadcząsteczkowych można porównać na podstawie wcześniej wspomnianej pracy Whitesides'a, przedstawiającej strukturę kompleksu melaminy i kwasu cyjanurowego²⁴ oraz struktury kompleksu dibenzylidenoacetony z *sym*-trinitrobenzenem agregowanego przez słabe wiązania wodorowe (Ryc. 14).²⁶



Ryc. 14. Trójpunktowe motywy składające się z silnych lub słabych wiązań wodorowych.¹³

Ponadto wiązania wodorowe wykorzystywane są do uzyskiwania uporządkowanych faz stałych wykazujących cechy umożliwiające prowadzenie reakcji przebiegających bez udziału rozpuszczalnika takich jak międzycząsteczkowa [2+2] fotodimeryzacja. Jak wspomniano wcześniej w reakcji tego typu biorą udział wiązania podwójne znajdujące się w odległości nie większej niż 4 Å. W celu zapewnienia tej odległości powszechne jest stosowanie wiązań wodorowych zarówno w przypadku mieszanin jedno- jak i poliskładnikowych, co obrazują przykłady przedstawione na rycinie 15 (Ryc. 15).^{27,28}

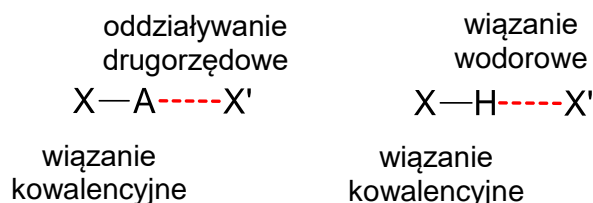


Ryc. 15. Przykładowe zastosowanie wiązań wodorowych w reakcji fotodimeryzacji [2 + 2] dla mieszanin jednoskładnikowych (góra) oraz dwuskładnikowych (dół).²⁷

Co więcej w literaturze można odnaleźć liczne przykłady zastosowania wiązania wodorowego do tworzenia struktur ponadcząsteczkowych o złożonej topologii, warto w tym miejscu wspomnieć nanokapsuły, jedno i dwuwymiarowe nanorurki, polikatenany i rotaksany oraz wiele innych.²⁷

1.3.2. Oddziaływania drugorzędowe oraz koncepcja dziur σ / π

Określenie oddziaływań drugorzędowych (ang. *secondary bonding interactions* (SIBs)) wprowadzone zostało przez Alcock'a w 1972 roku. Dotyczyło ono szerokiej gamy oddziaływań pomiędzy atomami znajdującymi się w odległościach większych niżeli długość pojedynczego wiązania kowalencyjnego, lecz krótszych niż suma promieni van der Waalsa.²⁹ Oddziaływania tego typu występują również w roztworze.³⁰ Wśród oddziaływań drugorzędowych wyróżnia się zarówno siły wewnątrz- jak i międzycząsteczkowe, przy czym te drugie w przeważającej większości wykorzystywane są podczas projektowania i konstruowania uporządkowanych faz stałych. Ze strony formalnej oddziaływania drugorzędowe przypominają wiązania wodorowe: w obu przypadkach występuje zazwyczaj trójatomowy, głównie liniowy (lecz nie zawsze), niesymetryczny system $X-A \cdots X'$, w którym $X-A$ oznacza wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomami X oraz A oraz $A \cdots X'$ symbolizuje słabe oddziaływanie zwane wiązaniem wodorowym, gdy $A=H$ lub oddziaływaniem drugorzędowym, gdy $A \neq H$ (Ryc. 16).³⁰



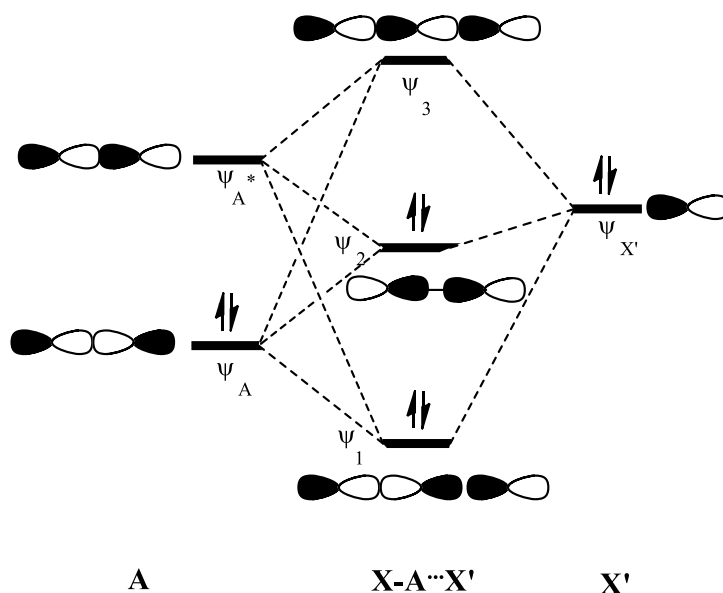
Ryc. 16. Schematyczne porównanie wiązania wodorowego i oddziaływania drugorzędowego.³⁰

Główna różnica pomiędzy wiązaniami wodorowymi a oddziaływaniami drugorzędowymi polega na tym, że w pierwszym przypadku centralny atom wodoru jest tzw. monowalencyjny co oznacza, że bierze udział w jednym wiązaniu kowalencyjnym, z kolei atom centralny A może tworzyć kilka tego typu wiązań. Do tego rzadko występują dwu- lub policentrowe wiązania wodorowe, w przeciwieństwie do oddziaływań drugorzędowych, dla których jest to często spotykane.³⁰

Powstawanie oddziaływań drugorzędowych może być tłumaczone za pomocą teorii wiązań walencyjnych lub metody VSEPR. I tak uznaje się, że powstają one w skutek częściowego przeniesienia wolnej pary elektronowej atomu X' na orbital σ^* wiązania $A-X$. Równocześnie uważa się, że oddziaływanie tego typu powstaje, gdy czteroelektronowy, trójcentrowy układ asymetryczny z trzema orbitalami atomowymi σ na atomach A, X, X' rekombinuje dając trzy orbitale molekularne – jeden obsadzony wiążący, zlokalizowany pomiędzy atomami A oraz X, jeden obsadzony orbital niewiążący znajdujący się pomiędzy

atomami A i X' oraz jeden nieobsadzony orbital antywiązący (Ryc. 17). Podejrzewa się również, że oddziaływania drugorzędowe występują głównie w przypadku, gdy akceptor wiązania posiada dużą gęstość elektronową.³⁰

Oddziaływanie drugorzędowe tworzone jest przez związki posiadające ciężkie atomy grup głównych układu okresowego i może być ono rozpatrywane, jako szczególny przypadek wiązania akceptorowo-donorowego (koordynacyjnego). W klasycznym wiązaniu koordynacyjnym biorą udział tak zwane twarde kwasy i twarde zasady, co oznacza, że akceptorem takiego wiązania są metale leżące w górnych rzędach układu okresowego, a donorem atomy fluoru, tlenu bądź azotu. Z kolei miękkie kwasy i zasady oddziałują ze sobą siłami drugorzędowymi.³⁰

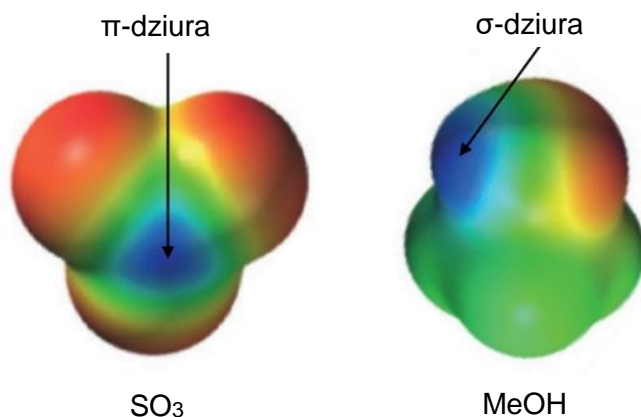


Ryc. 17. Diagram orbitali molekularnych oddziaływania drugorzędowego.³⁰

Samoagregacja molekuł przebiegająca pod kontrolą oddziaływań drugorzędowych prowadzi do tworzenia tzw. dyskretnych supermolekuł (dimerów, trimerów, tetramerów itd.) lub ponadcząsteczkowych układów polimerycznych.³⁰ W literaturze opisane są liczne przykłady takich oddziaływań pomiędzy związkami rtęci,³¹ cyny,³² bizmutu,³³ selenu,³⁴ telluru,³⁵ jodu³⁶ itp. a pochodnymi posiadającymi atomy siarki, selenu, ciężkie halogeny i rzadziej tlen lub azot w swoim szkielecie. Wśród omawianej grupy sił wyróżnić można kilka klas, przy czym z punktu widzenia inżynierii kryształu najistotniejsze, a zarazem najczęściej wykorzystywane są wiązania halogenowe.³⁰

Niestety na podstawie teorii oddziaływań drugorzędowych nie da się uzasadnić wszystkich obserwowanych eksperymentalnie zjawisk dotyczących tego typu interakcji. Dla przykładu można wskazać zachowanie atomu fluoru, który nie uczestniczy w tworzeniu wiązań halogenowych. Z tego względu badacze w swoich rozważaniach dotyczących opisu oddziaływań międzycząsteczkowych coraz chętniej wykorzystują koncepcję sigma oraz pi dziury.³⁷ Pojęcia te zostały wprowadzone przez Politzera³⁸ i pozwalają chociażby na racjonalne wytłumaczenie zachowania ciężkich atomów halogenów jako elektrofilii.³⁹ W omawianej teorii σ/π dziury stanowią dodatni potencjał elektrostatyczny znajdujący się na częściowo pustych orbitalach niewiążących σ^* lub π^* zdolnych do uczestniczenia w oddziaływaniach z indywidualnymi wykazującymi dużą gęstość elektronową. Typowo σ -dziura zlokalizowana jest wzdłuż wiązania kowalencyjnego typu X—H lub X—Hal (gdzie X oznacza dowolny atom, a Hal to atom halogenu). Ponadto dowiedziono, że tego typu region odnaleźć można również w kowalencyjnie związanych atomach chalcogenów, pniktogenów oraz tetrelu (węglowców). Występowanie σ -dziury wiąże się z anizotropią rozkładu gęstości elektronowej w kowalencyjnie związanych atomach. Moc oddziaływań z jej udziałem typu X—D...A rośnie wraz ze wzrostem polaryzacji atomu D (im cięższy atom tym σ -dziura ma mniejszą gęstość elektronową) oraz ze wzrostem charakteru elektronoakceptorowego atomu X. Ponadto podatność σ -dziury do uczestniczenia w oddziaływaniach, jako akceptor pary elektronowej jest zależna nie tylko od wielkości dodatniego potencjału ale również od czynników sterycznych. Zawady steryczne odgrywają kluczową rolę w przypadku węglowców.³⁷ Z kolei π -dziura zlokalizowana jest prostopadle do fragmentu cząsteczki zawierającego dwuatomowy system π elektronów taki jak grupa karbonylowa lub układ nienasyconych wiązań sprzężonych jak w przypadku związków aromatycznych. Identyfikacji dziury π w fazie krystalicznej dokonali Bürgi oraz Dunitz przeprowadzając serie badań dotyczącą ataku nukleofili na ugrupowanie karbonylowe.⁴⁰⁻⁴² Współcześnie badania dotyczące tego typu oddziaływań skupiają się wokół poszukiwania nowych grup posiadających π -dziurę tj. $-\text{SO}_2$ i $-\text{SO}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$.³⁷

Przydatnym narzędziem zarówno przy projektowaniu jak i analizie struktur ponadcząsteczkowych z udziałem dziur σ oraz π okazały się mapy potencjałów elektrostatycznych, które obrazują rozkład ładunku w cząsteczce (Ryc. 18).



Ryc. 18. Przykładowe mapy gęstości elektronowej z zaznaczonymi dziurami σ oraz π .³⁷
Kolor czerwony oznacza największą gęstość elektronową.

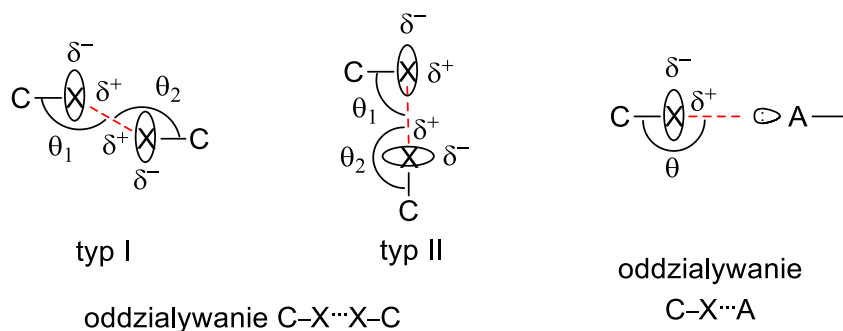
1.3.2.1. Wiązania halogenowe

Wiązaniem halogenowym (XB) nazywa się kierunkowe oddziaływanie pomiędzy kowalencyjnie związanym atomem halogenu a zasadą Lewisa. Zazwyczaj atom halogenu, biorący udział w tworzeniu takiego oddziaływania, przyłączony jest do innego atomu halogenu lub atomu węgla. Jako pierwszy możliwość tworzenia się wiązania halogenowego zaobserwował Hassel.⁴³ Pierwotnie termin wiązanie halogenowe wykorzystany został w 1978 roku przez Dumas'a^{44,45} do opisu oddziaływań CCl_4 , CBr_4 , SiCl_4 oraz SiBr_4 z tetrahydrofuranem, anizolem i innymi eterami oraz pirydyną w rozpuszczalnikach organicznych.⁴⁶ Intensywny rozwój badań nad tego typu oddziaływaniami rozpoczął się dopiero w latach 90-tych ubiegłego wieku i od tego czasu temat stał się bardzo popularny. Za ojca teorii wiązania halogenowego uważany jest hinduski naukowiec Desiraju. Ostatnimi zaś laty duży wkład w rozwój badań nad wiązaniami halogenowymi wniosła grupa Giuseppe Resnati'ego z Włoch.⁴⁷

Zwyczajowo wyróżnia się dwa główne typy wiązań halogenowych:

- (i) $\text{C}-\text{X}\cdots\text{X}'-\text{C}$ pomiędzy dwoma atomami halogenów,
- (ii) $\text{C}-\text{X}\cdots\text{A}$ pomiędzy atomem halogenu a donorem pary elektronowej (zasadą Lewisa).

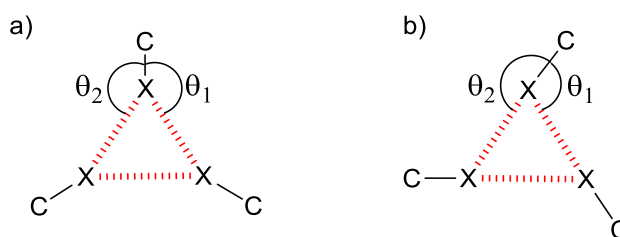
Przy czym oba typy tych oddziaływań charakteryzują się inną geometrię, a tym samym różne wartości kąta walencyjnego $\text{C}-\text{hal}\cdots\text{donor}$ pary elektronowej. Najczęściej występujące rodzaje geometrii wiązania halogenowego przedstawione została na rycinie 19 (Ryc. 19).



Ryc. 19. Geometria wiązania halogenowego w przypadku oddziaływań halogen...halogen : typ I $\theta_1 \approx \theta_2$, typ II $\theta_1 \approx 90^\circ$, $\theta_2 \approx 180^\circ$ (lewa) i oddziaływań halogen...zasada Lewisa (A) $\theta \approx 180^\circ$ (prawa).⁴⁷

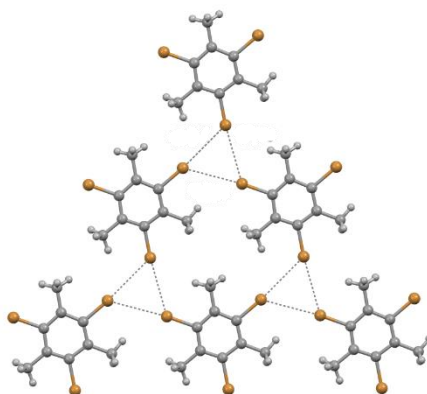
Wśród oddziaływań pomiędzy dwoma atomami halogenów wyróżnia się 2 typy oddziaływań. Dodatkowo w typie I występują dwa rodzaje geometrii: *cis* oraz *trans*. Typ II nazywany jest niekiedy typem L (Ryc. 19).⁴⁸

Warto dodać, że znanych jest kilka syntonów supramolekularnych (patrz rozdz. 1.4.) wykorzystujących oddziaływania pomiędzy atomami halogenów do konstruowania ciekawych struktur ponadcząsteczkowych. Pośród nich na szczególną uwagę zasługuje cykliczny synton X_3 schematycznie przedstawiony na rycinie 20 (Ryc. 20).



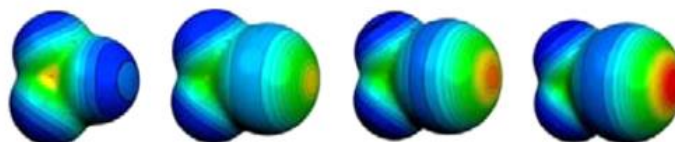
Ryc. 20. Synton X_3 w przypadku oddziaływań halogen...halogen (a) typu I, (b) typu II.⁴⁹

Synton X_3 został wykorzystany do otrzymania wielu interesujących struktur ponadcząsteczkowych charakteryzujących się zazwyczaj dużą porowatością. Przykładem tworzenia tego typu motywu w procesie agregacji są struktury 2,4,6-tribromo-1,3,5-mezytylenu (Ryc. 21) oraz 2,4,6-tris(4-halofenoksy)-1,3,5-triazyny.⁵⁰



Ryc. 21. Motyw strukturalny występujący w kryształach 2,4,6-tribromo-1,3,5-mezytylenu.⁵¹

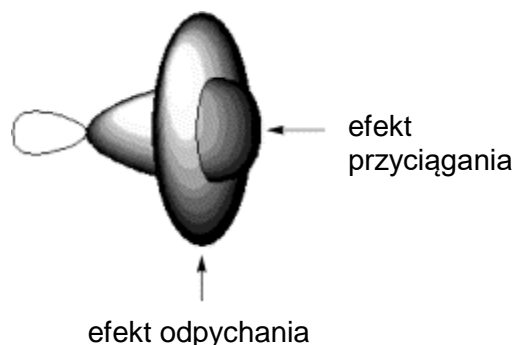
Podstawą do zrozumienia charakteru wiązania halogenowego jest poznanie rozkładu gęstości elektronowej wokół atomu halogenu. Okazuje się, że rozkład taki nie jest sferyczny, a anizotropowy. Ładunek dodatni zorientowany jest wzdłuż osi wiązania C—X, obszar ten nazywany jest σ dziurą lub końcem elektrofilowym (patrz rozdz. 1.3.2.). Polaryzacja ładunku rośnie w szeregu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, co można zaobserwować na podstawie map gęstości elektronowych halogenowanych pochodnych typu F_3CX przedstawionych na rycinie 22 (Ryc. 22). Atom fluoru nie uczestniczy w tworzeniu wiązania halogenowego.



Ryc. 22. Rozkład potencjału elektrostatycznego w halogenowanych pochodnych od lewej: CF_4 , $\text{F}_3\text{C}-\text{Cl}$, $\text{F}_3\text{C}-\text{Br}$, $\text{F}_3\text{C}-\text{I}$. Kolor czerwony oznacza najmniejszą gęstość ładunku.⁴⁶

Dodatkowo na moc wiązania halogenowego wpływa hybrydyzacja atomu węgla związanego kowalencyjnie z atomem halogenu zgodnie z kierunkiem $\text{Csp}-\text{X} > \text{Csp}^2-\text{X} > \text{Csp}^3-\text{X}$. Podstawniki elektronoakceptorowe związane z atomem węgla geminalnie w stosunku do atomu halogenu wpływają również na zwiększenie siły wiązania halogenowego. Podstawniki o dużej gęstości elektronowej związane z kolejnymi atomami węgla w cząsteczce powodują ten sam efekt, najlepszym przykładem są jodo-, bromo- lub chloropochodne perfluorowanych związków organicznych tworzące jedne z najsilniejszych wiązań halogenowych.⁴⁷ Z drugiej strony akceptorem wiązania halogenowego są heteroatomy przyłączone kowalencyjnie do atomu węgla lub innego heteroatomu albo aniony. Moc akceptora zależy od jego gęstości elektronowej. Zwiększenie tej gęstości wpływa na wzrost

tendencji do tworzenia opisywanego oddziaływania. Do najbardziej znanych akceptorów wiązania halogenowego należą atomy azotu (głównie w aminach aromatycznych i alifatycznych oraz w nitylach), tlenu i siarki. Bardzo ciekawą, lecz dotychczas poznaną w mniejszym stopniu grupę stanowią kompleksy, w których akceptorem wiązania halogenowego są Se lub Te.⁵² Najsilniejsze wiązania halogenowe tworzone są przez aniony.⁵² Schematycznie rozkład ładunku w atomie halogenu przedstawia rycina 23 (Ryc. 23).

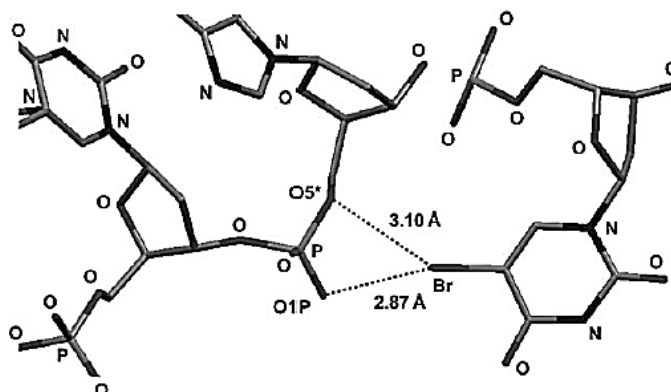


Ryc. 23. Schematyczne przedstawienie rozkładu potencjału w kowalencyjnie związanych atomach Cl, Br i I.⁵³

Wiążąca natura wiązania halogenowego wynika z długości tego wiązania, która jest mniejsza niż suma promieni van der Waals'a dla atomów halogenu i akceptora.⁵² Im krótsza ta odległość tym wiązanie halogenowe jest silniejsze. Notabene, wiązanie halogenowe jest znacznie bardziej wrażliwe na czynniki steryczne niż wiązanie wodorowe ze względu na duży promień atomów chlorowców oraz ich większą polaryzację. Energia tego typu oddziaływania leży w zakresie 8–200 kJ/mol (2–50 kcal/mol).⁵⁴

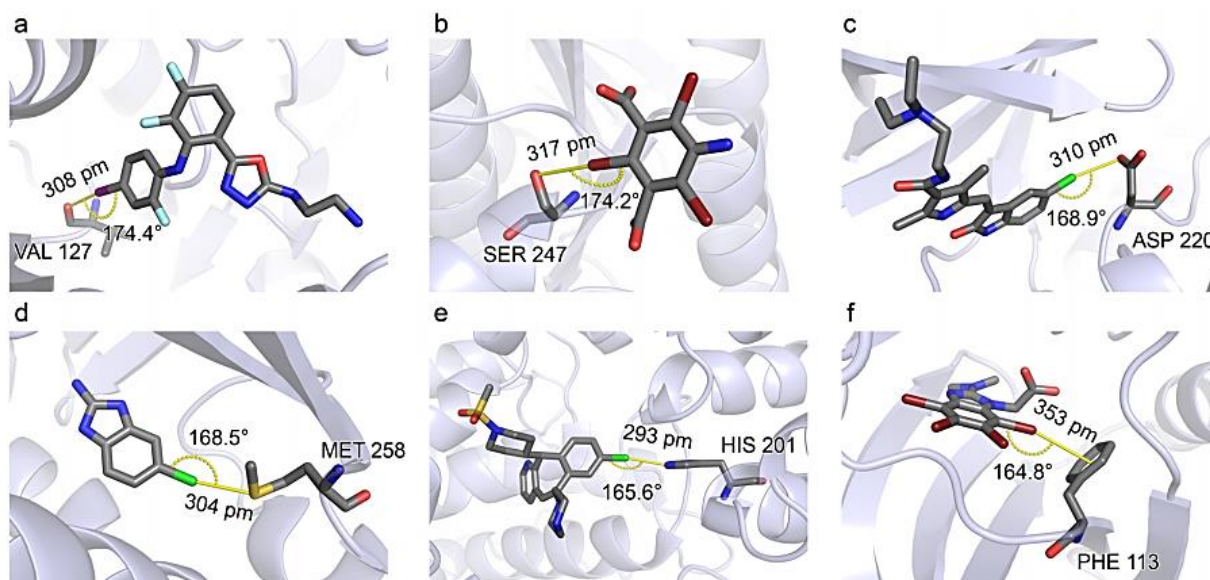
Na przestrzeni lat znaleziono wiele zastosowań wiązania halogenowego głównie przy otrzymywaniu nowoczesnych materiałów użytkowych. Jego właściwości zostały wykorzystane do produkcji półprzewodników, ciekłych kryształów oraz materiałów paramagnetycznych. Potencjalnie ciekawe wydają się być również właściwości optyczne oraz optoelektryczne układów agregowanych za pomocą wiązań halogenowych.⁵² Ponadto omawiane oddziaływanie wykorzystywane jest w katalizie chemicznej, gdzie halogenopochodne pełnią rolę katalizatorów reakcji przebiegających z oderwaniem anionów (ang. *anion / halide binding catalysis*).³⁹ Z innej strony nie można zapominać, że ten typ oddziaływań występuje również w układach biologicznych⁵⁵ i wydaje się naturalnym, że rozwój w tym obszarze wpłynąć może na postęp w projektowaniu i otrzymywaniu substancji farmakologicznie aktywnych. Jednym z pierwszych dowodów występowania wiązania halogenowego w układzie biologicznym jest

struktura DNA przedstawiona przez Ho i współpracowników, w której odległość $\text{Br}\cdots\text{O}_1\text{P}$ wynosi $2.8(7) \text{ \AA}$ (Ryc. 24).⁵²



Ryc. 24. Wiązanie halogenowe pomiędzy atomem bromu w bromowanej pochodnej uracylu a atomem tlenu z DNA.⁵²

Współcześnie znanych jest wiele systemów biologicznych, których struktura stabilizowana jest za pomocą oddziaływań pomiędzy atomami halogenów a łańcuchami bocznymi aminokwasów (Ryc. 25).⁵⁵



Ryc. 25. Wybrane przykłady struktur kompleksów typu białko—ligand stabilizowanych przez wiązania halogenowe z zaznaczonymi kontaktami: a) $\text{I}\cdots\text{O}$ pomiędzy tlenem karbonylowym Val127 w MEK1, b) $\text{Br}\cdots\text{O}$ z grupy hydroksylowej Ser247 w proteinazie K, c) $\text{Cl}\cdots\text{O}$ grupy karboksylowej Asp220 w *Toxoplasma gondii* CDPK3, d) $\text{Cl}\cdots\text{S}$ z Met258 w hPNMT, e) $\text{Cl}\cdots\text{N}$ pomiędzy atomem azotu His258 w FPT oraz f) $\text{Br}\cdots\pi$ pierścienia fenyłowego Phe114 w kinazie CK2.⁵⁵

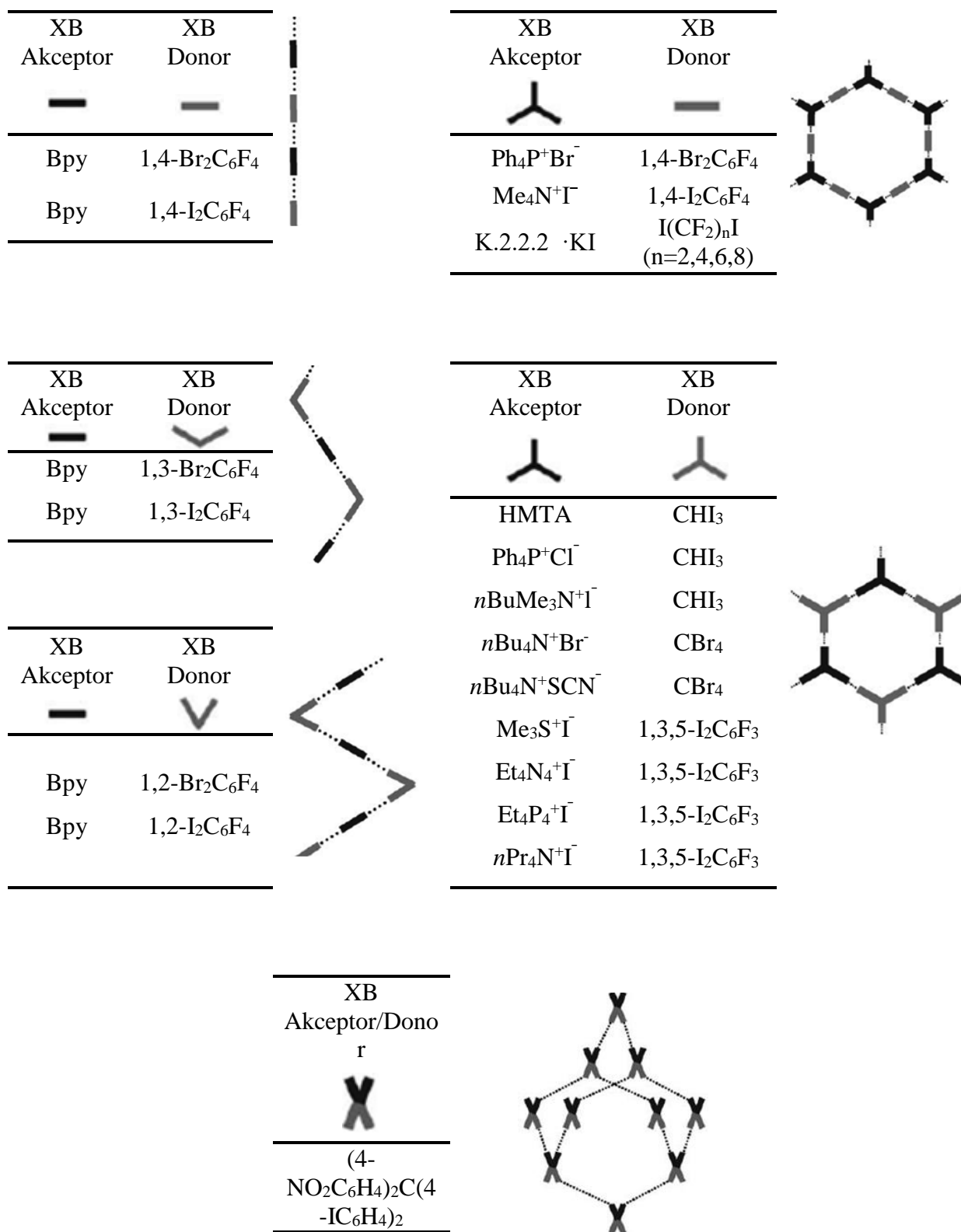
Niestety ze względu na relatywnie niewielką ilość struktur rentgenograficznych cząsteczek biologicznie czynnych w skład, których wchodzi atomy halogenów obszar zastosowania wiązań halogenowych w biochemii oraz biotechnologii jest nadal ograniczony.

Wraz ze wzrostem zainteresowania wiązaniem halogenowych rozwinęły się metody analityczne pozwalające określić jego występowanie oraz charakter. Do głównych technik identyfikacji tego typu oddziaływań należą spektroskopia ultradźwiękowa, UV-vis, spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego NMR oraz rezonansu kwadrupolowego NQR i analiza rentgenograficzna. Powszechnie NMR stosowany jest podczas analizy próbek w roztworze. Liczne informacje na temat występowania, termodynamiki tworzenia oraz charakteru wiązania halogenowego dostarczają parametry przesunięcia chemicznego, które zależne są od otoczenia chemicznego analizowanego jądra. Co oczywiste ciała krystaliczne analizuje się głównie technikami wykorzystującymi promienie rentgenowskie.³⁹

1.3.2.1.1. Wiązania halogenowe w inżynierii kryształu

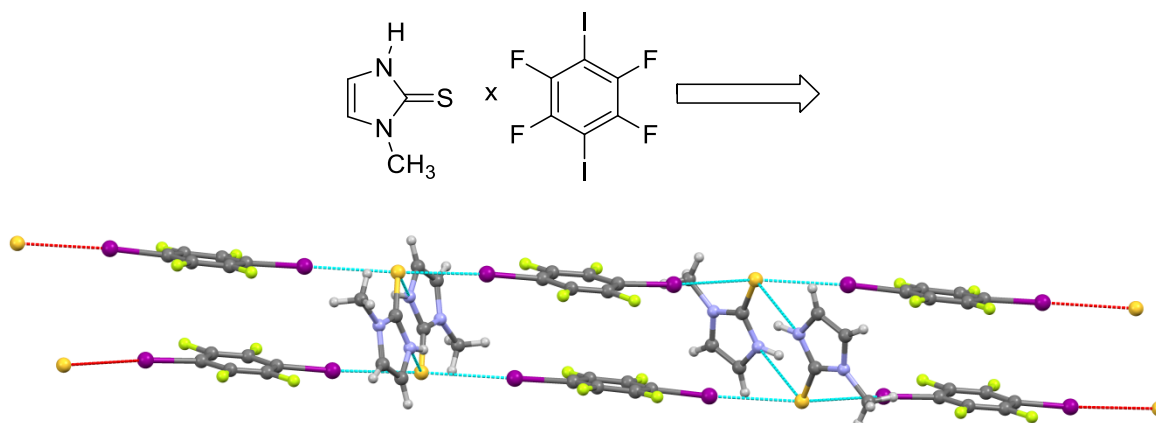
Wiązania halogenowe głównie ze względu na zdeterminowaną kierunkowość postrzegane są, jako elementy scalające struktury ponadcząsteczkowe. Pierwszym zaprezentowanym krystalicznym kompleksem supramolekularnym, w którym zaobserwowano wiązanie halogenowe był dwuskładnikowy układ $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Br}_2$.⁵⁶

Istnieje wiele przykładów wykorzystania tych sił do otrzymywania ciekawych agregatów jedno- dwu- oraz trójwymiarowych. Powtarzającymi się motywami są struktury wstęgowe, połańdowane, cykliczne itd. Schematycznie przykłady takich struktur pokazano na rycinie 26 (Ryc. 26).



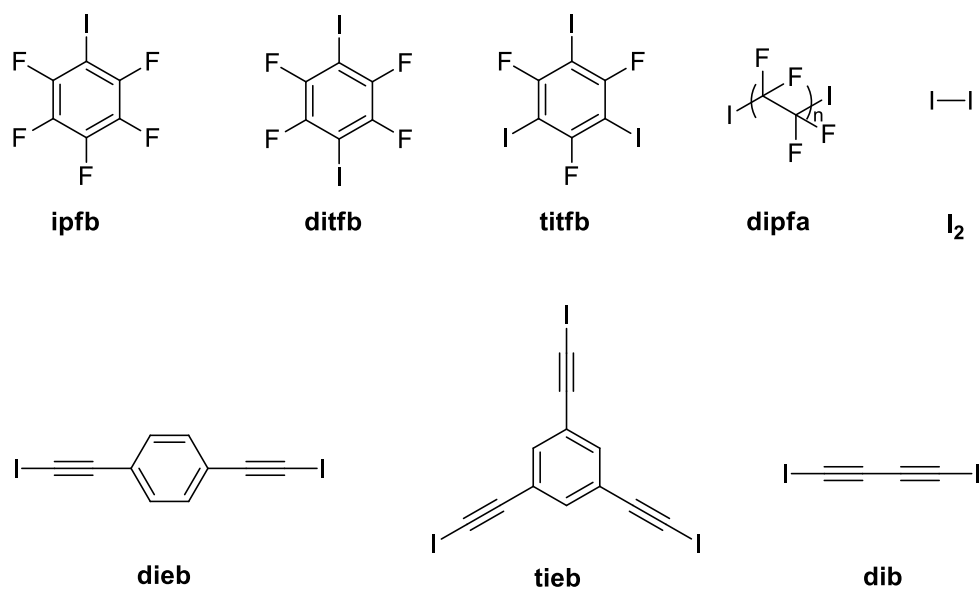
Ryc. 26. Przykładowe, schematyczne struktury z udziałem wiązań halogenowych.⁵² Bpy oznacza 4,4'-bipirydynę.

Duży potencjał wiązań halogenowych w projektowaniu interesujących struktur ponadcząsteczkowych zilustrować można na przykładzie 2-merkaptu-1-metyloimidazolu, tworzącego oddziaływania typu $I \cdots S$ w dwuskładnikowych kompleksach z różnymi cząsteczkami posiadającymi atomy jodu w swojej strukturze. Wszystkie dotychczas poznane agregaty wykorzystujące 2-merkaptu-1-metyloimidazol do konstruowania faz ponadcząsteczkowych porządkowanych za pomocą wiązań halogenowych posiadają podobną organizację na poziomie supramolekularnym. W znacznej większości tego typu kompleksów obserwuje się jednowymiarowe łańcuchy tworzone przez oddziaływania $I \cdots S \cdots I$, w których atom siarki spełnia rolę dwukleszczowego donora. Łańcuchy te mostkowane są wiązaniami wodorowymi $N-H \cdots S$ tworząc podwójne nici supramolekularne (Ryc. 27).¹³

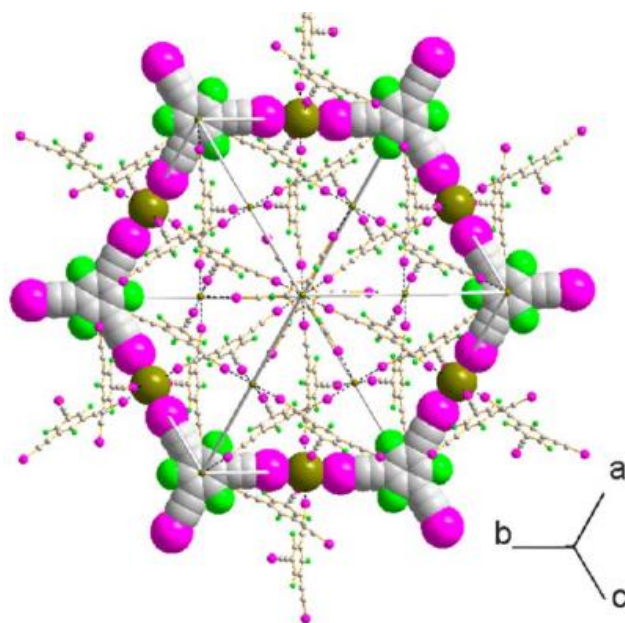


Ryc. 27. Struktura kryształu dwuskładnikowego: 2-merkaptu-1-metyloimidazolu i 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dijodobenzenu tworzącego podwójną nić za pomocą wiązań wodorowych i halogenowych.⁵⁷

Warto w tym miejscu przypomnieć, że najczęściej wykorzystywanymi w inżynierii kryształu a zarazem tworzącymi najsilniejsze wiązania halogenowe związkami są jodopochodne przedstawione na rycinie 28 (Ryc. 28). W krystalograficznej bazie danych można odnaleźć liczne przykłady ich wykorzystania do tworzenia układów ponadcząsteczkowych. Bardzo interesującą strukturę krystalograficzną posiada kompleks uzyskany przez Fourmigué.⁵⁸ Wykorzystał on cząsteczkę perfluorowanego **tieb**, jako spaceru i anionu bromkowego, jako węzła otrzymując w wyniku współkryształizacji dwuwymiarową przenikającą się sieć krystaliczną, utrzymywaną na drodze relatywnie silnych wiązań halogenowych typu $I \cdots Br^-$ (Ryc. 29).⁵⁸



Ryc. 28. Najbardziej popularne halogenopochodne w inżynierii kryształu.



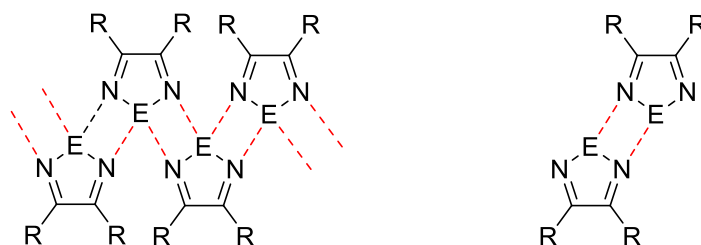
Ryc. 29. Struktura krystaliczna kompleksu 1,3,5-tris(jodoetynylo)-2,4,6-trifluorobenzenu i $\text{Et}_3\text{BuN}^+\text{Br}^-$.⁵⁸

Naturalnie, największe wyzwanie stanowi projektowanie oraz uzyskiwanie struktur o najbardziej skomplikowanej topologii. Pośród nich godne uwagi z powodu na problemy z ich otrzymaniem oraz analizą jak i ze względu na ich niezwykłą urodę są trójwymiarowe przenikające się sieci układów wieloskładnikowych. W przypadku wiązań halogenowych dotychczas udało się zaprezentować kilka tego typu systemów.³⁹

1.3.2.2. Oddziaływania chalcogenów

Chalcogenami nazywa się pierwiastki 16 grupy układu okresowego, inaczej zwane tlenowcami. Oddziaływania chalcogen...chalcogen oraz chalcogen...heteroatom stanowią ciekawą, lecz poznaną tylko w niewielkim stopniu grupę oddziaływań będących obiecującym narzędziem inżynierii kryształu. Do najczęściej spotykanych tego typu oddziaływań należą siły E...N/O, gdzie E to atom S, Se lub Te. Siły te powstają w skutek częściowego przeniesienia wolnej pary elektronowej N lub O na niewiążący orbital chalcogenu. Powyższa definicja oddziaływania chalcogen...heteroatom dobrze tłumaczy to, że wiązanie, w którym uczestniczy tellur jest najsilniejsze w porównaniu z innymi tlenowcami, a moc tego oddziaływania jest porównywalna do siły wiązania wodorowego (atom Te posiada najniżej leżący orbital niewiążący oraz najbardziej polarny charakter pośród wszystkich tlenowców).⁵⁹

Szeroko poruszaną w literaturze grupą związków biorących udział w oddziaływaniu chalcogen...heteroatom są 1,2,5-chalcogenadiazole, w szczególności zaś ich pochodne o skondensowanym pierścieniu benzo[1,2-c].⁵⁹⁻⁶³ Na podstawie danych zamieszczonych w krystalograficznej bazie danych (ang. *Cambridge Structural Database*) okazuje się, że 1,2,5-telluradiazole oraz 1,2,5-selenadiazole mogą tworzyć struktury dimeryczne lub polimeryczne w fazie stałej w zależności od podstawników determinujących przeszkody steryczne lub od warunków krystalizacji (Ryc. 30). Im większe podstawniki przyłączone są do rdzenia cząsteczki, tym chętniej tworzą one dyskretne dimery supramolekularne.⁵⁹ Odległości pomiędzy jądrami biorącymi udział w tego typu siłach są krótsze niżeli sumy ich promieni van der Waals'a, które sięgają 3.26, 3.36 oraz 3.54 Å odpowiednio pomiędzy atomem azotu a siarki, selenu i telluru. Średnia długość S...N, Se...N i Te...N w takich dimerach w ciele stałym przedstawiona została w tabeli 2 (Tab. 2).⁶⁴

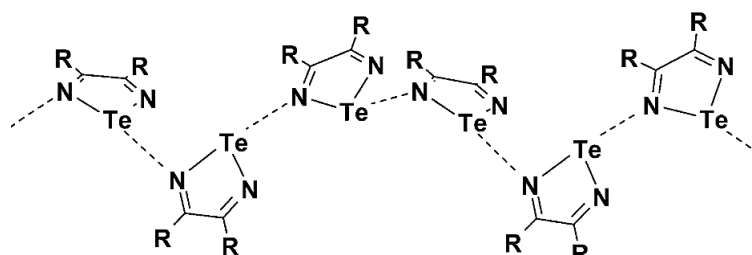


Ryc. 30. Oddziaływania chalcogen...heteroatom występujące w 1,2,5-chalcogenadiazolach.⁵⁹

Tab. 2. Odległość chalcogen...azot w 1,2,5-chalcogenadiazolach wyrażona w angstromach.⁵⁹

	S	Se	Te
E...N (Å)	3.20	2.95	2.77

Co ciekawe, zaobserwowano również możliwość agregowania się tego typu związków w ponadcząsteczkowe nici helikalne (Ryc. 31). Przykładem pochodnej przybierającej taką konformację w fazie krystalicznej jest 4,6-di-*tert*-butylobenzo[1,2,5]telluradiazol.⁵⁹ Z kolei 1,2,5-tiadiazole rzadko kiedy organizują się w dimery, gdyż oddziaływania drugorzędowe pomiędzy atomem siarki i azotu w tego typu związkach są bardzo słabe. Ich moc porównywalna jest do sił van der Waals'a. Struktury polimeryczne przedstawione na rycinie 30 (Ryc. 30) z ich udziałem nie są dotąd znane.⁵⁹



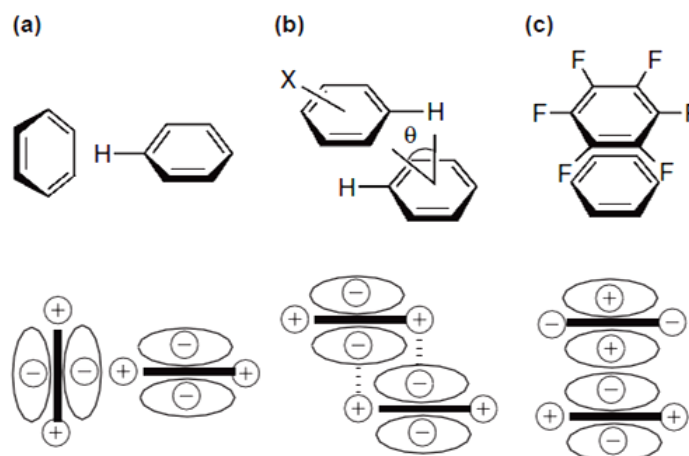
Ryc. 31. Schematycznie przedstawiona nić helikalna tworzona przez oddziaływania drugorzędowe N...Te obserwowane w związkach, posiadających w łańcuchu bocznym duże objętościowo grupy R.⁵⁹

Oddziaływania chalcogenowe typu S...O oraz Se...O cieszą się sporym zainteresowaniem ze względu na ich istotną rolę w układach biologicznych.³⁷ Pierwsza analiza strukturalna dwuwalencyjnych siarkopochodnych typu Y—S—Z, w których obserwowano wewnątrz lub międzycząsteczkowe oddziaływania S...O przeprowadzona została przez grupę Rosenfield'a.⁶⁵ Dzięki czemu dowiedziono, że geometria tego typu oddziaływań zgodna jest z koncepcją σ -dziury (patrz rozdz. 1.3.2.).

1.3.3. Oddziaływania π elektronowe

Oddziaływania π elektronowe nazywane inaczej oddziaływaniami stakingowymi występują głównie pomiędzy pierścieniami aromatycznymi lub układami wiązań nienasyconych. Energia oddziaływania systemów π -elektronowych wynosi 0–12 kcal/mol (0–50 kJ/mol). Najsilniejsze oddziaływania stakingowe występują pomiędzy fragmentami związków o dużej gęstości elektronowej a indywiduami posiadającym niedobór elektronów. Warto w tym miejscu dodać, że systemy π biorą udział również w innych niż stakingowe oddziaływaniach, do najważniejszych z nich należą siły: kation $\cdots\pi$, O—H $\cdots\pi$. Ugrupowania aromatyczne są bardzo powszechne zarówno w naturze, układach biologicznych jak i w materiałach użytkowych, dlatego zrozumienie oddziaływań systemów π i racjonalne ich projektowanie wydaje się kluczowe dla rozwoju wielu dziedzin m.in. medycyny, farmacji oraz inżynierii materiałowej.⁶⁶

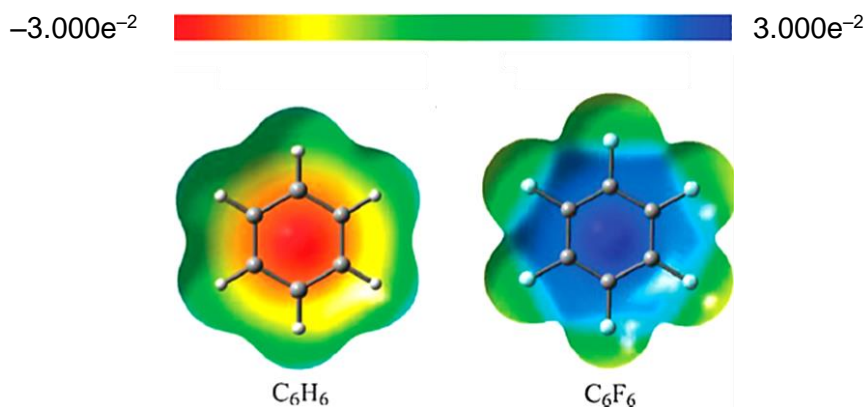
W celu omówienia oddziaływań $\pi\cdots\pi$ najlepiej posłużyć się cząsteczką benzenu, ze względu na jego konformacyjną sztywność. Badania nad strukturą benzenu i jego pochodnych w ciele stałym wykazały, że najczęściej pierścień benzenowy występuje w postaci dimeru lub układu się w tak zwane stosy. Analiza rentgenostrukturalna ujawniła 3 główne sposoby ułożenia sześciocłonowych pierścieni aromatycznych w kryształach, są one określane jako: typ kanapkowy, T-kształtny oraz równoległe przesunięty (Ryc. 32).⁶⁷



Ryc. 32. Geometria oddziaływań stakingowych wraz z zaznaczonym rozkładem ładunku w układach aromatycznych (a) o T-kształcie, (b) równoległe przesuniętych, (c) ułożonych w nieskończone stosy.⁶⁷

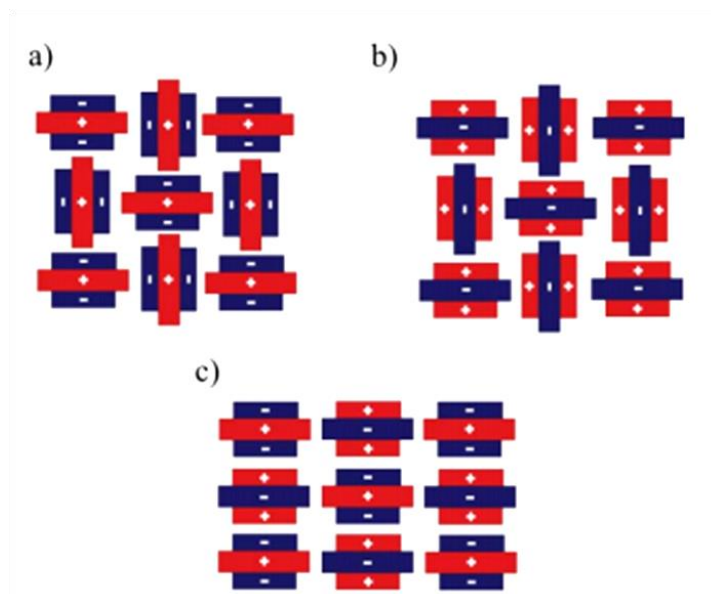
W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się oddziaływaniom aryl–perfluoroaryl, ponieważ energia tego typu sił zbliżona jest do energii wiązań wodorowych. Badania nad omawianymi układami rozpoczęły się w 1960 roku kiedy Patrick i Poser zauważyli, że mieszanina benzenu i heksafluorobenzenu (w stosunku molowym 1:1) tworzy kryształy o temperaturze topnienia wynoszącej 24°C , podczas gdy pojedyncze składniki kompleksu charakteryzuje temperatura topnienia $\sim 5,5^{\circ}\text{C}$.⁶⁸ Uzyskana rentgenostruktura potwierdziła powstawanie kompleksu, którego komponenty utrzymywane są za pomocą bardzo silnych oddziaływań układów π –elektronowych. Cząsteczki w kryształach układają się w nieskończone, naprzemienne stopy, dla których odległość pomiędzy wyliczonymi centroidami pierścieni fenylowych wynosi $\sim 3,6$ Å. Późniejsze badania nad tego typu układami wykazały powtarzalność opisanych motywów w bardziej skomplikowanych systemach.⁶⁹

Uważa się, że za agregowanie się w naprzemienne stopy cząsteczek w kompleksie benzen–heksafluorobenzen odpowiedzialne są ich silne momenty kwadrupolowe o przeciwnych znakach.⁶⁶ Rozkład ładunku w cząsteczce benzenu i heksafluorobenzenu przedstawiony został na wyliczonych mapach gęstości elektronowej na rycinie 33 (Ryc. 33).



Ryc. 33. Mapy gęstości elektronowej benzenu i heksafluorobenzenu. Kolor czerwony oznacza największą gęstość elektronową.⁷⁰

Z powyższej ryciny wynika, że ładunek ujemny w benzenie znajduje się głównie w pierścieniu, gdzie zlokalizowana jest chmura elektronowa tworząca układ aromatyczny. Z kolei bardzo silnie elektroujemne atomy fluoru przyłączone do rdzenia węglowodorowego powodują odwrócenie znaku momentu kwadrupolowego cząsteczki jak ma to miejsce w heksafluorobenzenie. Schematycznie oddziaływania kulombowskie w kompleksie benzen–heksafluorobenzen oraz w pojedynczych składnikach zilustrowane zostały na rycinie 34 (Ryc. 34).



Ryc. 34. Ilustracja oddziaływań stakingowych w fazie stałej: (a) benzenu; (b) heksafluorobenzenu (c) kompleksu benzenu i heksafluorobenzenu.⁷¹

Wykorzystanie układów, w których występują oddziaływania π -elektronowe stało się bardzo popularne przy przeprowadzaniu polimeryzacji w ciele stałym,⁷³ do stabilizacji faz ciekłokrystalicznych,^{73,74} w inżynierii kryształu,^{69,75} oraz przy modyfikacji struktur peptydów i oligonukleotydów.⁷⁶⁻⁷⁸ Z innej strony oddziaływania tego rodzaju występują powszechnie w układach biologicznych, przez co cieszą się dużym zainteresowaniem wśród biochemików i biotechnologów.⁷⁹⁻⁸¹

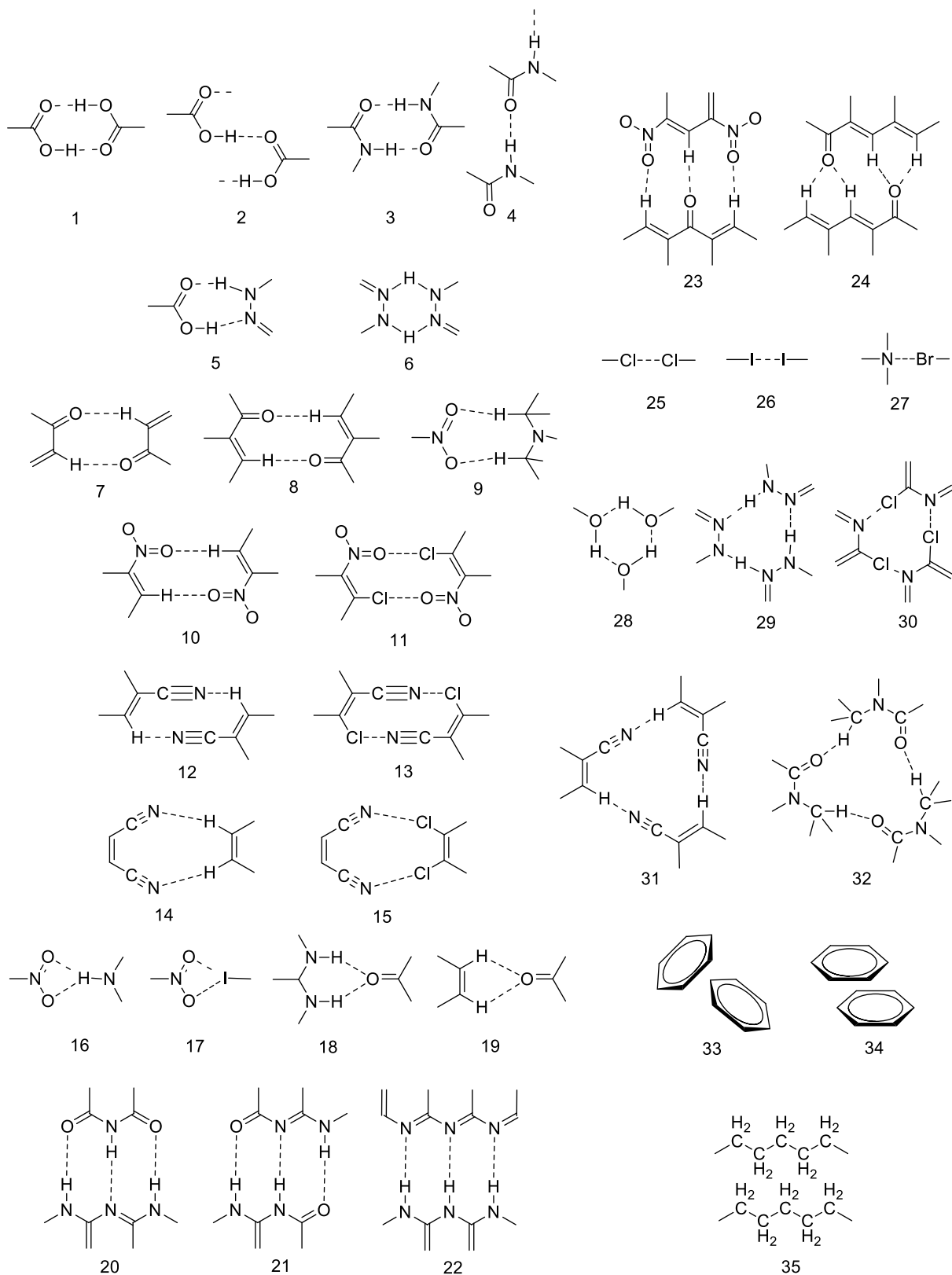
Opisując ten typ oddziaływań należałoby zauważyć, że w literaturze można odnaleźć krytyczne opinie dotyczące wykorzystania terminu oddziaływań stakingowych do opisu oddziaływań pomiędzy jednostkami aromatycznymi. Według nich pojęcie to nie przedstawia we właściwy sposób oddziaływań będących siłą napędową samoagregacji molekuł w większości prezentowanych przypadkach.⁸²

1.4. Strategie w projektowaniu struktur ponadcząsteczkowych

1.4.1. Syntony supramolekularne

Projektowanie związków organicznych sięga do narzędzi analizy retrosyntetycznej, która wykorzystuje tzw. syntony lub retrony, będące jednostkami strukturalnymi cząsteczki, które można zsyntezować i połączyć na drodze znanych typów reakcji chemicznych. Termin synton obowiązuje również w chemii supramolekularnej, a w szczególności dotyczy inżynierii kryształu. Z punktu widzenia tej dziedziny synton supramolekularny jest układem przestrzennym oddziaływań międzycząsteczkowych i odgrywa taką samą rolę w projektowaniu agregatów ponadcząsteczkowych jak konwencjonalny synton w syntezie chemicznej. Innymi słowy syntony w inżynierii kryształu są jednostkami strukturalnymi, które mogą być budowane i agregowane poprzez znane operacje chemiczne wykorzystujące oddziaływania międzycząsteczkowe. Na rycinie 35 (Ryc. 35) przedstawione zostały popularne, przykładowe syntony supramolekularne.⁸³

Podczas projektowania układów supramolekularnych z wykorzystaniem syntonów należy wziąć pod uwagę również regułę najbliższego upakowania, symetrię kryształu oraz istnienie struktur polimorficznych. Dodatkowo rzadko kiedy w planowanym układzie występuje tylko jeden rodzaj syntonu supramolekularnego a w takim przypadku zwykle syntony kooperują ze sobą tworząc bardzo skomplikowane, a przede wszystkim trudne do przewidzenia struktury wielowymiarowe. Wszystkie omawiane czynniki wpływają na to, że projektowanie agregatów supramolekularnych po dziś dzień pozostaje tylko w sferze marzeń wielu badaczy. W rzeczywistości ogranicza się ono do prób przewidywania struktur w fazie stałej na podstawie struktur związków dostępnych w bazach danych, które wykazują podobieństwo strukturalne i zbliżony charakter chemiczny do projektowanych układów.⁸³

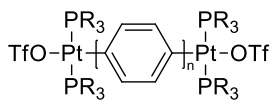


Ryc. 35. Przykładowe syntyony supramolekularne.⁸³

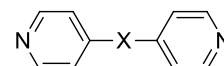
1.4.2. Tektony supramolekularne

Projektowanie supermolekuł może opierać się również na wykorzystaniu tzw. tektonów. W przeciwieństwie do syntonów, które zdefiniowane zostały, jako fragmenty cząsteczek uczestniczące w charakterystycznych dla siebie oddziaływaniach międzycząsteczkowych, tektony stanowią całe cząsteczki, które krystalizują w przewidywalny sposób tworząc układy supramolekularne. Wykorzystanie tektonów w projektowaniu ponadcząsteczek pozwala nie tylko na przewidzenie oddziaływań, w których wezmą udział ale również ułatwia zdefiniowanie symetrii kryształu. Za najprostszy tekton uważana jest woda.¹³ Po raz pierwszy określenie tego typu jednostki budulcowej w chemii supramolekularnej zaproponowane zostało przez Jamesa Wuest'a w 1991 roku.²³ Podstawową cechą tektonu jest wykazywanie silnego i specyficznego algorytmu samoagregacji, który daje możliwość jego adaptacji w sieci krystalicznej podczas ingerencji w proces krystalizacji tj. zmiana warunków krystalizacji lub dodawanie kolejnych składników do mieszaniny reakcyjnej. Innymi słowy tektony kontrolują ułożenie innych obecnych w medium rozpuszczającym indywiduów podczas przechodzenia do fazy uporządkowanej. Przykładowe tektony zestawione zostały na rycinie 36 (Ryc. 36). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że tektony klasyfikuje się ze względu na ilość grup funkcyjnych zdolnych do tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych na di-, tri- lub tetrapowe. Te z kolei dzieli się ze względu na posiadaną geometrię, zaznaczając kąt torsyjny występujący pomiędzy tymi grupami. Dla przykładu tektony ditopowe 180° wykazują geometrię liniową. Otrzymuje się je głównie z 1,4-dipodstawionych pochodnych benzenu lub 4-podstawionych pochodnych pirydyny – tektony 1 i 6 (Ryc. 36).¹³

ditopowe 180°

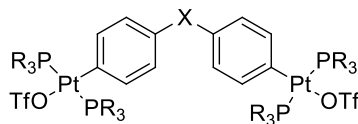


R n
1a Et 1
b Ph 2

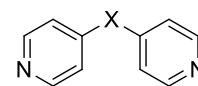


X
6 a /
b (E)-
c (-=)2

ditopowe 120-108°

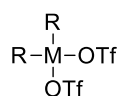
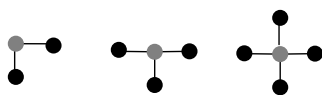


R X
2 a Ph CO
b Et CMe2

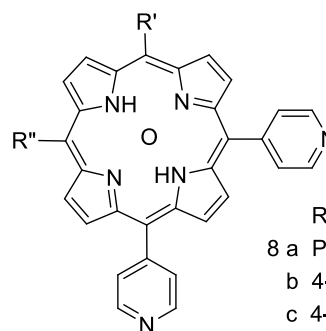


X
7 a CO
b C(OCH2)2
c SiMe2

di-, tri-, tetratopowe 90°

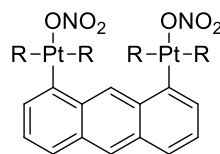


M R
3 a Pt PEt3
b Pd PEt3



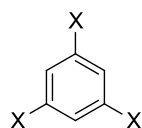
R'	R''	O
8 a Ph	Ph	-
b 4-Me-Ph	4-Me-Ph	2Zn ⁺
c 4-Py	4-Me-Ph	2Zn ⁺
d 4-Py	4-Py	2Zn ⁺

ditopowe 0°



R
4 PEt3

tritopowe 120°



X
5 a ≡Pt(PPh3)2OTf

b ≡Pt(PEt3)2OTf

9 a ≡

b =

c ≡

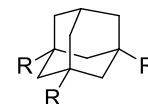
tritopowe 108°



10 a X Y
b X OH
c X OH

b X OH

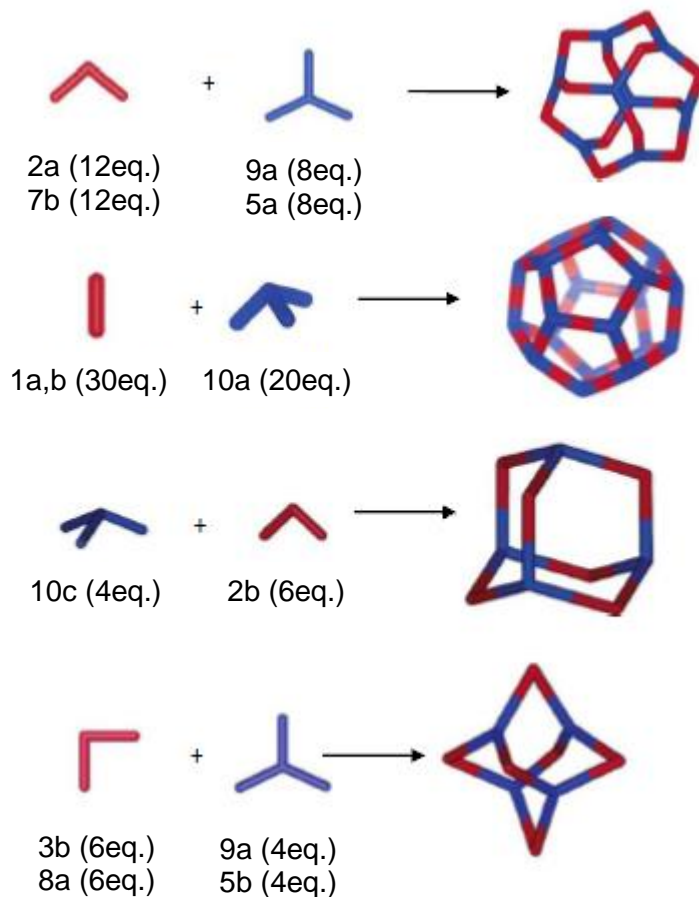
c X OCOCHPhEt



R
10 d ≡

Ryc. 36. Przykładowe tektony wykorzystywane w syntezie supramolekularnej.¹³

Na drodze rekombinacji tektonów 1–10 (Ryc. 36) otrzymano wiele typów układów supramolekularnych. Pośród nich ciekawe wydają się te otrzymane przez grupę Stang'a, które ramowo ilustruje rycina 37 (Ryc. 37).⁸⁴



Ryc. 37. Schematycznie przedstawione struktury otrzymane poprzez rekombinacje tektonów supramolekularnych.⁸⁴

1.5. Krystalizacja oraz wzrost kryształów

Jak wcześniej wspomniano inżynieria kryształu nierozłącznie związana jest z analizą rentgenostrukturalną. W celu przeprowadzenia tego typu analizy należy dysponować monokryształem o tzw. jakości dyfrakcyjnej. Choć z pozoru jego wyhodowanie wydaje się trywialnym zadaniem, to często okazuje się, że krystalizacja z roztworu nie prowadzi do uzyskania odpowiedniego kryształu. Z tego powodu, na przestrzeni lat rozwinęło się wiele

różnych metod krystalizacji. Wybór odpowiedniego sposobu zależy jest od charakteru fizykochemicznego próbki.⁴

Synteza organiczna wykorzystuje krystalizację, jako metodę oczyszczania związków organicznych oraz sposób rozdzielenia mieszanin poreakcyjnych. Jest to narzędzie chętnie wykorzystywane przez syntetyków głównie ze względu na niski nakład pracy, niewielkie zużycie reagentów oraz brak specjalistycznego sprzętu niezbędnego przy bardziej wysublimowanych technikach. Do najbardziej popularnych typów krystalizacji związków organicznych należą:

- (i) krystalizacja z roztworu – pierwszym etapem tego typu krystalizacji jest rozpuszczenie organicznego komponentu w rozpuszczalniku lub mieszaninie kilku rozpuszczalników. Przy czym ich dobór jest kluczowy w całym procesie krystalizacji. Nierzadko podczas rozpuszczania steruje się temperaturą bądź ciśnieniem. Najbardziej powszechnym sposobem na prowadzenie takiej krystalizacji jest pozostawienie możliwości powolnego odparowania rozpuszczalnika. Można też sporządzić roztwór nasycony i uszczelnić układ tak by krystalizacja przebiegała przy stałym stężeniu rozpuszczalnika lub też obniżyć temperaturę układu inicjując proces krystalizacji. Odmianą prostej krystalizacji z roztworu jest krystalizacja w obecności tzw. antyrozpuszczalnika, czyli medium, w którym składniki układu są źle rozpuszczalne. W tym przypadku często zdarza się, że oba rozpuszczalniki ze względu na wykazywany charakter nie mieszają się ze sobą. Nie stanowi to jednak przeszkody, gdyż pożądane kryształy rosną w tym przypadku na granicy faz rozpuszczalników. Chcąc zapewnić mniej drastyczne warunki wzrostu kryształu można roztwór krystalizowanej substancji umieścić w komorze wypełnionej antyrozpuszczalnikiem tak by jego opary swobodnie dyfundowały do układu prowokując krystalizację.
- (ii) krystalizacja ze stopu – jest rzadko wykorzystywaną techniką krystalizacji związków organicznych, polega na stopieniu próbki powyżej temperatury topnienia i jej ochładzaniu. Warunkiem prowadzenia tego typu krystalizacji jest brak rozkładu temperaturowego substancji znajdującej się w próbce. Niekiedy problematyczny okazuje się rozdział kryształu od pozostałości pokrystalicznej, a dodatkowo znaczącą rolę odgrywają tu zanieczyszczenia obecne w próbce.⁴
- (iii) sublimacja – inaczej zwana krystalizacją z fazy gazowej, polega na podgrzaniu substancji stałej tak, by przeszła do fazy gazowej z pominięciem stadium ciekłego i w następnej kolejności na ochłodzeniu otrzymanej pary bezpośrednio do postaci stałej. Głównym problemem tej techniki jest znalezienie ciśnienia, przy którym krystalizowany związek ulega sublimacji (znanych jest niewiele substancji organicznych, które sublimują przy ciśnieniu atmosferycznym np. naftalen, kamfora).

Z oczywistych względów sublimacja nie jest stosowana przy krystalizacji układów wieloskładnikowych.⁴

- (iv) krystalizacja solwotermalna – opiera się na krystalizacji w rozpuszczalniku w temperaturze powyżej jego temperatury wrzenia. Proces przebiega w autoklawie. Technika ta wykorzystuje dwa efekty: obniżenie lepkości układu oraz polarności. Zazwyczaj stosowana jest przy krystalizacji polimerów.⁴
- (v) metody mechanochemiczne – polegają na uzyskiwaniu kryształów w warunkach bezrozpuszczalnikowych za pomocą procesów mechanicznych tj. ucieranie, rozdrabnianie, przecinanie. Wadą tej techniki jest niemożność uzyskania wysokiej jakości kryształów oraz powstawanie licznych defektów sieci krystalicznej. Opisywany rodzaj krystalizacji poprzedza zazwyczaj analizę na drodze dyfraktometrii proszkowej. Stosuje się ją również do inicjowania reakcji zachodzących w ciele stałym lub do syntezy agregatów wieloskładnikowych.⁴

W celu kompleksowego planowania procesu krystalizacji należałoby prześledzić również kinetykę oraz termodynamikę wzrostu kryształów. Ze względu jednak na dużą skalę zagadnienia te nie zostaną omówione w niniejszej pracy.

1.6. Kryształy wieloskładnikowe

Zakłada się, że kryształy wieloskładnikowe powstają w wyniku działania głównie dwóch efektów:

- (a) wtedy, gdy w układzie A–B, oddziaływania A···B są bardziej uprzywilejowane niż oddziaływania A···A oraz B···B,
- (b) w przypadku, gdy składniki A i B mogą dopasować się w ten sposób, że stworzona sieć krystaliczna posiada niższą energię niż sieci pojedynczych składników.

Krystaliczne układy wieloskładnikowe dzieli się zwyczajowo na kilka typów:⁴

- roztwory stałe – powstają w skutek współkrystalizacji składników o podobnych parametrach geometrycznych. Termin używany jest przede wszystkim w przypadku stopów metali,
- kompleksy typu gość–gospodarz – dotyczą głównie układów dwuskładnikowych i tworzą się wtedy, gdy jeden ze składników (zwykle większy objętościowo) układu posiada przestrzeń, w której może się upakować drugi składnik (gość) za pomocą oddziaływań międzycząsteczkowych,
- solwaty – powstają w wyniku współkrystalizacji składnika wraz z cząsteczkami rozpuszczalnika, są bardzo popularne w chemii nieorganicznej,

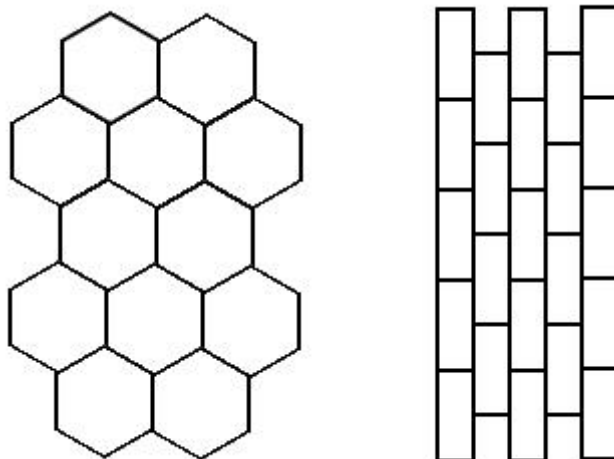
- kompleksy donorowo–akceptorowe – inaczej niż w przypadku roztworu stałego, ten typ kryształów wieloskładnikowych ma ściśle zdefiniowaną stechiometrię oraz inne w porównaniu z pojedynczymi składnikami właściwości fizyczne i chemiczne. Niekiedy kompleksy donor–akceptor traktowane są jako kokryształy. W inżynierii kryształu wyróżnia się ten typ kompleksów ze względu na wykazywane właściwości półprzewodzące, przewodzące oraz nadprzewodzące. Najczęściej kompleksowane są π –donory oraz π –akceptory,
- kokryształy – dotychczas nie zdefiniowano dokładnie pojęcia kokryształu, pomimo, że jest on powszechnie wykorzystywany w kontekście układów multikomponentowych. Zazwyczaj wiązany jest on z dziedziną inżynierii kryształu, w której nieprzypadkowo konstruuje się kryształy wieloskładnikowe utrzymywane za pomocą znanych oddziaływań cząsteczkowych i posiadające w swej strukturze znane syntony supramolekularne. Najczęściej syntezowane są kokryształy dwuskładnikowe lub trójskładnikowe, w których trzecim komponentem jest rozpuszczalnik.⁴

1.7. Klasyfikacja struktur ponadcząsteczkowych

Supermolekuły ze względu na wykazywaną złożoność strukturalną mogą być klasyfikowane, jako układy jedno-, dwu- lub trójwymiarowe. Typowa cząsteczka chemiczna jest obiektem zerowymiarowym czyli posiada skończony wymiar w każdym kierunku. Inaczej ułożone są cząsteczki w strukturach jednowymiarowych, w których obserwuje się nieskończony jeden z wymiarów. Analogicznie struktury dwu- i trójwymiarowe rozciągają się nieskończenie odpowiednio w dwóch lub trzech kierunkach.⁴ W literaturze istnieje wiele określeń służących do bardziej szczegółowego opisu sposobu układania się cząsteczek w strukturach o różnej wymiarowości. Zazwyczaj podstawą w ich wprowadzaniu do obowiązującej terminologii są proste skojarzenia dotyczące analogii do kształtu obiektów makroskopowych. Jako przykład można podać dwuwymiarowe struktury heksagonalne, które nierzadko nazywane są strukturami typu siatki ogrodzeniowej (ang. *chicken-wire*) lub plastra miodu (ang. *honeycomb*). Istnieje również pewna dowolność w stosowaniu tych terminów ze względu na brak ich systematyzacji. Przykładowo określenia struktur jednowymiarowych typu taśma (ang. *tape*) i wstęga (ang. *ribbon*) używane są zamiennie.

Bardziej jednoznaczny opis struktur supramolekularnych opiera się na tzw. topologicznej równoważności.⁸⁵ Przy charakterystyce topologicznej systemów chemicznych wykorzystywany jest konceptualny model sieci, która stanowi abstrakcyjny matematyczny

zbiór punktów lub węzłów połączonych w ściśle zdefiniowany sposób. Pierwsze istotne z punktu widzenia inżynierii kryształu zestawienie możliwych sieci zaprezentowane zostało w późnych latach 70-tych XX wieku przez Wells'a.^{86,87} Przykład prostej dwuwymiarowej sieci o topologii (6,3) przedstawia rycina 38 (Ryc. 38). Wykorzystana notacja w postaci (n,p) zaproponowana została również przez Wells'a. Litera „n” stanowi liczbę węzłów w najmniejszym, powtarzającym się elemencie sieci, a „p” oznacza liczbę komórek dla których wspólny jest jeden węzeł lub inaczej liczbę węzłów, z którymi połączony jest bezpośrednio jeden węzeł. Znane są przypadki, w których topologiczny opis Wells'a jest niepoprawny. Jego rozszerzenie stanowi notacja Schläfi'ego.⁸⁵



Ryc. 38. Geometrycznie różne formy sieci o topologii (6,3).⁸⁵

Rycina 38 (Ryc. 38) prezentuje dwie wersje sieci (6,3), które są topologicznie identyczne ale geometrycznie różne. Przykład ten pokazuje, że sieci są deformowalne. Przy czym deformacje prowadzące do zmiany geometrii odbywają się bez rozerwania tej sieci, co stanowi obiecujące narzędzie w rękach inżynierów kryształu. Warto jednak wspomnieć, że opis skomplikowanych struktur o złożonej topologii nadal przysparza wielu trudności.⁸⁵

2

CEL I ZAKRES BADAŃ

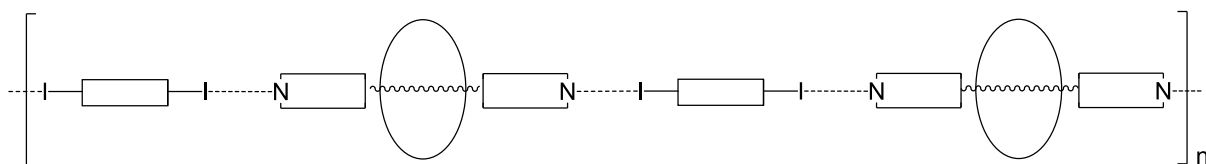
Nadrzędnym celem inżynierii kryształu, dzięki któremu zawdzięcza swój dynamiczny rozwój jest możliwość racjonalnego projektowania ciał stałych o zadanych cechach. Właściwości fizykochemiczne materiałów użytkowych wynikają bezpośrednio ze sposobu ułożenia i wzajemnych relacji ich składników w fazie stałej. Zależność trzech czynników: geometrii i sposobu oddziaływania komponentów oraz możliwie gęste upakowanie decyduje o strukturze kryształu. Dzisiejszy stan wiedzy pozwala na projektowanie struktur prostych, maksymalnie dwuskładnikowych układów z dużym współczynnikiem sukcesu. Nie mniej jednak analiza rentgenostrukturalna w przypadku bardziej skomplikowanych systemów dowodzi, że ich projektowanie nadal pozostaje dużym wyzwaniem. Co bardziej sceptyczni badacze wyrokują, że sposób ułożenia cząsteczek w takich układach nigdy nie będzie w stu procentach przewidywalny, a badania w tym zakresie przyczyniają się jedynie do wzbogacenia krytalograficznej bazy danych o nowe struktury.

W świetle powyższych racji postanowiłam podjąć próbę zaprojektowania i następnie skonstruowania skomplikowanych układów supramolekularnych składających się przynajmniej z dwóch składników utrzymywanych w kryształach dzięki współdziałaniu różnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań drugorzędowych w tym wiązań halogenowych. Pomiary krytalochemiczne zrealizowano we współpracy z prof. M Gdaniec (UAM) oraz dr. A. Sikorskim (UG).

Zadania, które postanowiłam zrealizować podczas studium doktoranckiego obejmują:

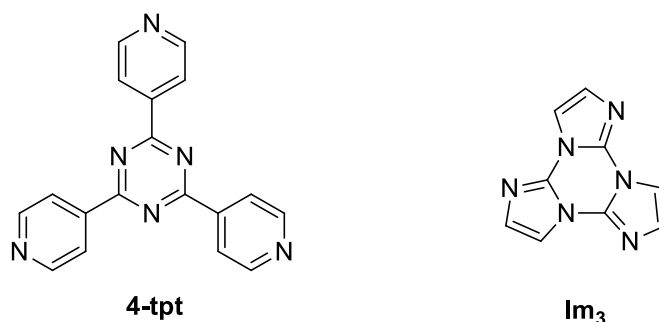
- 1) Projektowanie i formowanie układów trójskładnikowych typu polipseudorotaksanów porządkowanych w sieci krytalicznej za pomocą wiązań halogenowych zgodnie ze schematem przedstawionym na rycinie 39 (Ryc. 39). Należy w tym miejscu podkreślić, że układy tego typu nie zostały dotychczas opisane prawdopodobnie ze względu na ich dużą labilność spowodowaną brakiem barier mechanicznych. W celu realizacji powyższego celu należało:
 - wyselekcjonować odpowiedni związek makrocykliczny stanowiący obręcz pseudorotaksanu kierując się jego dobrą rozpuszczalnością, dużym powinowactwem do wbudowywania pochodnej azotowej w swój kanał oraz niską skłonnością do samoasocjacji. Powyższe kryteria spełnia permetylowany pillar[5]aren **MeP5A**, który wytypowałam do badań;

- wybrać i przygotować pozostałe składniki kompleksów mogące współuczestniczyć w tworzeniu osi polipseudorotaksanu za pomocą wiązań halogenowych;
- opracować skuteczną procedurę otrzymywania trójskładnikowych ponadcząsteczek;
- przeprowadzić syntezę i następnie analizę kilku układów w oparciu o sporządzony projekt.



Ryc. 39. Schematycznie zaprezentowany projekt polipseudorotaksanów bazujących na wiązaniach halogenowych.

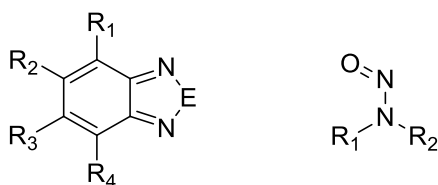
2) Opracowanie projektu oraz skonstruowanie kompleksów krystalizujących w rzadko spotykanym wśród związków organicznych układzie heksagonalnym i charakteryzujących się strukturą plastra miodu (Ryc. 38). Dodatkowe założenie tej części badań dotyczyło jednoczesnego formowania struktur cechujących się małą gęstością. W tym celu wyselekcjonowałam dwa związki 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazynę (**4-tp**) oraz cykliczny triimidazol (**Im₃**) (Ryc. 40). Wydaje się, że są one odpowiednie do tworzenia układów heksagonalnych ze względu na posiadaną symetrię, odpowiednią sztywność konformacyjną oraz stosunkowo łatwo dostępne grupy zdolne do uczestniczenia w różnych typach oddziaływań międzycząsteczkowych. Prowadzone badania zakładały eksploatację obu pochodnych w kierunku współuczestniczenia w wiązaniach halogenowych. Pobocznie zamierzałam sprawdzić ich przydatność przy formowaniu struktur ponadcząsteczkowych scalanych za pomocą wiązań wodorowych. Przy tego typu pochodnych należało uwzględnić również oddziaływania pomiędzy ugrupowaniami aromatycznymi.



Ryc. 40. Struktury wyselekcjonowanych pochodnych do formowania struktur heksagonalnych.

3) Poszukiwanie nowych, dotychczas nieopisanych lub opisanych w niewielkim stopniu motywów porządkujących składniki w ciele stałym. W tym zakresie zainteresowałam się dwiema grupami związków: benzo-2,1,3-chalkogenadiazolami oraz *N*-nitrozoaminami (Ryc. 41). Realizacja założonego celu wymagała ode mnie:

- zaprojektowania nowych motywów strukturalnych, w których mogą uczestniczyć wybrane typy związków;
- przeprowadzenia syntezy kilku pochodnych o rdzeniu benzo-2,1,3-chalkogenadiazolu;
- opracowania metodyki i przeprowadzenia finalnej krystalizacji zaprojektowanych systemów.



Ryc. 41. Wzory strukturalne benzo-2,1,3-chalkogenadiazoli (lewa) i *N*-nitrozoamin (prawa).

W trakcie realizacji powyższych zadań zauważyłam możliwość powstawania motywu typu $[E \cdots X^-]_2$ wpływającego na agregację soli benzo-2,1,3-chalkogenadiazoli, gdzie E oznacza atom chalkogenu a X^- to anion chlorowca. Obserwacja ta skłoniła mnie do rozszerzenia badań o analizę tego typu motywu. W tym celu musiałam przeprowadzić syntezę kilkunastu soli monoalkilowanych benzo-2,1,3-chalkogenadiazoli i następnie poddać je analizie rentgenostrukturalnej.

3

OMÓWIENIE WYNIKÓW

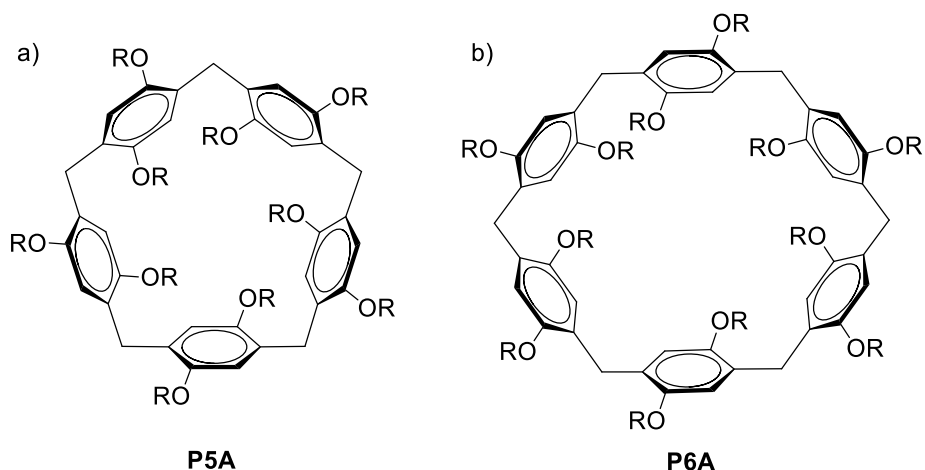
3.1. Wykorzystanie permetylowanej cząsteczki pillar[5]arenu w konstruowaniu polipseudorotaksanów stabilizowanych za pomocą wiązań halogenowych

W naturze człowieka leży poszukiwanie i otaczanie się przedmiotami, które w subiektywnej ocenie kojarzone są z pięknem. Nie inaczej w świecie nauki od zawsze badacze podejmowali próby konstruowania wizualnie atrakcyjnych systemów zarówno na poziomie mikro- jak i makroskopowym. Równocześnie z walorami użytkowymi w parze szły te wizualne. Najbardziej spektakularne osiągnięcia w tym zakresie osiągnęła chemia supramolekularna, która rozwinęła potężny nurt badań nad układami zablokowanymi mechanicznie. Do najbardziej znanych tego typu systemów należą rotaksany, katenany oraz węzły cząsteczkowe. Katenanami nazywa się układy złożone z co najmniej dwóch (w przypadku [2]katenanów) spletających się ze sobą związków pierścieniowych. Ich struktura przypomina oczka łańcucha. Węzeł molekularny tworzy się, w przypadku, gdy zewnętrzne lub wewnętrzne czynniki prowokują zapętlenia cząsteczki w obrębie jednego łańcucha. W bardziej skomplikowanych przypadkach zapętleniu ulega więcej niż jedna cząsteczka. Zazwyczaj synteza tego typu układów opiera się na wykorzystaniu koordynacyjnych właściwości fragmentów organicznych z wybranymi metalami. Z kolei rotaksany stanowią układy minimum dwuskładnikowe, w których jednym z komponentów jest związek cykliczny a drugi to cząsteczka liniowa zakończona dużymi objętościowo grupami tzw. stoperami, które stanowią barierę mechaniczną uniemożliwiając rozłączenie układu na pojedyncze składniki.^{13,88-90} Cechą charakterystyczną zarówno katenanów jak i rotaksanów jest to, że tworzące go jednostki mogą wzajemnie rotować, co znajduje zastosowanie w tworzeniu maszyn molekularnych oraz przełączników na poziomie cząsteczkowym (Ryc. 42).¹³

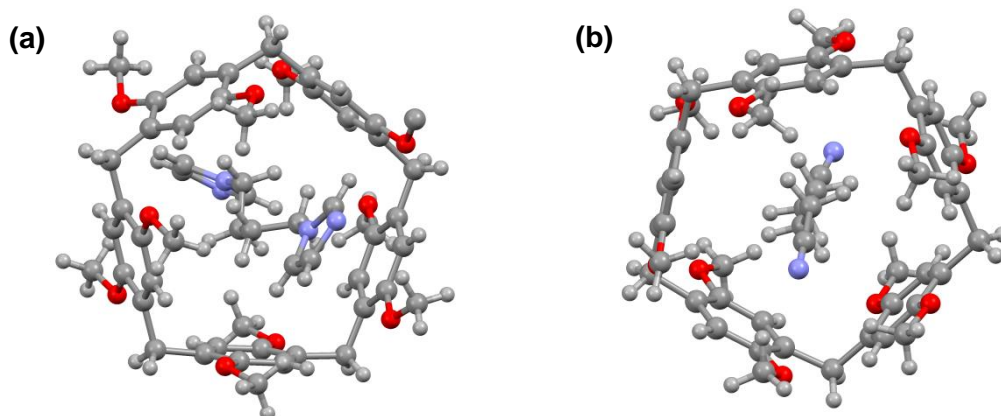


Ryc. 42. Różne typy układów ponadcząsteczkowych.

Pseudorotaksany, w przeciwieństwie do wyżej opisanych układów, nie tworzą wiązań mechanicznych a siłą napędową do ich powstawania są oddziaływania międzycząsteczkowe.⁸⁸ Są zatem strukturami ponadcząsteczkowymi. Jak można się domyślać z powodu braku barier mechanicznych charakteryzują się one dużą labilnością, przez co ich projektowanie oraz synteza stanowią duże wyzwanie. Mimo to udało się skonstruować wiele tego typu systemów. Jedną z opisanych dotychczas grup związków, które tworzą agregaty typu pseudorotaksanu są pillareny. Są to cykliczne substancje zbudowane z powtarzających się jednostek hydrochinonu połączonych mostkami metylenowymi w pozycji para pierścienia aromatycznego (Ryc. 43). Po raz pierwszy ich synteza przedstawiona została przez Ogoshi i współpracowników w 2008 roku i od tego czasu przyciągnęła duże zainteresowanie.⁹¹ Sztywność konformacyjna, łatwość derywatywacji, dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz duża gęstość elektronowa zlokalizowana w porach pillarenów wpływają na obiecujące właściwości inkluzyjne. Do najczęściej wykorzystywanych tego typu cząsteczek, ze względu na łatwość syntezy oraz rozmiar tworzonego kanału należą pillar[5]areny oraz pillar[6]areny posiadające odpowiednio pięć i sześć powtarzających się elementów hydrochinonowych (Ryc. 43).⁹²

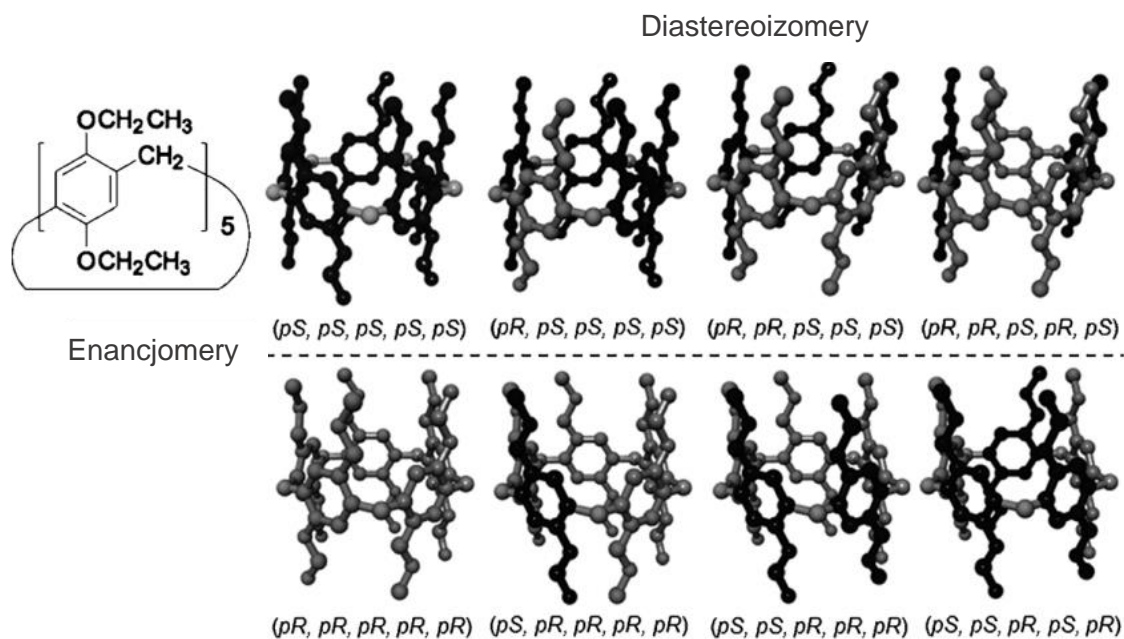
Ryc. 43. Struktury przedstawiające a) pillar[5]aren, b) pillar[6]aren.⁹²

Jak dotąd zademonstrowano syntezę wielu różnych pochodnych bazujących na rdzeniu pillarenowym oraz przebadano ich zdolności inkluzyjne.⁹³⁻¹⁰¹ Wykazano również, że związki posiadające długi, przynajmniej czterowęglowy łańcuch węglowodorowy zakończony polarnymi grupami tj. 1,4-bis(imidazol-1-ylo)butan (**bib**), 1,4-dihalogenowany butan lub nityl kwasu adypinowego (**aan**) najchętniej tworzą kompleksy typu gość–gospodarz z cząsteczkami pillarenu posiadającymi grupy alkilowe w łańcuchu bocznym (R=alkil) (Ryc. 44).¹⁰¹⁻¹⁰³

Ryc. 44. Kompleksy inkluzyjne: (a) **MeP5A·bib**; (b) **MeP5A·aan**; dla R=CH₃.

Jedną z charakterystycznych cech pillarenów, która wyróżnia je spośród innych związków makrocyklicznych jest ich chiralność planarna wynikająca z obecności podstawników w sąsiedztwie mostków metylenowych. Jednostki hydrochinonowe mogą rotować wokół osi wyznaczonej przez mostki –CH₂. Dla przykładu peretylowany pillar[5]aren

EtP5A występuje w postaci ośmiu konformerów (4 diastereoizomery x 2 enancjomery) (Ryc. 45).¹⁰⁴

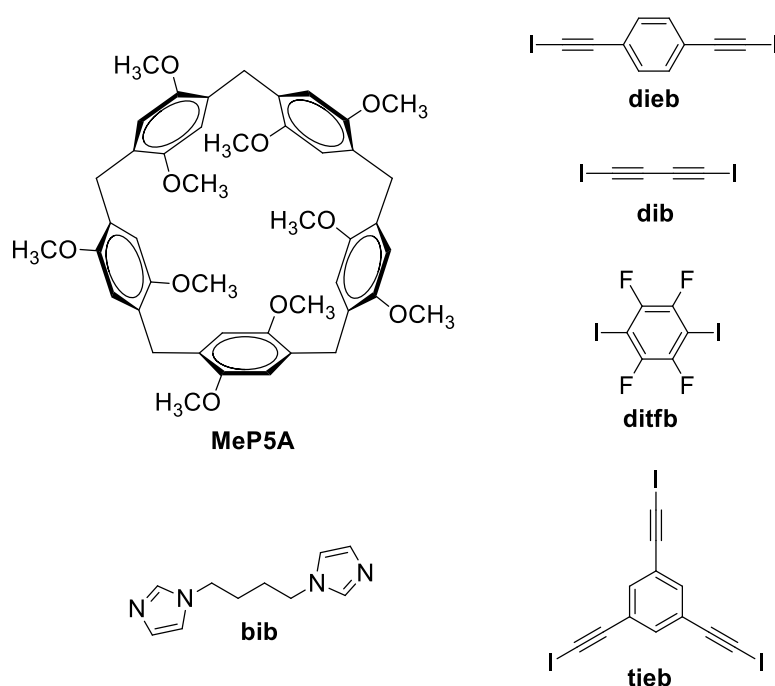


Ryc. 45. Konformery **EtP5A**.¹⁰⁴

Można powiedzieć, że osobny nurt badań z zakresu układów ponadcząsteczkowych obejmują prace nad cząsteczkami polimerycznymi o charakterze polirotaksanów lub polipseudorotaksanów.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Polipseudorotaksany otrzymywane są głównie w wyniku oddziaływania makrocycli tj. cyklodekstryn, kukurbiturili, eterów koronowych, kaliksarenów lub pillarenów, jako cząsteczek gospodarza z polimerami o liniowym łańcuchu polieterowym, poliestrowym, poliamidowym lub innym. Podjęto również próby konstruowania polipseudorotaksanów opierających się na niekowalencyjnie związanych supramolekularnych niciach polimerycznych stabilizowanych za pomocą oddziaływań międzycząsteczkowych. Ze względu jednak na ich dużą labilność konstruowanie takich układów jest bardzo skomplikowane. Dodatkowo większość badań z wykorzystaniem tego typu polipseudorotaksanów przeprowadzana jest w roztworze, gdzie cząsteczki znajdują się w ciągłym ruchu.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

Przedstawione w literaturze przykłady zachęciły mnie do podjęcia prób syntezy skomplikowanych systemów trójskładnikowych typu polipseudorotaksanów zawierających w swojej strukturze układy pillar[5]aren-1,4-diimidazolobutan (**Me5PA·bib**). 1,4-Bis(imidazol-1-yl)obutan (**bib**) został wyselekcjonowany jako cząsteczka gościa w pseudorotaksanie ze względu na udokumentowaną wysoką stałą asocjacji w niepolarnym medium z **Me5PA** K_a

wynoszącą $(4.7 \pm 0.3) \times 10^3 \text{M}^{-1}$.^{95,98} Cząsteczka **bib** wpasowywana i utrzymywana jest w pustej przestrzeni **Me5PA** na drodze licznych słabych oddziaływań typu C—H \cdots π i C—H \cdots O. W wyniku szczegółowej analizy struktury rentgenograficznej kompleksu **Me5PA·bib** zauważyłam, że prawdopodobne jest wykorzystanie wolnych par elektronowych atomów azotu z pierścieni imidazolowych wystających poza cząsteczkę pillarenu do utworzenia sieci wiązań halogenowych stabilizujących ponadcząsteczkowy polipseudorotaksan. Obserwacja ta stała się inspiracją do podjęcia przeze mnie prób współkrystalizacji pseudorotaksanu **Me5PA·bib** z halogenopochodnymi. Wybrane do kompleksowania chlorowcopochodne tworzą jedno z najsilniejszych kontaktów typu N \cdots I (Ryc. 46).

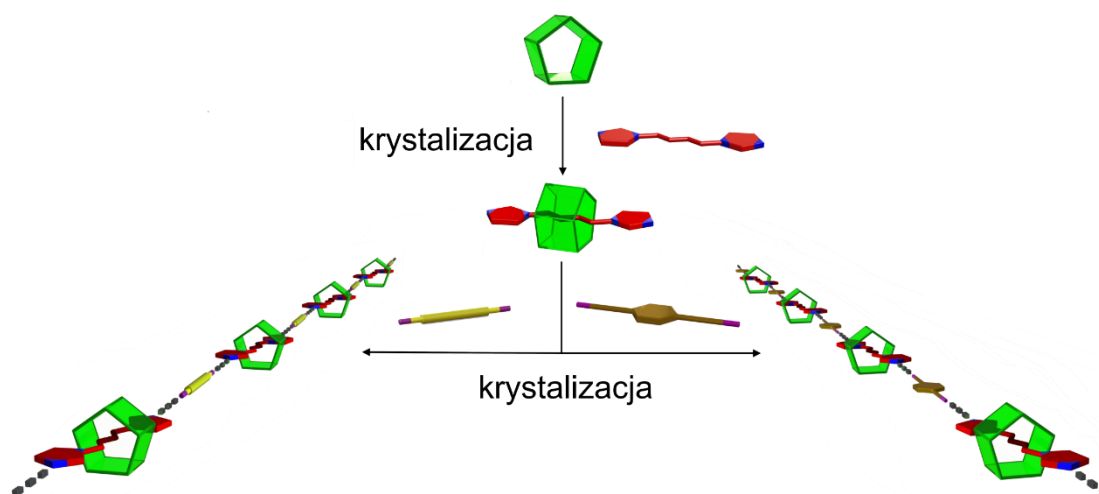


Ryc. 46. Wzory strukturalne składników formowanych przeze mnie polipseudorotaksanów.

Zasadniczo kluczowy przy konstruowaniu takich agregatów jest dobór rozpuszczalników wykorzystywanych w procesie krystalizacji, które powinny wykazywać minimalne możliwe powinowactwo do brania udziału w oddziałyvaniach ze składnikami projektowanego układu oraz do wbudowywania się w kanał pillarenu. W swoich badaniach wykorzystałam pillar[5]aren (**Me5PA**) uzyskany w wyniku kondensacji 1,4-dimetoksybenzenu z paraformaldehydem w obecności kwasu trifluorooctowego.⁹³

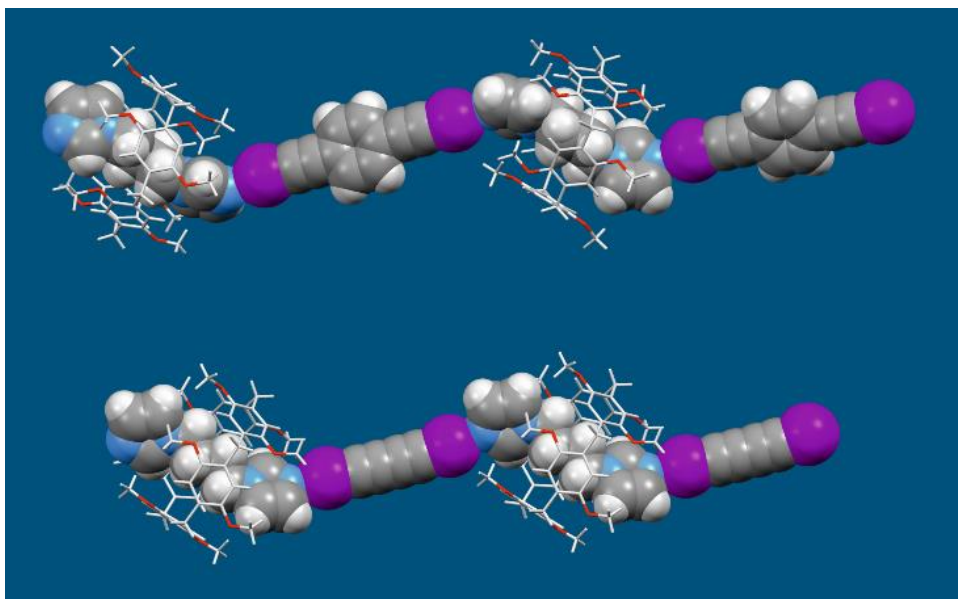
Istotnie, pierwsze podjęte przeze mnie próby uzyskania trójskładnikowych kokryształów o zaprojektowanej strukturze opierały się na krystalizacji równomolowych ilości **Me5PA**, **bib** oraz chlorowcopochodnej. W wyniku, czego każdorazowo otrzymywałam mieszaninę dwóch

kryształów: **Me5PA** oraz kompleksu dwuskładnikowego **bib**–halogenopochodna. W następnych eksperymentach przeprowadziłam w pierwszej kolejności syntezę kokryształu dwuskładnikowego **Me5PA·bib**, po czym wykorzystałam go do współkryształizacji z halogenopochodnymi przedstawionymi na rycinie 46 (Ryc. 46) co pozwoliło na uzyskanie kompleksów trójskładnikowych. Schematycznie ścieżka syntetyczna otrzymywania układów ponadcząsteczkowych dla **Me5PA·bib·dieb** oraz **Me5PA·bib·dib** zilustrowana została na rycinie 47 (Ryc. 47).



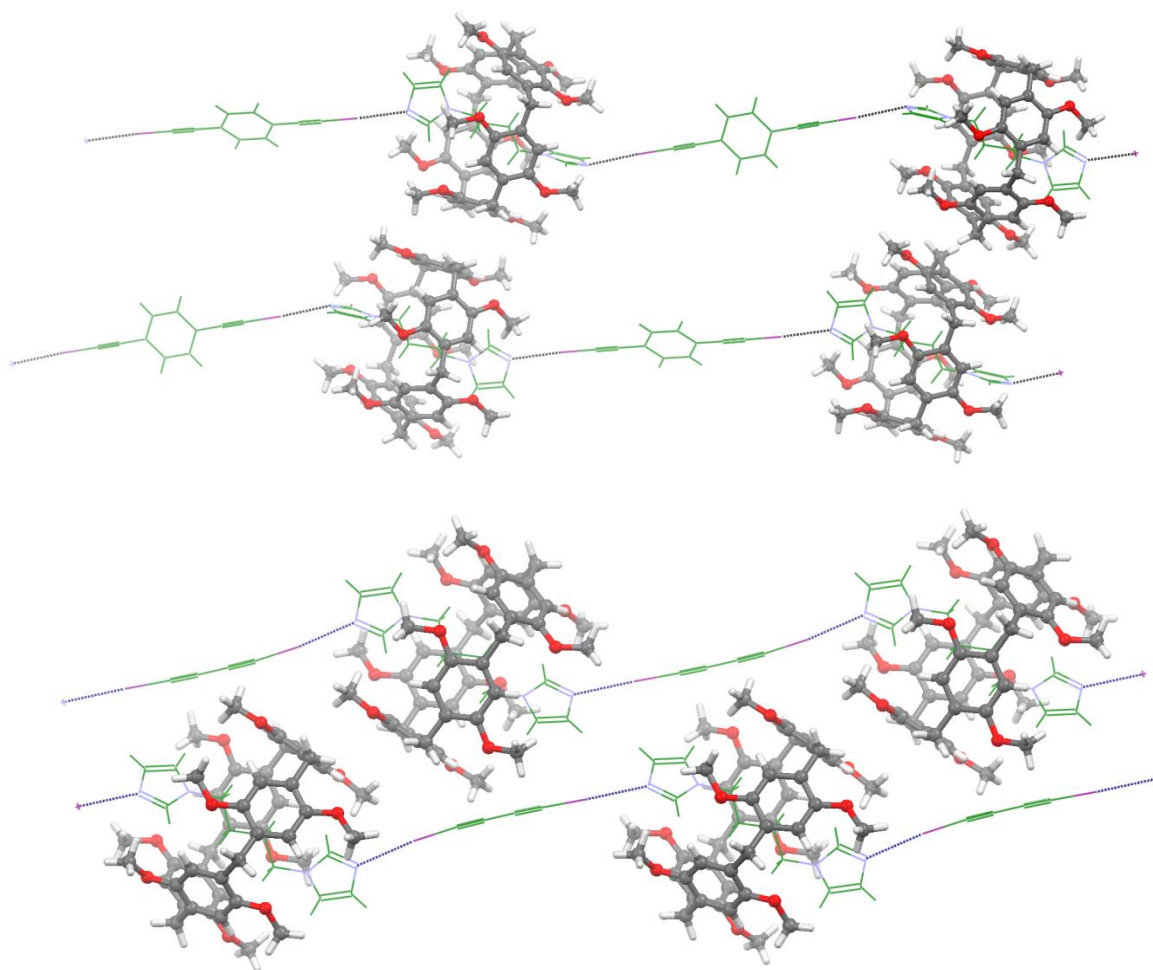
Ryc. 47. Poglądowy szlak prowadzący do trójskładnikowych kryształów **Me5PA·bib·dieb** oraz **Me5PA·bib·dib**.

Kompleks **Me5PA·bib·dieb** uzyskałam dwuetapowo. W pierwszym kroku mieszaninę **Me5PA** i **bib** krystalizowałam z układu rozpuszczalników toluenu oraz chloroformu. Finalna współkryształizacja z mieszaniny 1:2 (v/v) $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ zaowocowała otrzymaniem kryształów solwatu polipseudorotaksanu **Me5PA·bib·dieb**· $(\text{CCl}_4)_2$. Analogicznie skonstruowałam kompleks **Me5PA·bib·dib**· $(\text{PhCH}_3)_{1.5}$ wykorzystując mieszaninę toluenu oraz dichlorometanu, jako mediów rozpuszczających (Ryc. 48).



Ryc. 48. Struktury krystalograficzne polipseudorotaksanów: **Me5PA·bib·dieb** (góra) oraz **Me5PA·bib·dib** (dół). Na rycinie ukryto cząsteczki rozpuszczalników.

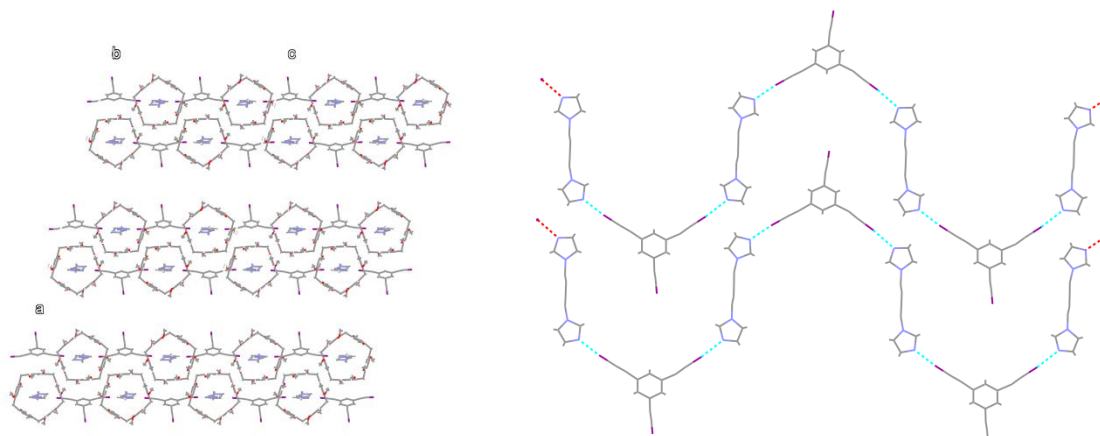
Trójskośne kryształy **Me5PA·bib·dieb** i **Me5PA·bib·dib** zawierają naprzemiennie układające się cząsteczki **bib** oraz **dieb** lub **bib** i **dib**, które oddziałując na drodze wiązań halogenowych formują zygzakowate łańcuchy (osie pseudorotaksanu) na które nagwintowane są cząsteczki pillar[5]arenu (obręcze pseudorotaksanu). Wiązania halogenowe scalające oś ponadcząsteczek w obu przypadkach są prawie liniowe (wartość kąta walencyjnego C—I⋯N wynosi ok. 172°) i relatywnie silne, o czym świadczy odległość I⋯N leżąca w przedziale 2.734–2.794 Å (77–79% sumy promieni van der Waalsa dla atomów I oraz N).¹¹¹ Cząsteczka 1,4-bis(imidazol-1-ylo)butanu (**bib**) usytuowana jest centralnie w kanale pillarenu (**Me5PA**) z płaszczyzną wyznaczoną przez pięciocłonowy pierścień pillarenu przechodzącą przez środek alifatycznego łańcucha (CH₂)₄ **bib**. Mimo to konformacja **bib** w obu kompleksach jest inna. W przypadku **Me5PA·bib·dieb** chiralność pillar[5]arenu indukuje konformację chiralną pochodnej imidazolowej. Racemiczny kompleks tworzony jest przez naprzemiennie ułożone enancjomeryczne jednostki *pR* oraz *pS*. Dla **Me5PA·bib·dib** oś pseudorotaksanu formowana jest przez homochiralne cząsteczki **Me5PA**. Sąsiadujące ze sobą na przemian łańcuchy zawierają cząsteczki pillarenu o przeciwnej konfiguracji, przez co otrzymany kryształ nie jest chiralny (Ryc. 49).



Ryc. 49. Dwie symetrycznie niezależne cząsteczki **dieb** w pojedynczym łańcuchu **Me5PA·bib·dieb** powiązane są relacją środka symetrii (górze). Z kolei pojedyncze łańcuchy **Me5PA·bib·dieb** formowane są wyłącznie przez translację składników kompleksu (dół).

W przypadku kolejnego uzyskanego przeze mnie kryształu wieloskładnikowego **Me5PA·bib·tieb** postulowałam możliwość powstawania dwuwymiarowej struktury heksagonalnej o topologii (6,3). W rzeczywistości okazało się, że na przemian leżące składniki kompleksu tworzą jednowymiarową, zygzakowaną oś porządkowaną siecią wiązań halogenowych $N \cdots I$, w których uczestniczą 2 atomy jodu z 1,3,5-tris(jodoetylo)benzenu (**tieb**). Trzeci atom jodu występujący w tej cząsteczce nie bierze udziału w tego typu oddziaływaniach i skierowany jest w kierunku kanałów wypełnionych rozpuszczalnikiem. Odległości $N \cdots I$ wynoszą 2.736 i 2.558 Å. Grupy jodoetylowe w halogenopochodnej **tieb** wykazują znaczne odchylenia od płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień fenylowy. Niestety, kryształy, jakie udało mi się otrzymać wykazywały zbliżnienia. Dodatkowe utrudnienia w udoładnieniu zmierzonej struktury wynikły z jej porowatego charakteru. Kanały

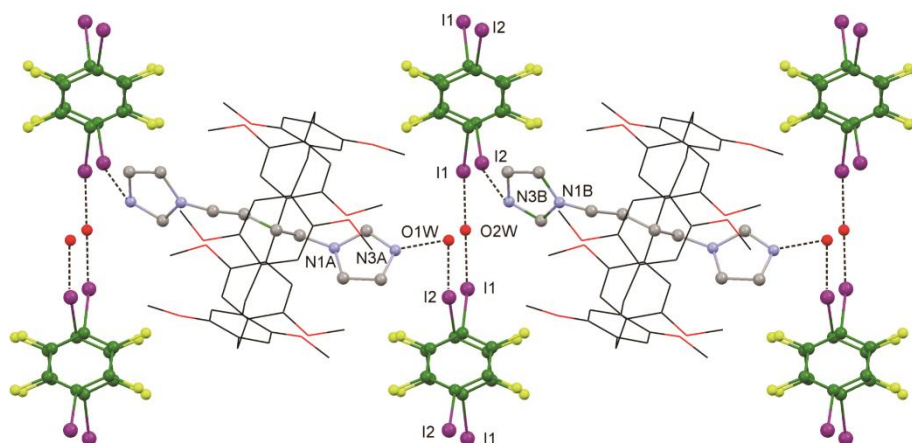
występujące w kryształach, w które wbudowują się bardzo silnie nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalnika zajmują około 49% jego objętości (Ryc. 50).



Ryc. 50. Struktura kompleksu **Me5PA·bib·tieb**: upakowanie cząsteczek wzdłuż kierunku [010] (lewa); łańcuchy tworzone za pośrednictwem wiązań halogenowych.

W przypadku wykorzystania 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dijodobenzenu jako składnika osi pseudorotaksanu otrzymałam kryształ solwatowanego kompleksu **Me5PA·bib·ditfb**·(H₂O)₂ o grupie przestrzennej *Pbcn*, który nie wykazuje analogii strukturalnej do opisanych wcześniej polipseudorotaksanów. Kompleks stabilizowany jest słabymi kontaktami typu I···N (3.311 Å), pomiędzy jednym z atomów jodu z cząsteczki **ditfb** a atomem azotu z **bib**. Ponadto w kryształach obserwowane są również oddziaływania I···O (2.885–2.978 Å) oraz N···H—O (2.826–3.324 Å) w których biorą udział cząsteczki wody (Ryc. 51). Część asymetryczna komórki elementarnej zawiera: jedną cząsteczkę **ditfb**, pół cząsteczki **Me5PA**, która zlokalizowana jest wokół dwukrotnej osi symetrii, jedną cząsteczkę **bib** wykazującą częściowe obsadzenie wynikające z nieuporządkowania oraz dwie cząsteczki wody (jedna przejawia nieuporządkowanie a druga leży na osi dwukrotnej) (Ryc. 51). Występujące w strukturze kanały tworzone przez **Me5PA** i **ditfb** wypełnione są cząsteczkami **bib** oraz wodą. Krystalograficzna symetria kanałów jest wyższa niżeli symetria agregatów je wypełniających. W rezultacie istnieją dwa różne ułożenia cząsteczek w takim kanale, które pozostają w relacji osi dwukrotnej prostopadle do osi kanału. Przy bardziej wnikliwej analizie okazuje się, że cząsteczki wypełniające kanał są uporządkowane a obserwowane uporządkowanie wynika ze statystycznego rozkładu dwóch różnych kanałów występujących w kryształach. Atom N3A z jednostki imidazolowej uczestniczy w wiązaniu wodorowym z O1W i jednocześnie bierze udział w halogenowym z I2 **ditfb**.

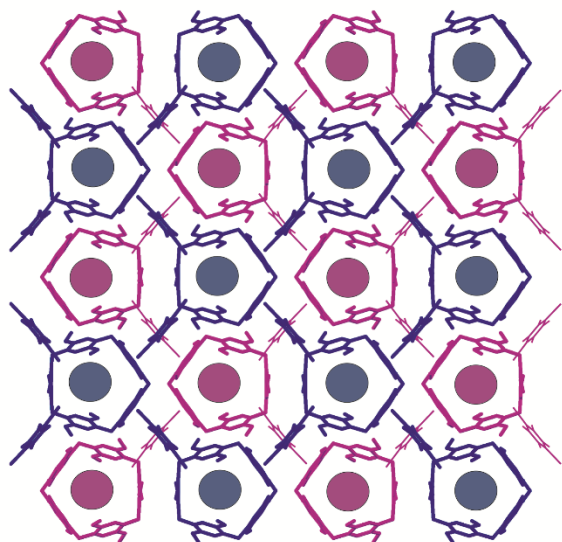
Cząsteczka wody z O2W usytuowana na osi dwukrotnej tworzy dwa wiązania halogenowe z atomem jodu I1 oraz słabe wiązanie wodorowe z N3B (Ryc. 51).



Ryc. 51. Wiązania halogenowe oraz wodorowe w kompleksie **Me5PA·bib·ditfb·(H₂O)₂**. **Me5PA** oraz O2W zlokalizowane są na dwukrotnej osi symetrii. **Bib** oraz O1W wykazują nieuporządkowanie po obu stronach powiązanych relacją osi dwukrotnej.

Struktura krystaliczna kompleksu **Me5PA·bib·ditfb·(H₂O)₂** formowana jest przez dwie trójwymiarowe wzajemnie interpenetrujące sieci przedstawione na rycinie 52 (Ryc. 52) gdzie obie sieci zostały zaznaczone różnymi kolorami a zawartość kanałów, która zorientowana jest prostopadłe do płaszczyzny rysunku oznakowano poglądowo za pomocą koła. Co interesujące interpenetrujące sieci wykazują przeciwną konfigurację, co wpływa na brak chiralności całego kryształu **Me5PA·bib·ditfb·(H₂O)₂**.

Podsumowując udało mi się otrzymać i zaprezentować nieznaną dotąd typ polipseudorotaksanów bazujących na cząsteczce pillar[5]arenu **Me5PA** formowany za pomocą wiązań halogenowych. Kluczowy przy konstruowaniu takiego układu okazał się dobór cząsteczki gościa **bib**, który dzięki wysokiemu powinowactwu do wbudowywania się w kanał **Me5PA** utworzył relatywnie trwały (w roztworze) pseudorotaksan. Pozwoliło to na jego wykorzystanie podczas współkryształizacji z odpowiednią halogenopochodną. Zaprezentowane wyniki udowodniły, że nawet bardzo skomplikowane, wieloskładnikowe układy ponadcząsteczkowe można uzyskać z relatywnie prosty sposób z wykorzystaniem powszechnie dostępnej metody krystalizacji na drodze powolnego odparowania medium rozpuszczającego.



Ryc. 52. Dwie interpenetrujące chiralne trójwymiarowe sieci formowane na drodze kontaktów O–H \cdots N, C–I \cdots O oraz C–I \cdots N w kompleksie **Me5PA·bib·ditfb·(H₂O)₂**. Kanały pillarenu zawierają cząsteczki **bib** oraz wodę schematycznie zaznaczone kołami.

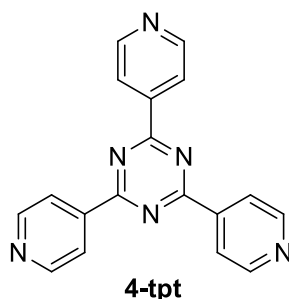
Tab. 3. Geometria wiązań halogenowych i wodorowych w polipseudorotaksanach.

		X \cdots Y (Å)	D–X \cdots Y (°)	Kod symetrii i
Me5PA·bib·dieb	C46–I1 \cdots N1A ⁱ	2.75(1)	171.5(4)	1–x, –y, 1–z
	C46–I1 \cdots N1 ⁱ	2.784(7)	175.3(02)	1–x, –y, 1–z
	C51–I2 \cdots N3 ⁱ	2.792(4)	176.3(2)	1–x, 1–y, –z
Me5PA·bib·dib	C49–I2 \cdots N1	2.753(2)	172.9(1)	x, y, z
	C46–I1 \cdots N3 ⁱ	2.734(2)	174.11(8)	–1+x, y, 1+z
Me5PA·bib·ditfb	O1W–H1W \cdots N3A ⁱ	3.11(5)	156	x, y, 1+z
	O1W–H1W \cdots N3B ⁱ	3.32(4)	165	1–x, y, 1.5–z
	O2W–H2W \cdots N3B ⁱ	282(6)	171(8)	x, y, –1+z
	C27–I2 \cdots O1W ⁱ	2.89(1)	173.8(2)	1–x, 1–y, 1–z
	C27–I2 \cdots N12A ⁱ	3.31(6)	158(2)	1–x, 1–y, 1–z
	C24–I1 \cdots O2W ⁱ	2.978(5)	171.6(2)	0.5–x, 0.5–y, –0.5+z
Me5PA·bib·tieb	C55–I2 \cdots N4	2.5577(1)	174.6(3)	x, y, z
	C53–I1 \cdots N1	2.736(1)	175.2(2)	x, y, z

	Me5PA·bib·dieb	Me5PA·bib·dib	Me5PA·bib·ditfb	Me5PA·bib·tieb
<i>Wzór sumaryczny</i>	$C_{45}H_{50}O_{10} \cdot C_{10}H_{14}N_4 \cdot C_{10}H_{4l_2} \cdot (CCl_4)_2$	$C_{45}H_{50}O_{10} \cdot C_{10}H_{14}N_4 \cdot C_{4l_2} \cdot (C_7H_8)_{1.5}$	$C_{45}H_{50}O_{10} \cdot C_{10}H_{14}N_4 \cdot (C_6F_{4l_2})_2 \cdot (H_2O)_2$	$C_{45}H_{50}O_{10} \cdot C_{10}H_{14}N_4 \cdot C_{12}H_3l_3$
<i>Rozpuszczalnik</i>	$CCl_4-CH_2Cl_2$	$PhCH_3-CH_2Cl_2$	$CCl_4-CH_2Cl_2$	$Ph(CH_3)_2-CH_2Cl_2$
<i>Temperatura topnienia</i>	>240°C (dec.)	>240°C (dec.)	b.d.	>240°C (dec.)
M_r	1626.65	2762.28	1780.85	1468.98
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pbcn</i>	<i>C2/c</i>
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	130	130	130	293
<i>a [Å]</i>	12.6235(2)	11.6992(1)	20.04603(13)	50.640(3)
<i>b [Å]</i>	16.2250(4)	14.9802(2)	23.88917(14)	13.9434(4)
<i>c [Å]</i>	18.6220(4)	20.2256(3)	14.22073(10)	33.5378(14)
α [°]	90.7497(18)	72.161(1)		90
β [°]	103.7900(18)	83.489(1)		106.762(6)
γ [°]	102.4114(17)	73.806(1)		90
<i>Z</i>	2	2	4	8
V [Å ³]	3609.24(13)	3238.85(7)	6810.07(8)	22674.6
D_x [g/cm ³]	1.497	1.416	1.737	1.613
<i>Rodzaj promieniowania</i>	CuK α	CuK α	CuK α	CuK α
μ [mm ⁻¹]	10.04	8.12	15.11	13.49
ϑ_{max} [°]	74.05	76.51	74.50	50.43
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]</i>	58888, 14769, 12372	80767, 13528, 13303	66932, 6952, 6739	24128, 24128, 12016
R_{int}	0.0590	0.0537	0.0498	0
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.0544, 0.1513, 1.059	0.0359, 0.0991, 1.041	0.0460, 0.1041, 1.178	0.167, 0.447, 1.41
<i>Liczba parametrów</i>	827	841	409	267
<i>Liczba więzów</i>	12	0	4	21
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å ⁻³]	2.3325, -2.5656	0.932, -1.502	1.022, -1.030	2.079, -1.693

3.2. Wykorzystanie 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazyny do konstruowania struktur ponadcząsteczkowych agregowanych na drodze wiązań halogenowych lub wodorowych

Z punktu widzenia inżynierii kryształu 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazyna (**4-tpt**) (Ryc. 53) stanowi bardzo obiecujący tekton supramolekularny zdolny do uczestniczenia w wielu typach oddziaływań międzycząsteczkowych. Do najważniejszych pośród nich należą wiązania wodorowe, halogenowe oraz oddziaływania π -stakujące. Jej atrakcyjność wynika również z relatywnie dużej sztywności strukturalnej. Dodatkowo jest łatwo dostępna na drodze reakcji trimeryzacji 4-cyjanopirydyny katalizowanej zasadą.¹¹² W tym świetle wydaje się, że trudności podczas wykorzystania **4-tpt** do konstruowania struktur supramolekularnych wynikać mogą jedynie ze swobody konformacyjnej związanej z możliwością rotacji wzdłuż wiązania scalającego pierścienie pirydynowe z centralnym rdzeniem triazynowym oraz stosunkowo ciężkiej rozpuszczalności w wielu popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Cząsteczka macierzysta **4-tpt** w fazie uporządkowanej nie przyjmuje płaskiej konformacji. Pierścienie pirydynowe odchylają się od płaszczyzny wyznaczonej przez pierścień triazynowy, który dodatkowo jest deformowany, na co wskazują wartości kątów N—C—N znacznie różniące się od 120°.¹¹³



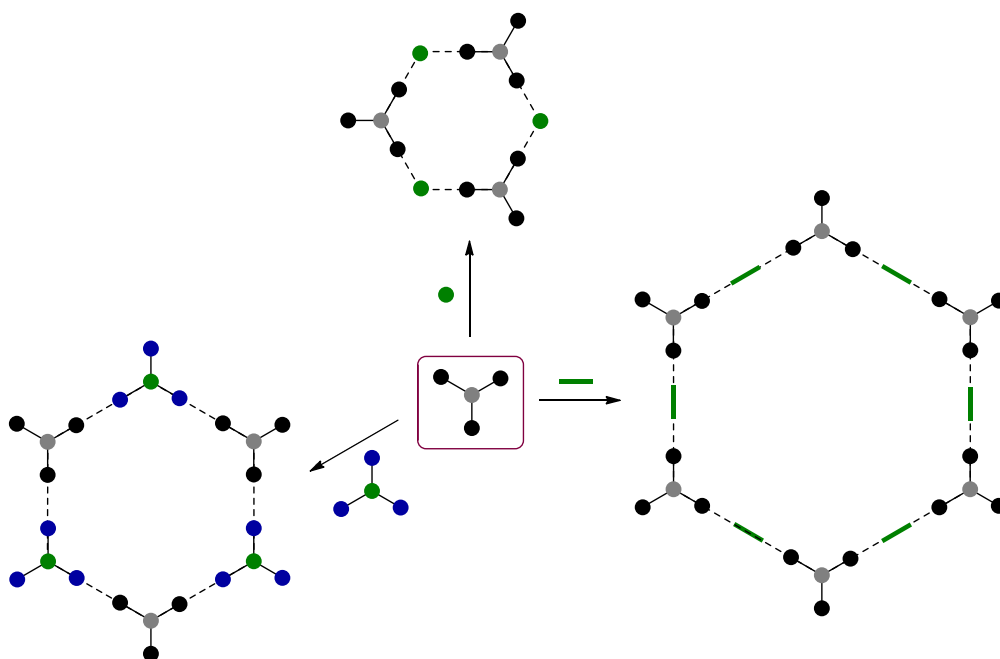
Ryc. 53. Wzór strukturalny 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazyny (**4-tpt**).

Współcześnie prawdziwe wydaje się stwierdzenie, że projektowanie prostych układów supramolekularnych o zdefiniowanej strukturze krystalicznej a nawet krystalizujących w zadanej grupie przestrzennej możliwe jest na podstawie topologii składników kompleksu przy wykorzystaniu narzędzi, jakie na przestrzeni lat wypracowała inżynieria kryształu.^{13,114,115} W związku, z czym zainteresowanie inżynierów kryształu przyciągają obecnie bardziej skomplikowane układy, których projektowanie nadal pozostaje dużym wyzwaniem. Wśród nich coraz większą popularność zyskują porowate materiały zawierające w swojej strukturze tylko cząsteczki organiczne lub stanowiące hybrydy organiczno–nieorganiczne np. analogi zeolitów.

Systemy porowate bazujące na związkach organicznych oprócz interesujących cech fizycznych i mechanicznych posiadają specyficzne regiony, które mogą uczestniczyć w różnego typu interakcjach tworząc tzw. kompleksy inkluzyjne lub stanowiąc medium faworyzujące niektóre typy reakcji chemicznych. Istotnie, dzięki swoim właściwościom chłonnym tworzywa tego typu mają duże zastosowanie praktyczne.¹¹⁶⁻¹²¹ Są one powszechnie wykorzystywane przy rozdziale mieszanin racemicznych, jako media reakcji topochemicznych oraz w katalizie chemicznej. Z kolei całe kompleksy inkluzyjne opierające się na organicznych rdzeniach gospodarzy wraz ze specjalnie wyselekcjonowanymi cząsteczkami gości stosowane są w optyce nieliniowej, spektroskopii pojedynczych cząsteczek, fotokonduktorach, materiałach elektroluminescencyjnych oraz jako nanoprzewody.¹²² Nie mniej jednak, racjonalne projektowanie kryształów posiadających puste przestrzenie w swojej strukturze pozostaje dużym wyzwaniem głównie ze względu na fakt, że składniki faz uporządkowanych krystalizują zazwyczaj w zgodzie z regułą najgęstszego upakowania unikając luk w swojej strukturze.⁸ Toteż, typowa strategia prowadząca do uzyskania porowatych materiałów supramolekularnych polega na wykorzystaniu silnych i kierunkowych oddziaływań międzycząsteczkowych prowokujących dewiację od reguły Kitaigorodskii'ego. Niestety dość często dochodzi do interpenetrowania lub nakładania się sieci. Efekty te łączą kierunkowość oddziaływań z najgęstszym upakowaniem, przez co w rezultacie nie powstają układy porowate.^{85,114,116,117} Dotychczas zaprezentowano kilka metod niwelujących opisywane efekty. Niektóre z nich bazują na wprowadzeniu dodatkowych przeszkód sterycznych w struktury składników tworzących kompleks, które wpływają na uprzywilejowanie powstawania struktur otwartych. Inne wykorzystują wprowadzenie maksymalnej liczby grup funkcyjnych zdolnych do uczestniczenia w wielu typach oddziaływań o ściśle określonej kierunkowości. Dobre rezultaty przynosi rekombinacja obu metod. Inny sposób polega na wprowadzeniu dodatkowego składnika (matrycy) do mieszaniny krystalizacyjnej, który wbudowując się w strukturę kompleksu wymusza odpowiednią konformację pozostałych składników kompleksu. Matrycą tego typu mogą być cząsteczki odpowiednio dobranego rozpuszczalnika. Dużą wadą metody jest to, że cząsteczka gościa zazwyczaj może zostać usunięta z kompleksu dopiero po rozpuszczeniu kryształu. Warto w tym miejscu podkreślić, że pory organicznych ciał stałych są zawsze, przynajmniej częściowo wypełnione przez rozpuszczalnik lub przez inne cząsteczki obecne w mieszaninie krystalizacyjnej. Ich usunięcie związane jest z degradacją struktury.^{123,124}

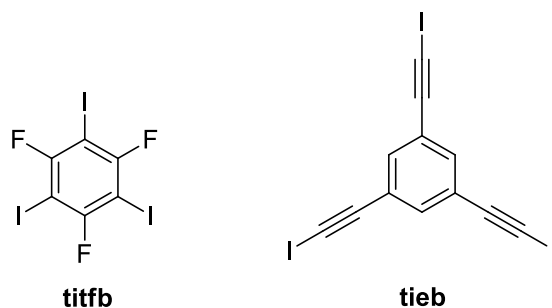
Pomimo licznych przeszkód niejedna grupa badawcza zdołała skonstruować bardzo ciekawe porowate struktury supramolekularne z wykorzystaniem wiązań wodorowych, jonowych oraz koordynacyjnych z udziałem metali.^{116,125-127} Co zaskakujące, wiązanie halogenowe, pomimo rosnącej od ponad dwóch dekad popularności, z nielicznymi wyjątkami praktycznie nie znalazło zastosowania przy projektowaniu tego typu układów.^{118,128}

Spostrzeżenie to stało się podwalinami do podjęcia przeze mnie prób uzyskania supermolekuł o porowatej strukturze stabilizowanej wiązaniami halogenowymi, których kierunkowa natura ogranicza swobodę adaptacyjną współkryształizowanych składników podczas przechodzenia do fazy uporządkowanej. Z drugiej strony należy zauważyć, że geometria porów zarówno w dwu- jak i trójwymiarowych strukturach może być diametralnie różna w zależności od charakterystyki wykorzystanych tektonów. Pośród nich na szczególną uwagę zasługują sieci heksagonalne o topologii (6,3).^{118,129} Racjonalne projektowanie tego typu struktur opiera się na trzech efektywnych taktikach, z których każda wykorzystuje co najmniej jeden składnik tritopowy (trójfunkcyjny) o geometrii trygonalnej (Ryc. 54). Najbardziej popularna metoda wykorzystuje cząsteczki trygonalne zarówno, jako węzły (ang. *nodes*) jak i elementy dystansujące (ang. *spacers*). Dla przykładu organizacja strukturalna tego typu obserwowana jest w wielu układach bazujących na pochodnych kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego.⁸⁵ Zupełnie inne podejście nazwane mieszaniem symetrii (ang. *symmetry mismatching*) odgrywa obecnie istotną rolę w projektowaniu 2D i 3D struktur heksagonalnych.^{117,130} W tym przypadku wykorzystywane tektony różnią się symetrią: jeden z nich jest symetryczny względem osi $2m$ a drugi $2n+1$ (gdzie m oraz n są ≥ 1).¹³⁰ Trafny przykład wykorzystania komplementarności pomiędzy dwukleszczowym łącznikiem o geometrii liniowej a trójkątnym węzłem do utworzenia 2D struktur (6,3) zaprezentowany został przez grupę Dehnicke'go.¹³¹ Ostatnie podejście przy formowaniu porowatych struktur heksagonalnych polega na wykorzystaniu centrum metalicznego wypełniającego rolę swobodnego zawiasu (ang. *hinge*) stabilizującego układ (Ryc. 54).¹¹⁶



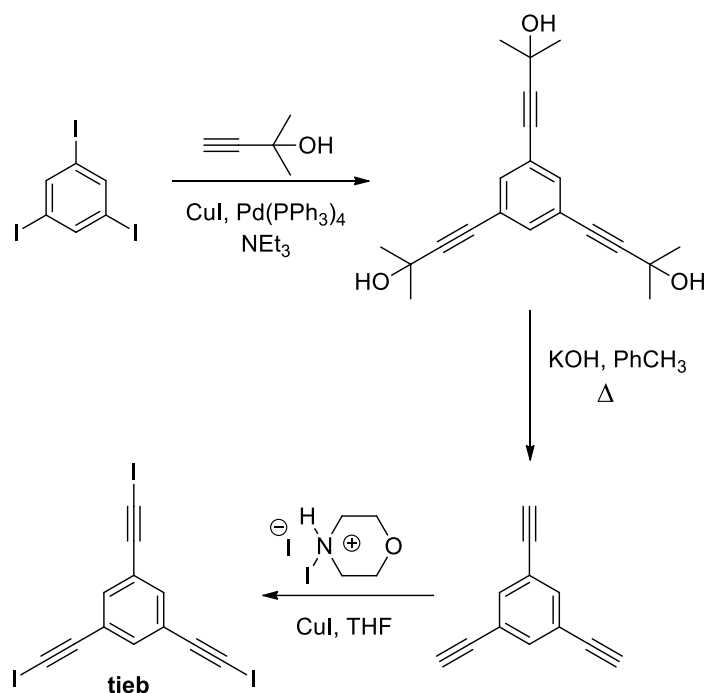
Ryc. 54. Schematycznie pokazane metody uzyskiwania dwuwymiarowych porowatych struktur heksagonalnych o topologii (6,3).

Wszystkie powyżej przedstawione fakty sprawiły, że moim priorytetem stało się wykorzystanie potencjału cząsteczek **4-tpt** do stworzenia porowatych kryształów dwuskładnikowych o heksagonalnej strukturze agregowanej za pomocą wiązań halogenowych. W swoich eksperymentach postanowiłam wykorzystać tylko związki o geometrii trygonalnej. W tym celu wyselekcjonowałam dwie halogenopochodne spełniające powyższe założenia. Zostały one przedstawione na rycinie 55 (Ryc. 55). W drugiej kolejności postanowiłam poddać **4-tpt** reakcjom kokryształizacji z dwufunkcyjnymi donorami wiązań wodorowych o ciekawej geometrii tj. rezorcyna (**res**) oraz 4,6-dichlororezorcyna (**clres**). W tym przypadku chciałam sprawdzić tezę, czy wykorzystane donory wiązań wodorowych mogą stanowić element scalający dwie warstwy złożone z równolegle ułożonych cząsteczek **4-tpt**.



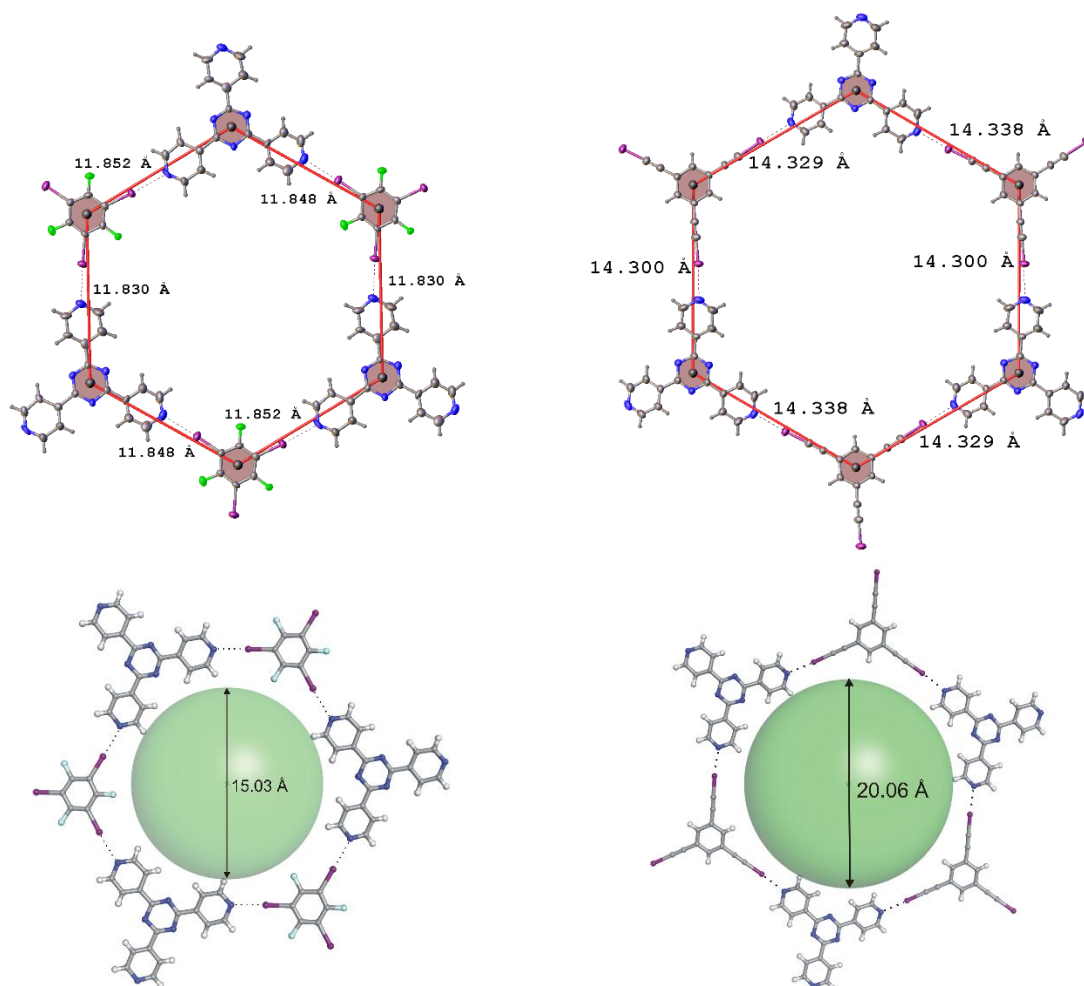
Ryc. 55. Struktury halogenopochodnych wykorzystanych do formowania struktur heksagonalnych wraz z **4-tpt**.

2,4,6-Tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazynę (**4-tpt**) otrzymałam w skutek trimeryzacji 4-cyjanopirydyny katalizowanej zasadą.¹¹² 1,3,5-Tris(jodoetynylo)benzen (**tieb**) uzyskałam podążając ścieżką syntetyczną zaproponowaną grupę profesora Hubera'a.¹³² W pierwszym etapie wprowadziłam grupy etynylowe do pierścienia aromatycznego wykorzystując warunki reakcji sprzęgania Sonogashiry. Jak odczynnik sprzęgany z *sym*-trijodobenzenem użyłam 2-metylo-3-butyn-1-ol. Deprotekcję grup etynylowych przeprowadziłam za pomocą zasady potasowej. Finalne podstawienie protonów acetylenowych atomami jodu z wykorzystaniem układu jodowoderek *N*-jodomorfoliny / jodek miedzi doprowadziło do uzyskania pożądanej pochodnej **tieb** (Ryc. 56). Jodowaną pochodną morfoliny otrzymałam działając jodem cząsteczkowym na świeżo przedestylowaną morfolinę.¹³³

Ryc. 56. Ścieżka syntezy **tieb**.

Pozostałe substraty i reagenty wykorzystywane przy syntezie adduktów opierających się na **4-tpt** zostały zakupione i użytkowane bez specjalnego przygotowania. Wszystkie poddawane analizie rentgenostrukturalnej kryształy uzyskałam na drodze krystalizacji z roztworu metodą powolnego odparowania rozpuszczalnika.

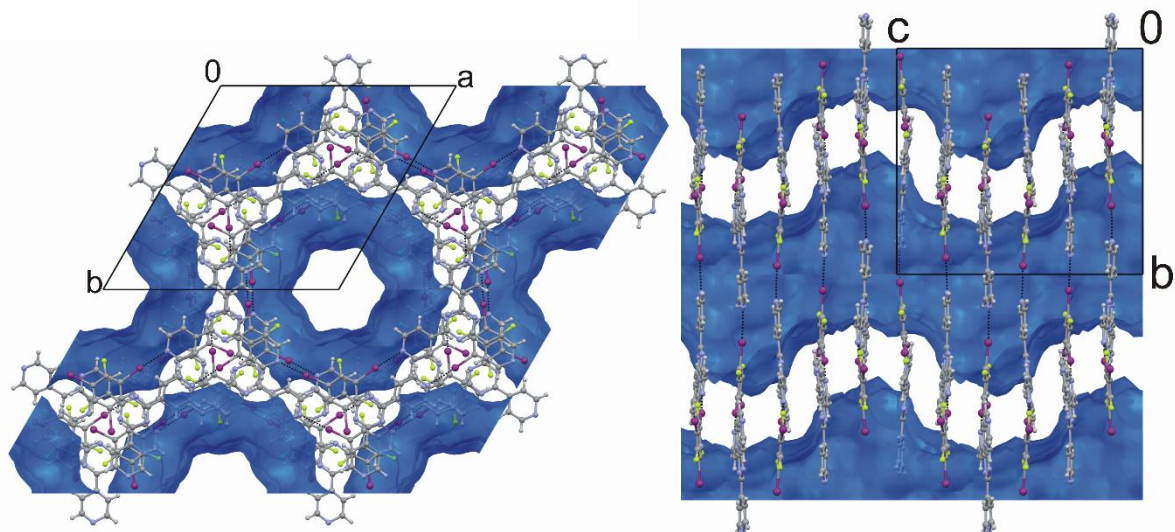
Po uprzednim przygotowaniu wszystkich substratów przeszłam do kolejnych etapów badań nad heksagonalnymi strukturami porowatymi z udziałem symetrycznej względem osi trójrotacyjnej pirydynowej pochodnej **4-tpt**. Aminę tą współkryształizowałam z donorami wiązań halogenowych o tej samej symetrii cząsteczkowej: **titfb** oraz **tieb** użytymi w stosunku molowym 1:1. W obydwu otrzymanych kompleksach **4-tpt-titfb** (kryształizowany z $(\text{CHCl}_2)_2$; t.t. $> 300^\circ\text{C}$ (dec.); $P6_1$) oraz **4-tpt-tieb** (kryształizowany z *m*-dichlorobenzenu; t.t. $> 300^\circ\text{C}$ (dec.); $C2/c$) cząsteczki agregują się w dwuwymiarowe heksagonalne warstwy o topologii (6,3) na drodze silnych, prawie liniowych wiązań halogenowych. Długość obserwowanych kontaktów typu $\text{N}\cdots\text{I}-\text{C}$ mieści się w przedziale 2.787–2.855 Å w przypadku **4-tpt-titfb** oraz 2.742–2.770 Å dla **4-tpt-tieb**. Pierwotna stechiometria 1:1 została zachowana w obu strukturach krystalicznych. Zgodnie z założeniem kryształy **4-tpt-titfb** oraz **4-tpt-tieb** mają charakter porowaty a puste, hydrofobowe kanały wypełniane są przez silnie nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalników (Ryc. 57).



Ryc. 57. Charakterystyka porów występujących w strukturach krystalicznych: **4-tpt·titfb** (lewa) oraz **4-tpt·tieb** (prawa).

W przypadku **4-tpt·titfb** rekombinacja dwóch trygonalnych substratów zaowocowała powstaniem kompleksu o grupie przestrzennej $P6_1$. Dwa spośród trzech pierścieni pirydynowych z **4-tpt** są zaangażowane w oddziaływania stakingowe z cząsteczkami **titfb** leżącymi w sąsiednich warstwach. Odległości pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni wynoszą 3.622 oraz 3.707 Å. Kooperacja silnych wiązań halogenowych (długość tych kontaktów stanowi 0.75–0.77 sumy promieni van der Waalsa pomiędzy atomami N oraz I) oraz oddziaływań stakingowych zapewnia warstwową budowę struktury. Obserwowane warstwy są płaskie i układają się równolegle do rodziny płaszczyzn (001). Heksagony o boku równym ok. 11.8 Å wyznaczone przez centra pierścieni s-triazyny oraz benzenu są bardzo regularne o czym świadczy wartość kąta pomiędzy jego bokami wynosząca 120° (Ryc. 57). Średnica kuli wpisanej w kanał powstający w dwuwymiarowej warstwie wynosi ok. 15.03 Å (Ryc. 57). Warstwy w strukturze **4-tpt·titfb** przybierają kształt plastra miodu (Ryc. 58) i porządkowane są wzdłuż osi c. Oś śrubowa 6_1 nie przechodzi dokładnie przez środek heksagonu

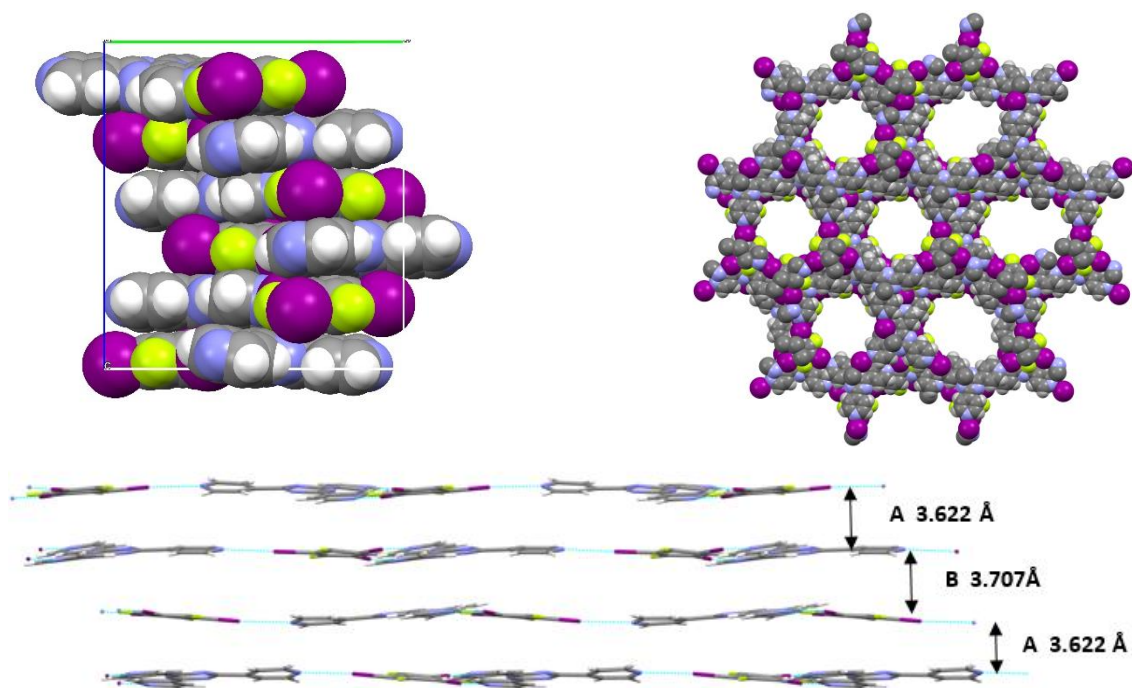
dwuwymiarowego asocjatu co powoduje, że kanał ma charakter helikalny co zobrazowane zostało po prawej stronie ryciny 58 (Ryc. 58). Zgodnie z obliczeniami powierzchni styku w programie Mercury objętość kanałów w strukturze stanowi 53% objętości kryształu. Objętość zajmowana przez cząsteczki 1,1,2,2-tetrachloroetanu szacowana jest na 150 \AA^3 co powoduje, że około 4 cząsteczki rozpuszczalnika przypadają na jedną jednostkę **4-tpt-titfb**.



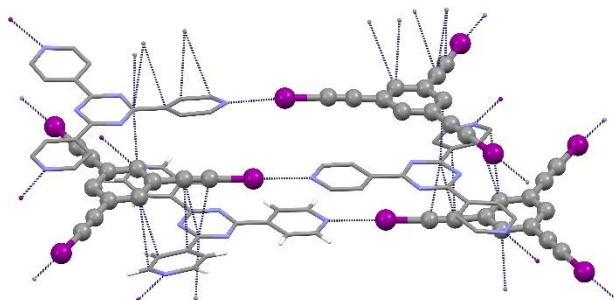
Ryc. 58. Kształt kanałów w kompleksie **4-tpt-titfb** widok wzdłuż [001] (lewa) oraz [100] (prawa).

Centralny pierścień triazynowy 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazyny w kompleksie **4-tpt-titfb** jest nieco zdeformowany: długości wiązania C–N wahają się między 1.312 a 1.349 Å. Z kolei pierścienie pirydynowe są praktycznie koplanarne w stosunku do ugrupowania triazynowego. Kąty dwuścienne pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez jednostki pirydynowe a centralną triazyną wynoszą odpowiednio $3.9(3)^\circ$, $4.1(5)^\circ$ oraz $6.7(2)^\circ$. Tak niewielkie odchylenia warunkowane są silnymi kierunkowymi wiązaniami halogenowymi porządkującymi cząsteczki w strukturze (Ryc. 59).

W przypadku kompleksu **4-tpt-tieb** pierścień benzenowy halogenowanej pochodnej kontaktuje się z jednostką triazynową **4-tpt** leżącą w sąsiedniej warstwie zapewniając budowę warstwową struktury. Warstwy te układają się równoległe do rodziny płaszczyzn (-201) . Dodatkowa stabilizacja odbywa się na drodze oddziaływań pomiędzy elektronami π wiązań potrójnych obecnych w **tieb** a pierścieniami 4-pirydyłowymi **4-tpt**. Jeden z tych pierścieni jest odchylony o kąt $16.4(2)^\circ$ od płaszczyzny wyznaczonej przez rdzeń triazyny. Obserwowane są również nieznaczne dewiacje w liniowości ramion jodoetylowych **tieb**. Ponadto, na drodze opisywanych sił sąsiednie warstwy organizują się w pary. Kolejne pary przesunięte są o 4.6 Å wzdłuż jednego z boków heksagonu (Ryc. 60).

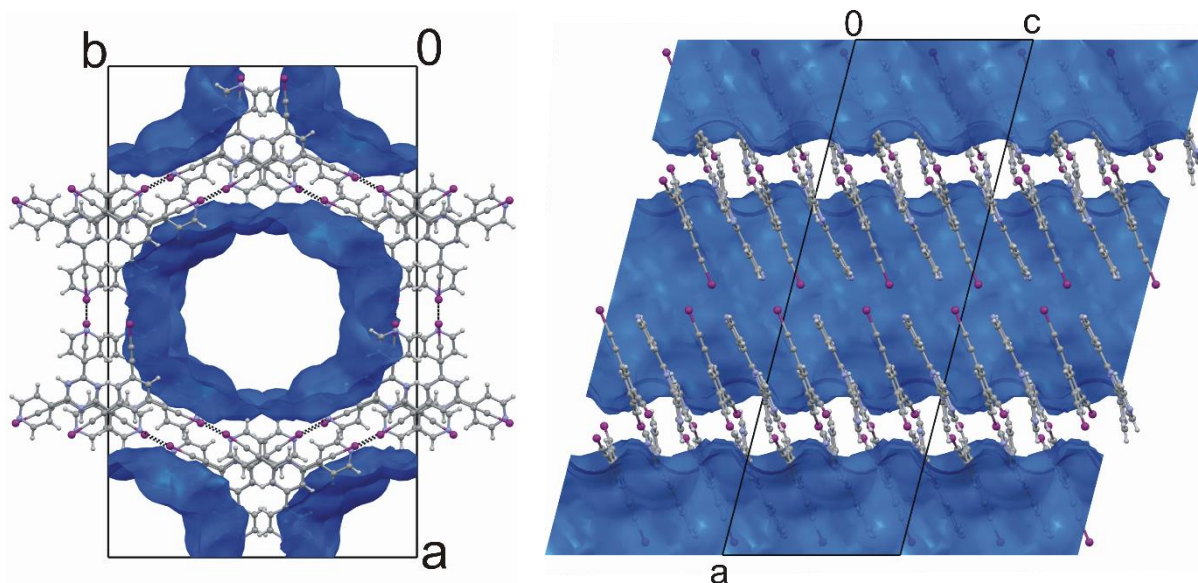


Ryc. 59. Struktura krystaliczna **4-tpt-titfb**: góra lewa: równoległe warstwy utrzymywane na drodze oddziaływań π -stekingowych widziane wzdłuż osi a w projekcji czaszowej; góra prawa: kanały widziane wzdłuż osi c; dół: warstwy cząsteczek wraz z zaznaczonymi długościami oddziaływań stakingowych.



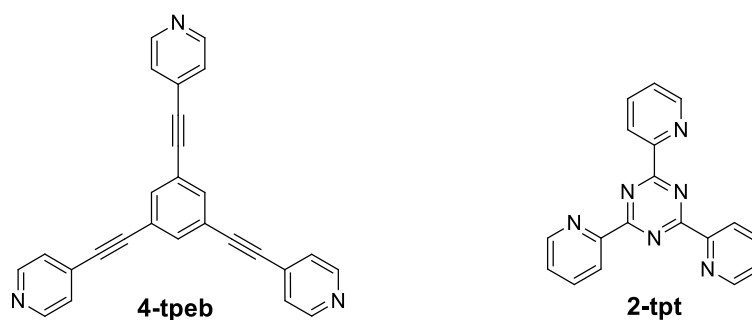
Ryc. 60. Sposób kontaktowania się cząsteczek w kompleksie **4-tpt-tieb**.

Symetria praktycznie płaskich warstw typu plastra miodu w **4-tpt-tieb** odbiega nieco od symetrii $P-6m/2$ grupy przestrzennej warstwy. Długości boków heksagonu wyznaczonego przez centroidy centralnych pierścieni składników kompleksu leżą w przedziale 14.329–14.338 Å a średnica kuli wpisanej w por jednej warstwy wynosi 20.06 Å (Ryc. 57). Objętość porów stanowi 62% kryształu. Przyglądając się wnikliwie kształtowi kanałów w strukturze **4-tpt-tieb** można zauważyć widoczne „bruzdy” występujące na ich powierzchni, które są wynikiem oddziaływań π -elektronowych (Ryc. 61).



Ryc. 61. Kształt kanałów w addukcie **4-tpt-tieb** widok wzdłuż osi c (lewa) oraz wzdłuż osi b (prawa).

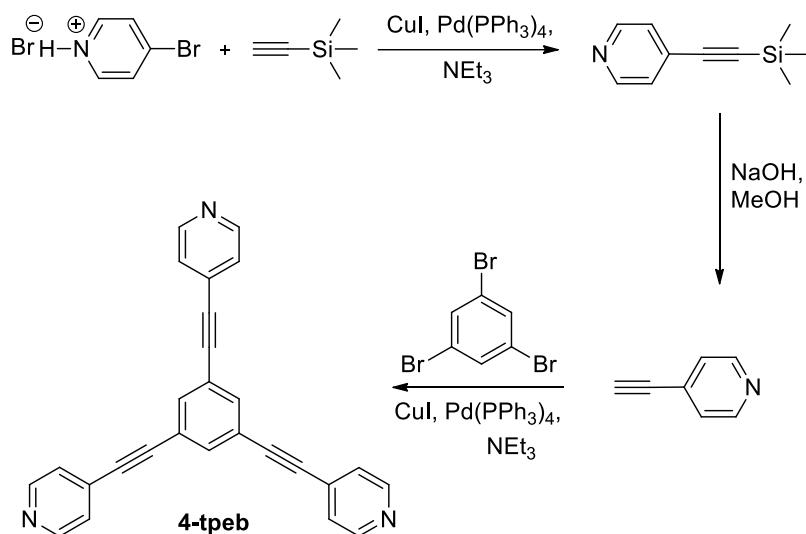
Zachęcona otrzymanymi wynikami postanowiłam przeegzaminować również struktury krystaliczne izomeru **4-tpt**: 2,4,6-tris(2-pirydylo)-1,3,5-triazyny (**2-tpt**), oraz jej analogu: 1,3,5-tris(4-pirydyloetynylo)benzenu (**4-tpeb**) (Ryc. 62), z **titfb**. W kontekście prowadzonych badań wydawało się bardzo ciekawe czy nieznaczna ingerencja w strukturę pochodnej azotowej zaburzy zaprojektowany porządek strukturalny.



Ryc. 62. Wzory strukturalne analogów **4-tpt** wykorzystywanych do konstruowania struktur o topologii (6,3).

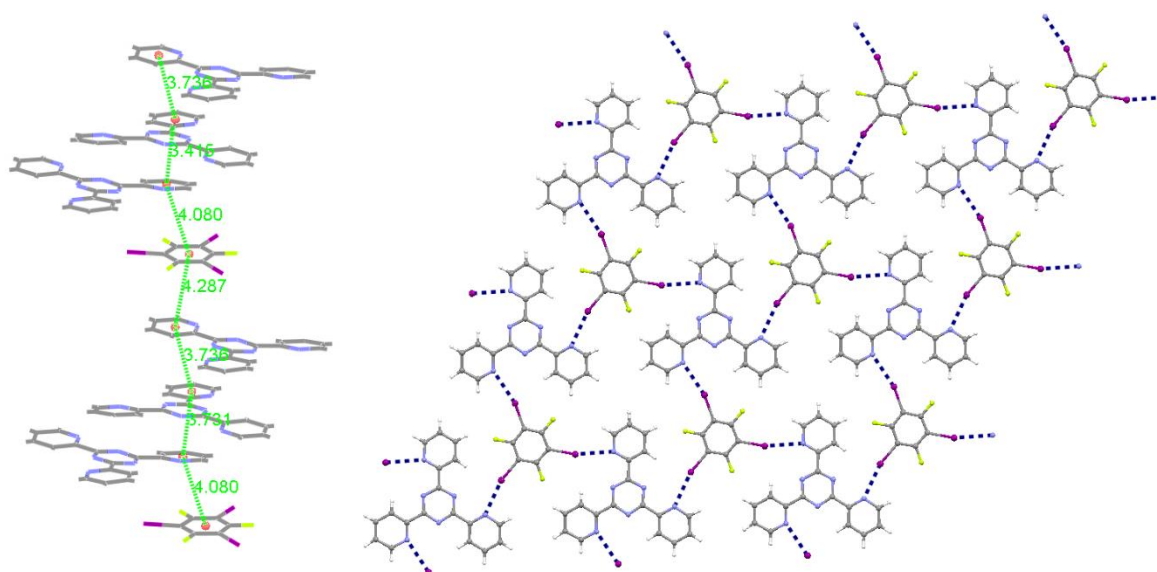
1,3,5-Tris(4-pirydyloetynylo)benzen (**4-tpeb**) uzyskałam w wyniku reakcji sprzęgania *sym*-tribromobenzenu z zsyntezowaną wcześniej 4-etynylopirydyną,¹³⁴ którą otrzymałam w dwóch krokach przeprowadzając reakcję pomiędzy bromowodorkiem 4-bromopirydyny

a trimetylosililoacetylenem katalizowaną układem Pd⁰/CuI i następującej po niej reakcji deprotekcji sililowej pochodnej za pomocą zasady sodowej (Ryc. 63).



Ryc. 63. Metoda syntezy 4-tpeb.

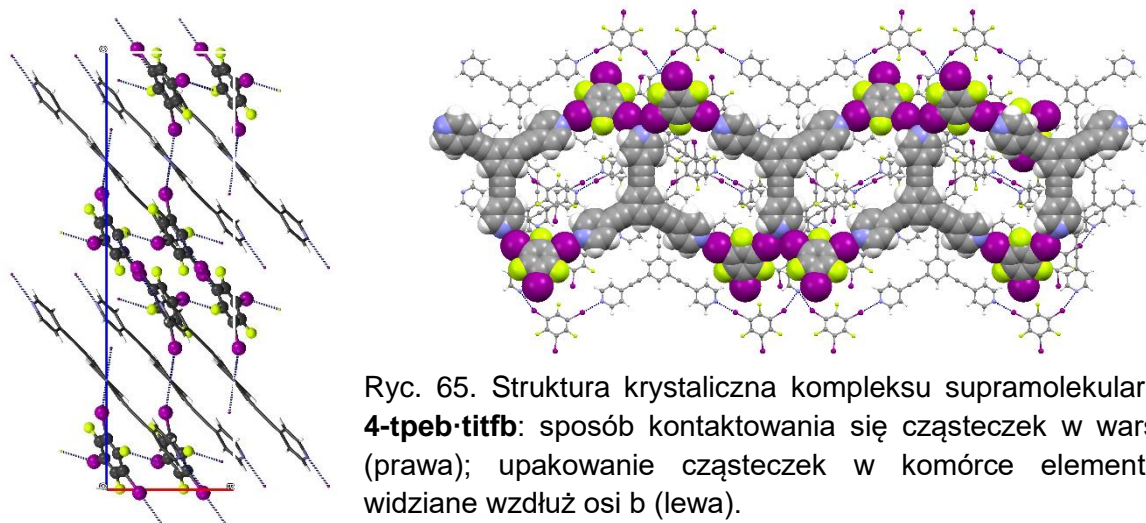
Trójskośny monokryształ kompleksu supramolekularnego **2-tpt·tiffb** (grupa przestrzenna *P*-1) wyhodowałam z toluenu. Jednostka asymetryczna komórki elementarnej zawiera po jednej cząsteczce **2-tpt** oraz **tiffb**. Dwuwymiarowa sieć cząsteczek powstaje na skutek kooperacji wiązań halogenowych oraz π-elektronowych. Każdy atom jodu **tiffb** oddziałuje z atomem azotu obecnym w pierścieniu 2-pirydynowym na drodze wiązań halogenowych o średniej mocy (długość tego oddziaływania leży pomiędzy 2.941 a 3.015 Å). Dodatkowo struktura stabilizowana jest siecią kontaktów C—F···H—C. Trzy cząsteczki każdego z substratów tworzą heksameryczny cykliczny motyw uporządkowany w niemal równoległych warstwach za pomocą oddziaływań pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Odległości pomiędzy tymi ugrupowaniami wynoszą 3.415–4.287 Å. Cząsteczka **2-tpt** przyjmuje jedną z dwóch zaprezentowanych wcześniej konformacji,¹¹³ która charakteryzuje się niższą energią i jest praktycznie symetryczna względem osi trójrotnej. Dodatkowo, pierścień triazynowy wykazuje odchylenia od geometrii heksagonalnej (wartości kątów dwuściennych N—C—N wynoszą ok. 125° podczas, gdy C—N—C to 115°). Człony 2-pirydylowe są delikatnie skręcone w stosunku do płaszczyzny triazyny w tą samą stronę, dzięki czemu tworzony jest motyw przypominający śmigło. Kąty dwuścienne utworzone przez ich płaszczyzny i płaszczyznę pierścienia triazynowego wynoszą 6.0(8), 6.6(7) oraz 6.7(5)°. Struktura nie ma charakteru otwartego (Ryc. 64).



Ryc. 64. Struktura rentgenograficzna kompleksu **2-tpt-titfb**: ułożenie cząsteczek w sąsiednich warstwach z zaznaczonymi odległościami pomiędzy centrami oddziałujących ze sobą pierścieni (lewa); wiązania halogenowe stabilizujące ułożenie cząsteczek w pojedynczej warstwie (prawa).

Kolejno testowałam zdolność tritopowej cząsteczki 1,3,5-tris(4-pirydyloetynylo)benzenu (**4-tpeb**) do przeniesienia symetrii cząsteczkowej na symetrię struktur ponadcząsteczkowych na niej bazujących. Ze względu na dużą sztywność strukturalną oraz metrykę **4-tpeb** podejrzewałam, że otrzymane struktury będą charakteryzowane największymi porami pośród kompleksów zaprezentowanych w niniejszym rozdziale. Kompleks **4-tpeb-titfb** (t.t. 220–221°C (dec.); grupa przestrzenna $C2/c$) uzyskałam na drodze kokryształizacji substratów z mieszaniny rozpuszczalników *n*-heptanu i chlorku metylenu. Niestety analiza rentgenostrukturalna otrzymanego kokryształu wykazała, że kompleks **4-tpeb-titfb** formowany jest przez skręcone czteroskładnikowe układy cykliczne. Takie ułożenie cząsteczek wpływa na brak porowatości opisywanej struktury. Dwa atomy jodu z **titfb** biorą udział w wiązaniu halogenowym z pierścieniami pirydynowymi **4-tpeb** zaś trzeci atom oddziałuje z atomem fluoru na drodze kontaktu C–I⋯F o długości 3.261 Å. Struktura stabilizowana jest dodatkowo serią oddziaływań stakingowych. Cząsteczka **4-tpeb** zlokalizowana jest na osi dwukrotnej, co powoduje, że asymetryczna jednostka składa się tylko z połowy cząsteczki **4-tpeb** oraz z jednej cząsteczki halogenowanej pochodnej **titfb**. Co ciekawe taki sam motyw strukturalny obserwowany jest w kompleksie 1,3,5-tris(4-pirydyloetynylo)benzenu z **titfb** zaprezentowanym przez grupę prof. van der Boom'a.¹³⁵ W przeciwieństwie zaś do innego zaprezentowanego kompleksu **4-tpeb** z heksafluoroacetyloacetonianem miedzi (II),¹³⁴ w którym pierścienie pirydynowe są znacząco wychylone z płaszczyzny wyznaczonej przez benzen, **4-tpeb** w **4-tpeb-titfb** przyjmuje

znacznie bardziej płaską konformację (kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną wyznaczoną przez pierścień fenyłowy a najbardziej skręcony pierścień 4-pirydynowy wynosi $17.1(3)^\circ$) (Ryc. 65).



Ryc. 65. Struktura krystaliczna kompleksu supramolekularnego **4-tpeb-titfb**: sposób kontaktowania się cząsteczek w warstwie (prawa); upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej widziane wzdłuż osi b (lewa).

Po wnikliwej analizie struktury kompleksu **4-tpeb-titfb** wnioskuję, że za brak porowatości odpowiada wymiar wykorzystanych substratów oraz swoboda rotacyjna pierścieni pirydynowych w **4-tpeb**. Prawdopodobnie wolne przestrzenie w zaprojektowanej strukturze zajmowałyby zbyt dużą objętość kryształu.

Warto w tym miejscu dodać, że zarówno **4-tpeb** jak i **2-tpt** próbowałam współkryształizować z innymi niż **titfb** jodopochodnymi o geometrii trygonalnej oraz dygonalnej. Uzyskane przeze mnie wyniki nie były zadowalające, gdyż jakość kryształów, które uzyskiwałam wykluczyła je z badań rentgenostrukturalnych.

Podsumowując temat konstruowania porowatych ciał stałych muszę przyznać, że jest on chętnie podejmowany przez grupy badawcze z całego świata ze względu na szerokie możliwości zastosowania tego typu materiałów. Dotychczas udało się zaobserwować pewne prawidłowości pomagające projektować takie układy. Niestety, pomimo licznych wysiłków interpenetrowanie sieci krystalicznych nadal pozostaje główną przyczyną niepowodzeń przy formowaniu porowatych faz uporządkowanych. Nie zaproponowano jeszcze żadnego algorytmu pozwalającego uniknąć opisywanego efektu. W niniejszym rozdziale opisałam próby uzyskiwania nowych heksagonalnych struktur charakteryzujących się małą gęstością i utrzymywanych w kryształach za pomocą wiązań halogenowych. Na podstawie wnikliwej analizy strukturalnej wyselekcjonowanych tritopowych związków oraz po rozpatrzeniu wszystkich oddziaływań, w jakich mogły one wziąć udział zaprojektowałam cztery kryształy wieloskładnikowe i przeprowadziłam ich syntezę. Struktury krystaliczne dwóch spośród nich **4-tpt-titfb** oraz **4-tpt-tieb** wykazują otwarty charakter. Kanały występujące w kompleksach

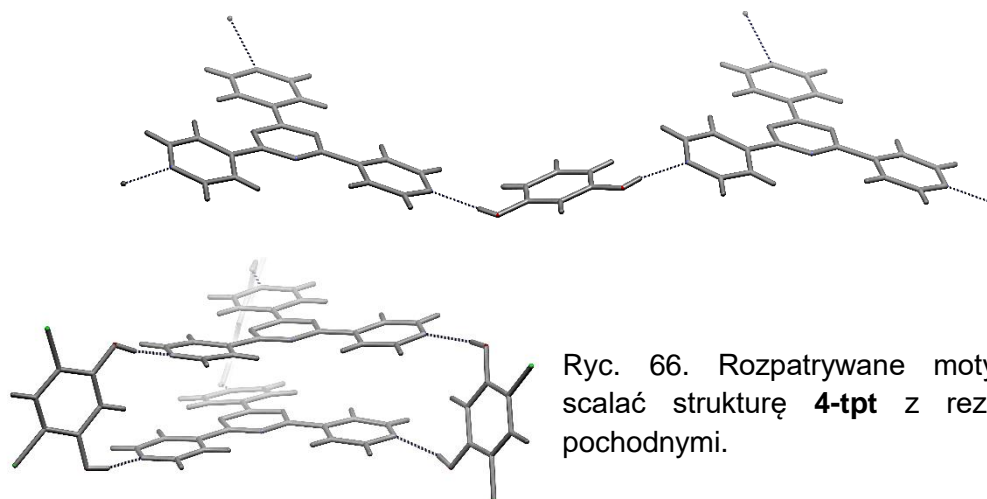
wypełniają ponad 50% objętości i są częściowo wypełniane przez nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalników. Co ciekawe kompleks **4-tpt·titfb** krystalizuje w rzadko spotykanej wśród związków organicznych grupie przestrzennej $P6_1$. Dwa pozostałe kryształy, które otrzymałam: **2-tpt·titfb** i **4-tpeb·titfb** nie wykazują własności porowatych. Parametry geometryczne wiązań halogenowych opisanych kompleksów zestawione zostały w tabeli 4 (Tab. 4).

Tab. 4. Geometria wiązań halogenowych.

	C—I⋯N	I⋯N (Å)	C—I⋯N (°)	$rr [d_{I⋯N}/(R_I+R_N)]$
4-tpt·titfb	C2A—I2A⋯N22	2.855(6)	175.5(3)	0.77
	C4A—I4A⋯N16 ⁱ	2.787(7)	178.5(3)	0.75
	C6A—I6A⋯N10 ⁱⁱ	2.826(7)	176.8(3)	0.76
4-tpt·tieb	C9A—I1A⋯N10 ⁱ	2.743(3)	175.2(1)	0.74
	C11A—I3A⋯N16	2.779(3)	175.0(1)	0.75
	C13A—I5A⋯N22 ⁱⁱⁱ	2.742(3)	176.1(1)	0.74
2-tpt·titfb	C2A—I2A⋯N8	2.941(4)	165.1(1)	0.79
	C4A—I4A⋯N14 ^{iv}	3.015(4)	162.1(1)	0.81
	C6A—I6A⋯N20 ^{vi}	2.984(4)	164.8(1)	0.80
4-tpeb·titfb	C2A—I2A⋯N16 ^{vi}	2.837(4)	177.1(2)	0.76
	C6A—I6A⋯N10 ^{vii}	3.276 (4)	157.0 (1)	0.88

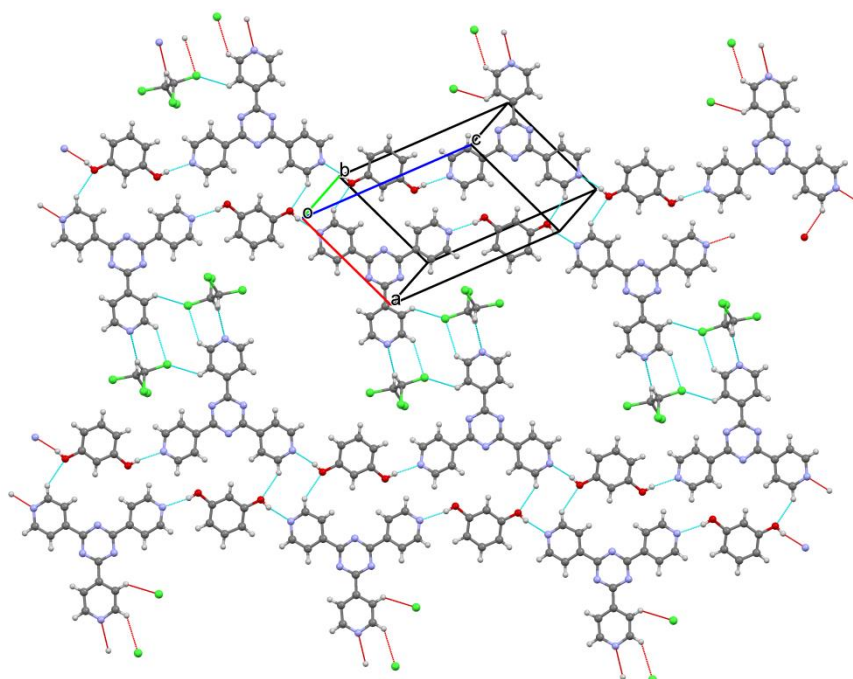
(i) $x, 1+y, z$; (ii) $-1+x, y, z$; (iii) $-0.5+x, 0.5+y, -1+z$; (iv) $-1+x, y, 1+z$; (v) $x, -1+y, 1+z$;
(vi) $0.5-x, 0.5-y, 1-z$; (vii) $-0.5+x, -0.5+y, z$

Jak już wcześniej zapowiedziałam tytułową cząsteczkę **4-tpt** eksploatowałam również w kierunku formowania struktur z wykorzystaniem wiązań wodorowych. Tym razem zainteresowałam się jej kompleksowaniem z rezorcyną oraz jej 4,6-dichloro pochodną. Na podstawie wzorów strukturalnych oraz geometrii wiązań wodorowych, w których mogą uczestniczyć składniki projektowanych kompleksów wzięłam pod uwagę dwa motywy strukturalne, które mogą wpływać na ich agregacje. Zostały one przedstawione na poniższej rycinie 66 (Ryc. 66).



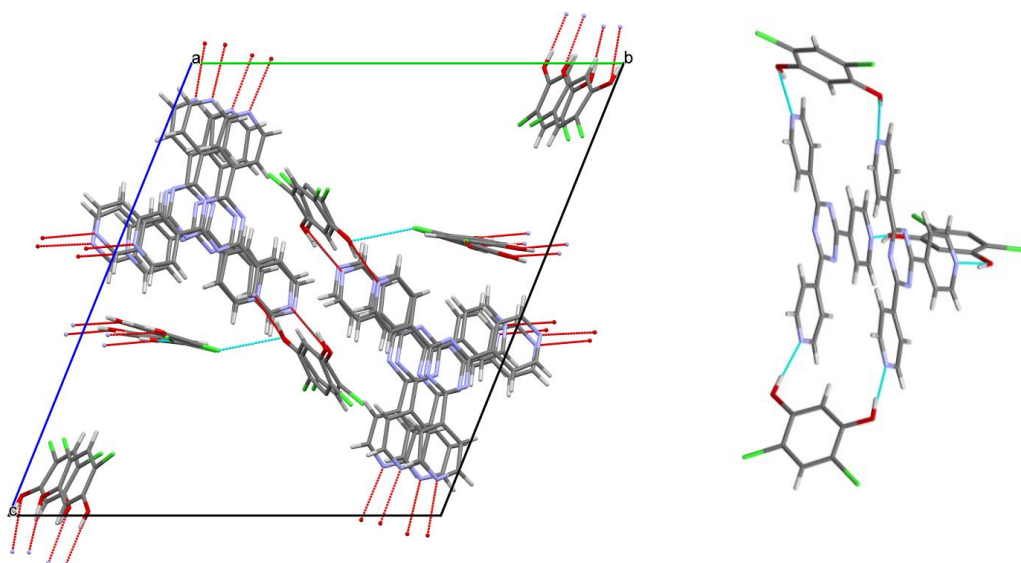
Ryc. 66. Rozpatrywane motywy mogące scalać strukturę **4-tpt** z rezorcyną i jej pochodnymi.

Analiza rentgenostrukturalna kompleksów **4-tpt·res** oraz **4-tpt·clres** wykazała brak zbieżności strukturalnej obu kompleksów. Kompleks **4-tpt·res** solwatowany jest cząsteczką rozpuszczalnika. Dwie spośród trzech grup pirydynowych z cząsteczki **4-tpt** tworzą wiązania wodorowe z rezorcyną leżącą w tej samej warstwie (odległość pomiędzy atomami: donora i akceptora mieści się w przedziale 2.765–2.831 Å a wodoru i akceptora to 1.990–2.046 Å, wartości kąta O—H···N wynoszą 163.8(1)–169.1(6)°). Trzecia grupa uczestniczy w oddziaływaniu z cząsteczką 1,1,2,2-tetrachloroetanu. Pojedyncza warstwa posiada kanał zamykany kolejnymi warstwami. Poszczególne warstwy stabilizowane są na drodze licznych oddziaływań pomiędzy elektronami π pierścieni aromatycznych (Ryc. 67).



Ryc. 67. Rentgenostruktura kompleksu **4-tpt·res**.

Kolejny uzyskany przeze mnie kryształ molekularny **4-tpt-clres** z udziałem **4-tpt** porządkowany siecią silnych wiązań wodorowych uzyskałam na drodze współkryształizacji substratów w stosunku molowym 3:2 (**clres:4-tpt**). Udział w kontaktach $N\cdots H-O$ bierze każdy atom azotu z pierścieni pirydynowych. **Clres** spina dwie cząsteczki **4-tpy** leżące w sąsiednich warstwach z wykorzystaniem motywu zaproponowanego na rycinie 66 (Ryc. 66). Dodatkowo oddziaływania typu $Cl\cdots O$ i $Cl\cdots H$ stabilizują kompleks. Kryształ **4-tpt-clres** zbudowany jest z dwóch symetrycznie niezależnych asocjatów składających się z komponentów w stosunku 2:3. 38% Objętości kryształu stanowi kanał wypełniony cząsteczkami $Cl_2CH-CHCl_2$ (Ryc. 68).



Ryc. 68. Ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu **4-tpt-clres** widok wzdłuż osi a (lewa); przybliżenie wybranego asocjatu stabilizowanego wiązaniami wodorowymi (prawa).

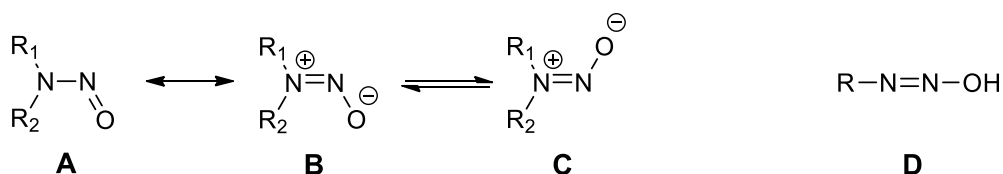
Reasumując, badania nad **4-tpt** i jej analogami dowodzą tezy, że pochodne zawierające ugrupowania pirydynowe w swojej strukturze uczestniczą w kierunkowych oddziaływaniach międzycząsteczkowych o stosunkowo dużej mocy, dzięki czemu można je z powodzeniem wykorzystać przy projektowaniu wieloskładnikowych faz stałych. Ponadto struktury z ich udziałem stabilizowane są oddziaływaniami stackingowymi. Podczas projektowania tego typu układów należy starannie dobrać rozpuszczalnik, gdyż jak pokazałam w niniejszym rozdziale, jego cząsteczki mogą solwatować komponenty kryształu wpływając na jego strukturę jak w przypadku **4-tpt-res**. Tego typu efekt wpływa na liczne odchylenia od zaprojektowanego sposobu ułożenia cząsteczek w kryształach. Dużą przeszkodą w uzyskiwaniu kompleksów z wykorzystaniem **4-tpt** jest jej słaba rozpuszczalność w większości powszechnie wykorzystywanych rozpuszczalnikach. Znacząco ogranicza to możliwość manipulacji w oddziaływaniach pomiędzy składnikami kompleksu a medium rozpuszczającym.

	4-tpt·titfb	4-tpt·tieb	2-tpt·titfb	4-tpeb·titfb
<i>Wzór sumaryczny</i>	C ₁₈ H ₁₂ N ₆ ·C ₆ F ₃ I ₃	C ₁₈ H ₁₂ N ₆ ·C ₁₂ H ₃ I ₃	C ₁₈ H ₁₂ N ₆ ·C ₆ F ₃ I ₃	C ₂₇ H ₁₅ N ₃ ·2(C ₆ F ₃ I ₃)
<i>Rozpuszczalnik</i>	(CHCl ₂) ₂	<i>m</i> -dichlorobenzen	PhCH ₃	<i>n</i> -heptan/CH ₂ Cl ₂
<i>Temperatura topnienia</i>	>300°C (dec.)	> 300°C (dec.)	238–241°C	220–221°C
<i>M_r</i>	822.10	840.18	822.10	1400.94
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> 6 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	130	130	293	130
<i>a [Å]</i>	20.5130(2)	40.8177(7)	9.1598(3)	8.6671(1)
<i>b [Å]</i>	20.5130(2)	24.7719(3)	11.8688(4)	16.0419(3)
<i>c [Å]</i>	19.3478(2)	13.5667(2)	12.0315(5)	29.7400(4)
<i>α [°]</i>	90	90	75.422(3)	90
<i>β [°]</i>	90	104.414(2)	85.792(3)	90.014(1)
<i>γ [°]</i>	120	90	87.293(3)	90
<i>Z</i>	6	8	2	4
<i>V [Å³]</i>	7050.5 (2)	13285.9 (4)	1261.93(8)	4134.9(1)
<i>D_x [g/cm³]</i>	1.162	0.840	2.164	2.250
<i>Rodzaj promieniowania</i>	CuKα	CuKα	CuKα	CuKα
<i>μ [mm⁻¹]</i>	15.90	11.19	29.61	35.91
<i>ϑ_{max} [°]</i>	76.71	68.25	75.65	68.23
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]</i>	46969, 9838, 9576	66765, 12143, 10756	21534, 5148, 4992	11122, 3718, 3445
<i>R_{int}</i>	0.057	0.046	0.042	0.048
<i>R[F²>2σ(F²)], wR(F²), S</i>	0.036, 0.097, 1.04	0.035, 0.093, 1.05	0.036, 0.101, 1.06	0.035, 0.091, 1.03
<i>Liczba parametrów</i>	327	354	326	248
<i>Liczba więzów</i>	1	2	0	0
<i>Δρ_{max}, Δρ_{min} [e Å⁻³]</i>	1.123, -1.282	1.0545, -0.376	1.064, -1.672	1.032, -1.611

	4-tpt-res	4-tpt-clres
Wzór sumaryczny	C ₁₈ H ₁₂ N ₆ ·C ₆ H ₆ O ₂ ·C ₂ H ₂ Cl ₄	(C ₁₈ H ₁₂ N ₆) ₄ ·(C ₆ H ₄ Cl ₂ O ₂) ₆
Rozpuszczalnik	(CHCl ₂) ₂	(CHCl ₂) ₂
Temperatura topnienia	>200°C	>200°C(dec.)
M _r	590.29	2323.32
Grupa przestrzenna	P-1	P-1
Temperatura pomiaru [K]	130	130
a [Å]	9.2896(3)	17.3924(8)
b [Å]	10.3312(4)	20.7988(7)
c [Å]	14.1516(5)	23.9868(10)
α [°]	85.284(3)	106.867(3)
β [°]	72.763(3)	106.931(4)
γ [°]	80.770(3)	102.075(3)
Z	2	4
V [Å ³]	1279.51	7523.97
D _x [g/cm ³]	1.54187	1.363
Rodzaj promieniowania	CuKα	CuKα
μ [mm ⁻¹]	4.53	2.81
ϑ _{max} [°]	68.24	68.24
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]	13729, 4674, 4180	60250, 27486, 16224
R _{int}	0.027	0.069
R[F ² >2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.035, 0.096, 1.04	0.159, 0.376, 1.23
Liczba parametrów	351	1405
Liczba więzów	0	0
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e Å ⁻³]	0.4879, -0.328	3.386, -0.627

3.3. Wykorzystanie grupy N-nitrozoaminowej jako akceptora wiązań halogenowych

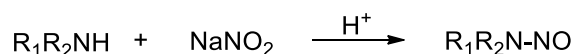
N-nitrozoaminy należą do klasy związków posiadających ugrupowanie nitrozowe N=O przyłączone bezpośrednio do atomu azotu (**A**). Duży udział w opisie budowy tego typu związków bierze struktura rezonansowa z rozdzielonym ładunkiem. Dodatkowo wyróżnia się dwa stereoizomery **B** i **C** takiej struktury. N-nitrozoaminy uzyskane z amin pierwszorzędowych są nietrwałe i ulegają tautomerzacji do kwasów diazowych (**D**) (Ryc. 69).¹³⁶



Ryc.69. Struktura *N*-nitrozoamin (**A-C**) oraz kwasów diazowych (**D**); R, R₁, R₂ oznaczają grupę alkilową lub aryłową.¹³⁶

N-nitrozoaminy zysały swoją popularność ze względu na ich obecność w glebie, wodzie oraz powietrzu. Dodatkowo niewielkie ilości tego typu związków można odnaleźć w żywności oraz w produktach kosmetycznych. Początkowo intensywne badania nad ich strukturą i właściwościami (wiele *N*-nitrozoamin wykazuje czynność biologiczną) zostały znacznie ograniczone, gdy w 1956 roku Magee oraz Barnes¹³⁷ przedstawili wyniki dowodzące ostrej toksyczności i kancerogenności dimetylonitrozoaminy.¹³⁸

Najbardziej powszechną metodą otrzymywania *N*-nitrozoamin jest reakcja nitrozowania amin drugorzędowych za pomocą azotynu sodu w kwaśnym środowisku.¹³⁶

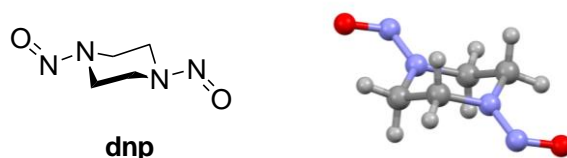


Alternatywnie wykorzystywane są inne czynniki nitrozujące tj.: tetrafluoroboran nitrozyłu, tritlenek diazotu oraz czterotlenek diazotu. W warunkach obojętnych *N*-nitrozoaminy można otrzymać z 3-nitro-*N*-nitrozokarbazolu. Z kolei za pomocą nitroprusydku można przeprowadzić reakcje nitrozowania amin w wodnym roztworze zasad.¹³⁶

Z drugiej strony jednostka *N*-nitrozoaminowa stanowi dobry prekursor do syntezy szerokiej gamy związków azotowych. Opisywaną grupę funkcyjną można wykorzystać do otrzymania min. hydrazyn, amin, soli diazoniowych lub związków *C*-nitrozowych. Powszechnie wiadomo, że *N*-nitrozoaminy ulegają reakcji denitrozowania w wyniku działania kwasów mineralnych. Ścieżka syntetyczna prowadząca do wcześniej wspomnianych hydrazyn pierwotnie zaproponowana została przez Fishera i opiera się na redukcji *N*-nitrozoamin za pomocą różnych czynników tj. pył cynkowy z środowisku kwaśnym lub glinowodorek litu.¹³⁶ Ponadto *N*-nitrozoaminy ulegają utlenieniu do odpowiednich nitramin, które z kolei znalazły szerokie zastosowanie do produkcji materiałów wybuchowych jak np. dobrze znany RDX.¹³⁶

Co istotne, ugrupowanie tego typu bierze udział w oddziaływaniach z atomami metali co umożliwia ich stosowanie, jako ligandów w katalizatorach metaloorganicznych.¹³⁹

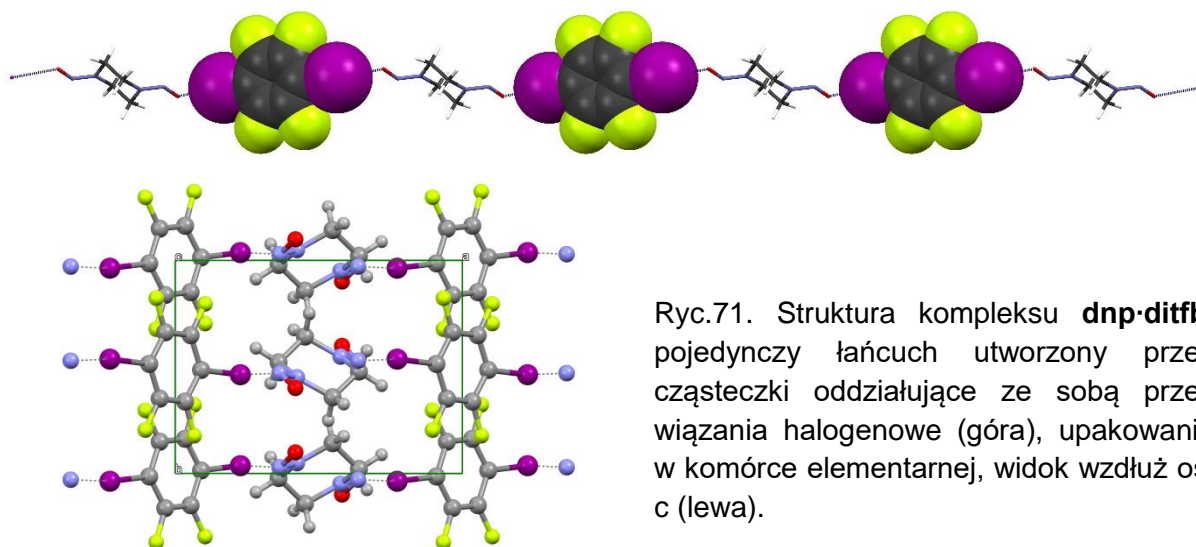
W literaturze znanych jest kilka przykładów, w których *N*-nitrozoaminy biorą udział w wiązaniach wodorowych międzycząsteczkowych obserwowanych np. w kompleksie glicyny z *N*-nitrozoaminami¹⁴⁰ a nawet wewnątrzcząsteczkowych np. stabilizujących jeden z tautomerów *N*-nitrozo-*N*-tionitrozoaminy.¹⁴¹ Jak dotąd nie zademonstrowano jednak możliwości udziału tego typu ugrupowania w wiązaniu halogenowym, co stało się podstawą do podjęcia przeze mnie prób otrzymania kompleksów stabilizowanych oddziaływaniami $N=O\cdots I$ z udziałem *N*-nitrozoamin. W zaprojektowanych systemach wykorzystałam 1,4-dinitrozopiperazynę (**dnp**), posiadającą dwa symetrycznie rozłożone ugrupowania nitrozowe (Ryc. 70) mogące uczestniczyć w wiązaniach halogenowych z wytypowanymi diiodopochodnymi tworząc struktury łańcuchowe. **Dnp** uzyskałam w wyniku działania azotynem sodu na piperazynę w środowisku kwaśnym.



Ryc. 70. Struktura 1,4-dinitrozopiperazyny (**dnp**) wykorzystywanej podczas współkryształizacji z halogenopochodnymi; lewa: wzór kreskowy; prawa: rentgenostruktura.

W celu otrzymania zaprojektowanych układów 1,4-dinitrozopiperazynę (**dnp**) poddawałam współkryształizacji kolejno z 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-dijodobenzenem (**ditfb**), 1,4-bis(jodoetylo)benzenem (**dieb**) oraz 1,4-dijodo-1,3-butadienem (**dib**).

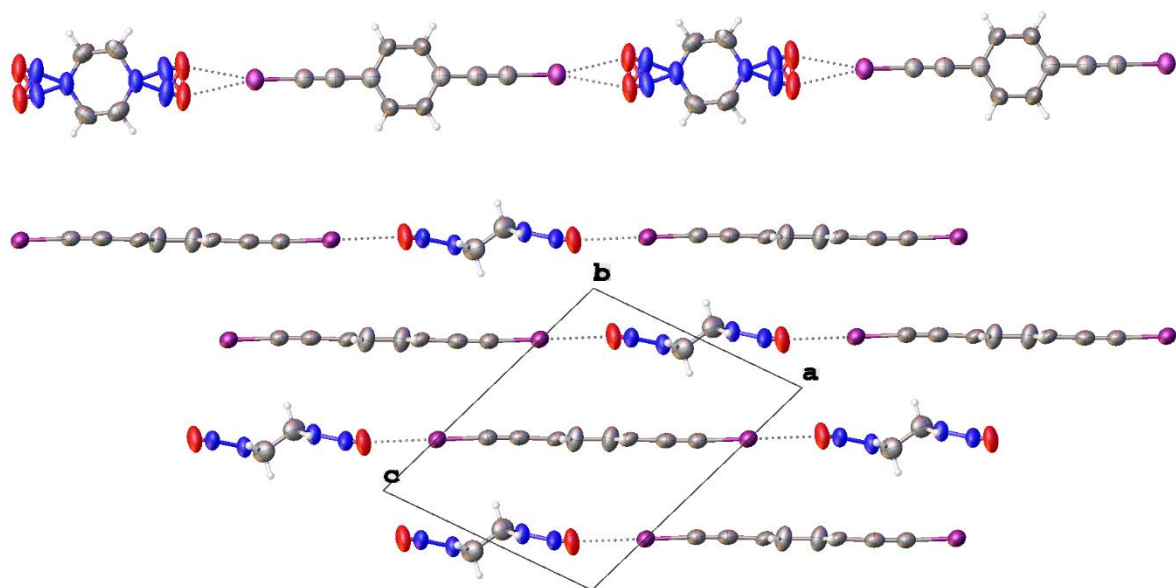
Jednostka asymetryczna pierwszego otrzymanego przeze mnie kompleksu **dnp-ditfb** zawiera po połowie centrosymetrycznych cząsteczek *N*-nitrozoaminy i halogenopochodnej. Naprzemiennie ułożone składniki tego kompleksu molekularnego tworzą łańcuchy stabilizowane za pomocą stosunkowo silnych oddziaływań $C-I\cdots O$. Długość obserwowanego wiązania halogenowego wynosi 2.926 Å, a kąt walencyjny $C-I\cdots O$ 175.3(4)°. Płaszczyzna wyznaczona przez jednostkę piperazynową **dnp** przecina płaszczyznę wyznaczoną przez pierścień fenyłowy **ditfb** pod kątem 54.6(7)°. W konsekwencji łańcuchy **dnp-ditfb** posiadają pofałdowany kształt. W kryształach układają się one jedne nad drugimi, z pewnym przesunięciem w rezultacie nie występują oddziaływania π -stakujące pomiędzy jednostkami aromatycznymi. Powodem takiego przesunięcia jest wstępowanie stosunkowo silnych, stabilizujących oddziaływań typu $O\cdots H-C$ pomiędzy jednostkami piperazynowymi z sąsiadującymi warstwami (Ryc. 71).



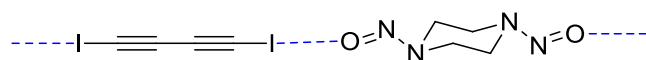
Ryc.71. Struktura kompleksu **dnp·ditfb**: pojedynczy łańcuch utworzony przez cząsteczki oddziałujące ze sobą przez wiązania halogenowe (góra), upakowanie w komórce elementarnej, widok wzdłuż osi c (lewa).

Kolejny uzyskany przeze mnie kompleks molekularny, w którym składniki porządkowane są w sieci krystalicznej za pomocą wiązań halogenowych pomiędzy grupą *N*-nitrozoaminową to **dnp·dieb** (krystalizowany z $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$, grupa przestrzenna $C2/m$). Jednostka asymetryczna tego adduktu zawiera jedną czwartą centrosymetrycznej cząsteczki **dieb** oraz jedną czwartą statystycznie nieuporządkowanej cząsteczki **dnp**, której uśredniony obraz w kryształce jest centrosymetryczny. Komponenty kryształu oddziałują ze sobą na drodze wiązań halogenowych pomiędzy tlenem grupy nitrozowej a atomem jodu. Siły te porządkują cząsteczki w lekko połańdowane łańcuchy rozciągające się wzdłuż kierunku [20–1]. Sąsiednie łańcuchy układają się jedno nad drugimi z pewnym przesunięciem. Nieobserwowane są oddziaływania pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Nad centrum tych pierścieni leżą grupy nitrozowe po obu stronach (Ryc. 72).

Ostatni wspomniany kompleks z udziałem *N*-nitrozoaminy **dnp·dib** (Ryc. 73) próbowałam otrzymać wielokrotnie przeprowadzając współkryształizację składników z różnych powszechnie dostępnych rozpuszczalników i ich mieszanin. Niestety uzyskane przeze mnie kryształy nie kwalifikowały się do badań rentgenostrukturalnych. Nie mniej jednak na podstawie analizy z wykorzystaniem chromatografii cienkowarstwowej oraz porównania temperatur topnienia składników z temperaturami topnienia uzyskanych faz stałych mogę wnioskować, że zaprojektowany kompleks powstaje. Podejrzewam również, że wykazuje on analogię strukturalną do wcześniej opisanych kompleksów na bazie 1,4-dinitrozopiperazyny (**dnp**).



Ryc. 72. Ułożenie cząsteczek w kompleksie **dnp-dieb**: łańcuchy cząsteczek stabilizowane wiązaniami halogenowymi. Na rycinie zauważyć można statystyczne nieuporządkowanie grupy nitrozowej (góra). Przesunięte względem siebie warstwy cząsteczek (dół).



Ryc. 73. Projekt struktury kompleksu **dnp-dib**.

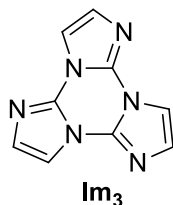
W podsumowaniu tego rozdziału można stwierdzić, że grupa *N*-nitrozoaminowa może uczestniczyć w wiązaniu halogenowym z powszechnie wykorzystywanymi donorami takich wiązań jak np. 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-dijodobenzen (**ditfb**) czy 1,4-bis(jodoetynylo)benzen (**dieb**). Przy czym okazuje się, że to atom tlenu z grupy nitrozowej donuje wolną parę elektronową a nie atom azotu. Wydaje się, że oddziaływanie tego typu z udziałem jednostki *N*-nitrozoaminowej może stać się ciekawym narzędziem w rękach inżynierów kryształu do uzyskiwania interesujących struktur supramolekularnych bazujących na powtarzalnym motywie N–NO⋯I. Przeprowadzone przeze mnie badania prezentują pierwszy tego typu przykład, który może stać się podwalinami do prowadzenia kolejnych prób wykorzystania opisanego motywu do tworzenia struktur ponadcząsteczkowych z innymi *N*-nitrozoaminami.

	dnp-ditfb	dnp-dieb
Wzór sumaryczny	C ₄ N ₄ O ₂ H ₄ ·C ₄ F ₄ I ₂	C ₄ N ₄ O ₂ H ₄ ·C ₁₀ H ₄ I ₂
Rozpuszczalnik	EtOH	CH ₂ Cl ₂ /AcOEt
Temperatura topnienia	96–98°C	b.d.
M _r	546.00	526.06
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /c	C2/m
Temperatura pomiaru [K]	130	293
a [Å]	10.6526(2)	8.9349(14)
b [Å]	7.60220(10)	9.1924(13)
c [Å]	9.3297(2)	11.279(2)
α [°]	90	90
β [°]	105.641(2)	110.64(2)
γ [°]	90	90
Z	2	2
V [Å ³]	727.57(2)	866.9 (3)
D _x [g/cm ³]	2.492	2.015
Rodzaj promieniowania	CuKα	MoKα
μ [mm ⁻¹]	34.53	3.64
θ _{max} [°]	76.46	25.67
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]	9492, 1523, 1507	2669, 2669, 1898
R _{int}	0.0863	0
R[F ² >2σ(F ²)], wR(F ²), S	0.034, 0.089, 1.10	0.041, 0.110, 0.97
Liczba parametrów	100	68
Liczba więzów	0	0
Δρ _{max} , Δρ _{min} [e Å ⁻³]	0.964, -1.281	0.757, -0.921

3.4. Współkrystalizacja cyklicznego triimidazolu z donorami wiązań wodorowych oraz halogenowych

Cykliczny triimidazol **Im**₃ jest praktycznie płaskim heterocyklicznym związkiem posiadającym trzykrotną rotacyjną oś symetrii C₃ (Ryc. 74). Pomimo, że synteza tego związku jest przedmiotem badań trwających już przez ponad cztery dekady¹⁴²⁻¹⁴⁵ to jego wykorzystanie w inżynierii kryształu jest bardzo ograniczone. Prawdopodobnie związane jest to z trudnościami podczas jego syntezy. Po raz pierwszy **Im**₃ uzyskany został we wczesnych latach 70 przez Krirk'a.^{142,143} Po około 40 latach opracowano mniej kłopotliwą ścieżkę syntetyczną wykorzystującą ciecze jonowe.¹⁴⁴ Pomimo to dopiero alternatywna metoda

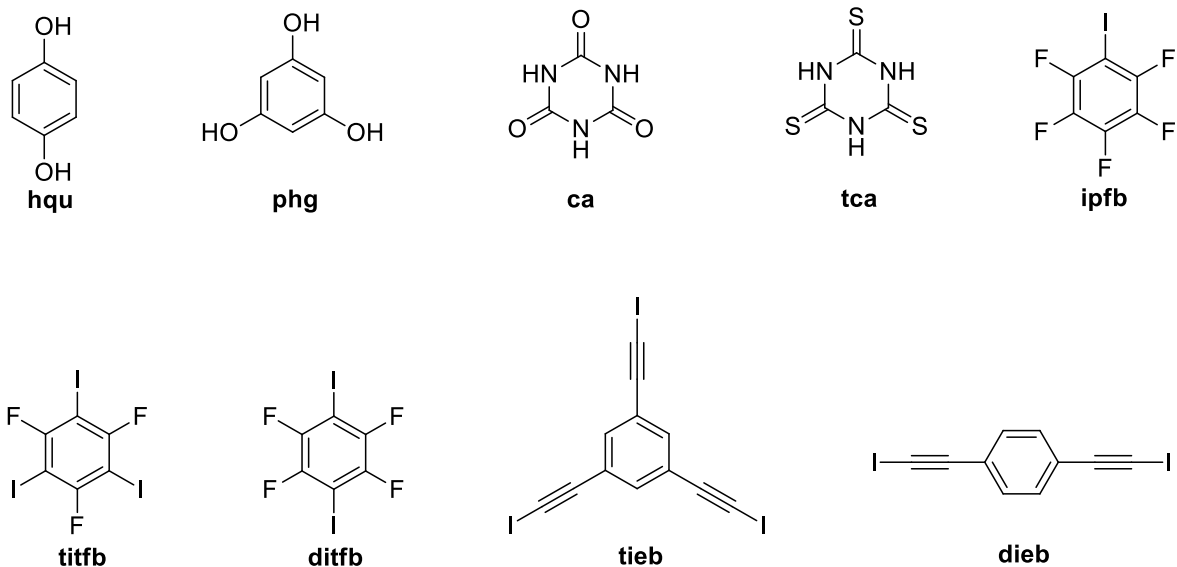
syntezy cyklicznego trimeru imidazolu na drodze termolizy miedziowego prekursora imidazolanowego¹⁴⁵ wydaje się być przydatna do syntezy tego związku w skali umożliwiającej wykorzystanie go jako budulca struktur ponadcząsteczkowych.



Ryc. 74. Wzór strukturalny cyklicznego triimidazolu.

Niezwykle sztywna oraz symetryczna budowa jak i charakter chemiczny Im_3 stały się bodźcem do podjęcia przeze mnie prób formowania agregatów supramolekularnych na jego bazie. Zgodnie z moją najlepszą wiedzą jedyne doniesienie literaturowe, w którym Im_3 został wykorzystany, jako tekton supramolekularny przedstawione zostało przez grupę profesora Hardcastle'a w 2011 roku.¹⁴⁵ Cytowana praca oprócz nowej metody syntezy Im_3 zawiera szczegółowy opis trzech struktur krystalograficznych z udziałem tej cząsteczki: strukturę związku macierzystego, jego hydratu oraz kompleksu z kwasem borowym. Każda ze struktur stabilizowana jest siecią wiązań wodorowych. Co ciekawe, tylko w przypadku kompleksu cyklicznego triimidazolu z kwasem borowym punktowa grupa symetrii D_{h3} tej cząsteczki nie jest zaburzona. W dwóch pozostałych strukturach obserwowane są znaczne zniekształcenia skondensowanych pierścieni. Autorzy tłumaczą tego typu zjawisko występowaniem licznych oddziaływań π -stakujących wpływających na ułożenie i konformacje cząsteczek w fazie uporządkowanej.¹⁴⁵

W swoich badaniach Im_3 współkryształizowałam z dwu lub trójfunkcyjnymi donorami wiązań wodorowych: hydrochinonem (**hqu**), floraglucyną (**phg**), kwasem cyjanurowym (**ca**) oraz tiocyjanurowym (**tca**). Następnie postanowiłam sprawdzić jego powinowactwo do halogenopochodnych. W pierwszej kolejności wypróbowałam najprostszą, monotopową cząsteczkę perfluorowanego jodobenzenu (**ipfb**) do współuczestniczenia w wiązaniu halogenowym z Im_3 . W dalszej kolejności, zachęcona pozytywnymi rezultatami, wykorzystałam 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dijodobenzen (**ditfb**), 1,4-bis(jodoetynylo)benzen (**dieb**), 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzen (**titfb**) oraz 1,3,5-tris(jodoetynylo)benzen (**tieb**) (Ryc. 75). Ze względu na symetrię wykorzystywanych halogenopochodnych podejrzewałam, że niektóre uzyskane przeze mnie struktury będą wykazywały topologię (6,3).



Ryc. 75. Substraty wykorzystywane do tworzenia układów supramolekularnych z Im_3 .

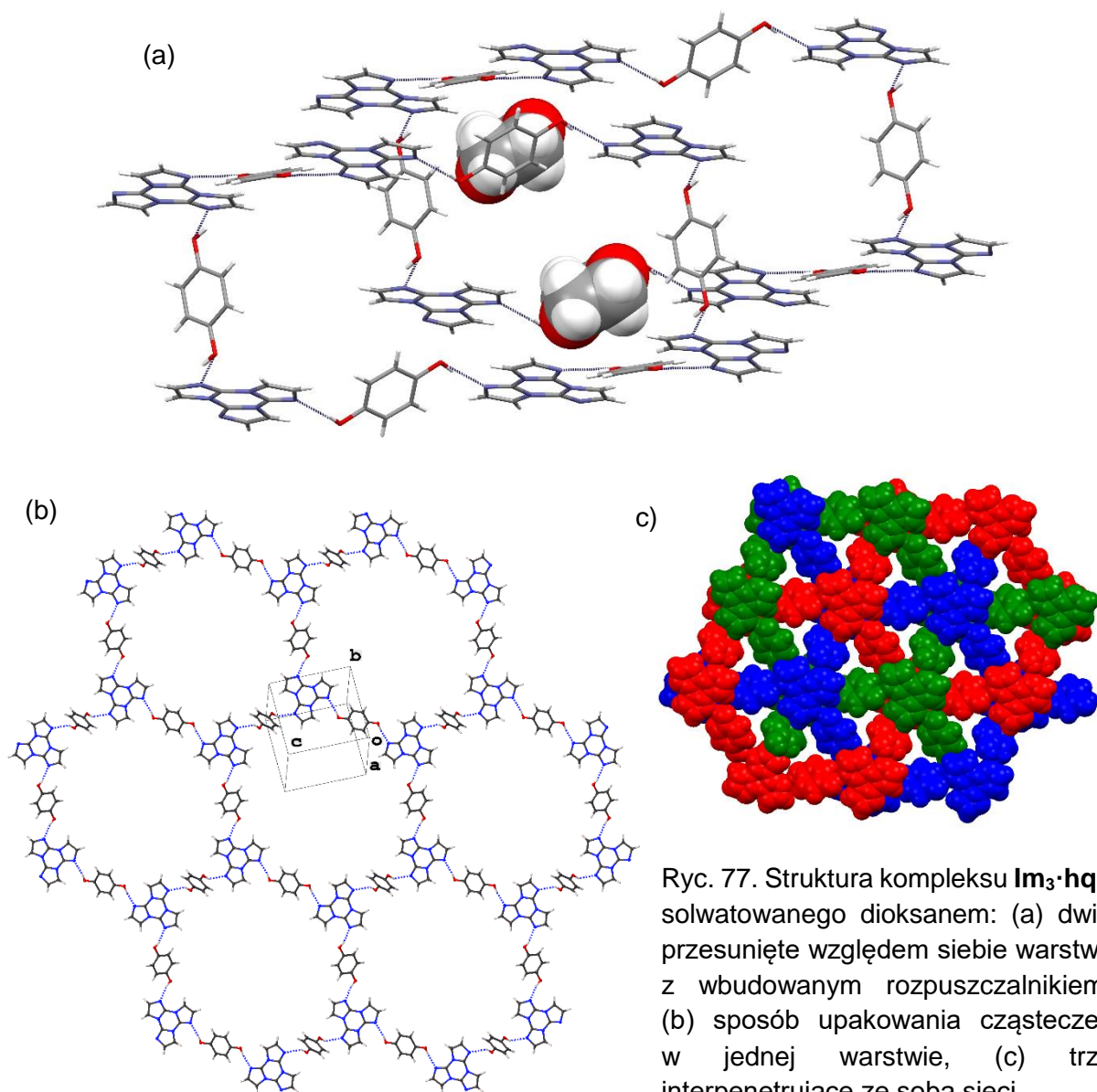
Pierwszym przeprowadzonym przeze mnie eksperymentem z wykorzystaniem cyklicznego triimidazolu Im_3 była jego współkryształizacja z dwufunkcyjnym donorem wiązań wodorowych **hqu**. Bezbarwne kryształy solwatowanego kompleksu $\text{Im}_3 \cdot \text{hqu}$ należą do układu trójskośnego i grupy przestrzennej $P-1$ (Ryc. 76).



Ryc. 76. Morfologia kryształu kompleksu $\text{Im}_3 \cdot \text{hqu}$. Zdjęcie zrobione podczas badań rentgenostrukturalnych.

Część asymetryczna komórki elementarnej zawiera jedną cząsteczkę Im_3 oraz odpowiednio pół i półtora centrosymetrycznych cząsteczek dioksanu oraz hydrochinonu (**hqu**). Po sześć cząsteczek Im_3 oraz **hqu** tworzy w jednej warstwie dwunastoczłonowy cykliczny motyw stabilizowany wiązaniami wodorowymi $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$. Odległość akceptor \cdots proton wynosi 2.004–2.149 Å a wartość kąta dwuściennego $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ leży w przedziale 138.5(5)–164.1(3)°. Pomędzy warstwami wbudowuje się cząsteczka dioksanu oddziałująca z dwoma cząsteczkami **hqu** na drodze słabych oddziaływań typu $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$. Dodatkowo pierścienie aromatyczne Im_3 kontaktują się ze sobą na drodze sił π -elektronowych (3.549–3.613 Å).

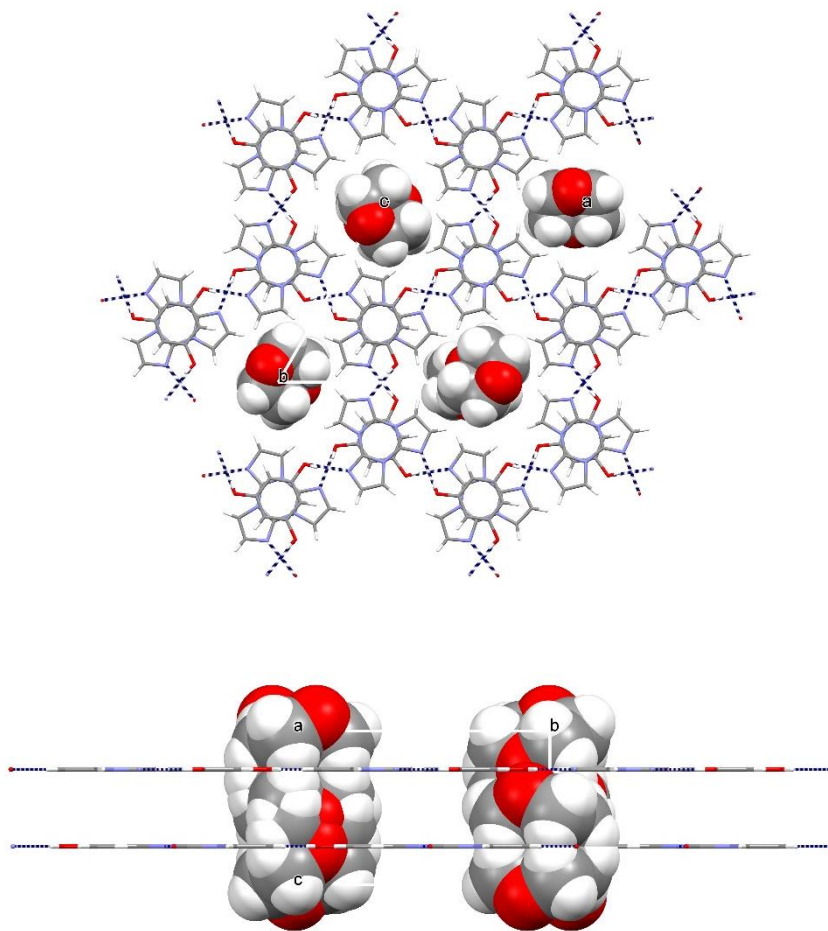
Z kolei człon benzenowy **hqu** zaangażowany jest w oddziaływania $\pi \cdots \text{H}-\text{C}$ z cząsteczką Im_3 . Struktura składa się z trzech interpenetrujących ze sobą sieci (Ryc. 77).



Ryc. 77. Struktura kompleksu $\text{Im}_3 \cdot \text{hqu}$ solwatowanego dioksanem: (a) dwie przesunięte względem siebie warstwy z wbudowanym rozpuszczalnikiem; (b) sposób upakowania cząsteczek w jednej warstwie, (c) trzy interpenetrujące ze sobą sieci.

Kolejno podjęłam próby otrzymania kompleksów bazujących na symetrycznych tritopowych cząsteczkach zdolnych do uczestniczenia w wiązaniach wodorowych. Heksagonalny kryształ kompleksu molekularnego $\text{Im}_3 \cdot \text{phg}$ (grupa przestrzenna $P-6_2/c$) otrzymałam w skutek krystalizacji substratów użytych w stosunku 1:1 z dioksanu. Cząsteczki w równoległych warstwach układają się naprzemiennie tworząc sześciocząłowy cykliczny motyw o topologii (6,3), który tworzony jest dzięki sieci silnych wiązań wodorowych (odległość donator \cdots akceptor wynosi 2.790 Å, proton \cdots akceptor 2.069 Å a wartość kąta walencyjnego

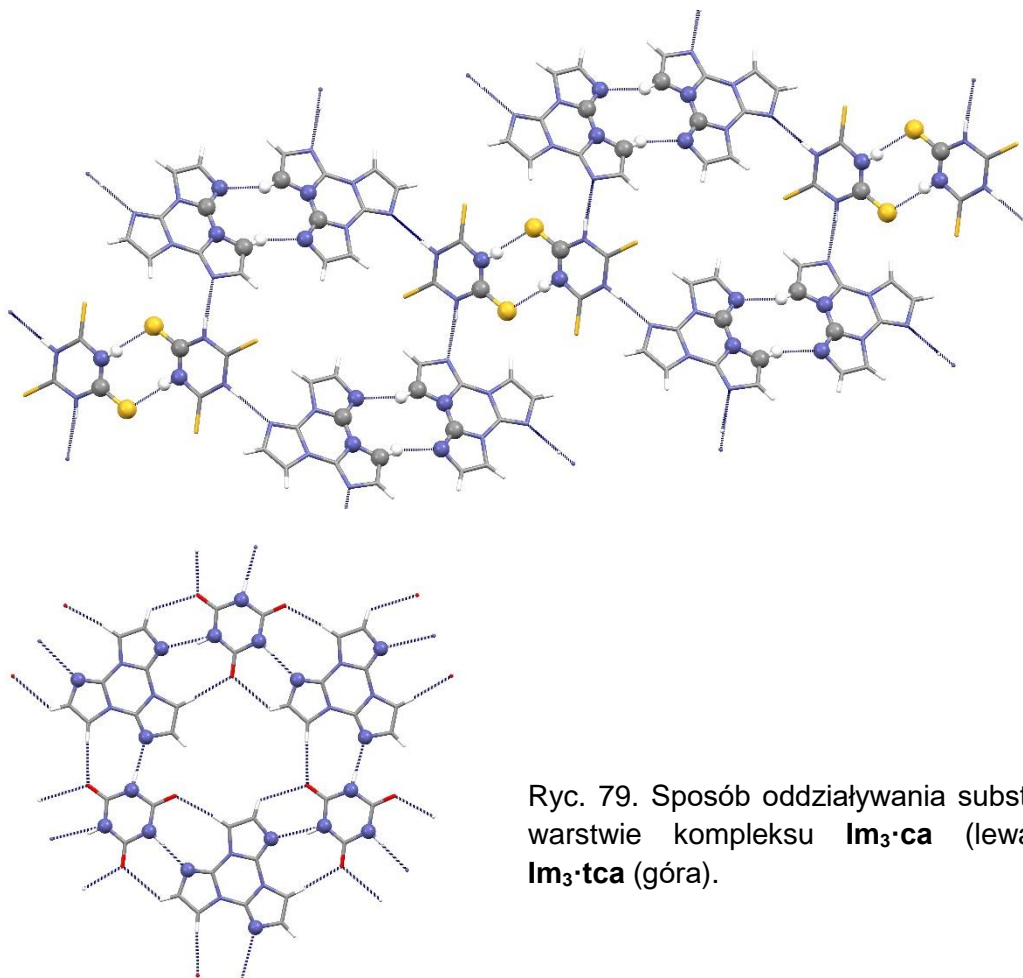
$\text{O—H}\cdots\text{N}$ wynosi $177.5(5)^\circ$). Oba komponenty kryształów są symetryczne względem osi sześciokrotnej. Sąsiednie warstwy oddziałują ze sobą na drodze sił π -elektronowych pomiędzy pierścieniem rezorcynowym a centralnym sześcioczłonowym pierścieniem Im_3 . Odległość pomiędzy centroidami wyznaczonymi przez te pierścienie wynosi 3.275 Å. Oddziaływania tego typu porządkują cząsteczki naprzemiennie w równoległe warstwy typu ABAB ułożone w ten sposób, że wzdłuż kierunku [001] rozciąga się kanał wypełniany cząsteczkami rozpuszczalnika (Ryc. 78).



Ryc. 78. Sposób upakowania cząsteczek w kompleksie $\text{Im}_3 \cdot \text{phg}$: widok wzdłuż osi c (góra), widok wzdłuż osi a z pokazanymi równoległymi warstwami (dół).

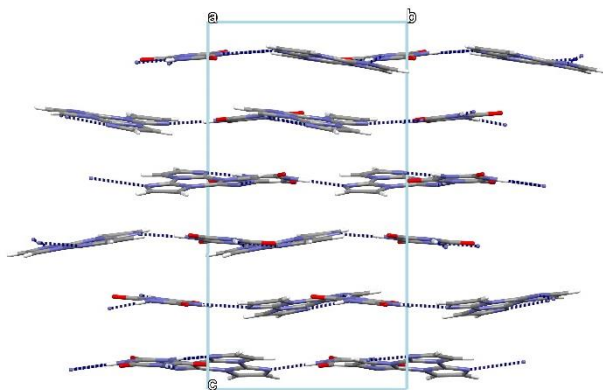
Kompleksy Im_3 z kwasami: cyjanurowym (**ca**) oraz tiocyjanurowym (**tca**) uzyskałam poprzez rozpuszczenie równomolowej mieszaniny substratów w gorących *N,N*-dimetyloformamidzie i wodzie. Otrzymane monokryształy adduktów $\text{Im}_3 \cdot \text{ca}$ oraz $\text{Im}_3 \cdot \text{tca}$ poddałam analizie rentgenostrukturalnej w celu określenia wzajemnego ułożenia komponentów, sposobu ich oddziaływania oraz sprawdzenia tezy dotyczącej możliwości tworzenia się struktur porowatych. Opierając się na uzyskanych danych mogę stwierdzić,

że oba kokryształy nie wykazują analogii strukturalnej. W każdym z nich obserwowany jest inny sposób ułożenia cząsteczek w warstwie (Ryc. 79)



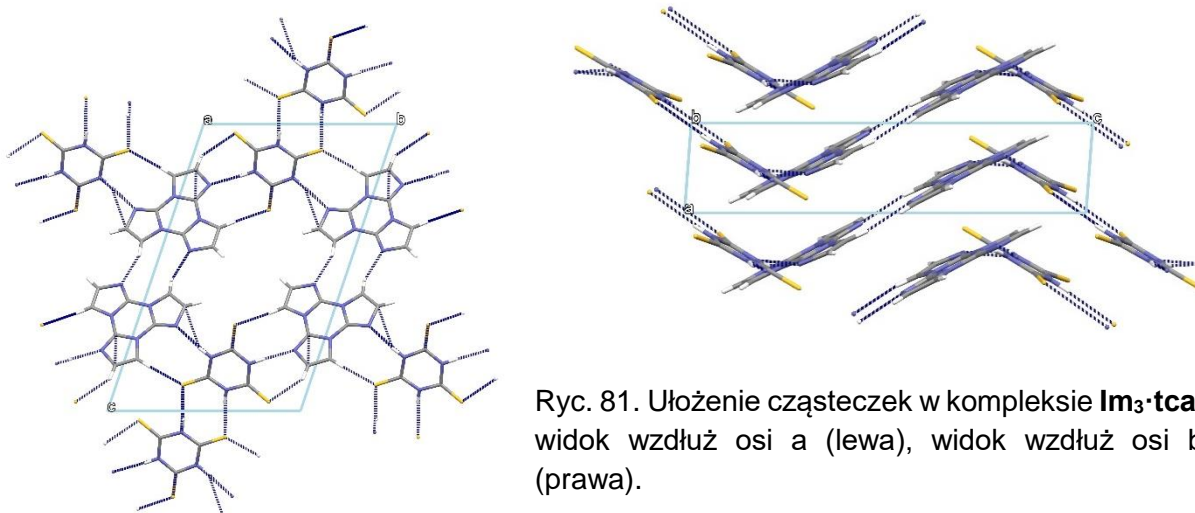
Ryc. 79. Sposób oddziaływania substratów w warstwie kompleksu $\text{Im}_3 \cdot \text{ca}$ (lewa) oraz $\text{Im}_3 \cdot \text{tca}$ (góra).

$\text{Im}_3 \cdot \text{ca}$ należy do układu heksagonalnego i grupy przestrzennej $P6_1$. Z kolei kryształ $\text{Im}_3 \cdot \text{tca}$ zalicza się do układu jednoskośnego grupy przestrzennej $P-1$. Poza tym cząsteczki w $\text{Im}_3 \cdot \text{ca}$ oddziałując ze sobą za pomocą wiązań wodorowych typu $\text{N} \cdots \text{H} - \text{N}$ układają się warstwowo. Każda warstwa jest dodatkowo stabilizowana siecią kontaktów $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O} = \text{C}$. Co ciekawe, płaszczyzny wyznaczone przez pierścień triazynowy ca oraz centralny pierścień Im_3 nie są równoległe (przecinają się pod kątem $15.9(9)^\circ$) przez co poszczególne warstwy składające się na strukturę przybierają kształt połażowanych kartek równoległych do rodziny płaszczyzn (001). Kolejne warstwy są przesunięte względem siebie. W rezultacie nachodzą na luki powstające w poprzedniej warstwy, co skutkuje brakiem otwartego charakteru (Ryc. 80).



Ryc. 80. Pofałdowane warstwy $\text{Im}_3\cdot\text{ca}$, widok wzdłuż osi a.

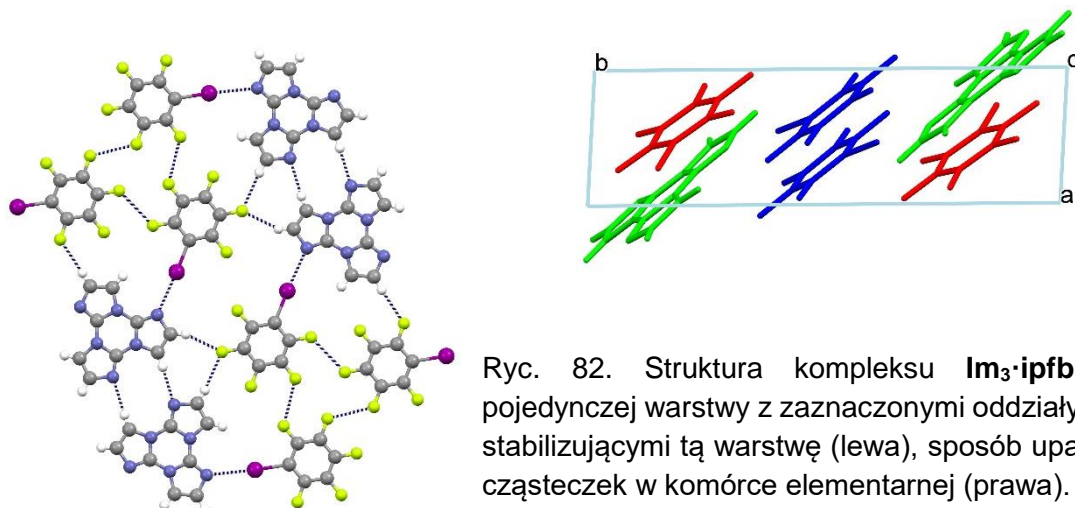
Cząsteczki kwasu tiocyjanurowego w kompleksie $\text{Im}_3\cdot\text{tca}$ agregowane są za pomocą bardzo ciekawego centrosymetrycznego dimeru $[\text{S}-\text{C}-\text{N}-\text{H}]_2$ (3.312 Å). Pozostałe dwie grupy aminowe pierścienia triazynowego **tca** uczestniczą w wiązaniu wodorowym z cząsteczkami cyklicznego imidazolu. Co ciekawe cząsteczki Im_3 również tworzą dimery w jednej warstwie, które z kolei opierają się na cyklicznym dziesięcioatomowym, centrosymetrycznym motywie regulowanym kontaktami $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ (Ryc. 79). Pojedyncza dwuwymiarowa warstwa $\text{Im}_3\cdot\text{tca}$ przybiera kształt zygzakowaty. Sąsiednie warstwy kontaktują się ze sobą za pomocą oddziaływań stackingowych oraz sił $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$. Wzdłuż kierunku [100] rozciągają się niewielkie kanały (Ryc. 81).



Ryc. 81. Ułożenie cząsteczek w kompleksie $\text{Im}_3\cdot\text{tca}$: widok wzdłuż osi a (lewa), widok wzdłuż osi b (prawa).

Niezwykle atrakcyjne, choć nie zawsze przewidywalne struktury z udziałem cyklicznego triimidazolu Im_3 jakie udało mi się otrzymać z wykorzystaniem wiązania

wodorowego zachęciły mnie do przeprowadzenia kolejnych prób eksploatacji tej wielofunkcyjnej cząsteczki tym razem bazujących na wiązaniu halogenowym. Opisywaną serię eksperymentów rozpoczęłam ostrożniej z wykorzystaniem dobrze znanej monofunkcyjnej halogenopochodnej **ipfb**. Mieszanina substratów Im_3 i **ipfb** krystalizuje w grupie przestrzennej $P-1$. Asymetryczna część kompleksu zawiera jedną cząsteczkę pochodnej imidazolowej i dwie cząsteczki perfluorowanego jodobenzenu. Lekko pofałdowane warstwy opierają się na sieci oddziaływań $\text{C}-\text{I}\cdots\text{N}$, $\text{C}-\text{F}\cdots\text{F}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$. Dodatkowo występuje ten sam dziesięcioatomowy, centrosymetryczny homodimeryczny motyw pomiędzy cząsteczkami Im_3 jak w kompleksie $\text{Im}_3\cdot\text{tca}$. Sąsiednie warstwy są do siebie równoległe a odległości pomiędzy centroidami wyznaczonymi przez centralne pierścienie $\text{ipfb}\cdots\text{ipfb}$ oraz $\text{Im}_3\cdots\text{Im}_3$ wynoszą 4.507 Å. Słabe oddziaływanie π -elektronowe występuje tylko pomiędzy jednym z pierścieni imidazolowych dwóch sąsiednich Im_3 (długość tego kontaktu wynosi 3.751 Å). Długość średniej mocy wiązania halogenowego scalającego strukturę wynosi 2.871–2.924 Å). Co więcej kolejne warstwy oddziałują ze sobą na drodze sił typu $\text{C}-\text{F}\cdots\pi$ (Ryc. 82).

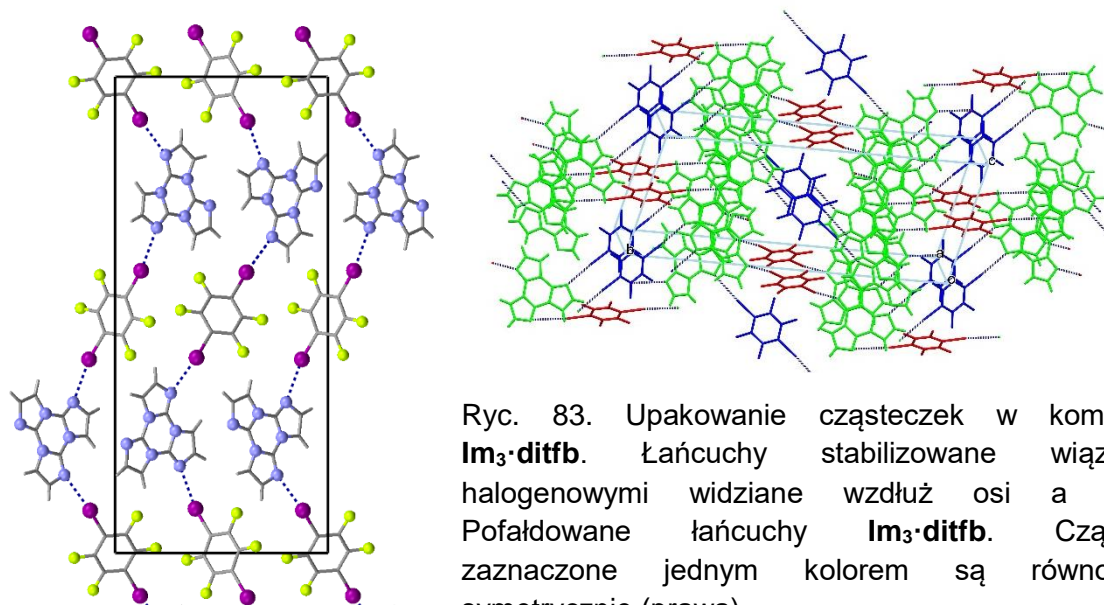


Ryc. 82. Struktura kompleksu $\text{Im}_3\cdot\text{ipfb}$: widok pojedynczej warstwy z zaznaczonymi oddziaływaniami stabilizującymi tą warstwę (lewa), sposób upakowania cząsteczek w komórce elementarnej (prawa).

Na podstawie struktury kompleksu $\text{Im}_3\cdot\text{ipfb}$ potwierdziłam swoją tezę, że tytułowa azotowa pochodna w fazie uporządkowanej chętnie asocjuje z wykorzystaniem wiązań halogenowych. W przypadku zastosowania monotopowego donora halogenu **ipfb** bardzo ciężko jest przewidzieć sposób ułożenia komponentów w kryształach oraz jego symetrię. W tym miejscu doszłam do wniosku, że badania warto jest rozszerzyć o kompleksy zawierające halogenopochodne posiadające dwu lub trójrotną oś rotacyjną symetrii. Podejście tego typu daje możliwość konstruowania struktur heksagonalnych. Co więcej, istnieje prawdopodobieństwo, że otrzymane materiały wykażą otwarty charakter. Wydawało mi się również możliwe, że w skutek współkrystalizacji Im_3 z dihalogenopochodnymi otrzymam związki izostrukuralne do kompleksu $\text{Im}_3\cdot\text{hqu}$.

Podczas prac nad strukturami formowanymi na bazie dwufunkcyjnych jodopochodnych udało mi się zsyntezować dwa kryształy molekularne $\text{Im}_3 \cdot \text{ditfb}$ oraz $\text{Im}_3 \cdot \text{dieb}$. Niestety, żaden z nich nie wykrył w pożądanym heksagonalnym układzie. Przeprowadzona analiza rentgenostrukturalna nie wykazała również ich zbieżności strukturalnej z $\text{Im}_3 \cdot \text{hqu}$. Pomimo, że otrzymane kompleksy nie są izostrukuralne można doszukać się pewnych podobieństw w sposobie ułożenia składników. W obu kompleksach: $\text{Im}_3 \cdot \text{ditfb}$ (grupa przestrzenna $P2_1/n$) oraz $\text{Im}_3 \cdot \text{dieb}$ (grupa przestrzenna $C2/c$) naprzemiennie ułożone składniki układają się w pofałdowane łańcuchy kontaktując się ze sobą za pomocą wiązań halogenowych $\text{C}-\text{I} \cdots \text{N}$. Kontakty tego typu są znacznie silniejsze w addukcie $\text{Im}_3 \cdot \text{dieb}$ (ich długość wynosi 2.833–2.857 Å) niżeli dla $\text{Im}_3 \cdot \text{ditfb}$ (o długości 3.005–3.025 Å). W obu przypadkach udział w wiązaniach halogenowych biorą tylko dwa atomy azotu z pierścieni imidazolowych Im_3 . (Ryc. 83 lub 84).

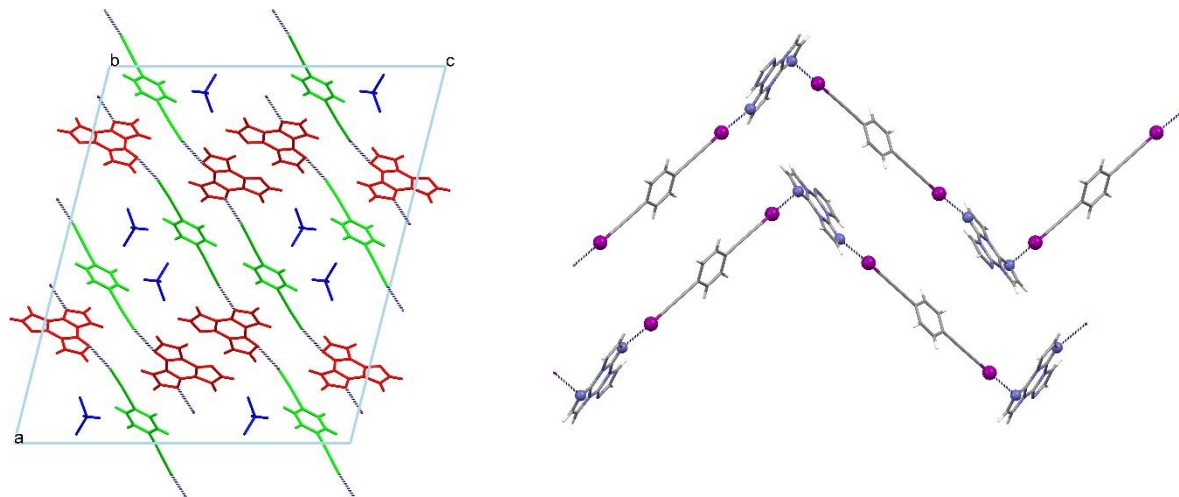
W przypadku $\text{Im}_3 \cdot \text{ditfb}$ łańcuchy cząsteczek w jednej warstwie biegną wzdłuż kierunku [210] zaś w sąsiedniej wzdłuż do kierunku $[-210]$ tworząc w ten sposób warstwy równoległe do rodziny płaszczyzn (100) (Ryc. 83).



Ryc. 83. Upakowanie cząsteczek w kompleksie $\text{Im}_3 \cdot \text{ditfb}$. Łańcuchy stabilizowane wiązaniami halogenowymi widziane wzdłuż osi a (lewa). Pofałdowane łańcuchy $\text{Im}_3 \cdot \text{ditfb}$. Cząsteczki zaznaczone jednym kolorem są równoważne symetrycznie (prawa).

W kompleksie $\text{Im}_3 \cdot \text{dieb}$ wiązania halogenowe kooperują z wiązaniami wodorowymi typu $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$. Na drodze takich sił cząsteczki Im_3 agregowane są w homodimery. Komponenty kryształu układają się w dwuwymiarowe perforowane warstwy. W kanały $\text{Im}_3 \cdot \text{dieb}$ wbudowywany jest chloroform, który oddziałuje z otaczającymi go cząsteczkami

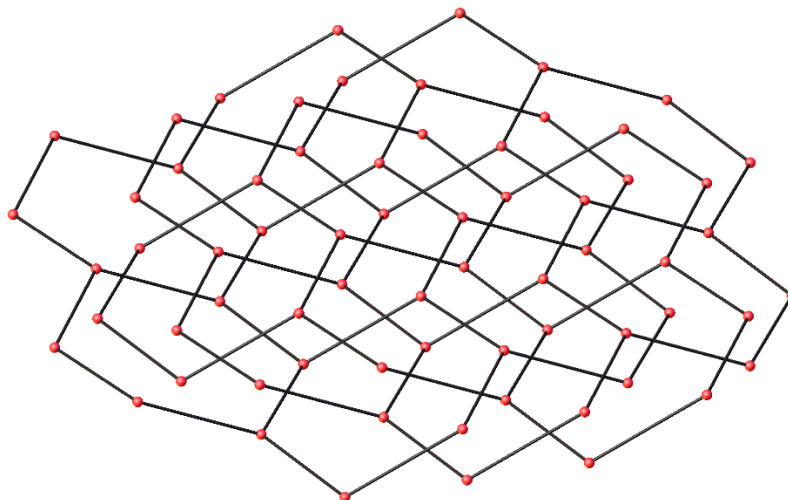
siłami $\text{C}-\text{Cl}\cdots\pi$, $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ oraz $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$. Sześć warstw spleta się za sobą tworząc skomplikowany asocjant (Ryc. 84).



Ryc 84. Struktura kompleksu $\text{Im}_3\cdot\text{dieb}$: upakowanie substratów w komórce elementarnej przedstawione wzdłuż osi b (lewa), dwa wybrane łańcuchy cząsteczek budujących kompleks na drodze wiązań halogenowych. Cząsteczki rozpuszczalnika zostały usunięte z tej projekcji dla lepszej czytelności (prawa).

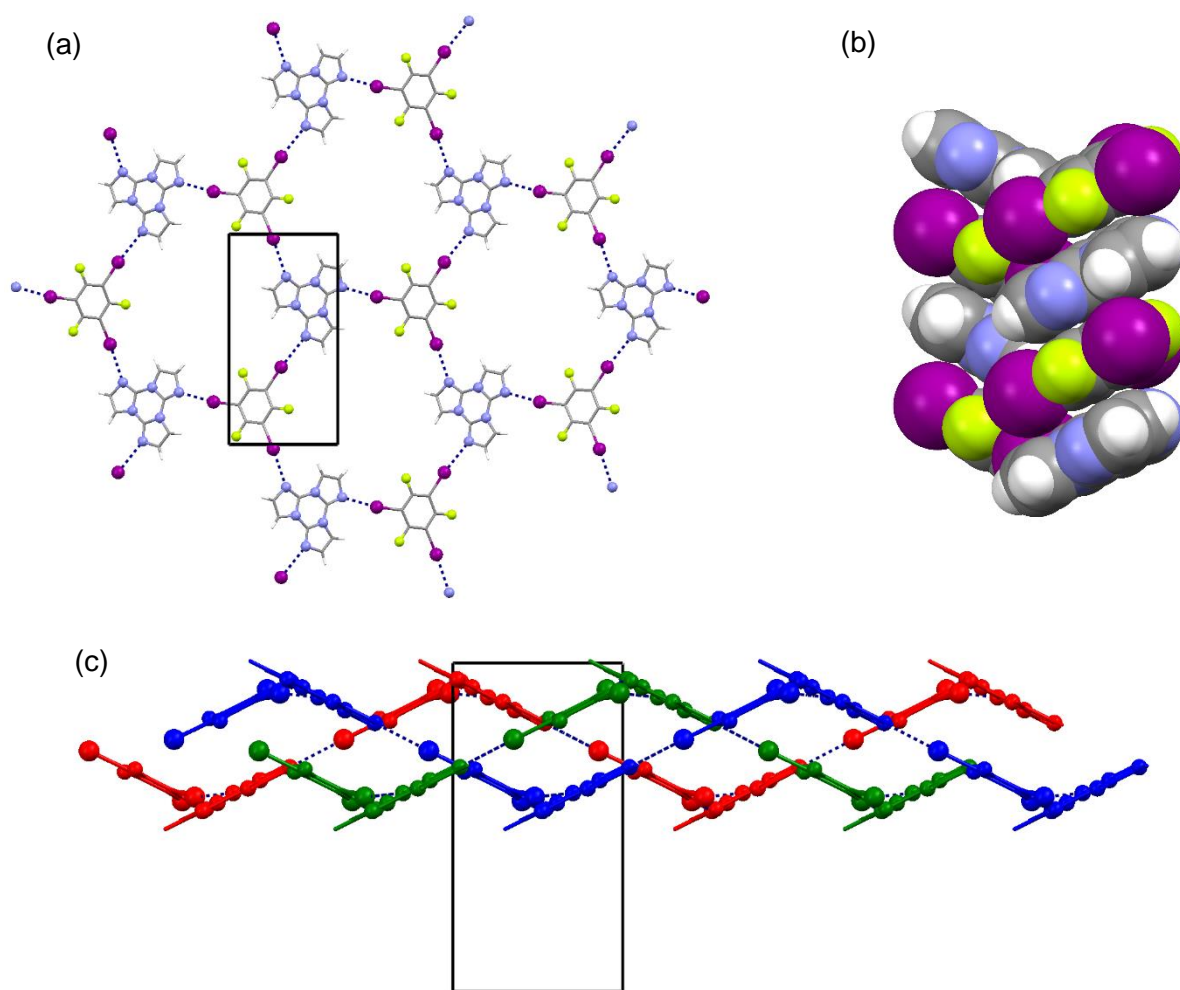
Ostatecznie dążąc do uzyskania struktur heksagonalnych analogicznych do $\text{Im}_3\cdot\text{phg}$ posiadających duże walory estetyczne przeprowadziłam kompleksowanie cyklicznego triimidazolu z tritopowymi cząsteczkami titfb oraz tieb . Składniki obydwu kompleksów rozpuściłam w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku na gorąco, po czym pozostawiłam do powolnego odparowania. Monokryształy $\text{Im}_3\cdot\text{titfb}$ otrzymałam z chloroformu a $\text{Im}_3\cdot\text{tieb}$ z toluenu. Podobieństwo, jakiego doszukuję się w rozwiązanych strukturach krystalograficznych obu adduktów polega na tym, że wszystkie obecne w składnikach obydwu struktur atomy jodu oddziałują na drodze wiązań halogenowych z każdym atomem azotu pierścieni pięciocłonowych Im_3 . Zachowanie tego typu pozostaje w zgodzie ze sporządzonym projektem. Dwuskładnikowy związek $\text{Im}_3\cdot\text{titfb}$ krystalizuje w rzadko spotykanej wśród związków organicznych grupie przestrzennej $Pna2_1$ układu rombowego. Część asymetryczna tego kompleksu składa się z jednej cząsteczki Im_3 oraz jednej titfb . Po trzy cząsteczki każdego z substratów tworzą cykliczny motyw przypominający powyginany heksagon w jednej warstwie. Tego typu heteroheksamer ulega samoagregacji z wykorzystaniem wiązań halogenowych o średniej mocy (długość $\text{N}\cdots\text{I}$ wynosi 2.928–3.000 Å) (Ryc. 86). Niestety w kompleksie $\text{Im}_3\cdot\text{titfb}$ dochodzi do interpenetrowania trzech sieci co skutkuje brakiem jego

porowatości (Ryc. 85). Łączność pomiędzy poszczególnymi warstwami gwarantują oddziaływania stakingowe aryl–perfluoroaryl (Ryc. 86).

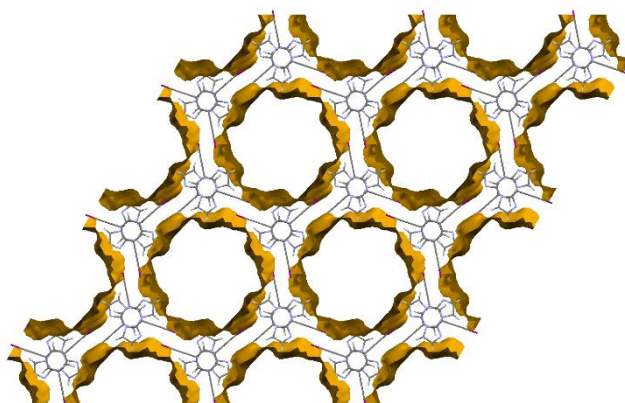


Ryc. 85. Schematycznie pokazane trzy interpenetrujące między sobą sieci w kryształach $\text{Im}_3\cdot\text{tiefb}$.

Agregaty $\text{Im}_3\cdot\text{tiefb}$ w postaci żółtawych kryształów o temperaturze topnienia 178-180°C układają się heksagonalnie w grupie przestrzennej $P6_3/m$. Cząsteczki Im_3 i tiefb zajmują w kryształach położenie szczególne na osi trójrotacyjnej. Bardzo atrakcyjny addukt $\text{Im}_3\cdot\text{tiefb}$ posiada strukturę plastra miodu. Korzystnie, ze względu na potencjalne zastosowanie, warstwy budujące sieć układają się równolegle do rodziny płaszczyzn (001) w taki sposób, że uzyskana struktura charakteryzuje się małą gęstością. Powstałe kanały o geometrii heksagonalnej wypełniane są przez częściowo nieuporządkowane cząsteczki rozpuszczalnika. Po odjęciu toluenu z czynników struktury okazuje się, że puste przestrzenie zajmują ok. 54% objętości kryształu (Ryc. 87).

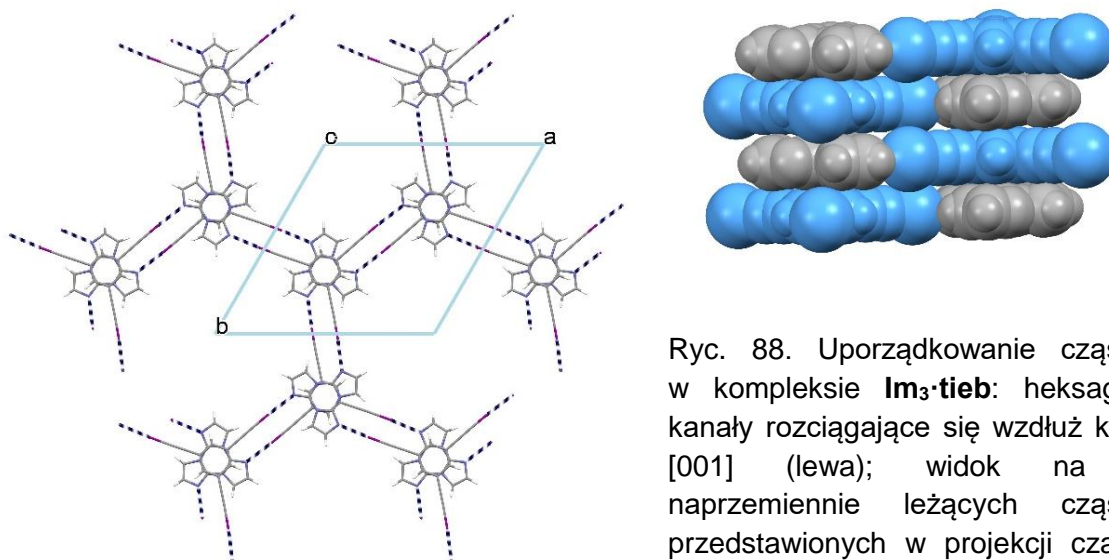


Ryc. 86. Rentgenostruktura adduktu $\text{Im}_3\cdot\text{titfb}$: (a) uporządkowanie cząsteczek w jednej warstwie widziane wzdłuż osi a ; (b) naprzemienne stopy powstające na drodze oddziaływań aryl–perfluoroaryl przedstawione w projekcji czasowej; (c) trzy interpenetrujące sieci w dwóch wymiarach. Każda z nich zaznaczona jest innym kolorem dla poprawy czytelności.



Ryc. 87. Kształt porów w kompleksie $\text{Im}_3\cdot\text{tieb}$.

Wiązania wodorowe łączące heteroheksamer są bardzo silne, ich długość wynosi 2.844 Å. Zupełnie proste i równoległe warstwy leżą w odległości 3.272 Å (odległości pomiędzy centroidami kontaktujących się pierścieni aromatycznych) i tworzone są przez stopy, w których naprzemiennie ułożone są cząsteczki obu komponentów (Ryc. 88).



Ryc. 88. Uporządkowanie cząsteczek w kompleksie $\text{Im}_3\cdot\text{tieb}$: heksagonalne kanały rozciągające się wzdłuż kierunku [001] (lewa); widok na stopy naprzemiennie leżących cząsteczek przedstawionych w projekcji czaszowej (prawa).

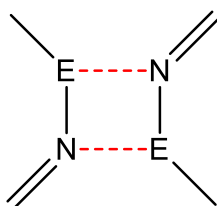
W toku prowadzonych badań udało mi się otrzymać 9 nowych kompleksów supramolekularnych wykorzystujących wolne pary elektronowe atomów azotu w cząsteczce cyklicznego triimidazolu Im_3 do współuczestniczenia w różnego typu kierunkowych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Cztery z nich porządkowane są na drodze wiązań wodorowych. W pozostałych pięciu czynnikiem scalającym są wiązania halogenowe. Zgodnie z przewidywaniami oddziaływania π -stakujące odgrywają ważną rolę scalającą sąsiednie warstwy w większości opisanych adduktów. W czterech przypadkach wzajemne relacje przestrzenne wykorzystanych substratów przyczyniły się do otrzymania struktur heksagonalnych. Należy postrzegać to, jako duży sukces, gdyż jak powszechnie wiadomo tylko poniżej 1% kryształów związków organicznych, których struktury zdeponowane zostały w krytalograficznej bazie danych, krystalizuje w tym układzie. Z tego punktu widzenia otrzymane przeze mnie kompleksy stanowią ciekawe wzbogacenie wspomnianej bazy. Ponadto $\text{Im}_3\cdot\text{phg}$ oraz $\text{Im}_3\cdot\text{tieb}$ w fazie stałej tworzą niezwykle wysublimowaną porowatą sieć dostępną dla potencjalnych gości.

	$\text{Im}_3 \cdot \text{hqu}$	$\text{Im}_3 \cdot \text{phg}$	$\text{Im}_3 \cdot \text{ca}$	$\text{Im}_3 \cdot \text{tca}$
<i>Wzór sumaryczny</i>	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)_{1.5} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{1.5}$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{S}_3\text{N}_3$
<i>Rozpuszczalnik</i>	dioksan	dioksan	DMF/H ₂ O	DMF/H ₂ O
<i>Temperatura topnienia</i>	159–161°C	254–257°C	>300°C	>300°C
M_r	814.82	412.41	327.26	375.46
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -6 ₂ / <i>c</i>	<i>P</i> 6 ₁	<i>P</i> -1
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	296	293	130	130
<i>a [Å]</i>	8.0741(5)	12.6035(3)	11.3553(1)	3.8968(4)
<i>b [Å]</i>	10.7773(6)	12.6035(3)	11.3553(1)	11.5690(9)
<i>c [Å]</i>	11.8043(7)	6.5508(2)	18.1772(3)	18.1228(11)
α [°]	102.774(5)	90	90	108.208(6)
β [°]	104.912(5)	90	90	92.684(6)
γ [°]	91.034(4)	120	120	94.561(7)
<i>Z</i>	1	2	6	2
<i>V [Å³]</i>	964.95(10)	901.17(4)	2029.81	771.43(11)
<i>D_x [g/cm³]</i>	1.402	1.520	1.606	1.616
<i>Rodzaj promieniowania</i>	CuK α	CuK α	CuK α	MoK α
μ [mm ⁻¹]	0.84	0.95	1.05	0.50
ϑ_{max} [°]	76.43	73.32	74.43	25.03
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]</i>	20617, 4027, 3355	2764, 632, 611	15538, 2700, 2604	5730, 5730, 4059
R_{int}	0.0429	0.0174	0.038	0
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, <i>S</i>	0.040, 0.117, 1.04	0.048, 0.139, 1.17	0.039, 0.099, 1.13	0.042, 0.102, 0.96
<i>Liczba parametrów</i>	272	59	230	218
<i>Liczba więzów</i>	0	6	1	0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	0.194, -0.185	0.292, -0.232	0.230, -0.209	0.333, -0.3768

	$\text{Im}_3\cdot\text{ipfb}$	$\text{Im}_3\cdot\text{ditfb}$	$\text{Im}_3\cdot\text{dieb}$	$\text{Im}_3\cdot\text{titfb}$	$\text{Im}_3\cdot\text{tieb}$
Wzór sumaryczny	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\cdot(\text{C}_6\text{F}_5\text{I})_2$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{C}_6\text{F}_4\text{I}_2$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{C}_{10}\text{H}_4\text{I}_2\cdot\text{CHCl}_3$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{C}_6\text{F}_3\text{I}_\#$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{C}_{12}\text{H}_3\text{I}_3$
Rozpuszczalnik	CHCl_3	CHCl_3	$\text{CHCl}_3/n\text{-heptan}$	CHCl_3	PhCH_3
Temperatura topnienia	184–186°C	177°C	161–164°C	238°C	178–180°C
M_r	779.13	600.06	695.50	707.96	334.15
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$C2/c$	$Pna2/1$	$P6_3/m$
Temperatura pomiaru [K]	293	291	130	294	100
a [Å]	4.5069(2)	4.3616(9)	30.4869(7)	15.4664(8)	19.0471(4)
b [Å]	15.7255(7)	29.599(6)	5.8789(1)	15.4918(15)	19.0471(4)
c [Å]	16.5242(8)	13.352(5)	26.3547(5)	8.0025(4)	6.5445(2)
α [°]	89.236(4)	90	90	90	90
β [°]	89.476(4)	97.68(3)	104.223(2)	90	90
γ [°]	86.566(4)	90	90	90	120
Z	2	4	8	4	6
V [Å ³]	1168.88(9)	1708.3(8)	4599.3	1917.4(2)	2056.20(9)
D_x [g/cm ³]	2.214	2.330	2.009	2.452	1.619
Rodzaj promieniowania	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
μ [mm ⁻¹]	2.79	3.74	3.11	4.93	2.32
ϑ_{max} [°]	28.34	27.10	25.35	27.48	25.33
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	24813, 5407, 4752	27812, 3769, 3407	14598, 4181, 3687	22732, 4321, 3990	12606, 1364, 1197
R_{int}	0.0410	0.0326	0.0318	0.060	0.0382
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.043, 0.109, 1.04	0.040, 0.082, 1.30	0.023, 0.048, 1.03	0.037, 0.076, 1.04	0.035, 0.102, 1.11
Liczba parametrów	352	244	280	245	68
Liczba więzów	0	0	0	1	0
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ [e Å ⁻³]	5.491, -1.2769	0.524, -1.264	0.470, -0.501	0.643, -0.614	1.293, -0.575

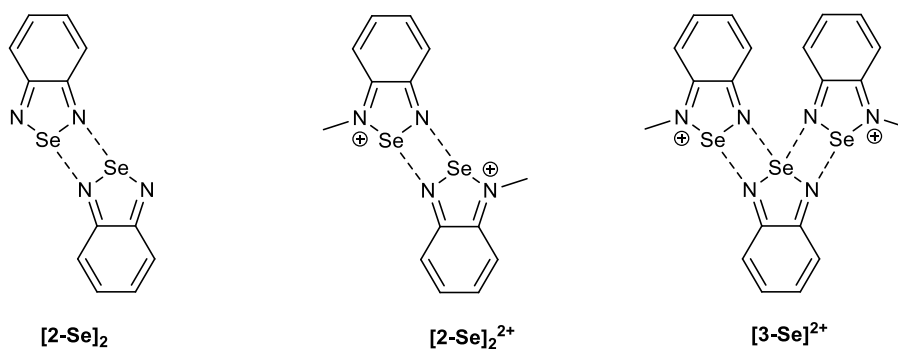
3.5. Inżynieria kryształu z udziałem 1,2,5-chalkogenadiazoli

1,2,5-Chalkogenadiazole w fazie uporządkowanej wykazują silną tendencję do samoasocjacji w struktury dimeryczne lub polimeryczne z wykorzystaniem cyklicznego czterocłonowego syntonu supramolekularnego typu $[\text{Se}-\text{N}]_2$ lub $[\text{Te}-\text{N}]_2$, który stabilizowany jest na drodze oddziaływań drugorzędowych charakteryzujących się silną kierunkowością oraz stosunkowo dużą mocą (Ryc. 89).^{59,146-152}



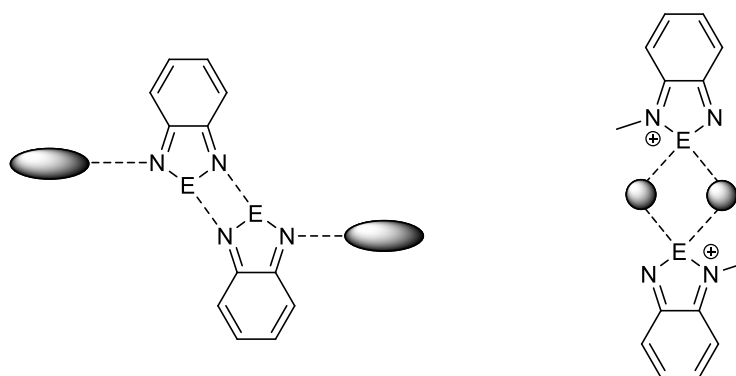
Ryc. 89. Czterocłonowy synton supramolekularny obserwowany w ciele stałym 1,2,5-chalkogenadiazoli, gdy $\text{E}=\text{Se}$ lub Te .

Jak wcześniej sygnalizowano, analiza struktur krystalograficznych 1,2,5-chalkogenadiazoli zdeponowanych w krystalograficznej bazie danych CSD potwierdza teoretyczne rozważania na temat mocy oddziaływań drugorzędowych $\text{N}\cdots\text{chalkogen}$. W przypadku telluru obserwowane są najsilniejsze tego typu oddziaływania, przy czym w tej sytuacji najczęściej powstają struktury polimeryczne. 1,2,5-Selenadiazole w ciele stałym tworzą zwykle dyskretne dimery (Ryc. 90). Z kolei pochodne posiadające atom siarki w strukturze zazwyczaj nie ulegają asocjacji przy udziale syntonu $[\text{N}-\text{S}]_2$ (patrz rozdz. 1.3.2.2.).¹⁵³



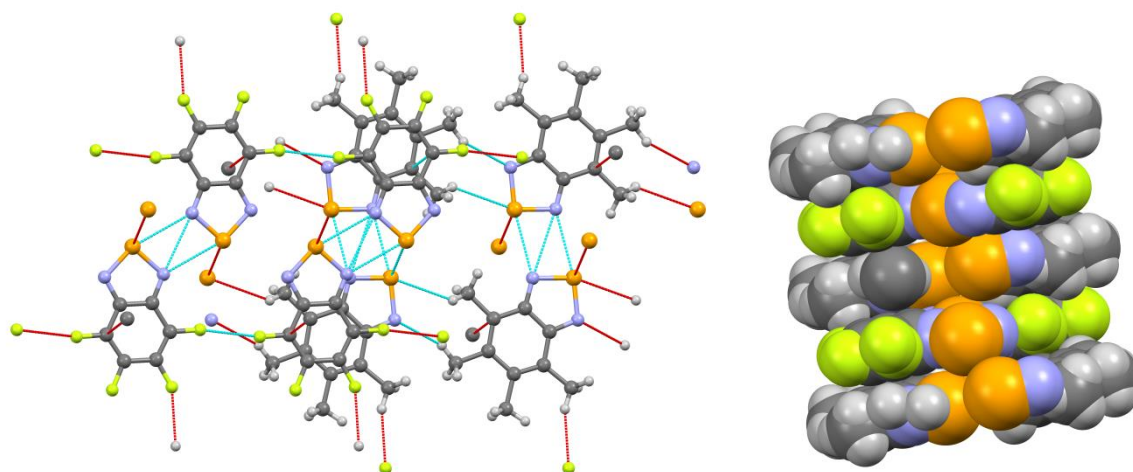
Ryc. 90. Dyskretne dimery tworzone przez benzo-2,1,3-selenadiazole i ich sole w ciele stałym.¹⁵⁴

Po wnikliwym przeglądzie struktur krystalograficznych porządkowanych na drodze oddziaływań drugorzędowych zauważyłam i postanowiłam wykorzystać lukę dotyczącą układów z udziałem benzo-2,1,3-selenadiazoli, które charakteryzują się dużą stabilnością oraz dobrą rozpuszczalnością w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Dodatkowo ich synteza przebiega z wykorzystaniem handlowo dostępnych amin aromatycznych oraz ditlenku selenu i nie wymaga technik chromatograficznych podczas oczyszczania.¹⁵⁵ Swoją uwagę skupiłam wokół dwóch różnych motywów, które z dużym prawdopodobieństwem pozwolą na scalenie cząsteczek o rdzeniu 1,2,5-selenadiazoli podczas przechodzenia do fazy uporządkowanej. Pierwsze podejście polega na konstruowaniu dwuskładnikowych układów supramolekularnych poprzez wykorzystanie wolnej pary elektronowej z atomu azotu nie biorącego udziału w syntonie $[N-Se]_2$ do uczestniczenia w wiązaniach wodorowych lub halogenowych (Ryc. 91). Temat ten został już wcześniej podjęty w grupie Profesora Połońskiego, wymagał jednak uzupełnienia o nowe struktury potwierdzające wstępnie zaobserwowane prawidłowości. Struktury przedstawione i opisane w poniższej pracy, które dotyczą tego zagadnienia, stanowią rozszerzenie problematyki opisanej w rozprawie doktorskiej Pani dr Aleksandry Wasilewskiej. Druga część badań poświęconych oddziaływaniom z udziałem 1,2,5-selenadiazoli zainspirowana została pracą Nunn'a i Ralph'a,¹⁵⁶ którzy przeprowadzili serię reakcji alkilowania benzo-2,1,3-selenadiazolu oraz benzo-2,1,3-tiadiazolu, otrzymując kilkanaście czwartorzędowych soli amoniowych wykazujących różne właściwości fizykochemiczne w zależności od anionu oraz od grupy alkilowej, znajdującej się na jednym z atomów azotu w cząsteczce. Opisywana praca nie zawiera jednak charakterystyki rentgenostrukturalnej otrzymanych pochodnych. Rozważania dotyczące rozkładu ładunku w tego typu solach zainspirowały podejrzenie, że czteroczłonowy synton supramolekularny $[N-Se]_2$ obserwowany w związku bazowym oraz w jego trifluorometanosulfonianie amoniowym (Ryc. 90)¹⁵⁴ może zostać rozbity w skutek zaangażowania atomu selenu w oddziaływanie z odpowiednim anionem. Założenie to stało się podstawą do otrzymania i poddania analizie rentgenostrukturalnej kilkunastu różnych soli metylnego benzo-2,1,3-selenadiazolu na drodze prostej wymiany anionu w wyjściowym trifluorometanosulfonianie. Dodatkowo postanowiłam sprawdzić właściwości soli benzo-2,1,3-tiadiazolu, dla którego związek macierzysty nie ulega asocjacji w dimery.



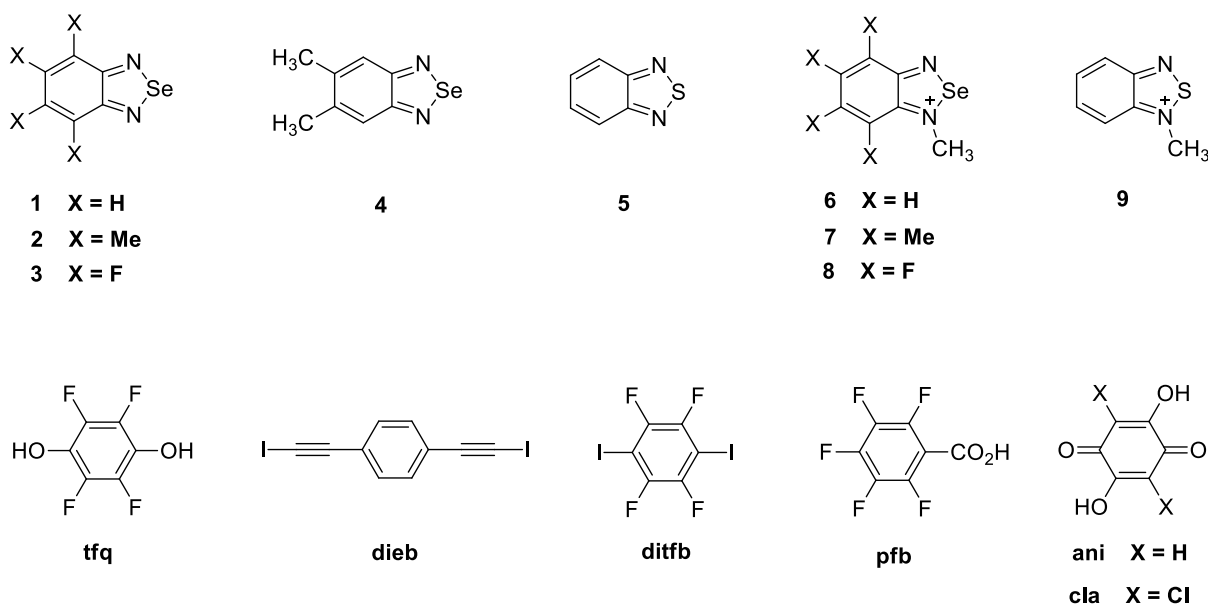
Ryc. 91. Schematycznie pokazane oddziaływania benzo-2,1,3-chalkogenadiazoli będące obiektem mojego zainteresowania podczas projektowania i konstruowania faz uporządkowanych. Atom E w powyższych wzorach oznacza atomy siarki lub selenu.

Istotnie, należy zauważyć, że benzo-2,1,3-selenadiazole uczestniczą również w oddziaływaniach π -stakujących, które odpowiadają za porządkowanie dimerów w warstwy. Dodatkowo oddziaływania pierścieni aromatycznych współzawodniczą z innymi oddziaływaniami w procesie agregacji, co może stać się przyczyną braku odzwierciedlenia zaprojektowanych struktur w wynikach otrzymanych eksperymentalnie. Tego typu rywalizacja wydaje się szczególnie ważna w przypadku prób współkryształizacji benzo-2,1,3-selenadiazoli ze związkami posiadającymi w swojej strukturze perfluorowane pierścienie fenyłowe jak np. pentafluorofenol, uczestniczące w jednych z najsilniejszych oddziaływań układów π -elektronowych. Ciekawa w tym kontekście okazała się struktura uzyskana w wyniku współkryształizacji dwuskładnikowej mieszaniny benzo-2,1,3-selenadiazoli posiadających perfluorowany (**3**) lub permetylowany (**2**) pierścień benzenowy (Ryc. 93). Jednoimienne cząsteczki preorganizowane są w dyskretne dimery z wykorzystaniem syntonu $[\text{Se}-\text{N}]_2$, które z kolei układają się naprzemiennie w stosy stabilizowane silnymi oddziaływaniami stakującymi pomiędzy fluorowanymi a metylovanymi ugrupowaniami aromatycznymi. Cząsteczki w sąsiadujących warstwach nie leżą dokładnie nad sobą, lecz są względem siebie przesunięte (ang. *offset stack*). Średnie odległości pomiędzy centroidami wyznaczonymi przez pierścienie aromatyczne obecne w kryształach wynoszą odpowiednio 3.499 oraz 3.888 Å. Jednostka asymetryczna komórki elementarnej zawiera po jednej cząsteczce **3** oraz **2** (Ryc. 92).



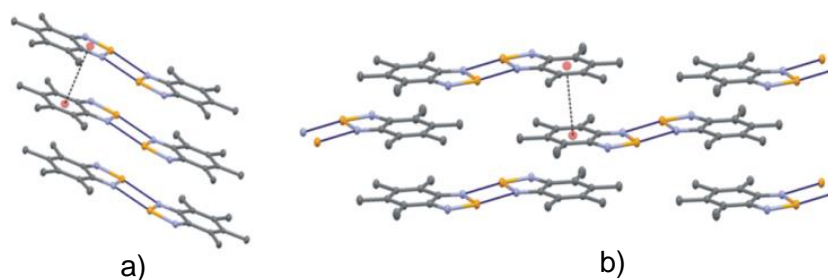
Ryc. 92. Sposób kontaktowania się cząsteczek dwuskładnikowego kompleksu **2·3** w kryształach, lewa: wiązania drugorzędowe, widziane wzdłuż [100]; prawa: naprzemienne stopy tworzone w skutek oddziaływań pomiędzy układami π pierścieni aromatycznych, złożone z równolegle przesuniętych względem siebie cząsteczek **2** i **3**.

W celu weryfikacji skłonności cząsteczek o rdzeniu benzo-2,1,3-selenadiazolu do uczestniczenia w wiązaniach wodorowych oraz halogenowych przeprowadziłam serię prób ich współkryształizacji z niektórymi donorami tych wiązań tj.: kwas pentafluorobenzoowy (**pfb**), tetrafluorohydrochinon (**tfq**), kwas anilowy (**ani**), kwas chloroanilowy (**cla**), 1,4-dijodotetrafluorobenzen (**ditfb**) oraz 1,4-bis(jodoetynyl)benzenu (**dieb**) (Ryc. 93).



Ryc. 93. Struktury chemiczne związków wykorzystywanych do badań nad zachowaniem benzo-2,1,3-chalkogenadiazoli w ciele stałym.

Wykorzystywane w eksperymentach benzo-2,1,3-selenadiazole **1-4** zostały otrzymane w wyniku ogrzewania odpowiedniej *o*-fenylenodiaminy z ditlenkiem selenu w etanolu.¹⁵⁵ Benzo-2,1,3-tiadiazol uzyskałam w wyniku reakcji pomiędzy *o*-fenylenodiaminą a chlorkiem tionylu, zachodzącą w temperaturze pokojowej.¹⁵⁷ Metylowane pochodne benzo-2,1,3-chalkogenadiazoli **6-9** zsyntezowałam w skutek działania trifluorometanosulfonianu metylu na odpowiedni związek wyjściowy. Reakcje prowadzone były w bezwodnym chlorku etylenu w przedziale temperatur 25–60°C w zależności od pochodnej.¹⁵⁸ Związek **2** otrzymałam w dwóch odmianach polimorficznych: **2α** (t.t. 159–160°C; $P2_1/c$; $Z'=1$) uzyskany w wyniku krystalizacji z etanolu oraz **2β** (t.t. 139–140°C; $C2/m$; $Z'=0.5$) krystalizujący z toluenu. W obu przypadkach cząsteczki selenadiazolu tworzą centrosymetryczne dimeryczne motywy $[\text{Se-N}]_2$. Długości kontaktów $\text{Se}\cdots\text{N}$ wynoszą 2.905(3) oraz 2.911(2) Å odpowiednio dla formy **2α** i **2β**. Podstawową różnicę pomiędzy dwiema odmianami polimorficznymi **2** stanowi sposób agregacji cząsteczek na drodze oddziaływań π -stakujących. Zasocjowane w dimery cząsteczki w postaci krystalicznej **2α** układają się w stosy przesunięte wzdłuż osi *b*. Odległość pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez cząsteczki w sąsiednich warstwach wynosi 3.504 Å a dystans pomiędzy centrami pobliskich pierścieni benzenowych obejmuje 3.753 Å. Z kolei struktura **2β** ujawnia dimery o strukturze muru ceglanego, w których wszystkie atomy z wyjątkiem protonów zlokalizowane są na płaszczyźnie lustrzanej (Ryc. 94). Odległość pomiędzy sąsiadującymi warstwami w formie **2β** wynosi 3.513 Å. Na podstawie temperatur topnienia charakterystycznych dla danych form polimorficznych oraz gęstości ich komórek elementarnych w 130 K wynoszących 1.713 g/cm³ dla **2α** oraz 1.661 g/cm³ w przypadku **2β** można stwierdzić, że struktura **2α** jest bardziej trwałą formą benzo-2,1,3-selenadiazolu **2**.

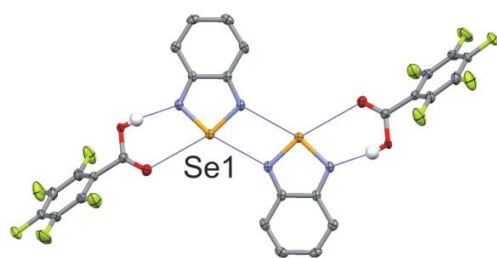
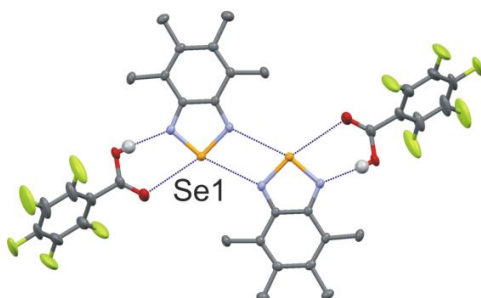
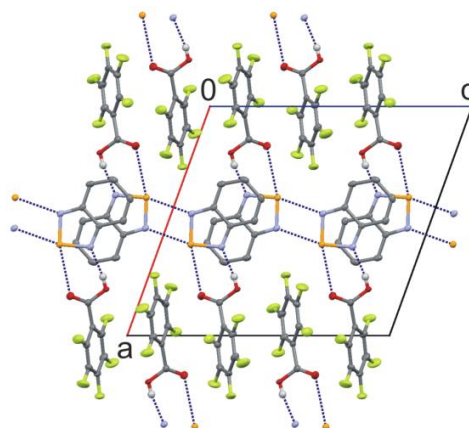
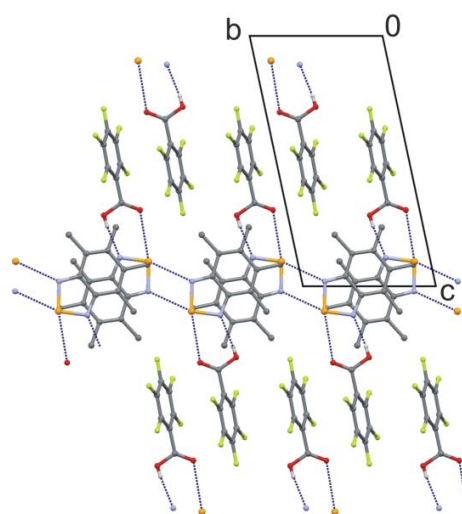


Ryc. 94. Ułożenie cząsteczek w warstwach stabilizowanych oddziaływaniami stakingowymi w formie polimorficznej **2α** (a) i **2β** (b) 4,5,6,7-tetrametylobenzo-2,1,3-selenadiazolu. Atomy H zostały usunięte z projekcji dla lepszej przejrzystości.⁶³

Kryształy kompleksów **1·pfb** (krystalizowany z CH_2Cl_2 ; t.t. 84–85°C; $P2_1/n$; $Z'=1$) oraz **2·pfb** (krystalizowany z mieszaniny *n*-heksan/ CH_2Cl_2 ; t.t. 142–145°C; $P-1$; $Z'=1$) zbudowane

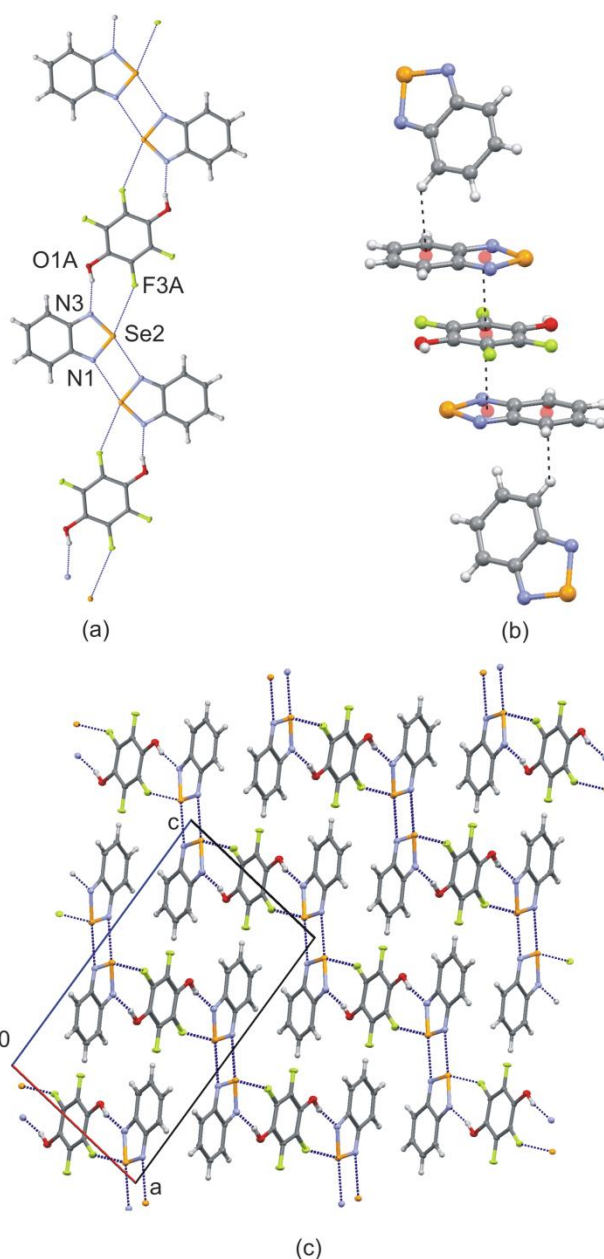
są z czteroskładnikowych agregatów supramolekularnych angażujących dimery selenadiazoli scalone z dwiema cząsteczkami **pfb** na drodze wiązań wodorowych typu O—H···N oraz oddziaływań Se···O (Ryc. 95). Pomimo, że kwas pentafluorobenzoesowy **pfb** wykazuje silnie kwasowe właściwości (jego pK_a wynosi 1.48)¹⁵⁹ to nie odnotowano transferu kwaśnego protonu z **pfb** na iminowy atom azotu z **1** ani **2**. W obydwu kompleksach atom selenu uczestniczy jednocześnie w dwóch oddziaływaniach drugorzędowych dzięki czemu ich struktury krystaliczne opierają się na rekombinacji dwóch syntonów supramolekularnych: dobrze znanym czteroczłonowym syntonie [Se—N]₂ oraz sześćoatomowym cyklicznym syntonie [CO₂H···Se—N] stabilizowanym kontaktami O—H···N oraz N—Se···O. Geometria oddziaływań Se···X (X=N lub O) różni się w zależności od kompleksu: w przypadku **1·pfb** kontakt Se···N jest o około 0.28 Å krótszy niż Se···O; z kolei w kompleksie **2·pfb** długości te są w przybliżeniu takie same i wynoszą odpowiednio 3.021 i 3.073 Å. Co ciekawe, pomimo, że oba opisywane kompleksy charakteryzuje inna grupa przestrzenna to cząsteczki w strukturach zorganizowane są w podobny sposób (Ryc. 95). Dimery tworzone przez benzo-2,1,3-selenadiazol **1** lub **2** układają się w warstwach w motyw muru ceglanego. Całość stabilizowana jest oddziaływaniami π -stakującymi.

Opisane przykłady kompleksów benzo-2,1,3-selenadiazoli z kwasem pentafluorobenzoesowym **pfb** potwierdziły moje oczekiwania dotyczące sposobu oddziaływania składników kompleksu w fazie uporządkowanej. Uzyskane wyniki skłoniły mnie do podjęcia prób syntezy układów bardziej skomplikowanych prawdopodobnie charakteryzujących się wyższą wymiarowością niżeli kompleksy **1·pfb** i **2·pfb**. Warto w tym miejscu dodać, iż wstępne badania dotyczące oddziaływań benzo-2,1,3-selenadiazoli ze związkami zawierającymi dwa ugrupowania donorowe wiązań wodorowych zrealizowane zostały przez Panią A. Wasilewską. Przeprowadziła ona współkrystalizację benzo-2,1,3-selenadiazolu (**1**) z rezorcyną, tetrafluororezorcyną oraz hydrochinonem. W tym świetle zdecydowałam się na syntezę jeszcze jednego kompleksu bazującego na brakującym analogu z przedstawionej serii – tetrafluorohydrochinonie (**tfq**).

**1·pfb****2·pfb**

Ryc. 95. Heterotetramery tworzone na drodze kontaktów N—Se···N, N—Se···O i O—H···N w kompleksach **1·pfb** oraz **2·pfb** (lewa) oraz ich upakowanie w kryształach (prawa). Atomy H przyłączone do atomów C zostały usunięte dla poprawy czytelności ryciny.⁶³

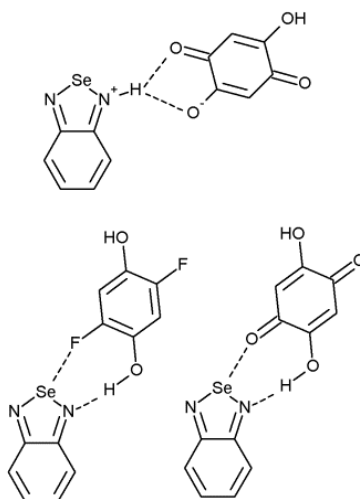
W wyniku współkryształizacji **tfq** oraz **1** w stosunku 1:2 otrzymałam kompleks supramolekularny **1₂·tfq** ($P2_1/c$; $Z'=0.5$; żółte słupki krystalizowane z mieszaniny $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptan/MeOH; t.t. 150–151°C), charakteryzujący się praktycznie płaskimi jednowymiarowymi niemi polimerycznymi powstającymi na drodze cyklicznych syntonów $[\text{Se}-\text{N}]_2$ mostkowanych oddziaływaniami z **tfq**. Jedna z cząsteczek selenadiazolu **1** uczestniczy jednocześnie w oddziaływaniach stakingowych pomiędzy jej pierścieniem diazolowym a pierścieniem aromatycznym **tfq** (odległość pomiędzy centroidami tych pierścieni wynosi 3.575 Å) oraz siłach C—H··· π pomiędzy jej pierścieniem fenylowym a jednym z atomów H z drugiej cząsteczki selenadiazolu występującej w części asymetrycznej komórki elementarnej (odległość pomiędzy H a centroidą wyznaczoną przez pierścień aromatyczny sięga 2.77 Å) (Ryc. 96).



Ryc. 96. Struktura krystalograficzna $1_2 \cdot \text{tfq}$: (a) jednowymiarowa nić polimeryczna powstająca w skutek mostkowania syntonów $[\text{Se}-\text{N}]_2$ oddziaływaniami $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ oraz $\text{F} \cdots \text{Se}$ z tfq ; (b) obserwowane oddziaływania pierścieni aromatycznych; (c) upakowanie kryształu widziane wzdłuż osi b .⁶³

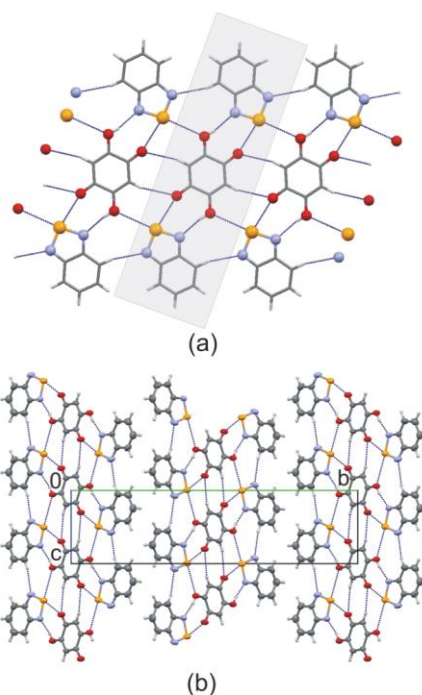
W kolejnych eksperymentach dotyczących konstruowania struktur stabilizowanych wiązaniami wodorowymi wykorzystałam cząsteczki kwasów anilowego (**ani**) oraz chloroanilowego (**cla**), które ulegają wielostopniowemu procesowi protonacji i deprotonacji. W efekcie mogą tworzyć trzy typy wiązań wodorowych z pochodnymi azotowymi: $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$, $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}^+$ oraz $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}^+$. Współdziałanie dwóch ostatnich stało się ciekawym narzędziem chętnie wykorzystywanym w inżynierii kryształu.^{160,161} Dodatkowo obecność tlenu

karbonylowego w pozycji *orto* to grupy hydroksylowej może prowokować powstawanie siedmioczłonowego cyklicznego syntonu stabilizowanego oddziaływaniami O—H···N oraz C=O···Se (podobny motyw obserwowany jest w kompleksie benzo-2,1,3-selenadiazolu (**1**) i 2,4-hydrochinonu (Ryc. 97).



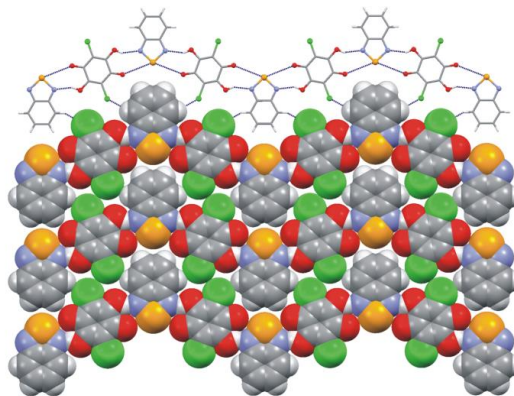
Ryc. 97. Proponowane syntony supramolekularne mogące stabilizować kompleks **1·ani**; góra: rozwidlone wiązanie wodorowe; dół: siedmioatomowy układ cykliczny.⁶³

W celu potwierdzenia opisanych rozważań przeprowadziłam reakcje krystalizacji z metanolu **1** i **ani** wykorzystanych w stosunku 2:1 uzyskując kompleks **1₂·ani** ($P2_1/n$; $Z'=0.5$; t.t. 159–160°C, brązowe igły) oraz stechiometrycznych ilości **1** i kwasu chloroanilowego (**cla**) prowadzących do kryształu **1·cla** ($C2/c$; $Z'=0.5$; t.t. 231–232°C (dec.), czerwone słupki). W żadnym z przedstawionych kryształów składniki nie tworzą dimerycznego syntonu $[Se-N]_2$, ponadto żaden atom nie jest obdarzony ładunkiem. Uporządkowanie cząsteczek w fazie krystalicznej zostało zdominowane cyklicznym siedmioczłonowym syntonem wykorzystującym siły O—H···N i N—Se···O. W przypadku kompleksu **1₂·ani** centrosymetryczne heterotrimery składają się z jednej cząsteczki **ani** związanej z dwiema cząsteczkami benzo-2,1,3-selenadiazolu. W kryształach są one porządkowane za pomocą słabszych oddziaływań N—Se···O, C—H···N oraz C—H···O w szerokie, płaskie taśmy rozciągające się wzdłuż osi *c* (Ryc. 98).



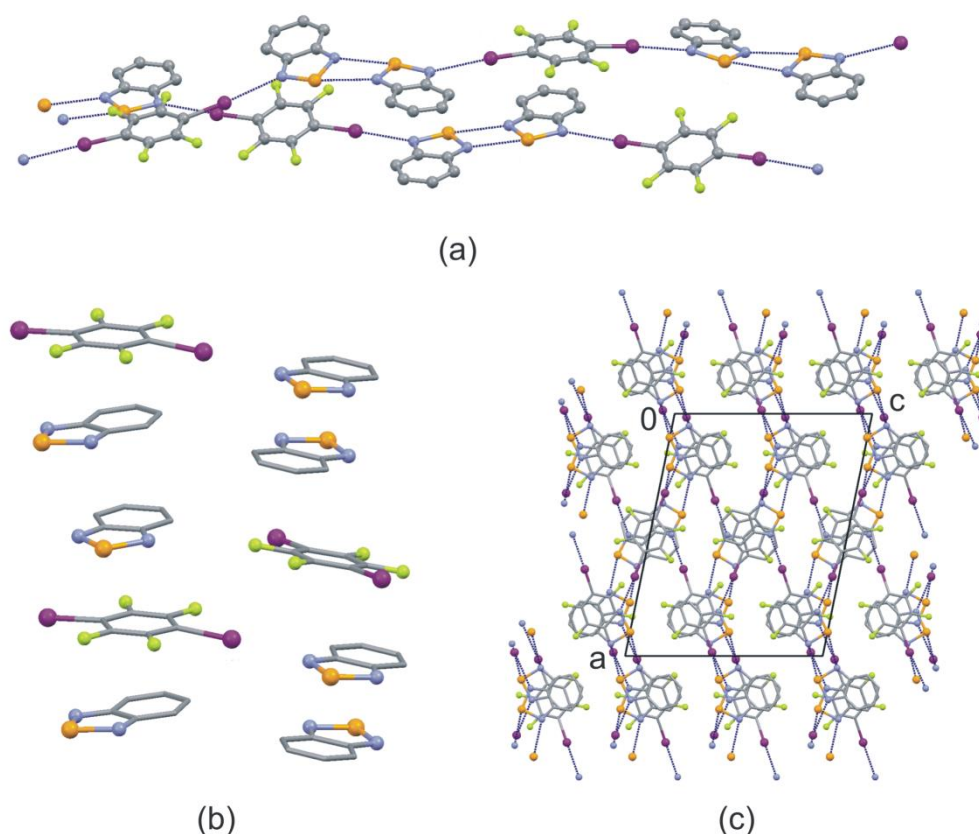
Ryc. 98. Struktura krystaliczna **1₂·ani**: (a) centrosymetryczne heterotrimery; (b) upakowanie w kryształcie widziane wzdłuż osi *a*.⁶³

Z kolei w kokryształe **1·cla**, w którym cząsteczka **cla** zlokalizowana jest na środku symetrii a **1** leży na osi dwukrotnej, składniki zorganizowane są w [101] taśmy. Dodatkowo siły C—H···Cl przyczyniają się do porządkowania łańcuchów w blisko upakowane warstwy równoległe do (001) (Ryc. 99). Nie mniej jednak oddziaływania C=O···Se są znacznie słabsze niż w kompleksie **1₂·ani**. Długość kontaktu O···Se w **1·cla** wynosi 3.399 Å (wartość ta zbliżona jest do sumy promieni van der Waals'a dla atomów O i Se równej 3.42 Å). Warto dodać, że w obu kompleksach praktycznie nie występują oddziaływania π–π stakingowe o czym świadczy duża wynosząca ponad 4 Å odległość pomiędzy centroidami wyznaczonymi przez pierścienie aromatyczne.



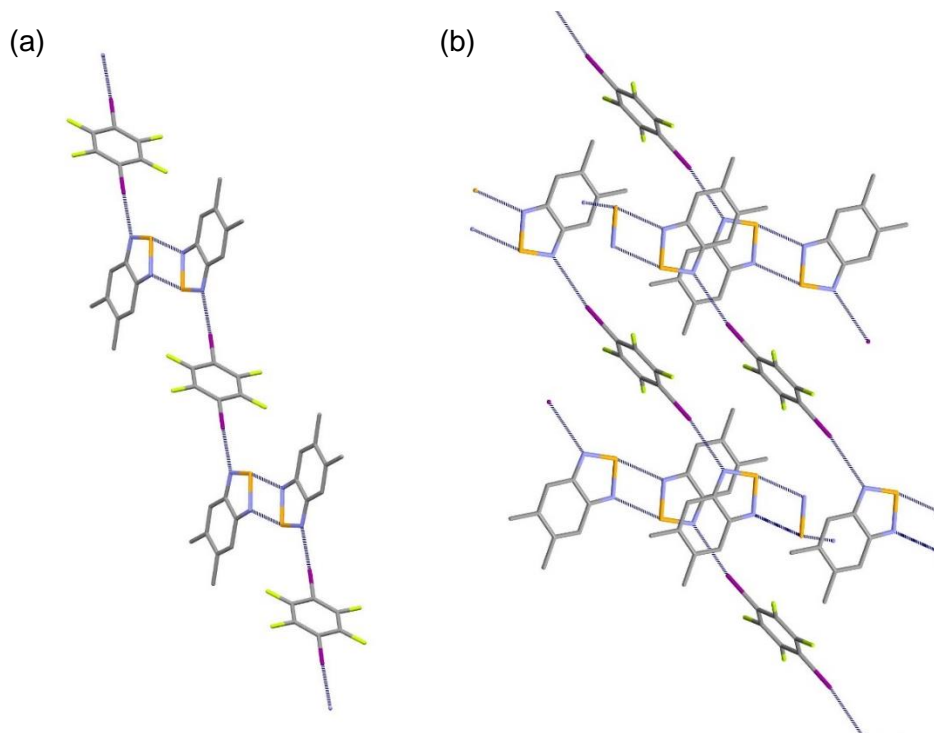
Ryc. 99. Pojedyncza warstwa kompleksu **1·cla** porządkowana na drodze sił C—H···Cl, rozciągająca się w kierunku (001).⁶³

W kolejnych etapach badań nad wykorzystaniem benzo-2,1,3-selenadiazoli, jako tektonów supramolekularnych zdecydowałam się na ich zaangażowanie do współuczestniczenia w wiązaniach halogenowych. W swoich badaniach wykorzystałam dwufunkcyjne cząsteczki: 1,4-dijodotetrafluorobenzen (**ditfb**) oraz 1,4-bis(jodoetynylo)benzen (**dieb**) znane z uczestniczenia w jednych z najsilniejszych wiązań halogenowych. Reakcja kompleksowania **ditfb** z **1** wykorzystanych w stosunku 1:2 zaowocowała powstaniem supermolekuły **1₂·ditfb** ($P2_1/c$; $Z'=1.5$; krystalizowany z CHCl_3 ; t.t. 89–90°C). Cząsteczki **ditfb** związane z dimerem **1** tworzą dwa symetrycznie niezależne łańcuchy stabilizowane wiązaniami halogenowymi (długości kontaktów $\text{I}\cdots\text{N}$ leżą w zakresie 3.001–3.104 Å). Łańcuchy te organizowane są w strukturę trójwymiarową za pomocą oddziaływań stakingowych pierścieni aromatycznych. Dwa symetrycznie niezależne stopy równoległe do osi b tworzone są przez naprzemiennie ułożone cząsteczki **ditfb** i parę cząsteczek **1**. Odległości pomiędzy centroidami wyznaczonymi przez cząsteczki selenadiazolu **1** dla dwóch łańcuchów wynoszą odpowiednio 3.640 i 3.772 Å. Z kolei odległości centroid **ditfb**–**1** wynoszą 3.682–4.039 Å (Ryc. 100).



Ryc. 100. Struktura krystaliczna kompleksu **1₂·ditfb**: (a) dwa symetrycznie niezależne łańcuchy powstające w skutek sił $\text{N–Se}\cdots\text{N}$ i $\text{C–I}\cdots\text{N}$; (b) dwa symetrycznie niezależne stopy utrzymywane oddziaływaniami stakingowymi; (c) upakowanie kryształu widziane wzdłuż osi b. Atomy H zostały pominięte na rycinie.⁶³

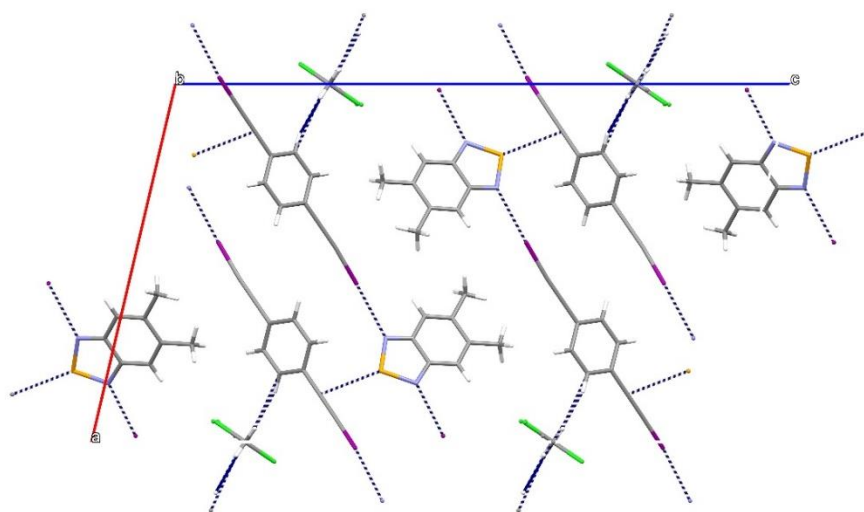
Kompleks **4·ditfb** (*P*-1, t.t. 123–125°C) uzyskałam w wyniku współkryształizacji równomolowych ilości **ditfb** i 5,6-dimetylobenzo-2,1,3-selenadiazolu **4** z mieszaniny rozpuszczalników CH₂Cl₂/heptan. Część asymetryczna komórki elementarnej zawiera jedną cząsteczkę **4** oraz pół centrosymetrycznej cząsteczki **ditfb**. Podobnie jak w przypadku kompleksu **1₂·ditfb** cząsteczki **4·ditfb** układają się w łańcuchy stabilizowane oddziaływaniami N—Se···N (2.902 Å) oraz C—I···N (2.916 Å), przy czym organizacja łańcuchów w strukturze obu kryształów jest diametralnie różna. Płaszczyzna wyznaczona przez pierścień fenyłowy **ditfb** w **4·ditfb** położona jest niemal prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez dimeryczny synton [Se—N]₂ (kąt dwuścienny pomiędzy tymi płaszczyznami wynosi 83.8(1)°). Co ciekawe, w strukturze nie występują oddziaływania stakingowe (Ryc. 101).



Ryc. 101. Ułożenie cząsteczek w strukturze krystalicznej **4·ditfb**: (a) łańcuchy stabilizowane dimerycznymi syntonami [Se—N]₂ oraz wiązaniami halogenowymi C—I···N; (b) upakowanie cząsteczek w kryształ, widziane wzdłuż osi b. Atomy H zostały pominięte na rycinie.

Udane próby kompleksowania selenadiazoli z 1,4-dijodotetrafluorobenzenem (**ditfb**) zachęciły mnie do podjęcia prób współkryształizacji benzo-2,1,3-selenadiazoli **1**, **2** i **4** z innym donorem wiązań halogenowych: 1,4-bis(jodoetynylo)benzenem (**dieb**). Niestety tylko w przypadku pochodnej **4** uzyskałam kryształy o jakości dyfrakcyjnej, które poddane analizie krystalograficznej ujawniły brak zbieżności strukturalnej **4·dieb**·(CH₂Cl₂)_{0.5} (*P2/c*; kryształizowane z mieszaniny CH₂Cl₂/*n*-heptan) z wcześniej opisanymi kompleksami

stabilizowanymi wiązaniami halogenowymi. Cząsteczki pochodnej **4** nie tworzą ani cyklicznych ani katamerowych układów regulowanych oddziaływaniami $\text{Se}\cdots\text{N}$. Składniki kompleksu **4**·**dieb**· $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$ układają się w taki sposób, że cząsteczki **4** i **dieb** tworzą łańcuchy za pomocą kontaktów $\text{N}\cdots\text{I}$ (2.978 i 2.981 Å). Dodatkowo atom selenu z pochodnej diazolu **4** oddziałuje z jednym z atomów węgla tworzących mostek acetylenowy (3.573 Å). Kontakt tego typu scala dwa sąsiednie łańcuchy pomiędzy którymi tworzy się kanał wypełniany przez cząsteczki rozpuszczalnika. W strukturze obserwowane są słabe oddziaływania $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ pomiędzy pierścieniem aromatycznym **dieb** a cząsteczką dichlorometanu (Ryc. 102).



Ryc. 102. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej kompleksu **4**·**dieb**· $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$ widziane wzdłuż osi b.

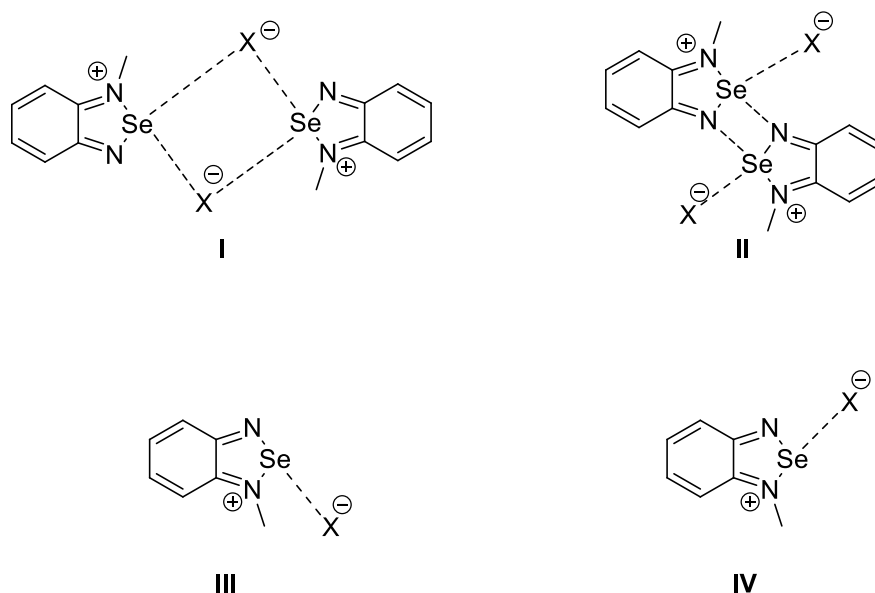
Przedstawione w niniejszym rozdziale struktury krystalograficzne bazujące na wykorzystaniu benzo-2,1,3-selenadiazoli do konstruowania struktur ponadcząsteczkowych potwierdzają założenia dotyczące możliwości wykorzystania przynajmniej jednego atomu azotu z pierścienia azolowego do uczestniczenia w wiązaniami wodorowych lub halogenowych. Wśród otrzymanych kompleksów można wyróżnić dwa sposoby organizowania się cząsteczek w fazie uporządkowanej: poprzez kooperację cyklicznego syntonu $[\text{Se}-\text{N}]_2$ z innymi typami oddziaływań międzycząsteczkowych lub przebiegające z rozbiem tego syntonu. Pomimo, że przeprowadzone badania wskazują, że synton $[\text{Se}-\text{N}]_2$ bazujący na oddziaływaniach drugorzędowych pomiędzy atomami selenu i azotu jest relatywnie uniwersalny i zazwyczaj odpowiedzialny jest za ułożenie cząsteczek benzo-2,1,3-selenadiazoli w ciele stałym to współzawodnictwo z innym typem oddziaływań może prowadzić do nieprzewidywalnego sposobu ułożenia cząsteczek w kryształ, co z kolei wpływa na trudności przy projektowaniu faz stałych z wykorzystaniem tego typu związków. Nominalnym przykładem w tym zakresie jest struktura krystaliczna **4**·**dieb**· $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$.

	2·3	2α	2β	1·pfb
<i>Wzór sumaryczny</i>	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se·C ₆ F ₄ N ₂ Se	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se	C ₆ H ₄ N ₂ Se·C ₇ H ₁ F ₅ O ₂
<i>Rozpuszczalnik</i>	EtOH	EtOH	PhCH ₃	CH ₂ Cl ₂
<i>Temperatura topnienia</i>	135–137°C	159–160°C	139–140°C	84–85°C
<i>M_r</i>	494.21	239.18	239.18	395.15
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	293	130	130	130
<i>a [Å]</i>	7.2467(7)	14.204(2)	17.2005(3)	14.1550(9)
<i>b [Å]</i>	8.3126(8)	3.9431(9)	7.0255(1)	6.6180(5)
<i>c [Å]</i>	15.6378(13)	16.645(3)	8.4958(2)	15.2148(13)
<i>α [°]</i>	83.464(8)	90	90	90
<i>β [°]</i>	79.888(8)	95.688(14)	111.357(2)	109.822(7)
<i>γ [°]</i>	67.175(10)	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V [Å³]</i>	853.67(14)	927.6(3)	956.15(3)	1340.85(18)
<i>D_x [g/cm³]</i>	2.546	1.713	1.662	1.957
<i>Rodzaj promieniowania</i>	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
<i>μ [mm⁻¹]</i>	4.45	3.998	3.879	2.871
<i>ϑ_{max} [°]</i>	25.00	26.37	25.68	26.37
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]</i>	5453, 2971, 2205	4532, 1881, 1625	6642, 1020, 932	7704, 2737, 2338
<i>R_{int}</i>	0.045	0.0330	0.0295	0.0171
<i>R[F²>2σ(F²)], wR(F²), S</i>	0.063, 0.169, 1.05	0.039, 0.101, 1.06	0.023, 0.058, 1.16	0.024, 0.061, 1.06
<i>Liczba parametrów</i>	241	118	83	213
<i>Liczba więzów</i>	0	0	0	0
<i>Δρ_{max}, Δρ_{min} [e Å⁻³]</i>	1.340, -0.723	0.868, -0.619	0.235, -0.291	0.490, -0.479

	2·pfb	1₂·tfq	1₂·ani	1·cla
<i>Wzór sumaryczny</i>	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se·C ₇ H ₁ F ₅ O ₂	(C ₆ H ₄ N ₂ Se) ₂ ·C ₆ H ₆ O ₂	(C ₆ H ₄ N ₂ Se) ₂ ·C ₆ H ₄ O ₄	C ₆ H ₄ N ₂ Se·C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₄
<i>Rozpuszczalnik</i>	<i>n</i> -heksan/CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂ / <i>n</i> -heptan/MeOH	MeOH	MeOH
<i>Temperatura topnienia</i>	142–145°C	150–151°C	159–160°C	231–232°C (dec.)
<i>M_r</i>	451.25	548.22	506.24	392.05
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	130	130	298	298
<i>a [Å]</i>	7.4964(3)	9.3870(3)	4.94419(19)	17.6480(5)
<i>b [Å]</i>	7.8250(3)	5.8129(2)	26.8020(13)	8.7634(2)
<i>c [Å]</i>	15.3014(6)	16.7089(5)	6.8526(3)	9.4163(3)
<i>α [°]</i>	101.120(3)	90	90	90
<i>β [°]</i>	100.098(3)	97.489(3)	93.345(4)	113.834(4)
<i>γ [°]</i>	93.800(3)	90	90	90
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>V [Å³]</i>	862.41(6)	903.96(5)	906.51(6)	1332.10(7)
<i>D_x [g/cm³]</i>	1.738	2.014	1.855	1.955
<i>Rodzaj promieniowania</i>	CuKα	MoKα	MoKα	CuKα
<i>μ [mm⁻¹]</i>	3.59	4.16	4.11	7.70
<i>ϑ_{max} [°]</i>	26.37	26.37	26.37	74.50
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]</i>	10024, 3615, 3244	9648, 5103, 1847	5696, 1847, 1611	7903, 1354, 1293
<i>R_{int}</i>	0.0217	0.0211	0.0169	0.0259
<i>R[F²>2σ(F²)], wR(F²), S</i>	0.0334, 0.0862, 1.034	0.0179, 0.0451, 1.070	0.0254, 0.0595, 1.109	0.0308, 0.0835, 1.097
<i>Liczba parametrów</i>	248	136	128	96
<i>Liczba wiązków</i>	1	1	1	1
<i>Δρ_{max}, Δρ_{min} [e Å⁻³]</i>	0.385, -0.379	0.316, -0.315	0.300, -0.277	0.333, -0.768

	1₂·ditfb	4·ditfb	4·dieb
<i>Wzór sumaryczny</i>	(C ₆ H ₄ N ₂ Se) ₂ ·C ₆ F ₄ I ₂	(C ₈ H ₈ N ₂ Se) ₂ ·C ₆ F ₄ I ₂	C ₈ H ₈ N ₂ Se·C ₁₀ H ₄ I ₂ ·(CH ₂ Cl ₂) _x
<i>Rozpuszczalnik</i>	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂ / <i>n</i> -heptan	CH ₂ Cl ₂ / <i>n</i> -heptan
<i>Temperatura topnienia</i>	89–90°C	123–125°C	b.d.
<i>M_r</i>	768.00	824.11	677.11
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> –1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	293	293	295
<i>a [Å]</i>	19.4639(7)	6.5349(3)	17.2913(2)
<i>b [Å]</i>	10.8098(5)	8.3729(5)	4.2598(1)
<i>c [Å]</i>	15.5794(7)	12.1132(6)	28.9499(3)
<i>α [°]</i>	90	106.804(5)	90
<i>β [°]</i>	101.574(4)	96.411(4)	103.199(1)
<i>γ [°]</i>	90	90.675(4)	90
<i>Z</i>	6	1	4
<i>V [Å³]</i>	3211.3(3)	629.84 (6)	2076.05(6)
<i>D_x [g/cm³]</i>	2.383	2.173	2.166
<i>Rodzaj promieniowania</i>	MoKα	MoKα	CuKα
<i>μ [mm⁻¹]</i>	6.39	5.43	27.32
<i>θ_{max} [°]</i>	25.03	25.34	68.25
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]</i>	29091, 5652,	7910, 2290, 2038	29090, 3776, 3564
<i>R_{int}</i>	0.0597	0.027	0.047
<i>R[F²>2σ(F²)], wR(F²), S</i>	0.0394, 0.0669, 1.026	0.022, 0.051, 1.03	0.039, 0.122, 1.03
<i>Liczba parametrów</i>	407	157	229
<i>Liczba więzów</i>	0	0	1
<i>Δρ_{max}, Δρ_{min} [e Å⁻³]</i>	0.680, –0.543	0.298, –0.296	1.193, –1.114

Zgodnie z wcześniejszymi zapowiedziami, w toku prowadzonych badań z udziałem benzo-2,1,3-selenadiazoli udało mi się napotkać na inny typ czterocząłowego cyklicznego syntonu z udziałem oddziaływań drugorzędowych typu $E \cdots X^-$ (gdzie E to atom chalkogenu a X^- oznacza anion), który może dominować sposób agregowania się kationów *N*-alkilobenzo-2,1,3-chalkogenadiazoliowych. Równoległe do prowadzonych przeze mnie badań w tym zakresie działalność nad tego typu syntonem prowadziła grupa profesora I. Vargas-Baca'y z Kanady. W 2016 roku opublikowali oni pracę dotyczącą sposobu samoagregacji jodków alkilowanych benzo-2,1,3-selenadiazoli.¹⁶² Zaobserwowali oni cztery motywy powtarzające się w strukturach krystalograficznych tych soli (Ryc. 103) oraz wysunęli tezę, że sposób asocjacji cząsteczek zależy od wielkości grupy alkilowej związanej z atomem N pierścienia diazolowego.



Ryc. 103. Motywy porządkujące sole benzo-2,1,3-selenadiazole w ciele stałym, zaproponowane przez zespół prof. I. Vargas-Baca'y.¹⁶²

Prowadzone przeze mnie prace miały na celu zbadanie konkurencyjności syntonów $[Se-N]_2$ oraz $[Se-X^-]_2$ w *N*-metylowanych benzo-2,1,3-selenadiazolach w zależności od wykorzystanego anionu. Dodatkowo przeprowadziłam porównywalną analizę dla *N*-metylobenzo-2,1,3-tiadiazoli, które nie były dotychczas wykorzystywane w tego typu derywatacjach. Prawdopodobnie powodem małego zainteresowania tiadiazolami w tym zakresie jest to, że wyliczona energia oddziaływań w ich niemetylowanych dimerach na drodze syntonu $[Se-N]_2$ w fazie stałej wynosi zaledwie -3.14 kcal/mol (-13.15 kJ/mol) (dla

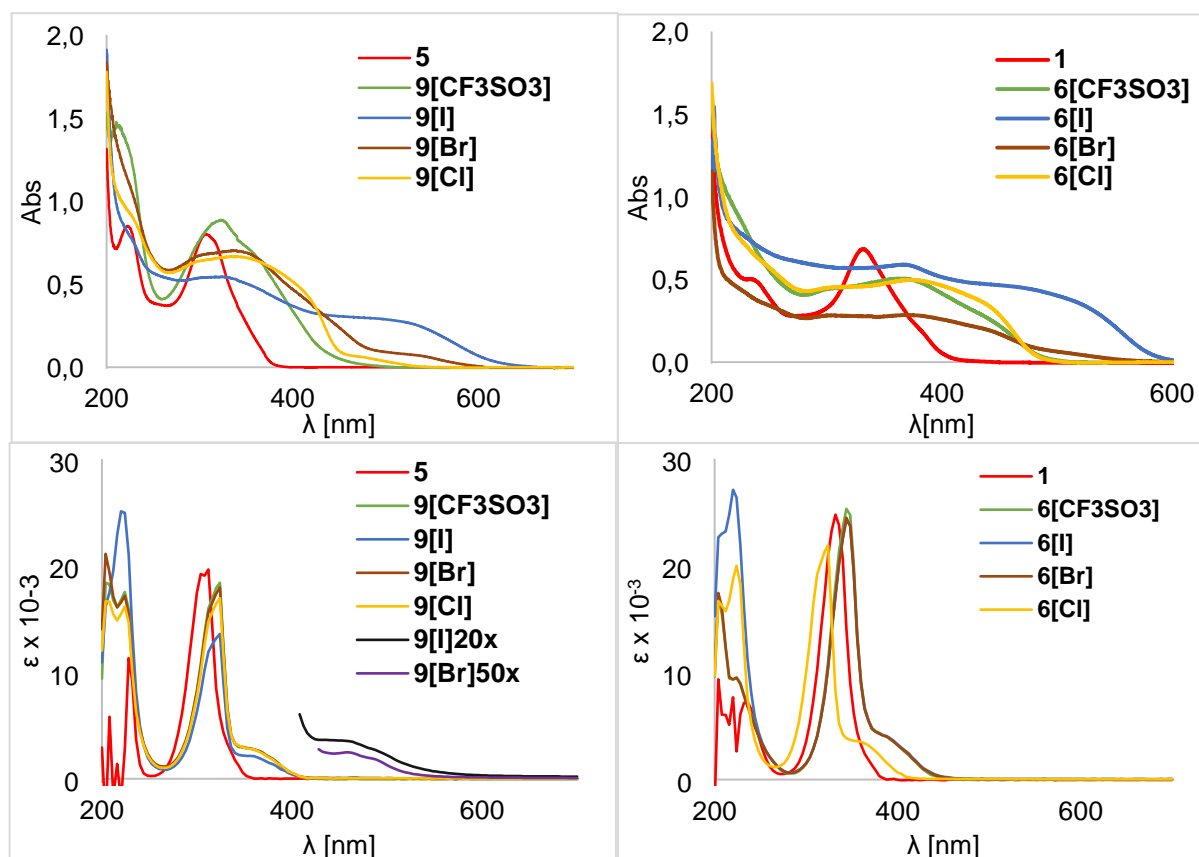
porównania tą samą energią w przypadku telluradiazoli szacuje się na -12.42 kcal/mol (-52 kJ/mol)).⁶⁴

Sole selena- oraz tiadiazoli (**6–9**) (Ryc. 93) uzyskałam w wyniku reakcji metylowania odpowiednich związków wyjściowych o rdzeniu benzo-2,1,3-chalkogenadiazolowym za pomocą trifluorometanosulfonianu metylu. Wymianę anionu realizowałam podczas prostej współkryształizacji trifluorometanosulfonianów soli **6–9** z nadmiarem handlowo dostępnych soli jodkowych, bromkowych lub chlorkowych oraz rodanków z roztworu.

Na podstawie wstępnej analizy wizualnej otrzymanych soli swoje badania postanowiłam rozpocząć od porównania ich widm UV-Vis w roztworze i w ciele stałym. Przeprowadzenie tego typu pomiarów racjonalizowane jest zmianą barwy kryształów w zależności od rodzaju anionu w szeregu $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ od żółtej, przez pomarańczową do ciemnoczerwonej zarówno w przypadku selena- jak i tiadiazoli. Widma soli wykonywane były w roztworach metanolowych a związków macierzystych: benzo-2,1,3-selenadiazolu (**1**) oraz benzo-2,1,3-tiadiazolu (**5**) w dichlorometanie.

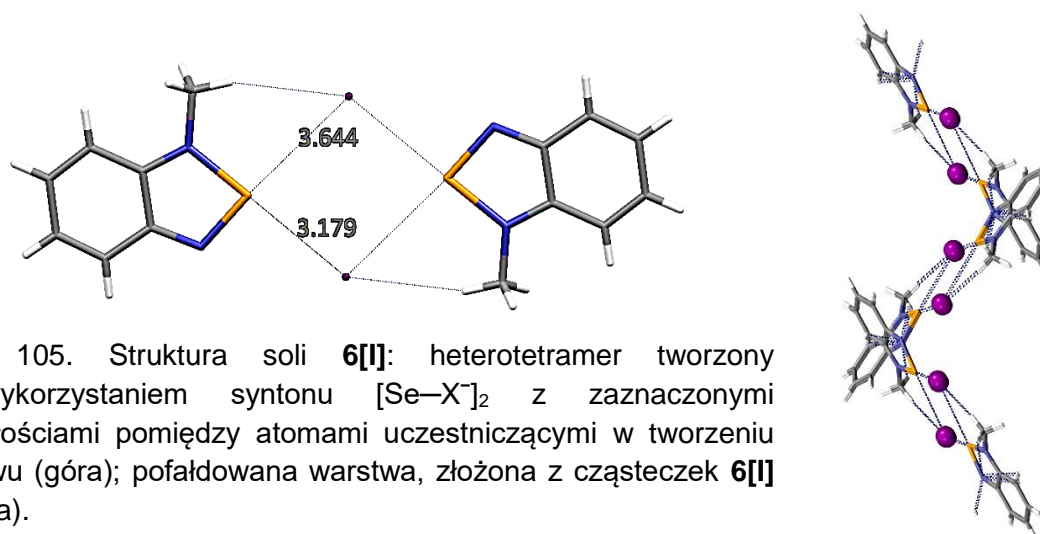
Na zestawieniu wszystkich widm zaobserwować można znaczące maksima w rejonie 320–360 nm (Ryc. 104). W przypadku benzo-2,1,3-selenadiazoli pasmo to jest nieznacznie przesunięte batochromowo w stosunku do benzo-2,1,3-tiadiazoli. Pasma tego typu przypisać można wzbudzeniu $\text{LUMO} \leftarrow \text{HOMO}$.¹⁶² Ponadto na widmach soli *N*-metylobenzo-2,1,3-chalkogenadiazoli **6** i **9** wykonanych w pastylce KBr pojawia się silne pasmo w rejonie 460–530 nm, które odpowiada za przejście typu charge-transfer $\pi \leftarrow X^-$. Warto zauważyć, że pasmo tego typu praktycznie jest niewidoczne na widmach UV-Vis rozpuszczonych związków. Sugeruje to, że opisywany typ oddziaływania nie istnieje w roztworach przy znacznych rozcieńczeniach.

W kolejnym etapie zajęłam się analizą rentgenostrukturalną otrzymanych pochodnych. Należy w tym miejscu wspomnieć, że struktury benzo-2,1,3-tiadiazolu i benzo-2,1,3-selenadiazolu (**1**) oraz jego metylowanej soli **6[CF₃SO₃]** zostały wcześniej opisane.^{154,163} Ich składniki porządkowane są w kryształach z wykorzystaniem syntonu $[\text{E}-\text{N}]_2$. Swoje badania rozpoczęłam od przygotowania soli jodkowej, bromkowej oraz chlorkowej *N*-metylobenzo-2,1,3-selenadiazolu. Potraktowanie roztworu soli **6[CF₃SO₃]** w mieszaninie MeOH/toluen nadmiarem jodku lub bromku tetrabutylamoniumowego bądź chlorku tetraetyloamoniumowego zaowocowało uzyskaniem świecących kryształów **6[I]** (czerwone słupki o temperaturze topnienia 174–175°C), **6[Br]** (pomarańczowe sześciiany; t.t. 188–190°C) oraz **6[Cl]** (żółte słupki o temperaturze topnienia 174–175°C).



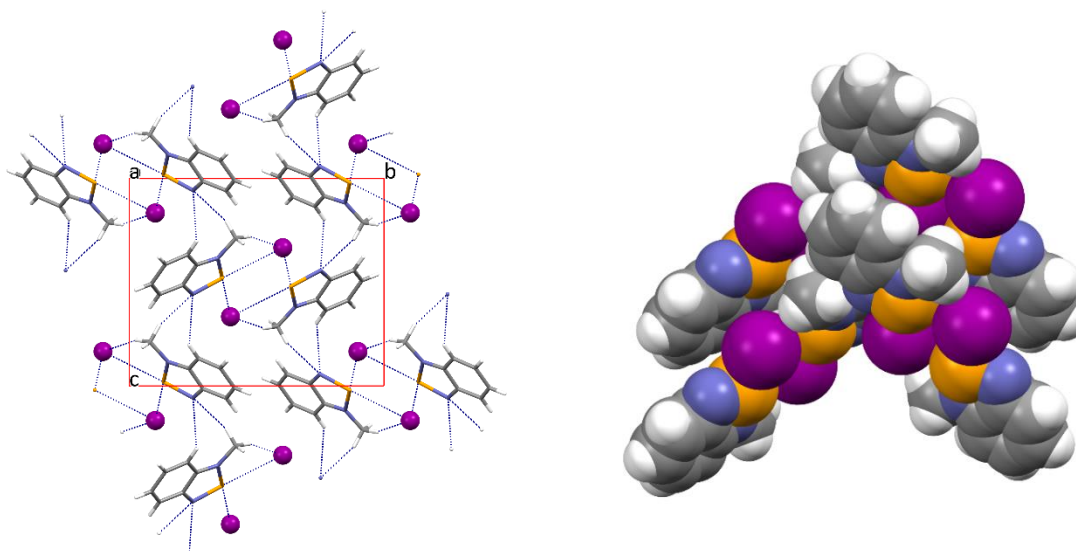
Ryc.104. Widma UV-Vis soli *N*-metylobenzo-2,1,3-tiadiazolu (**9**) oraz *N*-metylobenzo-2,1,3-selenadiazolu (**6**) oraz ich niemetylowanych pochodnych (**1**) i (**5**) wykonane w ciele stałym (górze) oraz w roztworze (dół).

Jednoskośne kryształy pochodnej **6[I]** (grupa przestrzenna $P2_1/n$) powstają z wykorzystaniem motywu I, zaprezentowanego przez grupę prof. I. Vargas-Baca'y (Ryc. 103).¹⁶² Na drodze syntonu $[\text{Se}-\text{X}]_2$ tworzą się połańdowane warstwy, które dodatkowo stabilizowane są kontaktami $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}$ (Ryc. 105).



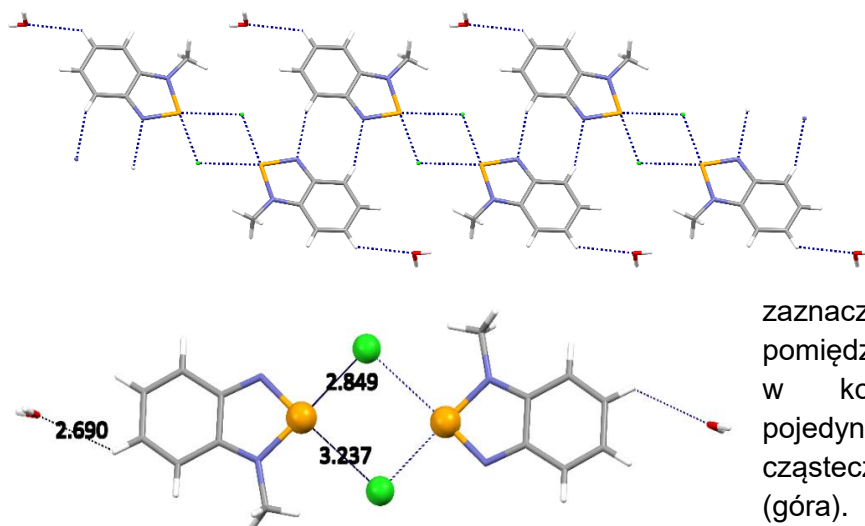
Ryc. 105. Struktura soli **6[I]**: heterotetramer tworzony z wykorzystaniem syntonu $[\text{Se}-\text{X}]_2$ z zaznaczonymi odległościami pomiędzy atomami uczestniczącymi w tworzeniu motywu (górze); połańdowana warstwa, złożona z cząsteczek **6[I]** (prawa).

Kolejne warstwy kryształu **6[I]** układają się równolegle w taki sposób, że są między sobą przesunięte. Sąsiednie arkusze cząsteczek kontaktują się ze sobą na drodze oddziaływań pomiędzy systemami π benzo-2,1,3-selenadiazolu a anionem jodkowym. Odległość pomiędzy I⁻ a centroidą wyznaczoną przez cały pierścień benzoselenadiazolowy wynosi 3.705 Å (Ryc. 106).



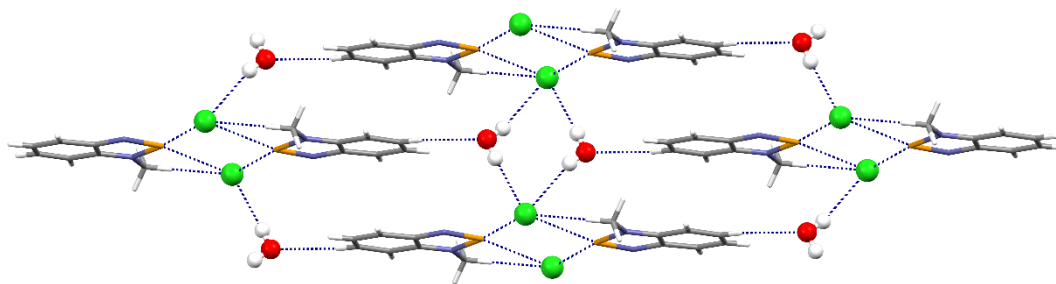
Ryc. 106. Upakowanie cząsteczek w kryształach **6[I]**: widziane wzdłuż osi a (lewa); oddziaływania pomiędzy warstwami przedstawione w projekcji czaszowej (prawa).

Kolejna otrzymana przeze mnie sól **6[Cl]** solwatowana jest cząsteczką wody w kryształach. Pomimo oddziaływań z rozpuszczalnikiem związek agregowany jest z wykorzystaniem centrosymetrycznego syntonu [Se-X]₂. Cząsteczki układają się w równoległe przesunięte względem siebie płaskie warstwy (Ryc. 107).



Ryc. 107. Ułożenie cząsteczek w kryształach **6[Cl]**: motyw I z zaznaczonymi odległościami pomiędzy atomami uczestniczącymi w kontaktach stabilizujących pojedynczą warstwę (dół); arkusze cząsteczek w jednej warstwie (górze).

Cząsteczki wody zaangażowane są w oddziaływania typu C—H \cdots O z pierścieniem benzenowym kationu **6** a dodatkowo w kontakty z atomami chloru O—H \cdots Cl, które stanowią siły scalające sąsiednie warstwy (odległość H \cdots Cl wynosi 2.458–2.629 Å, O(H) \cdots Cl to 3.286–3.385 Å a wartość kąta O—H \cdots Cl leży w przedziale 164.83–170.44 Å). Warstwy te stabilizowane są również na drodze sił π -elektronowych pomiędzy pierścieniami aromatycznymi *N*-metylobenzo-2,1,3-selenadiazolu **6** (Ryc. 108).

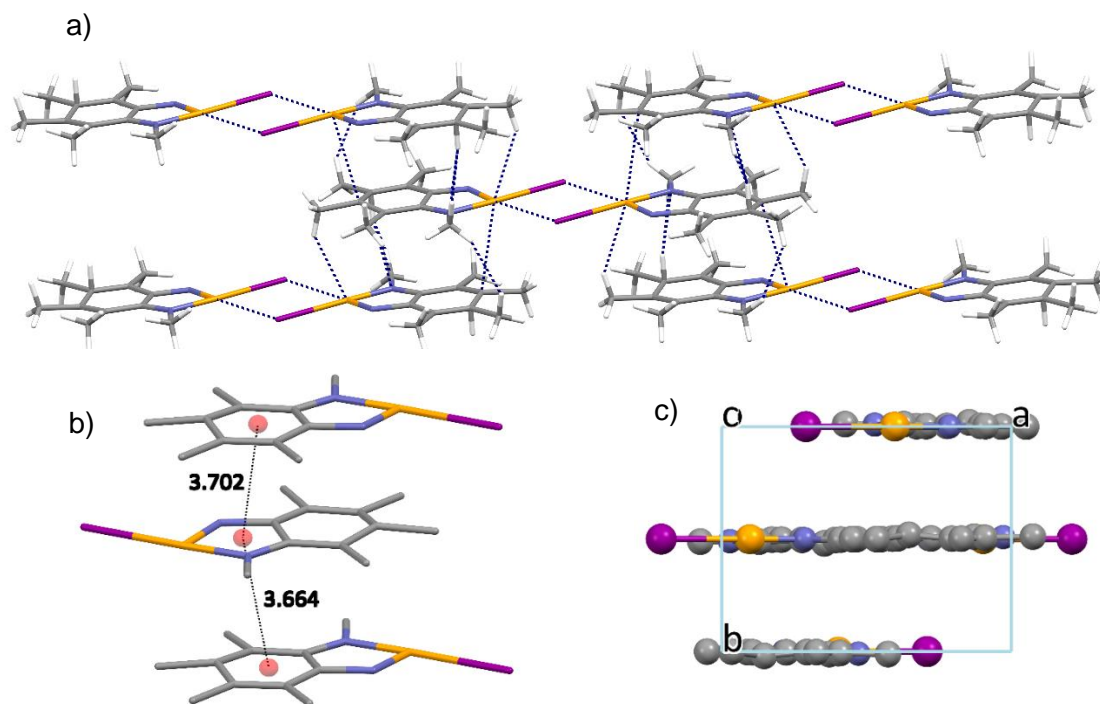


Ryc. 108 Sposób kontaktowania się sąsiadujących ze sobą warstw w kryształach **6[Cl]**.

Pomimo licznych prób nie udało mi się uzyskać monokryształu **6[Br]** o jakości dyfrakcyjnej. Na podstawie otrzymanych widm UV-Vis (Ryc. 104) podejrzewam jednak, że struktura krystalograficzna soli **6[Br]** wyjawia analogię do **6[Cl]** oraz **6[I]**.

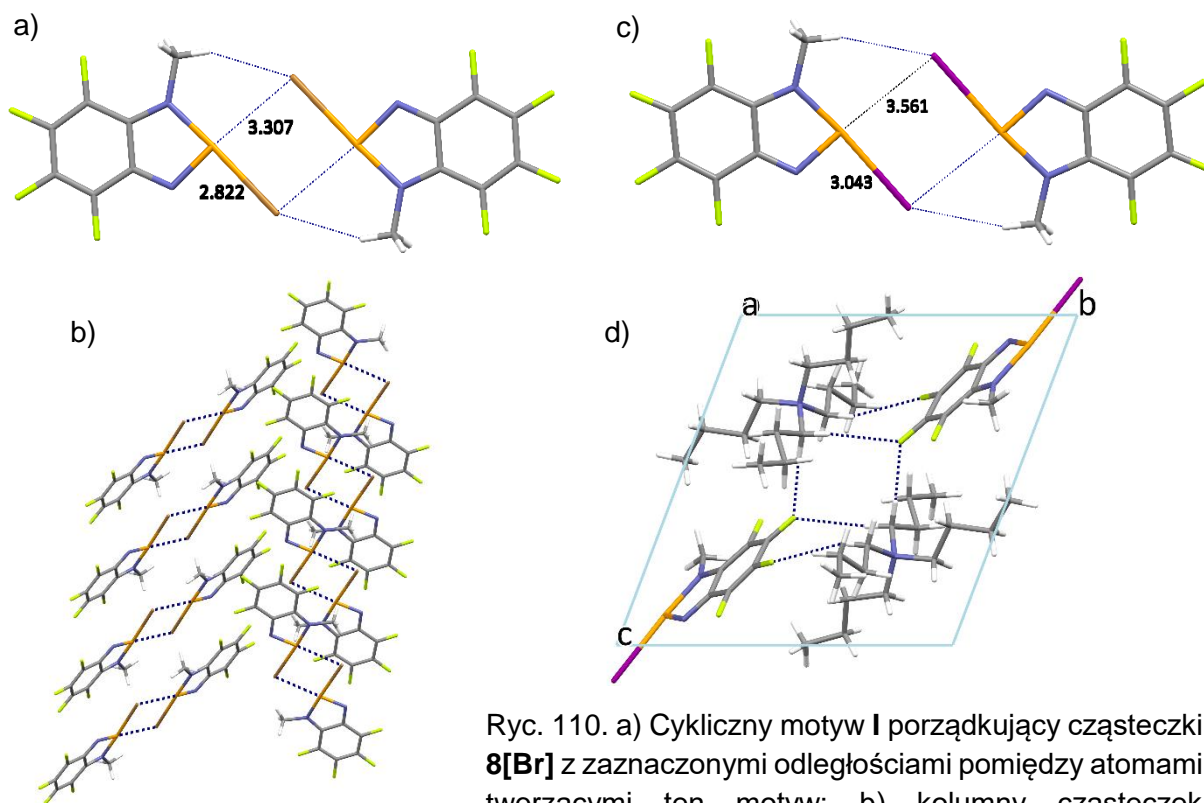
Kolejno postanowiłam sprawdzić czy modyfikacja macierzystego rdzenia benzo-2,1,3-selenadiazolu na przykład poprzez wprowadzenie dodatkowych grup do pierścienia benzenowego wpłynie na zmianę sposobu samoagregacji molekuł w ciele stałym. W pierwszej kolejności postanowiłam wprowadzić w pozycję 4,5,6 oraz 7 tego pierścienia grupy metylowe w miejsce atomów wodoru. Modyfikacja tego typu miała na celu zwiększenie przeszkód sterycznych oraz wprowadzenie dodatkowych, słabych oddziaływań typu C—H \cdots X (gdzie X to dowolny elektroujemny atom obecny w próbce). Z drugiej strony zdecydowałam na wprowadzenie silnie elektroujemnych atomów fluoru w strukturę benzo-2,1,3-selenadiazolu.

Pierwsza otrzymana w ten sposób sól **7[I]** krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Cząsteczki w kryształach połączone są systemem wiązań I \cdots Se (3.030–3.710 Å) w płaskie warstwy równoległe do rodziny płaszczyzn (010). Zgodnie z przewidywaniami łączność pomiędzy warstwami stanowią słabe kontakty C—H \cdots N oraz oddziaływania pomiędzy pierścieniami sąsiadującymi ze sobą benzo-2,1,3-selenadiazoli, które ułożone są w sposób „głowa do ogona” (ang. *head-to-tail fashion*). Odległości pomiędzy centrami wyznaczanymi przez oddziałujące ze sobą pierścienie wynosi 3.664–3.702 Å (Ryc. 109).



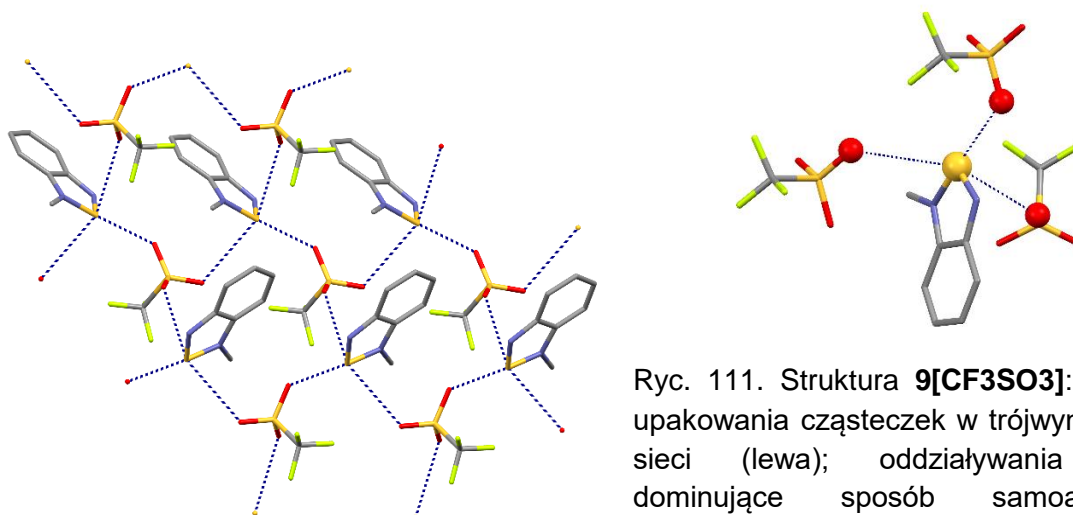
Ryc. 109. Struktura soli **7[I]**: a) sąsiadujące ze sobą warstwy cząsteczek z zaznaczonymi oddziaływaniami pomiędzy warstwami jak i w obrębie jednej warstwy; b) siły π -elektronowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi z zaznaczonymi odległościami pomiędzy centrami tych pierścieni, atomy H nie zostały uwzględnione na rysunku w celu poprawienia jego czytelności; c) równoległe ułożone warstwy cząsteczek widziane wzdłuż osi c, atomy H zostały usunięte również z tej projekcji.

Następnie otrzymałam i poddałam analizie rentgenostrukturalnej jodek oraz bromek *N*-metylo-4,5,6,7-tetrafluorobenzo-2,1,3-selenadiazol-2-iowy (**8[I]** i **8[Br]**). Obydwie uzyskane pochodne organizowane są za pomocą centrosymetrycznego motywu **I** (Ryc. 103) z wykorzystaniem syntonu $[\text{Se}-\text{X}]_2$. Co zaskakujące, w trójskośnym kryształku związku **8[I]** obecna jest również cząsteczka jodku tetrabutylamoniumowego wykorzystywanego podczas wymiany anionu z trifluoromatanosulfonianowego na jodkowy. Sieć oddziaływań typu $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{I}^-$ oraz $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Se}$ pomiędzy różnoimiennymi składnikami kompleksu buduje trójwymiarową sieć, w której wyróżnić można dimery **8[I]** (Ryc. 110). Oddziaływania stakingowe nie występują w strukturze pochodnej **8[I]**. Z kolei kontaktujące się za sobą pierścienie aromatyczne odgrywają kluczową rolę w procesie samoagregacji cząsteczek w związku **8[Br]**. Pary soli organizowane są w stosy stabilizowane tego typu kontaktami, w których perfluorowane fragmenty aromatyczne układają się jedno nad drugimi z silnym przesunięciem względem siebie. Dodatkowa stabilizacja stosów odbywa się na drodze sił pomiędzy systemami π pierścieni diazolowych a anionami Br^- . Kolumny sąsiadujących ze sobą stosów kontaktują się w wyniku sił $\text{C}-\text{F}\cdots\text{Br}^-$ oraz $\text{C}-\text{F}\cdots\text{F}-\text{C}$ tworząc trójwymiarową sieć (Ryc. 110).



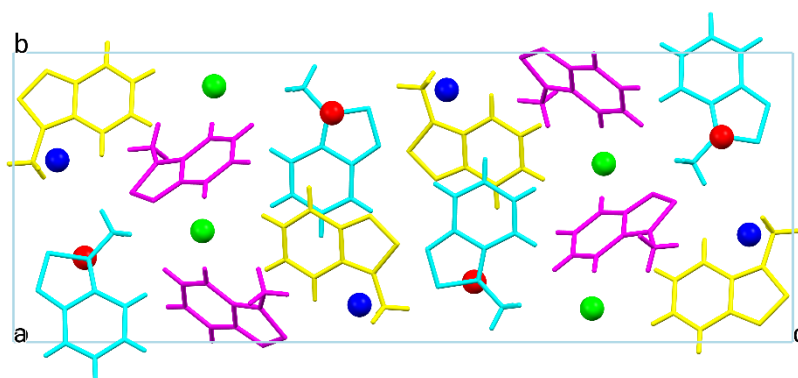
Ryc. 110. a) Cykliczny motyw I porządkujący cząsteczki **8[Br]** z zaznaczonymi odległościami pomiędzy atomami tworzącymi ten motyw; b) kolumny cząsteczek w pochodnej **8[Br]**; c) cykliczny motyw I scalający cząsteczki **8[I]** z zaznaczonymi odległościami pomiędzy atomami go tworzącymi; d) upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej kryształu **8[I]**.

Uzyskane wyniki z udziałem selenadiazoli zainspirowały mnie do syntezy pochodnych zawierających atom siarki w pierścieniu diazolowym. Badania tego typu wydają się szczególnie interesujące ze względu na to, że oddziaływania $S \cdots N$ charakteryzują się niewielką mocą, przez co benzo-2,1,3-tiadiazole zazwyczaj nie ulegają samoagregacji z wykorzystaniem cyklicznego syntonu $[S-N]_2$ w ciele stałym. W świetle powyższego ciekawy wydaje się sposób asocjacji cząsteczek *N*-monoalkilowanych soli tych związków. Pochodne **9[I]**, **9[Br]** oraz **9[Cl]** otrzymałam w ten sam sposób jak uprzednio opisane sole selenadiazolu **6**. Wyjściowy trifluorometanosulfonian **9[CF₃SO₃]** poddałam również analizie krystalochemicznej, gdyż jego struktura nie została dotychczas opisana. Składniki jednoskośnego kryształu **9[CF₃SO₃]** agregowane są z wykorzystaniem oddziaływań $S \cdots O$, $C-H \cdots O$ oraz $N \cdots O$. Atom siarki z benzo-2,1,3-tiadiazolu oddziałuje z trzema atomami tlenu z trzech otaczających go anionów $CF_3SO_3^-$. Odległości pomiędzy atomami uczestniczącymi w tych kontaktach leżą w przedziale 2.810–3.279 Å (Ryc. 111). W trójwymiarowej strukturze soli, która dodatkowo stabilizowana jest kontaktami $C-H \cdots \pi$, nieobserwowany jest żaden z motywów zaproponowanych przez zespół prof. Vargas-Baca'y (Ryc. 103), brak jest również analogii strukturalnej do wcześniej opisanych soli z udziałem benzo-2,1,3-selenadiazoli.



Ryc. 111. Struktura **9[CF₃SO₃]**: sposób upakowania cząsteczek w trójwymiarowej sieci (lewa); oddziaływania S...N dominujące sposób samoagregacji cząsteczek w kryształ (górze). Atomy H zostały usunięte.

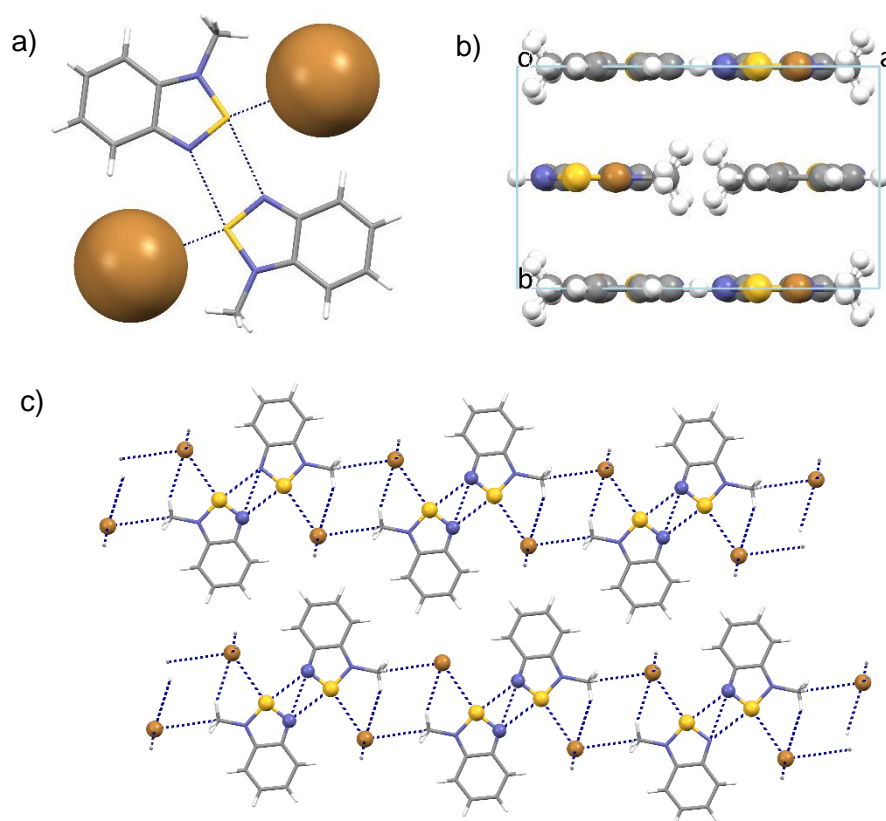
Jednostka asymetryczna komórki elementarnej kolejnej uzyskanej przez mnie soli *N*-metylobenzo-2,1,3-tiadiazolu **9[I]** składa się z trzech symetrycznie niezależnych kationów **9** oraz trzech niezwiązanych żadnym elementem symetrii anionów I⁻. Skomplikowana trójwymiarowa sieć tworzona jest za pomocą sił typu N...S, S...I⁻, C—H...I⁻ oraz C—H...N. Samoasocjacja składników kryształu przebiega z wykorzystaniem motywu **IV**, na drodze cyklicznego syntonu [N—S]₂ oraz motywu **II** (Ryc. 103). Odległość pomiędzy atomami siarki i azotu tworzącymi centrosymetryczny synton wynosi 3.479 Å (Ryc. 112).



Ryc. 112. Upakowanie komórki elementarnej kryształu **9[I]**. Cząsteczki równoważne symetrycznie zaznaczono jednym kolorem.

Jednoskośny kryształ **9[Br]** porządkowany jest z wykorzystaniem motywu **II** zaproponowanym dla soli selenadiazoli (Ryc. 103) w wyniku oddziaływań typu N...S (2.867 Å), S...Br⁻ (3.325 Å) oraz licznych kontaktów C—H...Br⁻. Zaskakująco kationy **9** organizowane

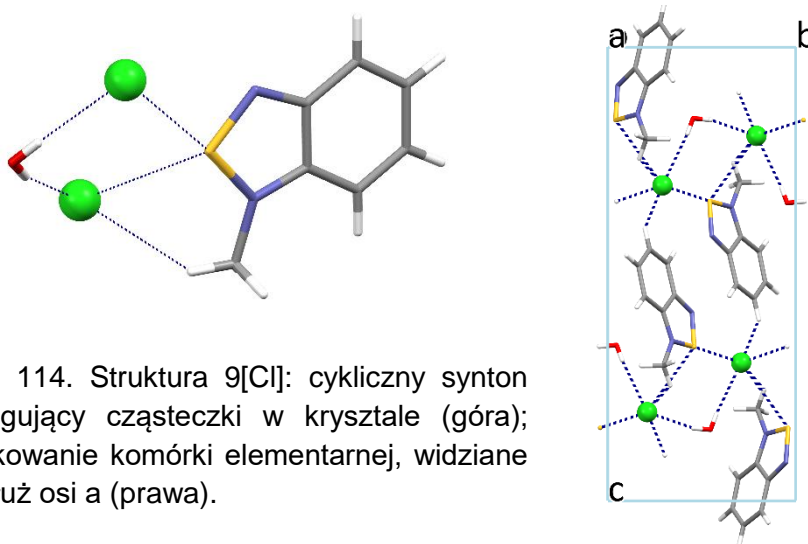
są w dimery za pośrednictwem centrosymetrycznego syntonu $[S-N]_2$. Wszystkie składniki pochodnej **9[Br]** zajmują położenie szczególne w kryształie na płaszczyźnie zwierciadlanej. Pojedyncza, płaska warstwa tworzona jest przez przesunięte względem siebie taśmy cząsteczek. Łączność pomiędzy równoległe ułożonymi, sąsiednimi warstwami zapewniana jest poprzez siły stakingowe pomiędzy pierścieniem diazolowym a anionami bromkowymi. Odległości pomiędzy centrum tego pierścienia a anionami Br^- leżącymi w przyległych warstwach leży w przedziale 3.252–3.539 Å (Ryc. 113).



Ryc. 113. Struktura rentgenograficzna związku **9[Br]**: a) motyw II; b) równoległe warstwy, widok wzdłuż osi *c*; c) taśmy cząsteczek tworzących pojedynczą warstwę, widziane wzdłuż osi *b*.

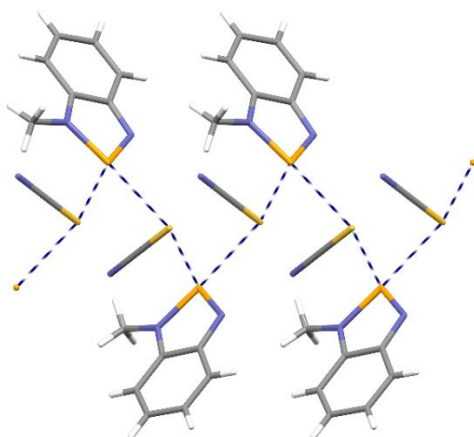
Ostatnia otrzymana przeze mnie w tej grupie pochodna **9[Cl]** (układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$) wykryła w postaci hydratu. Część asymetryczna składa się z jednej cząsteczki soli i z jednej cząsteczki wody. Obecność wody w kryształie ma znaczący wpływ na uporządkowanie cząsteczek. Atom siarki z kationu **9** kontaktuje się z dwoma anionami chlorkowymi ale cykliczny synton $[S-X]_2$ nie jest tworzony, gdyż każdy z anionów jednocześnie współuczestniczy w tworzeniu wiązania wodorowego z cząsteczką wody. Odległości pomiędzy atomami S oraz Cl wynoszą 3.047 oraz 3.509 Å. Struktura

stabilizowana jest ponadto oddziaływaniami typu C—H···Cl⁻. Pierścienie benzenowe cząsteczek **9** kontaktują się ze sobą. Odległości pomiędzy centroidami wyznaczanymi przez sąsiednie pierścienie aromatyczne wynoszą 3.963 oraz 4.201 Å (Ryc. 114).



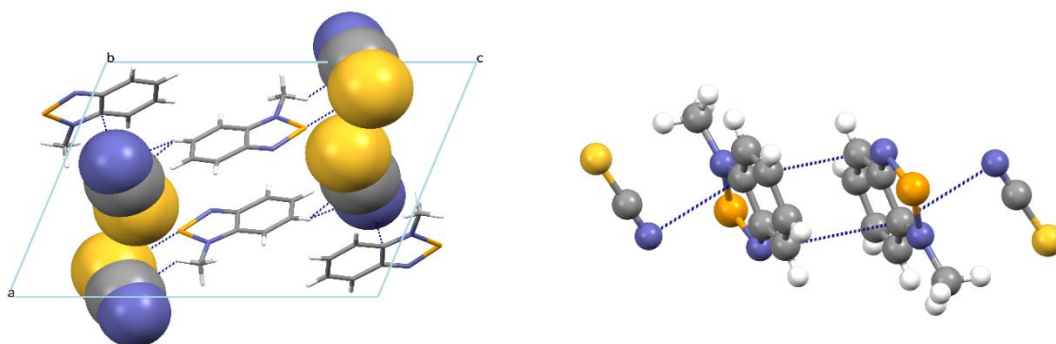
Ryc. 114. Struktura 9[Cl]: cykliczny synton agregujący cząsteczki w kryształach (górną); upakowanie komórki elementarnej, widziane wzdłuż osi a (prawa).

W ostatnim kroku zamierałam sprawdzić sposób agregacji soli *N*-metylobenzo-2,1,3-chalkogenadiazoli innych niż halogenkowych. W tym celu przeprowadziłam wymianę anionu w wyjściowych trifluorometanosulfonianach **6[CF₃SO₃]** oraz **9[CF₃SO₃]** na rodanki uzyskując związki **6[SCN]** oraz **9[SCN]**. Analiza rentgenograficzna ich struktur wykazała brak zbieżności strukturalnej obu pochodnych. W przypadku **6[SCN]** (grupa przestrzenna *P*2₁/*n*, t.t. 144–145°C) jednostka asymetryczna komórki elementarnej zawiera jedną cząsteczkę **6[SCN]**. W kryształach nie obserwowane są syntony [Se—N]₂ ani [Se—X]₂. Obecne w kryształach jony oddziałują ze sobą na drodze kontaktów NCS···Se tworząc polimeryczne łańcuchy rozciągające się w kierunku [0–10] (Ryc. 115), które układają się w trójwymiarową sieć za pomocą sieci oddziaływań π-elektronowych oraz sił C—H···N (Ryc. 116). Odległość pomiędzy atomami S i Se wynosi 2.918–3.410 Å.



Ryc. 115. Nici polimeryczne tworzone w pochodnej **6[SCN]** na drodze oddziaływań $\text{NCS}\cdots\text{Se}$.

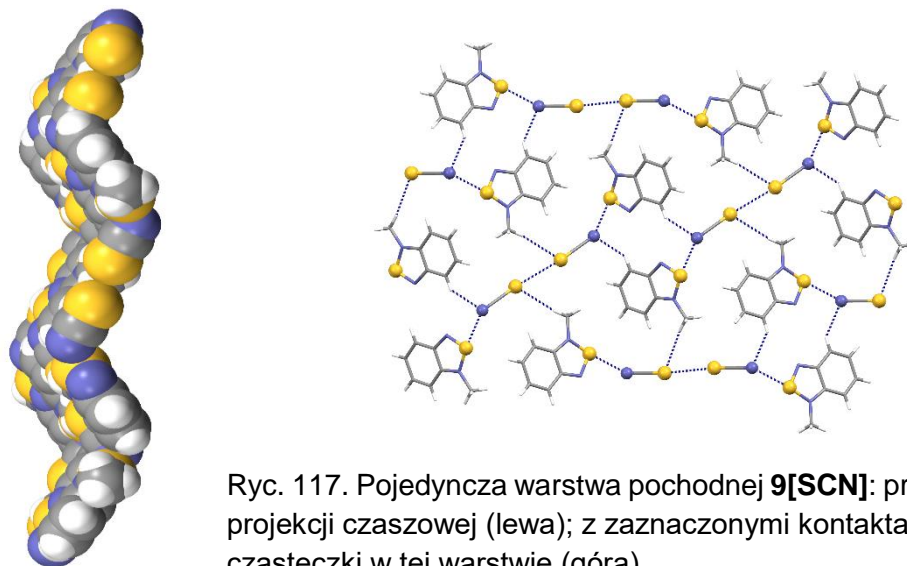
Ponadto cząsteczki w pochodnej **6[SCN]** porządkują się w heterotetrameryczne pakiety typu ABBA na drodze oddziaływań stakingowych. Każda z cząsteczek **6** oddziałuje z sąsiednią cząsteczką **6** oraz z niewiążącymi parami elektronowymi atomów azotu z anionu rodankowego SCN^- (Ryc. 116).



Ryc. 116. Sposób upakowania cząsteczek w komórce elementarnej **6[SCN]**, widziany wzdłuż osi *b* (lewa) oraz stosy cząsteczek **6[SCN]** agregujących się z wykorzystaniem oddziaływań π -elektronowych.

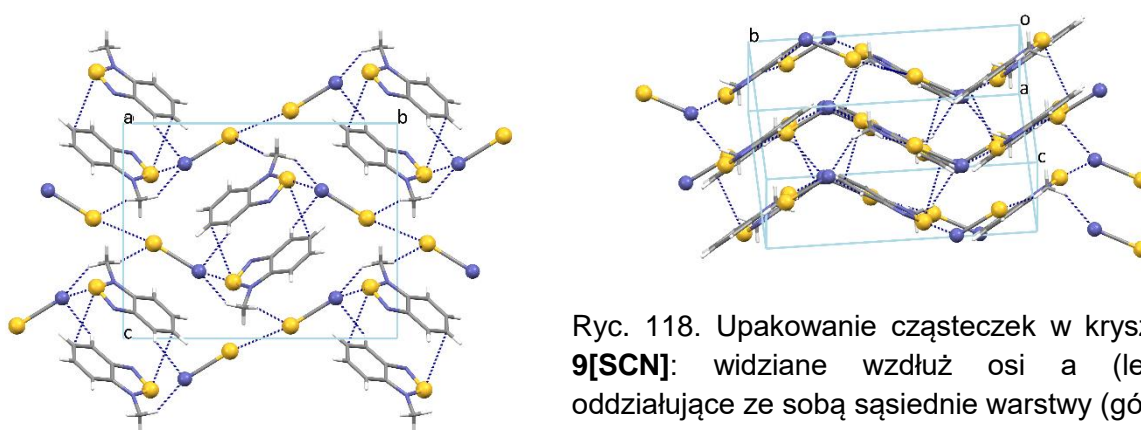
Kolejny uzyskany przeze mnie rodanek **9[SCN]** krystalizuje w układzie jednoskośnym grupy przestrzennej $P2_1/c$. Jony w kryształach układają się w skomplikowany sposób z wykorzystaniem licznych typów oddziaływań. Dwuwymiarowa warstwa o strukturze pofałdowanej kartki stabilizowana jest oddziaływaniami typu $\text{S}\cdots\text{S}$ pomiędzy anionami rodankowymi, $\text{N}\cdots\text{S}$ pomiędzy atomem azotu z SCN^- a atomem S z pierścienia tiaodiazolowego oraz $\text{C-H}\cdots\text{N}$ (pierścień benzenowy– NCS^-) i $\text{C-H}\cdots\text{S}$ (grupa metylowa-

SCN^-) (Ryc. 117). Odległości pomiędzy atomami biorącymi udział w tych oddziaływaniach przedstawione zostały w tabeli 5 (Tab. 5).



Ryc. 117. Pojedyncza warstwa pochodnej **9[SCN]**: przedstawiona w projekcji czasowej (lewa); z zaznaczonymi kontaktami scalającymi cząsteczki w tej warstwie (góra).

Sąsiednie warstwy układają się równolegle do siebie tworząc trójwymiarową sieć stabilizowaną oddziaływaniami stakingowymi pomiędzy pierścieniami kationów *N*-metylobenzo-2,1,3-tiadiazolowymi (odległości pomiędzy centrami kontaktujących się pierścieni wynoszą 3.720 Å) oraz na drodze stosunkowo silnych sił C—H \cdots N pomiędzy grupą metylową a atomem azotu z anionu SCN^- . Odległość H \cdots N to 2.485 Å (Ryc. 118).



Ryc. 118. Upakowanie cząsteczek w kryształ **9[SCN]**: widziane wzdłuż osi *a* (lewa); oddziałujące ze sobą sąsiednie warstwy (góra).

Tab. 5. Odległości pomiędzy atomami biorącymi udział w oddziaływaniach niekowalencyjnych w kryształach **9[SCN]**.

typ	odległość (Å)
S23...S23	3.438
S10...N21	2.723
C3—H3A...N21	2.693
C4—H4A...S23	2.914
C4—H4C...N21	2.485

Uzyskane przeze mnie wyniki wskazują jednoznacznie, że w przypadku soli *N*-metylobenzo-2,1,3-selenadiazoli cykliczny motyw **I** powstający na drodze syntonu $[\text{Se}-\text{X}]_2$ dominuje sposób agregacji tych cząsteczek niezależnie od obecności i charakteru podstawników w skondensowanym pierścieniu benzenowym. Ponadto oddziaływania typu $\text{Se}\cdots\text{X}^-$ skutecznie konkurują z drugorzędowymi kontaktami $\text{Se}\cdots\text{N}$ bez względu na wykorzystany rodzaj anionu. Okazało się jednak, że sól rodankowa *N*-metylobenzo-2,1,3-selenadiazolu pomimo moich oczekiwań nie wykazuje analogii strukturalnej z solami halogenkowymi. Struktury soli tiadiazoli okazały się natomiast bardzo trudne do przewidzenia. Żadna z analizowanych pochodnych nie ujawnia zbieżności strukturalnej. W większości przypadków cząsteczki w fazie stałej *N*-metylobenzo-2,1,3-tiadiazoli kontaktują się na drodze współdziałania różnych typów sił. Co ciekawe, w przypadku soli jodkowej **9[I]** i bromkowej **9[Br]** cząsteczki agregowane są z wykorzystaniem cyklicznego syntonu $[\text{S}-\text{N}]_2$. Podsumowując kooperujące ze sobą siły o porównywalnej mocy oraz dodatkowo możliwość występowania sieci słabych kontaktów powodują, że projektowanie struktur krystalicznych z udziałem benzo-2,1,3-tiadiazoli wydaje się niemożliwe na dzisiejszy stan wiedzy.

	6[Cl]	6[I]	6[SCN]
Wzór sumaryczny	C ₇ H ₇ N ₂ Se·Cl·H ₂ O	C ₇ H ₇ N ₂ Se·I	C ₇ H ₇ N ₂ Se·SCN
Rozpuszczalnik	MeOH/PhCH ₃	MeOH/PhCH ₃	MeOH
Temperatura topnienia	171–173°C (dec.)	174–175°C	144–145°C
<i>M_r</i>	251.57	325.01	256.19
Grupa przestrzenna	<i>P</i> –1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura pomiaru [K]	295	295	295
<i>a</i> [Å]	6.1047(6)	6.4863(3)	11.2951(16)
<i>b</i> [Å]	7.4997(10)	13.1880(6)	5.8813(5)
<i>c</i> [Å]	10.5049(15)	10.7584(4)	15.4454(18)
α [°]	73.893(12)	90	90
β [°]	83.588(10)	92.978(4)	111.386(15)
γ [°]	83.297(9)	90	90
<i>Z</i>	2	4	4
<i>V</i> [Å ³]	457.33(10)	919.05(7)	955.40(19)
<i>D_x</i> [g/cm ³]	1.827	2.349	1.781
Rodzaj promieniowania	MoK α	MoK α	MoK α
μ [mm ⁻¹]	4.35	7.38	4.10
ϑ_{max} [°]	25.00	25.00	25.00
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2758, 1601, 1412	10819, 1614, 1440	5875, 1666, 1380
<i>R_{int}</i>	0.0417	0.0649	0.0673
<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.037, 0.082, 1.02	0.036, 0.090, 1.09	0.049, 0.121, 1.06
Liczba parametrów	116	101	121
Liczba więzów	0	0	0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å ⁻³]	0.466, –0.591	1.084, –0.601	0.944, –0.503

	9[Cl]	9[Br]	9[I]	9[SCN]
Wzór sumaryczny	C ₇ H ₇ N ₂ S·Br·H ₂ O	C ₇ H ₇ N ₂ S·Br	C ₇ H ₇ N ₂ S·I	C ₇ H ₇ N ₂ S·SCN
Rozpuszczalnik	CH ₃ CN	CH ₃ CN	CH ₃ CN	CH ₃ CN
Temperatura topnienia	111–112°C (dec.)	165–166°C (dec.)	145–147°C	134–135°C
<i>M_r</i>	202.66	284.17	278.11	209.29
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatura pomiaru [K]	293	293	293	295
<i>a</i> [Å]	5.7450(4)	11.4812(12)	7.5660(3)	5.7184(3)
<i>b</i> [Å]	8.0925(6)	6.7463(6)	11.7008(6)	14.3374(7)
<i>c</i> [Å]	19.564(2)	11.4473(12)	31.6418(14)	11.5295(8)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	93.543(8)	105.617(11)	93.677(4)	101.378(6)
γ [°]	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	2795.4(2)	4
<i>V</i> [Å ³]	907.83(14)	853.92(15)	12	926.69 (9)
<i>D_x</i> [g/cm ³]	1.483	2.210	1.982	1.500
Rodzaj promieniowania	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
μ [mm ⁻¹]	0.60	5.02	2795.4(2)	0.53
ϑ_{max} [°]	25.00	25.00	25.00	25.00
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	5760, 1593, 1433	2488, 812, 783	21436, 4905, 3746	5781, 1623, 1410
<i>R_{int}</i>	0.0394	0.0309	0.0534	0.0250
<i>R</i> [<i>F</i> ² >2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.099, 0.266, 1.30	0.039, 0.089, 0.96	0.042, 0.065, 1.07	0.035, 0.090, 1.06
Liczba parametrów	117	68	301	120
Liczba więzów	0	0	0	0
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ [e Å ⁻³]	1.133, -0.446	0.667, -0.496	0.440, -0.571	0.224, -0.184

	9[CF3SO3]	7[I]	8[I]	8[Br]
<i>Wzór sumaryczny</i>	C ₇ H ₇ N ₂ S·CF ₃ SO ₃	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ Se·I	C ₇ H ₃ F ₄ N ₂ Se·I C ₁₆ H ₃₆ N	C ₇ H ₃ F ₄ N ₂ Se·Br
<i>Rozpuszczalnik</i>	CH ₃ CN/PhCH ₃	MeOH	MeOH/PhCH ₃	CH ₃ COCH ₃ /PhCH ₃
<i>Temperatura topnienia</i>	87–89°C	>250°C (dec.)	150–153°C (dec.)	162–165°C
<i>M_r</i>	300.28	362.06	623.58	349.98
<i>Grupa przestrzenna</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Temperatura pomiaru [K]</i>	293	293	293	295
<i>a [Å]</i>	6.4759(5)	9.2203(7)	9.6896 (6)	5.9315(2)
<i>b [Å]</i>	11.4171(8)	7.1559(10)	12.2049 (10)	15.1885(6)
<i>c [Å]</i>	16.4314(12)	19.3428(18)	12.8995 (9)	11.5449(6)
<i>α [°]</i>	90	90	108.699 (7)	90
<i>β [°]</i>	99.541(7)	90.829(9)	100.314 (6)	104.420(5)
<i>γ [°]</i>	90	90	97.730 (6)	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V [Å³]</i>	1198.08(15)	1276.1(2)	1391.17 (18)	1007.31(8)
<i>D_x [g/cm³]</i>		1.885	2.254	2.308
<i>Rodzaj promieniowania</i>	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
<i>μ [mm⁻¹]</i>	0.49	5.33	3.77	7.72
<i>ϑ_{max} [°]</i>	25.00	25.00	25.00	25.00
<i>Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych symetrycznie, obserwowanych [I>2σ(I)]</i>	7608, 2111, 1640	7558, 2240, 848	8954, 4905, 3891	6671, 1761, 1357
<i>R_{int}</i>	0.0435	0.0959	0.0269	0.0445
<i>R[F²>2σ(F²)], wR(F²), S</i>	0.044, 0.106, 1.06	0.074, 0.240, 0.97	0.039, 0.089, 1.03	0.041, 0.089, 1.06
<i>Liczba parametrów</i>	164	141	294	137
<i>Liczba więzów</i>	0	0	0	0
<i>Δρ_{max}, Δρ_{min} [e Å⁻³]</i>	0.184, -0.333	1.385, -0.795	0.632, -0.417	0.566, -0.325

4

PODSUMOWANIE

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zaprojektowałam i następnie przeprowadziłam syntezę kilkudziesięciu kompleksów z wykorzystaniem oddziaływań międzycząsteczkowych. Opisany jako pierwszy, a zarazem najbardziej istotny etap prac obejmował opracowanie metodyki uzyskiwania systemów trójskładnikowych typu polipseudorotaksanów bazujących na cząsteczce permetylowanego pillar[5]arenu **MeP5A**. Dzięki otrzymanym wynikom udało mi się dowieść, że:

- wiązania halogenowe z powodzeniem mogą stanowić siłę scalającą polipseudorotaksany (podobnie jak wiązania wodorowe),
- projektowanie układów trójskładnikowych w fazie stałej opierające się na analizie struktury substratów oraz ich natury chemicznej jest możliwe,
- sposób uzyskiwania trójskładnikowych ciał stałych może znacząco różnić się od metod formowania systemów dwuskładnikowych,
- kluczową rolę podczas syntezy układów wieloskładnikowych odgrywa dobór rozpuszczalnika,
- permetylowany pillar[5]aren ze względu na sztywny, bogaty w elektrony kanał, dużą rozpuszczalność oraz łatwą syntezę stanowi idealną obręcz do formowania rotaksanów.

Następnie przeprowadziłam serię badań dotyczących otrzymywania układów heksagonalnych o topologii (6,3) i strukturze plastra miodu. Udało mi się uzyskać kilkanaście kompleksów tego typu opierających się na trygonalnych pochodnych 2,4,6-tris(4-pirydylo)-1,3,5-triazynie (**4-tpt**) (rozd. 3.2.) oraz cyklicznym triimidazolu (**Im₃**) (rozd. 3.4.). W swoich projektach wykorzystałam metodykę przeniesienia symetrii cząsteczkowej substratów na symetrię kryształu. W toku prac nad tego typu układami otrzymałam kilka niezwykle rzadko występujących agregatów charakteryzujących się porowatością. W tym miejscu muszę jednak przyznać, że projektowanie adduktów z kanałami wypełnionymi tylko cząsteczkami rozpuszczalników nie jest w pełni możliwe. Powodem tych barier jest występowanie interpenetracji sieci oraz ich przeplatanie się, które skutkują formowaniem sieci o dużej gęstości. Podczas realizacji pracy miałam do czynienia dwukrotnie z interpenetrowaniem sieci w przypadku kompleksów **Im₃·hqu** oraz **Im₃·titfb**.

W ramach niniejszej rozprawy wykorzystałam ponadto ugrupowanie *N*-nitrozoaminowe do współuczestniczenia w wiązaniu halogenowym z szeroko wykorzystywanymi halogenopochodnymi 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-dijodobenzenem (**ditfb**) oraz 1,4-bis(jodoetylo)benzenem (**dieb**). Należy w tym miejscu dodać, że tego typu kompleksy nie zostały dotychczas opisane. Uzyskane struktury dowiodły założonej przeze mnie tezy, że to atom tlenu z grupy nitrozowej oddziałując z atomem halogenu stanowi główny czynnik porządkujący niekowalencyjnie związane addukty. Co ciekawe zaprezentowane kompleksy potencjalnie mogą znaleźć się w kręgu zainteresowania przemysłu zbrojeniowego, gdyż jak powszechnie wiadomo *N*-nitrozoaminy są prekursorami do otrzymywania nitramin, które wykazują silne właściwości wybuchowe.

Ostatnia część badań własnych opierała się na eksploatacji rdzenia benzo-2,1,3-chalkogenadiazolowego w konstruowaniu uporządkowanych faz stałych. Z jednej strony zademonstrowałam, że cykliczny synton supramolekularny $[\text{Se-N}]_2$ bazujący na oddziaływaniu drugorzędowym jest powtarzalny i odpowiada za porządkowanie większości uzyskanych kompleksów w sieci krystalicznej. Dodatkowo pokazałam, że pierścień diazolowy może jednocześnie wiązać cząsteczki posiadające ugrupowania zdolne do uczestniczenia w wiązaniach wodorowych lub halogenowych. W przypadku prób współkrystalizacji benzo-2,1,3-selenadiazoli z kwasem anilowym (**ani**) oraz chloroanilowym (**cla**) cykliczny czteroczłonowy synton został rozbity a oddziaływania typu $\text{O-H}\cdots\text{N}$ oraz $\text{N-Se}\cdots\text{O}$ spowodowały powstawanie cyklicznego heterosyntonu pomyślnie konkurującego z siłami $\text{S}\cdots\text{N}$.

W toku prowadzonych badań zaobserwowałam możliwość tworzenia się innego typu syntonu $[\text{Se-X}^-]_2$ współzawodniczącego z syntonem $[\text{Se-N}]_2$ w procesie samoasocjacji selenadiazoli w ciele stałym. Odkrycie tego typu zainspirowało mnie do syntezy kilkunastu soli, w których spodziewałam się wystąpienia takiego syntonu. Badania rozszerzyłam o analizę soli *N*-metylobenzo-2,1,3-tiadiazoliowych. Wyniki jakie uzyskałam pokazują, że w przypadku soli metylowanych benzo-2,1,3-selenadiazoli cykliczny motyw $[\text{Se-X}^-]_2$ odgrywa znaczącą rolę porządkującą składniki w kryształach uzyskanych pochodnych, nawet wtedy, gdy struktura macierzystego rdzenia benzenowego została zmodyfikowana np. poprzez wprowadzenie grup metylowych lub atomów fluoru. Zaprojektowanie analogicznych struktur wykorzystujących synton $[\text{S-X}^-]_2$ z udziałem benzo-2,1,3-tiadiazoli okazało się niemożliwe. W niektórych przypadkach oddziaływania $\text{S}\cdots\text{N}$ oraz $\text{S}\cdots\text{X}^-$ kooperują ze sobą tworząc trójwymiarowe agregaty w innych jeden z opisywanych typów oddziaływań przejmuje dominującą rolę podczas asocjacji cząsteczek w kryształach.

5

SUMMARY

Crystal engineering has already achieved high level of sophistication which enable to create simple supermolecule with desired crystalline structure and even space group symmetry based on the topology of building blocks.^{5,13} Thus, the attention of crystal engineers has been directed towards the design of more complex supramolecular arrays. To that end, for my PhD project I was exploring the subject of interplay of the intermolecular interactions in the construction of new supramolecular aggregates characterized by complicated and rare structures taking advantage from rational design. This thematic was undertaken in order to the design and the synthesis of new binary or tertiary complexes. Their self-assembly modes were investigated with the use of crystallographic analysis.

The aim of the first part of this dissertation was to map out the methodology for the formation of tertiary polypseudorotaxanes self-assembled by halogen bonding interactions. After a careful structure and chemical nature analysis the permethylated pillar[5]arene **MeP5A** was selected as a wheel molecule tapped on the halogen bonded supramolecular polymeric axis. The results showed that:

- halogen bond can possibly constitute self-assembling factor of the polypseudorotaxanes in the solid state,
- it has become possible to design tertiary supramolecular complexes,
- the approach for the formation of tertiary complexes can significantly differ from binary ones,
- the solvent selection is the key part in the creation of multicomponent aggregates,
- the **MeP5A** molecule is particularly appropriate polypseudorotaxane wheel due to its rigid electron-rich cavity, good solubility and the easy availability.

Another part of my dissertation has been composed of the rational design of supramolecular aggregates demonstrating attractive honeycomb-like structure with use of halogen or hydrogen bonds. I have reported the preparation and crystal structure determination of some (6,3) templated complexes obtaining from co-crystallization of the tritopic linkers like 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (**4-tpt**) and cyclic triimidazole (**Im₃**). In my research I used the approach for the constructing of hexagonal crystallines by effective

transferring of the D_{3h} symmetry of molecular building blocks to supramolecular symmetry of crystals. In course of my investigations I managed to synthesize challenging porous organic frameworks, analogues of inorganic zeolites. The porous materials have been technologically useful as a result of their sponge-like nature but the rational design of crystals possessing these particular characteristics remains still unfeasible accordingly to the fact that molecular crystals tend to crystallize in accordance with Kitaigorodskii's principle avoiding empty spaces in crystal patterns. Moreover, open structures typically collapse as a result of the interpenetration and self-inclusion of nets. In my case net interpenetration was observed twice for **Im₃·hqu** and **Im₃·titfb** complexes.

Furthermore, I succeed in the exploitation of unused thus far *N*-nitrosamine group for participation in halogen bonding with commonly used donors as 1,2,4,5-tetrafluoro-3,6-diiodobenzene (**ditfb**) and 1,4-bis(iodoethynyl)benzene (**dieb**). The results have proven my assumption that were made regarding to assembly mode of halogen bonded *N*-nitrosamines in solid state. Interestingly, molecules in the reported complexes are connected into 1D chains though short $N=O\cdots I$ contacts. The research oscillating around *N*-nitrosamines are of the special significance due to their explosive properties affording energetic materials source for military and power sector.

In last part of my PhD project I have considered the benzo-2,1,3-chalcogenadiazoles ability to act as supramolecular tecton. On one side I have demonstrated that the cyclic $[Se-N]_2$ supramolecular synthon based on secondary binding interactions is typically responsible for self-array mode of benzo-2,1,3-selenadiazoles in solid state. Moreover, diazole ring can be simultaneously involved in another type of interaction for example hydrogen or halogen bonding taking advantage from the presence of lone pair found with nitrogen atom not engaged in dimer formation. This dimers were not observed in the case of co-crystallization of benzo-2,1,3-selenadiazoles with neither anilic acid (**ani**) nor chloranilic acid (**cla**). Thus the short $O-H\cdots N$ and $N-Se\cdots O$ contacts lead to the formation of cyclic heterosynthon facing $N\cdots S$ forces. In course of the research concerning chalcogenadiazole derivatives I have observed another type of supramolecular synthon $[Se-X^-]_2$ playing a crucial role in self-assembly manner of some *N*-methylated benzo-2,1,3-selenadiazole salts. Nevertheless, X-ray analysis of the different salts of *N*-methylated benzo-2,1,3-thiadiazoles reveals that the competition between $S\cdots N$ and $S\cdots X^-$ forces and the multiplicity of weak interactions preclude correct prediction of their crystal structures.

To conclude the research that I have reported in my doctoral thesis can be divided into two mainstreams that are within the scope of crystal engineering. First is to construct innovative multicomponent organic materials such as polypseudorotaxanes based on **Me5PA** macrocyclic wheel, whereas second rely on the exploitation of well-known methodology in the

formation of some complicated crystal structures like hexagonal frameworks, porous organics or chalcogenadiazole derivatives based materials.

6

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Reagenty używane w syntezach zostały zakupione u producentów odczynników chemicznych i większość z nich wykorzystana została bez dodatkowego oczyszczania. Bezwodny chlorek metylenu otrzymałam przeprowadzając destylację handlowego odczynnika z nad mieszaniny P_2O_5 i K_2CO_3 . Chlorek etylenu przed użyciem destylowałam z nad P_2O_5 . Suche trietyloaminę oraz dietyloaminę uzyskałam poprzez destylację w obecności KOH. Tetrahydrofuran oczyszczałam przed każdym użyciem destylując go z nad $LiAlH_4$. Bezwodny aceton otrzymałam poprzez destylację z nadnionego rozpuszczalnika z nad K_2CO_3 . Wypełnienie kolumn chromatograficznych stanowił żel krzemionkowy Merck, Kierselgel 60 (70-230 mesh). Do chromatografii cienkowarstwowej TLC używałam aluminiowych płytek pokrytych żelazem krzemionkowym firmy Merck Kierselgel 60 F₂₅₄. Jako detektor do płytek TLC wykorzystywałam lampę UV Benda Typ NU-4 KL o długości fali $\lambda = 254$ i 366 nm. Skład mieszanin rozpuszczalników w układach rozwijających podany został w stosunkach objętościowych (v/v). Skrót dec. (z ang. *decomposition*) oznacza rozkład.

Większość badań krystalograficznych prowadzona była we współpracy z grupą profesor Marii Gdaniec z Zakładu Krystalografii UAM w Poznaniu. W zależności od pomiaru prowadzono je na dyfraktometrze KumaCCD KM-4, wykorzystując promieniowanie Mo K α monochromatyzowane grafitem ($\lambda = 0.71073$ Å) lub na dyfraktometrze Oxford Diffraction SuperNova Atlas ze źródłem promieniowania oraz monochromatyzatorem w postaci: Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Analizę rentgenostrukturalną dotyczącą soli benzo-2,1,3-chalkogenodiazoli przeprowadził doktor Artur Sikorski z Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu Gdańskiego na dyfraktometrze rentgenowskim Gemini R Ultra z detektorem Ruby CCD firmy Oxford Diffraction.

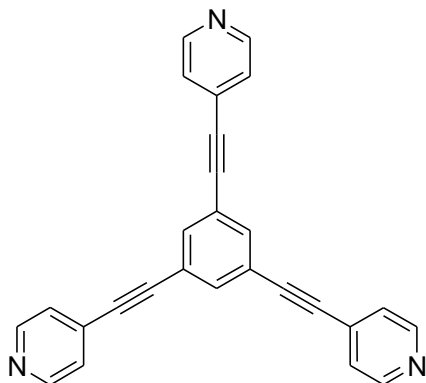
Badania strukturalne z wykorzystaniem magnetycznego rezonansu jądrowego przeprowadzone zostały na spektrometrze Bruker Avance III HD 400 MHz z sondą BBFO ^{31}P - ^{15}N oraz sondą trójkanałową TXI $^1H/^{13}C/^{31}P$.

Widma UV-Vis mierzone w roztworach zarejestrowałam z wykorzystaniem aparatu Beckman 3600. Pomiar widm UV-Vis w pastylce KBr przeprowadzony został w ICHO PAN w Warszawie za pomocą aparatu Jasco V-670.

Sposób otrzymywania oraz parametry uzyskanych kompleksów opisane zostały podczas omawiania wyników. Dodatkowo parametry krystalograficzne analizowanych

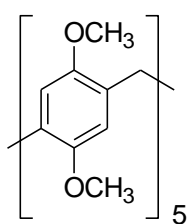
adduktów zestawiałam w tabelach umieszczonych po każdym z rozdziałów dotyczących badań własnych.

1,3,5- Tris(4-pirydyloetynylo)benzen (**4-tpeb**)



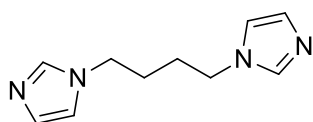
0,28 g ($8,8 \cdot 10^{-4}$ mol) 1,3,5-tribromobenzenu i 0,3 g ($2,9 \cdot 10^{-3}$ mol) 4-etynylopirydyny umieściłam w dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne. Do kolby wprowadziłam 20 ml bezwodnej trietyloaminy. Zawartość kolby doprowadziłam do wrzenia, po czym zaczęłam przepuszczać gaz obojętny przez mieszaninę do momentu osiągnięcia przez nią temperatury pokojowej. Następnie uszczelniłam układ i wprowadziłam do niego 66 mg ($5,7 \cdot 10^{-5}$ mol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Całość utrzymywałam w stanie łagodnego wrzenia przez 3 doby (postęp reakcji monitorowany był za pomocą TLC). Po tym czasie ochłodziłam zawartość kolby do temperatury pokojowej i odparowałam rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość rozpuściłam w 30 ml CHCl_3 i przemyłam H_2O (3x20 ml). Zebraną frakcję organiczną wysuszyłam MgSO_4 . Produkt oczyściłam z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej w gradiencie eluentu począwszy od mieszaniny *n*-heksan/AcOEt (7:3) kończąc na mieszaninie *n*-heksan/AcOEt (2:8). Otrzymałam 0,1 g **4-tpeb** w postaci beżowych kryształów z 29 % wydajnością. Temperatura topnienia produktu wynosi 230–231°C (dec.) (lit. 237°C (dec.)).¹³⁴ $R_f = 0,14$ (*n*-heksan/AcOEt (2:8)). Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła strukturę otrzymanego związku.

Permetylowany pillar[5]aren (**MeP5A**)

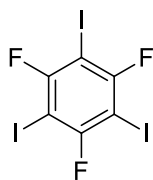


1,38 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mol) 1,4-dimetoksybenzenu umieściłam w kolbie 250 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną i rozpuściłam w 95 ml 1,2-dichloroetanu. Do tak przygotowanego roztworu dodałam 0,3 g ($3 \cdot 10^{-4}$ mol) paraformaldehydu i 5 ml kwasu trifluorooctowego. Całość utrzymywałam w stanie łagodnego wrzenia przez 2 godziny. W tym czasie mieszanina osiągnęła ciemnozielony kolor. Po ochłodzeniu mieszaninę wylałam na 600 ml MeOH. Wytrącony zielonkawy osad odsączyłam po czym oczyściłam go na drodze chromatografii kolumnowej, wykorzystując mieszaninę *n*-heksan/AcOEt w stosunku 2:8 jako czynnik wymywający. Otrzymany produkt krystalizowałam z toluenu otrzymując czysty produkt w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 250–251°C (lit. 248,8°C).⁹¹ Badania krystalochemiczne poświadczyły strukturę **MeP5A**.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.90 (s, 10H); 3.79 (s, 10H); 3.75 (s, 30H).

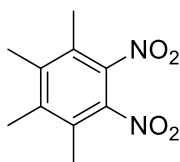
1,4-Bis(imidazol-1-ylo)butan (**bib**)

W kolbie dwuszyjnej 100 ml rozpuściłam 12,5 g (0,31 mol) NaOH w 12,5 ml wody destylowanej. Następnie do naczynia reakcyjnego wprowadziłam 60 ml toluenu, 1,31 g ($19,8 \cdot 10^{-3}$ mol) imidazolu oraz 0,73 g ($1,98 \cdot 10^{-3}$ mol) jodku tetrabutylamoniowego. Po rozpuszczeniu wszystkich reagentów wkropliłam 1,1 ml ($9,3 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,4-dibromobutanu. Całość termostatowałam przez noc w 60°C . Po tym czasie ostudziłam do temperatury pokojowej i dodałam 90 ml H_2O . Po kilku godzinach wypadły bladeżółte kryształy o temperaturze topnienia wynoszącej $77\text{--}85^{\circ}\text{C}$ (lit. $83\text{--}86^{\circ}\text{C}$).¹⁶⁴ Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła strukturę otrzymanego z 65% wydajnością produktu.

1,3,5-Trifluoro-2,4,6-trijodobenzen (**titfb**)

20 ml 95% H_2SO_4 wlałam do kolby dwuszyjnej 100 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i umieszczonej w łaźni chłodzącej (woda+lód). Po osiągnięciu $0\text{--}5^{\circ}\text{C}$ dodałam porcjami 3 g ($13,2 \cdot 10^{-3}$ mol) kwasu nadjodowego. Do tak przygotowanej zawiesiny dodałam powoli uprzednio rozarty w moździerzu jodek potasu. Całość reagowała gwałtownie i przybierała ciemnobrązowe zabarwienie. Następnie wkropliłam 0,93 ml ($8,86 \cdot 10^{-3}$ mol) *sym*-trifluorobenzenu utrzymując temperaturę reakcji na poziomie $0\text{--}5^{\circ}\text{C}$. Po wkropleniu całej ilości *sym*-trifluorobenzenu kolbę reakcyjną przenieśliam do łaźni olejowej i zaczęłam termostatować w 70°C przez 4 godziny. Po czym ostudziłam jej zawartość i wylałam na 200 g lodu. Po jego rozpuszczeniu przeprowadziłam ekstrakcję z wykorzystaniem eteru dietylowego (3×100 ml). Połączone warstwy organiczne połączyłam i przemyłam nasyconym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Po czym wysuszyłam bezwodnym siarczanem magnezu. Po odsączeniu środka suszącego i odparowaniu rozpuszczalnika uzyskałam 4,45 g ($8,73 \cdot 10^{-3}$ mol) **titfb** niewymagającego dodatkowego oczyszczenia z 99% wydajnością. Temperatura topnienia uzyskanego produktu leży w zakresie $150\text{--}153^{\circ}\text{C}$ (lit. 152°C).¹⁶⁵

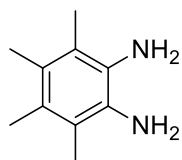
3,4,5,6-Tetrametylo-1,2-dinitrobenzen



57 ml 95% kwasu siarkowego umieściłam w kolbie dwuszyjnej 250 ml zanurzonej w łaźni lodowej (lód+ CaCl_2) i zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne. Do tak przygotowanej mieszaniny dodałam 16 ml dymiącego kwasu azotowego. Następnie wkropliłam 80 ml chloroformu utrzymując temperaturę mieszaniny poniżej 0°C . Kolejno dodałam małymi porcjami 8 g ($54,4 \cdot 10^{-3}$ mol) pentametylobenzenu. Po każdej porcji poczekałam, aby warstwa chloroformowa zmieniła barwę z bordowej na żółtą. Po dodaniu całej ilości pentametylobenzenu mieszaninę przenieśliam do rozdzielacza. Warstwy rozdzieliłam. Część chloroformową przemyłam wodą

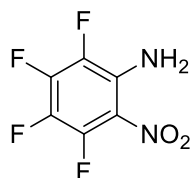
(1x100 ml) oraz nasyconym roztworem Na_2CO_3 (2x80 ml) a następnie wysuszyłam, wykorzystując siarczan magnezu jako środek suszący. Po jego odsączeniu i odparowaniu chloroformu na wyparce obrotowej uzyskałam 7,3 g produktu z 60% wydajnością w postaci żółtego ciała stałego o temperaturze topnienia równej 174–175°C (lit. 176–177°C).¹⁶⁶

1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrametylobenzen



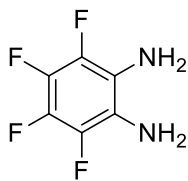
60 g hydratu chlorku cyny $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wprowadziłam do dwuszyjnej kolby kulistej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną. Do tego dodałam 20 ml 96% etanolu i 66 ml 36% HCl . Całość doprowadziłam do wrzenia. Po czym wkropiłam 4 g ($18 \cdot 10^{-3}$ mol) 3,4,5,6-tetrametylo-1,2-dinitrobenzenu w 20 ml 96% etanolu. Po zakończeniu dodawania substratu mieszaninę utrzymywałam w stanie wrzenia przez 1h. Po tym czasie zawartość kolby ostudziłam do temperatury otoczenia uzyskując chlorowoderek produktu w postaci białego osadu, który odsączyłam na lejku Buchnera przepłukując etanolem. Produkt przechowywałam w postaci chlorowodoru. 1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrametylobenzen uwalniałam z soli chlorkowej poprzez jej wytrąsanie w mieszaninie wodnego roztworu wodorotlenku potasu i octanu etylu (1:3). Produkt w postaci beżowego proszku charakteryzowany jest temperaturą topnienia wynoszącą 141–143°C (lit. 139–140°C).¹⁶⁷

2,3,4,5-Tetrafluoro-6-nitroanilina



10 ml ($77,7 \cdot 10^{-3}$ mol) 2,3,4,5,6-pentafluoronitrobenzenu oraz 300 ml bezwodnego eteru dietylowego umieściłam w kolbie dwuszyjnej 500 ml zabezpieczonej rurką z NaOH , do której wprowadziłam suchy gazowy amoniak za pomocą kapilarki umieszczonej pod powierzchnią rozpuszczalnika. Amoniak przepuszczałam przez mieszaninę reakcyjną przez 3 godziny. W tym czasie roztwór zrobił się żółty a w mieszaninie pojawił się osad. Po zakończeniu wysycania amoniakiem mieszałam całość przez noc w temperaturze pokojowej. Następnego dnia przesączyłam uzyskany osad przepłukując go kolejno eterem dietylowym oraz chloroformem. Połączone frakcje organiczne odparowałam a pozostałość oczyściłam z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej wykorzystując mieszaninę rozpuszczalników toluenu i heksanu w stosunku objętościowym 1:1 jako fazę wymywającą. 11 g produktu (67%) uzyskałam w postaci żółtego osadu topiącego się w temperaturze 40°C (lit. 41–43°C).¹⁶⁸

1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorobenzen

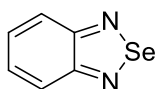


Produkt uzyskałam zgodnie z procedurą otrzymywania 1,2-diamino-3,4,5,6-tetrametylobenzenu wychodząc z 10 g ($47,6 \cdot 10^{-3}$ mol) 2,3,4,5-tetrafluoro-6-nitroaniliny, 88 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 97 ml 36% HCl oraz 46 ml 95% EtOH.

Mieszanina poreakcyjna została zneutralizowana za pomocą Na_2CO_3 .

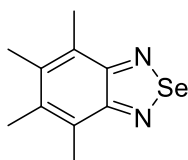
Wytrącone sole nieorganiczne przesączyłam przepłukując dichlorometanem. Przesącz przeniosłam do rozdzielacza. Fazę wodną ekstrahowałam CH_2Cl_2 . Po wysuszeniu warstwy organicznej i odparowaniu rozpuszczalnika uzyskałam beżowy produkt o temperaturze topnienia $129\text{--}131^\circ\text{C}$ (lit. $130\text{--}131^\circ\text{C}$).¹⁶⁸

Benzo-2,1,3-selenadiazol (1)



W kolbie kulistej o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieściłam 0,35 g ($1,9 \cdot 10^{-3}$ mol) *o*-fenylenodiaminy oraz 0,22 g SeO_2 ($2 \cdot 10^{-3}$ mol). Całość zalałam 35 ml 96% etanolu i rozpoczęłam ogrzewanie w stanie wrzenia przez godzinę. Po osiągnięciu temperatury pokojowej przez zawartość kolby reakcyjnej wykrystalizował produkt w postaci długich beżowych igieł o temperaturze topnienia wynoszącej $75\text{--}76^\circ\text{C}$ (lit. $70\text{--}73^\circ\text{C}$).¹⁶⁹

4,5,6,7-Tetrametylobenzo-2,1,3-selenadiazol (2)

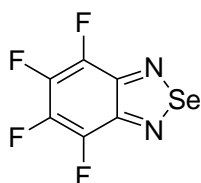


0,4 g ($1,8 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,2-diamino-3,4,5,6-tetrametylobenzenu uwolnionego uprzednio z chlorowodoru umieściłam w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z bezwodnym CaCl_2 . Do tego wprowadziłam 30 ml bezwodnego EtOH a następnie rozdrobnionego 0,23 g ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) ditlenku selenu. Całość refluxowałam przez godzinę, po czym pozwoliłam osiągnąć temperaturę pokojową. Mieszaninę poreakcyjną zostawiłam na noc, w tym czasie wypadł produkt w postaci żółtego proszku. Osad krystalizowałam z EtOH uzyskując polimorf **2a** o temperaturze topnienia $159\text{--}160^\circ\text{C}$ lub z toluenu otrzymując polimorf **2b** o temperaturze topnienia $139\text{--}140^\circ\text{C}$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 2.68 (s, 6H); 2.34 (s, 6H).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 160.41; 137.21; 125.81; 16.92; 15.01.

4,5,6,7-Tetrafluorobenzo-2,1,3-selenadiazol (3)



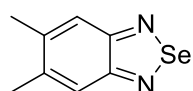
W kolbie kulistej o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieściłam 0,2 g ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,2-diamino-3,4,5,6-tetrafluorobenzenu oraz 0,14 g SeO_2 ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mol). Całość zalałam 10 ml 96% etanolu i rozpoczęłam ogrzewanie do wrzenia. W takim stanie utrzymywałam mieszaninę przez godzinę. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną

ochłodziłam do temperatury otoczenia. Po osiągnięciu tej temperatury w naczyniu reakcyjnym pojawiły się żółte, świecące kryształy, które odsączyłam na lejku Buchnera, przemywając zimnym EtOH. Uzyskany produkt krystalizowałam z EtOH uzyskując 0,27 g produktu (**3**) o temperaturze topnienia wynoszącej 188–189°C (lit. 202–203°C)¹⁷⁰ z 95% wydajnością. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła strukturę produktu **3**.

¹⁹F NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: –147.04; –147.54; –153.22; –153.178.

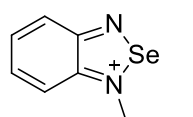
¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 147.67; 142.78; 140.12; 138.74.

5,6-Dimetylobenzo-2,1,3-selenadiazol (**4**)



5,6-Dimetylobenzo-2,1,3-selenadiazol (**4**) uzyskałam analogicznie do produktów **1**, **2** i **3** wykorzystując 0,15 g ($1,39 \cdot 10^{-3}$ mol) 4,5-dimetylo-1,2-diaminobenzenu, 0,17 g ($1,52 \cdot 10^{-3}$ mol) SeO₂ oraz 10 ml bezwodnego etanolu. Temperatura topnienia uzyskanego produktu **4** leży w zakresie 142–145°C (lit. 143–144°C).¹⁷¹

Trifluorometanosulfonian *N*-metylobenzo-2,1,3-selenadiazol-2-iowy (**6[CF₃SO₃]**)



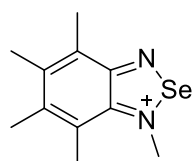
W atmosferze gazu obojętnego w kolbie dwuszyjnej 50 ml umieściłam 0,883 g ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mol) benzo-2,1,3-selenadiazolu (**1**), który zalałam bezwodnym chlorkiem etylenu (20 ml). Do tak przygotowanego roztworu wkropiłam 0,6 ml ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mol) trifluorometanosulfonianu metylu. Po około 30 minutach po zakończeniu wkrapiania odczynnika metylującego w kolbie pojawił się żółty osad. Mieszanie kontynuowałam przez noc w temperaturze otoczenia. Po czym odsączyłam uzyskany produkt w postaci żółtego świecącego osadu przepłukując go chlorkiem etylenu. Po wysuszeniu okazało się, że uzyskałam 1,43 g produktu **6[CF₃SO₃]** z wydajnością 85%, charakteryzującego się temperaturą topnienia wynoszącą 153–155°C (lit. 157–158°C).¹⁵⁸

¹H NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, ppm) δ: 7.99 (m, 3H); 7.79 (m, 1H); 4.58 (s, 3H).

¹³C NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, ppm) δ: 156.81; 151.41; 137.12; 130.58; 125.50; 116.81; 38.80.

¹⁹F NMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, ppm) δ: –77.74.

Trifluorometanosulfonian *N*-metylo-4,5,6,7-tetrametylobenzo-2,1,3-selenadiazol-2-iowy (**7[CF₃SO₃]**)



Produkt **7[CF₃SO₃]** otrzymałam podążając ścieżką opisaną przy uzyskiwaniu związku **6[CF₃SO₃]** wychodząc z 0,3 g ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol) substratu **2**, 0,27 ml ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol) trifluorometanosulfonianu metylu i 20 ml bezwodnego chlorku etylenu. Całość termostatowałam w gazie obojętnym przez noc w 60°C. Po tym czasie ostudziłam

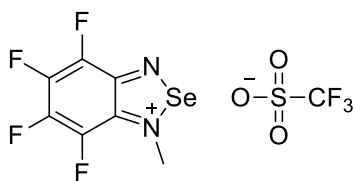
i odparowałam rozpuszczalnik, uzyskując żółty proszek. Mieszaninę poreakcyjną zalałam 15 ml MeOH i odsączyłam nierozpuszczalne wytrącenia. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymałam lekko zanieczyszczony produkt, który wykorzystywałam w próbach wymiany anionu z wydajnością 43%. Próbkę o czystości analitycznej uzyskałam przez oczyszczenie surowego produktu za pomocą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej wykorzystując mieszaninę *n*-heksanu i octanu etylu w stosunku objętościowym 3:7. Temperatura topnienia czystego produktu wynosi 70–95°C.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm) δ : 4.74 (s, 3H); 2.72 (s, 3H); 2.60 (s, 3H); 2.40 (s, 3H); 2.37 (s, 3H).

^{13}C NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm) δ : 157.81; 149.58; 138.65; 128.63; 122.77; 122.26; 119.5; 18.36; 17.43; 15.68; 14.44.

^{19}F NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm) δ : –77.75.

Trifluorometanosulfonian *N*-metylo-4,5,6,7-tetrafluorobenzo-2,1,3-selenadiazol-2-iowy (8 [CF₃SO₃])



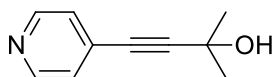
Związek **8[CF₃SO₃]** otrzymałam w sposób zaproponowany przy syntezie **6[CF₃SO₃]**. Wykorzystałam substraty: 0,5 g ($1,95 \cdot 10^{-3}$ mol) 4,5,6,7-tetrafluorobenzo-2,1,3-selenadiazolu (**3**), 0,24 ml ($2,15 \cdot 10^{-3}$ mol) trifluorometanosulfonianu metylu i 15 ml

bezwodnego chlorku etylenu. Mieszaninę reakcyjną termostatowałam w 60°C przez noc. Po tym czasie wypadł żółty osad, który okazał się produktem. Zmierzona temperatura topnienia **8[CF₃SO₃]** wynosi 191–193°C. Wydajność reakcji to 71%.

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm) δ : 4.68 (s, 3H).

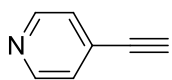
^{19}F NMR (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm) δ : –77.80; –138.59; –144.49, –148.97, –150.58.

2-Metylo-4(4-pirydylo)-3-butyn-2-ol



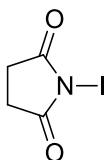
2 g ($1 \cdot 10^{-2}$ mol) chlorowodoru 4-bromopirydyny zawiesiłam w 20 ml bezwodnej dietyloaminy w atmosferze argonu. Do tego dodałam 10 mg ($5,3 \cdot 10^{-5}$ mol) CuI, 72 mg ($1 \cdot 10^{-4}$ mol) Pd(PPh₃)₂Cl₂ oraz wkropliłam 1,18 ml ($12 \cdot 10^{-3}$ mol) 2-metylo-3-butyn-2-olu. Po trzech godzinach mieszania gęstej zawiesiny w atmosferze gazu obojętnego odparowałam rozpuszczalnik. Otrzymany osad rozpuściłam w mieszaninie wody i eteru dietylowego (1:1). Rozdzieliłam warstwy. Fazę wodną ekstrahowałam Et₂O. Połączone warstwy organiczne wysuszyłam MgSO₄ i odparowałam. Uzyskany osad rozpuściłam w niewielkiej ilości Et₂O i przepuściłam przez krótką kolumnę wypełnioną obojętnym Al₂O₃ przepłukując znacząco eterem. Po odparowaniu rozpuszczalnika przeprowadziłam krystalizację z mieszaniny *n*-heptan/AcOEt uzyskując produkt z 70% wydajnością o temperaturze topnienia 112–113°C (lit. 111–112°C).¹⁷²

4-Etynylopirydyna

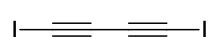


0,7 g ($4,4 \cdot 10^{-3}$ mol) 2-metylo-4(4-pirydylo)-3-butyn-2-olu oraz 0,2 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) sproszkowanego NaOH rozpuściłam w 12 ml bezwodnego toluenu w kolbie zabezpieczonej rurką z CaCl_2 . Całość doprowadziłam do wrzenia i utrzymywałam w tym stanie przez 3h. Postęp reakcji śledziłam za pomocą chromatografii cienkowsarstwowej, rozwijając układ w eterze dietylowym. Po tym czasie ostudziłam i przesączałam od soli nieorganicznych. Przesącz przeniosłam do dużego krystalizatora i zostawiłam w celu powolnego odparowania rozpuszczalnika przez weekend. Uzyskałam 0,3 g lekko zanieczyszczonego produktu. 0,18g czystego produktu otrzymałam na drodze chromatografii kolumnowej z Et_2O jako fazą ruchomą. Temperatura topnienia zsyntezowanej 4-etynylopirydyny to $95\text{--}96^\circ\text{C}$ (lit. $95\text{--}96^\circ\text{C}$).¹⁷²

N-jodosukcynimid



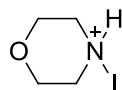
W kolbie dwuszyjnej 250 ml zagotowałam 1,54 g ($15,5 \cdot 10^{-3}$ mol) sukcyimidu w 115 ml wody destylowanej. Po odłączeniu źródła grzewczego rozpoczęłam dodawanie porcjami 2 g ($8,6 \cdot 10^{-3}$ mol) Ag_2O . Gorącą mieszaninę przesączałam na lejku z sączkiem karbowanym od pozostałości nieprzereagowanego Ag_2O . Warstwę wodną zostawiłam w lodówce na noc. Po tym czasie odsączałam 2 g soli srebrowej sukcyimidu w postaci świecących kryształów. Kolejno 2 g ($18,9 \cdot 10^{-3}$ mol) jodu cząsteczkowego rozpuściłam w 14 ml acetonu w kolbie dwuszyjnej 50 ml. Całość umieściłam w łaźni chłodzącej (woda+lód). Do tak przygotowanego zestawu reakcyjnego wprowadzałam porcjami roztartą w moździerzu sól srebrową sukcyimidu. Po wprowadzeniu całej ilości tej soli mieszałam zawartość kolby do momentu odbarwienia roztworu (około 30 minut). Po zakończeniu reakcji odsączałam wytrącony jodek srebra a przesącz odparowałam. Po odparowaniu acetonu uzyskałam surowy produkt w postaci pomarańczowego osadu. Rozpuściłam go w niewielkiej ilości dioksanu, po czym wkropliłam odpowiednią ilość CCl_4 w celu strącenia produktu. W ten sposób uzyskałam biały świecący lakrymator o temperaturze topnienia równej $199\text{--}201^\circ\text{C}$ (lit. $200\text{--}201^\circ\text{C}$).¹⁷³

1,4-Dijodo-1,3-butadienem (**dib**)

60 ml bezwodnego acetonu wprowadziłam do dwuszyjnej kolby kulistej 100 ml. Rozpuszczalnik odgazowałam za pomocą argonu. Kolbę reakcyjną zabezpieczyłam przed dostępem światła za pomocą foli aluminiowej. Do tak przygotowanego zestawu wprowadziłam kolejno 0,35 g ($1,8 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,4-bis(trimetylosililo)-1,3-butadien, 0,61 g ($3,6 \cdot 10^{-3}$ mol) AgNO_3 oraz 1 g ($4,5 \cdot 10^{-3}$ mol) N-jodosukcynimidu. Reakcję prowadziłam przez noc mieszając składniki w temperaturze pokojowej. Następnego dnia przesączałam osad, który pojawiła się w kolbie przez warstwę celitu przepłukując acetonem. Po odparowaniu rozpuszczalnika osad

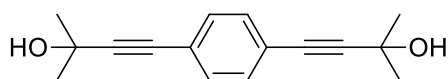
rozpuściłam w heksanie, który przemyłam wodą destylowaną. Po wysuszeniu i odparowaniu warstwy heksanowej uzyskałam **dib** o temperaturze topnienia 98–99°C (lit. 100°C).¹⁷⁴ Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła strukturę otrzymanego produktu. **Dib** przechowuję w ciemnym opakowaniu w lodówce w atmosferze gazu obojętnego.

Jodowodorek *N*-jodomorfoliny



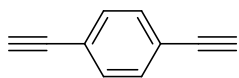
Do roztworu 11,68 g ($46 \cdot 10^{-3}$ mol) jodu cząsteczkowego w 190 ml MeOH wkropliłam świeżo przedestylowaną morfolinę (4 ml; $46 \cdot 10^{-3}$ mol). Od razu zaczął wytrącać się produkt w postaci pomarańczowego osadu. Po wkropleniu całej ilości morfoliny reakcję mieszałam jeszcze przez godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odsączyłam 13 g produktu, który przechowuję w szczelnie zamkniętym pojemniku w zamrażalniku.

1,4-Bis(3-hydroksy-3-metylobutylo)benzen



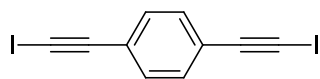
5 g ($15 \cdot 10^{-3}$ mol) *p*-dijodobenzenu rozpuściłam w 55 ml bezwodnej trietyloaminy w atmosferze gazu obojętnego. Do tego dodałam 0,16 g ($8,3 \cdot 10^{-4}$ mol) CuI, 0,53 g ($4,7 \cdot 10^{-4}$ mol) Pd(PPh₃)₄ oraz wkropliłam 4,6 ml ($47 \cdot 10^{-3}$ mol) 2-metylo-3-butylo-2-olu. Całość ogrzewałam w stanie wrzenia przez 4h. Po tym czasie zawartość kolby ostudziłam do temperatury otoczenia i przesączyłam, przepłukując octanem etylu. Po odparowaniu rozpuszczalnika uzyskałam 3,28 g produktu o żółtym kolorze. Związek oczyszczałam z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej używając mieszaniny heksan/AcOEt (1:1) jako eluentu. Temperatura topnienia produktu wynosi 130–132°C.¹⁷⁵

1,4-Dietylobenzen



3,2 g ($13 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,4-bis(3-hydroksy-3-metylobutylo)benzen oraz 1,52 g ($27 \cdot 10^{-3}$ mol) KOH refluxowałam w toluenie przez 3h. Postęp reakcji monitorowałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej TLC. Po odsączeniu soli nieorganicznych i odparowaniu rozpuszczalnika przeprowadziłam oczyszczanie 1,4-dietylobenzenu za pomocą chromatografii kolumnowej stosując żel krzemionkowy jako wypełnienie. Otrzymałam 1,23 g produktu z 74% wydajnością, którego temperatura topnienia wynosi 93–95°C (lit. 96.5°C).¹⁷⁶

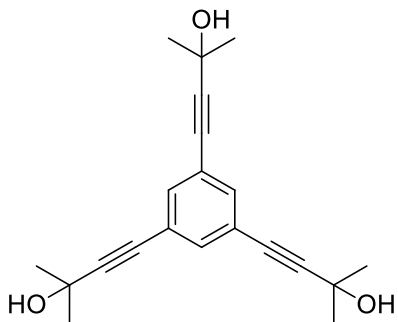
1,4-Bis(jodoetylo)benzen



Reakcję prowadziłam w atmosferze argonu w 10 ml świeżo przedestylowanego THF z użyciem LiAlH₄. Substraty wprowadziłam do kolby reakcyjnej zgodnie z kolejnością: 0,3 g ($2,4 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,4-dietylobenzenu, 45 mg

($2,4 \cdot 10^{-4}$ mol) CuI oraz 1,8 g ($5,3 \cdot 10^{-3}$ mol) jodowodoru *N*-jodomorfoliny. Całość mieszałam przez 2,5h w temperaturze pokojowej. Po tym czasie mieszaninę przesączałam przez lejek z obojętnym Al_2O_3 sownie przemywając chlorkiem metylenu. Połączone warstwy organiczne odparowałam na wyparce obrotowej. 100 mg uzyskanego produktu o temperaturze topnienia 145°C (dec.) wykorzystywałam w eksperymentach kokryształizacji bez dodatkowego oczyszczania.

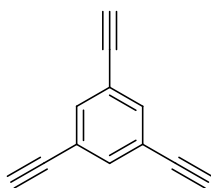
1,3,5-Tris(3-hydroksy-3-metylobutynylo)benzen



Produkt syntezowałam analogicznie do 1,4-bis(3-hydroksy-3-metylobutynylo)benzenu. Wykorzystałam 2 g ($6 \cdot 10^{-3}$ mol) *sym*-tribromobenzenu, 0,1 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) CuI, 0,35 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) $\text{Pd}(\text{PhP}_3)_4$ oraz 2,7 ml ($28 \cdot 10^{-3}$ mol) 2-metylo-3-butyne-2-olu oraz 30 ml bezwodnej trietyloaminy. Produkt krystalizowałam z toluenu. Wydajność prowadzonej reakcji wynosi 94%. Temperatura topnienia produktu leży w zakresie

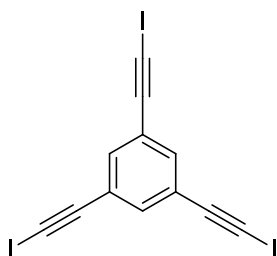
$168\text{--}170^\circ\text{C}$ (lit. $169\text{--}170^\circ\text{C}$).¹⁷⁷

1,3,5-Trietynylobenzen



1,3,5-Tris(3-hydroksy-3-metylobutynylo)benzen (2,9 g; $9 \cdot 10^{-3}$ mol) zalałam 60 ml toluenu. Do tego dodałam 1,5 g ($27 \cdot 10^{-3}$ mol) drobno rozartego KOH. Całość refluksowałam przez 3h a postęp reakcji śledziłam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej w układzie heksan/AcOEt (7:3). Po zakończeniu reakcji odsączałam bordowy osad soli nieorganicznych i odparowałam rozpuszczalnik. Produkt oczyściłam na kolumnie chromatograficznej z wykorzystaniem heksanu, jako fazy wymywającej. Uzyskałam 1 g czystego produktu, którego temperatura topnienia równa jest $96\text{--}100^\circ\text{C}$ (lit. $106\text{--}107,2^\circ\text{C}$).¹⁷⁷

1,3,5-Tris(jodoetynylo)benzen



3,81 g ($15 \cdot 10^{-3}$ mol) jodu rozpuściłam w 20 ml bezwodnego chlorku metylenu w kolbie kulistej 50 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z CaCl_2 . Do tego dodałam 1,83 g ($15 \cdot 10^{-3}$ mol) 4-dimetyloaminopirydyny oraz 0,7 g ($4,6 \cdot 10^{-3}$ mol) 1,3,5-trietynylobenzenu. Mieszaninę ogrzewałam w stanie łagodnego wrzenia przez kilka godzin monitorując jej przebieg za pomocą TLC.

Po przereagowaniu całej ilości 1,3,5-trietynylobenzenu ochłodziłam mieszaninę reakcyjną do temperatury otoczenia. W tym czasie wypadł żółty osad, który odsączałam. Zmierzona temperatura topnienia wynosi $116\text{--}117^\circ\text{C}$. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła strukturę

1,3,5-tris(jodoetynylo)benzenu, który używałam podczas eksperymentów współkrystalizacji bez dodatkowego oczyszczania.

7

LITERATURA CYTOWANA

- ¹ J.–M. Lehn, *Chemia Supramolekularna*, IChF PAN, Warszawa, **1993**.
- ² J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Willey, Chichester, **2000**.
- ³ J.–M. Lehn, *Struct. Bonding* **1973**, 16, 1–69.
- ⁴ G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering*, World Scientific Publishing CO. Pte. Ltd., Signapore, **2011**.
- ⁵ G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, Chichester, **1995**.
- ⁶ W. Jones, *Organic Molecular Solids: Properties and Applications*, CRC Press, Boca Raton, **1997**.
- ⁷ J. K. Whitesell, *Organised Molecular Assemblies in the Solid State*, Wiley, Chichester, **1999**.
- ⁸ A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystal and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**.
- ⁹ G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9952–9967.
- ¹⁰ T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 49–76.
- ¹¹ J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N. –L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1555–1573.
- ¹² J. M. Robertson, *Crystals and Molecules*, Cornell Univesity Press, New York **1953**.
- ¹³ J. L. Atwood, J. W. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, M. Dekker, New York, **2004**.
- ¹⁴ C. B. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Rev. Soc.* **1993**, 22, 397–407.
- ¹⁵ M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120–126.
- ¹⁶ M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, B46, 256–262.
- ¹⁷ J. –M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.
- ¹⁸ J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.
- ¹⁹ D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, B25, 5–19.
- ²⁰ F. H. Herstein, *Topics in Current Chemistry*, Springer–Verlag, Berlin, **1987**.
- ²¹ O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747–3754.
- ²² Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5789–5791.
- ²³ M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696–4698.
- ²⁴ J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9025–9026.
- ²⁵ G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 441–449.
- ²⁶ K. Biradha, C. V. K. Sharma, K. Panneerselvam, L. Shimoni, H. L. Carrell, D. E. Zacharias, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1473–1475.

- ²⁷ L.-C. Wang, Q.-Y. Zheng, „Hydrogen Bonding in Supramolecular Crystal Engineering” w *Hydrogen Bonded Supramolecular Structures*, 87, Springer, Berlin, 69–113, **2015**.
- ²⁸ L. R. MacGillivray, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3311–3317.
- ²⁹ N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1–55.
- ³⁰ I. Haiduc, „Secondary Bonding” w *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, M. Dekker, New York, 1215–1224, **2004**.
- ³¹ L. G. Kuzmina, Y. T. Struchkov, *Croat. Chem. Acta* **1984**, 57, 701–724.
- ³² N. W. Alcock, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 10901095.
- ³³ W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, D. Hockless, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1967–1974.
- ³⁴ W. W. D. Mont, A. Martens–von Salzen, F. Ruthe, E. Seppälä, G. Mugesh, F. A. Devillanova, V. Lippolis, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 14–28.
- ³⁵ I. Haiduc, J. Zukerman–Schpector, *Phosphorus Sulfur Silicon* **2001**, 171, 171–185.
- ³⁶ N. W. Alcock, R. Countryman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1977**, 217–219.
- ³⁷ A. Bauza, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **2015**, 16, 2496–2517.
- ³⁸ T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 291–296.
- ³⁹ G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478–2601.
- ⁴⁰ H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2321–2325.
- ⁴¹ H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5065–5067.
- ⁴² H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. –M. Lehn, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563–1572.
- ⁴³ O. Hassel, *Science* **1970**, 170, 497–502.
- ⁴⁴ J. M. Dumas, M. Kern, J. L. Janierdubry, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1785–1790.
- ⁴⁵ J. M. Dumas, H. Peurichard, M. J. Gomel, *Chem. Res. Synop.* **1978**, 54–55.
- ⁴⁶ L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Berendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7118–7195.
- ⁴⁷ M. Fourmigué, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, 13, 36–45.
- ⁴⁸ A. G. Dikundwar, T. N. Guru Row, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1713–1716.
- ⁴⁹ L. Rajput, G. Mukherjee, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 5773–5782.
- ⁵⁰ B. K. Saha, R. K. R. Jetti, S. Reddy, S. Aitipamula, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 887–899.
- ⁵¹ E. Bosh, C. L. Barnes, *Cryst. Growth Des.* **2002**, 2, 299–302.
- ⁵² P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6114–6127.
- ⁵³ R. Bertania, P. Sgarbossa, A. Venzob, F. Leljic, M. Amatic, G. Resnati, T. Pilatie, P. Metrangolo, G. Terraneo, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 677–695.
- ⁵⁴ J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3108–3116.
- ⁵⁵ R. Wilcken, M. O. Zimmermann, A. Lange, A. C. Joerger, F. M. Boeckler, *J. Med. Chem.* **2013**, 56, 1363–1388.
- ⁵⁶ I. Remsen i J. F. Norris, *Am. Chem. J.* **1896**, 18, 90–95.

- ⁵⁷ J. I. Jay, C. W. Padgett, R. D. B. Walsh, T. W. Hanks, W. Pennington, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 501–507.
- ⁵⁸ J. Lieffring, O. Jeannin, M. Fourmigué, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6200–6210.
- ⁵⁹ A. F. Cozzolino, I. Vargas–Baca, S. Mansour, A. H. Mahmoudkhani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3184–3190.
- ⁶⁰ T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3034–3043.
- ⁶¹ K. Ono, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1977–1979.
- ⁶² A. –J. Zhou, S. –L. Zheng, Y. Fang, M. –L. Tong, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4457–4459.
- ⁶³ K. Eichstaedt, B. Wicher, M. Gdaniec, T. Połoński, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1282–1293.
- ⁶⁴ S. Tsuzuki, N. Sato, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6849–6855.
- ⁶⁵ R. E. Rosenfield, R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4860–4862.
- ⁶⁶ E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250.
- ⁶⁷ M. L. Waters, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 736–741.
- ⁶⁸ R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021–1021.
- ⁶⁹ M. Gdaniec, W. Jankowski, M. J. Milewska, T. Połoński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3903–3906.
- ⁷⁰ T. Yang, J. –J. An, X. Wang, D. –Y. Wu, W. Chenc, J. S. Fossey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10747–10753.
- ⁷¹ K. Reichenbacher, H. I. Süss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22–30.
- ⁷² G.W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 248–251.
- ⁷³ C. Dai, P. Nguyen, T. B. Marder, A. J. Scott, W. Clegg, C. Viney, *Chem. Commun.* **1999**, 2493–2494.
- ⁷⁴ M. Weck, R. Dunn, K. Matsumoto, G. W. Coates, E. B. Lobkovsky, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2741–2745.
- ⁷⁵ Y. C. Chang, Y. D. Chen, C. H. Chen, Y. S. Wen, J. T. Lin, H. Y. Chen, M. Y. Kuo, I. Chao, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4608–4614.
- ⁷⁶ S. M. Butterfield, P. R. Patel, M. L. Waters, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9751–9755.
- ⁷⁷ G. Mathis, J. Hunziker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3203–3205.
- ⁷⁸ K. A. Frey, S. A. Woski, *Chem. Commun.* **2002**, *19*, 2206–2207.
- ⁷⁹ W. Yang, J. Pitera, W. Swope, M. Gruebele, *J. Mol. Biol.* **2004**, *336*, 241–251.
- ⁸⁰ S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23–28.
- ⁸¹ R. Fellers, D. Barsky, F. Gygi, M. Colvin, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 548–555.
- ⁸² C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- ⁸³ G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
- ⁸⁴ S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983.
- ⁸⁵ S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- ⁸⁶ A. F. Wells in *Three–dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley, New York, **1977**.

- ⁸⁷ A. F. Wells in *Further Studies of Three-dimensional Nets*, American Crystallographic Association, Buffalo, **1979**.
- ⁸⁸ J. P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁸⁹ C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 795–810.
- ⁹⁰ D. Philip, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458.
- ⁹¹ T. Ogoshi, S. Kanai, S. Funjinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022–5023.
- ⁹² M. P. Sonawane, J. Jacobs, J. Thomas, L. V. Meervelt, W. Dahaen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6310–6312.
- ⁹³ T. Boinski, A. Szumna, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9419–9422.
- ⁹⁴ P. Wei, X. Yan, J. Li, Y. Ma i F. Huang, *Chem. Commun*, tom 49, pp. 1070–1072, 2013.
- ⁹⁵ C. Li, S. Chen, J. Li, K. Han, M. Xu, B. Hu, Y. Yu, X. Jia, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11294–11296.
- ⁹⁶ X. Shu, S. Chen, J. Li, Z. Chen, L. Weng, X. Jia, C. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2967–2969.
- ⁹⁷ C. Han, Z. Zhang, G. Yu, F. Huang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9876–9878.
- ⁹⁸ K. Han, Y. Zhang, J. Li, Y. Yu, X. Jia, C. Li, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2057–2060.
- ⁹⁹ T. Ogoshi, K. Masaki, R. Shiga, K. Kitajima, T. Yamagishi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1264–1266.
- ¹⁰⁰ N. L. Strutt, D. Fairen-Jimenez, J. Iehl, M. B. Lalonde, R. Q. Shurr, O. K. Farha, J. T. Hupp, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17436–17439.
- ¹⁰¹ L. Liu, D. Cao, Y. Jin, H. Tao, Y. Kou, H. Meier, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7007–7010.
- ¹⁰² H. Deng, X. Shu, X. Hu, J. Li, X. Jia, C. Li, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4609–4612.
- ¹⁰³ M. Xue, Y. Yang, X. Chi, Z. Zhang, F. Huang, *Acc. Res. Chem.* **2011**, *45*, 1294–1308
- ¹⁰⁴ T. Ogoshi, D. Yamafuji, T. Aoki, K. Kitajima, T. Yagamishi, Y. Hayashi, S. Kawauchi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7493–7500.
- ¹⁰⁵ H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945.
- ¹⁰⁶ A. Harda, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 115–133.
- ¹⁰⁷ I. G. Panova, I. N. Topchieva, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 23–44.
- ¹⁰⁸ X. Y. Hu, X. Wu, Q. Duan, T. Xiao, C. Lin, L. Wang, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4826–4829.
- ¹⁰⁹ X. Y. Hu, P. Zhang, X. Wu, W. Xia, T. Xiao, J. Jiang, C. Lin, L. Wang, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3060–3063.
- ¹¹⁰ X. Y. Hu, X. Wu, S. Wang, D. Chen, W. Xia, C. Lin, Y. Pan, L. Wang, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4292–4297.
- ¹¹¹ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 3006–3007.
- ¹¹² F. Case, E. Koft, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 905–906.
- ¹¹³ J. Janczak, M. Śledź, R. Kubiak, *J. Mol. Struct.* **2003**, *659*, 71–79.
- ¹¹⁴ G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- ¹¹⁵ J. C. McDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383–2420.
- ¹¹⁶ G. B. Gardner, D. Venkatarman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- ¹¹⁷ K. C. Sharma, A. Clearfiels, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4394–4402.

- ¹¹⁸ P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Commun.* **2008**, 1635–1637.
- ¹¹⁹ J. D. Martin, B. R. Leafblad, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3318–3320.
- ¹²⁰ K. C. Sharma, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **1996**, 2655–2656.
- ¹²¹ J. Tian, P. K. Thallapally, P. B. McGrail, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1909–1909.
- ¹²² P. J. Langley, H. Jurg, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279–291.
- ¹²³ S. V. Kolotuchin, E. E. Fenlon, S. R. Wilson, C. J. Loweth, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2654–2656.
- ¹²⁴ T. K. Holman, A. M. Pivovar, J. A. Swift, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 107–118.
- ¹²⁵ J. R. Holst, A. Trewin, A. J. Cooper, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 915–920.
- ¹²⁶ J. L. C. Rowsell i O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, tom 73, pp. 3–14, 2004.
- ¹²⁷ H. P. C. van Kuringen, P. H. J. Schenning, „Hydrogen Bonding in Supramolecular Nanoporous Materials,” w *Hydrogen Bonded Supramolecular Materials*, 43–67, Springer–Verlag, Berlin, **2015**.
- ¹²⁸ R. K. Jetti, P. K. Thallapally, F. Xue, T. C. Mak, A. Mamgia, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6707–6719.
- ¹²⁹ B. –Q. Ma, P. Coppens, *Chem. Commun.* **2003**, 2290–2291.
- ¹³⁰ B. –Q. Ma, P. Coppens, *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 211–213.
- ¹³¹ J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, K. Z. Dehnicke, *Naturforsch B* **1999**, *54*, 77–86.
- ¹³² F. Kniep, L. Rout, S. Walter, H. Bensch, S. Jungbauer, E. Herdtweck, S. M. Huber, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9299–9301.
- ¹³³ M. Koyama, N. Ohtani, F. Kai, I. Moriguchi, S. Inouye, *J. Chem. Med.* **1987**, *30*, 552–562.
- ¹³⁴ S. Winter, E. Weber, L. Eriksson, I. Csoregh, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1808–1819.
- ¹³⁵ M. Vartanian, A. C. B. Lucassen, L. J. W. Shimon, M. E. van der Boom, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 786–790.
- ¹³⁶ J. –P. Anselme, „*The Organic Chemistry of N–Nitrosoamines: A Brief Review*,” w *ACS Symposium Series*, 1–12, American Chemical Society, Washington, **1979**.
- ¹³⁷ P. N. Magee, J. M. Barnes, *Brit. J. Cancer* **1956**, *10*, 114–122.
- ¹³⁸ K. Rostkowska, K. Zwierz, A. Róžański, J. Moniuszko–Jakoniuk, A. Roszczenko, *Pol. J. Environ. Stud.* **1998**, *7*, 321–325.
- ¹³⁹ B. Liu, Y. Fan, Y. Gao, C. Sun, C. Xu, J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 468–473.
- ¹⁴⁰ B. Makiabadi, H. Kian, *Montash. Chem.* **2015**, *146*, 69–78.
- ¹⁴¹ P. M. Jahani, N. M. Mahani, *Phys. Chem.* **2015**, *5*, 23–33.
- ¹⁴² K. I. Kirk, W. Nagai, L. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8389–8391.
- ¹⁴³ Y. Takeuchi, K. L. Kirk, L. A. Cohen, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4243–4246.
- ¹⁴⁴ J. Heredia–Moya, K. Kirk, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 674–678.
- ¹⁴⁵ D. M. Schubert, D. T. Natan, D. C. Wilson, K. I. Hardcastle, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 843–850.
- ¹⁴⁶ A. F. Cozzolino, P. J. W. Elder, L. M. Lee, I. Vargas–Baca, *Can. J. Chem.* **2013**, *91*, 338–347.
- ¹⁴⁷ A. F. Cozzolino, I. Vargas–Baca, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 668–677.

- ¹⁴⁸ A. F. Cozzolino, P. Whitfield, I. Vargas–Baca, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17265–17270.
- ¹⁴⁹ A. F. Cozzolino, J. F. Britten i I. Vargas–Baca, *Cryst. Growth Des.*, tom 6, pp. 181–186, 2006.
- ¹⁵⁰ T. Chivers, X. Gao i M. Parvez, *Inorg. Chem.*, tom 35, pp. 9–15, 1996.
- ¹⁵¹ R. Neidlein, D. Knecht, A. Gieren, C. Z. Ruiz–Perez, *Naturforsch B* **1987**, *42b*, 84–90.
- ¹⁵² A. Gieren, H. Betz, T. Hubner, V. Lamm, R. Neidlein. D. Droste, *Naturforsch B* **1984**, *39b*, 485–496.
- ¹⁵³ C. R. Groom, F. H. Allen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 662–671.
- ¹⁵⁴ G. Berionii, B. Pegot, J. Marrot, R. Goumont, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 986–988.
- ¹⁵⁵ Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi i Y. J. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6749–6755.
- ¹⁵⁶ J. N. Nunn, J. T. Ralph, *J. Chem. Soc.* **1965**, 6769–6777.
- ¹⁵⁷ Y. Yamashita, K. Ono, M. Tomura i S. Tanaka, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 10169–10178.
- ¹⁵⁸ M. Risto, R. W. Reed, C. M. Robertsin, R. Oilunkaniemi, S. Laitinen, R. T. Oakley, *Chem. Commun.* **2008**, 3278–3289.
- ¹⁵⁹ G. K. Prakash, J. Hu, *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons Ltd., New York, **2005**.
- ¹⁶⁰ M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 273–275.
- ¹⁶¹ M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5987–5995.
- ¹⁶² L. M. Lee, V. B. Corless, M. Tran, H. Jenkins, J. F. Britten, I. Vargas–Baca, *Dalton. Trans.* **2016**, *45*, 3285–3293.
- ¹⁶³ P. V. Luzzati, *Acta Cryst.* **1951**, *4*, 193–200.
- ¹⁶⁴ J. S. Parent, A. M. J. Porter, M. R. Kleczek, R. A. Whitney, *Polymer* **2011**, *52*, 5410–5418.
- ¹⁶⁵ H. H. Wenk, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *8*, 3927–3935.
- ¹⁶⁶ L. J. Smith, A. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1289–1292.
- ¹⁶⁷ E. K. D'yacgenko, V. G. Pesin, M. P. Papirnik, *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1986**, *22*, 421–424.
- ¹⁶⁸ A. Heaton, M. Hill, F. Drakesmith, *J. Fluor. Chem.* **1997**, *81*, 133–138.
- ¹⁶⁹ J. W. Harvey, M. D. McFarlane, D. J. Moody, D. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, *7*, 1939–1943.
- ¹⁷⁰ R. A. Aitken, *Science of Synthesis* **2004**, *13*, 777–822.
- ¹⁷¹ V. G. Pesin, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1968**, *1*, 95–98.
- ¹⁷² L. Della Ciana, A. Haim, *J. Heterocyc. Chem.* **1984**, *21*, 607–608.
- ¹⁷³ C. Djerassi, C. T. Lenk, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3493–3495.
- ¹⁷⁴ F. Straus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.* **1926**, *59B*, 1664–1681.
- ¹⁷⁵ L. B. Fisher, *Seriya Khimicheskaya* **1965**, *4*, 692–697.
- ¹⁷⁶ S. A. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 637–638.
- ¹⁷⁷ J. Li, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 426–431.

8

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje:

- **K. Eichstaedt**, B. Wicher, M. Gdaniec, T. Połośki, „*Halogen Bonded Polypseudorotaxanes Based on Pillar[5]arene Host*”, wysłane do druku.
- **K. Eichstaedt**, A. Wasilewska, B. Wicher, M. Gdaniec, T. Połośki, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1282-1293;
- **K. Eichstaedt**, T. Olszewska, M. Gdaniec, *Acta Crystallogr. E.* **2013**, *E69*, o144–o145;
- **K. Eichstaedt**, *Wiadomości Chemiczne*, **2012**, *66*, 461.

Wystąpienia na konferencjach:

- **K. Eichstaedt**, *Interplay of hydrogen bonding and aryl-perfluoroaryl interactions in construction of supramolecular aggregates*, BioTech Conference 2013, Gdańsk, Poland, 28-29 July 2013.

Postery:

- B. Wicher, **K. Eichstaedt**, T. Połośki, M. Gdaniec, *A search for organic porous materials based on halogen-bonded trigonal supramolecular tectons*, 15th International Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-15), Warsaw, Poland, 17-21.08.2015;
- B. Wicher, **K. Eichstaedt**, T. Połośki, M. Gdaniec, *Supramolecular architectures based on halogen bonding interactions*, Multi-pole approach to structural science conference, Warsaw, Poland, 10-13.05.2015.

Inne:

- wniosek grantowy w konkursie PRELUDIUM (ID 206166, Nr rej. 2012/07/N/ST5/02439)
- wniosek grantowy w konkursie PRELUDIUM (ID 222551, Nr rej. 2013/09/N/ST/00853)

Staże:

- Staż w Leigh Group, The University of Manchester, Manchester (06.2015–09.2015)
- Staż w Laboratorium Syntezy Organometalicznej Grela's Group, Wydz. Chemii UW, Warszawa (06.2012–08.2012)

Na dołączonej płycie CD zostały umieszczone:

- Rozprawa doktorska w formacie PDF,
- Pliki .cif omawianych struktur krystalicznych.