



Imię i nazwisko autora rozprawy: Agnieszka Brozdowska
Dyscyplina naukowa: Chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Otrzymywanie, właściwości i struktura w ciele stałym tiosiarczanów amoniowych oraz związków pokrewnych**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Syntheses, properties and the solid state structures of aminium thiosulfates and related compounds

Promotor	Drugi promotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
dr hab. inż. Jarosław Chojnacki	
Promotor pomocniczy	Kopromotor
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>



Streszczenie

W pracy doktorskiej otrzymywano tiosiarczany amoniowe i związki pokrewne, takie jak politioniany amoniowe czy *S*-alkilotiosiarczany oraz scharakteryzowano otrzymane związki. Praca o charakterze podstawowym ma na celu systematyczne przebadanie tytułowych soli, co umożliwi znalezienie szerszego zastosowania dla tej grupy związków.

W części literaturowej opisano siarkę oraz jej znane związki tlenowe, a w szczególności tiosiarczany, politioniany oraz *S*-alkilo- i *S*-arylotiosiarczany, dla których przedstawiono metody otrzymywania, zastosowania oraz znane struktury krystalograficzne. Omówiono także krótko aminy oraz sole amoniowe. Dalej scharakteryzowano badania strukturalne oraz oddziaływania międzycząsteczkowe mające znaczenie dla rozprawy doktorskiej. Następnie przedstawiono cel i zakres pracy doktorskiej. W części eksperymentalnej podano szczegółowy opis przeprowadzonych syntez oraz aparaturę i metodykę badawczą. W osobnym rozdziale zebrano wyniki badań i wnioski. Na koniec przedstawiono krótkie podsumowanie. Ponadto w pracy zawarto: podziękowania, spis dorobku naukowego oraz załączniki, w tym dołączono płytę CD zawierającą *m.in.* pliki z opisywanymi w pracy strukturami, i cytowaną literaturę.

W badaniach do pracy doktorskiej zsyntezowano osiemnaście tiosiarczanów amoniowych, pięć politionianów amoniowych i *S*-alkilotiosiarczan amoniowy. Dla otrzymanych związków zbadano właściwości fizykochemiczne oraz wyznaczono dwadzieścia struktur w ciele stałym. W zależności od użytej w syntezie aminy otrzymywano tiosiarczany amoniowe o strukturze typu 3D lub 2D, w której wyróżnić można domeny warstwowe, a także strukturę typu 1D zbudowaną z połączonych prętów. Ponadto uzyskano chiralne kryształy soli tiosiarczanowych z 1,2-diaminopropanem, 1,5-diaminopentanem oraz *S*-(-)-1-fenyletyloaminą. Politioniany amoniowe wykazują tendencję do współkryształizacji, w badaniach otrzymano dwa związki o mieszanej sieci kationowej i dwa związki o mieszanej sieci anionowej oraz jedną sól prostą. Przeprowadzono także szereg syntez *S*-alkilotiosiarczanów, w których udało się wyizolować i scharakteryzować dwa produkty reakcji. Z badań aktywności biologicznej dla wybranych tiosiarczanów oraz politionianów amoniowych wynika, iż tytułowe związki wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe wobec wybranych szczepów modelowych.



Abstract

In the doctoral dissertations research, aminium thiosulfates and related compounds, such as ammonium polythionates or *S*-alkylthiosulfates, were obtained and characterized. The work is of a basic nature and aims at the systematic examination of the title salts, which will enable finding wider application for this group of compounds.

In the theoretical section of this work sulfur and its oxoanions are described, in particular thiosulfates, polythionates and *S*-alkyl- and *S*-arylthiosulfates, for which methods of obtaining, applications and known crystallographic structures are presented. Amines and ammonium salts are also briefly discussed. As an important aspect of the doctoral dissertation, structural studies and intermolecular interactions have been described. Then the aim and the scope of the thesis is presented. In the experimental part, a detailed description of the syntheses, research apparatus and methodology are provided. The results of research and conclusions are collected in a separate chapter. Finally, a brief summary is presented. In addition, the dissertation includes: acknowledgments, a list of scientific achievements, annexes, including a CD which contains files with structures described in the work, and quoted literature.

In the PhD study eighteen aminium thiosulfates, five ammonium polythionates and aminium *S*-alkylthiosulfate were obtained. For the compounds the physicochemical properties were examined and twenty solid state structures were determined. Depending on the amine used in the synthesis of aminium thiosulfates the structures of a 3D type or 2D type with layered domains or 1D structures, constructed of joined rods, could be distinguished. In addition, chiral crystals of thiosulfate salt with 1,2-propanediamine, 1,5-pentanediamine and *S*-(-)-1-phenylethylamine were obtained. Ammonium polythionates show a tendency to cocrystallize, in the study the two compounds with mixed cationic network, two compounds with mixed anionic network and one simple salt were received. A number of *S*-alkylthiosulfates syntheses were also carried out, in which two reaction products were isolated and characterized. The biological activity tests were performed for selected aminium thiosulfates and ammonium polythionates and confirmed that the title compounds exhibit antimicrobial properties against selected strains.

Spis treści

1. Wstęp.....	8
2. Część literaturowa	10
2.1. Siarka.....	10
2.1.1. Tlenowe związki siarki	11
2.2. Tiosiarczany	13
2.2.1. Otrzymywanie tiosiarczanów nieorganicznych	14
2.2.2. Zastosowanie tiosiarczanów nieorganicznych	15
2.2.3. Tiosiarczany amoniowe	17
2.2.3.1. Otrzymywanie tiosiarczanów amoniowych	17
2.2.3.2. Zastosowanie tiosiarczanów amoniowych	18
2.2.3.3. Znane struktury tiosiarczanów amoniowych.....	18
2.3. Politioniany	19
2.3.1. Otrzymywanie politionianów nieorganicznych	20
2.3.2. Zastosowanie politionianów nieorganicznych.....	20
2.3.3. Politioniany amoniowe	21
2.3.3.1. Otrzymywanie politionianów amoniowych.....	21
2.3.3.2. Zastosowanie politionianów amoniowych.....	22
2.3.3.3. Struktury politionianów amoniowych	22
2.4. <i>S</i> -alkilotiosiarczany i <i>S</i> -arylotiosiarczany	22
2.4.1. Otrzymywanie <i>S</i> -alkilotiosiarczanów i <i>S</i> -arylotiosiarczanów	23
2.4.2. Zastosowanie <i>S</i> -alkilotiosiarczanów i <i>S</i> -arylotiosiarczanów	24
2.4.3. Struktury <i>S</i> -alkilotiosiarczanów i <i>S</i> -arylotiosiarczanów	25
2.5. Aminy i sole amoniowe	26
2.5.1. Struktury soli amoniowych.....	28
2.6. Badania strukturalne	28
2.7. Oddziaływania międzycząsteczkowe	31
2.7.1. Oddziaływania elektrostatyczne	32
2.7.2. Wiązania wodorowe	33
2.7.3. Oddziaływania układów π -elektronowych	36
2.7.4. Efekty hydrofobowe	37
3. Cel i zakres pracy.....	38
4. Część eksperymentalna.....	39
4.1. Substraty i rozpuszczalniki do syntez	39
4.2. Opis przeprowadzonych syntez	39
4.2.1. Otrzymywanie tiosiarczanów amoniowych	39
4.2.1.1. Tiosiarczan bis(benzyloamoniowy)	40
4.2.1.2. Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy)	40

4.2.1.3. Tiosiarczan bis(2-feniloetyloamoniowy)	41
4.2.1.4. Tiosiarczan bis(1-feniloetyloamoniowy)	41
4.2.1.5. Tiosiarczan bis(<i>S</i> -1-feniloetyloamoniowy)	42
4.2.1.6. Tiosiarczan 1,2-propyloamoniowy	43
4.2.1.7. Tiosiarczan 1,3-propyloamoniowy	43
4.2.1.8. Tiosiarczan 1,4-butyloamoniowy	43
4.2.1.9. Tiosiarczan 1,5-pentyloamoniowy	44
4.2.1.10. Tiosiarczan 1,6-heksyloamoniowy	44
4.2.1.11. Tiosiarczan bis(<i>n</i> -propyloamoniowy)	45
4.2.1.12. Tiosiarczan bis(<i>di-n</i> -propyloamoniowy)	45
4.2.1.13. Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy)	46
4.2.1.14. Tiosiarczan bis(<i>sec</i> -butyloamoniowy)	46
4.2.1.15. Tiosiarczan bis(<i>tert</i> -butyloamoniowy)	47
4.2.1.16. Tiosiarczan bis(heksyloamoniowy)	47
4.2.1.17. Tiosiarczan bis(oktyloamoniowy)	48
4.2.1.18. Tiosiarczan bis(decyloamoniowy)	48
4.2.2. Otrzymywanie politionianów amoniowych	49
4.2.2.1. Tritonian tetraetyloamoniowo-potasowy	50
4.2.2.2. Bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra- <i>n</i> -butyloamoniowy)	50
4.2.2.3. Heksationian-tetrationian tetra- <i>n</i> -butyloamoniowy	51
4.2.2.4. Tetrationian bis(tetra- <i>n</i> -pentyloamoniowy)	51
4.2.2.5. Tetrationian-pentationian tetra- <i>n</i> -butyloamoniowy	51
4.2.3. Otrzymywanie <i>S</i> -alkilotiosiarczanów	52
4.2.3.1. Benzylosulfonian sodu	53
4.2.3.2. <i>S</i> -heptylotiosiarczan <i>tert</i> -butyloamoniowy	54
4.3. Aparatura badawczo-pomiarowa	54
4.3.1. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów	54
4.3.2. Spektroskopia w podczerwieni	54
4.3.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	55
4.3.4. Analiza elementarna	55
4.3.5. Pomiar temperatury topnienia	55
4.4. Badania aktywności biologicznej	55
4.5. Obliczenia teoretyczne	56
5. Wyniki i dyskusja	58
5.1. Struktury otrzymanych tiosiarczanów amoniowych	58
5.1.1. Tiosiarczan bis(benzyloamoniowy)	58
5.1.2. Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy)	60
5.1.3. Tiosiarczan bis(2-feniloetyloamoniowy)	61
5.1.4. Tiosiarczan bis(1-feniloetyloamoniowy)	62
5.1.5. Tiosiarczan bis(<i>S</i> -1-feniloetyloamoniowy)	65

5.1.6. Tiosiarczan 1,2-propylodiamoniowy	67
5.1.7. Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy	69
5.1.8. Tiosiarczan 1,4-butyldiamoniowy	73
5.1.9. Tiosiarczan 1,5-pentylodiamoniowy	77
5.1.10. Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy	78
5.1.11. Tiosiarczan bis(n-propyloamoniowy).....	80
5.1.12. Tiosiarczan bis(di-n-propyloamoniowy)	81
5.1.13. Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy).....	82
5.2. Struktury otrzymanych politionianów amoniowych	83
5.2.1. Tritonian tetraetyloamoniowo-potasowy.....	84
5.2.2. Bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra-n-butyloamoniowy).....	85
5.2.3. Heksationian-tetrationian tetra-n-butyloamoniowy	87
5.2.4. Tetrationian bis(tetra-n-pentyloamoniowy).....	88
5.2.5. Tetrationian-pentationian tetra-n-butyloamoniowy	90
5.3. Struktury związków otrzymanych podczas syntez S-alkilotiosiarczanów	92
5.3.1. Benzylosulfonian sodu.....	92
5.3.2. S-heptylotiosiarczan <i>tert</i> -butyloamoniowy	93
5.4. Trwałość tiosiarczanów i politionianów amoniowych	94
5.5. Wyniki badania aktywności biologicznej.....	94
6. Podsumowanie.....	96
7. Podziękowania.....	98
8. Załączniki	99
8.1. Otrzymane związki	99
8.2. Dane krystalograficzne i pomiarowe otrzymanych struktur	101
8.3. Płyta CD	106
9. Wykaz dorobku naukowego	107
10. Literatura	108

1. WSTĘP

Tiosiarczany nieorganiczne, czyli sole kwasu tiosiarkowego ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) z kationem metalu lub amonowym, są powszechnie znane w chemii ogólnej i znajdują szerokie praktyczne zastosowanie np. w klasycznej fotografii, w galwanotechnice i przy wzbogacaniu rud metali, w uprawie roślin, w analizie chemicznej, farmacji i wielu innych dziedzinach. Tiosiarczany występują również w środowisku naturalnym, stanowiąc produkt metabolizmu mikroorganizmów odpowiedzialnych za obieg siarki w przyrodzie.

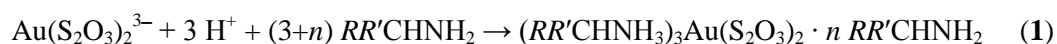
Natomiast tiosiarczany amoniowe¹ o przykładowym wzorze ogólnym: $(R_n\text{NH}_{4-n})_2\text{S}_2\text{O}_3$ lub $(\text{H}_3\text{NRNH}_3)\text{S}_2\text{O}_3$, w przypadku stosowania diamin, gdzie R – reszta organiczna, $n = 1-4$, nie były dotąd szerzej badane i opisywane. Często otrzymywane jako produkty uboczne w syntezach z wykorzystaniem amin i związków bogatych w siarkę, mimo potencjalnie ciekawych właściwości nie znalazły do tej pory szerszego wykorzystania. Niniejsza praca doktorska ma na celu systematyczne przebadanie tej grupy związków. Otrzymane i przebadane zostały w niej również związki pokrewne, takie jak politioniany amoniowe o wzorze ogólnym $(R_n\text{NH}_{4-n})_2\text{S}_m\text{O}_6$, gdzie R – reszta organiczna, $n = 1-4$ i $m = 3-6$, czy amoniowe sole Buntego o wzorze $R'-\text{S}_2\text{O}_3(R_n\text{NH}_{4-n})$, gdzie R, R' – reszty organiczne, $n = 1-4$.

Poprzez zastąpienie kationu nieorganicznego organicznym kationem amoniowym – protonowaną aminą lub czwartorzędowym kationem amoniowym, mam zamiar otrzymać związki o zwiększonym (w stosunku do tiosiarczanów metali czy NH_4^+) powinowactwie do rozpuszczalników organicznych i nowych właściwościach zarówno chemicznych, jak i fizycznych. Tiosiarczany amoniowe oraz związki pokrewne stanowią również ciekawy obiekt badań z punktu widzenia inżynierii krystalicznej ze względu na to, że poprzez zmianę organicznego podstawnika lub długości łańcucha siarkowego w anionie politionianowym, można uzyskać związki o zmodyfikowanych właściwościach. Przeprowadzone badania strukturalne tiosiarczanów amoniowych i związków pokrewnych pozwolą rzucić nowe światło na samoorganizację i upakowanie organicznych zjonizowanych cząsteczek w sieci krystalicznej. Wyznaczenie struktury w cieple stałym otrzymanych związków pozwoli także na analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w tych układach, w tym wiązań wodorowych wspomaganym ładunkiem, typu: $(^+)\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ i $(^+)\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$ oraz $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$ w przypadku struktur uwodnionych. Interesująca jest również możliwość otrzymania struktur chiralnych poprzez krystalizację pochodnych z anionami tiosiarczanowymi. Niedawna publikacja donosi o wykazywaniu nieliniowych właściwości optycznych przez tiosiarczan etylenodiamoniowy, co może być potencjalnie wykorzystane w laserach do generowania drugiej

¹ W języku polskim możliwa jest pisownia: *tiosiarczany amoniowe* lub *tiosiarczany ammoniowe*, ja zdecydowałam się na pierwszą z tych możliwości. W języku angielskim obowiązuje nomenklatura: *aminium thiosulfates* – dla soli protonowanych amin I-, II- i III-rzędowych oraz *ammonium thiosulfates* – dla soli IV-rzędowych kationów amoniowych. W języku polskim obowiązuje nazwa ujednolicona.

harmonicznej [1]. Dotychczas przeprowadzone badania wskazują na ciekawe właściwości strukturalne tytułowych soli.

Poszerzenie wiedzy na temat struktury i zbadanie właściwości tiosiarczanów amoniowych oraz związków pokrewnych umożliwi znalezienie dla nich szerszego zastosowania np. w syntezach do otrzymywania substancji siarkoorganicznych o znaczeniu medycznym lub technicznym. Kation amoniowy może działać jako katalizator przeniesienia międzyfazowego, zwiększając rozpuszczalność w środowisku mniej polarnym, dodatkowo przeniesienie do fazy organicznej zmniejsza problemy z hydrolizą tych związków. W procesie odzysku złota ze złóż lub recyklingowych stopów za pomocą roztworu tiosiarczanów, alternatywnym do metody cyjankowej, stosuje się ekstrakcję złota z roztworu ługującego *m.in.* za pomocą organicznego roztworu aminy N_{1923} ($RR'CHNH_2$, o sumarycznej liczbie atomów węgla wynoszącej 19-23) [2]. Proces zachodzi według Równania 1.



Tiosiarczany amoniowe mogłyby znaleźć zastosowanie jako czynniki jednocześnie kompleksujące atomy złota oraz przenoszące powstałe kompleksy złota do fazy organicznej.

Siarka [3] oraz jej związki, takie jak heksationian potasu [4], wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe. W ostatnich latach nieorganiczne środki antybakteryjne zyskują na popularności z powodu niskich kosztów wytwarzania, niedużej lekoodporności na ten rodzaj antybiotyków oraz długotrwałych efektów działania [5]. Tiosiarczany oraz politioniany, jako źródło aktywnej siarki, wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe, dlatego w pracy zostanie przebadana aktywność biologiczna otrzymanych związków wobec wybranych szczepów wzorcowych.

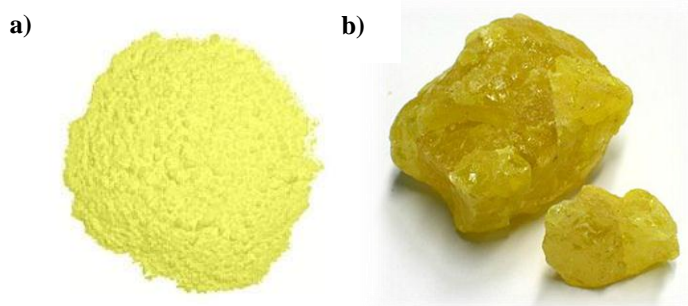
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Siarka

Siarka (S) jest pierwiastkiem z grupy 16 układu okresowego o właściwościach niemetalicznych. Znana i używana już od starożytności, jednak dopiero w 1777 roku Antoine Lavoisier stwierdził, że siarka jest pierwiastkiem, co zostało potwierdzone eksperymentalnie w 1809 roku przez J. L. Gay-Lussaca i L. J. Thénarda [6]. Siarka pierwiastkowa w warunkach normalnych jest jasnożółtym, drobnokrystalicznym ciałem stałym, występuje jednak w wielu odmianach alotropowych (Rys. 1) [7]. Do najpopularniejszych odmian alotropowych tego pierwiastka należy siarka rombowa (odmiana α), najbardziej stabilna w temperaturze pokojowej, oraz siarka jednoskośna (odmiana β), która powstaje przy podgrzaniu siarki rombowej do temperatury 95,6°C [8]. Szczegółowy opis przejścia fazowego w siarce jednoskośnej również stał się przedmiotem badań [9]. W obydwu typach struktur siarka tworzy ośmioczłonowe pierścienie cząsteczek S_8 o kształcie korony, jednakże atomy siarki mogą łączyć się również w pierścienie o innych rozmiarach od S_6 do S_{12} oraz S_{18} i S_{20} , a także tworzyć łańcuchy. Długość wiązania pomiędzy atomami siarki w pierścieniu wynosi ok. 2,05 Å. [6-8]

Zawartość siarki w skorupie ziemskiej wynosi 0,035% i jest ona szesnastym co do rozpowszechnienia pierwiastkiem. W środowisku naturalnym siarka występuje w postaci złóż siarki rodzimej, w okolicach wulkanów i gorących źródeł, oraz w licznych minerałach. Do najpopularniejszych minerałów siarki należą [6-8]:

- siarczki – piryt (FeS_2), chalkopiryt ($CuFeS_2$), markasyt (FeS_2), galena (PbS), sfaleryt znany jako blenda cynkowa (ZnS), cynober (HgS),
- siarczany – gips ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$), anhydryt (bezwodny $CaSO_4$), baryt ($BaSO_4$), celestyn ($SrSO_4$).



Rysunek 1. Siarka pierwiastkowa: a) w postaci proszku [10], b) w postaci krystalicznej [11].

Siarka stanowi makroelement niezbędny do życia organizmom żywym. Jest składnikiem takich aminokwasów jak metionina, cysteina, homocysteina i tauryna (aminokwas niebiałkowy, z grupą sulfonową) [12]. Tworzone przez cysteinę mostki disiarczkowe (wiązanie S-S) odpowiadają za stabilizację trzeciorzędowej struktury białek. Ponadto siarka występuje

w centrach żelazowo-siarkowych stanowiących grupy prostetyczne wielu enzymów [13-14]. Obieg siarki w przyrodzie jest kontrolowany przez mikroorganizmy, które potrafią przetworzyć nierozpuszczalną w wodzie siarkę pierwiastkową w jej rozpuszczalne związki [15]. Z kolei największa znana bakteria *Thiomargarita namibiensis*, która może osiągać rozmiary do 0,75 mm, w procesach metabolicznych utlenia jony siarczkowe do siarki pierwiastkowej, którą akumuluje w swoim organizmie [16].

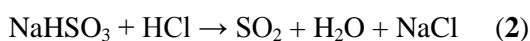
Siarka jest stosowana *m.in.* w produkcji zapalek, czarnego prochu czy w procesie wulkanizacji kauczuku [8]. Pierwiastek ten posiada właściwości antyseptyczne, dzięki czemu jest wykorzystywana jako składnik maści leczniczych [17]. Znalazła także zastosowanie jako materiał katodowy w bateriach litowych [18-19].

Siarka tworzy również połączenia z atomami węgla, dając różnorodne związki siarkoorganiczne, do których należą *m.in.* tiole (RSH), sulfidy ($R-S-R'$), disulfidy ($R-S-S-R'$), polisulfidy ($R-S_n-R'$), sulfotlenki ($R_2S=O$) i sulfony (R_2SO_2) czy kwasy sulfonowe (RSO_3H), gdzie R, R' – reszty organiczne, $n > 2$ [20]. *S*-alkilotiosiaczany oraz *S*-arylotiosiaczany, zwane popularnie solami Buntego, zostaną bliżej przedstawione w rozdziale 2.4.

2.1.1. Tlenowe związki siarki

Atom siarki o konfiguracji elektronowej $[Ne]3s^23p^4$ posiada sześć elektronów walencyjnych, dzięki czemu w związkach może przyjmować stopnie utlenienia od -II do +VI.

Siarka spala się na powietrzu niebieskim płomieniem z utworzeniem tlenku siarki(IV) o charakterystycznym ostrym zapachu. Najważniejszymi tlenkami siarki są tlenek siarki(IV) SO_2 oraz tlenek siarki(VI) SO_3 , jednak pierwiastek ten tworzy wiele różnorodnych połączeń z tlenem. W reakcji chlorku tionyłu z odpowiednimi siarczkami mogą powstawać tlenki typu S_2O czy S_nO , gdzie $n = 6-10$, które są nietrwałe. Tlenek siarki SO oraz tlenek disiarki S_2O powstają podczas wyładować elektrycznych w mieszaninie par siarki pierwiastkowej i tlenku siarki(IV). Siarka tworzy również z tlenem połączenia polimeryczne typu $(S_2O_3)_n$ lub takie, w których występują wieloatomowe mostki siarkowe $(S_mO)_n$, gdzie $m > 2$, czy też takie z dwuatomowymi mostkami tlenowymi $(SO_m)_n$, gdzie $m = 4$. Ditolenek siarki otrzymuje się na skalę przemysłową poprzez spalanie siarki lub prażanie minerałów siarczkowych. Powstaje on również w dużych ilościach przy spalaniu paliw kopalnych, dlatego prowadzi się proces odsiarczania paliw, aby uniknąć emisji SO_2 do atmosfery. Ditolenek siarki stanowi jedną z przyczyn tzw. kwaśnych deszczy, które mają niekorzystny wpływ na środowisko naturalne [21]. Na skalę laboratoryjną ditlenek siarki otrzymuje się działając silnym kwasem na siarczan(IV) sodu lub wodorosiarczan(IV) sodu (Równanie 2).



W umiarkowanie podwyższonej temperaturze i ciśnieniu oraz w obecności katalizatorów (*np.* V_2O_5) SO_2 utlenia się do SO_3 , z którego otrzymuje się kwas siarkowy(VI). Tlenek siarki(VI) w warunkach normalnych jest białym ciałem stałym lub cieczą o dużej reaktywności – wykazuje właściwości utleniające oraz jest mocnym kwasem Lewisa. Stały SO_3 posiada również kilka odmian polimorficznych. [7, 22]

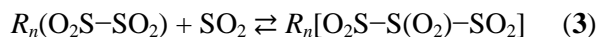
Siarka tworzy wiele kwasów tlenowych i ich soli, do których należą *m.in.* ditioniany(III) ($S_2O_4^{2-}$), siarczany(IV) (SO_3^{2-}), disiarczany(IV) ($S_2O_5^{2-}$), ditioniany(V) ($S_2O_6^{2-}$), siarczany(VI) (SO_4^{2-}), tiosiarczany ($S_2O_3^{2-}$), politioniany ($S_nO_6^{2-}$, $n > 2$), sole kwasu peroksosiarkowego (H_2SO_5 , kwas Caro) i peroksodisiarkowego ($H_2S_2O_8$) czy sole polioksosiarkowe $HO_3S(OSO_2)_nOSO_3H$, gdzie $n = 2, 3, 5, 6$. Tiosiarczany oraz politioniany zostały szerzej opisane w następnych rozdziałach, poniżej natomiast krótko opisano inne wybrane siarkowe kwasy tlenowe oraz ich sole.

Kwas ditionowy(V) ($H_2S_2O_6$) występuje w roztworze wodnym, jest mocnym kwasem, trwale są również jego sole. Można go otrzymać poprzez kontrolowane, łagodne utlenianie siarczanów(IV) *np.* za pomocą MnO_2 . Długość wiązania S–S w anionie ditionianowym wynosi 2,13 Å. Anion ditionianowy nie ulega łatwo reakcjom utleniania lub redukcji, jednak w kwasowym roztworze rozkłada się do tlenku siarki(IV) oraz siarczanów(VI). Pomimo, że wzór ditionianu jest analogiczny do wzoru politionianu $H_2S_nO_6$ o $n = 2$, jego właściwości chemiczne różnią się od tej grupy związków. [22]

Kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4) jest najważniejszym tlenowym kwasem siarki o szerokim zastosowaniu przemysłowym. Jest wykorzystywany *m.in.* do produkcji nawozów, do otrzymywania kwasów z ich soli (*np.* HCl z $NaCl$), w przemyśle organicznym do procesów sulfonowania i nitrowania, oczyszczania olejów. Stanowi także wypełnienie akumulatorów ołowiowych. W roztworach wodnych H_2SO_4 działa jako silny kwas ($pK_{a2} = 1,92$). Struktura kwasu siarkowego(VI) została wyznaczona za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach [23] oraz modelowana przy pomocy obliczeń kwantowo-chemicznych [24]. Zarówno w kwasie siarkowym(VI), jak i anionie siarczanowym(VI), atom siarki posiada tetraedryczną sferę koordynacyjną z czterema atomami tlenu. W cząsteczce H_2SO_4 długość wiązań S–O wynosi 1,43 Å, natomiast S–OH 1,54 Å.

W ostatnich latach raportowano także powstawanie innych anionów tleno-siarkowych. Poprzez działanie stechiometryczną ilością tlenku siarki(IV) na siarczan(VI) tetrametyloamoniowy otrzymano $[N(CH_3)_4]_2S_2O_6$, w którym anion ma wzór $[O_3S-O-SO_2]^{2-}$. Budowę soli potwierdzono za pomocą widm Ramana i IR (widm w podczerwieni), które były zgodne z wynikami otrzymanymi metodami kwantowymi. Z kolei rozpuszczenie $[N(CH_3)_4]_2SO_4$ w ciekłym SO_2 skutkowało otrzymaniem dianionów o wzorze $[O_2S-O-SO_2-O-SO_2]^{2-}$. Strukturę drugiego ze związków potwierdzono przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej. Związki te można uznać za analogi dianionów o wzorze ogólnym $[(SO_4)(SO_2)_n]^{2-}$,

$n = 1, 2$ [25]. W tej samej grupie badawczej Deckena, działając gazowym SO_2 na stałe organiczne sole ditionianowe(III) uzyskano aniony o wzorze $[\text{O}_2\text{S}-\text{S}(\text{O})_2-\text{SO}_2]^{2-}$, które stanowią pierwsze przykłady dianionów poli(ditlenku siarki) $(\text{SO}_2)_n^{2-}$, $n > 2$. Równanie 3 opisuje zachodzącą reakcję [26].



gdzie:

$R = [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ lub $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ dla $n = 2$

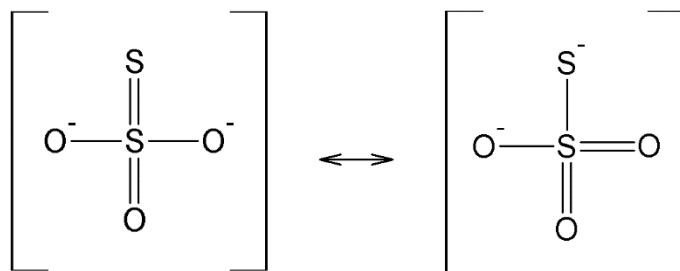
$R = N,N',N'',N'''$ -tetrakis(dimetyloamino)eten (TDAE) dla $n = 1$

Z kolei jako produkt uboczny syntezy TDAE(S_2O_4) z gazowego SO_2 i acetonitrylowego roztworu tetrakis(dimetyloamino)etenu powstał (TDAE)(O_2SSSSO_2), pierwszy przedstawiciel anionów politioninowych, którego strukturę wyznaczono przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej [27].

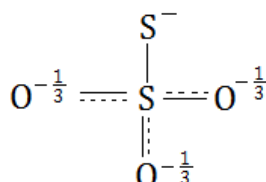
2.2. Tiosiarczany

Tiosiarczany to sole kwasu trioksotiosiarkowego (nazwa zwyczajowa kwas tiosiarkowy) o podstawowym wzorze $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$, gdzie M – jon metalu lub NH_4^+ . Kwas tiosiarkowy o wzorze sumarycznym $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ został otrzymany w wyniku reakcji chlorowodoru i tiosiarczanu sodu przeprowadzonej w temperaturze -78°C w środowisku bezwodnego eteru dietylowego. Kwas tiosiarkowy jest substancją nietrwałą, już w temperaturze poniżej 0°C ulega rozkładowi do siarkowodoru i tlenku siarki(VI), dlatego w starszych opracowaniach podawany jest jako nieznan w stanie wolnym, hipotetyczny związek. W roztworach wodnych rozkłada się z wydzieleniem kwasu siarkowego(IV) i siarki. Kwas tiosiarkowy można zaliczyć do mocnych kwasów (ujemny logarytm dziesiętny ze stałej dysocjacji kwasu wynosi odpowiednio: $\text{pK}_{a1} = 0,6$ oraz $\text{pK}_{a2} = 1,74$). [8]

Jon tiosiarczanowy ma budowę tetraedryczną, podobną do struktury jonu siarczanowego(VI), w której jeden atom tlenu jest zastąpiony atomem siarki [28]. Rysunek 2 przedstawia dwie graniczne struktury, w których stopnie utlenienia atomów siarki wynoszą odpowiednio +VI dla centralnego atomu oraz -II dla skrajnego atomu siarki [8]. Atomom tym można również przypisać stopnie utlenienia, odpowiednio: IV i 0 oraz V i -I. Badania wykonane przy pomocy techniki absorpcji promieniowania rentgenowskiego XANES (*ang.* X-ray Absorption Near Edge Structure) potwierdzają, że gęstości ładunków atomów siarki są zgodne ze stopniami utlenienia -I dla atomu skrajnego oraz +V dla centralnego [29]. Z kolei inni autorzy podają, że w strukturze ładunki są uśrednione i rozłożone pomiędzy atomami tlenu (Rys. 3), co potwierdzają długości wiązań: S–O wynosi $1,48 \text{ \AA}$, natomiast S–S wynosi $1,99 \text{ \AA}$, ponieważ promień atomowy siarki jest większy od promienia atomu tlenu przez co tworzy słabsze wiązania π [30].



Rysunek 2. Graniczne struktury mezoemeryczne jonu tiosiarczanowego.

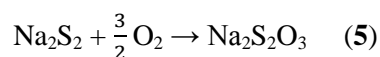
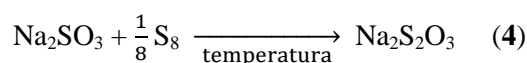


Rysunek 3. Jon tiosiarczanowy z uśrednionym ładunkiem na atomach tlenu [30].

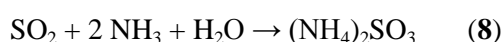
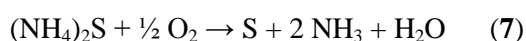
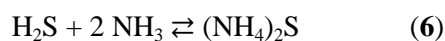
Budowa kwasu tiosiarkowego oraz możliwe struktury jonów wodorotiosiarczanowych były badane przy pomocy obliczeń kwantowo-chemicznych zarówno w roztworze, jak i w stanie gazowym [31-32]. Został także zaproponowany możliwy mechanizm rozkładu tiosiarczanów w środowisku kwasowym. Znane są również publikacje na temat kinetyki przemiany jonów tiosiarczanowych w roztworach wodnych [33-34]. Z kolei symulacje kwantowo-mechaniczne (*ang.* quantum mechanical charge field molecular dynamics, QMCF MD) struktur hydratowanego jonu tiosiarczanowego potwierdziły, że skrajny atom siarki jest miejscem aktywnym, które bierze udział w reakcjach chemicznych, natomiast atomy tlenu przyłączone do centralnego atomu siarki tworzą sieć wiązań wodorowych z cząsteczkami wody [35].

2.2.1. Otrzymywanie tiosiarczanów nieorganicznych

Kwas tiosiarkowy ulega degradacji już w temperaturze powyżej -20°C , w warunkach normalnych trwale są obojętne sole tego kwasu – tiosiarczany. Do najbardziej popularnych soli należy tiosiarczan sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) oraz tiosiarczan amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$). Do tej pory udało się wyizolować tylko jedną sól wodorotiosiarczanową – $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_3$, która została otrzymana w temperaturze -80°C z $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ i stężonego kwasu siarkowego(VI) w warunkach bezwodnych [36]. Nieorganiczne tiosiarczany otrzymuje się poprzez ogrzewanie roztworu obojętnego lub alkalicznego siarczanów(IV) z siarką (Równ. 4) lub w wyniku utleniania polisiarczków tlenem atmosferycznym (Równ. 5) [8].



Tiosiarczan amonu w warunkach laboratoryjnych otrzymuje się analogicznie do tiosiarczanu sodu (Równ. 4). Natomiast na skalę przemysłową $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ wytwarzany jest w procesie odsiarczania paliw kopalnych jako produkt katalitycznego utleniania siarkowodoru w obecności tlenu, gazowego amoniaku i wody. Zachodzące podczas procesu reakcje opisują Równania 6-9. Instalacje te zastępują lub uzupełniają proces Clausa i pozwalają na zmniejszenie emisji SO_2 do atmosfery z jednoczesnym otrzymaniem produktów – tiosiarczanu amonu i siarki [37-39].



W środowisku kwasowym tiosiarczany są nietrwałe – ulegają rozkładowi do siarki elementarnej oraz tlenku siarki(IV) i w zależności od stężenia – w środowisku mocno kwasowym produktami rozkładu są także jony siarczanowe(VI) i siarczkowe, natomiast w środowisku słabo kwasowym powstają jony siarczanowe(IV). Tiosiarczany ulegają również rozkładowi w środowisku obojętnym i zasadowym, w obecności bakterii katalizujących ich degradację lub w podwyższonej temperaturze [40]. Pomimo dużej szybkości rozkładu tiosiarczanów, wypadanie osadu siarki obserwuje się dopiero po jakimś czasie. Przyczyną może być powstawanie kwasu tiosiarkowego lub jonu wodorotiosiarczanowego jako pośredniego produktu reakcji. Może to być również spowodowane początkowym wytrącaniem się siarki w formie koloidalnej [8].

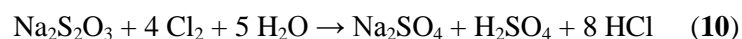
2.2.2. Zastosowanie tiosiarczanów nieorganicznych

W środowisku naturalnym tiosiarczany występują jako produkt utleniania związków siarki w łańcuchach metabolicznych organizmów siarko-chemolitotroficznych lub jako substrat w przemianach metabolicznych niektórych szczepów bakterii [41-43]. Jak wspomniano we wstępie, tiosiarczany nieorganiczne są częścią ugruntowanej wiedzy z chemii ogólnej i znajdują powszechne zastosowanie, poniżej wymieniono parę przykładów.

Tiosiarczan sodu występuje zwykle w formie pięciowodnej $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$. Pentahydrat tiosiarczanu sodu już w temperaturze 48°C rozpuszcza się w swojej wodzie krystalizacyjnej, a poprzez powolne ochłodzenie można otrzymać termodynamicznie nietrwałą ciecz przechłodzoną. Po zachwianiu stanu równowagi następuje natychmiastowy proces krystalizacji, który zachodzi z wydzieleniem znacznej ilości ciepła. Zjawisko to wykorzystuje

się w turystycznych ogrzewaczach dłoni oraz w pokazach reakcji chemicznych jako tzw. ciepły lód [44].

Właściwości redukujące tiosiarczanów są szeroko wykorzystywane np. do zmniejszania stężenia chloru w wodzie lub w przemyśle papierniczym do usuwania nadmiaru chloru z mieszanin wybielających masę papierową (Równ. 10). Tiosiarczan sodu znajduje również zastosowanie do usuwania chloru w bieleniu tkanin, które mogą ulec zniszczeniu lub żółknąć w procesie wybielania [30].



Inaczej niż z chlorem tiosiarczan sodu reaguje z jodem (Równ. 11). Jon tiosiarczanowy utlenia się do tetratationianu redukując cząsteczkę jodu. Reakcja przebiega w sposób ilościowy, dlatego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ używany jest jako titrant w analizie miareczkowej – jodometrii [45].



Zdolność tiosiarczanów do tworzenia rozpuszczalnych w wodzie kompleksów z metalami znalazła wykorzystanie w tradycyjnej fotografii [46]. Tiosiarczan sodu stanowi utrwalacz fotograficzny, tworząc z jonami srebra trwały kompleks $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, dzięki czemu po wywołaniu obrazu usuwa się nienaświetlony bromek (lub chlorek czy jodek) srebra z materiałów fotograficznych. Tiosiarczan amonu, będąc składnikiem tzw. szybkiego utrwalacza, przeważnie stosowany jest w mieszaninie z różnymi substancjami pomocniczymi, z powodu mniejszej trwałości niż $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [47].

Jak wspomniano we wstępie, w hydrometalurgii złota oraz innych metali szlachetnych stosuje się głównie ługowanie za pomocą silnie toksycznych cyjanków. Obecnie poszukuje się innych związków, które mogłyby zastąpić cyjanki w procesie zarówno oczyszczania rud metali [48-49], jak i odzyskiwania złota ze źródeł wtórnych [50]. Kąpiele zawierające tiosiarczan amonu stanowią obiecującą alternatywę, aczkolwiek do tej pory nie znalazły szerszego zastosowania w przemyśle [51-52]. Tiosiarczan amonu był wykorzystywany w ługowaniu złota [53-55], srebra [56] oraz do odzyskiwania złota ze zużytych urządzeń elektronicznych [57-58]. Również tiosiarczan sodu wykorzystywany jest w oczyszczaniu rud metali oraz w kąpielach galwanicznych do odzysku metali szlachetnych z tzw. e-śmieci [59].

Oprócz tego tiosiarczan amonu jest powszechnie stosowany w rolnictwie jako nawóz [60-61] oraz jako środek przersedzający kwiaty w sadownictwie [62]. Ponadto tiosiarczan amonu był wykorzystywany do usuwania rtęci [63] lub resztek pestycydów z gleby [64].

Tiosiarczan sodu znajduje również szerokie zastosowanie w medycynie. W zatruciach cyjankami podawany był dożylnie wraz z azotanem(III) sodu. W reakcji jonu tiosiarczanowego z jonem cyjankowym CN^- powstaje mniej toksyczny jon rodankowy SCN^- . Tiosiarczan sodu stosowany był dawniej w zatruciach metalami ciężkimi, chlorem i jodem [65]. Pełni także

funkcję osłonową przy leczeniu nowotworów chemoterapeutykami z grupy kompleksowych związków platyny [66]. Obecnie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ używa się do leczenia osłonowego, zapobiegającego utracie słuchu, przy podawaniu karboplatyny pacjentom z nowotworami mózgu [67-68]. Tiosiarczan sodu ma również działanie kardioprotekcyjne u osób z przewlekłą niewydolnością serca [69]. Kompleks tiosiarczanowy złota ($\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$) jest stosowany w lekach na artretyzm [70].

Spośród innych, bardziej nowoczesnych zastosowań tiosiarczanów, można wymienić kilka przykładów: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ używany jest jako substrat do otrzymywania nanocząstek siarczków [71-72] oraz do otrzymywania cienkich warstw CdS [73]. Z kolei wraz z nadsiarczanem amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wykorzystywany jest jako redoksywujący inicjator polimeryzacji emulsyjnej styrenu [74]. Tiosiarczan sodu wykazywał również właściwości katalizujące izomeryzację *cis-trans* w otrzymywaniu kwasu fumarowego z kwasu maleinowego [75].

2.2.3. Tiosiarczany amoniowe

Tiosiarczany amoniowe to sole zbudowane z anionu kwasu tiosiarkowego $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i protonowanych amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych lub czwartorzędowych kationów amoniowych o wzorach ogólnych $(\text{R}_n\text{NH}_{4-n})_2^{2+}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ lub dla tiosiarczanów diamoniowych $(\text{H}_3\text{NRNH}_3)^{2+}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, gdzie R – grupa organiczna, $n = 1-4$. Nomenklaturę tiosiarczanów amoniowych przestawiono we wstępie do niniejszej pracy doktorskiej.

2.2.3.1. Otrzymywanie tiosiarczanów amoniowych

Tiosiarczany amoniowe można otrzymać za pomocą kilku sposobów *np.* poprzez przepuszczanie siarkowodoru przez metanole roztwór odpowiedniej aminy, a następnie tlenku siarki(IV) [76]. Tiosiarczan bis(tetrametyloamoniowy) otrzymano w wyniku działania na etanolan tetrametyloamoniowy kolejno stechiometryczną ilością siarkowodoru, a następnie siarką w środowisku bezwodnego etanolu [77]. Z kolei tiosiarczan strychniny zsyntezowano w reakcji tiosiarczanu baru z siarczanem(VI) strychniny w roztworze wodnym [78], podobnie otrzymano tiosiarczan brucyny [79]. Tiosiarczan morfoliny powstał przez pozostawienie mieszaniny nadmiaru morfoliny i siarki na trzy tygodnie przy swobodnym dostępie powietrza w temperaturze pokojowej [80]. Z kolei tiosiarczany: bis(*tert*-butyloamoniowy) i bis(diizopropyloamoniowy) otrzymano poprzez podgrzewanie i mieszanie odpowiedniej aminy ze stałą siarką przy swobodnym dostępie tlenu z powietrza [81]. Tiosiarczany amoniowe powstawały również wielokrotnie jako przypadkowe produkty syntez *np.* podczas badania soli amoniowych $[\text{WS}_4]^{2-}$ i $[\text{MoS}_4]^{2-}$ [82] czy innych związków stanowiących źródło siarki, takich jak silanotiolany [83]. Tiosiarczany amoniowe otrzymywano także jako produkty uboczne przy badaniu tworzenia warstw mikroporowatych SnS_x [84] czy podczas prób otrzymania cieczy jonowych [85].

2.2.3.2. Zastosowanie tiosiarczanów amoniowych

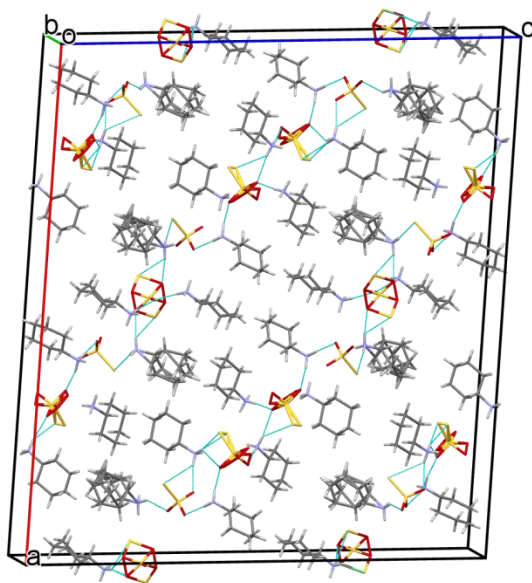
Przegląd literaturowy ujawnił niewiele zastosowań tiosiarczanów amoniowych. Tiosiarczan bis(tetraetyloamoniowy) zastosowano w otrzymywaniu organicznych pochodnych tiosiarczanowych (sole Buntego), jako dobrą alternatywę dla tiosiarczanu sodu, ze względu na lepszą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych [86-87]. Z kolei tiosiarczany długołańcuchowych amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych wykorzystano jako dodatek do smarów o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, chroniących podczas spawania i/lub zastosowania wysokich ciśnień [88]. Natomiast tiosiarczan bis(melamoniowy) jest wykorzystywany wraz ze związkami fosforu jako dodatek do mieszanek polimerowych powodujący niepalność [89].

2.2.3.3. Znane struktury tiosiarczanów amoniowych

Znanych jest jedynie czternaście struktur w cieple stałym tiosiarczanów amoniowych zamieszczonych w krystalograficznej bazie danych *Cambridge Structural Database* (CSD wersja 5.38, aktualizacja luty 2017) [90]. Trzy spośród nich to sole protonowanych kryptandów z anionami tiosiarczanowymi [91-93], kolejne to pochodne piperazyny [82], 1-adamantyloaminy [84] i 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) [94]. Znane są także dwie struktury czwartorzędowych soli amoniowych – tetrahydrat tiosiarczanu tetrametyloamoniowego [95] i dihydrat tiosiarczanu tetraetyloamoniowego [85]. Wspomniana już we wstępie publikacja na temat tiosiarczanu diaminoetylowego krystalizującego w chiralnej grupie przestrzennej ukazała się w 2013 roku [1]. Pozostałych pięć struktur tiosiarczanów amoniowych zostało opublikowane przez nasz zespół badawczy [81, 96]. Są to tiosiarczan bis(*tert*-butyloamoniowy) i jego dihydrat, tiosiarczan bis(diizopropyloamoniowy), tiosiarczan bis(cykloheksyloamoniowy) oraz tiosiarczan o mieszanej sieci kationowej amonowo-1,6-heksylodiamoniowy.

Struktury tiosiarczanów amoniowych wykazują pewne wspólne cechy w budowie krystalicznej. Szczególnie interesujące są rozbudowane układy wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem występujące w kryształach, typu: $^{(+)}\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ i $^{(+)}\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$ oraz $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$ dla struktur uwodnionych. W przypadku tiosiarczanu: bis(*tert*-butyloamoniowego), bis(cykloheksyloamoniowego) czy monohydratu tiosiarczanu piperazydynowego wiązania wodorowe powodują tworzenie się naprzemiennych dwuwymiarowych warstw, które można wyróżnić w trójwymiarowej strukturze – polarnych, obejmujących aniony tiosiarczanowe oraz protonowane grupy amoniowe i w przypadku hydratów cząsteczki wody, oraz niepolarnych, obejmujących obszar reszt węglowodorowych (Rys. 4). Siły Van der Waalsa oraz inne oddziaływania występujące między grupami węglowodorowymi stabilizują układ tworząc trójwymiarową strukturę. Z kolei tiosiarczany: bis(diizopropyloamoniowy), tetrametyloamoniowy czy tetraetyloamoniowy posiadają strukturę

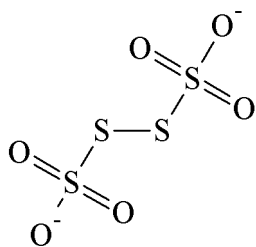
typu 3D, gdzie nie można wyróżnić subwarstw. Ponadto w sieci wiązań wodorowych można wyróżnić szereg mniejszych cyklicznych motywów przestrzennych, obejmujących kilka jonów związku, często motywy te posiadają niekrytalograficzne środki symetrii. Pośród znanych struktur tiosiarczanów amoniowych można znaleźć zarówno związki bezwodne, jak i hydraty, a warunki w jakich związek krystalizuje wraz z rozpuszczalnikiem nie zostały do tej pory określone. Ogólnie cząsteczki wody wbudowują się w sieć krystaliczną tiosiarczanów amoniowych, służąc zarówno za donory, jak i akceptory wiązań wodorowych.



Rysunek 4. Upakowanie tiosiarczanu bis(cykloheksyloamoniowego) – widok wzdłuż osi b.

2.3. Politioniany

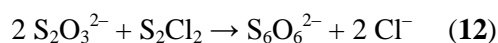
Politioniany to sole kwasów politionowych, trwale tylko w postaci rozcieńczonych roztworów wodnych lub soli, o wzorze ogólnym $M_2S_nO_6$, gdzie $n = 3-6$, M – jon metalu lub NH_4^+ [8]. Jon tetrationowy ($S_4O_6^{2-}$), który powstaje w reakcji utleniania jodem soli tiosiarczanowej, można uznać za utlenioną pochodną anionu tiosiarczanowego. Struktura jonu tetrationowego wyznaczona przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej została przedstawiona schematycznie na Rysunku 5. Kąt torsyjny pomiędzy atomami siarki wynosi w przybliżeniu 90° , a kąty walencyjne pomiędzy atomami siarki około 104° . Atomy tlenu są rozmieszczone tetraedrycznie wokół atomu siarki w grupach $-SO_3$. Długość wiązania S–S dla środkowych atomów siarki wynosi $2,02 \text{ \AA}$, natomiast dla wiązania S– SO_3 $2,13 \text{ \AA}$ [97]. Ogólnie w jonach politionowych odległość pomiędzy atomami siarki w łańcuchu wynosi $2,04 \text{ \AA}$, czyli jest bliska długości wiązania w cząsteczkach siarki elementarnej, natomiast długość wiązania S– SO_3 wynosi $2,12 \text{ \AA}$, a wiązania S–O $1,43 \text{ \AA}$ [98].



Rysunek 5. Budowa jonu tetrationowego.

2.3.1. Otrzymywanie politionianów nieorganicznych

Do ogólnych metod otrzymywania kwasów politionowych należą reakcje siarczków chloru z anionami HSO_3^- i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (Równ. 12), oddziaływanie tiosiarczanów z kwasami w obecności specjalnych katalizatorów, takich jak sole arsenu lub antymonu, czy dysproporcjonowanie kwasu siarkowego(IV) i jego pochodnych w wyższych temperaturach.



Kolejną metodą otrzymywania tych soli stanowi reakcja w roztworze wodnym siarkowodoru z nadmiarem tlenku siarki(IV), tworzy się wówczas roztwór Wackenrodera, w którym powstaje mieszanina politionianów [99]. Na skalę przemysłową tetrathioniany otrzymuje się przez utlenianie tiosiarczanów jodem i wytrącanie powstającego tetrathionianu za pomocą etanolu lub innych rozpuszczalników niewodnych [97]. Tiosiarczany można również utleniać przy pomocy alternatywnych utleniaczy o podobnej sile, jednak jako produkt uboczny w niewielkiej ilości powstają wtedy siarczany(VI) [100]. Poprzez działanie nadtlenkiem wodoru na $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ można uzyskać tritionian sodu. Pentationian potasu można otrzymać działając na roztwór Wackenrodera octanem potasu. Natomiast heksationian potasu powstaje w reakcji KNO_2 z $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w kwasie solnym [98]. Z kolei kwas tetrathionianowy można uzyskać poprzez działanie na roztwór soli tetrathionianu stechiometryczną ilością kwasu winowego [101].

2.3.2. Zastosowanie politionianów nieorganicznych

Tetrathioniany występują w środowisku naturalnym jako produkt metabolizmu tiosiarczanów niektórych szczepów bakterii [102], z tego powodu dodawane są do pożywek przeznaczonych do selektywnego hodowania bakterii *np.* z gatunku *Salmonella* [103]. W mieszkankach takich stosuje się tiosiarczan amonu, a bezpośrednio przed użyciem dodaje się roztworu jodu. Tetrathioniany amoniowe znajdują zastosowanie również jako fungicydy [104]. Ponadto aniony tetrathionianowe wykorzystywane są w krystalizacji konglomeracyjnej, czyli mechanicznym otrzymywaniu kryształów czystych enancjomerów z racemicznych mieszanin związków czynnych optycznie [105-106].

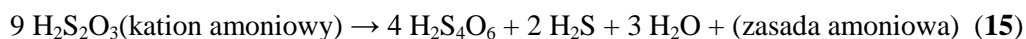
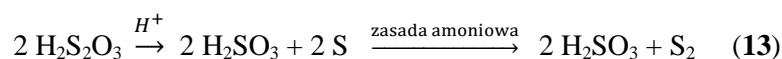
Politioniany występują w naturze w jeziorach w kraterach aktywnych wulkanów. Powstają na skutek wydzielania się z porów wulkanu i rozpuszczania się w zakwaszonej wodzie gazowego H₂S i SO₂. Zaobserwowano, że stężenie politionianów znacznie się obniża przed erupcją. Zjawisko to znalazło zastosowanie w czujnikach do przewidywania aktywności wulkanicznej [107]. Ponadto politioniany wykazują właściwości antybakteryjne, głównie związane są one z tworzeniem się aktywnych związków siarki w wyniku rozkładu politionianów [108].

2.3.3. Politioniany amoniowe

Politioniany amoniowe to sole kwasów politionowych z aminami pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowymi oraz z czwartorzędowymi kationami amoniowymi o wzorze ogólnym: (R_nNH_{4-n})₂S_mO₆, gdzie R – reszta organiczna, n = 1-4 i m = 3-6.

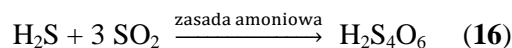
2.3.3.1. Otrzymywanie politionianów amoniowych

Podobnie jak politioniany nieorganiczne, ich sole amoniowe można otrzymać z roztworu Wackenrodera w obecności zasad czwartorzędowych kationów amoniowych [109]. Sole amin aromatycznych syntezowano w reakcji Na₂S₄O₆ z chlorkami odpowiednich amin [110]. Pentationiany amoniowe powstawały podczas kwasowego rozkładu tiosiarczanów w obecności czwartorzędowych kationów amoniowych lub trzeciorzędowych amin symetrycznych lub podstawionych dwoma grupami etylowymi i z co najmniej jedną długołańcuchową grupą alkilową [111]. Reakcje przebiegają według Równań 13-15:



Podobnie otrzymywano tetra- i pentationiany chinoliny i N-alkilopirydyny [112-113].

Tetrationiany drugorzędowych amin otrzymano poprzez działanie chlorkiem siarki na odpowiednie aminy, a następnie umieszczenie w wodnym roztworze H₂SO₃ i SO₂ [114]. Tetrationiany amoniowe syntezowano również w reakcji kwasu tetrationowego, który powstaje w roztworze kwaśnym, z alkiloaminami lub guanidynami [115]. Obecnie politioniany organiczne otrzymuje się poprzez działanie na roztwór soli amoniowej najpierw gazowym tlenkiem siarki(IV), a następnie siarkowodorem, w rozpuszczalniku organicznym, po czym odseparowuje się rozpuszczalnik oraz wydzieloną siarkę. Pomimo, że w tych warunkach powstaje mieszanina politionianów, metodą tą z dość dobrą wydajnością otrzymano tetrationian tetraetyloamoniowy [116] (Równ. 16).

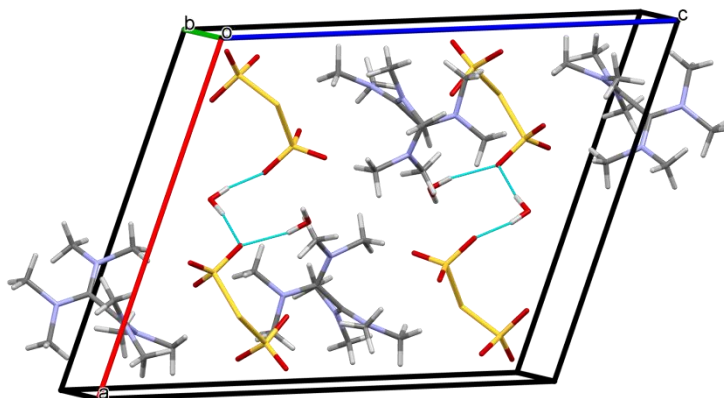


2.3.3.2. Zastosowanie politionianów amoniowych

Politioniany amoniowe znalazły zastosowanie *m.in.* jako insektycydy i fungicydy [110]. Były również używane w tonikach jako związki o działaniu bakteriobójczym rozpuszczalne w alkoholach lub tłuszczach [117]. Politioniany amoniowe mogą być także wykorzystywane jako eluent tiosiarczanowych kompleksów złota w procesie ługowania złota za pomocą kąpieli tiosiarczanowych [118].

2.3.3.3. Struktury politionianów amoniowych

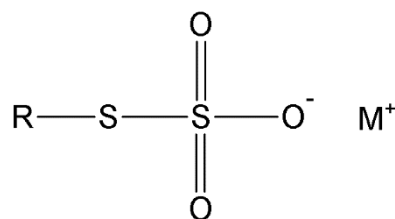
W krystalograficznej bazie danych CSD (5.38, aktualizacja luty 2017) można znaleźć jedną strukturę politionianu amoniowego – monohydratu tritionianu *N,N',N'',N'''*-tetrakis(dimetyloamino)etylo-1,2-diiminiowego [26]. W strukturze tritionianu amoniowego, podobnie jak w tiosiarczanach amoniowych, można zaobserwować naprzemienne układanie się polarnych anionów połączonych wiązaniami wodorowymi z cząsteczkami wody oraz kationów organicznych pomiędzy nimi (Rys. 6). Oprócz tego w bazie CSD zdeponowanych jest trzydzieści pięć struktur anionów politionowych z kompleksami metaloorganicznymi oraz dwie struktury pentationianu baru solwowanego rozpuszczalnikami organicznymi.



Rysunek 6. Upakowanie monohydratu tritionianu *N,N',N'',N'''*-tetrakis(dimetyloamino)etylo-1,2-diiminiowego widoczne wzdłuż osi b [26]. Jasnoniebieskimi liniami oznaczono wiązania wodorowe.

2.4. *S*-alkilotiosiarczany i *S*-arylotiosiarczany

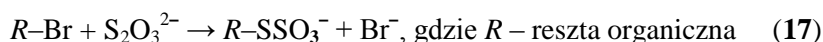
Do związków siarkoorganicznych należą sole Buntego zawierające resztę tiosiarczanową. Sole Buntego to nazwa zwyczajowa *S*-alkilotiosiarczanów lub *S*-arylotiosiarczanów, pochodząca od nazwiska Hansa Bunte (1848-1925), który po raz pierwszy otrzymał te związki. W solach Buntego reszta kwasu tiosiarkowego połączona jest z atomem węgla przez skrajny atom siarki, tworząc anion o ładunku -1. Rysunek 7 przedstawia ogólny wzór soli Buntego.



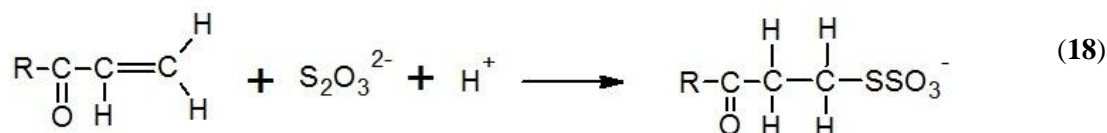
Rysunek 7. Wzór ogólny soli Buntego, R – reszta organiczna, M – jon metalu lub NH_4^+ .

2.4.1. Otrzymywanie S -alkilotiosiarczanów i S -arylotiosiarczanów

Pierwszą metodę otrzymywania soli Buntego stanowiła reakcja bromków alkilowych z tiosiarczanem sodu (Równ. 17) [119]. Do otrzymywania pochodnych allilowych i arylowych stosowane są bardziej aktywne chlorki, a w przypadku łańcucha alkilowego dłuższego niż 12 atomów węgla – jodki. Reakcja biegnąca mechanizmem $\text{S}_{\text{N}}2$ zachodzi w układzie dwufazowym: tiosiarczan sodu jest rozpuszczony w wodzie, natomiast halogenopochodna w odpowiednim rozpuszczalniku organicznym. Dla zwiększenia wydajności reakcji można zastosować katalizatory przeniesienia międzyfazowego [120].



Sole Buntego można również otrzymać przez addycję tiosiarczanu do zaktywowanego wiązania podwójnego, np. w winyloketonach czy w pochodnych kwasów akrylowych (Równ. 18), reakcja jest odwracalna w środowisku zasadowym [121].

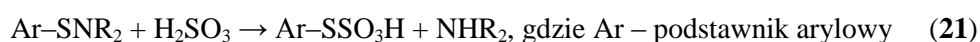
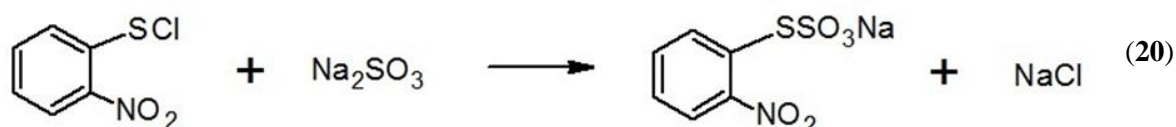


S -alkilotiosiarczany otrzymuje się również w reakcji disulfidów z siarczanem(IV) sodu (Równ. 19). Reakcja ta jest wykorzystywana do zrywania mostków disiarczkowych w białkach, co pozwala na ustalenie położenia połączeń $\text{S}-\text{S}$ wewnątrz łańcucha białkowego i pomiędzy łańcuchami oraz na dalszą analizę struktury pierwszorzędowej białek [122].



W literaturze można znaleźć także inne metody otrzymywania soli Buntego np. S -(2-hydroksyalkilo)tiosiarczany otrzymuje się w reakcji tiosiarczanów z oksiranami w środowisku lekko zasadowym lub obojętnym, β -aminoalkilotiosiarczany syntezuje się z azyrydyny i jej pochodnych [123]. Z kolei S -alkilotiosiarczany o rozgałęzionych lub długich łańcuchach powstają przez działanie tritlenkiem siarki lub kwasem chlorosulfonowym na tiole w warunkach bezwodnych [124].

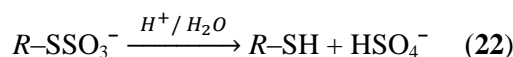
S-arylotiosiarczany otrzymuje się w reakcji zaktywowanych chlorków arylosulfenylowych z siarczanami(IV) (Równ. 20) lub w reakcji aromatycznego sulfenamidu i kwasu siarkowego(IV) (Równ. 21) [125]. Aromatyczne sole Buntego można również otrzymać w reakcji odpowiednich disulfidów z siarczanami(IV) (patrz Równ. 19). *S*-arylotiosiarczany syntezowano także poprzez działanie na aromatyczne tiole kwasem chlorosiarkowym (HSO₃Cl). Można je także uzyskać w reakcji polipodstawionych aromatycznych lub heteroaromatycznych tiocyjanianów z siarczanem(IV) sodu [126].



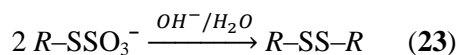
2.4.2. Zastosowanie *S*-alkilotiosiarczanów i *S*-arylotiosiarczanów

Właściwości *S*-alkilotiosiarczanów i *S*-arylotiosiarczanów są bardzo różnorodne i zależą od budowy części organicznej związku oraz od długości łańcucha węglowodorowego w przypadku związków będących homologami, dlatego też sole Buntego znajdują szerokie zastosowanie, poniżej podano wybrane przykłady.

S-alkilotiosiarczany i *S*-arylotiosiarczany są wykorzystywane w syntezie organicznej [127-128]. W środowisku kwasowym sole Buntego hydroлизują do tioli (Równ. 22) [129].



Natomiast w silnie zasadowym środowisku powstaje mieszanina produktów hydrolyzy, tworzą się głównie symetryczne disulfidy (Równ. 23) [124]. Disulfidy można również uzyskać działając na sól Buntego odczynnikami utleniającymi, takimi jak nadtlenek wodoru czy jod [130].



Niesymetryczne disulfidy powstają w reakcji soli Buntego z alkilowym anionem tiolanowym [120, 131]. Działając nadmiarem siarkowodoru na niektóre β -amino-*S*-alkilotiosiarczany otrzymać można di-, tri-, a nawet tetrasulfidy [132]. *S*-alkilotiosiarczany w środowisku kwasowym tworzą z aldehydami ditioacetale. W pierwszym kroku sól Buntego ulega kwasowej hydrolyzie do tiolu, a następnie reaguje on z odpowiednim aldehydem [133]. Jednak sole Buntego są wykorzystywane nie tylko w otrzymywaniu

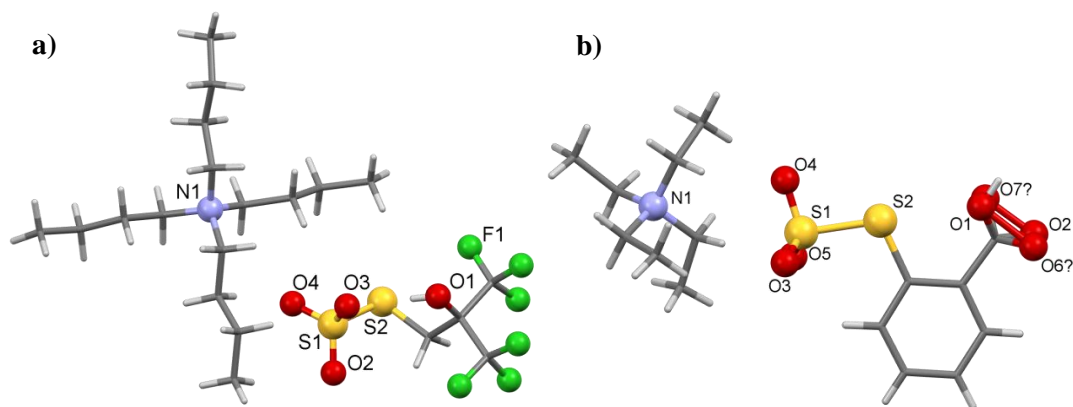
związków siarkoorganicznych, takich jak sulfidy czy tiole, ale również znajdują zastosowanie jako rozpuszczalne w wodzie czynniki acylujące [134].

S-alkilotiosiarczany i *S*-arylotiosiarczany znajdują wykorzystanie w technologii polimerów. Z soli Buntego można otrzymać polimery – polisulfidy [135]. W reakcji α,ω -dihalogenopochodnych z tiosiarczanem sodu powstają sole Buntego o dwóch terminalnych grupach tiosiarczanowych, które pod wpływem utleniaczy, np. nadtlenu wodoru lub jodu, lub w środowisku silnie zasadowym, redukują się do disulfidów i łączą dwie cząsteczki związku, następnie reakcja ulega propagacji [124]. Zastosowanie znajdują również polimery z wolnymi resztami tiosiarczanowymi na powierzchni [136]. Z kolei dihydrat *S,S'*-1,6-heksylo-ditiosiarczanu sodu (Durnalik HTS) jest stosowany jako dodatek w mieszankach gumowych, który stanowi substancję przeciwstarzeniową [137].

Sole Buntego znalazły zastosowanie *m.in.* jako środki radioochronne [138-139]. *S-n*-propylotiosiarczan sodu oraz *S*-propylenotiosiarczan sodu, substancje wyizolowane odpowiednio z cebuli i czosnku, również mają działanie radioochronne [140], oraz potencjalne właściwości przeciwnowotworowe [141-142]. *S*-alkilotiosiarczany wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową [143]. Związki te stosowane są również w otrzymywaniu samoorganizujących się monowarstw grup -RS na złocie [144-145] czy w pozyskiwaniu stabilizowanych nanocząstek złota [146-147]. Sole Buntego stanowiły składnik mieszanek do trwałej ondulacji włosów [148]. *S*-alkilotiosiarczany i *S*-arylotiosiarczany znalazły również zastosowanie jako barwniki [149].

2.4.3. Znane struktury *S*-alkilotiosiarczanów i *S*-arylotiosiarczanów

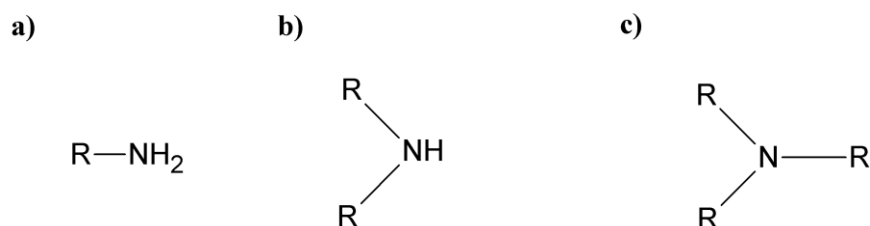
W bazie CSD (5.38, aktualizacja luty 2017) zdeponowane są informacje na temat tylko dwóch struktur soli Buntego z czwartorzędowymi kationami amoniowymi (Rys. 8) [150-151]. Pozostałe czternaście struktur znalezionych w bazie krystalograficznej zawiera protonowany atom azotu zawarty wewnątrz fragmentu organicznego, w tym dwa z tych związków zawierają kationy sodu jako dodatkowe przeciwjony, lub kompleksowany kation metalu, lub jon fosfoniowy jako przeciwjon.



Rysunek 8. Struktury amoniowych soli Buntego a) *S*-alkilotiosiarczanu [151], b) *S*-arylotiosiarczanu [150]. Kolorem ciemnoszarym oznaczono atomy węgla, kolorem jasnoszarym atomy wodoru. Dla przejrzystości atomy węgla oraz wodoru przedstawiono jako pręty.

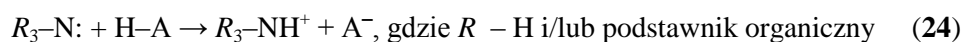
2.5. *Aminy i sole amoniowe*

Jak powszechnie wiadomo aminy to organiczne związki chemiczne, które można uznać za pochodne amoniaku NH_3 , w którym jeden lub więcej atomów wodoru zostały zastąpione grupami węglowodorowymi. W zależności od ilości połączeń azot-węgiel określa się rzędowość amin: aminy z jednym podstawnikiem są pierwszorzędowe, z dwoma podstawnikami drugorzędowe, a z trzema – trzeciorzędowe (Rys. 9). Natomiast czwartorzędowe kationy amoniowe posiadają cztery podstawniki organiczne oraz ładunek dodatni +1. Możemy podobnie traktować również zasady heterocykliczne, w których atom azotu znajduje się w pierścieniu, zarówno nasyconym *np.* piperodyna, jak i aromatycznym *np.* pirydyna. Związki zawierające grupy aminowe są rozpowszechnione w przyrodzie i znajdują wiele zastosowań.



Rysunek 9. Schemat rzędowości amin: a) amina 1°, b) amina 2°, c) amina 3°, *R* – podstawniki organiczne.

Aminy posiadają właściwości zasadowe oraz nukleofilowe, co jest związane z obecnością wolnej pary elektronowej na atomie azotu. Dzięki temu aminy reagują z kwasami tworząc odpowiednie sole (Równ. 24).



Charakter zasadowy amin zmienia się wraz z ich rzędowością oraz w przypadku amin o tej samej rzędowości z rodzajem podstawnika i długością łańcucha węglowodorowego.

Aminy aromatyczne są mniej zasadowe niż alkiloaminy, gdyż wolna para elektronowa atomu azotu oddziałuje z elektronami π z pierścienia aromatycznego ulegając delokalizacji. Obecność w pierścieniu podstawników elektronodonorowych (aktywujących *np.* $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$) zwiększa zasadowość amin aromatycznych. Obecność grupy aminowej aktywuje pierścień aromatyczny i kieruje w pozycje *orto* i *para* w reakcjach substytucji elektrofilowej.

Atom azotu w aminach posiada hybrydyzację sp^3 , w której trzy podstawniki rozmieszczone są w podstawie tetraedru, natomiast wolna para elektronowa stanowi czwarty podstawnik. W protonowanych kationach amoniowych miejsce czwartego podstawnika zajmuje atom wodoru.

Aminy (pierwszo- i drugorzędowe) mogą tworzyć wiązania wodorowe typu $\text{NH}\cdots\text{N}$, dzięki czemu mają wyższe temperatury wrzenia niż analogiczne związki niepolarne. Tworzą również wiązania wodorowe z wodą, dlatego aminy o mniejszych podstawnikach (do C_6) dobrze rozpuszczają się w wodzie. Wraz ze wzrostem wielkości podstawników zmniejsza się ich rozpuszczalność w wodzie. Metyloamina, dietyloamina i trimetyloamina są w warunkach normalnych gazami, aminy z podstawnikami o dłuższych łańcuchach alkilowych są cieczami lub ciałami stałymi. Małocząsteczkowe aminy mają drażniący zapach kojarzący się z zapachem zepsutej ryby, co ma odzwierciedlenie w rzeczywistości, gdyż stanowią jeden z produktów rozkładu rybich tkanek. Nazwa zwyczajowa 1,5-diaminopentanu – kadaweryna pochodzi od łacińskiego słowa *cadaver* – trup, zwłoki [152]. Aminy aromatyczne w warunkach normalnych są cieczami lub ciałami stałymi o charakterystycznym zapachu.

Właściwości soli amoniowych różnią się od właściwości odpowiednich amin. Sole amin tworzą typowe związki jonowe. W warunkach normalnych są ciałami stałymi, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie i słabiej rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu do analogicznych amin. Sole amin przeważnie ulegają rozkładowi przed osiągnięciem temperatury topnienia. [153-154]

Czwartorzędowe sole amoniowe mogą pełnić rolę katalizatorów przeniesienia fazowego [155-156]. W przypadku reakcji przeprowadzanych w układzie dwóch niemieszających się ze sobą rozpuszczalników (*np.* woda-chloroform) organiczne podstawniki przyłączone do atomu azotu sprawiają, że kation amoniowy jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Ujemnie naładowany jon również musi przejść do fazy niewodnej, żeby zachować równowagę ładunków elektrycznych.

Czwartorzędowe sole amoniowe (*ang.* quaternary ammonium compounds, QACs) znajdują powszechne wykorzystanie jako środki powierzchniowo czynne [157] oraz jako dezynfektanty ze względu na właściwości przeciwbakteryjne [158-160]. Z drugiej strony ich duże zużycie w gospodarstwach domowych oraz przemyśle powoduje niekontrolowane uwalnianie do środowiska, co wiąże się z zagrożeniem dla organizmów wodnych, dla których związki te są toksyczne, czy z rosnącą lekoopornością mikroorganizmów [161].

Czwartorzędowe sole amoniowe znajdują także zastosowania techniczne np. jako inhibitory korozji stali [162] czy ciecze jonowe [163]. Halogenki tetraalkiloamoniowe w odpowiednich warunkach tworzą z wodą semiklatraty, które mogą znaleźć wykorzystanie do oczyszczania mieszanin gazów lub w magazynowaniu wodoru [164-165]. Związki z czwartorzędowym kationem amoniowym znalazły również zastosowanie w medycynie [166-167].

2.5.1. Struktury soli amoniowych

W rozdziale tym omówiono sole zawierające kation amoniowy oraz tetraedryczny anion o budowie analogicznej do budowy anionu tiosiarczanowego. W krystalograficznej bazie CSD (5.38, aktualizacja luty 2017) można znaleźć informacje na temat 498 struktur siarczanów(VI) amoniowych oraz 195 struktur wodorosiarczanów(VI) amoniowych, wyłączając struktury metaloorganiczne. Siarczany amoniowe w zależności od użytej aminy czy czwartorzędowej soli amoniowej wykazują ciekawe właściwości strukturalne. Siarczan(VI) etyloamoniowy krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej i wykazuje nieliniowe właściwości optyczne (*ang.* nonlinear optics, NLO) [168]. Zdolność do tworzenia chiralnych kryształów tej soli została wykorzystana w asymetrycznej katalizie [169]. Podobne właściwości wykazuje siarczan(VI) aniliny oraz jej bezwodna sól kwasu selenowego(VI) (SeO_4^{2-}) [170]. Siarczany diamoniowe wykazują tendencję do tworzenia warstwowych struktur połączonych przez sieć wiązań wodorowych [171]. Podobną budowę posiada wodorosiarczan benzyloamoniowy, który działa jako przewodnik protonów w ciele stałym [172]. Z kolei siarczan imidazolowy tworzy trójwymiarową strukturę z otwartymi porami [173]. Zdolność amin do tworzenia soli znalazła także zastosowanie w budowie receptorów anionów [174-175].

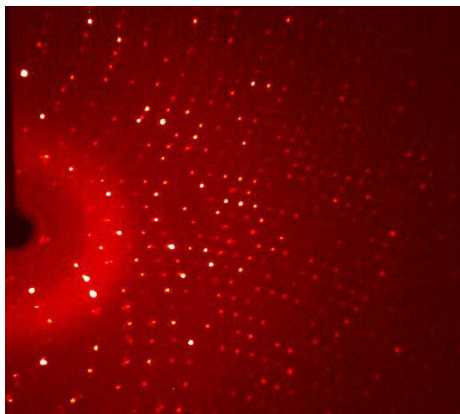
Spośród innych soli amoniowych z tetraedrycznym anionem w bazie CSD zdeponowane są informacje na temat 129 struktur amoniowych wodorofosforanów(V) (HPO_4^{2-}). Zdecydowanie mniej jest struktur amoniowych arsenianów(VI) (AsO_4^{2-}) – 58 oraz amoniowych chromianów(VI) (CrO_4^{2-}) – 21. Do dobrze przebadanej strukturalnie grupy należą z kolei amoniowe tetrafluoroborany (BF_4^-), w CSD można znaleźć aż 983 struktury. Sole te w zależności od budowy części organicznej aminy znajdują różnorodne zastosowanie. Ciekawe zjawisko zostało ostatnio zaobserwowane w uwodnionych czwartorzędowych solach amoniowych tetrafluoroboranów i chloranów(VI) (ClO_4^{2-}). Pod wpływem temperatury wykazywały one odwracalne przejście fazowe związane z przemieszczaniem się cząsteczek wody wewnątrz struktury [176].

2.6. *Badania strukturalne*

Główną techniką pomiarową wykorzystywaną w moich badaniach stanowiła dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na monokryształach (*ang.* Single-crystal X-ray Diffraction, SXD). Technika ta pozwala na wyznaczenie położenia atomów względem siebie i ustalenie

struktury wykrywanego związku. Jest to również metoda pozwalająca ustalić absolutną konfigurację cząsteczki. Jej ograniczeniem jest konieczność uzyskania badanego związku w formie monokryształu o wielkości ścianek rzędu dziesiątych części milimetra.

Za kryształ dawniej uznawano ciało stałe przyjmujące postać wielościanu o płaskich ścianach. Kryształ obecnie definiuje się jako obiekt dający dyskretny obraz dyfrakcyjny (Rys. 10), a więc definicja ta obejmuje również kwazikryształy [177].



Rysunek 10. Obraz dyfrakcyjny kryształu [179].

W strukturze kryształu można wyróżnić komórkę elementarną – najmniejszy fragment, który poprzez translację we wszystkich trzech kierunkach przestrzeni odtwarza sieć krystaliczną. Komórka elementarna jest równoległościanem, który można opisać poprzez podanie długości boków – wektorów jednostkowych sieci translacyjnej (a , b , c) oraz kątów ($\alpha = \angle \vec{b}\vec{c}$, $\beta = \angle \vec{a}\vec{c}$, $\gamma = \angle \vec{a}\vec{b}$). Z kolei w strukturach krystalicznych mogą występować elementy symetrii, takie jak:

- środek symetrii,
- płaszczyzna symetrii,
- n -krotna oś symetrii ($n = 2, 3, 4, 6$),
- n -krotna inwersyjna oś symetrii,
- n -krotna śrubowa oś symetrii,
- płaszczyzna ślizgowa (możliwy kierunek poślizgu **a**, **b**, **c**, **n**, **d**)
- wektor translacji.

Część asymetryczna komórki elementarnej (część niezależna) stanowi najmniejszy fragment struktury, który poprzez odpowiednie operacje symetrii definiuje zawartość komórki elementarnej. Biorąc pod uwagę zbiór wszystkich elementów symetrii opisujących nieskończoną sieć przestrzenną kryształów, symetrię struktury możemy przyporządkować do jednej z 230 grup przestrzennych. Informacje na temat grup przestrzennych znajdują się w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych.

Za początki rentgenografii strukturalnej uznaje się przełom XIX i XX wieku. W roku 1913 W. H. Bragg i jego syn W. L. Bragg podali równanie przedstawiające zależność pomiędzy długością fali promieniowania padającego na kryształ, a odległością pomiędzy płaszczyznami w kryształach i kątem odbłyску (Równ. 25). Prawo Bragga zostało zobrazowane na Rysunku 11.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (25)$$

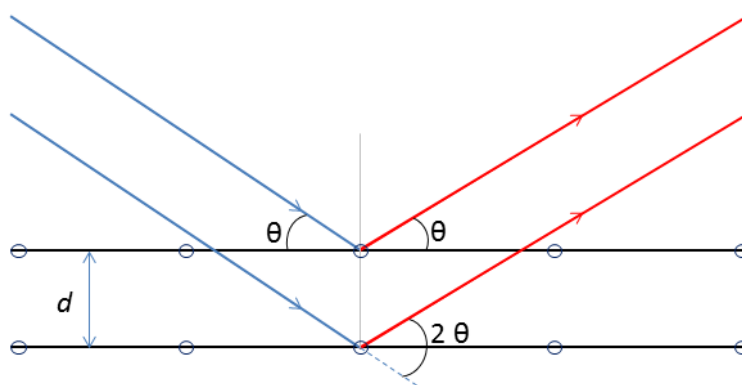
gdzie:

n – rząd ugięcia, przyjmuje wartości małych liczb całkowitych

λ – długość fali promieniowania

d – odległość między płaszczyznami rozpraszającymi

θ – kąt odbłyску, kąt pomiędzy wiązką promieni pierwotnych a płaszczyzną kryształu



Rysunek 11. Schemat zjawiska dyfrakcji w kryształach.

Wzmocnienie fali odbitej (interferencja konstruktywna) następuje, gdy różnica dróg optycznych wiązek jest równa całkowitej wielokrotności (n) długości fali (λ).

Zasada pomiaru dyfrakcyjnego opiera się na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni rentgenowskich przepuszczanych przez monokryształ ustawiany pod różnymi kątami. Promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z materią jako pole elektromagnetyczne, a ponieważ elektrony mają znacznie większy stosunek ładunku do masy niż jądra atomowe, promienie X rozpraszane są praktycznie tylko na elektronach. Elektrony znajdują się wokół jąder atomowych i wzdłuż wiązań, dlatego mapa gęstości elektronowej dość dobrze odwzorowuje kształt cząsteczki. W kryształach molekularnych promieniowanie jest rozpraszane przez periodycznie ułożone cząsteczki, dlatego dla określonych kierunków wektora falowego dochodzi do interferencji, i powstaje mierzalny sygnał w postaci refleksów (patrz Rys. 10). [178] Rezultatem eksperymentu krystalograficznego jest trójwymiarowy zbiór punktów dyfrakcyjnych rozpięty na tzw. sieci odwrotnej, w której wektory bazowe \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* i \mathbf{c}^* są odwrotnościami stałych sieci rzeczywistej, tzn. $\mathbf{a}^*\mathbf{a} = 1$, $\mathbf{b}^*\mathbf{b} = 1$, $\mathbf{c}^*\mathbf{c} = 1$ oraz $\mathbf{a}^*\mathbf{b} = \mathbf{a}^*\mathbf{c} = \mathbf{b}^*\mathbf{a} = \mathbf{b}^*\mathbf{c} = \mathbf{c}^*\mathbf{a} = \mathbf{c}^*\mathbf{b} = 0$. Zależność pomiędzy siecią odwrotną, a równaniem Bragga przedstawia

konstrukcja Ewalda. Pokazuje ona, że refleksy dyfrakcyjne powstają dla takich orientacji kryształu, gdy punkt sieci odwrotnej pojawia się na sferze o promieniu $1/\lambda$, zwanej sferą Ewalda [179]. Konstrukcja ta wynika z faktu, że dyfrakcja zachodzi bez zmiany długości fali, a więc długość wektora falowego \mathbf{s}_0 przed rozproszeniem i po rozproszeniu \mathbf{s} musi być taka sama a ich różnica (wektorowa) stanowi wektor sieci odwrotnej \mathbf{H} : $\mathbf{s}-\mathbf{s}_0 = \mathbf{H}$ (gdzie $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*$). Indeksy hkl są jednocześnie indeksami Millera płaszczyzny powodującej dyfrakcję. Jest to zapisany wektorowo warunek dyfrakcji wg Lauego. W praktyce jednak obraz dyfrakcyjny jest zwykle rejestrowany na powierzchni płaskiego detektora, co powoduje deformację obserwowanej sieci odwrotnej. Poprzez wykonanie serii obrazów dyfrakcyjnych i zastosowanie odpowiednich przeliczeń można odtworzyć sieć odwrotną refleksów, a następnie wyznaczyć wielkość oraz symetrię komórki elementarnej sieci rzeczywistej. Z kolei intensywność refleksów daje informacje na temat gęstości elektronowej, a więc rodzaju i sposobu rozmieszczenia atomów w kryształach. Poprzez zastosowanie odpowiednich przekształceń matematycznych (transformację Fouriera) uzyskujemy informację o zawartości komórki elementarnej. Szczegółowe wyprowadzenie wzorów można znaleźć w literaturze *np.* [180].

Za pomocą odpowiednich programów oraz własnej wiedzy krystalograf znajduje wstępne pozycje atomów (rozwiązanie struktury), a następnie udokładnia ich położenie. Polega to na jak najlepszym dopasowaniu modelu budowy atomowej do danych pomiarowych. Jakość pomiaru dyfrakcyjnego oraz trafność rozwiązania struktury kryształu określa się za pomocą szeregu wskaźników. Najpowszechniej stosowanym wskaźnikiem jest wskaźnik rozbieżności R (R_1), który informuje o stopniu dopasowania rozwiązania w stosunku do danych eksperymentalnych (jest to miara odchylenia intensywności refleksów obliczonych od wyznaczonych eksperymentalnie). Im wskaźnik R jest mniejszy, tym jakość rozwiązanej struktury jest lepsza, z reguły powinien przyjmować wartość poniżej 0,1 (lub 10%). Z kolei o jakości samego pomiaru dyfrakcyjnego informuje wskaźnik R_{int} , jego wysokie wartości mogą świadczyć o problemach z próbką *np.* rozkład kryształu w trakcie eksperymentu, nierozwiązane zbliżniaczenie kryształów, nieuwzględnienie korekcji na absorpcję lub o problemach z kalibracją aparatury pomiarowej.

2.7. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Tiosiarczany amoniowe oraz związki pokrewne to sole, w których jako najsilniejsze występują oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy dodatnio i ujemnie naładowanymi jonami. Wyznaczenie struktury w ciele stałym przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach pozwala na analizę słabszych oddziaływań o mniejszej energii niż energia wiązania jonowego czy kowalencyjnego.

Do podstawowych wiązań chemicznych wewnątrzcząsteczkowych (*ang.* intramolecular interactions), które trwale łączą ze sobą atomy w cząsteczki, zaliczamy mocne oddziaływania –

wiązania kowalencyjne (spolaryzowane i niespolaryzowane), wiązania jonowe, oraz wiązania metaliczne. Natomiast słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe (*ang.* intermolecular interactions), nazywane także niekowalencyjnymi, odpowiadają za tworzenie się trójwymiarowej struktury w kryształach molekularnych związków organicznych [181].

Do grupy oddziaływań niekowalencyjnych można zaliczyć występujące w tiosiarczanych amoniowych oddziaływania elektrostatyczne (jon-jon), wiązania wodorowe, oddziaływania asocjacji warstwowej (*ang.* stacking) i inne oddziaływania zdelokalizowanej chmury elektronów pierścieni aromatycznych typu $C_{arom.}-H\cdots\pi$ oraz oddziaływania hydrofobowe [182]. Z kolei wspólnym terminem oddziaływań van der Waalsa określa się oddziaływania typu: dipol-dipol (siły Keesoma), dipol-dipol indukowany (siły Debyea), dipol indukowany-dipol indukowany (dyspersyjne siły Londona). Można także wyróżnić oddziaływania typu jon-dipol czy jon-dipol indukowany [183]. Do innych kierunkowych oddziaływań międzycząsteczkowych zaliczamy oddziaływania halogenowe, pomiędzy atomami halogenowymi lub $halogen\cdots O$, oddziaływania chalkogenowe *np.* $S\cdots S$ oraz oddziaływania aurofilowe $Au\cdots Au$. Podział siły tych oddziaływań na mocne i słabe jest dosyć umowny, może się zdarzyć, że słabe wiązanie kowalencyjne będzie miało mniejszą energię niż silne wiązanie wodorowe. Średnie wartości energii poszczególnych wiązań zebrano w Tabeli 1. Ważną cechą oddziaływań międzycząsteczkowych jest to, że są one zależne od kierunku oraz odległości. [181] W poniższych podrozdziałach zostaną bliżej scharakteryzowane oddziaływania niekowalencyjne, które występują w tiosiarczanych amoniowych oraz związkach pokrewnych.

Tabela 1. Średnie wartości energii wiązań chemicznych i oddziaływań międzycząsteczkowych [181].

Rodzaj oddziaływania	Energia [kcal/mol]
Wiązania jonowe	250-4000
Wiązania kowalencyjne	30-250
Wiązania koordynacyjne	30-120
Bardzo silne wiązania wodorowe	>20
Silne wiązania wodorowe	4-20
Słabe wiązania wodorowe	1-4
Oddziaływania halogenowe	1-20
Oddziaływania aurofilowe	~10
Oddziaływania van der Waalsa	0,5-2

2.7.1. Oddziaływania elektrostatyczne

W przypadku związków jonowych zbudowanych z dużych kationów, takich jak kationy amoniowe, oraz rozbudowanych anionów *np.* siarczany(VI), tiosiarczany, politioniany, nie mówimy o typowych wiązaniach jonowych, takich jak w prostych solach nieorganicznych.

W zależności od wielkości i kształtu cząsteczki zmienia się rozkład ładunku [184]. Większe polaryzowalne jony tworzą oddziaływania międzycząsteczkowe wspomagane ładunkiem, bardziej przypominające oddziaływania w neutralnych kryształach molekularnych niż typowe kryształy jonowe. [181]

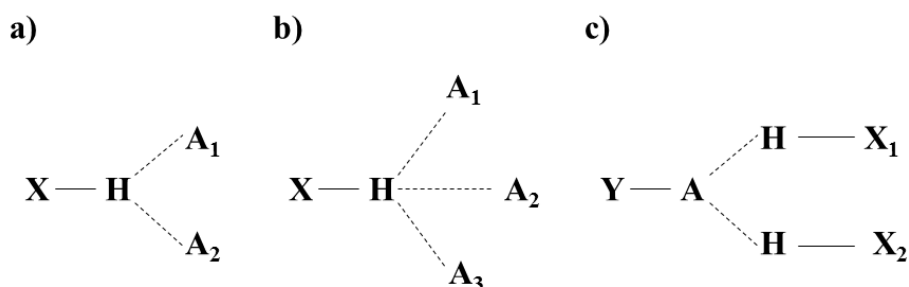
2.7.2. Wiązania wodorowe

Pojęcie wiązania wodorowego zostało wprowadzone przez L. Paulinga w 1935 roku. Wiązanie wodorowe można zdefiniować jako oddziaływanie pomiędzy elektrododatnim atomem wodoru połączonym z elektroujemnym atomem donorowym, a elektroujemnym atomem akceptorowym, które oznaczany $D-H\cdots A$, gdzie D – atom donorowy, H – atom wodoru, A – atom akceptorowy. Jak wspomniano wcześniej wiązania wodorowe mogą mieć bardzo różną energię w zależności od rodzaju atomów akceptorowych i donorowych, oraz w zależności od parametrów geometrycznych wiązania, ponieważ jest to oddziaływanie kierunkowe. W Tabeli 2 zebrano opis parametrów poszczególnych typów wiązań wodorowych. Opisując parametry wiązania wodorowego podajemy takie dane jak: odległość pomiędzy atomem akceptorowym, a atomem donorowym ($D\cdots A$), odległość pomiędzy atomem wodoru, a atomem akceptorowym ($H\cdots A$) oraz kąt wiązania wodorowego z wierzchołkiem przy atomie wodoru ($\sphericalangle D-H\cdots A$). [185]

Tabela 2. Właściwości wiązań wodorowych o różnej sile [185].

Parametr	Bardzo silne wiązania wodorowe	Silne wiązania wodorowe	Słabe wiązania wodorowe
Energia wiązania [kcal/mol]	15-40	4-15	<4
Długość wiązań	$H\cdots A \approx D-H$	$H\cdots A > D-H$	$H\cdots A \gg D-H$
Odległość $D\cdots A$ [Å]	2,2-2,5	2,5-3,2	3,0-4,0
Odległość $H\cdots A$ [Å]	1,2-1,5	1,5-2,2	2,0-3,0
$\sphericalangle D-H\cdots A$ [°]	175-180	130-180	90-180
Wiązanie krótsze od sumy promieni van der Waalsa	100%	Prawie 100%	30-80%
Wpływ na upakowanie kryształu	Duży	Wyraźny	Różny
Charakter kowalencyjny	Wyraźny	Słaby	Zanikający
Charakter elektrostatyczny	Znaczący	Dominujący	Średni
Przykłady	$[F-H\cdots F]^-$ $[N-H\cdots N]^+$	$O-H\cdots O=C$ $N-H\cdots O=C$ $N-H\cdots OH$	$C-H\cdots O$ $O-H\cdots \pi$ $O_s-H\cdots O$

Jak wynika z tabeli na podstawie parametrów geometrycznych można ocenić siłę wiązania wodorowego: im odległości pomiędzy atomami są mniejsze, a kąt bardziej zbliżony do 180° , tym oddziaływanie jest silniejsze. Ponieważ wiązania wodorowe należą do oddziaływań dalekiego zasięgu, jeden atom wodoru może oddziaływać z więcej niż jednym atomem akceptorowym, wyróżniamy wiązania wodorowe: bifurkacyjne – 2 atomy akceptorowe (wiązanie takie jest również nazywane przez niektórych autorów trój-centrowym) oraz trifurkacyjne – 3 atomy akceptorowe (wiązanie wodorowe cztero-centrowe), większa ilość połączeń jest raczej niespotykana (Rys. 12) [186]. Z kolei elektroujemny atom może być akceptorem więcej niż jednego wiązania, mówimy wtedy o akceptorze bifurkacyjnym (Rys. 12 c). Można również wyróżnić wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe, w których zarówno atom donorowy, jak i akceptorowy leżą w obrębie jednej cząsteczki.



Rysunek 12. Wiązania wodorowe a) bifurkacyjne (z dwoma atomami akceptorowymi), b) trifurkacyjne, c) z bifurkacyjnym akceptorem (dwie grupy donorowe dla tego samego akceptora).

Tradycyjna technika interpretacji dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach nie pozwala na dokładne ustalenie pozycji atomów wodoru (ze względu na małą gęstość elektronową na tych atomach oraz efekty polaryzacji wiązań), jednak na podstawie gęstości mapy elektronowej oraz technik obliczeniowych można ją wyznaczyć z zadowalającą precyzją, pozwalającą na interpretację oddziaływań. Dokładne wyznaczenie pozycji atomów wodoru w strukturze można uzyskać z pomiarów dyfrakcji neutronów. Dzięki temu można przeprowadzić normalizację pozycji atomów wodoru w danym związku na podstawie długości wiązania wyznaczonej dla analogicznych związków metodą dyfrakcji neutronów. Zwykle polega to na wydłużeniu wiązania X–H, przy zachowaniu kierunku wiązania. Istnieją też metody udokładniania pomiarów wysokorozdzielczych z zastosowaniem asymetrycznych czynników rozpraszania, które dają dokładne położenia atomów wodoru (*ang.* charge density analysis).

Kolejnym parametrem decydującym o sile wiązania wodorowego jest rodzaj atomów oraz ich połączenia w cząsteczce tworzącej wiązanie. Im silniej elektroujemny atom donorowy (silniejsze spolaryzowanie grupy donorowej protonu) oraz im silniej elektroujemny atom akceptorowy wiązania wodorowego, tym jest ono silniejsze [186]. Generalnie grupy donorowe można ustawić w szeregu malejącej siły $O-H > N-H > S-H > C-H$, jednak energia tworzonych

wiązań wodorowych jest różna w każdym przypadku i zależna od rodzaju grupy donorowej oraz geometrii wiązania. Z tego powodu można wnioskować o sile wiązania wodorowego na podstawie właściwości kwasowo-zasadowych danych grup funkcyjnych biorących udział w danym wiązaniu [187].

W strukturach tiosiarczanów amoniowych oraz związków pokrewnych występujące wiązania wodorowe są dodatkowo wzmocnione dzięki występowaniu ładunku elektrycznego na atomach donorowych i akceptorowych (*ang.* charge assisted hydrogen bond, CAHB), oddziaływania te w niektórych przypadkach mogą mieć energię bliską wiązaniu kowalencyjnemu [188]. W roku 2000 Braga i współpracownicy dokonali porównania długości wiązań wodorowych: $N-H\cdots O$ oraz $^{(+)}N-H\cdots O^{(-)}$, spośród struktur znajdujących się w bazie CSD. W pierwszego typu neutralnych wiązaniach wodorowych średnia odległość $N\cdots O$ wynosiła w przybliżeniu 2,9 Å, podczas gdy dla wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem była równa *ok.* 2,75 Å [189]. Obecność ładunku, zwiększając siłę wiązania, zmniejsza odległość pomiędzy akceptorem, a donorem wiązania wodorowego. W tego rodzaju wiązaniach zmieniają się właściwości i wyraźniej zaznacza się charakter elektrostatyczny, jednak oddziaływanie wciąż pozostaje kierunkowe. Wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem zyskują na popularności w inżynierii kryształu, *np.* w projektowaniu sieci krystalicznych o określonych właściwościach, w których komponenty są połączone za pomocą CAHB [190-191] lub w otrzymywaniu materiałów fotoaktywnych [192].

Wiązania wodorowe, w roztworze oraz w ciele stałym, nie występują jako odosobnione oddziaływania, tylko zwykle tworzą sieci. Podczas tworzenia wiązania wodorowego wiązania, które biorą w nim udział, stają się bardziej polarne, a atom wodoru bardziej „kwasowy”. Stąd kolejne wiązanie do następnej cząsteczki będzie się tworzyć łatwiej. Właściwość tę nazywamy kooperatywnością wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe w strukturach nie są również addytywne. Oznacza to, że nie możemy oddzielić pewnego fragmentu i policzyć jego energię, po czym powielić ten fragment, uznając że energia całości jest proporcjonalna do liczby fragmentów, gdyż energia wiązań wodorowych zależy od całej sieci oddziaływań oraz ułożenia cząsteczek w przestrzeni [186]. Do opisu topologii sieci wiązań wodorowych występujących w strukturach krystalicznych można zastosować metodę grafów [193-194]. Polega ona na przypisaniu poszczególnych fragmentów sieci wiązań wodorowych do czterech grup motywów: łańcuchów (symbol C, *ang.* chain), pierścieni (R, *ang.* ring), wewnątrzcząsteczkowe motywy wiązań wodorowych (S, *ang.* self) oraz inne skończone motywy międzycząsteczkowe oznaczane literą D (*ang.* discrete). Następnie za symbolem motywu umieszcza się w indeksie dolnym liczbę donorów, a w indeksie górnym liczbę akceptorów wiązań wodorowych w motywie. Na koniec w nawiasie podaje się całkowitą liczbę atomów biorących udział w danym motywie, według schematu przedstawionego poniżej:

$$X_D^A(N)$$

gdzie:

X = C, R, S lub D, rodzaj motywu przestrzennego

A – liczba atomów akceptorowych,

D – liczba atomów donorowych,

N – całkowita liczba atomów w motywie.

Możliwość przewidywania tworzenia się wiązań wodorowych w danych układach oraz ich kierunku znajduje zastosowanie *np.* w katalizie organicznych reakcji chemicznych [195]. Z kolei tworzenie się wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem w stanie ciekłym jest wykorzystywane w transporcie aktywnych substancji farmaceutycznych przez modelową błonę [196].

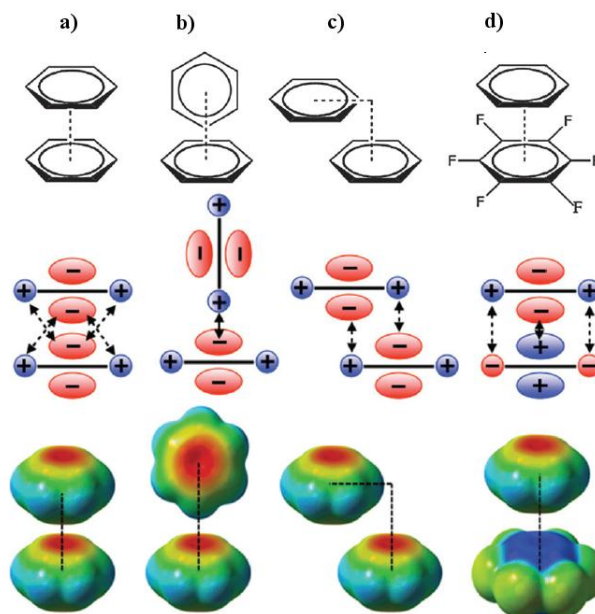
2.7.3. Oddziaływania układów π -elektronowych

Układami π -elektronowymi nazywamy fragmenty cząsteczek, w których występuje płaski układ wiązań π , tworzący zdelokalizowaną chmurę elektronową o cząstkowym ładunku ujemnym *np.* pierścienie aromatyczne oraz dodatnio naładowany rdzeń atomowy. Niekowalencyjne oddziaływania pomiędzy pierścieniami aromatycznymi były początkowo badane dla układów porfiryńowych. Znaczenie tych oddziaływań w układach biologicznych pokazały badania nad strukturą DNA oraz białek [197].

Do międzycząsteczkowych oddziaływań układów π -elektronowych zaliczamy oddziaływania asocjacji warstwowej (*ang.* stacking). Warunkiem takiego oddziaływania jest prawie równoległe położenie układów aromatycznych oraz odpowiednia geometria oddziaływania. W układzie, w którym pierścienie leżące bezpośrednio nad sobą, przeważają oddziaływania odpychające pomiędzy elektronami π (Rys. 13 a). Z kolei po przesunięciu równoległym pierścieni względem siebie, na odległość między środkami pierścieni rzędu 3,3-3,6 Å, silniejsze stają się oddziaływania przyciągające pomiędzy elektronami π a elektronami σ (Rys. 13 c) [198]. W takim typie oddziaływań cząsteczki układają się w stosy zbudowane z równoległych warstw.

Kolejny typ oddziaływań przyciągających stanowi układ $C_{\text{arom.}}-H\cdots\pi$, tzw. T-stacking (Rys. 13 b). Nazwa ta jest jednak niezbyt poprawna, ponieważ w takim układzie oddziaływanie $\pi\cdots\pi$ ma bardziej charakter wspierający [199-200]. Pierścienie aromatyczne mogą być również akceptorami wiązania wodorowego innych grup donorowych, jednak tego typu oddziaływania należą do słabych wiązań wodorowych. Oddziaływania T-kształtne układów π -elektronowych powodują upakowanie cząsteczek w kryształach w kształcie jodełki lub rybiego szkieletu

(ang. herringbone), gdzie płaszczyzny sąsiadujących cząsteczek aromatycznych nachylone są względem siebie o kąt 50-90° [181, 201].



Rysunek 13. Geometria, moment kwadrupolowy oraz powierzchnie potencjału elektrostatycznego (kolorem czerwonym oznaczono ujemny, niebieskim – dodatni) dla poszczególnych typów oddziaływań pierścieni aromatycznych: a) pierścienie umieszczone bezpośrednio jeden nad drugim (*ang.* stacked), b) pierścienie umieszczone prostopadle (*ang.* T-shape), c) pierścienie ułożone równoległe i przesunięte o długość promienia (*ang.* parallel displaced), d) układ pierścieni w którym jeden ma odwróconą polarność [202].

Poprzez podstawienie pierścienia odpowiednimi podstawnikami elektronoakceptorowymi można uzyskać odwrotną polaryzację pierścienia aromatycznego. Sytuację taką przedstawia Rysunek 13 d) [199].

W celu opisanego oddziaływań pomiędzy pierścieniami aromatycznymi w ciele stałym podaje się takie parametry geometryczne jak: odległość pomiędzy centroidami (środkami geometrycznymi) dwóch najbliższych pierścieni, odległości prostopadłe centroid – pierścień oraz kąt pomiędzy płaszczyznami dwóch sąsiadujących pierścieni.

2.7.4. Efekty hydrofobowe

Efekty hydrofobowe to czynniki kształtowania struktury, wynikające z, i napędzane poprzez, zmiany struktury wody otaczającej cząsteczki hydrofobowe. Czasami nazywane są one oddziaływaniami hydrofobowymi, jednak określenie to jest uważane za niezbyt poprawne. Efekty hydrofobowe są znane z biochemii, w strukturach białek grupy niepolarne zbliżają się do siebie powodując zwijanie się struktury białka [203]. Zjawisko wzajemnego „przyciągania się” grup niepolarnych w środowisku polarnym występuje powszechnie w przyrodzie np. układanie się warstw błon komórkowych, powstawanie miceli [204]. Również w strukturach krystalicznych związków organicznych obserwuje się samoorganizację układów hydrofobowych [205].

3. CEL I ZAKRES PRACY

Przeprowadzone w ramach doktoratu badania o charakterze podstawowym mają na celu uzyskanie nowych informacji na temat tiosiarczanów amoniowych i związków pokrewnych, ich właściwości i struktur w ciele stałym, które pozwolą na zweryfikowanie możliwości zwiększenia zakresu ich zastosowania. Szczegółowe cele podano poniżej:

- Otrzymanie szeregu tiosiarczanów amoniowych i politionianów amoniowych, a także synteza *S*-alkilotiosiarczanów oraz przeprowadzenie charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych związków.
- Wyznaczenie struktur krystalograficznych otrzymanych związków, określenie upakowania w ciele stałym, oraz szczegółowe zbadanie oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach, *m.in.* na podstawie analizy topologii metodą symboli grafów. Sformułowanie uogólnień dotyczących budowy stałych tiosiarczanów amoniowych.
- Zbadanie możliwości otrzymania chiralnych kryształów poprzez spontaniczny rozdział mieszanin racemicznych amin na sole czystych enancjomerów w czasie krystalizacji.
- Sprawdzenie reaktywności tiosiarczanów amoniowych, przeprowadzenie serii modelowych reakcji otrzymywania soli Buntego z użyciem tiosiarczanu sodu oraz tiosiarczanu *tert*-butyloamoniowego.
- Dodatkowym celem pracy było sprawdzenie aktywności biologicznej wybranych tiosiarczanów i politionianów amoniowych.

Zakres pracy doktorskiej obejmował przeprowadzenie syntez tiosiarczanów amoniowych oraz politionianów amoniowych z wykorzystaniem wybranych amin pierwszo- i drugorzędowych oraz czwartorzędowych kationów amoniowych, a także diaminy alifatycznych – amin zarówno nieczynnych optycznie, jak i posiadających centrum stereogeniczne. Dla otrzymanych produktów (jeżeli było to możliwe) wyznaczono temperaturę topnienia, przeprowadzono analizę elementarną, analizę spektroskopową – widma FTIR oraz ^1H i ^{13}C NMR. Ponadto, otrzymanie możliwie dużej ilości związków w postaci monokryształów i wyznaczenie ich struktury techniką rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu. Przeprowadzenie serii reakcji modelowych otrzymywania *S*-alkilotiosiarczanów z użyciem tiosiarczanu nieorganicznego oraz tiosiarczanu amoniowego. Wyniki badań poparto również obliczeniami kwantowo chemicznymi (na poziomie teorii DFT) przy użyciu programu *Gaussian G09W*. Dodatkowo dla wybranych związków przebadano aktywność biologiczną (w ramach współpracy).



4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W części doświadczalnej przedstawiono metodykę badawczą i opis wykonanych syntez oraz aparaturę pomiarową używaną w badaniach. Wszystkie otrzymane związki zostały zebrane w rozdziale 8.1.

4.1. Substraty i rozpuszczalniki do syntez

Do otrzymywania tiosiarczanów amoniowych użyto amin pochodzących od różnych producentów oraz tiosiarczan amonu firmy *Merck* o czystości 98%. Aminy destylowano przed każdą syntezą z dodatkiem porcji cynku w celu usunięcia tlenków amin.

W syntezach politionianów amoniowych stosowano: tetratationian potasu firmy *Sigma Aldrich* bromek tetraetyloamoniowy i chlorek tetra-*n*-butyloamoniowy firmy *Merck* oraz bromek tetra-*n*-pentyloamoniowy firmy *Sigma Aldrich*, wszystkie o czystości analitycznej.

Syntezy *S*-alkilotiosiarczanów prowadzono z użyciem chlorku benzylu firmy *Sigma Aldrich*, bromku izobutylu firmy oraz bromku heptylu firmy *Sigma Aldrich*. Tiosiarczan sodu o czystości 98% zakupiono od firmy *POCh*.

Rozpuszczalniki użyte w syntezach o analitycznej czystości zakupiono od firmy *Avantor (POCh)*.

4.2. Opis przeprowadzonych syntez

W poniższym rozdziale podano szczegółowy opis przeprowadzonych syntez oraz charakterystykę otrzymanych produktów. Syntez nie optymalizowano pod kątem wydajności, ale przeprowadzono w ten sposób, aby uzyskać możliwie czysty produkt w formie monokryształów do przeprowadzenia analizy strukturalnej.

4.2.1. Otrzymywanie tiosiarczanów amoniowych

Tiosiarczany amoniowe otrzymywano w reakcji tiosiarczanu amonu z odpowiednią aminą na zasadzie wypierania kationu amonowego poprzez silniejszą zasadę (Równ. 26) [82].



Dla diamin reakcja przebiega według Równania 27:



Podczas badań prowadzonych w ramach pracy magisterskiej metoda ta okazała się dogodna w otrzymywaniu tiosiarczanów protonowanych amin alifatycznych, aminy aromatyczne są zbyt słabymi zasadami [207]. Procedura polegała na rozpuszczeniu obydwu

reagentów w niewielkiej ilości wody lub w przypadku amin trudno rozpuszczalnych w wodzie – w mieszaninie wody i alkoholu (etanolu lub metanolu), a następnie połączeniu roztworów oraz wygrzewaniu mieszaniny i/lub odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem w celu odpędzenia wydzielającego się amoniaku. Metoda jest stosunkowo prosta oraz niedroga, a w przypadku syntez z użyciem wody, nietoksycznego rozpuszczalnika, przyjazna dla środowiska.

Otrzymanie tiosiarczanów: 1,2-propylodiamoniowego, 1,3-propylodiamoniowego, bis(benzyloamoniowego), bis(*tert*-butyloamoniowego) oraz bis(benzyloamoniowego) przedstawiłam w pracy magisterskiej [207], jednak dla pierwszych trzech związków nie udało się w tamtym czasie przeprowadzić pełnej charakterystyki oraz wyznaczyć struktury w cieple stałym. Struktura tiosiarczanu benzyloamoniowego została opisana, jednak w celu ułatwienia interpretacji i porównania wyników badań została przedstawiona również w niniejszej rozprawie doktorskiej.

4.2.1.1. Tiosiarczan bis(benzyloamoniowy)

Monohydrat tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) został otrzymany poprzez zmieszanie 10 ml wodnego roztworu benzyloaminy (4,4 cm³, 0,04 mola) i 10 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,965 g, 0,02 mola). Po ogrzewaniu mieszaniny roztworów w temperaturze 80°C przez 15 minut, przesączeniu i odparowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano produkt z wydajnością 58%. Surowy produkt rekrytalizowano z wody uzyskując kryształy monohydratu tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) {2 PhCH₂NH₃⁺, S₂O₃²⁻, H₂O}; T_i = 186°C.

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 48,19, H 6,17, N 8,21, S 18,39; obliczony dla monohydratu C₁₄H₂₂N₂O₄S₂: C 48,53, H 6,40, N 8,09, S 18,51%

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 4,10 (2 H, s, CH₂), 4,70 (3 H, s, NH₃⁺), 7,39 (5 H, m, H_{arom.}).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 43,1, 128,8, 129,2 (m), 132,6.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 3500-2370 (silne, szerokie pasmo) (νNH), 1608, 1599 (δNH), 1498, dublet 1380-1378 (νC=C), 1216 (ν_{as}SO₃), 1078 (νCN), 966 (ν_sSO₃), 744 (γC_{Ar}H), 660 (δ_sSO₃), 528 (δ_{as}SO₃).

4.2.1.2. Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy)

W celu otrzymania tiosiarczanu bis(dibenzyloamoniowego) dibenzyloamina (7,7 cm³, 0,04 mola) została rozpuszczona w 40 cm³ roztworu wodno-etanolowego (stosunek objętościowy 1:3) i dodana do 10 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,963 g, 0,02 mola). Po zmieszaniu obydwu roztworów, mieszanina reakcyjna rozdzieliła się na dwie warstwy, dodano 30 cm³ etanolu i kilka kropel wody do całkowitego rozpuszczenia reagentów. Następnie klarowna mieszanina reakcyjna została podgrzana (80°C/15 min.), przefiltrowana

i odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem. Po rekrystalizacji z wody w temperaturze 80°C uzyskano dobrze wykształcone kryształy $\{2 (\text{PhCH}_2)_2\text{NH}_2^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}\}$; $T_t = 112\text{-}116^\circ\text{C}$.

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 63,67, H 6,31, N 5,63, S 12,94; obliczony dla $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$: C 66,11, H 6,34, N 5,51, S 12,61%

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 4,17 (4 H, s, CH_2), 4,70 (2 H, s, NH_3^+), 7,39 (10 H, m, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 50,4, ok. 129 m.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3250-2160 (silne, szerokie pasmo) (νNH), 1597, 1590 (δNH), 1440 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1150 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1063 (νCN), 966 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 740 ($\gamma\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 654 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 530 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.1.3. Tiosiarczan bis(2-fenyloetyloamoniowy)

W celu otrzymania tiosiarczanu bis(2-fenyloetyloamoniowego) odmierzona porcja 2-fenyloetyloaminy (5,1 cm^3 , 0,04 mola) została rozpuszczona w 115 cm^3 wody destylowanej (roztwór lekko mętny) i dodana do 10 cm^3 wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,964 g, 0,02 mola). Po zmieszaniu obydwu roztworów, mieszanina reakcyjna stała się klarowna, następnie została umieszczona na mieszadle magnetycznym i była podgrzewana w temperaturze 70°C przez 1,5 godz., przefiltrowana i odparowana pod zmniejszonym ciśnieniem. Powstały osad poddano krystalizacji „na zimno” (w temperaturze pokojowej) ze 100 cm^3 wody i po ok. 4 tygodniach uzyskano dobrze wykształcone kryształy $\{2 (\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}\}$; wydajność 88%; $T_t = 210\text{-}213^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 53,97, H 6,82, N 7,89, S 17,80; obliczony dla $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$: C 53,90, H 6,79, N 7,86, S 17,99%

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 2,91 (2 H, t, $J = 7,3$ Hz, CH_2), 3,19 (2 H, t, $J = 7,3$ Hz, CH_2), 4,70 (3 H, s, NH_3^+), 7,30 (5 H, m, $\text{H}_{\text{arom.}}$).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 32,7, 40,6, 127,3, ok. 129 m, 136,7.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3050-2870 (νNH), 1604 i 1526 (δNH), 1087 (νCN), dublet 1462-1454, 1604 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 699, 742, 906 ($\gamma\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 1495 (δCH), 1087 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 983 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 655 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 531 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$), 457 (νSS).

4.2.1.4. Tiosiarczan bis(1-fenyloetyloamoniowy)

Racemiczną 1-fenyloetyloaminę (5,4 cm^3 , 0,042 mola) rozpuszczono w 10 cm^3 etanolu i mieszało z 5 cm^3 wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (3,141 g, 0,021 mola). Klarowną mieszaninę reakcyjną podgrzewano do ok. 80°C przez 2 godz. Próbkę pozostawiono do swobodnego odparowania w lodówce w temperaturze ok. 4°C. Po około dwóch miesiącach wykryły się dobrze wykształcone, przezroczyste kryształy w żółtej cieczy, dla których została wykonana rentgenowska analiza strukturalna potwierdzająca otrzymanie monohydratu tiosiarczanu bis(1-fenyloetyloamoniowego). Wydajność 44,5%; $T_t = 137^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Syntezę powtórzoneo rozpuszczając 5,4 cm³ (0,042 mola) (\pm)-1-feniloetyloaminy w 10 cm³ etanolu i łącząc z (3,141 g, 0,021 mola) (NH₄)₂S₂O₃ w 10 cm³ wody dest. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 4 godz. bez ogrzewania, a następnie pozostawiono do swobodnego odparowania w temperaturze pokojowej. Próbką poźółkła, jednak po ok. dwóch miesiącach uzyskano kryształy. Wyznaczenie komórki elementarnej potwierdza otrzymanie pożądanego produktu {2 (PhCHCH₃NH₃)⁺, S₂O₃²⁻, H₂O} (parametry komórki elementarnej takie same jak w przypadku pierwszej syntezy). T_i = 137-139°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 51,20, H 6,97, N 7,56, S 17,13; obliczony dla monohydratu C₁₆H₂₆N₂S₂O₄: C 51,31, H 7,00, N 7,48, S 17,12%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 1,55 (3 H, d, J = 6,9 Hz, CH₃), 4,45 (1 H, q, J = 6,9 Hz, -CH), 4,70 (3 H, s, NH₃⁺), 7,41 (5 H, m, H_{arom.}).

Widmo FTIR ν_{\max} [cm⁻¹]: 3600-2400 (silne, szerokie pasmo) (ν NH), 2920 (ν CH), 1651, 1597 (δ NH), 1455, dublet 1385-1376 (ν C=C), 1127 (ν_{as} SO₃), 1085 (ν CN), 988 (ν_{s} SO₃), 767 (γ C_{Ar}H), 665 (δ_{s} SO₃), 534 (δ_{as} SO₃), 482 (ν SS).

4.2.1.5. Tiosiarczan bis(*S*-1-feniloetyloamoniowy)

Chiralny tiosiarczan bis(*S*-1-feniloetyloamoniowy) został otrzymany poprzez zmieszanie roztworu chiralnie czystej *S*-1-feniloetyloaminy (5,81 g, 0,048 mola) w 150 cm³ wody destylowanej i 10 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (3,556 g, 0,024 mola). Mieszaninę reakcyjną mieszano i podgrzewano (80°C/3,5 godz.), a następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt krystalizowano z 10 cm³ wody, uzyskując kryształy {2 (PhCHCH₃NH₃)⁺, S₂O₃²⁻} o pokroju blaszkowatym; wydajność 40%; T_i = 159-162°C (z rozkładem).

Powtórzoneo syntezę tiosiarczanu bis(*S*-1-feniloetyloamoniowego): 4,327 g (0,036 mola) *S*-1-feniloetyloaminy rozpuszczono w 120 cm³ wody destylowanej, a 2,686 g (0,018 mola) (NH₄)₂S₂O₃ w 10 cm³ wody. Połączone roztwory wygrzewano i mieszano (80°C/3,5 godz.), przesączono i pozostawiono do swobodnego odparowania w temperaturze pokojowej. Po kilku miesiącach otrzymano dobrze wykształcone kryształy; wydajność 35%; T_i = 159-162°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 52,52, H 6,76, N 7,89, S 18,17; obliczony dla C₁₆H₂₄N₂S₂O₃: C 53,90, H 6,79, N 7,86, S 17,99%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 1,57 (3 H, d, J = 6,9 Hz, CH₃), 4,47 (1 H, q, J = 6,9 Hz, -CH), 4,70 (3 H, s, NH₃⁺), 7,39 (5 H, m, H_{arom.}).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 19,3, 51,0, 126,5, ok. 129 m, 137,8.

Widmo FTIR ν_{\max} [cm⁻¹]: 3000-2800 (silne, szerokie pasmo) (ν NH), 1612, 1519 (δ NH), 1496, dublet 1387-1372 (ν C=C), 1455, 995, 748 (δ C-H), 1180 (ν_{as} SO₃), 1073 (ν CN), 980 (ν_{s} SO₃), 769 (γ C_{Ar}H), 652 (δ_{s} SO₃), 525 (δ_{as} SO₃), 480 (ν SS).

4.2.1.6. Tiosiarczan 1,2-propylodiamoniowy

W celu otrzymania tiosiarczanu 1,2-propylodiamoniowego 1,7 cm³ (0,02 mola) 1,2-diaminopropanu rozpuszczono w 10 cm³ wody i dodano do 10 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,972g, 0,02 mola). Po ogrzewaniu mieszaniny roztworów w temperaturze 80°C przez 15 minut, przesączeniu i odparowaniu otrzymano surowy produkt. Następnie produkt rekrytalizowano z niewielkiej ilości wody destylowanej, w łaźni wodnej o temp. 55°C i pozostawiono do swobodnego odparowania w temperaturze pokojowej; T_t = 204-206°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 17,55, H 6,91, N 13,44, S 31,04; obliczony dla monohydratu C₃H₁₄N₂O₄S₂: C 17,47, H 6,84, N 13,58, S 31,09%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 1,35 (3 H, d, J = 6,8 Hz, Me), 3,18 (1 H, dd, J = 13,7, 6,7 Hz, CH₂), 3,32 (1 H, dd, J = 13,7, 6,3 Hz, CH₂), 3,71 (1 H, h, J = 6,7 Hz, CH), 4,69 (6 H, s, NH₃⁺).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 15,5, 42,0, 45,0.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 3300-2400 (νNH), 2930 (νCH), 1626 i 1595 (δNH), 1076 i 1061 (νCN), 974 (ν_sSO₃), 667 (δ_sSO₃), 534 (δ_{as}SO₃).

4.2.1.7. Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy

Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy otrzymano z roztworu 1,3-diaminopropanu (1,3 cm³ 0,02 mola)/ 10 cm³ wody destylowanej i roztworu tiosiarczanu amonu (2,964 g, 0,02 mola)/ 10 cm³ wody dest. Mieszanina reakcyjna została podgrzana (80°C/15 min.), przefiltrowana i odparowana do sucha. Otrzymano 3,378 g surowego produktu z wydajnością 89%. Produkt rekrytalizowano z 25 cm³ roztworu wodno-etanolowego (4:1 stosunek objętościowy) i pozostawiono do powolnego odparowania w temperaturze pokojowej; T_t = 220-223°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 17,22, H 6,63, N 13,22, S 29,57; obliczony dla monohydratu C₃H₁₄N₂O₄S₂: C 17,47, H 6,84, N 13,58, S 31,09%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 1,99 (2 H, m, CCH₂C), 3,02 (4 H, m, CCH₂N), 4,70 (6 H, s, NH₃⁺).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 25,0, 36,5.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 3300-2400 (νNH), 2890 (νCH), 1601 i 1597 (δNH), 1495 (δCH), 1070 (νCN), 980 (ν_sSO₃), 658 (δ_sSO₃), 530 (δ_{as}SO₃).

4.2.1.8. Tiosiarczan 1,4-butyldiamoniowy

W celu otrzymania tiosiarczanu 1,4-butyldiamoniowego 1,763 g (0,02 mola) 1,4-diaminobutanu rozpuszczono w 44 cm³ wody destylowanej i dodano do 10 cm³ wodnego roztworu (NH₄)₂S₂O₃ (2,964 g, 0,02 mola). Mieszaninę reakcyjną mieszano na mieszadle

magnetycznym przez 15 min., przefiltrowano i pozostawiono do swobodnego odparowania w temp. pokojowej. Po kilku tygodniach otrzymano dobrze wykształcone, bezbarwne kryształy; $T_f = 192^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 23,72, H 6,88, N 13,73, S 31,92; obliczony dla $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$: C 23,75, H 6,98, N 13,85, S 31,70%

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 1,63 (4 H, m, CCH_2C), 2,92 (4 H, m, CCH_2N), 4,70 (6 H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 24,0, 39,0.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3300-2400 (νNH), 2939 (νCH), 1612 (δNH), 1510 and 1496 (δCH), 1092 (νCN), 987 ($\nu_s\text{SO}_3$), 663 ($\delta_s\text{SO}_3$), 538 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.1.9. Tiosiarczan 1,5-pentylodiamoniowy

W celu otrzymania tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego $1,5 \text{ cm}^3$ (0,013 mola) 1,5-diaminopentanu rozpuszczono w 5 cm^3 wody destylowanej i dodano do 5 cm^3 wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (1,911 g, 0,013 mola). Mieszaninę reakcyjną podgrzewano do ok. 40°C przez 1,5 godziny, a następnie przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surową próbkę krystalizowano z 5 cm^3 wody dest. Próbka ściemniała do ciemnobrązowego koloru, jednak po czterech miesiącach z roztworu wykrystalizowały cienkie kryształy o pokroju igłowym; $T_f = 192\text{-}194^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 25,65, H 7,40, N 11,90, S 28,35; obliczony dla monohydratu $\text{C}_5\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C 25,63, H 7,74, N 11,95, S 27,37%.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 1,37 (2H, m, $\text{C-CH}_2\text{-C}$), 1,62 (4H, m, CCH_2C), 2,93 (4H, m, CCH_2N), 4,69 (6H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 22,5, 26,0, 39,0.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3300-2400 (νNH), 2900 (νCH), 1603 (δNH), 1500 i 1468 (δCH), 1076 (νCN), 980 ($\nu_s\text{SO}_3$), 656 ($\delta_s\text{SO}_3$), 534 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.1.10. Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy

Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy otrzymano poprzez zmieszanie 10 cm^3 wodnego roztworu 1,6-diaminoheksanu (2,324 g, 0,02mola) z 10 cm^3 wodnego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2,964 g, 0,02 mola). Mieszanina reakcyjna została podgrzana ($80^\circ\text{C}/15 \text{ min.}$), przefiltrowana i pozostawiona do swobodnego odparowania w temp. pokojowej; $T_f = 194\text{-}197^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 30,91, H 7,81, N 12,03, S 27,79; obliczony dla $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$: C 31,28, H 7,88, N 12,16, S 27,84%.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 1,30 (4 H, m, środkowe grupy CH_2), 1,57 (4 H, m, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2,89 (4 H, m, CCH_2N), 4,70 (6 H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 25,0, 26,5, 39,5.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3250-2300 (νNH), 2937 (νCH), 1610 (δNH), 1510 i 1504 (δCH), 1080 (νCN), 985 ($\nu_s\text{SO}_3$), 669 ($\delta_s\text{SO}_3$), 536 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.1.11. Tiosiarczan bis(*n*-propyloamoniowy)

Hydrat tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego) otrzymano poprzez zmieszanie roztworu *n*-propyloaminy (5 cm^3 , 0,06 mola) w 10 cm^3 wody destylowanej (rozgrzewa się podczas rozpuszczania) i 10 cm^3 wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (3,612 g, 0,03 mola). Po mieszanii klarownego roztworu przez 2 godz. bez ogrzewania, próbkę pozostawiono do swobodnego odparowania w temp. pokojowej. Po kilku miesiącach uzyskano kryształy hydratu tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego) o pokroju blaszkowatym; wydajność 54%; $T_i = 187\text{-}190^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 28,78, H 8,64, N 11,26, S 25,77; obliczony dla monohydratu $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C 28,78, H 8,85, N 11,18, S 25,61%.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 0,88 (3 H, m, $J = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,58 (2 H, m, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 2,87 (2 H, dd, $J = 8,3, 6,6$ Hz, CCH_2N), 4,70 (3 H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 10,0, 20,0, 41,0.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3300-2600 (νNH), 2964 (νCH), 1602 (δNH), 1541 i 1473 (δCH), 1080 (νCN), 980 ($\nu_s\text{SO}_3$), 666 ($\delta_s\text{SO}_3$), 539 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.1.12. Tiosiarczan bis(*di-n*-propyloamoniowy)

W celu otrzymania tiosiarczanu bis(*di-n*-propyloamoniowego) roztwór *di-n*-propyloaminy (5,4 cm^3 , 0,04 mola) w 10 cm^3 wody zmieszano z 5 cm^3 wodnego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2,918 g, 0,02 mola). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 godz. bez ogrzewania (próbka lekko żółkła), a następnie przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surową próbkę krystalizowano z 7 cm^3 etanolu. Z żółtego roztworu po dwóch miesiącach wykrywały kryształy w formie płytek; wydajność 24%; $T_i = 127\text{-}129^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 43,90, H 9,99, N 8,85, S 20,46; obliczony dla $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$: C 45,53, H 10,19, N 8,85, S 20,26%.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 0,86 (6 H, t, $J = 7,5$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1,54 (4 H, m, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), 2,98 (4 H, dd, $J = 8,5, 7,0$ Hz, CCH_2N), 4,70 (6 H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 10,0, 19,0, 49,0.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3200-2400 (νNH), 1457 (δCH), 1108 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1070 (νCN), 974 ($\nu_s\text{SO}_3$), 654 ($\delta_s\text{SO}_3$), 529 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$), 499 (νSS).

4.2.1.13. Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy)

Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy) uzyskano łącząc 10 cm³ wodnego roztworu izopentyloaminy (6 cm³, 0,05 mola) i 10 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (3,771 g, 0,025 mola). Po ogrzewaniu klarownej mieszaniny roztworów w temperaturze ok. 40°C przez 4 godz., próbkę pozostawiono do swobodnego odparowania w temp. pokojowej. Po około miesiącu próbkę przeniesiono do temperatury 4°C, gdzie po kolejnym miesiącu wykrystalizował tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy); wydajność = 60%; T_t = 202-206°C (z rozkładem).

Syntezę powtórzono stosując analogiczną procedurę, wydłużając czas ogrzewania do 5 godz. (próbka lekko żółkła) i używając ilości substratów w takim samym stosunku molowym, pozostawiając jednak próbkę w temp. pokojowej. Po kilku tygodniach z żółtego roztworu wypadły kryształy, które nie nadawały się do pomiaru rentgenostrukturalnego, jednak pomiar temperatury topnienia potwierdza otrzymanie tiosiarczanu bis(izopentyloamoniowego); T_t = 202-206°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 40,60, H 9,51, N 9,65, S 22,25; obliczony dla C₁₀H₂₈N₂O₃S₂: C 41,64, H 9,78, N 9,71, S 22,23%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 0,82 (6 H, d, J = 6,6 Hz, -CH₃), 1,44 (2 H, q, J = 15,4, 7,3 Hz, C-CH₂-C), 1,55 (1 H, m, -CH), 2,91 (2 H, dd, J = 8,8, 6,9 Hz, CCH₂N), 4,70 (3 H, s, NH₃⁺).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 21,0, 24,0, 35,5, 38,0.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 3250-2400 (silne, szerokie pasmo) (νNH), 1610, 1514 (δNH), 1467 (δCH), 1177 (ν_{as}SO₃), 1087 (νCN), 972 (ν_sSO₃), 652 (δ_sSO₃), 530 (δ_{as}SO₃), 463 (νSS).

4.2.1.14. Tiosiarczan bis(sec-butyloamoniowy)

W celu otrzymania tiosiarczanu bis(sec-butyloamoniowego) zmieszano roztwór 8 cm³ (0,08 mola) sec-butyloaminy w 10 cm³ etanolu z 10 cm³ wodnego roztworu 5,886 g (0,04 mola). Mieszaninę reakcyjną mieszano przez 2 godz. bez ogrzewania, a następnie przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Próbkę krystalizowano z różnych rozpuszczalników (woda, etanol, mieszanina woda : etanol), jednak nie udało się uzyskać kryształów odpowiednich do pomiaru dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Otrzymanie tiosiarczanu bis(sec-butyloamoniowego) potwierdzono badaniem składu pierwiastkowego oraz spektroskopowo; wydajność 44%; T_t = 181-183°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 34,12, H 8,98, N 10,47, S 24,38; obliczony dla C₈H₂₄N₂O₃S₂: C 36,90, H 9,29, N 10,76, S 24,63%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 0,58 (3 H, t, J = 7,5 Hz, CH₃), 1,16 (3 H, d, J = 6,6 Hz, CH₃-CH), 1,52 (2 H, m, CH₂), 3,37 (1H, m, CH), 4,70 (3 H, s, NH₃⁺).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 9,0, 17,2, 27,1, 49,2.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3200-2400 (silne, szerokie pasmo) (νNH), 1612, 1514 (δNH), 1462 (δCH), 1215 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1080 (νCN), 981 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 656 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 538 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$), 484 (νSS).

4.2.1.15. Tiosiarczan bis(*tert*-butyloamoniowy)

Zmieszano 47,0 cm^3 (0,44 mola) *tert*-butyloaminy rozpuszczonej w 25 cm^3 wody i 32,857 g (0,22 mola) tiosiarczanu amonu w 50 cm^3 wody. Po zmieszaniu roztworów wypadł osad, dlatego dodano 30 cm^3 wody. Następnie klarowną mieszaninę reakcyjną mieszano przez 3 dni bez ogrzewania, przesączono i odparowano do sucha. Otrzymano 37,26 g produktu; wydajność 65%; $T_t = 210\text{-}212^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 34,35, H 9,19, N 9,99, S 22,95; obliczony dla monohydratu $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$: C 34,51, H 9,41, N 10,06, S 23,03%.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 1,27 (9 H, s, CH_3), 4,70 (3 H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 26,6, 51,9.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3600-2700 (silne, szerokie pasmo) (νNH), 1615, 1508 (δNH), 1227 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1117 (νCN), 993 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 657 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 530 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$), 449 (νSS).

4.2.1.16. Tiosiarczan bis(*heksyloamoniowy*)

Heksyloaminę (5,3 cm^3 , 0,040 mola) rozpuszczono w 10 cm^3 etanolu i zmieszano z 10 cm^3 wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,969 g, 0,020 mola). Klarowną mieszaninę reakcyjną podgrzewano do *ok.* 80°C przez 2 godz., przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem (bez ogrzewania kolby w łaźni wodnej, gdyż roztwór silnie się pienił podczas wrzenia). Próbkę odparowuje w formie osadu w oleistej cieczy. Surowy produkt krystalizowano z 20 cm^3 wody i 10 cm^3 etanolu. Uzyskane kryształy mają formę plastycznych płytek, które nie pozwalają na pomiar rentgenostrukturalny; $T_t = 160^\circ\text{C}$ (z rozkładem). Otrzymanie tiosiarczanu bis(*heksyloamoniowego*) potwierdzono za pomocą analizy elementarnej oraz badań spektroskopowych.

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 42,48, H 9,61, N 8,51, S 20,73; obliczony dla $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$: C 45,53, H 10,19, N 8,85, S 20,26%.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 0,78 (3 H, m, CH_3), 1,24 (6 H, m, CH_2), 1,57 (2 H, m, CH_2), 2,91 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{-NH}_3$), 4,71 (3 H, s, NH_3^+).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 13,2, 21,7, 25,2, 26,7, 30,4, 39,6.

Widmo FTIR ν_{max} [cm^{-1}]: 3300-2500 (silne, szerokie pasmo) (νNH), 2925 (νCH), 1610, 1508 (δNH), 1467 (δCH), 1159 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1078 (νCN), 986 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 661 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 540 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.1.17. Tiosiarczan bis(oktyloamoniowy)

Oktyloaminę (5,6 cm³, 0,034 mola) rozpuszczono w 10 cm³ etanolu i zmieszano z 10 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,530 g, 0,017 mola). Klarowną mieszaninę reakcyjną podgrzewano do ok. 80°C przez 2 godz., przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem (bez ogrzewania kolby w łaźni wodnej, gdyż roztwór silnie się pienił podczas wrzenia). Próbkę odparowuje w formie osadu w oleistej cieczy. Surowy produkt krystalizowano z 80 cm³ wody i pozostawiono do odparowania. Uzyskane kryształy mają formę plastycznych płytek nieodpowiednich do wykonania rentgenowskiej analizy strukturalnej. Otrzymanie tiosiarczanu bis(oktyloamoniowego) potwierdzono badaniem składu pierwiastkowego oraz spektroskopowo; $T_f = 169-171^\circ\text{C}$ (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 50,66, H 10,56, N 7,45, S 16,78; obliczony dla C₁₆H₄₀N₂O₃S₂: C 51,57, H 10,82, N 7,52, S 17,21%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 0,75 (3 H, t, $J = 4,7$ Hz, CH₃), 1,22 (10 H, m, CH₂), 1,54 (2 H, m, CH₂), 2,87 (2 H, m, CH₂-NH₃), 4,70 (3 H, s, NH₃⁺).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 13,3, 21,9, 25,5, 26,7, 28,1 (d), 31,0, 39,5.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 3300-2600 (silne, szerokie pasmo) (ν NH), 2921 (ν CH), 1608, 1510 (δ NH), 1467 (δ CH), 1084 (ν CN), 984 (ν_s SO₃), 665 (δ_s SO₃), 539 (δ_{as} SO₃).

4.2.1.18. Tiosiarczan bis(decyloamoniowy)

Decyloaminę (6,4 cm³, 0,032 mola) rozpuszczono w 10 cm³ etanolu i zmieszano z 5 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu amonu (2,071 g, 0,014 mola). Klarowną mieszaninę reakcyjną podgrzewano do ok. 80°C przez 1 godz., a następnie mieszano przez 1 godz. bez ogrzewania, mieszanina lekko zżółkła. Mieszaniny reakcyjnej nie odparowywano ze względu na to, że silnie pieniała się podczas wrzenia przy obniżonym ciśnieniu i pozostawiono do swobodnego odparowania w temperaturze pokojowej. Otrzymanie tiosiarczanu bis(decyloamoniowego) potwierdzono badaniem składu pierwiastkowego oraz spektroskopowo; $T_f = 80^\circ\text{C}$ (z rozkładem). Ze względu na słabą rozpuszczalność tiosiarczanu bis(decyloamoniowego) nie udało się zarejestrować widm NMR o odpowiedniej rozdzielczości.

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 56,05, H 11,26, N 6,59, S 14,70; obliczony dla C₂₀H₄₈N₂O₃S₂: C 56,03, H 11,28, N 6,53, S 14,96%.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 3300-2400 (silne, szerokie pasmo) (ν NH), 2917 (ν CH), 1467 (δ CH), 1081 (ν CN), 992 (ν_s SO₃), 683 (δ_s SO₃), 535 (δ_{as} SO₃), 443 (ν SS).

4.2.2. Otrzymywanie politionianów amoniowych

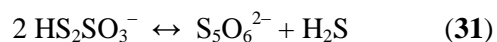
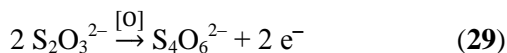
Politioniany amoniowe otrzymywano za pomocą trzech metod. Pierwszą z nich była reakcja tetrationianu potasu z odpowiednią solą amoniową. Syntezę przeprowadzano analogicznie jak dla tiosiarczanów amoniowych – sporządzano roztwór wodny lub wodno-etanolowy $K_2S_4O_6$ oraz odpowiedniej soli amoniowej, a następnie łączono roztwory i umieszczano na mieszadle magnetycznym. Po przeprowadzeniu reakcji mieszaninę reakcyjną zatężano odparowując rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem lub pozostawiono do swobodnego odparowania w temperaturze pokojowej czy oziębiając w lodówce (temperatura ok. 4°C). Ogólny schemat reakcji dla soli amoniowych przedstawia równanie 28.



gdzie R – grupa organiczna, $n = 1-4$, $X = Cl, Br$

Drugą zastosowaną metodą otrzymywania politionianów amoniowych była również reakcja tetrationianu potasu z odpowiednią czwartorzędową solą amoniową. Metoda otrzymywania oparto na patencie, w którym roztwór $K_2S_4O_6$ dodatkowo zakwasza się kwasem solnym do pH ok. 1 [117]. Według podanej metody sól amoniową rozpuszcza się w wodzie i dodaje do zakwaszonego roztworu tetrationianu. Mieszaninę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i podczas mieszania stopniowo wkrapla się dichlorometan lub dichloroetan przez 15 min., produkt syntezy przechodzi do organicznego rozpuszczalnika. Po zakończeniu wkrapiania i mieszania, warstwy rozdziela się, a warstwę organiczną dwukrotnie przemywa niewielką porcją wody i odparowuje ją pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymując produkt.

Trzecią z zastosowanych metod otrzymywania politionianów amoniowych była reakcja tiosiarczanu baru z siarczanem tetraalkiloamoniowym. W warunkach prowadzenia syntezy aniony tiosiarczanowe ulegają utlenieniu tlenem atmosferycznym do wyższych soli politionowych i dysproporcjonują z wydzieleniem siarkowodoru [105] (Równ. 29-31).



Mieszany tetracionian-pentacionian tetra-*n*-butyloamoniowy powstał podczas prób otrzymania tiosiarczanów czwartorzędowych soli amoniowych. Postanowiono systematycznie wykonać serię syntez potwierdzającą możliwość otrzymywania politionianów amoniowych tą metodą, jednak nie udało się uzyskać analogicznych soli.

4.2.2.1. Tritonian tetraetyloamoniowo-potasowy

Do 0,102 g (0,0036 mola) tetratianu potasu dodano 5 cm³ etanolu, sól nie uległa całkowitemu rozpuszczeniu, następnie po dodaniu 3,4 cm³ wody destylowanej otrzymano klarowny roztwór i połączono z roztworem 0,165 g (0,001 mola) chlorku tetraetyloamoniowego w 1 cm³ etanolu. Mieszaninę reakcyjną umieszczono na mieszadle magnetycznym na 1,5 godz., bez ogrzewania, a następnie pozostawiono do przereagowania i swobodnego odparowania w temperaturze pokojowej. Po sześciu tygodniach uzyskano dobrze wykształcone kryształy {K⁺, (C₂H₅)₄N⁺, S₃O₆²⁻}; T_t = 197-200°C (z rozkładem). Otrzymano zbyt małą ilość próbki, żeby przeprowadzić pełną charakterystykę związku.

Widmo FTIR ν_{\max} [cm⁻¹]: 2999 (ν CH), 1450 (δ CH), 1181(ν_{as} SO₃), 1011 (ν_{s} SO₃), 589 (δ_{s} SO₃), 532 (δ_{as} SO₃).

4.2.2.2. Bis(tetratian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowy)

W kolbie dwuszyjnej umieszczono roztwór 0,605 g (0,002 mola) K₂S₄O₆ w 12 cm³ wody dest., który zakwaszono do pH = 1 kilkoma kroplami 2-molowego roztworu kwasu solnego. Do kolby dodano 10 cm³ wodnego roztworu chlorku tetra-*n*-butyloamoniowego (0,592 g, 0,002 mola) i umieszczono na mieszadle magnetycznym. Po 10 min. mieszania wkroplono 20 cm³ dichloroetanu, łączny czas mieszania wynosił 25 min. Następnie warstwę rozdzielono w rozdzielaczu, dolną warstwę organiczną przemyto dwiema porcjami 10 cm³ wody. Roztwór dichloroetanowy odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, powstała oleista, żółta ciecz, którą pozostawiono do odparowania w temp. pokojowej. Wyznaczenie komórki elementarnej kryształów otrzymanych z warstwy organicznej wskazuje na otrzymanie nieorganicznego produktu syntezy, ze względu na bardzo małe parametry komórki elementarnej (zbyt mała objętość dla kationów tetra-*n*-butyloamoniowych). Warstwę wodną z syntezy zagęszczono przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem do około połowy objętości i pozostawiono do odparowania w temp. pokojowej. Po kilku miesiącach z warstwy wodnej wypadły niewielkie kryształy bis(tetratian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowego); T_t = 105-107°C. Otrzymano zbyt małą ilość próbki, żeby przeprowadzić charakterystykę spektroskopową związku.

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 43,82, H 8,62, N 3,30, S 21,86; obliczony dla C₄₈H₁₁₁N₃O₁₃S₈: C 48,24, H 9,36, N 3,52, S 21,47%.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 0,87 (3 H, t, *J* = 7,4 Hz, CH₃), 1,29 (2 H, m, CH₂), 1,57 (2 H, m, CH₂), 3,11 (2 H, m, CH₂-NH₃).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 12,3, 19,2, 23,1, 58,1.

Widmo FTIR ν_{\max} [cm⁻¹]: 2959 (ν CH), 1487 (δ CH), 1213 (ν_{as} SO₃), 1031 (ν_{s} SO₃), 595 (δ_{s} SO₃), 523 (δ_{as} SO₃).

4.2.2.3. *Heksationian-tetrationian tetra-*n*-butyloamoniowy*

Próbkę bis(tetrationianu) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowego) rekrytalizowano na zimno z 15 cm³ wody w celu oczyszczenia produktów reakcji. Po kilku tygodniach z roztworu wypadły dobrze wykształcone, bezbarwne kryształy, które po wykonaniu rentgenowskiej analizy strukturalnej okazały się być heksationianem-tetrationianem tetra-*n*-butyloamoniowym. Otrzymanej próbki była zbyt mała ilość by wykonać dodatkowe badania.

4.2.2.4. *Tetrationian bis(tetra-*n*-pentyloamoniowy)*

Zakwaszony do pH = 1 (kilkoma kroplami 2 M HCl) roztwór 0,608 g (0,002 mola) K₂S₄O₆ w 12 cm³ wody umieszczono w kolbie dwuszyjnej i dodano 15 cm³ wodnego roztworu 0,758 g (0,002 mola) bromku tetra-*n*-pentyloamoniowego. Po połączeniu roztworów mieszanina reakcyjna przybiera mlecznobiałe zabarwienie – wypada osad. Mieszaninę reakcyjną umieszczono na mieszadle magnetycznym i po 10 min. mieszania, wkroplono 20 cm³ dichloroetanu, po czym 15 min. mieszano, łącznie 35 min. Mieszanina reakcyjna rozdzielała się na dwie warstwy, które odseparowano w rozdzielaczu. Dolną warstwę dichloroetanową przepłukano dwukrotnie wodą, po czym odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do uzyskania jasnej, oleistej cieczy, którą przeniesiono do temp. 4°C. Po kilku miesiącach z oleju wykrytalizował tetrationian bis(tetra-*n*-pentyloamoniowy); T_f = 48-51°C.

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 57,72, H 10,76, N 3,40, S 15,03; obliczony dla C₄₀H₈₈N₂O₆S₄: C 58,49, H 10,80, N 3,41, S 15,61%

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 0,81 (3 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 1,25 (4 H, m, CH₂), 1,59 (2 H, m, CH₂), 3,11 (2 H, m, CH₂-NH₃).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 13,0, 20,7, 21,5, 27,7, 58,2.

Widmo FTIR ν_{max} [cm⁻¹]: 2956 (ν_{CH}), 1465 (δ_{CH}), 1217 (ν_{as}SO₃), 1010 (ν_sSO₃), 626 (δ_sSO₃), 590 (δ_{as}SO₃).

4.2.2.5. *Tetrationian-pentationian tetra-*n*-butyloamoniowy*

Pierwszym etapem syntezy było otrzymanie siarczanu tetra-*n*-butyloamoniowego. W tym celu 0,635 g (0,002 mola) siarczanu srebra rozpuszczono w 100 cm³ wody (po umieszczeniu w łaźni grzewczej o temp. 70°C i pod działaniem ultradźwięków, ze względu na słabą rozpuszczalność Ag₂SO₄ w wodzie). Chlorek tetra-*n*-butyloamoniowy (1,206 g, 0,004 mola) rozpuszczono na zimno w 25 cm³ wody. Po złączeniu roztworów natychmiast pojawia się biały osad chlorku srebra, ciemniejący na świetle, który został odsączony przez twardy sączek.

W drugim etapie do roztworu siarczanu tetrabutylamoniowego dodano 0,513 g (0,002 mola) tiosiarczanu baru oraz 150 cm³ wody, ze względu na słabą rozpuszczalność BaS₂O₃ w wodzie. Mieszaninę umieszczono na mieszadle magnetycznym na 2,5 godz. lekko

ogrzewając (ok. 40°C), a następnie pozostawiono na noc do przereagowania. Następnego dnia odsączono roztwór od wytrąconego osadu siarczanu baru. Mieszanina reakcyjna została pozostawiona do przereagowania i powolnego odparowania w temperaturze pokojowej przy dostępie powietrza, prawdopodobnie tlen atmosferyczny w tych warunkach utlenia anion tiosiarczanowy do wyższych politionianów. Z kolei kationy tetra-*n*-butyloamoniowe stanowią na tyle duże przeciwjony, że w strukturę otrzymanych kryształów wbudowały się zarówno aniony tetratationianowe jak i pentationianowe. Ze względu na bardzo duże rozcieńczenie reagentów roztwór odparowano częściowo pod zmniejszonym ciśnieniem (po miesiącu do połowy objętości, a po kolejnych dwóch tygodniach do objętości ok. 5 cm³), otrzymując duże, igłowate kryształy {4 (C₄H₉)₄N⁺, S₄O₆²⁻, S₅O₆²⁻}; T_i = 96-99°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 52,91, H 10,22, N 3,96, S 18,17; obliczony dla C₆₄H₁₄₄N₄S₉O₁₂: C 52,99, H 10,01, N 3,89, S 19,90%

Syntezę powtórzono, w pierwszym etapie otrzymując siarczan tetrabutylamoniowy z roztworów 0,634 g (0,002 mola) siarczanu srebra w 100 cm³ wody oraz 1,211 g (0,004 mola) chlorku tetra-*n*-butylamoniowego w 100 cm³ wody. Odsączono wytrącony osad AgCl, a roztwór odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostała oleista ciecz lekko pociemniała. Następnie dodano 250 cm³ wodnego roztworu tiosiarczanu baru (0,513 g, 0,002 mola) i umieszczono na mieszadle magnetycznym na 2,5 godz. lekko ogrzewając (ok. 40°C), po czym pozostawiono na noc do całkowitego przereagowania. Następnego dnia mieszaninę reakcyjną przesączono przez sączek z warstwą żelu krzemionkowego (ze względu na mialki, brązowy osad) i pozostawiono do swobodnego odparowania w temp. pokojowej. Po dwóch miesiącach roztwór zatężono odparowując rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, ze względu na bardzo duże rozcieńczenie reagentów, do pojawienia się osadu. Amorficzny osad krystalizowano na zimno z 10 cm³ wody otrzymując dobrze wykształcone kryształy. Ponowne otrzymanie mieszanego tetratationianu-pentationianu tetra-*n*-butylamoniowego potwierdzono badaniami analizy elementarnej; T_i = 98-102°C (z rozkładem).

Analiza elementarna, skład wyznaczony: C 52,88, H 10,05, N 3,96, S 19,56; obliczony dla C₆₄H₁₄₄N₄S₉O₁₂: C 52,99, H 10,01, N 3,89, S 19,90%

Widmo FTIR ν_{\max} [cm⁻¹]: 2959 (ν CH), 1483 (δ CH), 1020 (ν_{as} SO₃), 956 (ν_{s} SO₃), 681 (δ_{s} SO₃), 606 (δ_{as} SO₃), 532 (ν SS).

4.2.3. Otrzymywanie *S*-alkilotiosiarczanów

Otrzymywanie *S*-alkilotiosiarczanów przeprowadzano dwoma metodami. Pierwszą z zastosowanych metod była klasyczna synteza soli Buntego [121], w której bromek lub chlorek alkilowy miesza się z solą tiosiarczanową w roztworze wodno-etanolowym. Syntezy przeprowadzono z użyciem trzech wybranych halogenopochodnych: chlorku benzylu, bromku

izobutyli i bromku heptyli. W celu porównania reaktywności tiosiarczanów amoniowych z reaktywnością tradycyjnych soli nieorganicznych w reakcji otrzymywania S-alkiliosiarczanów, wykonano syntezę z użyciem tiosiarczanu sodu oraz tiosiarczanu bis(*tert*-butyloamoniowego).

Druga z metod, oparta na patencie [208], polegała na zmieszaniu substratów (halogenku alkilowego oraz tiosiarczanu) w układzie heterofazowym woda-toluen. Podobnie jak dla pierwszej metody, syntezę przeprowadzono wychodząc z następujących halogenopochodnych: chlorku benzylu, bromku izobutyli oraz bromku heptyli. W przypadku zastosowania jako substratu tiosiarczanu sodu, do mieszaniny reakcyjnej dodawany był katalizator przejścia międzyfazowego – chlorek lub bromek tetraalkiloamoniowy. Natomiast w syntezach z użyciem tiosiarczanu *tert*-butyloamoniowego nie stosowano dodatkowych katalizatorów.

Badania widm NMR potwierdziły otrzymanie związków, w których atom halogenu został zastąpiony grupą siarkotlenową (siarczanową(IV) lub tiosiarczanową), jednak wyizolować oraz przebadać udało się tylko dwa produkty syntez opisane poniżej.

4.2.3.1. Benzylosulfonian sodu

Benzylosulfonian sodu powstał jako produkt reakcji chlorku benzylu i tiosiarczanu sodu w obydwu metodach.

W pierwszej z zastosowanych metod 1,15 cm³ (0,01 mola) chlorku benzylu rozpuszczono w 15 cm³ etanolu i zmieszano z 15 cm³ wodnego roztworu Na₂S₂O₃ (2,983 g, 0,012 mola). Po połączeniu roztworów wytrącał się osad, dlatego dodano 10 cm³ etanolu i 60 cm³ wody, do uzyskania klarownego roztworu. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze wrzenia przez 3 godziny, przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt krystalizowano z 20 cm³ etanolu. Po kilku dniach otrzymano kryształy {PhCH₂SO₃⁻, Na⁺}.

W drugiej metodzie 1,15 cm³ (0,01 mola) chlorku benzylu rozpuszczono w 4 cm³ toluenu i umieszczono w czaszy grzejnej na mieszadle magnetycznym. Następnie cały czas mieszając wkraplano roztwór wodny Na₂S₂O₃ (3,003 g, 0,012 mola). Jako katalizator przejścia międzyfazowego dodano do mieszaniny reakcyjnej 0,118 g chlorku tetrabutylamoniowego. Po wkropleniu tiosiarczanu sodu mieszaninę reakcyjną grzano w temperaturze wrzenia przez 3 godz. i pozostawiono na noc do całkowitego przereagowania, cały czas mieszając. Następnie w rozdzielniku oddzielono warstwę toluenową i wodną. Warstwę toluenową odrzucono, a warstwę wodną odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt krystalizowano z 20 cm³ etanolu. Po kilku dniach otrzymano kryształy {PhCH₂SO₃⁻, Na⁺}; T_t = ok. 200°C rozkład.

Widmo ¹H NMR (400 MHz; D₂O) δ [ppm]: 4,14 (2 H, s, CH₂), 7,39 (5 H, m, H_{arom.}).

Widmo ¹³C NMR (100 MHz; D₂O) δ [ppm]: 56,9, ok. 130 m.

Widmo FTIR ν_{\max} [cm^{-1}]: ($\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}}$), (ν_{CH}), 1600 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1490 (δ_{CH}), 692, 731, 1026 ($\gamma_{\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}}$), 1124 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1047 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 624 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 520 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$).

4.2.3.2. *S*-heptylotiosiarozan *tert*-butyloamoniowy

S-heptylotiosiarozan *tert*-butyloamoniowy otrzymano klasyczną metodą. 1,25 cm^3 (0,008 mola) bromku heptylu rozpuszczono w 15 cm^3 etanolu i zmieszano z 15 cm^3 wodnego roztworu tiosiarozanu *tert*-butyloamoniowego (2,253 g, 0,008 mola). Po połączeniu roztworów wytrącał się osad, dlatego dodano 20 cm^3 etanolu i 10 cm^3 wody, do uzyskania klarownego roztworu. Mieszaninę reakcyjną mieszano w temperaturze wrzenia przez 3 godziny, przesączono i odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem do objętości ok. 10 cm^3 . Po kilku dniach uzyskano kryształy $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{SSO}_3^-, (\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+\}$; $T_f = 61\text{-}63^\circ\text{C}$.

Widmo ^1H NMR (400 MHz; D_2O) δ [ppm]: 0,80 (3 H, t, $J = 6,8$ Hz, CH_3), 1,24 (8 H, m, CH_2), 1,31 (9 H, s, $\text{CH}_3 - \text{tert}$ -butyl), 1,68 (2 H, m, CH_2), 3,03 (2 H, t, $J = 7,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-S}$).

Widmo ^{13}C NMR (100 MHz; D_2O) δ [ppm]: 13,8, 22,5, 26,8, 28,5, 28,7, 29,0, 33,7, 34,9, 52,1.

Widmo FTIR ν_{\max} [cm^{-1}]: 2957 (ν_{CH}), 1485 (δ_{CH}), 1029 ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$), 1011 ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$), 627 ($\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$), 595 ($\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$), 534 (ν_{SS}).

W reakcji otrzymywania z zastosowaniem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oraz bromku heptylu nie otrzymano *S*-alkilotiosiarozanu.

4.3. Aparatura badawczo – pomiarowa

4.3.1. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów

Pomiary struktur w ciele stałym wykonywano na dwóch dyfraktometrach. Dyfraktometr IPDS 2T (*STOE & Cie GmbH*, Niemcy) wyposażony w molibdenowe źródło promieniowania rentgenowskiego Mo-K_α (*GeniX 3D Mo High Flux* firmy *Xenocs*, Francja; długość fali promieniowania $\lambda = 0,71069$ Å) oraz przystawkę niskotemperaturową *CryoStream-800* (*CryoSystem*, Wielka Brytania). Zbieranie i redukcja danych przebiegały pod kontrolą programu *X-Area 1.75* [209]. Pomiary wykonywane były w temperaturze 120(2) K.

Dyfraktometr czterokołowy *KM4CCD* o geometrii kappa (*Kuma Diffraction*, Polska), wyposażony w monochromator grafitowy oraz detektor CCD typu *Sapphire 2*. Źródło promieniowania stanowi lampa molibdenowa, MoK_α (długości fali promieniowania $\lambda = 0,71073$ Å). Pomiary wykonywane były w temperaturze pokojowej, tj. 298(2) K lub w 120(2) K (przystawka niskotemperaturowa). Struktury krystaliczne tiosiarozanów amoniowych zostały rozwiązane przy pomocy programu *SHELXS-13* [210] pod kontrolą oprogramowania *WinGx* [211].

Rysunki struktur przestrzennych zostały wykonane przy pomocy programu *Mercury* wersja 3.9 [212]. Pozostałe wzory strukturalne zostały narysowane w programie *ChemSketch Advanced Chemistry Development Inc.* wersja 12.1 [213].

4.3.2. Spektroskopia w podczerwieni

Badania widm w podczerwieni metodą osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (*ang.* Attenuated Total Reflectance, ATR) z próbek w stanie stałym wykonano na dwóch urządzeniach. Przy pomocy Spektrometru Nicolet iS50 (*ThermoScientific*, USA) wyposażonego w przystawkę ATR (*Specac Quest*) w zakresie 4000-400 cm^{-1} . Część widm FTIR próbek krystalicznych wykonano na spektrometrze Nicolet 8700 (*Thermo Electron*, USA) w zakresie 4500-500 cm^{-1} .

4.3.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma NMR zostały zmierzone na aparacie Bruker Avance III HD 400 MHz (*Bruker*, USA).

4.3.4. Analiza elementarna

Analizy składu pierwiastkowego przeprowadzono na aparacie Vario El Cube CHNS firmy *Elementar*, Niemcy.

Obliczeń teoretycznego składu procentowego otrzymanych związków dokonano przy pomocy programu *MassaNova*, autorstwa J. Chojnackiego, dostępnego na stronie Katedry Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej pod adresem: <http://www.kchn.pg.gda.pl/?p=massanova>.

4.3.5. Pomiar temperatury topnienia

Temperatury topnienia związków wyznaczono za pomocą aparatu Melting point SMP30 firmy *Stuart*, Wielka Brytania.

4.4. **Badania aktywności biologicznej**

Dla następujących wybranych tiosiarczanów oraz politionianów amoniowych zbadano aktywność biologiczną:

- 1) bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowy),
- 2) tetrationian tetra-*n*-pentyloamoniowy,
- 3) tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy),
- 4) tiosiarczan bis(*tert*-butyloamoniowy),
- 5) tiosiarczan bis(*n*-propyloamoniowy).

Badania aktywności biologicznej wykonał dr n. farm. Rafał Hałasa z Katedry i Zakładu Mikrobiologii Farmaceutycznej Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Zakres stężeń zastosowanych związków wynosił 8 – 0,00375 mg/ml. Badane szczepy:

- Bakterie: *Staphylococcus aureus* ATCC9027, *Staphylococcus epidermidis* ATCC14990, *Enterococcus hirae* ATCC10541, *Escherichia coli* ATCC8739, *Klebsiella pneumoniae* ATCC13883
- Drożdżaki: *Candida albicans* ATCC10231, *Candida glabrata* ATCC2001, *Candida krusei* ATCC6258

Dla poszczególnych szczepów zastosowano następujące podłoża i warunki wzrostu. *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* hodowano w bulionie Mueller-Hinton (MH cation-adjusted, *Becton Dickinson*) w warunkach tlenowych w temperaturze 37°C przez 48 godzin. *Enterococcus hirae* hodowano w bulionie mózgowo-sercowym (BHI, *Becton Dickinson*) w warunkach beztlenowych w temp. 37°C przez 48 godzin. Natomiast *Candida sp.* hodowano w bulionie Sabouraud (*Becton Dickinson*) w temp. 37°C przez 48 godzin.

W celu oznaczenia właściwości przeciwdrobnoustrojowych badane związki rozpuszczano w jałowej wodzie dejonizowanej. Badane szczepy drobnoustrojów przygotowywano przez przeniesienie komórek z wyżej opisanych hodowli do probówek z odpowiednim bulionem. Kultury mikroorganizmów były następnie inkubowane bez wstrząsania przez 24 godziny w temperaturze 37°C. Nocne hodowle drobnoustrojów o gęstości optycznej 0,5 w skali McFarlanda przed inokulacją rozcieńczano 100-krotnie. Minimalne stężenia hamujące (*ang.* minimum inhibitory concentration, MIC) określano metodą mikrorozcieńczeń w bulionie z użyciem 96-cio dołkowej płytki titracyjnej. Do każdej studzienki w płytce dodawano po 100 µl odpowiedniego bulionu. Następnie do pierwszej studzienki w każdym rzędzie dodawano 100 µl badanego związku i wykonywano rozcieńczenia w postępie geometrycznym. Do tak przygotowanych rozcieńczonych roztworów dodawano po 100 µl odpowiedniej zawiesiny drobnoustrojów. W ostatnim etapie płytki inkubowano przez 48 godzin w temperaturze 37°C [214]. Stężenia graniczne wyznaczano w oparciu o obserwację wzrostu drobnoustrojów. Wartości MIC wyznaczano jako najniższe stężenie badanego związku, przy którym następowało zahamowanie wzrostu drobnoustrojów.

4.5. Obliczenia teoretyczne

W celu zbadania stabilności różnych konformacji kationów diamoniowych przeprowadzono serię skanów powierzchni energii potencjalnej (*ang.* potential energy surface, PES) cząsteczek o jednej zmiennej (kąt torsyjny). Obliczenia prowadzono na poziomie teorii B3LYP/6-31+G w programie *Gaussian 09W* [215]. Kąt torsyjny ustalony był co 10°, pozostała część cząsteczki mogła przyjmować dowolną geometrię, a następnie przeprowadzano

optymalizację i wyznaczano minimum energii. Wyniki zależności energii od kąta torsyjnego zostały przedstawione za pomocą wykresów. Modele kationów zostały zaczerpnięte z danych doświadczalnych, a długości wiązań do atomów wodoru znormalizowano do ich prawdziwych wartości przy użyciu programu *Mercury*.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

W rozdziale tym szczegółowo omówiono struktury otrzymanych związków ze szczególnym uwzględnieniem występujących w nich sieci wiązań wodorowych oraz pozostałych oddziaływań międzycząsteczkowych. Przedstawiono także wyniki badania aktywności biologicznej wybranych tiosiarczanów i politionianów amoniowych.

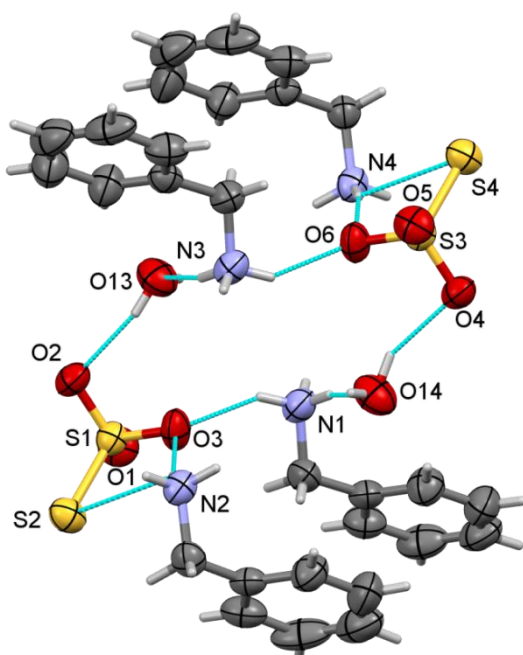
5.1. Struktury otrzymanych tiosiarczanów amoniowych

Dane krystalograficzne otrzymanych struktur oraz szczegóły eksperymentów dyfrakcyjnych zebrano w rozdziale 8.2.

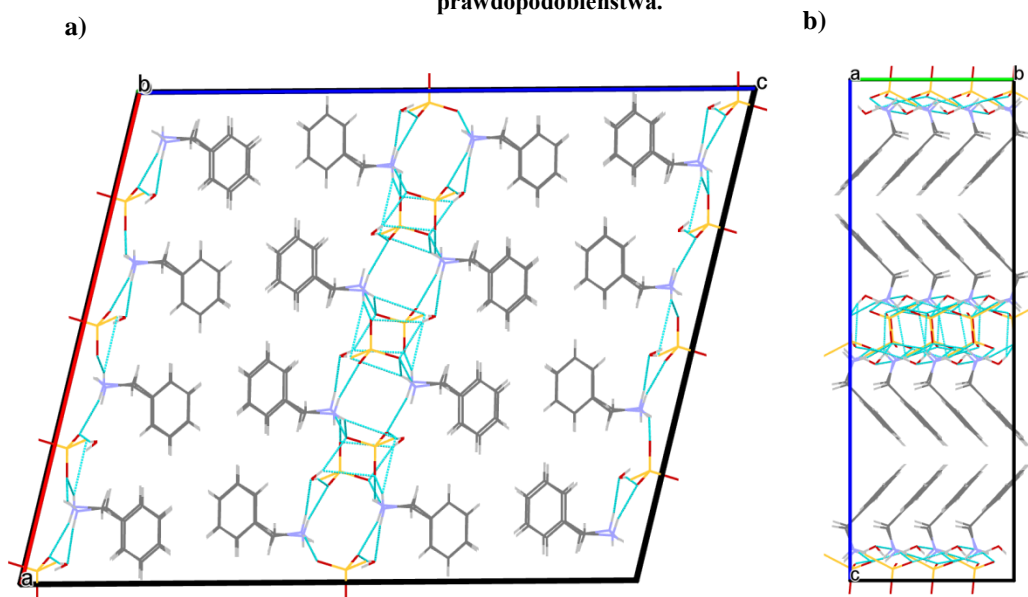
5.1.1. Tiosiarczan bis(benzyloamoniowy)

Otrzymywanie oraz strukturę tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) opisano w pracy magisterskiej [207], jednak ze względu na ułatwienie interpretacji wyników badań, przedstawiono ją również w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Monohydrat tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $C2/c$. W części niezależnej komórki elementarnej monohydratu $\{2 \text{ PhCH}_2\text{NH}_2^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}\}$ znajdują się cztery kationy benzyloamoniowe, dwa aniony tiosiarczanowe oraz dwie cząsteczki wody. Podwojenie ilości cząsteczek w części niezależnej wynika z faktu, że w strukturze występują niekrystalograficzne środki symetrii (symetria ta widoczna jest na Rys. 14). Rozbudowana sieć wiązań wodorowych oraz pozostałe oddziaływania, takie jak oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, powodują tworzenie się dwuwymiarowych warstw w trójwymiarowej strukturze. Można wyróżnić naprzemienne domeny oddziaływań polarnych – obszar wiązań wodorowych obejmujący aniony tiosiarczanowe i protonowane grupy aminowe oraz cząsteczki wody, i warstwy niepolarne zbudowane z grup benzylowych zwróconych w kierunku do siebie (Rys. 15 a). Na Rysunku 15 b widać, że pierścienie aromatyczne tworzą charakterystyczny układ typu „podwójna jodełka” (*ang.* double-herringbone).



Rysunek 14. Struktura monohydratu tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego), niebieską przerywaną linią zaznaczono wiązania wodorowe, elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.

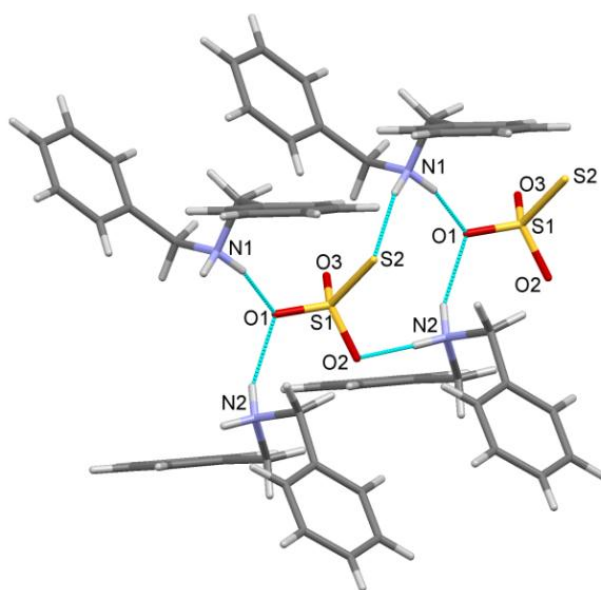


Rysunek 15. Upakowanie w kryształach monohydratu tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) z widocznymi warstwami a) widok wzdłuż osi b, b) widok wzdłuż osi a.

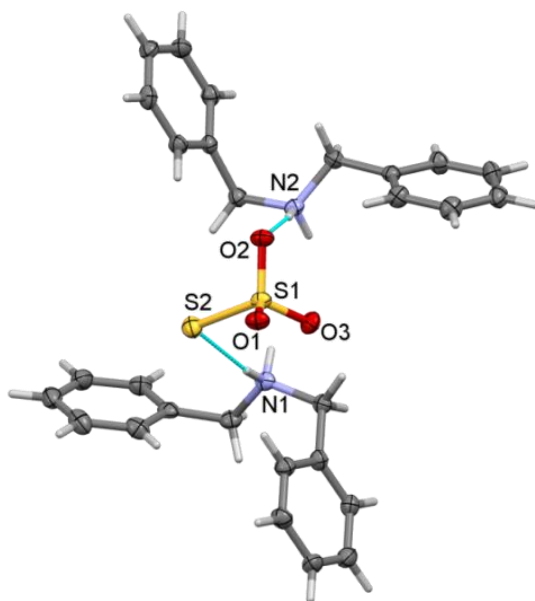
Współczynnik rozbieżności pomiaru rentgenowskiej analizy strukturalnej na monokryształach – R ($R1$) dla struktury monohydratu tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) jest stosunkowo wysoki, wynosi 12,13%. Pomimo kilkakrotnego powtarzania badania, również w obniżonej temperaturze 120 K oraz zastosowania wielu starań przy udokładnianiu struktury $\{2 \text{ PhCH}_2\text{NH}_2^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{H}_2\text{O}\}$, nie udało się uzyskać lepszego rezultatu, ze względu na to, że struktura jest modulowana (powstają dodatkowe serie refleksów satelitarnych, które można zaobserwować podczas pomiaru dyfraktometrycznego).

5.1.2. Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy)

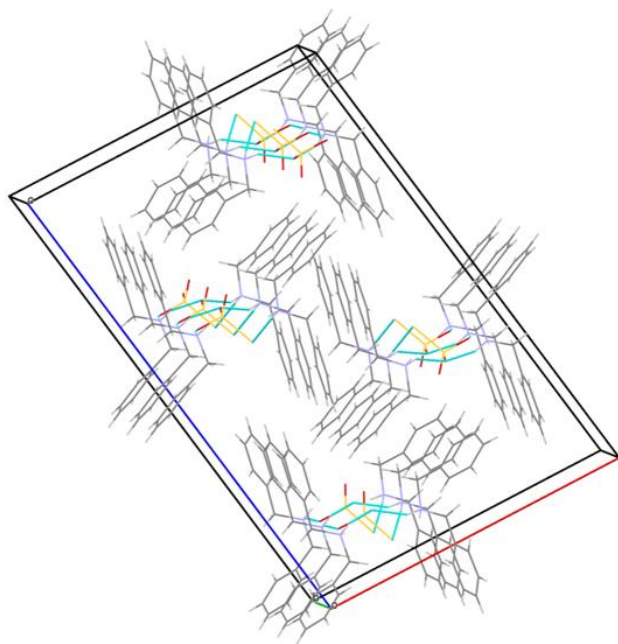
Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy) krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Część niezależna komórki elementarnej $\{2 (\text{PhCH}_2)_2\text{NH}_2^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}\}$ składa się z dwóch kationów dibenzyloamoniowych i jednego anionu tiosiarczanowego. Każdy anion tiosiarczanowy jest połączony poprzez wiązania wodorowe typu $(^+)\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$ z jednym niezależnym kationem dibenzyloamoniowym ($\text{N1}-\text{H}\cdots\text{S2}$) i przez wiązanie $(^+)\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ z drugim ($\text{N2}-\text{H}\cdots\text{O2}$) oraz poprzez dwa wiązania wodorowe typu $(^+)\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ ($\text{N1}-\text{H}\cdots\text{O1}$; $\text{N2}-\text{H}\cdots\text{O1}$) z dwoma kolejnymi (symetrycznie równoważnymi) kationami tworząc jednowymiarowe łańcuchy (Rys. 16). W komórce elementarnej można wyróżnić cztery takie pręty o 2-krotnej osi śrubowej wzdłuż osi **b**, grupa prętowa $p112_1$ (R9, IUCr, Vol. E [216]). Grupy benzytowe w kationie dibenzyloamoniowym znajdują się w konformacji *syn-anti* (Rys. 17) i są skierowane na zewnątrz sieci wiązań wodorowych. Pierścienie aromatyczne są usytuowane naprzeciwko siebie w taki sposób, że występują między nimi oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ stabilizujące trójwymiarową strukturę (Rys. 18).



Rysunek 16. Wiązania wodorowe w strukturze tiosiarczanu bis(dibenzyloamoniowego).



Rysunek 17. Struktura tiosiarczanu bis(dibenzylamoniowego), elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



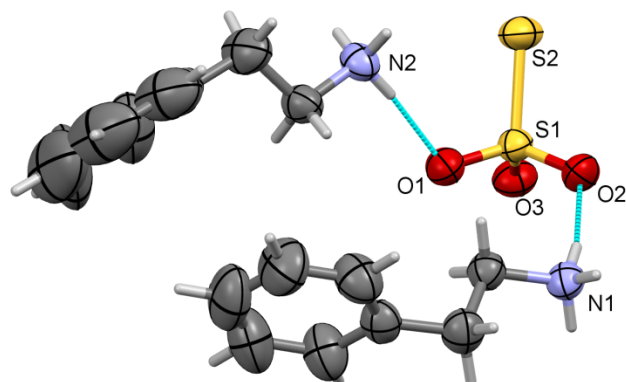
Rysunek 18. Upakowanie w kryształach tiosiarczanu bis(dibenzylamoniowego) z widocznymi czterema prętami.

5.1.3. Tiosiarczan bis(2-feniloetyloamoniowy)

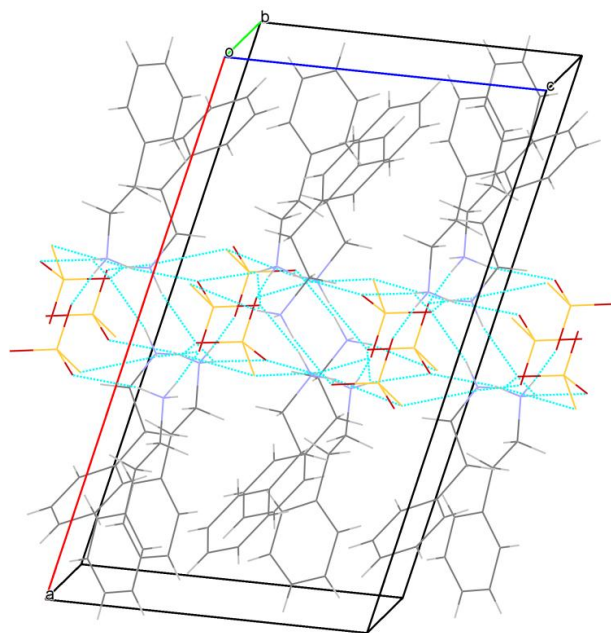
Tiosiarczan bis(2-feniloetyloamoniowy) krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$. W części asymetrycznej komórki elementarnej znajdują się dwa kationy 2-feniloetyloamoniowe oraz jeden anion tiosiarczanowy. Odległość między środkami pierścieni grup fenylowych w części niezależnej wynosi 4,630Å, a pierścienie są odwrócone względem siebie pod kątem 44,17° (Rys. 19). Pierścienie aromatyczne nie leżą naprzeciwległe, podobnie jak w przypadku struktury tiosiarczanu bis(benzylamoniowego) lub tiosiarczanu

bis(dibenzyloamoniowego). Ułożeniu równoległemu tych grup sprzyjają oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, a w poniższej strukturze oddziaływania te muszą mieć mniejszy udział.

Anion tiosiarczanowy jest połączony ośmioma wiązaniami wodorowymi typu $(^+)N-H \cdots O^{(-)}$ oraz $(^+)N-H \cdots S^{(-)}$ z sześcioma różnymi kationami 2-fenyletyloamoniowymi. W trójwymiarowej strukturze można wyróżnić domeny warstw polarnych obejmujące sieć wiązań wodorowych pomiędzy anionami tiosiarczanowymi, a protonowanymi grupami aminowymi, oraz niepolarnie warstwy zawierające reszty węglowodorowe (Rys. 20).



Rysunek 19. Struktura tiosiarczanu bis(2-fenyletyloamoniowego), elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 20. Upakowanie w sieci krystalicznej tiosiarczanu bis(2-fenyletyloamoniowego)

5.1.4. Tiosiarczan bis(1-fenyletyloamoniowy)

Syntezę tiosiarczanu bis(1-fenyletyloamoniowego) prowadzono wychodząc z racemicznej 1-fenyletyloaminy, aby sprawdzić możliwość potencjalnego spontanicznego rozdzielania na enancjomery w ciele stałym, poprzez krystalizację konglomeracyjną z anionem

tiosiarczanowym. Otrzymany związek krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej, a w strukturze w części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwa kationy *R*-1-feniloetyloamoniowe (N1 i N3) oraz dwa kationy *S*-1-feniloetyloamoniowe (N2 i N4), nie doszło więc do rozdzielenia mieszaniny racemicznej.

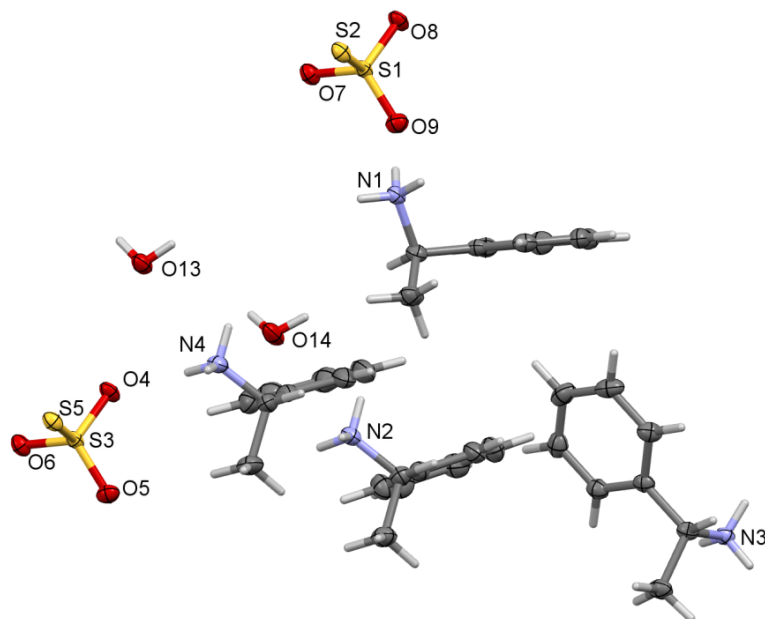
Tiosiarczan bis(1-feniloetyloamoniowy) krystalizuje jako monohydrat w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej *C2/c*. Należy tutaj wspomnieć, że monohydrat tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej, a parametry komórek elementarnych obydwu struktur są bardzo zbliżone.

W części asymetrycznej komórki elementarnej, jak wspomniano wcześniej, znajdują się cztery kationy $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+$, dwa aniony tiosiarczanowe oraz dwie cząsteczki wody (Rys. 21). Podwojenie ilości cząsteczek związku w części niezależnej wynika z lekkich odchyień pierścieni aromatycznych od koplanarności.

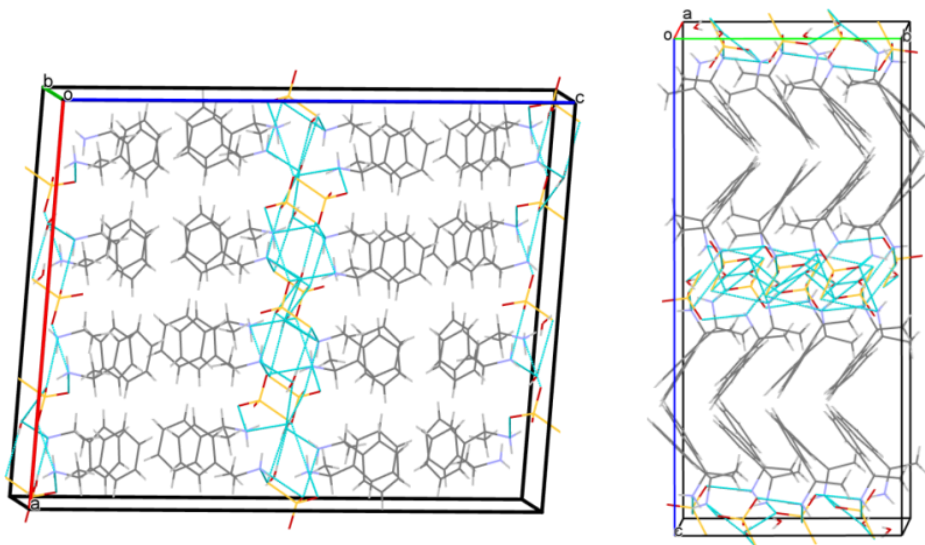
W strukturze tiosiarczanu bis(1-feniloetyloamoniowego) wszystkie protony grup amoniowych oraz atomy wodoru cząsteczek wody biorą udział w sieci wiązań wodorowych. Atomy wodoru z kationów N1 oraz N3 tworzą dwa wiązania wodorowe do atomów tlenu dwóch anionów oraz wiązanie bifurkacyjne do atomu tlenu i siarki trzeciego anionu. Protony z kationów N2 oraz N4 tworzą jedno wiązanie wodorowe do atomu tlenu jednego anionu, drugie do atomu siarki kolejnego anionu i trzecie do atomu tlenu z cząsteczki wody. Natomiast atomy wodoru z obydwu cząsteczek wody tworzą jedno wiązanie wodorowe z atomem tlenu jednego anionu oraz drugie z atomem siarki innego anionu. W strukturze występują więc różne typy wiązań wodorowych, również wspomagane ładunkiem jonów: $^{(+)}\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$, $^{(+)}\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}^{(-)}$.

Analogicznie jak w strukturach tiosiarczanu bis(benzyloamoniowego) oraz tiosiarczanu bis(2-feniloetyloamoniowego), można zaobserwować tworzenie się polarnych warstw obejmujących sieć wiązań wodorowych pomiędzy anionami tiosiarczanowymi, a atomami wodoru protonowanych grup aminowych i niepolarnych warstw reszt węglowodorowych (Rys. 22 a). Pierścienie aromatyczne w obrębie jednej warstwy są ułożone względem siebie równoległe (wyjątek stanowi tutaj struktura tiosiarczanu bis(2-feniloetyloamoniowego), w której pierścienie są odwrócone względem siebie pod kątem $44,17^\circ$), w ten sposób, że umożliwiają oddziaływania asocjacji warstwowej typu $\pi\cdots\pi$. Jednak najmniejsza odległość pomiędzy środkami pierścieni równoległych grup fenyłowych w strukturze tiosiarczanu bis(1-feniloetyloamoniowego) wynosi aż $6,162 \text{ \AA}$, a pomiędzy środkami pierścieniami dwóch kolejnych cząsteczek $6,247 \text{ \AA}$. To wyklucza silniejsze oddziaływanie tych fragmentów. Z kolei najbliższe pierścienie aromatyczne z dwóch sąsiadujących warstw są ułożone względem siebie pod kątem bliskim kątowemu prostemu – kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami pierścieni wynosi $92,21^\circ$, a odległość pomiędzy środkami pierścieni w tym wypadku wynosi $5,116 \text{ \AA}$ (Rys. 23). Przy prostopadłym ułożeniu cząsteczek względem siebie również występują

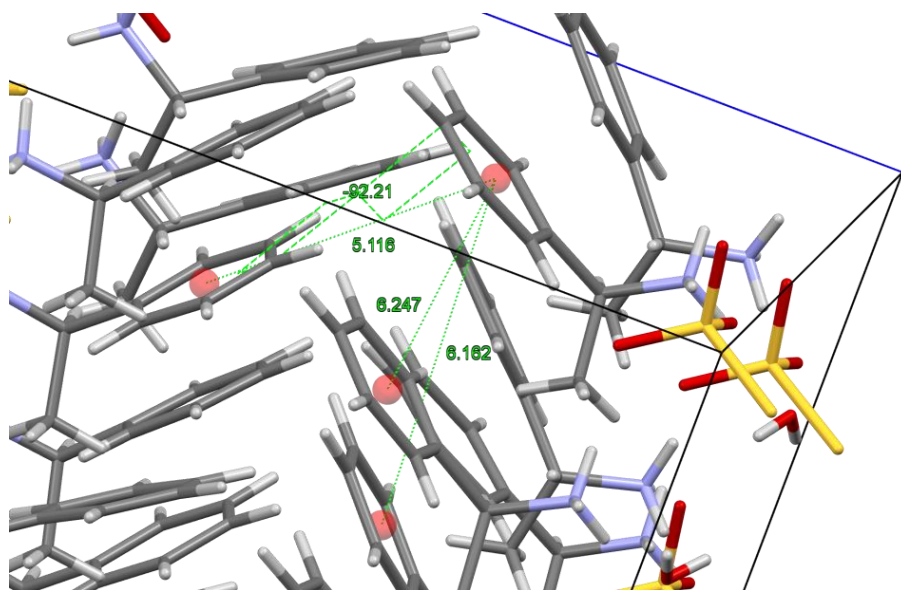
oddziaływania pomiędzy pierścieniami aromatycznymi typu $C_{arom.}-H\cdots\pi$, tworząc upakowanie typu „podwójna jodełka” (Rys. 22 b).



Rysunek 21. Część niezależna w strukturze monohydratu tiosiarczanu bis(1-fenyletyloamoniowego). Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 22. Upakowanie w kryształach tiosiarczanu bis(1-fenyletyloamoniowego) widoczne: a) wzdłuż osi b i b) wzdłuż osi a.



Rysunek 23. Odległości pomiędzy środkami wybranych pierścieni aromatycznych [Å] oraz kąt dwuścienny [°] pomiędzy płaszczyznami grup fenylowych z dwóch sąsiadujących warstw w kryształce.

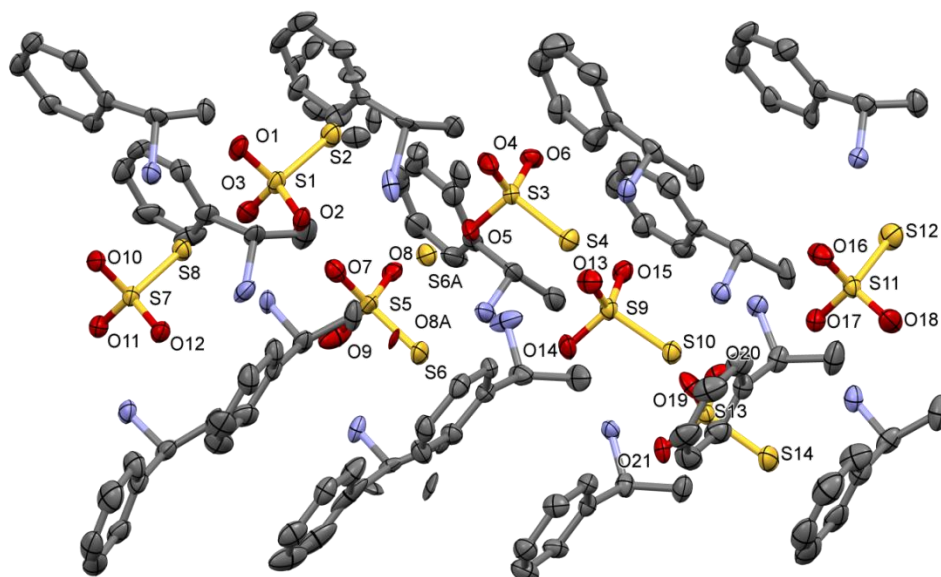
5.1.5. *Tiosiarczan bis(S-1-fenyletyloamoniowy)*

Sól tiosiarczanowa enancjomeru *S*-1-fenyletyloaminy krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej C_2 , w układzie jednoskośnym. W części niezależnej komórki elementarnej znajduje się siedem anionów tiosiarczanowych i czternaście kationów *S*-1-fenyletyloamoniowych (Rys. 24). W strukturze oprócz wektorów centrujących występują dwukrotne osie rotacyjne, które sprawiają, że w komórce elementarnej znajduje się aż dwadzieścia osiem cząsteczek soli, czyli łącznie 84 jony.

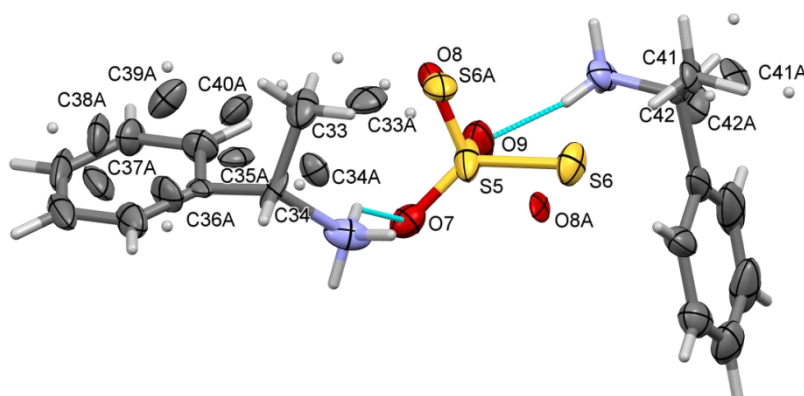
W przypadku struktury tiosiarczanu bis(*S*-1-fenyletyloamoniowego) pierścienie aromatyczne są położone równoległe z niewielkimi odchyleniami, które są powodem występowania w strukturze aż czternastu niezależnych kationów. Na jednym z anionów tiosiarczanowych (atomy S5–S6) występuje nieuporządkowanie, w ten sposób, że w strukturze znajduje się on w dwóch pozycjach o obsadzeniach 0,507(6) (atomy S6 i O8) oraz 0,493(6) (atomy S6A i O8A). Wiązanie pomiędzy atomami siarki jest zwrócone raz w tym samym kierunku co w anionach tiosiarczanowych S3–S4, S9–S10, S13–S14, a w drugiej pozycji przyjmuje takie samo ułożenie jak aniony S1–S2, S7–S8, S11–S12 (Rys. 24). Również na najbliższych kationach *S*-1-fenyletyloamoniowych połączonych poprzez wiązania wodorowe z anionem tiosiarczanowym S5–S6 występują nieuporządkowania, dla kationu o atomach C35–C40 na wszystkich atomach węgla, natomiast na drugim tylko na atomach węgla C41 oraz C42 (Rys. 25).

Rozbudowana sieć wiązań wodorowych oraz pozostałe oddziaływania, takie jak oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, powodują tworzenie się dwuwymiarowej struktury, gdzie można wyróżnić naprzemienne warstwy polarne – obszar oddziaływania wiązań wodorowych obejmujący aniony tiosiarczanowe i protonowane grupy

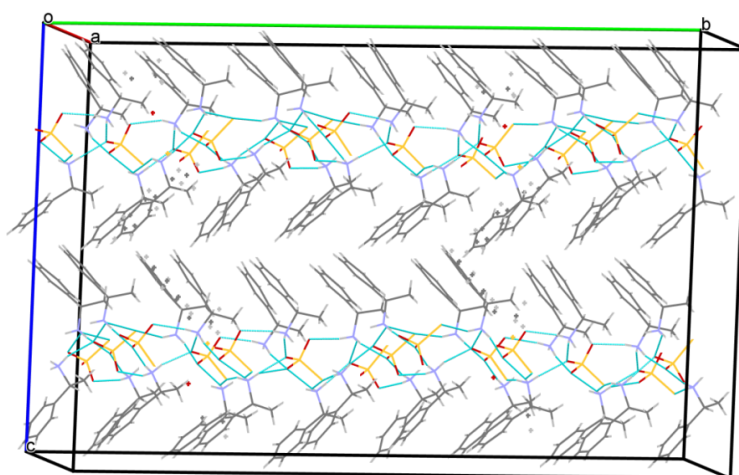
aminowe – oraz warstwy niepolarne zbudowane z reszt organicznych zwróconych w kierunku do siebie (Rys. 26).



Rysunek 24. Struktura tiosiarczanu bis(*S*-1-fenyletyloamoniowego), atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 25. Część nieuporządkowana w strukturze tiosiarczanu bis(*S*-1-fenyletyloamoniowego).



Rysunek 26. Upakowanie w kryształach tiosiarczanu bis(*S*-1-fenyletyloamoniowego), krzyżykami oznaczono atomy nieuporządkowane.

5.1.6. Tiosiarczan 1,2-propylodiamoniowy

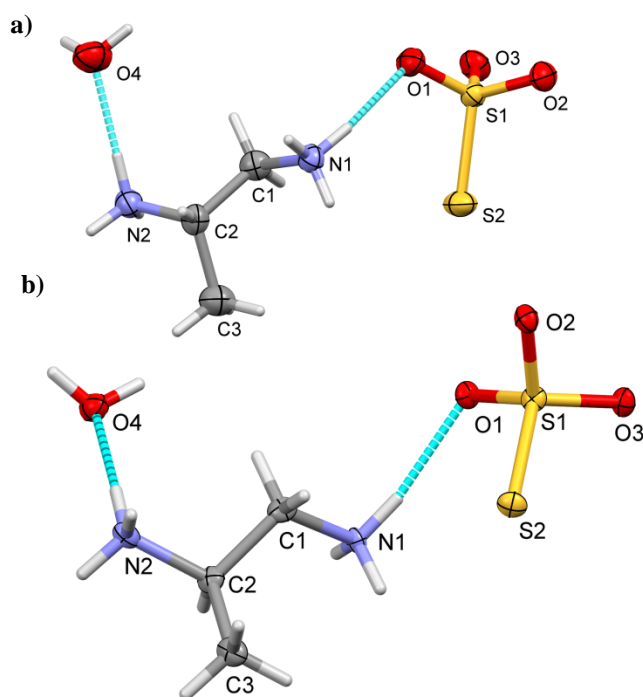
Tiosiarczan 1,2-propylodiamoniowy krystalizuje jako monohydrat w chiralnej rombowej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Pomimo, że 1,2-diaminopropan posiada centrum chiralności na atomie węgla C2, jego sole rzadko krystalizują w grupach chiralnych, co wynika z faktu stosowania racemicznego substratu i braku spontanicznego rozdziału na enancjomery w czasie krystalizacji. Spośród 111 struktur związków zawierających dikation 1,2-propylodiamoniowy umieszczonych w krystalograficznej bazie danych CSD, tylko osiem należy do grup przestrzennych Sohnckego [217-223].

Proste sole 1,2-propylodiamoniowe, takie jak zawierające tetragonalny anion: $[\text{HPO}_4]^{2-}$ (krystalograficzna grupa przestrzenna $P2_1/n$) [224], $[\text{HAsO}_4]^{2-}$ ($P2_1/n$) [225, 226], $[\text{SO}_4]^{2-}$ ($P2_1/n$) [227], $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ($P2_1/n$) [228], $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ($P2_1/c$) [229] czy dichlorek 1,2-propylodiamoniowy ($Pna2_1$) [230], prawie wszystkie krystalizują w centrosymetrycznych ($Pna2_1$ jest grupą polarną) grupach przestrzennych jako związki achiralne (kationy tworzą racemat).

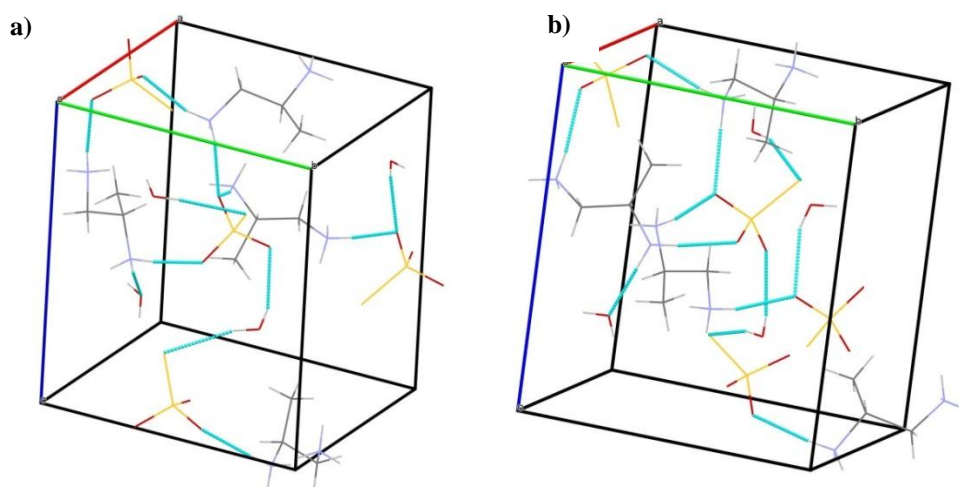
Tiosiarczan etylodiamoniowy również krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ [1]. Pomimo, że tiosiarczan etylodiamoniowy nie posiada centrum chiralnego, a obydwa niezależne dikationy etylodiamoniowe przybierają konformację *anti*, kryształ tego związku wykazuje właściwości generowania drugiej harmonicznej (*ang.* the second harmonic generation – SHG) w formie emisji światła zielonego (λ ok. 500 nm) generowanego z wiązki podczerwieni (λ ok. 1000 nm) [1]. Warto także wspomnieć, że w przeciwieństwie do soli 1,2-propylodiaminiowych, achiralne sole etylodiaminiowe z tetragonalnymi dianionami takimi jak: $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoS}_4]^{2-}$, $[\text{WS}_4]^{2-}$ czy $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, krystalizują w grupach przestrzennych Sohnckego.

W reakcji racemicznego 1,2-diaminopropanu z tiosiarczanem amonu uzyskano oraz wyizolowano chiralne kryształy tiosiarczanu 1,2-propylodiamoniowego obydwu enancjomerów – *S* i *R* (Rys. 27). Absolutny parametr Flacka dla struktury tiosiarczanu *S*-1,2-propylodiamoniowego jest bliski zeru i wynosi 0,09(9), co potwierdza poprawność rozwiązania. Dla tiosiarczanu *R*-1,2-propylodiamoniowego absolutny parametr Flacka wynosi -0,2(2), co oznacza, że związek krystalizuje jako konglomerat z 62% nadmiarem enancjomerycznym. Obdarzone ładunkiem atomy azotu znajdują się w konformacji *anti* (kąt torsyjny N1-C1-C2-N2 wynosi 158,13°). Rozbudowana sieć wiązań wodorowych typu N–H···O oraz O–H···S tworzy w ciele stałym trójwymiarową strukturę (Rys. 28). Protonowane grupy aminowe tworzą silne wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem typu $^{(+)}\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ tylko do atomów tlenu: N2 oddziałuje z dwoma atomami tlenu z grupy tiosiarczanowej (O2 i O3) i jedną z cząsteczki wody (O4), Podczas gdy atomy wodoru na atomie N1 tworzą wiązania z trzema anionowymi atomami tlenu (O1, O2 i O3, każdy z innego anionu). Cząsteczka wody działa jako

donor wiązań wodorowych dla pozostałych akceptorów, tj. jednego anionowego atomu tlenu (O1) i jednego anionowego atomu siarki (S2). Wiązania typu N–H···S nie są tworzone, prawdopodobnie ze względu na hierarchię energii wiązań wodorowych: $(^+)N-H\cdots O^{(-)} > (^+)N-H\cdots S^{(-)}$ i $O-H\cdots O^{(-)} > O-H\cdots S^{(-)}$. W sieci wiązań wodorowych można wyróżnić motywy cykliczne, najmniejsze z nich to $R_3^3(11)$, $R_4^4(12)$ oraz $R_3^4(13)$. Parametry komórek elementarnych tiosiarczianu *S*-1,2-propylodiamoniowego oraz *R*-1,2-propylodiamoniowego są praktycznie jednakowe, różnice wynikają z faktu, że pomiary dla obydwu struktur zostały wykonane w różnych temperaturach (zobacz punkt 8.2).



Rysunek 27. Struktury a) monohydratu tiosiarczianu *S*-1,2-propylodiamoniowego, b) monohydratu tiosiarczianu *R*-1,2-propylodiamoniowego. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.

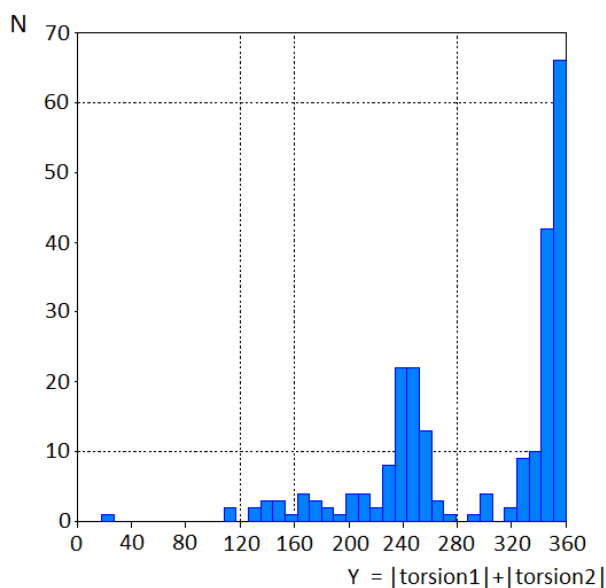


Rysunek 28. Upakowanie w kryształach a) monohydratu tiosiarczianu *S*-1,2-propylodiamoniowego, b) monohydratu tiosiarczianu *R*-1,2-propylodiamoniowego.

5.1.7. Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy

Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy krystalizuje jako monohydrat w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Część niezależna komórki elementarnej składa się z dwóch anionów tiosiarczanowych, dwóch dikationów $(\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3)^{2+}$ oraz dwóch cząsteczek wody. Wynika to z faktu, że jeden niezależny dikation 1,3-propylodiamoniowy przyjmuje konformację zyg-zaka, gdzie każdy z obdarzonych ładunkiem atomów azotu położony jest w pozycji antyperiplanarnej (*ap*, *ap*), natomiast w drugim z kationów jeden z atomów jest położony w pozycji antyperiplanarnej, a dla drugiego kąt torsyjny jest synklinalny (kąt torsyjny N3-C3-C4-C6 ok. -60°), konformacja (*ap*, *sc*). Odległość pomiędzy atomami azotu wynosi odpowiednio 4,974(5) dla N1...N2 i 4,522(5) Å dla N3...N4, a pomiędzy skrajnymi atomami węgla 2,473(6) dla C1...C3 i 2,549(5) dla C4...C6. Warto zauważyć, że większej odległości pomiędzy atomami azotu towarzyszy krótszy dystans pomiędzy skrajnymi atomami węgla.

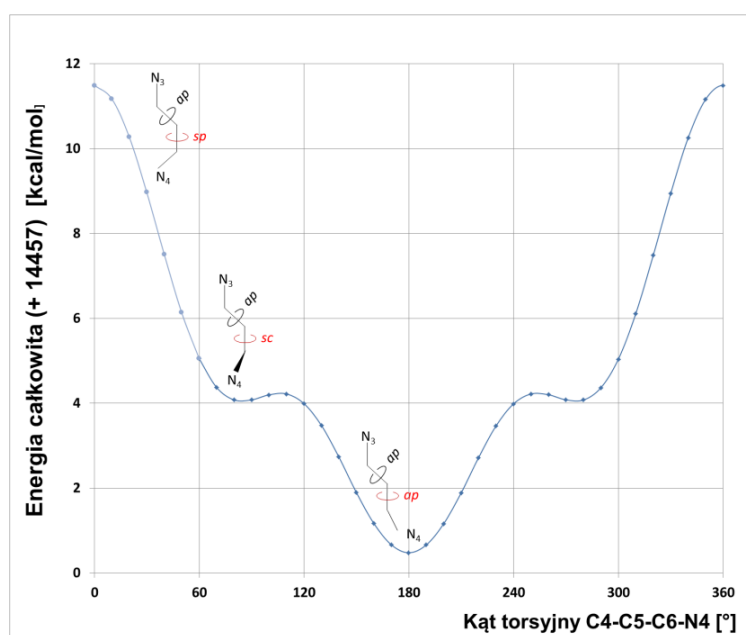
W ciele stałym diakation 1,3-propylodiamoniowy może przyjmować trzy konformacje w zależności od wartości kątów torsyjnych: w pierwszej konformacji obydwie grupy aminowe znajdują się w pozycji antyperiplanarnej (*ap*, *ap*), w drugim przypadku jeden kąt torsyjny wynosi ok. 180° , natomiast drugi jest synklinalny (*ap*, *sc*), ostatnia możliwość to dwa synklinalne kąty torsyjne (*sc*, *sc*). Na histogramie (Rys. 29) przedstawiono rozkład kątów torsyjnych pośród soli 1,3-propylodiamoniowych zdeponowanych w bazie CSD (5.37, luty 2016). Jak wynika z rysunku, najbardziej powszechna jest forma zyg-zaka, natomiast konformacja z dwoma kątami synklinalnymi jest najmniej popularna.



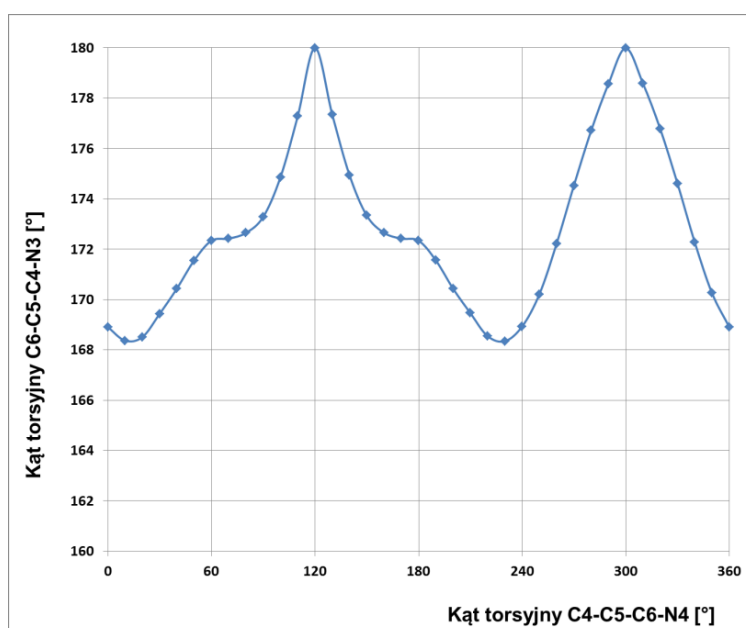
Rysunek 29. Histogram przedstawia porównanie struktur soli 1,3-propylodiamoniowych, gdzie N – liczba struktur o danej sumie bezwzględnej wartości kątów torsyjnych, Y – suma z wartości bezwzględnych dwóch kątów torsyjnych kationu 1,3-propylodiamoniowego.

Obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT) przeprowadzone za pomocą programu *Gaussian 09W* potwierdzają, że pomiędzy zyg-zakową konformacją (*ap*, *ap*), a tą z jednym kątem torsyjnym synklynalnym (*ap*, *sc*) istnieje niewielka różnica energetyczna, ok. 4 kcal/mol. Na Rysunku 30a) pokazano zależność całkowitej energii układu od kąta torsyjnego. Obliczenia były wykonywane w trybie zrelaksowanym, w którym druga z grup aminowych mogła dowolnie obierać optymalną pozycję, jednak kąt torsyjny przez cały cykl obliczeń pozostawał w przybliżeniu antyperiplanarny $\pm 168-180^\circ$ (Rys. 30b).

a)

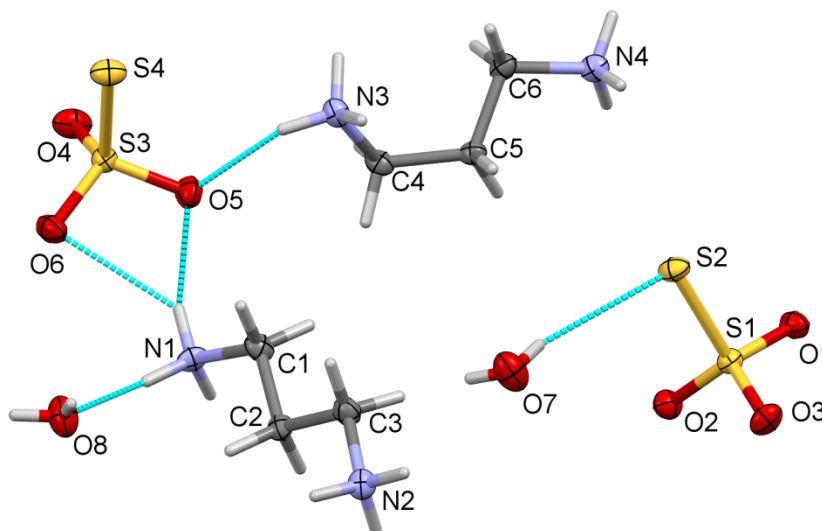


b)

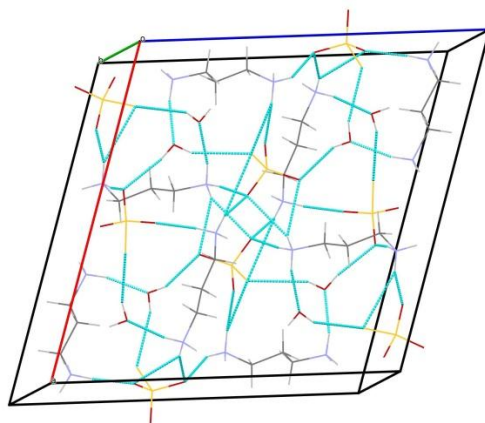


Rysunek 30. a) Zależność energii całkowitej od wartości kąta torsyjnego jednej z protonowanych grup aminowych w kationie 1,3-propylodiamoniowym mierzona co 10° , b) Wartości drugiego kąta torsyjnego w zależności od wartości kąta ustalonego w kationie 1,3-propylodiamoniowym.

Przybieranie w strukturze krystalicznej $\{(H_3NC_3H_6NH_3)^{2+}, S_2O_3^{2-}\}$ przez jeden niezależny kation 1,3-propylodiamoniowy mniej korzystnej energetycznie formy może być spowodowane tworzeniem się stabilniejszej sieci wiązań wodorowych. Strukturę tiosiarczanu 1,3-propylodiamoniowego pokazano na Rysunku 31. Wszystkie atomy wodoru grup aminowych oraz cząsteczek wody biorą udział w sieci wiązań wodorowych, formując trójwymiarową strukturę zawierającą mniejsze motywy cykliczne. Najmniejszym elementem cyklicznym w strukturze tiosiarczanu 1,3-propylodiamoniowego jest motyw $R_4^2(8)$ oparty na atomach O5, N1, O5', N1' oraz O2'', N4, O2''', N4'''' (w wiązaniach biorą udział dwie grupy aminowe i dwa atomy tlenu anionów tiosiarczanowych), leżące odpowiednio w środkach symetrii kryształu (0 0 0) i $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ oraz ich ekwiwalentach (Rys. 32). Można również wyróżnić większy motyw cykliczny $R_4^4(12)$, którym donorami wiązań wodorowych są grupy amoniowe N3, natomiast akceptorami wiązań są atomy O4 i O5 aniononów tiosiarczanowych, oraz ich równoważniki symetryczne wokół środka symetrii $(\frac{1}{2} 0 0)$.



Rysunek 31. Struktura monohydratu tiosiarczanu 1,3-propylodiamoniowego, elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.

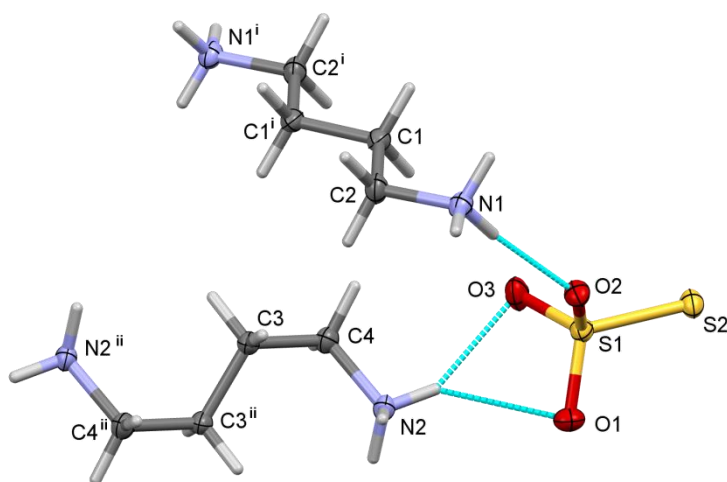


Rysunek 32. Upakowanie w kryształach monohydratu tiosiarczanu 1,3-propylodiamoniowego.

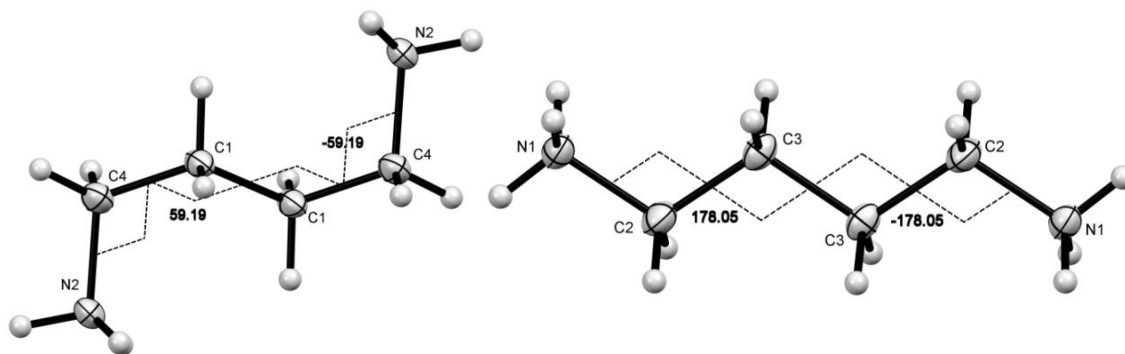
5.1.8. Tiosiarczan 1,4-butyldiamoniowy

Strukturę tiosiarczanu 1,4-butyldiamoniowego pokazano na Rysunku 33. W części niezależnej komórki elementarnej tiosiarczanu 1,4-butyldiamoniowego znajduje się połowa jednego niezależnego dikationu 1,4-butyldiamoniowego, połowa drugiego niezależnego dikationu $(\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3)^{2+}$ oraz jeden anion tiosiarczanowy. Dzieje się tak, ponieważ w jednym z niezależnych dikationów 1,4-butyldiaminiowych protonowane grupy aminowe położone są w pozycji antyperiplanarnej (*ap*, *ap*; kąt torsyjny *ok.* 178°), w drugim natomiast w pozycji synklinalnej (*sc*, *sc*; kąt torsyjny *ok.* 60°). Obydwa kationy są centrosymetryczne (Rys. 34). W tym przypadku odległość pomiędzy atomami azotu wynosi 6,328(7) Å dla $\text{N1}\cdots\text{N1}^{\text{i}}$ oraz 5,325(7) dla $\text{N2}\cdots\text{N2}^{\text{ii}}$. Natomiast odległości pomiędzy skrajnymi atomami węgla są równe 3,885(8) dla $\text{C2}\cdots\text{C2}^{\text{i}}$ i 3,921(8) dla $\text{C4}\cdots\text{C4}^{\text{ii}}$. Podobnie jak w przypadku tiosiarczanu 1,3-propyldiamoniowego większej odległości pomiędzy atomami azotu towarzyszy mniejsza separacja atomów węgla.

Każdy z atomów wodoru grup aminowych bierze udział w sieci wiązań wodorowych tworząc trójwymiarową strukturę (Rys. 35). W strukturze nie wstępują cząsteczki wody, dlatego po wyczerpaniu możliwości tworzenia się wiązań typu $(^+)\text{N-H}\cdots\text{O}^{(-)}$ powstaje jedno wiązanie $(^+)\text{N-H}\cdots\text{S}^{(-)}$. W przypadku tej sieci wiązań wodorowych również możemy wyróżnić mniejsze motywy cykliczne, takie jak motyw $R_4^2(8)$ oparty na atomach N1, O2, N1', O2'', który znajduje się w środku symetrii ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$). Z kolei atomy wodoru grupy aminowej N2 tworzą z atomami akceptorowymi O1 i O1''' motyw $R_4^2(8)$, leżący na środku symetrii ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) i jego równoważnikach symetrycznych.

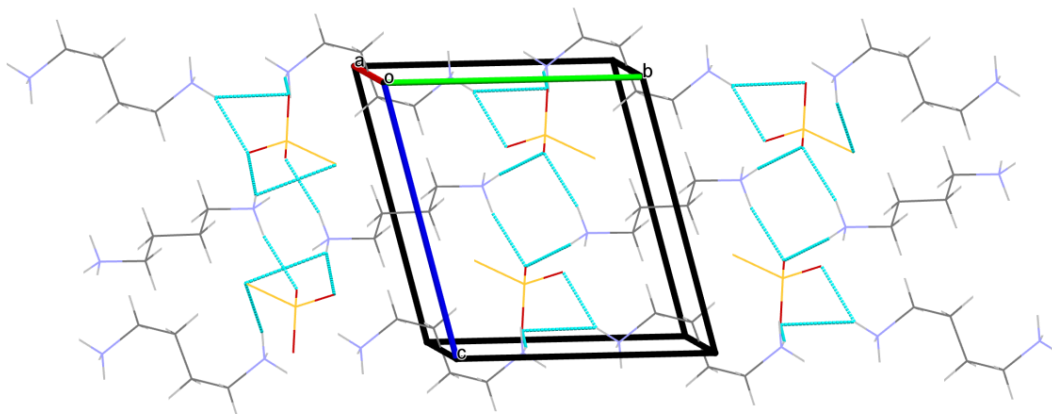


Rysunek 33. Struktura tiosiarczanu 1,4-butyldiamoniowego, symetryczne części kationów posiadają takie same etykiety, kody operacje symetrii – (i): $-x+1, -y, -z+1$, (ii): $-x+1, -y, -z$. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 34. Porównanie konformacji niezależnych kationów 1,4-butyldiamoniowych.

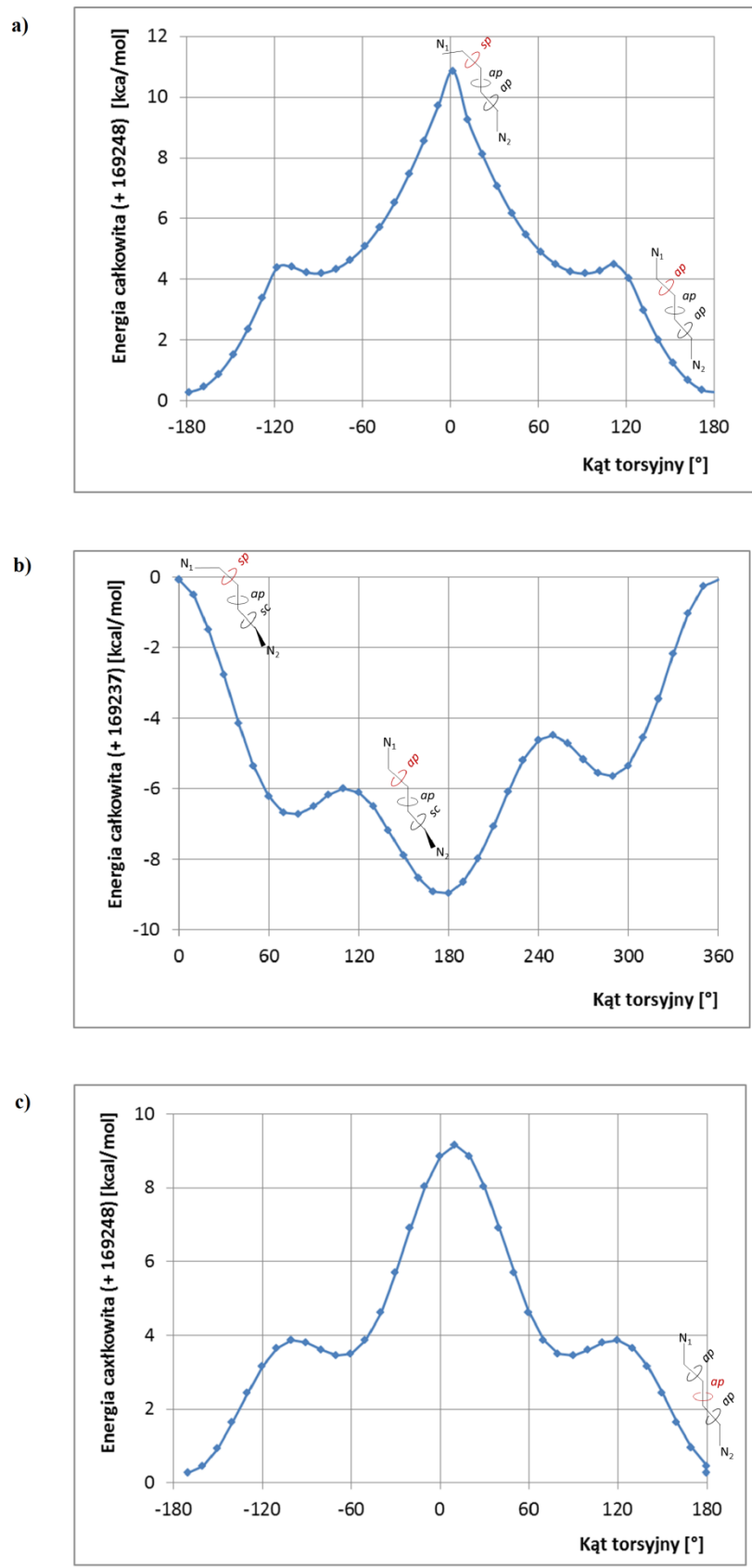
Sieć wiązań wodorowych występująca w strukturze tiosiarczanu 1,4-butyldiamoniowego powoduje powstawanie dwuwymiarowych domen polarnych wiązań wodorowych $y \in (0,3, 0,7)$ oraz niepolarnych grup węglowodorowych $y \in (-0,3, 0,3)$, równoległych do płaszczyzny $(0\ 1\ 0)$.



Rysunek 35. Upakowanie tiosiarczanu 1,4-butyldiamoniowego z widocznymi warstwami wzdłuż płaszczyzny $(0\ 1\ 0)$.

Dla kationu 1,4-butyldiamoniowego również wykonano obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT) w programie *Gaussian 09W*, analogiczną metodą do zastosowanej w przypadku kationu 1,3-propyldiamoniowego. Przeprowadzono serię skanów powierzchni energii potencjalnej dla trzech przypadków: dla skrajnego kąta torsyjnego ($N1-C2-C1-C1^a$) w konformacji *ap*, *ap*, *-ap*, dla skrajnego kąta torsyjnego ($N2-C4-C3-C3^b$) w konformacji *sc*, *ap*, *-sc* oraz dla środkowego kąta torsyjnego ($C2-C1-C1^a-C2^a$) w konformacji *ap*, *ap*, *-ap* (skanowany kąt torsyjny oznaczono pogrubioną czcionką). W pierwszym przypadku wykres energii całkowitej jest symetryczny z minimum dla $TOR1 = 180^\circ$ (Rys. 36a). W tym przypadku drugi skrajny kąt torsyjny również mógł przyjmować dowolną pozycję podczas optymalizacji minimum energii, jednak pozostawał cały czas antypeliplanarny (*ok.* -180° dla $TOR1 \in (-180^\circ - 0^\circ)$ i *ok.* 180° dla $TOR1 \in (0^\circ - 180^\circ)$). Różnica energii pomiędzy kationem 1,4-butyldiamoniowym o konformacji *ap*, *ap*, *-ap* a kationem o konformacji *sc*, *ap*, *-ap* wynosi *ok.* 4 kcal/mol. W przypadku skanowania kationu 1,4-butyldiamoniowego o dwóch kątach

synklinalnych otrzymany wykres energii jest asymetryczny (Rys. 36b), a różnica energetyczna pomiędzy kationem o konformacji *-sc, ap, -sc* a konformację *sc, ap, -sc* jest równa ok. 2 kcal/mol. Drugi z kątów torsyjnych podczas całych obliczeń pozostawał synklinalny (-69° – -82°). Trzeci wykres całkowitej energii kąta torsyjnego środkowych atomów węgla przedstawiono na Rysunku 36c. Różnica energii pomiędzy konformacją *ap, ap, -ap* a konformacją *ap, sc, -ap* wynosi ok. 3 kcal/mol. Przeprowadzone obliczenia potwierdzają, że konformacja zyg-zaka kationu 1,4-butyldiamoniowego jest najbardziej optymalna energetycznie, jednak różnica w energiach jest na tyle mała, że sieć wiązań wodorowych może stabilizować mniej korzystną energetycznie konformację.

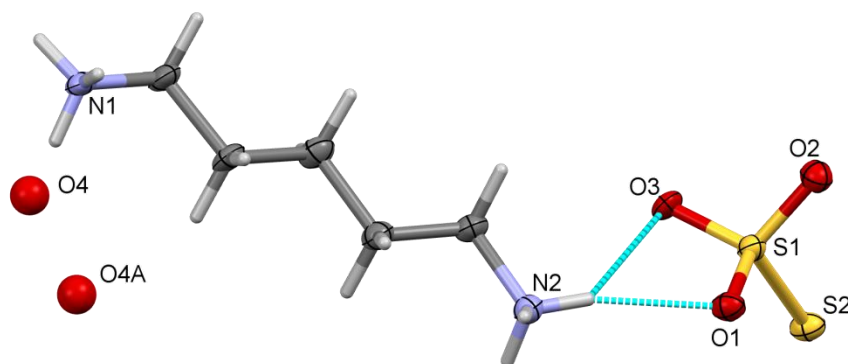


Rysunek 36. Wykresy zależności energii całkowitej od wartości skrajnego kąta torsyjnego kationu 1,4-butylodiamoniowego obliczana dla konformacji: a) *ap, ap, -ap*, b) *sc, ap, -sc* oraz c) zależność energii całkowitej od wartości kąta torsyjnego środkowych atomów węgla kationu 1,4-butylodiamoniowego. Skanowany kąt torsyjny zaznaczono na schemacie czerwonym kolorem.

5.1.9. Tiosiarczan 1,5-pentylodiamoniowy

Tiosiarczan 1,5-pentylodiamoniowy krystalizuje jako hydrat o wzorze sumarycznym $C_5H_{10}N_2H_6S_2O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ w układzie tetragonalnym w chiralnej grupie przestrzennej $P4_32_12$, należącej do grup Sohncke'ego. Część niezależna komórki elementarnej zawiera jeden kation, jeden anion oraz połowę cząsteczki wody. W części asymetrycznej atom tlenu cząsteczki wody jest nieuporządkowany w dwóch pozycjach, nie da się dokładnie określić położenia cząsteczek wody, ponieważ leżą one blisko 2-krotnej osi rotacyjnej (O4 i O4A). Z mapy gęstości elektronowej Fouriera nie udało się wyznaczyć pozycji atomów wodoru w cząsteczce wody. Kation przyjmuje konformację zygzakową, w której atomy azotu są najbardziej oddalone od siebie, odległość $N \cdots N$ wynosi 7,408(8) Å oraz odległość $C1 \cdots C5$ wynosi 5,050(9) Å, a wszystkie kąty torsyjne są antyperiplanarne. Strukturę tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego wraz z numeracją atomów przedstawiono na Rysunku 37.

W strukturze tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego wszystkie atomy wodoru protonowanych grup aminowych biorą udział w sieci wiązań wodorowych. Wiązania typu $(^+)N-H \cdots O^{(-)}$, gdzie akceptory stanowią atomy tlenu anionów tiosiarczanowych, są silne, gdyż skrajne atomy są obdarzone częściowym ładunkiem. Ponadto na każdym końcu kationu powstaje jedno wiązanie wodorowe typu $(^+)N-H \cdots S^{(-)}$, jednocześnie ten sam atom wodoru oddziałuje z atomem tlenu, tworząc wiązanie bifurkacyjne. Nieuporządkowane cząsteczki wody również biorą udział w sieci wiązań wodorowych. W tym wypadku występuje wiązanie typu $O-H \cdots O^{(-)}$, gdzie donorowy atom tlenu pochodzi z cząsteczki wody, a akceptorowy z anionu tiosiarczanowego.

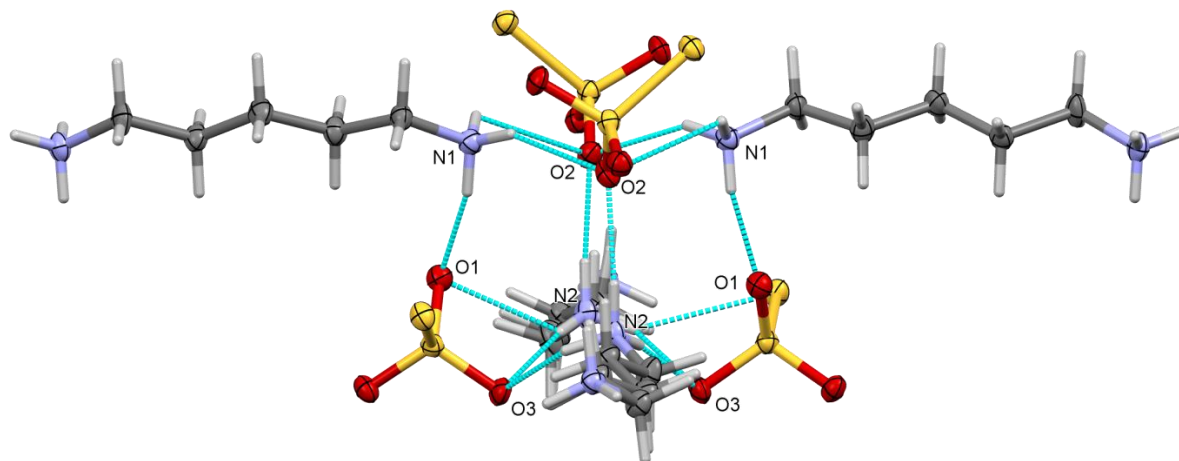


Rysunek 37. Struktura tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.

W sieci wiązań wodorowych tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego można wyróżnić niecentrosymetryczne motywy o kształcie zdeformowanego sześcianu, leżące na 2-krotnej osi rotacyjnej. Wierzchołki sześcianu tworzą naprzemiennie atomy azotu oraz tlenu, w ten sposób, że jeden N-wierzchołek łączy się z trzema O-wierzchołkami. Jedna z podstaw sześcianu opiera się o atomy N1, O2 oraz ich symetryczne ekwiwalenty generowane przez oś rotacyjną,



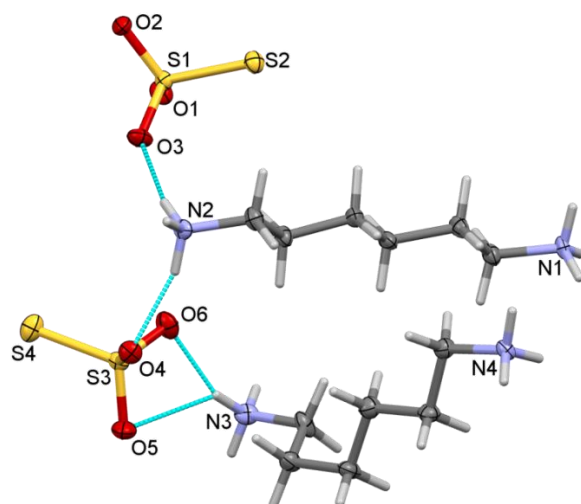
natomiast druga z podstaw leży pomiędzy atomami N2, O3, O1 i ich symetrycznymi ekwiwalentami (Rys. 38). Powstawanie tych elementów przestrzennych może tłumaczyć, dlaczego związek nie posiadający centrum stereogenicznego krystalizuje w grupie Sohnckego. Zdeformowane sześciiany stworzone z wiązań wodorowych są połączone poprzez łańcuchy węglowodorowe w trójwymiarową strukturę.



Rysunek 38. Zdeformowany sześciący stworzony przez wiązania wodorowe w strukturze tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego.

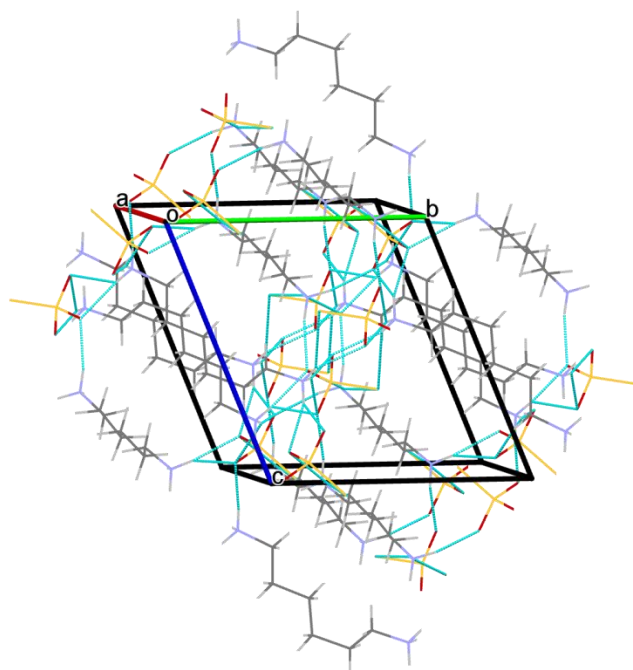
5.1.10. Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy

Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Na część asymetryczną komórki elementarnej składają się dwa niezależne aniony tiosiarczanowe oraz dwa kationy. Jeden z kationów 1,6-heksylodiamoniowych posiada konformację zyg-zaka o wszystkich antypeliplanarnych kątach torsyjnych, natomiast drugiemu można przypisać konformację (*ap*, *ap*, *ap*, *sc*, *ap*) (kąt torsyjny C7–C8–C9–C10 wynosi 71,4(8)°). Separacja atomów azotu wynosi odpowiednio 8,791(7) Å i 8,116(8) Å, a odległość między skrajnymi atomami węgla jest równa 6,341(9) Å i 5,456(9) Å, odpowiednio dla pierwszego i dla drugiego kationu. Struktura tiosiarczanu 1,6-heksylodiamoniowego została przedstawiona na Rysunku 39.



Rysunek 39. Struktura tiosiarcznanu 1,6-heksylodiamoniowego. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.

Podobnie jak w strukturze tiosiarcznanu 1,4-butyldiamoniowego, w sieci wiązań wodorowych występującej w $\{(H_3NC_6H_{12}NH_3)^{2+}, S_2O_3^{2-}\}$ można wyróżnić dwuwymiarowe polarne warstwy przy $z = 0, 1, \dots$ oraz hydrofobowe obszary przy $z = 1/2, 3/2, \dots$ (Rys. 40). Oprócz tego wiązania wodorowe tworzą również mniejsze motywy cykliczne typu $R_4^2(8)$. Jeden z takich motywów znajduje się w środku symetrii $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ i oparty jest na atomach N2, O4' oraz ich równoważnikach symetrii, kolejny położony w środku symetrii $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ tworzą atomy N3 i O6'' i ich symetryczne odpowiedniki, w środku symetrii $(\frac{1}{2} 0 0)$ znajduje się motyw cykliczny oparty o atomy N4 i O2'', natomiast ostatni z nich tworzony przez atomy N1 i O1 oraz ich symetryczne równoważniki leży wokół punktu $(0 0 0)$.

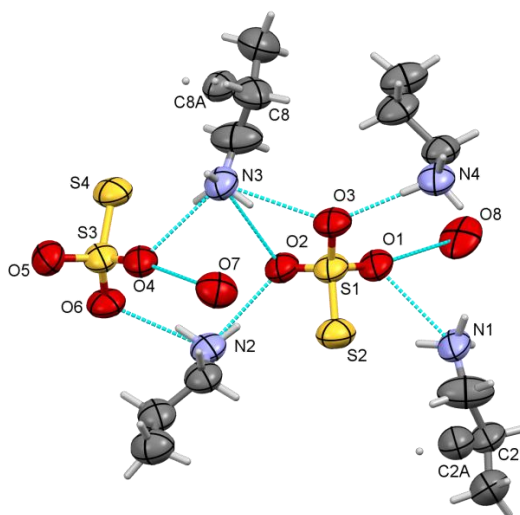


Rysunek 40. Upakowanie tiosiarcznanu 1,6-heksylodiamoniowego z widocznymi warstwami wzdłuż płaszczyzny $(0 1 1)$.

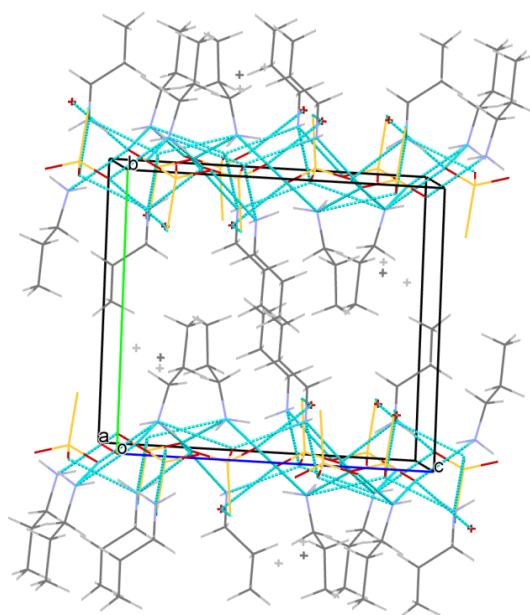
5.1.11. Tiosiarczan bis(*n*-propyloamoniowy)

Tiosiarczan bis(*n*-propyloamoniowy) krystalizuje jako hydrat, jednak ilość cząsteczek wody we wzorze sumarycznym jest trudna do określenia ze względu na nieuporządkowanie, ponieważ nie występuje ona równomiernie we wszystkich komórkach elementarnych. Część asymetryczna struktury składa się z dwóch anionów tiosiarczanowych, dwóch kationów *n*-propyloamoniowych oraz dwóch cząsteczek wody o obsadzeniu cząstkowym 0,33 (Rys. 41). Przy niepełnym obsadzeniu atomów tlenu nie można (w sposób pewny) wyznaczyć pozycji atomów wodoru w cząsteczkach wody z mapy Fouriera. Struktura tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego) została rozwiązana w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Sieć wiązań wodorowych ponownie powoduje tworzenie się dwuwymiarowej struktury warstwowej, w której możemy wyróżnić polarny obszar wiązań wodorowych oraz niepolarną strefę oddziaływań pomiędzy łańcuchami alifatycznymi, warstwy są równoległe do płaszczyzn (0 1 0) (Rys. 42).

Współczynnik rozbieżności pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach – R (R_1) dla struktury tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego) również jest stosunkowo wysoki i wynosi 18,6%. Pomimo zastosowania obniżonej temperatury pomiaru (120 K) oraz modelu nieuporządkowania na atomach węgla C2 i C8, nie udało się uzyskać lepszego rezultatu, a elipsoidy drgań termicznych są nadal stosunkowo duże (Rys. 41). Podczas pomiaru dyfrakcyjnego można było zaobserwować dodatkowe serie refleksów satelitarnych, co oznacza, że struktura jest modulowana (wskaźnik jakości pomiaru/ jakości monokryształu również powyżej 10%, $R_{\text{int.}} = 11,08\%$).



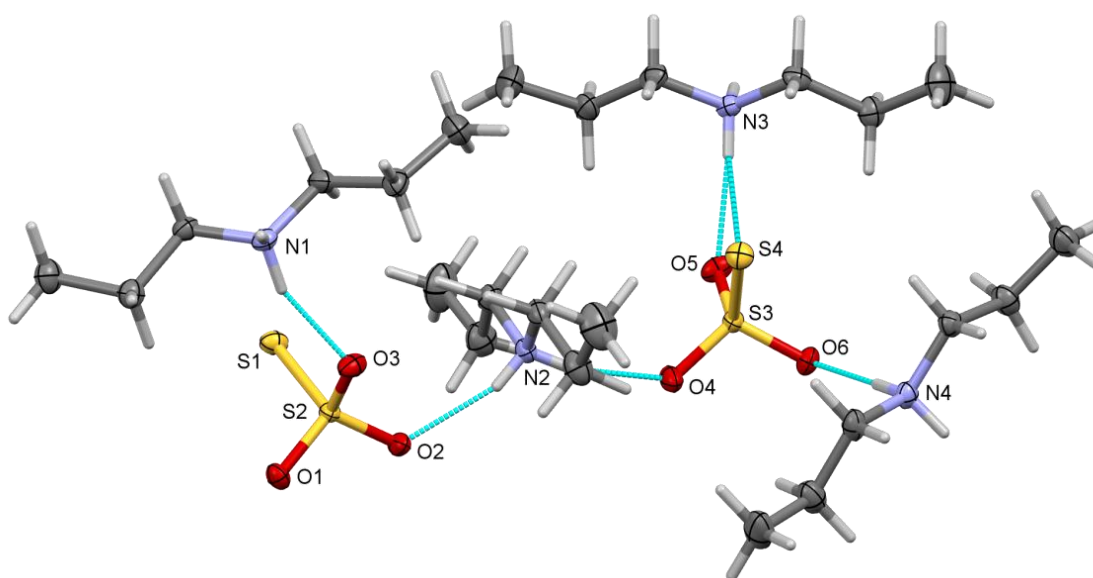
Rysunek 41. Struktura hydratu tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego). Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



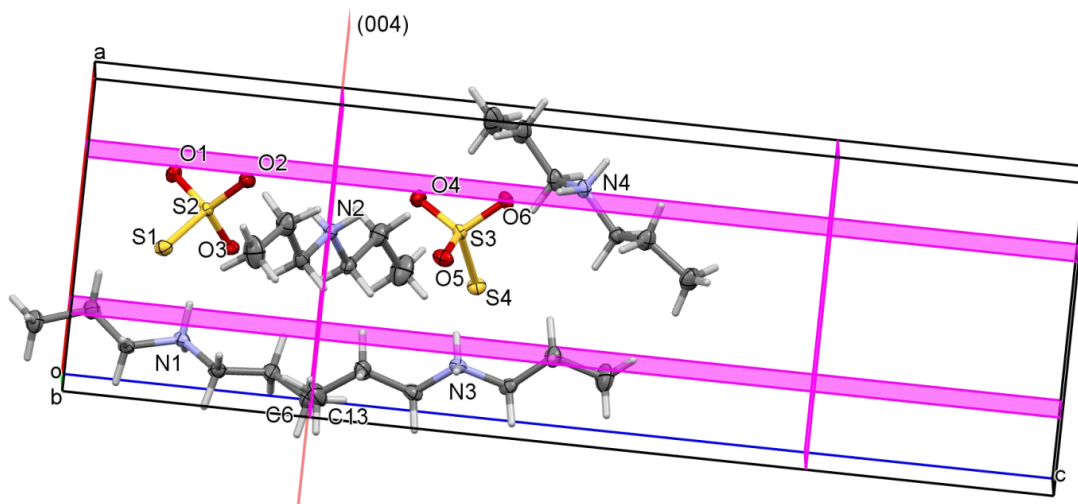
Rysunek 42. Upakowanie w kryształach hydratu tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego) z widoczną budową warstwową. Krzyżykami oznaczono atomy nieuporządkowane.

5.1.12. Tiosiarczan bis(*di-n*-propyloamoniowy)

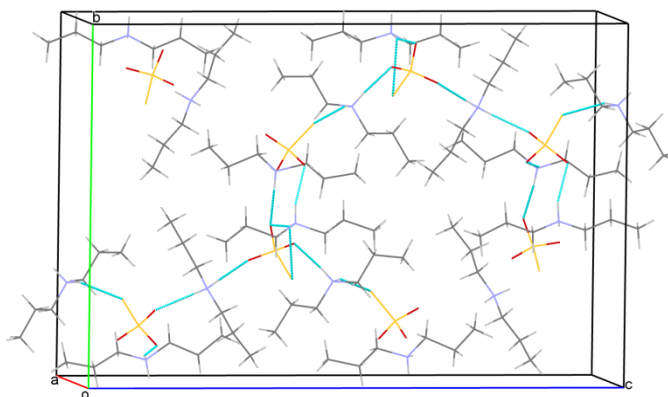
Tiosiarczan bis(*di-n*-propyloamoniowy) krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej nr 33. Strukturę rozwiązano w (niestandardowej) grupie $Pc2_1n$. W części niezależnej znajduje się podwojona ilość cząsteczek: dwa aniony $S_2O_3^{2-}$ i dwa kationy *di-n*-propylowe (Rys. 43). Atomy N2, C6 i C13 leżą na płaszczyźnie ślizgowej (0 0 2) położonej na wysokości $c = \frac{1}{4}$, z wektorem poślizgu $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ (Rys. 44). Wszystkie atomy wodoru grup amoniowych biorą udział w rozbudowanej sieci wiązań wodorowych tworząc strukturę typu 3D, w której trudno wyróżnić mniejsze motywy przestrzenne (Rys. 45).



Rysunek 43. Struktura tiosiarczanu bis(*di-n*-propyloamoniowego). Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



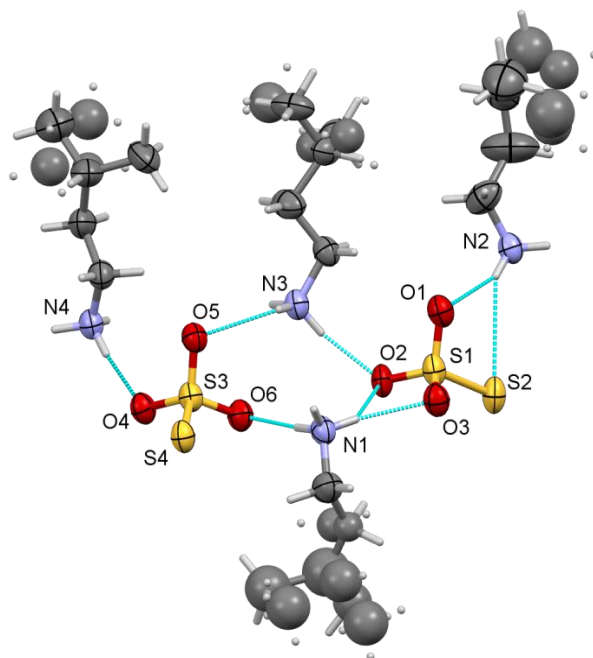
Rysunek 44. Płaszczyzny ślizgowe w komórce elementarnej tiosiarczanu bis(di-*n*-propyloamoniowego).



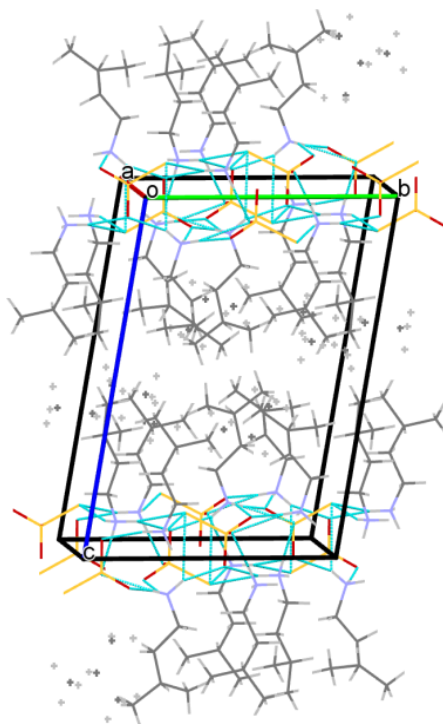
Rysunek 45. Upakowanie tiosiarczanu bis(di-*n*-propyloamoniowego).

5.1.13. Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy)

Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy) krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Na część asymetryczną komórki elementarnej składają się dwa aniony tiosiarczanowe oraz cztery kationy izopentyloamoniowe (Rys. 46). Na krańcowych atomach węgla wszystkich czterech niezależnych kationów znajdują się nieuporządkowania, które udało się wymodelować (współczynnik dopasowania $R_1 = 9,35\%$, czyli wartość jeszcze akceptowalna). Podobnie jak w strukturze tiosiarczanu bis(*n*-propyloamoniowego) układ wiązań wodorowych jest typu 2D, a powstające warstwy w tym przypadku są równoległe do płaszczyzny (0 0 1) (Rys. 47).



Rysunek 46. Struktura tiosiarczanu bis(izopentyloamoniowego). Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa. Atomy nieuporządkowane widoczne jako kule.



Rysunek 47. Upakowanie hydratu tiosiarczanu bis(izopentyloamoniowego). Krzyżykami oznaczono atomy nieuporządkowane.

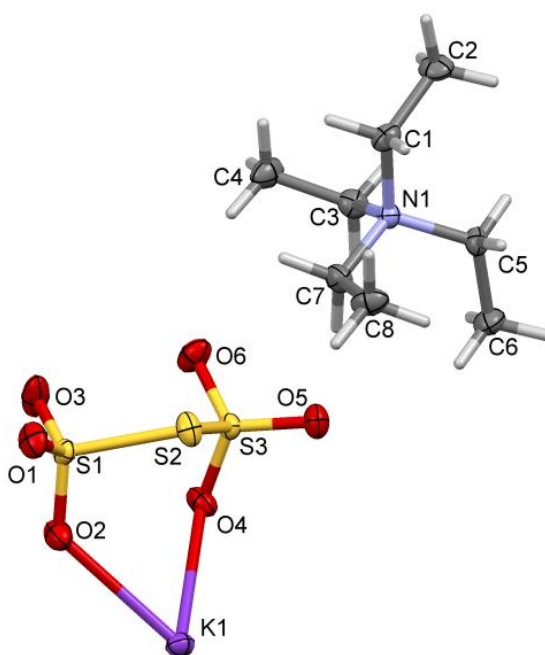
5.2. Struktury otrzymanych politionianów amoniowych

W poniższym rozdziale przedstawiono struktury krystalograficzne otrzymanych politionianów amoniowych. Strukturę w ciele stałym, podobnie jak dla tiosiarczanów amoniowych, wyznaczono za pomocą pomiaru dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach.

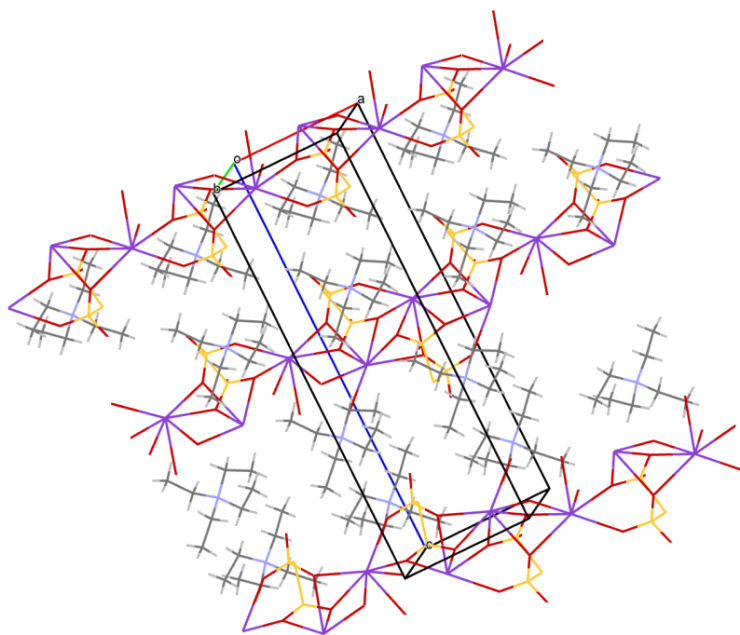
5.2.1. Tritonian tetraetyloamoniowo-potasowy

Tritonian tetraetyloamoniowo-potasowy krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Na część niezależną komórki elementarnej składają się: jeden kation potasowy, jeden kation tetraetyloamoniowy oraz jeden anion tritinionowy (Rys. 48). W strukturze każdy kation potasu jest połączony z atomami tlenu na końcu dwóch anionów tritinionowych, co powoduje tworzenie się w strukturze prętów wzdłuż osi **a**, symetria grupy prętowej p_a2_111 (R9). Kationy potasu występujące w strukturze są siedmio-wiązalne. Kationy tetraetyloamoniowe znajdują się pomiędzy prętami kompensując ładunki elektrostatyczne. Kationy tetraetyloamoniowe przybierają kształt tetraedryczny. Na Rysunku 49 pokazano upakowanie kryształu z rozbudowanymi łańcuchami polimerycznymi i przeciwjonami.

Struktura tritinionianu tetraetyloamoniowo-potasowego jest bezwodna, nie występując więc w strukturze klasyczne wiązania wodorowe, a głównymi oddziaływaniami między cząsteczkami w kryształach są siły elektrostatyczne.



Rysunek 48. Struktura tritinionianu tetraetyloamoniowo-potasowego – część niezależna komórki elementarnej. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 49. Upakowanie tritronianu tetraetyloamoniowo-potasowego z widocznymi łańcuchami.

5.2.2. *Bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowy)*

Kolejny związek o mieszanej sieci kationowej to bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowy) o wzorze $\{3 (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+, \text{H}_3\text{O}^+, 2 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}\}$ krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$. W części niezależnej, pokazanej na Rysunku 50, znajdują się dwa aniony tetrationianowe, trzy kationy tetra-*n*-butyloamoniowe oraz jeden kation hydroksoniowy. Rysunek 51 przedstawia upakowanie bis(tetrationianu) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowego).

W mapie gęstości elektronowej można znaleźć dwa maksima odpowiadające atomowi tlenu kationu H_3O^+ zdelokalizowanemu w dwóch pozycjach. Odległość pomiędzy atomami O20 i O21 wynosi 2,172 Å, jest więc zbyt mała dla kationu Zundela H_5O_2^+ , gdzie odległość O–O jest równa ok. 2,4 Å. Nie udało się wyznaczyć pozycji atomów wodoru w jonie hydroksoniowym, można jednak zaobserwować tworzenie się wiązań typu $^{(+)}\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^{(-)}$ pomiędzy kationami hydroksoniowymi jako donorami, a atomami tlenu anionów tetrationianowych.

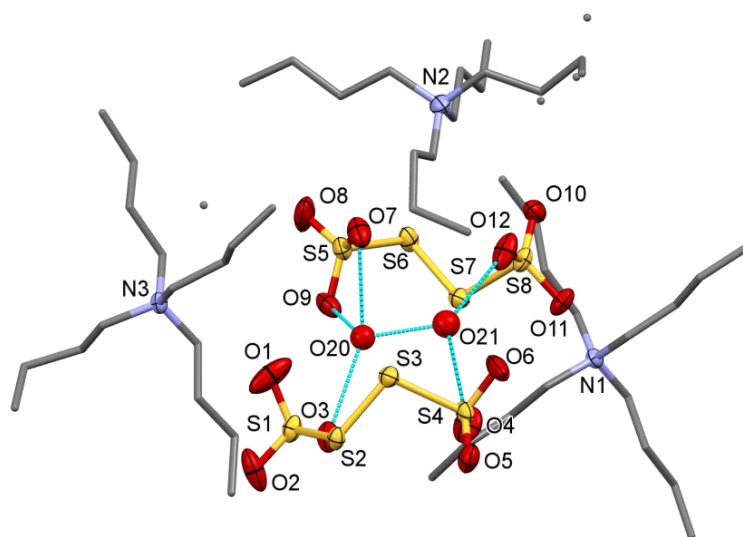
W ciele stałym długie łańcuchy alifatyczne ulegają stosunkowo silnym drganiom termicznym, nawet podczas pomiarów niskotemperaturowych, w których dzięki nadmuchiowi schłodzonego azotu kryształ utrzymywany jest w temperaturze 120 K. Dlatego na atomach węgla występują nieuporządkowania, widoczne na Rysunku 50 jako dodatkowe punkty. Elipsoidy drgań termicznych powiększają się wraz z długością podstawnika alkilowego i na końcach łańcuchów są mocno poszerzone, dlatego dla przejrzystości na Rysunku 50 pokazano łańcuchy węglowodorowe jako pręty, bez zaznaczania anizotropowości atomów węgla.

W Tabeli 3 podano konfigurację łańcuchów węglowodorowych w trzech niezależnych kationach tetra-*n*-butyloamoniowych jako funkcję ich kątów torsyjnych, gdzie kąt

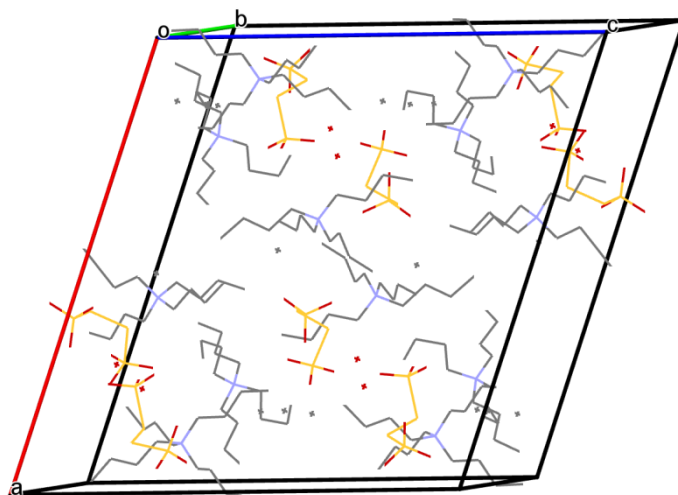
antyperiplanarny $\pm 160-180^\circ$ oznacza prosty łańcuch w konformacji zygzakowej, natomiast synklinalny kąt torsyjny $\pm 55-75^\circ$ odpowiada wygięciu łańcucha *n*-butylowego na jednym z atomów węgla.

Tabela 3. Kąty torsyjne łańcuchów alkilowych w trzech niezależnych kationach tetra-*n*-butyloamoniowych w strukturze $\{3 \text{ Bu}_4\text{N}^+, \text{H}_3\text{O}^+, 2 \text{ S}_4\text{O}_6^{2-}\}$.

Kation Bu_4N^+	Atomy				Kąt torsyjny [°]
	1	2	3	4	
1	C1	C2	C3	C4	-176,5(3)
	C5	C6	C7	C8	178,3(3)
	C9	C10	C11	C12	179,0(3)
	C13	C14	C15	C16	-179,0(3)
2	C17	C18	C19	C20	178,1(4)
	C21	C22	C23	C24	69,9(5)
	C25	C26	C27	C28	178,4(4)
	C29	C30	C31	C32	71(1)
3	C33	C34	C35	C36	-58,7(4)
	C37	C38	C39	C40	-173,2(3)
	C41	C42	C43	C44	-163,9(5)
	C45	C46	C47	C48	-178,2(3)



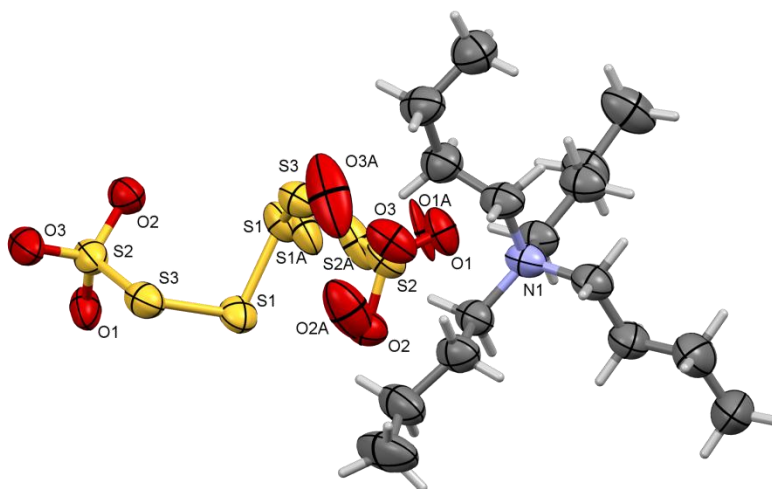
Rysunek 50. Struktura hydratu bis(tetrationianu) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowego). Wybrane elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.



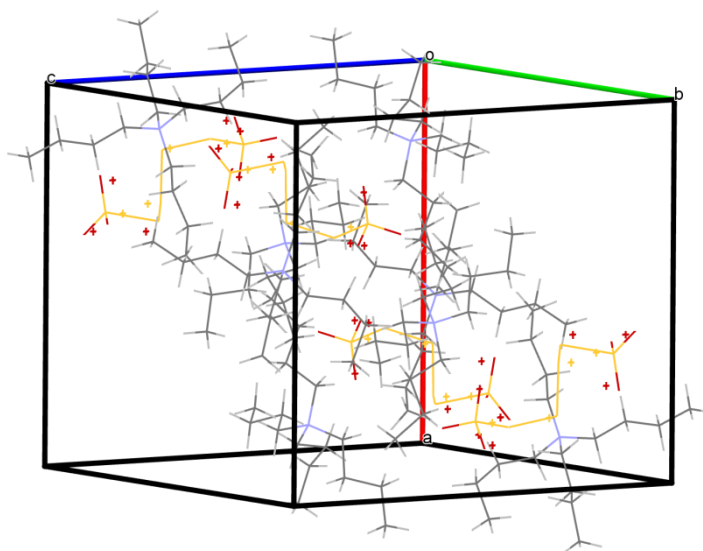
Rysunek 51. Upakowanie w sieci krystalicznej bis(tetrationianu) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowego).

5.2.3. Heksationian-tetrationian tetra-*n*-butyloamoniowy

Heksationian-tetrationian tetra-*n*-butyloamoniowy krystalizuje w grupie *Pbnb*. W części asymetrycznej znajduje się jeden kation $(C_4H_9)_4N^+$, oraz połowa anionu heksationowego lub tetrationowego (nieuporządkowanie). Strukturę heksationianu-tetrationianu tetra-*n*-butyloamoniowego przedstawiono na Rysunku 52 (atomy równoważne mają takie same etykiety). W strukturze aniony leżą zamiennie na tych samych pozycjach (Rys. 53).



Rysunek 52. Struktura heksationianu-tetrationianu tetra-*n*-butyloamoniowego. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 53. Upakowanie w sieci krystalicznej heksationianu-tetratianu tetra-*n*-butyloamoniowego. Krzyżkami oznaczono pozycje atomów w anionach tetratianowych.

W Tabeli 4 zebrano dane o konfiguracji łańcuchów węglowodorowych w kationie tetra-*n*-butyloamoniowym jako funkcję ich kątów torsyjnych, gdzie kąt $\pm 160\text{-}180^\circ$ (*ap*) oznacza prosty łańcuch w konformacji zygzakowej, natomiast kąt torsyjny $\pm 55\text{-}75^\circ$ (*sc*) odpowiada wygięciu łańcucha *n*-butyloowego na jednym z atomów węgla.

Podobnie jak w przypadku tritonianu tetraetyloamoniowo-potasowego, struktura heksationianu-tetratianu tetra-*n*-butyloamoniowego jest bezwodna, więc głównymi oddziaływaniami między cząsteczkami w kryształach są siły elektrostatyczne.

Tabela 4. Kąty torsyjne łańcuchów alkilowych w kationie $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ w strukturze heksationianu-tetratianu tetra-*n*-butyloamoniowego.

Atomy				Kąt torsyjny [°]
1	2	3	4	
C1	C2	C3	C4	175,9(4)
C17	C6	C7	C8	63,7(5)
C9	C10	C11	C12	-178,6(4)
C13	C14	C15	C16	170,9(4)

5.2.4. Tetratian bis(tetra-*n*-pentyloamoniowy)

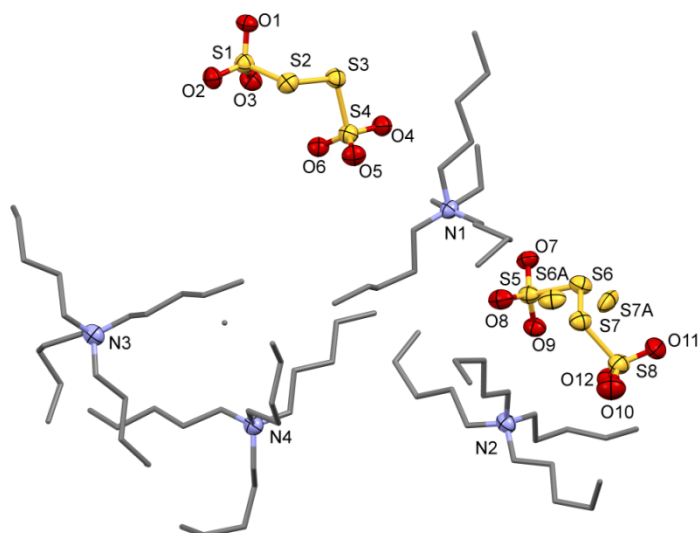
Tetratian bis(tetra-*n*-pentyloamoniowy) o wzorze $\{2 (\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}\}$ krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z $Z = 8$. Część asymetryczna komórki elementarnej składa się z dwóch anionów tetratianowych oraz czterech kationów tetra-*n*-pentyloamoniowych. Niezależne aniony tetratianowe przyjmują dwie konformacje, w pierwszym przypadku kąt torsyjny pomiędzy atomami S1–S4 wynosi $-103,79^\circ$. W drugim anionie $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ środkowe atomy siarki łańcucha S5–S8 są nieuporządkowane w dwóch pozycjach, wartość kąta torsyjnego jest równa $105,85^\circ$ w pierwszej pozycji oraz $-116,57^\circ$ dla drugiego położenia. Na Rysunku 54 została przedstawiona struktura tetratianu bis(tetra-*n*-pentyloamoniowego). Podobnie jak

w przypadku tetratianianu oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowego) elipsoidy „drgań termicznych” (deformacyjne) dla długich podstawników alifatycznych są dosyć duże, dlatego pomimo tego, że atomy te zostały udokładnione anizotropowo, na Rysunku 54 podstawniki *n*-pentylowe zostały pokazane w formie prętów. Stosunkowo wysoka wartość wskaźnika R_1 jest spowodowana trudnym do wymodelowania nieuporządkowaniem występującym na atomach anionów tetratianianowych oraz na atomach węgla w łańcuchach *n*-pentylowych. Struktura $[(C_5H_{11})_4N]_2S_4O_6$ jest bezwodna, nie występują więc w niej wiązania wodorowe, a główne oddziaływaniami między cząsteczkami w kryształach stanowią siły elektrostatyczne.

Konfigurację łańcuchów węglowodorowych jako funkcję odległości pomiędzy pierwszym i ostatnim atomem węgla łańcucha *n*-pentylowego w czterech niezależnych kationach tetra-*n*-pentyloamoniowych pokazano w Tabeli 5. Odległość $C_\alpha-C_\omega$ ok. 5 Å oznacza, że obydwa kąty torsyjne są antyperiplanarne (konformacja zygzaka), odległość ok. 4,5 Å – konformacja *ap*, *sc* (jeden kąt torsyjny antyperiplanarny, jeden synklinalny; jedna grupa w pozycji *gauche*) oraz odległość ok. 4 Å – obydwa kąty torsyjne synklinalne.

Tabela 5. Odległości pomiędzy pierwszym i ostatnim atomem węgla łańcucha *n*-pentylowego w czterech niezależnych kationach tetra-*n*-pentyloamoniowych.

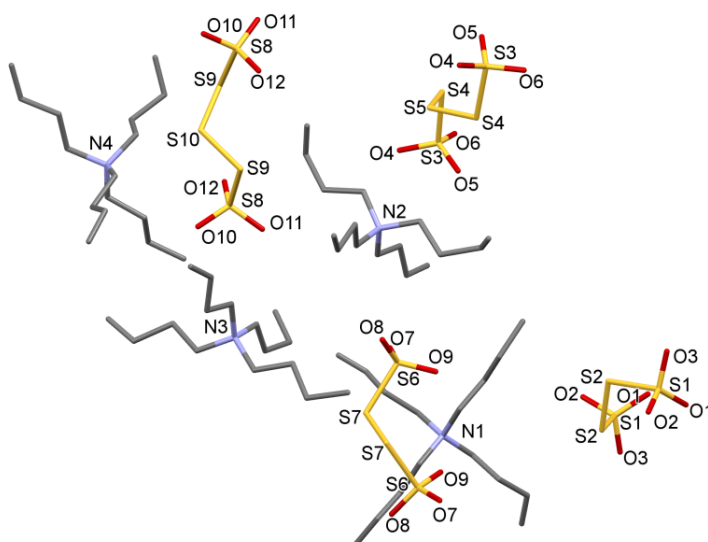
Kation Pe_4N^+	C_α	C_ω	Odległość [Å]
1	C1	C5	4,428
	C6	C10	3,808
	C11	C15	5,031
	C16	C20	4,524
2	C21	C25	4,508
	C26	C30	4,498
	C31	C35	4,493
	C36	C40	4,532
3	C41	C45	4,484
	C46	C50	3,892
	C51	C55 C55A	4,986 4,377
	C56	C60	4,500
4	C61	C55	4,971
	C66	C70	4,999
	C71	C75	4,446
	C76	C80	4,134



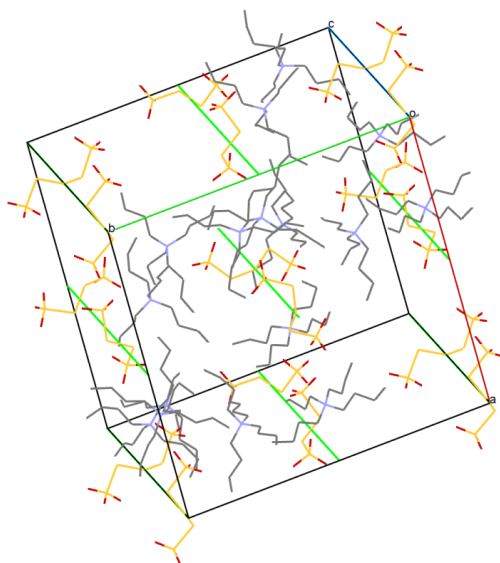
Rysunek 54. Struktura tetrationianu bis(tetra-*n*-pentyloamoniowego). Wybrane elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

5.2.5. Tetrathionian-pentathionian tetra-*n*-butyloamoniowy

Mieszany tetrathionian-pentathionian tetra-*n*-butyloamoniowy krystalizuje w grupie przestrzennej *Pba*2. Część asymetryczna komórki elementarnej składa się z czterech kationów tetrabutylamoniowych, dwóch połówek niezależnych anionów tetrathionianowych oraz dwóch połówek niezależnych anionów pentathionianowych (Rys. 55). Aniony tetrathionianowe oraz pentathionianowe znajdują się w strukturze w przybliżeniu w równych proporcjach, co potwierdzają wyniki analizy elementarnej (patrz rozdział 4.2.2.5.). Obydwa rodzaje anionów leżą na 2-krotnej osi rotacyjnej kryształu. Środkowy atom łańcucha S5 znajduje się na osi symetrii, przez co posiada połówkowe obsadzenie (Rys. 56).



Rysunek 55. Struktura tetrathionianu-pentathionianu tetra-*n*-butyloamoniowego. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.



Rysunek 56. Upakowanie w kryształach tetrationianu-pentationianu tetra-*n*-butyloamoniowego. Kolorem zielonym oznaczono 2-krotne osie rotacyjne. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

Dość wysoka wartość wskaźnika *R* jest spowodowana trudnym do modelowania nieuporządkowaniem atomów węgla w łańcuchach *n*-butylowych oraz atomów siarki w łańcuchach politionowych. Konfigurację łańcuchów węglowych w czterech niezależnych kationach tetra-*n*-butyloamoniowych podano w Tabeli 6.

Tabela 6. Kąty torsyjne łańcuchów węglowych w czterech niezależnych kationach tetra-*n*-butyloamoniowych w strukturze $\{4 (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_5\text{O}_6^{2-}\}$.

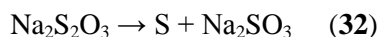
Kation Bu_4N^+	Atomy				Kąt torsyjny [°]
	1	2	3	4	
1	C1	C2	C3	C4	-173
	C5	C6	C7	C8	173
	C9	C10	C11	C12	174
	C13	C14	C15	C16	-76
2	C17	C18	C19	C20	-179
	C21	C22	C23	C24	178
	C25	C26	C27	C28	91
	C29	C30	C31	C32	-55
3	C33	C34	C35	C36	-174
	C37	C38	C39	C40	-58
	C41	C42	C43	C44	173
	C45	C46	C47	C48	156
4	C49	C50	C51	C52	-100
	C53	C54	C55	C56	177
	C57	C58	C59	C60	-174
	C61	C62	C63	C64	-175

5.3 Struktury związków otrzymanych podczas syntez S-alkilotiosiarczanów

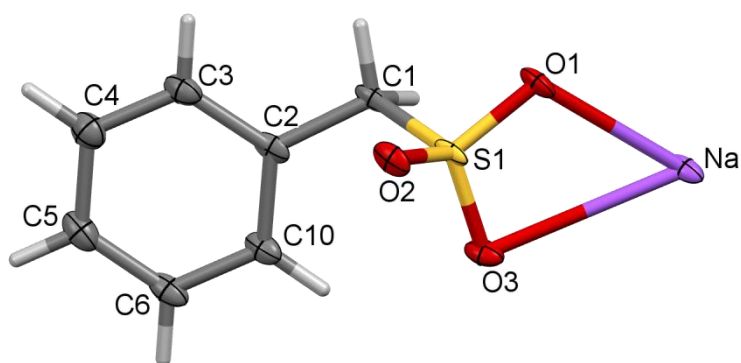
W części doświadczalnej opisano przeprowadzone syntezы S-alkilotiosiarczanów, zarówno z użyciem tiosiarczanu sodu, jaki i tiosiarczanu *tert*-butyloamoniowego. Ze względu na trudności z izolacją produktów syntez, poniżej przedstawiono tylko dwie struktury otrzymanych związków wyznaczone przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów.

5.3.1. Benzylosulfonian sodu

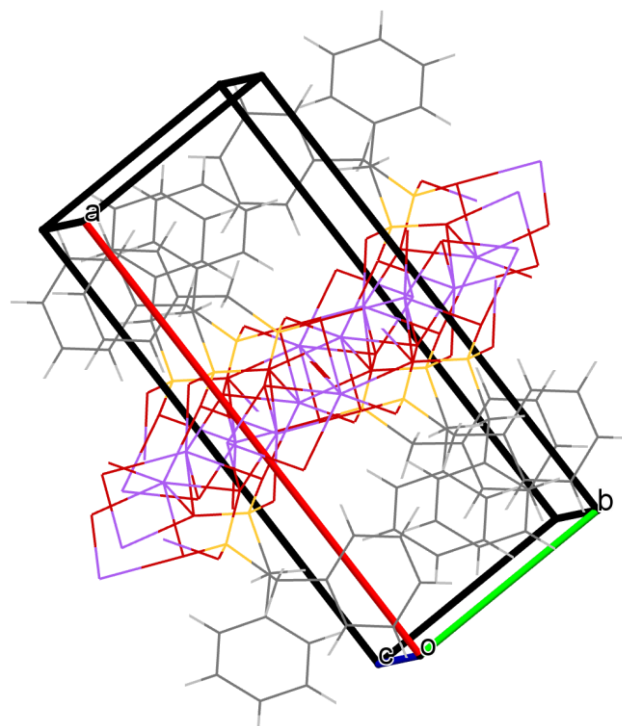
Benzylosulfonian sodu powstał jako produkt syntezy z użyciem chlorku benzylu oraz tiosiarczanu sodu. Prawdopodobnie w warunkach prowadzonych syntez jony tiosiarczanowe ulegają degradacji według Równania 32, a następnie w reakcji bierze udział grupa sulfonowa.



Benzylosulfonian sodu krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$, jego strukturę przedstawiono na Rysunku 57. Podobnie jak w przypadku tiosiarczanów amoniowych, w strukturze benzylosulfonianu sodu można zaobserwować tworzenie się charakterystycznych naprzemiennych polarnych i niepolarnych subwarstw równoległych do płaszczyzn (100) (Rys. 58). Odległość pomiędzy najbliższymi pierścieniami aromatycznymi w strukturze wynosi 5,287 Å, a kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyznami tych pierścieni wynosi 43,7° (Rys. 59). Pierścienie w strukturze benzylosulfonianu sodu są ułożone analogicznie jak w strukturze naftalenu, gdzie zmaksymalizowane są oddziaływania $\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H}\cdots\pi$ [181].



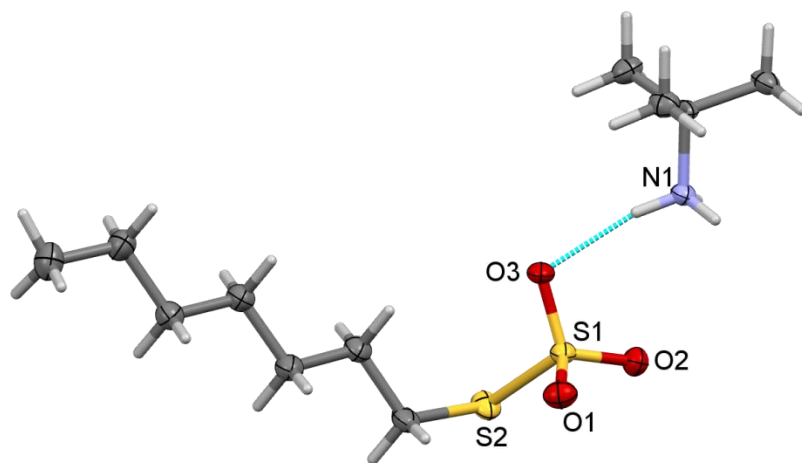
Rysunek 57. Struktura benzylosulfonianu sodu. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



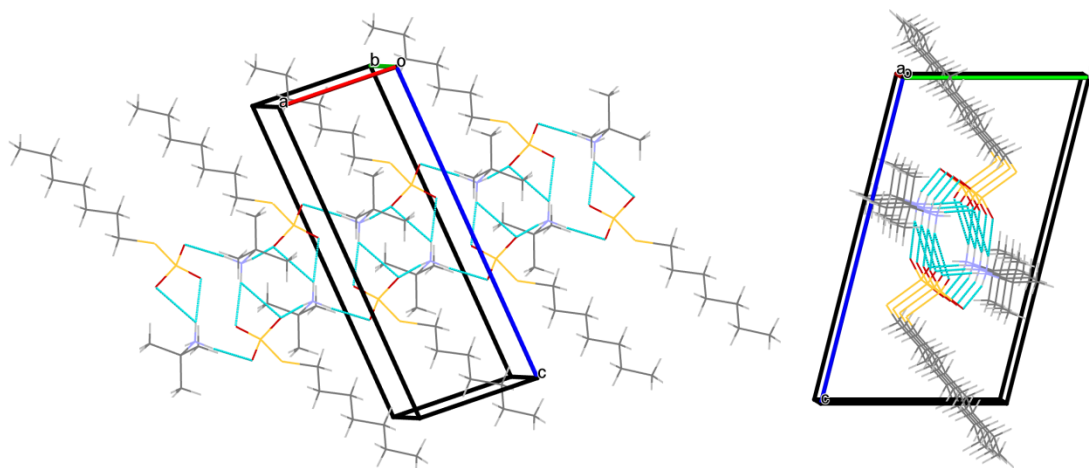
Rysunek 58. Upakowanie w kryształach benzylosulfonianu sodu z widocznymi warstwami.

5.3.2. *S*-heptylotiosiarczan *tert*-butyloamoniowy

S-heptylotiosiarczan *tert*-butyloamoniowy udało się otrzymać w formie monokryształów jako jedyną amoniową sól Buntego. Związek ten krystalizuje w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. Rysunek 59 przedstawia strukturę *S*-heptylotiosiarczanu *tert*-butyloamoniowego. W strukturze $\{C_7H_{15}SSO_3^-, (CH_3)_3CNH_3^+\}$, analogicznie jak w strukturach tiosiarczanów amoniowych, powstaje sieć wiązań wodorowych. Każdy atom wodoru protonowanej grupy aminowej służy jako donor wiązania wodorowego, w ten sposób, że atom H1a oddziałuje z atomem tlenu O3 z części niezależnej, atom H1b jest donorem dla O1 z kolejnej cząsteczki, a atom H1c tworzy wiązanie bifurkacyjne z atomami O1 i O2 trzeciego, kolejnego anionu. Można zaobserwować tworzenie się jednowymiarowych prętów w trójwymiarowej strukturze (Rys. 60).



Rysunek 59. Struktura *S*-heptylotiosarczanu *tert*-butyloamoniowego. Elipsoidy drgań termicznych narysowane przy 50% poziomie prawdopodobieństwa.



Rysunek 60. Upakowanie w kryształach *S*-heptylotiosarczanu *tert*-butyloamoniowego widoczne a) widoczne wzdłuż osi b, b) widoczne wzdłuż osi a.

5.4. *Trwałość tiosarczanów i politionianów amoniowych*

Tiosarczany amoniowe są trwałe w warunkach normalnych. Próbkę otrzymanych związków przechowywano w zamkniętych pojemnikach bez atmosfery ochronnej w temperaturze pokojowej.

Badania temperatury topnienia oraz widm NMR wykonane na otrzymanych związkach po kilku miesiącach przetrzymywania potwierdziły, że tiosarczany amoniowe oraz politioniany amoniowe nie ulegały degradacji we wskazanym okresie.

5.5. *Wyniki badania aktywności biologicznej*

Wyniki badań aktywności biologicznej wybranych tiosarczanów oraz politionianów amoniowych zostały zebrane w Tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki badań mikrobiologicznych podane jako minimalne stężenia hamujące (MIC) wybranych związków: 1 – bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowy), 2 – tetrationian tetra-*n*-pentyloamoniowy, 3 – tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy), 4 – tiosiarczan bis(*tert*-butyloamoniowy), 5 – tiosiarczan bis(*n*-propyloamoniowy).

Rodzaj drobnoustroju	MIC [mg/ml]				
	1	2	3	4	5
Bakterie Gram-dodatnie					
Staphylococcus epidermidis ATCC	0,5	0,125	4	brak działania	brak działania
Staphylococcus aureus ATCC6538	2	0,5	brak działania	brak działania	brak działania
Enterococcus hirae ATCC 10541	brak działania	brak działania	4	brak działania	brak działania
Bakterie Gram-ujemne					
Escherichia coli ATCC 8739	brak działania	brak działania	2	brak działania	brak działania
Klebsiella pneumoniae ATCC	brak działania	brak działania	2	brak działania	brak działania
Drożdżaki					
Candida albicans ATCC10231	brak działania	brak działania	4	brak działania	brak działania
Candida krusei ATCC 6258	brak działania	brak działania	4	8	8
Candida glabrata ATCC 2001	brak działania	brak działania	8	brak działania	brak działania

Wyniki badań pokazują, że tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy) jest najbardziej aktywny wobec wszystkich badanych drobnoustrojów, z wyjątkiem *S. aureus*. Natomiast bis(tetrationian) oksoniowo-tris(tetra-*n*-butyloamoniowy) oraz tetrationian tetra-*n*-pentyloamoniowy cechują się wybiórczością tylko dla gronkowców.

6. PODSUMOWANIE

W ramach pracy doktorskiej otrzymano osiemnaście tiosiarczanów amoniowych oraz pięć politionianów amoniowych, a także benzylosulfonian sodu i *S*-heptylotiosiarczan *tert*-butyloamoniowy. Otrzymane związki scharakteryzowano oraz wyznaczono dwadzieścia struktur w cieple stałym za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu.

Dotychczas przeprowadzone badania wskazują na ciekawe właściwości strukturalne tytułowych soli i tendencję do tworzenia rozległej sieci wiązań wodorowych. W tiosiarczanach amin pierwszorzędowych w trójwymiarowej strukturze powstają dwuwymiarowe motywy wiązań wodorowych – tworzą się charakterystyczne naprzemienne warstwy polarne i niepolarne. Podobnie jest w przypadku tiosiarczanów diamin alifatycznych o parzystej liczbie atomów węgla oraz w strukturze krystalicznej benzylosulfonianu sodu. Natomiast tiosiarczany diamoniowe, o łańcuchu węglowodorowym o nieparzystej liczbie atomów węgla, oraz tiosiarczan bis(di-*n*-propyloamoniowy) tworzą sieć wiązań wodorowych typu 3D, w których można znaleźć mniejsze motywy skończone wiązań wodorowych a trójwymiarowość zapewniają łączniki organiczne. Z kolei w strukturach tiosiarczanu bis(dibenzyloamoniowego) oraz *S*-heptylotiosiarczanu *tert*-butyloamoniowego można wyróżnić motywy wiązań wodorowych tworzących jednowymiarowe pręty.

Zaobserwowano zarówno powstawanie hydratów, w których cząsteczki wody biorą udział w sieci wiązań wodorowych pełniąc rolę donorów oraz akceptorów, jak i struktur bezwodnych, pomimo zastosowania środowiska wodnego podczas syntez. Określenie warunków, w których tworzą się wyłącznie struktury uwodnione jest bardzo trudne.

Kolejnym ważnym aspektem badań strukturalnych było sprawdzenie możliwości otrzymania kryształów chiralnych. W przypadku racemicznego 1,2-diaminopropanu, podczas krystalizacji z anionami tiosiarczanowymi otrzymano chiralne kryształy obydwu enancjomerów z dobrą przewagą enancjomeryczną. Dla racemicznej 1-feniloetyloaminy nie udało się uzyskać kryształów czystych enancjomerów poprzez krystalizację konglomeracyjną z anionami tiosiarczanowymi. Z kolei w strukturze tiosiarczanu 1,5-pentylodiamoniowego wiązania wodorowe tworzą niecentrosymetryczne motywy przestrzenne, a związek krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej (być może asymetria jest indukowana przez te wiązania wodorowe).

Politioniany amoniowe wykazują tendencję do tworzenia w cieple stałym mieszanych sieci jonowych, do struktury krystalicznej wbudowują się dwa rodzaje anionów politionowych lub określony rodzaj politionianów krystalizuje z różnymi przeciwjonami. Otrzymano dwa związki o mieszanej sieci kationowej i dwa związki o mieszanej sieci anionowej oraz jedną sól zawierającą tylko aniony tetratianowe oraz kationy tetra-*n*-pentylamoniowe.

W ramach badań do pracy doktorskiej przeprowadzono szereg syntez *S*-alkilotiosiarczanów. Ze względu na trudności z wyizolowaniem produktów reakcji nie udało się jednoznacznie określić reaktywności tiosiarczanu bis(*tert*-butyloamoniowego) w porównaniu do nieorganicznego tiosiarczanu sodu.

Dla wybranych tiosiarczanów i politionianów amoniowych przeprowadzono badania aktywności biologicznej wobec popularnych szczepów bakterii i drożdżaków. Politioniany wykazywały właściwości przeciwgronkowcowe, podczas gdy tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy) okazał się być najbardziej aktywny przeciwdrobnoustrojowo.

Tiosiarczany oraz politioniany amoniowe stanowią ciekawe źródło informacji z punktu widzenia inżynierii kryształu, ponieważ w zależności od użytej w syntezie aminy lub czwartorzędowej soli amoniowej czy też anionu politionowego możemy otrzymać materiały o różnych właściwościach strukturalnych. Ich stosunkowo łatwa synteza oraz trwałość w warunkach normalnych pozwalają na wypróbowanie ich potencjalnych zastosowań w dalszej perspektywie badań. W przyszłości można by określić rozpuszczalność tiosiarczanów amoniowych oraz związków pokrewnych w rozpuszczalnikach niewodnych oraz wypróbować je jako odczynniki sulfuryzujące w syntezie organicznej lub jako składnik kąpieli do ługowania złota.

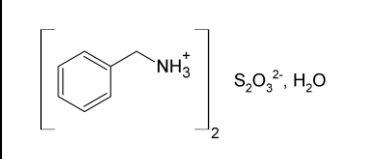
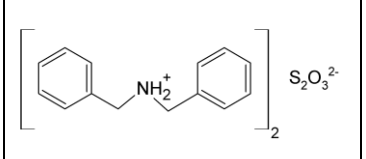
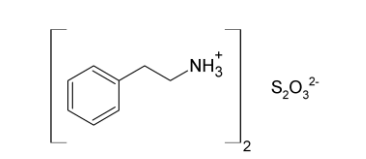
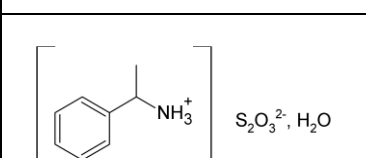
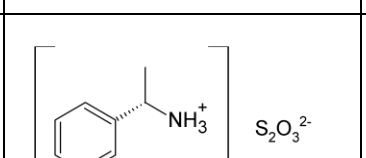
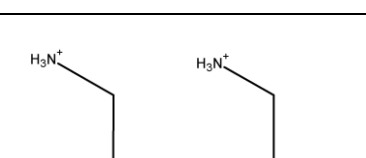
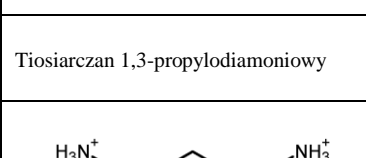
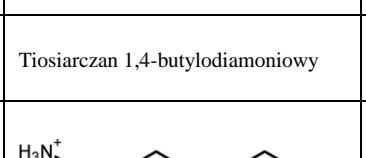
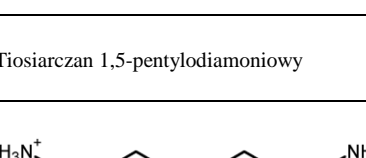
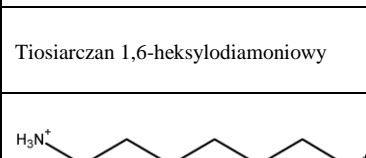
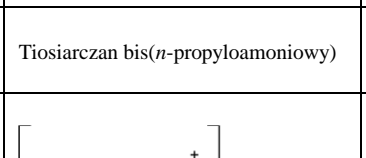
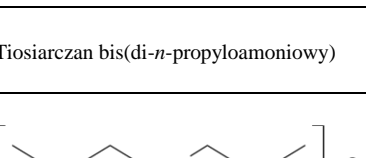
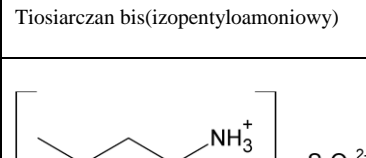
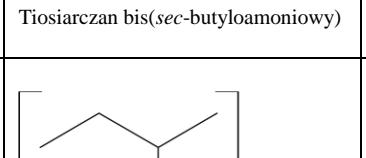
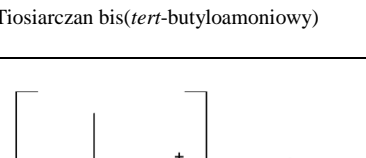
7. PODZIĘKOWANIA

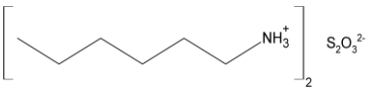
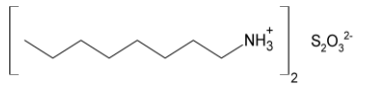
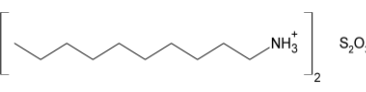
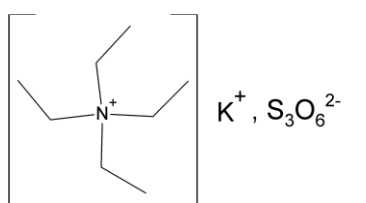
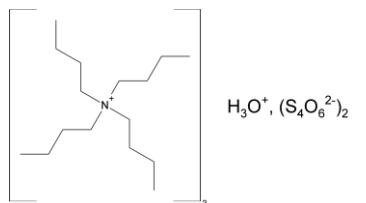
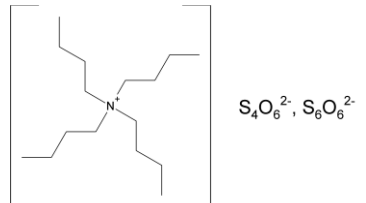
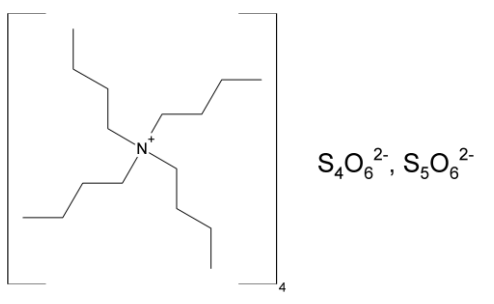
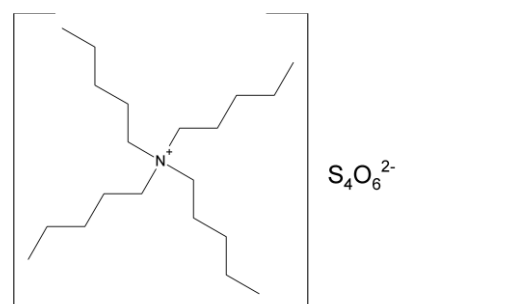
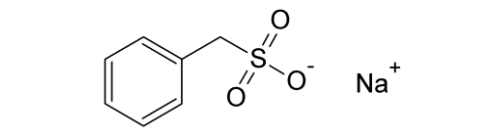
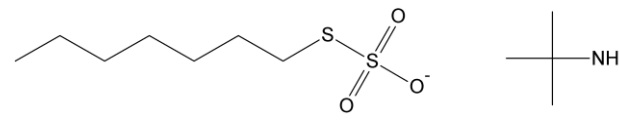
Składam serdeczne podziękowania:

- Promotorowi dr hab. inż. Jarosławowi Chojnackiemu, prof. nadzw. PG, za wszelką pomoc okazaną podczas kilkuletniej współpracy, inspirację, dobre rady oraz życzliwość.
- Dr n. farm. Rafałowi Hałasie z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego za przeprowadzenie badań aktywności biologicznej otrzymanych przeze mnie związków.
- Dr hab. inż. Annie Dołędze, prof. nadzw. PG i mgr inż. Agnieszce Mielcarek z Katedry Chemii Nieorganicznej PG oraz dr inż. Piotrowi Bruździakowi z Katedry Chemii Fizycznej PG za umożliwienie wykonania widm FTIR.
- Zespołowi z laboratorium 123 oraz pracownikom Katedry Chemii Nieorganicznej za wsparcie, pomysły oraz miłą atmosferę pracy.
- Mojemu mężowi za cierpliwość oraz wsparcie.

8. ZAŁĄCZNIKI

8.1. Otrzymane związki

Tiosiarczan bis(benzyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(2-fenyletyloamoniowy)
		
Tiosiarczan bis(1-fenyletyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(<i>S</i> -1-fenyletyloamoniowy)	Tiosiarczan 1,2-propylodiamoniowy
		
Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy	Tiosiarczan 1,4-butyldiamoniowy	Tiosiarczan 1,5-pentylodiamoniowy
		
Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy	Tiosiarczan bis(<i>n</i> -propyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(di- <i>n</i> -propyloamoniowy)
		
Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(<i>sec</i> -butyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(<i>tert</i> -butyloamoniowy)
		

Tiosiarczan bis(heksyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(oktyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(decyloamoniowy)
		
Tritonian tetraetyloamoniowo-potasowy	Bis(tetratonian) oksoniowo-tris(tetra- <i>n</i> -butyloamoniowy)	Heksationian-tetratonian tetra- <i>n</i> -butyloamoniowy
		
Tetratonian-pentatonian tetra- <i>n</i> -butyloamoniowy	Tetratonian bis(tetra- <i>n</i> -pentyloamoniowy)	
		
Benzylosulfonian sodu	S-heptylotiosiarczan <i>tert</i> -butyloamoniowy	
		

8.2. Dane krystalograficzne i pomiarowe otrzymanych struktur

Nazwa związku	Tiosiarczan bis(benzyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(dibenzyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(2-fenyletyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(1-fenyletyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(S-1-fenyletyloamoniowy)
Nr związku	1	2	3	4	5
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{22}N_2O_4S_2$	$C_{28}H_{32}N_2O_3S_2$	$C_{16}H_{12}N_2O_3S_2$	$C_{16}H_{26}N_2O_4S_2$	$C_{16}H_{24}N_2O_3S_2$
M_r [g/mol]	346,46	508,69	344,41	374,52	356,49
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	jednoskośny, $C2/c$	jednoskośny, $P2_1/c$	jednoskośny, $P2_1/c$	jednoskośny, $C2/c$	jednoskośny, $C2$
Temperatura [K]	293	120	293	120	293
a, b, c [Å]	25,045(3), 9,6788(11), 30,482(3)	16,4649(9), 6,1576(4), 25,7423(13)	18,0937(10), 10,7744(5), 10,2164(6)	22,134(3), 12,5639(15), 27,646(3)	11,0982(4), 43,0320(13), 27,2011(8)
α, β, γ [°]	90, 103,955(9), 90	90, 99,876(5), 90	90, 102,927(6), 90	90, 94,095(11), 90	90, 90,005(3), 90
V [Å ³]	7170,9(14)	2571,2(3)	1941,20(18)	7668,4(16)	12990,6(7)
Z	16	4	4	16	28
$[I > 2\sigma(I)]$	18491, 6339, 2627	9714, 5067, 3737	12567, 3815, 2870	23846, 6724, 4808	0,065, 0,179, 1,05
R_{int}	0,203	0,071	0,030	0,103	0,053
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0,121, 0,360, 0,95	0,052, 0,142, 1,05	0,060, 0,183, 1,03	0,053, 0,142, 0,97	0,065, 0,179, 1,05
Parameter Flacka	-	-	-	-	0,05(5)



Nazwa związku	Tiosiarczan S-1,2-propylodiamoniowy	Tiosiarczan R-1,2-propylodiamoniowy	Tiosiarczan 1,3-propylodiamoniowy	Tiosiarczan 1,4-butyldiamoniowy	Tiosiarczan 1,5-pentylodiamoniowy	Tiosiarczan 1,6-heksylodiamoniowy
Nr związku	6	7	8	9	10	11
Wzór sumaryczny	C ₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	C ₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	C ₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂	C ₄ H ₁₄ N ₂ O ₃ S ₂	C ₅ H ₁₇ N ₂ O _{3,5} S ₂	C ₆ H ₁₈ N ₂ O ₃ S ₂
<i>M_r</i> [g/mol]	206,28	206,28	206,28	202,29	225,32	230,34
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	rombowy, <i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁	rombowy, <i>P</i> ₂ ₁ ₂ ₁	jednoskośny, <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	trójskośny, <i>P</i> $\bar{1}$	tetragonalny, <i>P</i> ₄ ₃ ₂ ₁ ₂	trójskośny, <i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura [K]	293	120	120	120	120	120
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8,4086(5), 9,7870(5), 11,0477(6)	8,3714(6), 9,7607(10), 10,9874(12)	15,4097(8), 8,0868(4), 15,4133(13)	6,0538(5), 8,5273(6), 9,3869(8)	11,7872(9), 11,7872(9), 16,2851(14)	10,4922(10), 11,1455(11), 11,7015(12)
α , β , γ [°]	90, 90, 90	90, 90, 90	90, 108,249(6), 90	73,623(7), 82,681(7), 84,207(7)	90, 90, 90	62,299(7), 74,938(8), 74,082(8)
<i>V</i> [Å ³]	909,17(9)	897,79(15)	1824,1(2)	460,05(7)	2262,6(4)	1150,9(2)
<i>Z</i>	4	4	8	2	8	4
<i>R</i> _{int}	0,032	0,027	0,025	0,031	0,076	0,114
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,038, 0,093, 1,06	0,044, 0,108, 1,04	0,045, 0,120, 1,05	0,053, 0,134, 1,06	0,059, 0,167, 1,03	0,078, 0,239, 1,17
Parameter Flacka	-0,09(9)	-0,2(2)	-	-	0,00(13)	-

Nazwa związku	Tiosiarczan bis(<i>n</i> -propyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(di- <i>n</i> -propyloamoniowy)	Tiosiarczan bis(izopentyloamoniowy)
Nr związku	12	13	14
Wzór sumaryczny	C ₆ H ₂₀ N ₂ O ₄ S ₂	C ₁₂ H ₃₂ N ₂ O ₃ S ₂	C ₁₀ H ₂₈ N ₂ O ₃ S ₂
<i>M_r</i> [g/mol]	248,36	316,51	288,46
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	trójskośny, <i>P</i> $\bar{1}$	rombowy, <i>Pc</i> 2 ₁ <i>n</i>	trójskośny, <i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura [K]	120	120	120
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	10,3108(16), 10,5864(17), 11,7743(19)	8,1370(5), 17,4338(13), 25,7989(16)	10,0343(10), 10,7915(10), 15,6899(17)
α , β , γ [°]	91,421(13), 90,613(13), 92,600(13)	90, 90, 90	100,862(8), 102,048(8), 90,098(8)
<i>V</i> [Å ³]	1283,4(4)	3659,8(4)	1630,3(3)
<i>Z</i>	4	8	4
<i>R</i> _{int}	0,111	0,037	0,078
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,186, 0,515, 2,03	0,027, 0,069, 1,05	0,094, 0,279, 1,04
Parameter Flacka	-	0,49(5)	-

Nazwa związku	Tritonian potasowo-tetraetyloamoniowy	Bis(tetrationian) oksoniowo-tetrabutylamoniowy	Heksationian-tetrationian tetrabutylamoniowy	Tetrationian tetrapentyloamoniowy	Tetrationian-pentationian tetrabutylamoniowy
Nr związku	15	16	17	18	19
Wzór sumaryczny	$C_8H_{20}KNO_6S_3$	$C_{48}H_{111}N_3O_{13}S_8$	$C_{64}H_{144}N_4O_{12}S_{10}$	$C_{40}H_{88}N_2O_6S_4$	$C_{64}H_{144}N_4O_{12}S_9$
M_r [g/mol]	361,53	1194,93	1482,50	821,40	1450,36
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	rombowy, $P2_12_12_1$	jednoskośny, $P2_1/c$	rombowy, $Pbnb$	jednoskośny, $P2_1/n$	rombowy, $Pba2$
Temperatura [K]	293	120	120	293	295
a, b, c [Å]	6,6303(3), 11,3431(4), 20,6379(9)	23,8462(2), 12,9157(1), 23,1366(2)	14,6095(12), 17,0523(15), 17,2148(14)	26,081(6), 14,083(2), 28,760(6)	22,439(5), 22,422(5), 17,681(5)
α, β, γ [°]	90, 90, 90	90, 110,006(1), 90	90, 90, 90	90, 113,021(16), 90	90, 90, 90
V [Å ³]	1552,14(11)	6695,85(10)	4288,6(6)	9722(3)	8896(4)
Z	4	4	4	8	4
R_{int}	0,050	0,080	0,059	0,184	0,036
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2), S$	0,043, 0,106, 1,05	0,066, 0,191, 1,04	0,079, 0,305, 1,10	0,122, 0,404, 1,03	0,121, 0,369, 1,05
Parameter Flacka	-0,06(9)	-	-	-	0,2(2)

Nazwa związku	Benzylosulfonian sodu	S-heptylotiosiarczan <i>tert</i> -butyloamoniowy
Nr związku	20	21
Wzór sumaryczny	C ₇ H ₇ NaO ₃ S	C ₁₁ H ₂₇ NO ₃ S ₂
M _r [g/mol]	194,18	285,47
Układ krystalograficzny, grupa przestrzenna	jednoskośny, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	trójskośny, <i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura [K]	120	120
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	14,987, 6,117, 8,569	5,7857(4), 8,7949(7), 15,9022(11)
α , β , γ [°]	100,54	104,184(6), 93,443(5), 92,647(6)
<i>V</i> [Å ³]	772,4	781,54(10)
<i>Z</i>	4	2
<i>R</i> _{int}	0,051	0,067
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0,058, 0,166, 1,05	0,060, 0,169, 1,03
Parameter Flacka	-	-

8.3. Płyta CD

Na płycie CD znajdują się manuskrypt pracy doktorskiej w formacie PDF oraz pliki CIF zawierające dane na temat wszystkich struktur opisywanych w niniejszej pracy. Dla ułatwienia interpretacji wyników badań dołączono również tekst pracy magisterskiej w formacie PDF (A. Dąbrowska: *Otrzymywanie, struktura i właściwości tiosiarczanów amoniowych*, Praca magisterska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2013). Pliki CIF można odtwarzać przy pomocy darmowego programu *Mercury* (link do pobrania: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>, data dostępu 02.09.2017).

9. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje

1. Okuniewski, A., **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J.: 1,3-Di-*n*-butylthiourea, *Acta Crystallogr., Sect. E*, **67**, (2011), o925.
2. **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J.: Preparation and X-ray structures of selected aminium thiosulfates, *Z. Kristallogr.*, **229(8)**, (2014), 555.
3. **Brozdowska, A.**, Chojnacki, J.: Chiral and achiral crystals, charge-assisted hydrogen-bond patterns and self-organization of selected solid diaminium thiosulfates, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **73**, (2017), 507.

Materiały konferencyjne

1. Okuniewski, A., **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J, Becker, B.: *N,N'*-di-*n*-butylthiourea and its Copper(I) Complexes. „53 Konwersatorium Krystalograficzne”, Wrocław, 30.06-2.07.2011, materiały A47, s. 125 – poster.
2. **Dąbrowska, A.**: Otrzymywanie i struktura tiosiarczanów amoniowych. „III Konferencja Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej”, Czarłina, 19.04-21.04.2013, materiały, s. 21 – poster (pierwsze miejsce w kategorii poster naukowy).
3. **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J.: Struktury wybranych tiosiarczanów amoniowych. „55 Konwersatorium Krystalograficzne”, Wrocław, 27.06-29.06.2013, materiały A54, s. 108 – poster.
4. **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J.: Crystal structure of alkyldiammonium thiosulfates. „56 Konwersatorium Krystalograficzne”, Wrocław, 26.06-27.06.2014, materiały B25, s. 181 – poster.
5. **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J.: Ammonium polythionates with a mixed cationic or anionic network. „57 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting Sesja naukowa i warsztaty PTK”, Wrocław, 24.06-26.06.2015, materiały A38, s. 107 – poster.
6. **Dąbrowska, A.**, Strankowski, M., Chojnacki, J.: Crystal structure and thermal properties of tetra-*n*-pentylammonium bromide. „58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego”, Gdańsk, 21.09-25.09.2015, materiały S01P12, s. 72 – poster.
7. **Dąbrowska, A.**, Chojnacki, J.: Tiosiarczany amoniowe – analiza strukturalna. Budowa podstruktur 1D i 2D w ciele stałym. „58 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego”, Gdańsk, 21.09-25.09.2015, materiały S13KS01, s. 405 – wystąpienie **ustne**.
8. **Brozdowska, A.**, Chojnacki, J.: Crystal structure of ammonium tetrathionates. „58 Konwersatorium Krystalograficzne”, Wrocław, 23.06-24.06.2016, materiały A28, s. 87 – poster.

Nagrody i wyróżnienia

1. Wyróżnienie w konkursie Polskiego Towarzystwa Chemicznego na najlepszą pracę magisterską obronioną na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej w roku akademickim 2012/13, Gdańsk, 2013.
2. Złota Odznaka Absolwenta Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2013.

10. LITERATURA

- [1] Srinivasan, B. R., Khandolkar, S. S., Jyai, R. N., Ravikumar, K., Sridhar, B., Natarajan, S., *Spectrochim. Acta A*, **102**, (2013), 235.
- [2] Zhao, J., Wu, Z., (Chiayung) Chen, J., *Solvent Extr. Ion Exc.*, **16(6)**, (1998), 1407.
- [3] Rao, K. J., Paria, S., *RSC Adv.*, **3**, (2013), 10471.
- [4] Li, G., Xia, Y., Zhao, Y., Li, P., Zhang, F., Qu, P., *Aust. J. Chem.*, **69**, (2016), 267.
- [5] Li, G., Zhai, J., Li, D., Fang, X., Jiang, H., Dong, Q., Wang, E., *J. Mater. Chem.*, **20**, (2010), 9215.
- [6] Meyer, B.: *Sulfur, Energy, and Environment*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [7] Meyer, B., *Chem. Rev.*, **76**, (1976), 367.
- [8] Bielański, A.: *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2010).
- [9] David, W. I. F., Ibberson, R. M., Cox S. F. J., Wood, P. T., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **62**, (2006), 953.
- [10] Rysunek: <https://dir.indiamart.com/impcat/sulphur.html>, (data dostępu 02.09.2017)
- [11] Rysunek: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/Min_sulfur.jpg, (data dostępu 02.09.2017)
- [12] Brosnan, J. T., Brosnan, M. E., *J. Natur.*, **136**, (2006), 1636S.
- [13] Beinert, H., *J. Biol. Inorg. Chem.*, **5**, (2000), 2.
- [14] Johnson, D. C., Dean, D. R., Smith, A. D., Johnson, M. K., *Annu. Rev. Biochem.*, **74**, (2005), 247.
- [15] Klotz, M. G., Bryant, D. A., Hanson T. E., *Front. Microbio.*, **2**, (2011), 241.
- [16] Schulz, H. N., Brinkhoff, T., Ferdelman, T. G., Mariné, M. H., Teske A., Jorgensen, B. B., *Science*, **284**, (1999), 493.
- [17] Katalog substancji farmaceutycznych firmy Fargon: https://shop.fargon.pl/pl-product/cat_100132/sulfur-precipitatum.aspx, (data dostępu 02.09.2017)
- [18] Zheng, G., Yang, Y., Cha, J. J., Hong, S. S., Cui, Y., *Nano Lett.*, **11**, (2011), 4462.
- [19] Yang, Y., Zheng, G., Cui, Y., *Chem. Soc. Rev.*, **42**, (2013), 3018.
- [20] Portal Laboratoria.net Innowacje Nauka Technologie, Duszyńska, M., *Związki siarkoorganiczne*: <http://laboratoria.net/pl/artykul/Zwi%C4%85zki%20siarkoorganiczne:15627.html>, (data dostępu 02.09.2017)
- [21] Loerting, T., Kroemer, R. T., Liedl, K. R., *Chem. Commun.*, (2000), 999.
- [22] Housecroft, C. E., Sharpe, A. G.: *Inorganic chemistry*, Pearson Education Limited, England (2012).
- [23] Kemnitz, E., Werner, C., Trojanov, S., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, (1996), 2665.
- [24] Demaison, J., Herman, M., Lievin, J., Rudolph, H. D., *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007), 2602.
- [25] Bruna, P., Decken, A., Grein, F., Passmore, J., Mikko Rautiainen, J., Richardson, S., Whidden, T. K., *Inorg. Chem.*, **52(12)**, (2013), 7193.
- [26] Decken, A., Greer, S., Grein, F., Mailman, A., Mueller, B., Paulose, T. A. P., Passmore, J., Mikko Rautiainen, J., Richardson, S. A., Schriver, M. J., Whidden, T. K., *Inorg. Chem.*, **55(12)**, (2016), 5999.
- [27] Bruna, P., Decken, A., Greer, S., Grein, F., H. Donald B. Jenkins, Mueller, B., Passmore, J., Paulose, T. A. P., Mikko Rautiainen, J., Richardson, S., Schriver, M. J., *Inorg. Chem.*, **52(23)**, (2013), 13651.
- [28] Lee, J. D.: *Zwięzła Chemia Nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1999).
- [29] Vairavamurthy, A., Manowitz, B., Luther III, G. W., Jeon, Y., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, (1993), 1619.
- [30] Komputerowa baza danych General Chemistry Online: <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/compounds/faq/thiosulfate.shtml>, (data dostępu 02.09.2017)
- [31] Steudel, R., Steudel, Y., *J. Phys. Chem. A*, **113**, (2009), 9920.

- [32] Steudel, R., Otto, A. H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **11**, (2000), 2379.
- [33] Pryor, W. A., Tonellato, U., *J. Am. Chem. Soc.*, **89(14)**, (1967), 3379.
- [34] Chua, X., Ohmotob, H., Cole, D. R., *Chem. Geol.*, **211**, (2004), 217.
- [35] Trinapakul, M., Kritayakornupong, Ch., Tongraar, A., Vchirawongkwin, V., *Dalton Trans.*, **42**, (2013), 10807.
- [36] Steudel, R., Prenzel, A., *Z. Naturforsch.*, **44b**, (1989), 1499.
- [37] Bineesh, K. V., Kim, D.-K., Kim, M.-I., Park D.-W., *Appl. Clay Sci.*, **53**, (2011), 204.
- [38] Bineesh, K. V., Kim, M.-I., Lee, G.-H., Selvaraj, M., Hyun, K., Park D.-W., *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, (2012), 1845.
- [39] Park, D.-W., Kim, B.-G., Kim, M.-I., Kim, I., Woo, H.-C., *Catalysis Today*, **93-95**, (2004), 235.
- [40] Xu, Y., Schoonen, M. A. A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, (1995), 4605.
- [41] Le Faou, A., Rajagopal, B. S., Daniels, U., Fauque, G., *FEMS Microbiol. Rev.*, **75**, (1990), 351.
- [42] Ghosh, W., Roy, P., *FEMS Microbiol. Lett.*, **270**, (2007), 124.
- [43] Stout, J., Van Driessche, G., Savvides, S. N., Van Beeumen, J., *Protein Sci.*, **16**, (2007), 589.
- [44] Serwis internetowy chemmix.edu.pl:
<http://www.chemmix.edu.pl/artnet/print.php?s1=02&s2=006&s3=003>, (data dostępu 02.09.2017)
- [45] Minczewski, J., Marczenko, Z.: *Chemia Analityczna Chemiczne metody analizy ilościowej cz.2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2009).
- [46] Tykodi, R. J., *J. Chem. Edu.*, **67(2)**, (1990), 146.
- [47] Karta Charakterystyki Preparatu Chemicznego 006128/11 firmy AGFA:
[www.agfa.com/docs/poland/g3/G333c_\(gotowy_do_uzycia\).pdf](http://www.agfa.com/docs/poland/g3/G333c_(gotowy_do_uzycia).pdf), (data dostępu 02.09.2017)
- [48] Hilson, G., Monhemius, A. J., *J. Clean Prod.*, **14**, (2006), 1158.
- [49] Aylmore, M. G., (Adams, M. D. - Edytor): *Developments in Mineral Processing. Advances in Gold Ore Processing*, **15**, 501-539, Elsevier, Amsterdam (2005).
- [50] Syed, S., *Hydrometallurgy*, **115-116**, (2012), 30.
- [51] Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J., Haddad, P. R., *Hydrometallurgy*, **69**, (2003), 1.
- [52] Göknelma, M., Birich, A., Stopic, S., Friedrich, B., *MSCE*, **4**, (2016), 8.
- [53] Lampinen, M., Laari, A., Turunen, I., *Hydrometallurgy*, **151**, (2015), 1.
- [54] Aylmore, M. G., Muir, D. M., *Minerals Eng.*, **14(2)**, (2001), 135.
- [55] Green, T. A., *Gold Bulletin*, **40(2)**, (2007), 105.
- [56] Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C., Nava-Alonso, F., *Hydrometallurgy*, **134-135**, (2013), 124.
- [57] Ha, V. H., Lee, J.-C., Jeong, J., Hai, H. T., Jha, M. K., *J. Hazard. Mater.*, **178**, (2010), 1115.
- [58] Pant, D., Joshi, D., Upreti, M. K., Kotnala, R. K., *Waste Management*, **32**, (2012), 979.
- [59] Kononova, O. N., Shatnykh, K. A., Prikhodko, K. V., Kashirin, D. M., *Rus. J. Phys. Chem. A*, **83(13)**, (2009), 2340.
- [60] McCarty, G. W., Bremner, J. M., Krogmeier, M. J., *Fert. Res.*, **24**, (1990), 135.
- [61] Williams, R. H., Harding, P., Patent PL 203685B1, (2000).
- [62] Janouldi, A., Flore, J. A., *Sci. Hort.*, **104**, (2005), 161.
- [63] Wang, J., Feng, X., Anderson, C. W. N., Qiu, G., Ping, L., Bao, Z., *J. Haz. Mater.*, **186**, (2011), 119.
- [64] Wang, Q., Gan, J., Papiernik, S. K., Yates, S. R., *Environ. Sci. Technol.*, **34**, (2000), 3717.
- [65] Chodkowski, J.: *Słownik chemiczny*, Praca zbiorowa, Wydawnictwo „Wiedza Powszechna”, Warszawa (1995).

- [66] Uozumi, J., Litterst, Ch. L., *Cancer Letters*, **32**, (1986), 279.
- [67] Neuwelt, E. A., Brummett, R. E., Doolittle, N. D., Muldoon, L. L., Kroll, R. A., Pagel, M. A., Dojan, R., Church, V., Remsen, L. G., Bubalo, J. S., *JPET*, 286, (1998), 77.
- [68] Doolittle, N. D., Muldoon, L. L., Brummett, R. E., Tyson, R. M., Lacy, C., Bubalo, J. S., Kraemer, D. F., Heinrich, M. C., Henry, J. A., Neuwelt, E. A., *Clin. Cancer Res.*, **7**, (2001), 493.
- [69] Sen, U., Vacek, T. P., Hughes, W. M., Kumar, M., Moshal, K. S., Tyagi, N., Metreveli, N., Hayden, M. R., Tyagi, S. C., *Pharmacology*, **82**, (2008), 201.
- [70] Shaw III, C. F., *Chem. Rev.*, **99(9)**, (1999), 2589.
- [71] Zhu, J., Yu, Y.-Q., Li, J.-J., Zhao, J.-W., *RSC Adv.*, **6**, (2016), 25611.
- [72] Shamsipur, M., Pourmortazavi, S. M., Roushani, M., Kohsari, I., Hajimirsadeghi, S. S., *Microchim. Acta*, **173**, (2011), 445.
- [73] Simonescu, C. M., Teodoresc, V. S., Carp, O., Patron, L., Capatina, C., *J. Ther. Anal. Calor.*, **88**, (2007), 71.
- [74] Munoz-Bonilla, A., van Herk, A. M., Heuts, J. P. A., *Macromolecules*, **43**, (2010), 2721.
- [75] Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **65(4)**, (1943), 526.
- [76] Roos, E., Patent DE 1960615A1, (1971).
- [77] Kobs, H., *Z. anorg. Chem.*, **252**, (1943), 119.
- [78] Ara-Blesa, A., *Revista de la Universidad Industrial de Santander*, **10(1)**, (1968), 21.
- [79] Ara-Blesa, A., *Revista de la Universidad Industrial de Santander*, **8(1)**, (1966), 71.
- [80] Peters, E. M., Smith, W. T., *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, **57**, (1950), 211.
- [81] Okuniewski, A., Chojnacki, J., Baranowska, K., Becker, B., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **69**, (2013), 195.
- [82] Srinivasan, B. R., Naik, A. R., Dhuri, S. N., Nather, C., Bensch, W., *J. Chem. Sci.*, **123**, (2011), 55.
- [83] Pladzyk, A., Daca, N., Ponikiewski, Ł., *Z. anorg. allg. Chem.*, (2012), **638**, 1497.
- [84] Jiang, T., Lough, A., Ozin, G. A., Bedard, R. L., *J. Mater. Chem.*, **8**, (1998), 733.
- [85] Leyten, W., Rettig, S. J., Trotter, J., *Acta Crystallogr., Sect. C*, **44**, (1988), 1749.
- [86] Voss, J., Sawluk, A., Lange, G., Adiwidjaja, G., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **184**, (2009), 1206.
- [87] Malmberg, W.-D., Voß, J., Weinschneider, S., *Liebigs Ann. Chem.*, (1983), 1694.
- [88] Tipton, C. D., Barrer, D. E., Huang, N. Z., Cahoon, J. M., Patent US 5354485 A, (1994).
- [89] Eberstaller, R., Hintermeier, G., Patent WO 2012142634 A1, (2012).
- [90] Allen, F. H., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, (2002), 380.
- [91] Maubert, B. M., Nelson, J., McKee, V., Town, R. M., Pál, I., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **9**, (2001), 1395.
- [92] Nelson, J., Nieuwenhuyzen, M., Pál, I., Town, R. M., *Dalton Trans.*, **15**, (2004), 2303.
- [93] Guchhait, T., Mani, G., Schulzke, C., *Dalton Trans.*, **45**, (2016), 11781.
- [94] Scek, G. A., Sene, A., Diop, L., Maris, T., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **72**, (2016), 273.
- [95] Yang, Y.-X., Ng, S. W., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **67**, (2011), o1664.
- [96] Dąbrowska, A., Chojnacki, J., *Z. Kristallogr.*, **229(8)**, (2014), 555.
- [97] Durrant, P. J., Durrant, B.: *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1965).
- [98] Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N.: *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego (2001).

- [99] Bailar, J. C., Emeleus, H. J., sir Nyholm, R., Trotman-Dickenson, A. F.: *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1986).
- [100] Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [101] Crosley, R. W., Raymond, A. L., Patent US 2439720 A, (1948).
- [102] Kikumoto, M., Nogami, S., Kanao, T., Takada, J., Kamimura, K., *Appl. Environ. Microbiol.*, **79(1)**, (2013), 113.
- [103] Karta Charakterystyki Produktu firmy Thermo Scientific:
http://www.oxid.com/UK/blue/prod_detail/prod_detail.asp?pr=CM0671&org=124&c=UK&lang=EN,
 (data dostępu 02.09.2017)
- [104] Golyshin, N. M., Zaikin, B. A., Sanin, M. A., Kiselev, L. A., Melnikov, N. N., Shvetsova-Shilovskaya, K. D., Fedina, V. S., Zinoveva, L. A., Khanina, L. N., Patent FR 2147881 A1, (1973).
- [105] Chun, H., Bernal, I., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **4**, (1999), 717.
- [106] Casadesus, M., Coogan, M. P., Davies, E., Ooi, L., *Inorg. Chim. Acta*, **361**, (2008), 63.
- [107] Takano, B., Zheng, Q., Ohsawa, S., *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **97**, (2000), 397.
- [108] Li, G., Zhao, Y., Li, P., Zhang, F., Qu, P., Li, B., Gao, Q., Wang, S., *Med. Chem. Commun.*, **6**, (2015), 1643.
- [109] Smolyaninov, V. V., *Zh. Obshch. Khim.*, **41(5)**, (1971), 937.
- [110] Melnikov, N. N., Trunov, P. P., *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, (1962), 4015.
- [111] Volynskii, N. P., *Zh. Obshch. Khim.*, **29**, (1959), 2114.
- [112] Volynskii, N. P., Smolyaninov, V. V., *Zh. Obshch. Khim.*, **33(5)**, (1963), 1456.
- [113] Volynskii, N. P., Druzhinina, N. K., *Zh. Obshch. Khim.*, **2(4)**, (1966), 587.
- [114] Lecher, H., Weigel, T., Patent DE 520857 C, (1927).
- [115] Melnikov, N. N., Trunov, P. P., Bezobrazov, Yu. N., Denisova, R. N., Patent SU 213889, (1968).
- [116] Smolyaninov, V. V., Shekhvatova, G. V., Smagin, V. A., Patent RU 2404948 C, (2010).
- [117] Neesby, T. E., Smith, C. D., Patent US2815344, (1957).
- [118] Smolyaninov, V. V., Shekhvatova, G. V., Vainshtein, M., *SpringerPlus*, **3**, (2014), 180.
- [119] Bunte, H., *Chem. Ber.*, **7**, (1874), 646.
- [120] Demkowicz, S.: *Nowa metoda syntezy wiązania S-S oraz C-S*, Praca doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk (2009).
- [121] Distler, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, (1967), 544.
- [122] Fletcher, J. C., Buchanan, J. H., (Asquith, R. S. - Edytor): *Chemistry of Natural Protein Fibers*, Springer Science & Business Media, New York (2012).
- [123] Rosenthal, D., Brandrup, G., Davis, K. H., Wall, M. E., *J. Org. Chem.*, **30(11)**, (1965), 3689.
- [124] Orzeszko, A., Kazimierczuk, Z., *Wiadomości Chemiczne*, **52(1-2)**, (1998), 125.
- [125] Lecher, H. Z., Hardy, E. M., *J. Org. Chem.*, **20**, (1955), 475.
- [126] Jansa, P., Cechova, L., Dracinsky, M., Janeba, Z., *RSC Advances*, **3**, (2013), 2650.
- [127] Qiao, Z., Jiang, X., *Org. Biomol. Chem.*, **15**, (2017), 1942.
- [128] Reeves, J. T., Camara, K., Han, Z. S., Xu, Y., Lee, H., Busacca, C. A., Senanayake, Ch. H., *Org. Lett.*, **16**, (2014), 1196.
- [129] Abbasi, M., Reza Mohammadzadeh, M., Saeedi, N., *New J. Chem.*, **40**, (2016), 89.
- [130] Westlake, H. E., Dougherty, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, (1941), 658.
- [131] Klaymajne, D., White, J. D., Sweeney, T. S., *J. Org. Chem.*, **29(12)**, (1964), 3737.

- [132] Klayman, D. L., Kenny, D., Silverman, R. B., Tomaszewski, J. E., *J. Org. Chem.*, **36(24)**, (1971), 3681.
- [133] Westlake, H. E., Dougherty, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, (1942), 149.
- [134] Guth, J. J., Sokol, P. E., Lindemann M. K. O., *J. Org. Chem.*, **44(9)**, (1979), 1550.
- [135] Mis, M. R., Deepak, S., Patent US 0288253 A, (2014).
- [136] Blevins, R. W., Zheng, S., Patent US 0013830 A, (2003).
- [137] White, J. R., Sadhau, K. D.: *Poradnik Technologa Gumy*, Praca zbiorowa, Instytut Przemysłu Gumowego "Stomil", Piastów (2003).
- [138] Bauer, L., Sandberg, K. R., *J. Med. Chem.*, **7(6)**, (1964), 766.
- [139] Westland, R. D., Holmes, J. L., Mouk, M. L., Marsh, D. D., Cooley, R. A., Dice, J. R., *J. Med. Chem.*, **11(6)**, (1968), 1190.
- [140] Chang, H.-S., Endoh, D., Ishida, Y., Takahashi, H., Ozawa, S., Hayashi, M., Yabuki, A., Yamato, O., *The Scientific World Journal*, **2012**, (2012), online (doi:10.1100/2012/846750).
- [141] Chang, H.-S., Yamato, O., Yamasaki, M., Ko, M., Maede, Y., *Cancer Letters*, **223**, (2005), 47.
- [142] Chang, H.-S., Ko, M., Ishizuka, M., Fujita, S., Yabuki, A., Hossain, M. A., Yamato, O., *Nutrition Research*, **30**, (2010), 435.
- [143] de Oliveira Penido, M. L., Coelho, P. M. Z., de Mellod, R. T., Piló-Veloso, D., de Oliveiraf, M. C., Kuselg, J. R., Nelson, D. L., *Acta Tropica*, **108**, (2008), 249.
- [144] Lee, M.-T., Hsueh, Ch.-Ch., Freund, M. S., Ferguson, G. S., *Langmuir*, **19**, (2003), 5246.
- [145] Labukas, J. P., Drake, T. J. H., Ferguson, G. S., *Langmuir*, **26**, (2010), 9497.
- [146] Shon, Y.-S., Gross, S. M., Dawson, B., Porter, M., Murray, R. W., *Langmuir*, **16**, (2000), 6555.
- [147] Isaacs, S. R., Cutler, E. C., Park, J.-S., Lee, T. R., Shon, Y.-S., *Langmuir*, **21**, (2005), 5689.
- [148] Schwan, A., Lang, G., Clausen, T., Patent US 5424062 A, (1995).
- [149] Weston, C. D., (Venkataraman, K. - Edytor): *The Chemistry of Synthetic Dyes*, **VII**, 35-68, Academic Press, New York (1974).
- [150] Yang, Y.-X., Li, Q., Ng, S. W., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **65**, (2009), o2768.
- [151] Petrov, V. A., Marshall, W., *J. Fluorine Chem.*, **132**, (2011), 41.
- [152] Strona internetowa: <https://en.wikipedia.org/wiki/Cadaverine>, (data dostępu 02.09.2017)
- [153] McMurry, J.: *Chemia organiczna cz.4*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2003).
- [154] Morrison, R. T., Boyd, R. N.: *Chemia organiczna Tom I*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1985).
- [155] Dockx, J., *Synthesis*, **8**, (1973), 441.
- [156] Lygo, B., Andrews, B. I., *Acc. Chem. Res.*, **37(8)**, (2004), 518.
- [157] Zhang, C., Cui, F., Zeng, G. M., Jiang, M., Yang, Z. Z., Yu, Z. G., Zhu, M. Y., Shen, L. Q., *Sci Total Environ.*, **518-519**, (2015), 352.
- [158] Thorsteinsson, T., Másson, M., Kristinsson, K. G., Hjálmsdóttir, M. A., Hilmarsson, H., Loftsson, T., *J. Med. Chem.*, **46(19)**, (2003), 4173.
- [159] Walker, E. B., (Paulson, D. S. - Edytor): *Handbook of topical antimicrobials. Industrial Applications in Consumer Products and Pharmaceuticals*, 99-116, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
- [160] Ioannou, Ch. J., Hanlon, G. W., Denyer, S. P., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **51(1)**, (2007), 296.
- [161] Buffet-Bataillon, S., Tattevin, P., Bonnaure-Mallet, M., Jolivet-Gougeon, A., *Int. J. Antimicrob. Agents*, **39**, (2012), 381.
- [162] Fuchs-Godec, R., *Colloids Surf., A*, **280**, (2006), 130.

- [163] Pernak, J., Smiglak, M., Griffin, S. T., Hough, W. L., Wilson, T. B., Pernak, A., Zabielska-Matejuk, J., Fojutowski, A., Kita, K., Rogers, R. D., *Green Chem.*, **8**, (2006), 798.
- [164] Park, S., Lee, S., Lee, Y., Seo, Y., *Environ. Sci. Technol.*, **47**(13), (2013), 7571.
- [165] Deschamps, J., Dalmazzone, D., *J. Chem. Eng. Data*, **55**(9), (2010), 3395.
- [166] Sasahara, T., Mohri, M., Patent US 7803792 B2, (2010).
- [167] Slatter, J. G., Patent US 6946486 B2, (2005).
- [168] Jayaraman, K., Choudhury, A., Rao, C. N. R., *Solid State Sci.*, **4**, (2002), 413.
- [169] Matsumoto, A., Ide, T., Kaimori, Y., Fujiwara, S., Soai, K., *Chem. Lett.*, **44**, (2015), 688.
- [170] Matulkova, I., Cihelka, J., Fejfarova, K., Dusek, M., Pojarova, M., Vanek, P., Kroupa, J., Sala, M., Krupkova, R., Nemeč, I., *CrystEngComm*, **13**, (2011), 4131.
- [171] Belhoucheta, M., Savariaultb, J. M., Mhiri, T., *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, (2005), 1294.
- [172] Ben Rached, A., Guionneau, P., Lebraud, E., Mhiri, T., Elaoud, Z., *J. Phys. Chem. Solids*, **100**, (2017), 25.
- [173] Mottillo, C., Friscic, T., *Chem. Commun.*, **51**, (2015), 8924.
- [174] Qin, L., Hartley, A., Turner, P., Elmes, R. B. P., Jolliffe, K. A., *Chem. Sci.*, **7**, (2016), 4563.
- [175] Kim, S. K., Lee, J., Williams, N. J., Lynch, V. M., Hay, B. P., Moyer, B. A., Sessler, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 136, (2014), 15079.
- [176] Han, X.-B., Xiao, J.-M., *CrystEngComm*, **18**, (2016), 6195.
- [177] Internetowy słownik pojęć Międzynarodowej Unii Krystalografii IUCr:
<http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal>, (data dostępu 02.09.2017)
- [178] Instrukcja laboratoryjna: *Krystalografia rentgenowska. Wyznaczanie struktur białek.*, Uniwersytet Warszawski, (2014): https://brain.fuw.edu.pl/edu/images/4/46/Krystalografia_rentgenowska_bialka.pdf, (data dostępu 02.09.2017)
- [179] Chojnacki, J.: *Zjawisko dyfrakcji. Sieć odwrotna. Sfera Ewalda.*, Materiały Wykładowe, Politechnika Gdańska: <http://kchn.pg.gda.pl/didactics/kryst/krys06.pdf>, (data dostępu 02.09.2017)
- [180] Bojarski, Z., Gigla, M., Stróż, K., Surowiec, M.: *Krystalografia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2008).
- [181] Desiraju, G. R., Vittal, J. J., Ramanan, A.: *Crystal Engineering. A Textbook*, World Scientific Publishing, Singapur (2011).
- [182] Kruszyński, R.: *Zeszyty Naukowe nr 1086, Chemia z. 50*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź (2011).
- [183] Portal Chemistry LibreTexts:
[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chem1_\(Lover\)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.02%3A_Intermolecular_Interactions](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Chem1_(Lover)/07%3A_Solids_and_Liquids/7.02%3A_Intermolecular_Interactions), (data dostępu 02.09.2017)
- [184] Tanford, Ch., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**(20), (1957), 5348.
- [185] Desiraju, G. R., Steiner, T.: *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press (2001).
- [186] Steiner, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, (2002), 48.
- [187] Gilli, P., Pretto, L., Bertolasi, V., Gilli, G., *Acc. Chem. Res.*, **42**(1), (2009), 33.
- [188] Lopes Jesus, A. J., Redinha, J. S., *J. Phys. Chem. A*, **115**, (2011), 14069.
- [189] Braga, D., Maini, L., Grepioni, F., De Cian, A., Felix, O., Fischer, J., Wais Hosseini, M., *New J. Chem.*, 24, (2000), 547.
- [190] Ward, M., *Chem. Commun.*, **47**, (2005), 5838.
- [191] Dalrymple, S. A., Shimizu, G. K. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007), 12114.
- [192] Linares, M., Briceno, A., *New J. Chem.*, 34, (2010), 587.

- [193] Etter, M. C., *Acc. Chem. Res.*, **23**(4), (1990), 120.
- [194] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., Chang, N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, (1995), 1555.
- [195] Schreiner, P. R., *Chem. Soc. Rev.*, **32**, (2003), 289.
- [196] Wang, H., Gurau, G., Shamshina, J., Cojocaru, O. A., Janikowski, J., MacFarlane, D. R., Davis, Jr. J. H., Rogers, R. D., *Chem. Sci.*, **5**, (2014), 3449.
- [197] McGaughey, G. B., Gagne, M., Rappe, A. K., *J. Biol. Chem.*, **273**(25), (1998), 15458.
- [198] Hunter, Ch. A., Sanders, J. K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990), 5525.
- [199] Grimme, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, (2008), 3430.
- [200] Martinez, Ch. R., Iverson, B. L., *Chem. Sci.*, **3**, (2012), 2191.
- [201] Mossakowska, I. A.: *Doświadczalne i teoretyczne badania struktur polimorficznych monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu*, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław (2006).
- [202] Matthews, R. P., Welton, T., Hunt, P. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, (2014), 3238.
- [203] Gorbitz, C. H., Etter, M. C., *Int. J. Peptide Protein Res.*, **39**, (1992), 93.
- [204] Portal Chemistry LibreTexts:
https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Hydrophobic_Interactions, (data dostępu 02.09.2017)
- [205] Thalladi, V. R., Boese, R., Weiss, H.-Ch., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, (2000), 918.
- [206] *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*, **L 142**, (31.05.2008), 57.
- [207] Dąbrowska, A.: *Otrzymywanie, struktura i właściwości tiosiarczanów amoniowych*, Praca magisterska, Politechnika Gdańska, Gdańsk (2013).
- [208] Chapelet, G., Lubin, P., Noguier, R., Patent US 4191702, (1980).
- [209] STOE & Cie GmbH, X-Area 1.75, Darmstadt, Germany, (2015).
- [210] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A*, **64**, (2008), 112.
- [211] Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, (2012), 849.
- [212] Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., Wood, P. A., *J. Appl. Cryst.*, **41**, (2008), 466.
- [213] Hunter, A. D., *J. Chem. Educ.*, **74**, (1997), 905.
- [214] Hałasa, R., Turecka, K., Orlewska, C., Werel, W., *J. Microbiol. Methods*, **107**, (2014), 98.
- [215] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A. Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., Gaussian, Inc., *Gaussian 09*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [216] Kopsky, V., Litvin, D. B.: *International Tables for Crystallography Volume E: Subperiodic groups*, International Union of Crystallography, (2010).
- [217] Wong, L. W.-Y., Kan, J. W.-H., Nguyen, T., Sung, H. H.-Y., Li, D., Au-Yeung, A. S.-F., Sharma, R., Lin, Z., Williams, I. D., *Chem. Comm.* **51**, (2015), 15760.
- [218] Zhou, Y.-Y., Yao, S., Yan, J.-H., Chen, L., Wang, T.-T., Wang, C.-J., Zhang, Z.-M., *Dalton Trans.* **44**, (2015), 20435.

- [219] Zheng, S.-T., Zhang, J., Yang, G.-Y., *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, (2008), 3909.
- [220] Budantseva, N. A., Andreev, G. B., Fedoseev, A. M., Antipin, M. Y., *Russ. J. Coord. Chem.* **29**, (2003), 653.
- [221] Armstrong, R. S., Atkinson, I. M., Carter, E., Mahinay, M. S., Skelton, B. W., Turner, P., Wei, G., White, A. H. Lindoy, L. F., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **99**, (2002), 4987.
- [222] Bu, X., Gier, T. E., Feng, P., Stucky, G. D., *Chem. Mater.* **10**, (1998), 2546.
- [223] Feng, P., Bu, X., Gier, T. E., Stucky, G. D., *Micropor Mesopor Mat.* **23**, (1998), 221.
- [224] Baouab, L., Jouini, A., *J. Solid State Chem.* **141**, (1998), 343.
- [225] Lee, C., Harrison, W. T. A., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **59**, (2003), m739.
- [226] Todd, M. J., Harrison, W. T. A., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **61**, (2005), m2026.
- [227] Guerfel, T., Jouini, A., *J. Soc. Chim. Tunis*, **4**, (2000), 723.
- [228] Gerrard, L. A., Weller, M. T., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **58**, (2002), m504.
- [229] Trabelsi, S., Essid, M., Roisnel, T., Rzaigui, M., Marouani, H., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **70**, (2014), m84.
- [230] Pospieszna-Markiewicz, I., Zielaskiewicz, E., Radecka-Paryzek, W., Kubicki, M., *Acta Crystallogr., Sect. E*, **67**, (2011), o371.