



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**



**WYDZIAŁ
CHEMICZNY**

Imię i nazwisko autora rozprawy: **JAN ALFUTH**

Dyscyplina naukowa: **Chemia**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł projektu w języku polskim:

**Wykorzystanie wiązań niekowalencyjnych do otrzymywania
jedno- i dwuskładnikowych struktur supramolekularnych**

Tytuł projektu w języku angielskim:

**The use of noncovalent interactions to obtain
one- and two-component supramolecular structures**

Promotor

dr hab. inż. Teresa Olszewska, prof. PG

Gdańsk, 2022 r.



Składam najserdeczniejsze podziękowania mojej promotor

dr hab. inż. Teresie Olszewskiej

bez której realizacja niniejszej pracy doktorskiej nie byłaby możliwa,

za Jej opiekę naukową, cierpliwość i wyrozumiałość,

a także nieustanną uprzejmość, życzliwość oraz dobre słowo.

Serdecznie dziękuję również

prof. dr. hab. inż. Tadeuszowi Połowskiemu

za wsparcie merytoryczne i poświęcony czas.

Osobne podziękowania kieruję do:

dr hab. Katarzyny Kazimierczuk

dr n. chem. Barbary Wicher

dr inż. Beaty Zadykowicz

prof. dr. hab. inż. Jarosława Chojnackiego

dr. hab. inż. Aleksandra Hermana

za owocną współpracę podczas realizacji tej pracy doktorskiej.

Dziękuję Pracownikom Katedry Chemii Organicznej PG

za pomoc i ciekawe dyskusje naukowe.

Dziękuję Kolegom i Koleżankom z Katedry Chemii Organicznej PG

w szczególności Karolowi, Oldze, Michałowi, Bartkowi i Natalii

za przyjacielską atmosferę, pomoc i życzliwość.

Dziękuję również kochanej Rodzinie

za ciągłe wsparcie i motywację.



STRESZCZENIE

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy badań nad wykorzystaniem oddziaływań międzycząsteczkowych do projektowania i syntezy uporządkowanych struktur krystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem wiązań halogenowych i chalkogenowych jako stosunkowo nowych i bardzo atrakcyjnych z punktu widzenia inżynierii kryształu.

Praca podzielona jest na kilka części. Pierwsza z nich stanowi wstęp teoretyczny obejmujący opis, założenia oraz zadania inżynierii kryształu, a także charakterystykę wykorzystywanych w niej oddziaływań niekowalencyjnych, w tym wiązań wodorowych, halogenowych, chalkogenowych i innych. W tej części zawarte są również informacje dotyczące badań współzawodnictwa pomiędzy tymi oddziaływaniami.

W kolejnej sekcji przedstawiony jest cel i zakres prezentowanej pracy doktorskiej, a po niej znajduje się rozdział poświęcony omówieniu wyników obejmujących następujące zagadnienia: badania występowania konkurencji pomiędzy oddziaływaniami drugorzędowymi w ciele stałym, przebudowa struktury krystalicznej pod wpływem kokryształizacji z odpowiednio dobranymi koformerami, poszukiwanie metod otrzymywania porowatych struktur krystalicznych stabilizowanych wiązaniami halogenowymi i wodorowymi oraz indukowanie czynności optycznej cząsteczek formalnie achiralnych pod wpływem kokryształizacji z chiralnymi ditopowymi donorami wiązań halogenowych.

Ostatnią część rozprawy stanowią opisy syntez badanych związków oraz szczegóły dotyczące sposobu ich krystalizacji, a w przypadku układów dwuskładnikowych – kokryształizacji. W sekcji tej znajdują się też dane, na podstawie których otrzymane substancje zostały zidentyfikowane. Na końcu dołączone są również tabele zawierające dane krystalograficzne.

ABSTRACT

The presented dissertation concerns research on the use of intermolecular interactions for the design and synthesis of ordered crystal structures, with particular emphasis on halogen and chalcogen bonds as relatively new and very attractive in crystal engineering.

The work is divided into several parts. The first one is a theoretical introduction covering the description, assumptions and tasks of crystal engineering, as well as a characterization of the noncovalent interactions, including hydrogen, halogen, chalcogen bonds and others. This section also includes information about the research on the competition between these interactions.

The next part presents the aim and scope of the dissertation, followed by a chapter with a discussion of the research results covering several topics: studies of the competition between secondary interactions in the solid state, reorganization of the crystal structure upon cocrystallization with selected coformers, the search for methods of obtaining porous crystal structures stabilized by halogen and hydrogen bonds, and induction of optical activity of formally achiral molecules upon cocrystallization with chiral ditopic halogen bond donors.

The last part of the dissertation consists of synthetic procedures used in obtaining the desired compounds as well as methods of their crystallization, or – in the case of two-component systems – cocrystallization. This section also includes the identification data of the substances synthesized. At the end tables containing the crystallographic data are attached.

SPIS TREŚCI

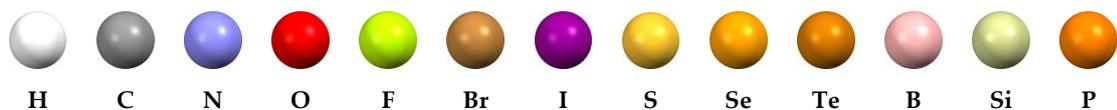
Wykaz oznaczeń i skrótów	9
1. Wstęp teoretyczny	11
1.1. Inżynieria kryształu.....	11
1.2. Oddziaływania międzycząsteczkowe w inżynierii kryształu	17
1.2.1. Wiązanie wodorowe.....	21
1.2.2. Oddziaływania π -stackingowe	25
1.2.3. Wiązanie halogenowe.....	29
1.2.4. Wiązanie chalcogenowe.....	36
1.2.5. Wiązanie pniktogenowe.....	39
1.2.6. Inne wiązania niekwalencyjne	40
1.2.7. Konkurencja pomiędzy oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.....	41
2. Cel i zakres pracy.....	47
3. Omówienie wyników.....	51
3.1. Konkurencja oddziaływań halogenowych i chalcogenowych	51
3.1.1. Jodoetynylo-2,1,3-benzochalcogenadiazole	51
3.1.2. Etynylo-2,1,3-benzochalcogenadiazole.....	64
3.2. Przebudowa struktury krystalicznej pod wpływem kokryształizacji	71
3.2.1. Trimery pentafluorofenolu	72
3.2.2. Kokryształy 1,2,5-chalcogenadiazoli	82
3.3. Zastosowanie tritopowych akceptorów wiązań wodorowych i halogenowych	93
3.4. Indukowanie chiralności z wykorzystaniem wiązań halogenowych	109
4. Podsumowanie.....	117
5. Część eksperymentalna.....	119
Literatura.....	137
Załącznik nr 1: Parametry krystalograficzne.....	143
Załącznik nr 2: Spis dorobku naukowego i osiągnięć dodatkowych.....	151

WYKAZ OZNACZEŃ I SKRÓTÓW

...	- symbol oddziaływania niekowalencyjnego
A	- atom będący donorem wiązania niekowalencyjnego
Ac	- grupa acetylowa
AcOEt	- octan etylu
aq	- roztwór wodny
Ar	- pierścień aromatyczny
BINOL	- 2,2'-dihydrokso-1,1'-binaftyl (1,1'-bi-2-naftol)
CD	- dichroizm kołowy (ang. <i>circular dichroism</i>)
CE	- efekt Cottona (ang. <i>Cotton effect</i>)
ChB	- wiązanie chalkogenowe
COF	- kowalencyjny porowaty materiał organiczny (ang. <i>covalent organic framework</i>)
CSD	- krystalograficzna baza danych Cambridge (ang. <i>Cambridge Structural Database</i>)
CT	- efekt przeniesienia ładunku (ang. <i>charge transfer</i>)
<i>d</i>	- odległość pomiędzy atomami
$\delta\%$	- parametr opisujący długość wiązania niekowalencyjnego (patrz str. 120)
DCM	- dichlorometan
DMF	- <i>N,N</i> -dimetyloformamid
DMSO	- dimetylosulfotlenek
E	- atom chalkogenu (O, S, Se, Te)
ESP	- potencjał elektrostatyczny
Et	- grupa etylowa
Et ₂ O	- eter dietylowy
HB	- wiązanie wodorowe
Hex	- heksan
HS	- powierzchnia Hirshfelda
ICD	- indukowany dichroizm kołowy
<i>J</i>	- stała sprzężenia spinowo-spinowego
Me	- grupa metylowa
MOF	- porowate materiały nieorganiczno-organiczne (ang. <i>metal-organic framework</i>)
Nu	- nukleofil
Ph	- grupa fenylowa
Pn	- atom pniktogenu (N, P, As, Sb)
PnB	- wiązanie pniktogenowe
Py	- pirydyna
SBI	- oddziaływanie drugorzędowe (ang. <i>secondary bonding interaction</i>)
θ	- kąt walencyjny
t.top.	- temperatura topnienia
t.wrz.	- temperatura wrzenia
TADDOL	- α,α',α' -tetraarylo-2,2-dipodstawiony 1,3-dioksolano-4,5-dimetanol
THF	- tetrahydrofuran
TLC	- cienkowarstwowa chromatografia cieczowa

TMS	- grupa trimetylosililowa
vdW	- van der Waalsa
X	- atom halogenu (F, Cl, Br, I)
XB	- wiązanie halogenowe
Y	- atom lub grupa atomów związana z atomem A
Z	- akceptor wiązania niekowalencyjnego

Na obrazkach przedstawiających struktury krystaliczne zastosowałem poniższy schemat kolorystyczny zaimplementowany w programie Mercury.



1. WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. INŻYNIERIA KRYSZTAŁU

Inżynieria kryształu (nazywana również inżynierią ciała stałego) to próba zrozumienia oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście upakowania w kryształach i wykorzystanie tej wiedzy w projektowaniu nowych ciał stałych o pożądanych właściwościach fizycznych i chemicznych.¹ Ta zwięzła i z pozoru nieskomplikowana definicja, sformułowana przez Gautama R. Desiraju w jego książce z 1989 roku, określa rozległe badania przede wszystkim nad wiązaniami wodorowymi i π -stackingowymi, ale także nad mniej znanymi, choć równie ważnymi, wiązaniami halogenowymi czy chalcogenowymi. Wspomniane oddziaływania międzycząsteczkowe są uważane za podstawowe narzędzia w projektowaniu i otrzymywaniu struktur krystalicznych.^{2,3}

Mimo że pierwsze użycie terminu „inżynieria kryształu” przypisuje się Raymondowi Pepinskiemu i datowane jest na 1955 rok,⁴ dopiero 16 lat później zwrot ten został wykorzystany ponownie przez Gerharda Schmidta w pracy naukowej poświęconej fotodimeryzacji kwasu cynamonowego w ciele stałym.⁵ Wiodącą rolę w definiowaniu i ciągłym rozwijaniu współczesnej inżynierii kryształu odgrywa nadal wspomniany już prof. Desiraju.⁶

Inżynieria kryształu jest postrzegana jako współdziałanie chemii supramolekularnej, krytalografii rentgenowskiej, materiałoznawstwa i chemii ciała stałego, niemniej jednak na przestrzeni lat wykrystalizowała – *nomen omen* – jako osobna dziedzina nauki.

Skoro cząsteczki to połączenie atomów wiązaniami kowalencyjnymi, kryształ związku organicznego (nazywany supercząsteczką) jest połączeniem molekuł wiązaniami niekowalencyjnymi. Ta analogia, użyta przez noblistę Jean-Marie Lehna,⁷ pokazuje, że właściwości makroskopowe substancji nie wynikają wyłącznie ze struktury cząsteczek je budujących, ale również z występujących pomiędzy nimi oddziaływań. W tym rozumieniu kryształy nie są tylko zbiorem cząsteczek, a osobnym indywiduum posiadającym charakterystyczne dla siebie właściwości fizyczne i chemiczne.⁸ Otrzymywanie struktur krystalicznych jest zatem swoistym typem syntezy, w której substraty i oddziaływania międzycząsteczkowe dobiera się w taki sposób, aby uzyskać pożądane wieloskładnikowe produkty (kokryształy). Proces ten możemy nazwać więc reakcją supramolekularną,⁹ a jej efektywność opisać za pomocą supramolekularnej wydajności.¹⁰

Skoro otrzymywanie struktur krystalicznych jest syntezą, to ich projektowanie można nazwać retrosyntezą. W klasycznym ujęciu analiza retrosyntetyczna opiera się na znajomości reakcji prowadzących do tworzenia lub zrywania wiązań kowalencyjnych. Posługuje się ona syntonami (zdefiniowanymi po raz pierwszy przez Coreya w 1967 roku¹¹), tj. hipotetycznymi jednostkami budulcowymi cząsteczki docelowej. Użycie ich odpowiedników rzeczywistych (ekwiwalentów) jako substratów prowadzi do syntezy tej cząsteczki. Pojęcie to jest na tyle ogólne, że z łatwością można je przenieść na grunt inżynierii kryształu. Tak więc syntony supramolekularne są jednostkami strukturalnymi supercząsteczki (kryształu) stabilizowanymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi tworzonymi przez sąsiadujące molekuly. Połączenia te są na tyle stabilne, uniwersalne i przewidywalne, że można je wykorzystać w projektowaniu w różnego rodzaju układów ponadcząsteczkowych.⁸ Identyfikacja takich motywów w znanych strukturach krystalicznych oraz poszukiwanie nowych jest kolejnym zadaniem inżynierii ciała stałego.

Na przestrzeni lat badania rentgenowskie pozwoliły wyodrębnić wiele syntonów supramolekularnych, które ułatwiają i przyspieszają projektowanie nowych uporządkowanych ciał stałych. Wśród nich prym wiodą motywy stabilizowane wiązaniami wodorowymi, co jest zrozumiałe, jeżeli wziąć pod uwagę zakres badań nad tymi oddziaływaniami i czas im poświęcony. Jednak szybkie tempo rozwoju inżynierii

kryształu sprawia, że pula ta z roku na rok rozszerza się o kolejne przykłady, w których zaangażowane są też inne oddziaływania.

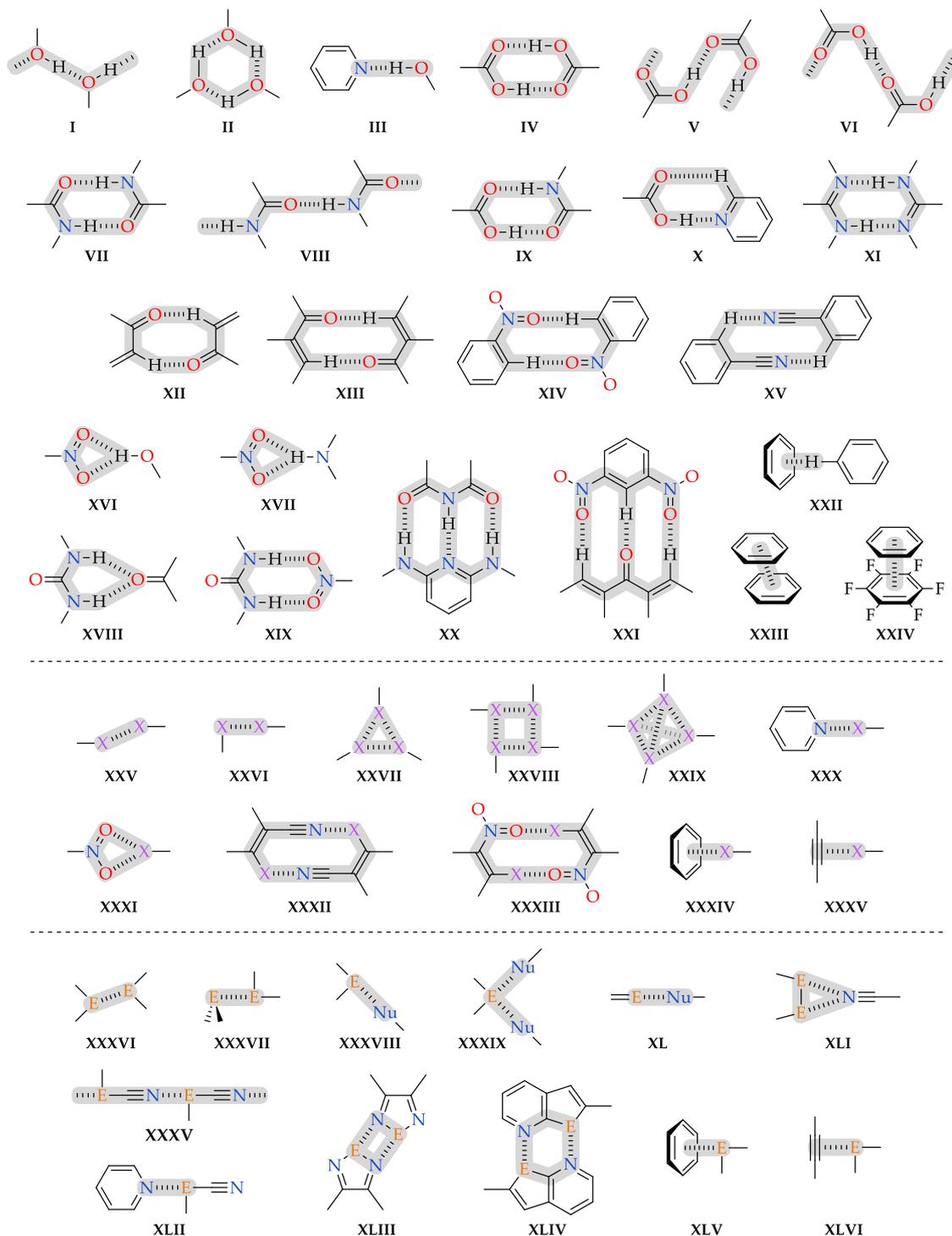
Wybrane, najważniejsze w moim przekonaniu, przykłady syntonów supramolekularnych przedstawiłem na Rys. 1.1. Syntony mogą powstawać w wyniku połączenia takich samych grup funkcyjnych – wówczas nazywamy je homosyntonomi (np. **I–II** dla alkoholi, **IV–VI** dla kwasów karboksylowych czy **VII–VIII** dla amidów). Możliwe jest również istnienie tzw. heterosyntonów tworzonych poprzez oddziaływanie różnych grup funkcyjnych (m.in. cykliczny motyw amid–kwas karboksylowy **IX**). W przypadku halogenów i chalkogenów obserwujemy grupę homosyntonów, w których zaangażowane są wyłącznie te heteroatomy (**XV–XIX** oraz **XXXVI–XXXVII**).

Warto podkreślić, że niektóre z podanych przykładów występują częściej niż inne. Na przykład kwasy mono- i dikarboksylowe nieposiadające dodatkowych grup funkcyjnych zdecydowanie chętniej tworzą dimery (**IV**) niż katemery (**V–VI**).^{12,13} Ogólna zasada jest taka, że dobry i uniwersalny synton to taki, który obserwuje się w większości struktur krystalicznych związków posiadających daną grupę funkcyjną, nawet jeżeli obecne są inne ugrupowania mogące z nim konkurować. Model syntonowy jest więc modelem probabilistycznym i dotyczy częstości występowania jednostek strukturalnych nie tylko w gotowym kryształ, ale także podczas jego powstawania. Jeśli motyw pojawia się wystarczająco często, oznacza to, że jest faworyzowany i prawdopodobnie powtórzy się w innych kryształach pokrewnych cząsteczek.³

Zgodnie z zaleceniem Desiraju,⁸ należy w tym miejscu wyraźnie rozgraniczyć synton od oddziaływania międzycząsteczkowego. Ten pierwszy jest bowiem elementem będącym wynikiem kombinacji wiązań niekowalencyjnych, a nie samą interakcją. Chociaż różnica wydaje się być niewielka, to ma swoje realne przełożenie, ponieważ synton bierze pod uwagę zarówno względy chemiczne, jak i geometryczne (zawady steryczne, kierunkowość wiązania itp.). Zdarza się, że pojedyncze oddziaływanie może być traktowane jako synton. Sytuacja ta ma miejsce na przykład w **III**, **XXV** czy **XXXVI** (Rys. 1.1).

Podczas projektowania struktur krystalicznych z wykorzystaniem syntonów supramolekularnych należy pamiętać, że cząsteczki rzadko tworzą wyłącznie jeden typ oddziaływań. Tylko dla najprostszych związków chemicznych można powiedzieć, że w ich sieci krystalicznej występują syntony jednego rodzaju. Dla przykładu, dwuatomowe cząsteczki jodu agregują się jedynie za pomocą syntonów **XXVI**.¹⁴ W przypadku bardziej złożonych cząsteczek mogą pojawić się różne syntony, które będą albo uzupełniać się nawzajem, albo konkurować ze sobą. Ważne jest, aby na wczesnych etapach rozważań brać pod uwagę również symetrię cząsteczki oraz jej wielkość i kształt będące przedmiotem zasady najgęstszego upakowania sformułowanej przez Kitajgorodskiego niemal 50 lat temu.¹⁵

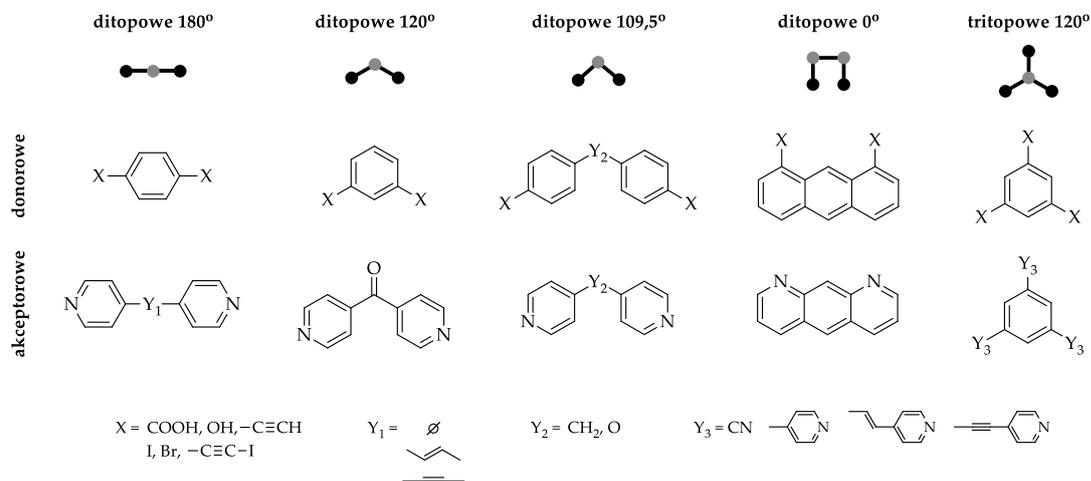
Obecnie przyjmuje się, że sposób łączenia się cząsteczek podczas powstawania kryształu jest wynikiem współdziałania powyższej zasady oraz wiązań niekowalencyjnych. Proces krystalizacji może być rozumiany jako sekwencja następujących po sobie zdarzeń kontrolowanych kinetycznie.¹⁶ W pierwszym etapie cząsteczki asocjują się, tworząc najsilniejsze i najbardziej kierunkowe wiązania, a co za tym idzie odpowiednio trwałe syntony. Powstałe zerowymiarowe klastry łączą się za pomocą kolejnych, już nieco słabszych i mniej kierunkowych oddziaływań, prowadząc do powstania układów jedno-, dwu-, a finalnie trójwymiarowych. Z drugiej strony struktury posiadające najmniej wolnych przestrzeni (najgęściej upakowane) są preferowane termodynamicznie. Jeżeli względy kinetyczne i termodynamiczne posiadają jednakowy wkład, wówczas kryształ, który powstaje najszybciej, jest również najstabilniejszy. Może się jednak zdarzyć, że powstała struktura krystaliczna zawierająca najsilniejsze wiązania (syntony) nie jest trwała termodynamicznie, co często prowadzi do utworzenia różnych odmian polimorficznych.²



Rysunek 1.1. Wybrane syntony supramolekularne tworzone przez wiązania wodorowe, π -elektronowe, halogenowe oraz chalkogenowe (X – atom halogenu, E – atom chalkogenu, Nu – nukleofil).^{8,17,18}

Alternatywnym podejściem w syntezy struktur supramolekularnych jest użycie tektonów. Mianem tym określa się bloki budulcowe, które w przeciwieństwie do syntonu stanowią całą cząsteczkę, a nie tylko jej fragment zaangażowany w tworzenie wiązania. Z reguły są to molekuły sztywne konformacyjnie zawierające grupy funkcyjne ułożone w ściśle określonych miejscach i krystalizujące w przewidywalny sposób. Wśród nich stosuje się podział na tektony donorowe i akceptorowe, których umiejętne połączenie

pozwała otrzymać z bardzo dużym prawdopodobieństwem zaprojektowane dwuskładnikowe struktury krystaliczne (kokryształy). Dzieli się je również ze względu na topowość oraz geometrię (kąąt prosty lub torsijsny pomiędzy grupami tworzącymi wiązania). Na Rys. 1.2 przedstawiłem wybrane często spotykane tektony di- i tritopowe (tektony monotopowe mają niewielkie znaczenie w inżynierii kryształu).

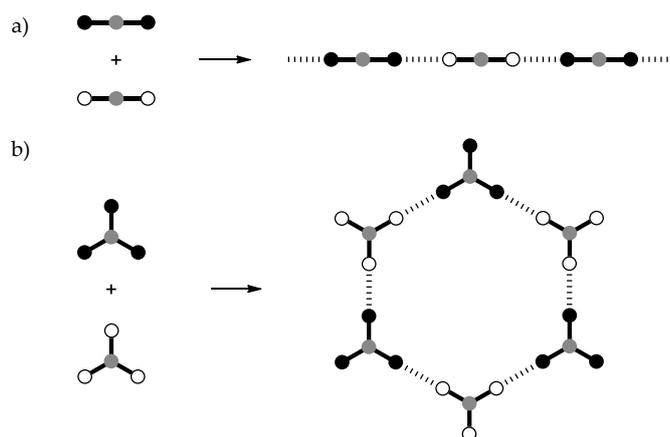


Rysunek 1.2. Przykładowe tektony wykorzystywane w syntezie supramolekularnej.

W zależności od topowości tektonu możemy się spodziewać otrzymania układów:

- zerowymiarowych – skończone klastry cząsteczek (cząsteczki monotopowe),
- jednowymiarowych – nieskończone długie łańcuchy polimeryczne (cząsteczki ditopowe),
- dwuwymiarowych – płaszczyzny (cząsteczki tritopowe lub połączenie di- i tritopowych),
- trójwymiarowe – struktury typu diamentu i inne (np. cząsteczki tetratopowe).

W chemii supramolekularnej bardzo często wykorzystuje się tektony ditopowe 180°. Dla przykładu cząsteczka kwasu tereftalowego jest znakomitym elementem budulcowym, który z liniowymi ditopowymi tektonami akceptorowymi (np. 4,4'-bipirydyną) tworzy prawie wyłącznie układy polimeryczne (Rys. 1.3a).



Rysunek 1.3. Przykładowe sposoby połączeń donorowych i akceptorowych tektonów ditopowych 180° (a) oraz tritopowych 120° (b). Linie przerywane reprezentują syntony supramolekularne stabilizowane wiązaniami niekowalencyjnymi.

Nie mniej ważne są cząsteczki tritopowe, których donory lub akceptory znajdują się pod kątem 120°. Układają się one często w przypominające plaster miodu warstwy (Rys. 1.3b), które są atrakcyjne nie tylko

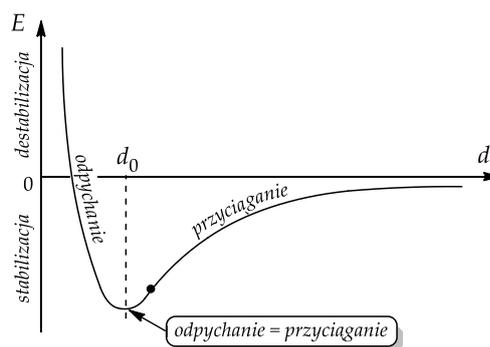
z czysto estetycznego punktu widzenia, ale również jako podstawa do opracowywania materiałów o potencjalnym wykorzystaniu w procesie inkludowania i/lub rozdziału cząsteczek innych związków chemicznych.

Projektowanie i synteza struktur krystalicznych o pożądanym właściwościach fizycznych i chemicznych wymaga dobrej znajomości i umiejętności wykorzystywania podstawowych narzędzi w inżynierii kryształu w postaci oddziaływań międzycząsteczkowych, które szczegółowo omówiłem w następnym rozdziale.

1.2. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W INŻYNIERII KRYSZTAŁU

Kryształ związku organicznego jest zbiorem molekuł ułożonych w sposób regularny i powtarzający się w całej jego objętości. Układ taki jest stabilizowany oddziaływaniami międzycząsteczkowymi słabszymi od wiązań kowalencyjnych występujących pomiędzy atomami. Stąd też nazywane są wiązaniami niekowalencyjnymi lub drugorzędowymi (ang. *secondary bonding interactions, SBIs*).¹⁹ Występują one w każdym związku chemicznym, a fakt ich niższej energii wcale nie umniejsza ich wartości, ponieważ przez częstotliwość występowania mają one znaczny wpływ na podstawowe właściwości fizyko-chemiczne substancji, takie jak temperatura topnienia i wrzenia, gęstość, entalpie parowania i skraplania itp. Dzięki nim nawet całkowicie niepolarne cząsteczki mogą występować w stanie ciekłym i stałym.

Rysunek 1.4 przedstawia schematyczny zapis zależności energii potencjalnej od odległości pomiędzy dwoma atomami lub cząsteczkami (tzw. krzywa Morse'a) dla typowego oddziaływania niekowalencyjnego. Energia przyjmuje ujemne wartości dla każdej odległości powyżej d_0 (nazywanej równowagową) oraz dla części z nich będących mniejszymi od d_0 , przy czym minimum energetyczne znajduje się przy odległości międzyatomowej d równej d_0 . Dodatkowo warto zauważyć, że dla bardzo niskich wartości d oś pozioma odpowiada zerowej energii potencjalnej i dzieli wykres na regiony stabilizacji ($E < 0$) i destabilizacji układu ($E > 0$).



Rysunek 1.4. Wygląd krzywej Morse'a dla tworzenia oddziaływania międzycząsteczkowego. Zaznaczono obszary stabilizacji oraz destabilizacji, a także odpychania i przyciągania. Czarną kropką oznaczono punkt przegięcia.^{19,20}

Energię układu należy odróżnić od sił w nim występujących. W odległości równowagowej składowe przyciągania i odpychania atomów są równe, tj. siła jest równa zero. Dla d różnej od d_0 pojawia się siła, która próbuje ustalić optymalną geometrię układu. Dla wszystkich odległości $d > d_0$ siła ta jest przyciągająca, natomiast dla $d < d_0$ – odpychająca. Największa siła przyciągania występuje w punkcie przegięcia krzywej (zaznaczonym na wykresie), który odpowiada geometrii najmniej stabilnej. Ponadto, im ostrzejsze minimum, tym większe siły pojawiające się podczas jakichkolwiek zmian i zniekształceń. Siły odpychające rosną o wiele szybciej niż przyciągające i osiągają bardzo duże wartości dla małych odległości d .

W związku z rozgraniczeniem energii oraz sił w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych korzysta się z terminów „stabilizująca” i „destabilizująca”, mówiąc o energii, natomiast „przyciągające” i „odpychające” w przypadku sił.¹⁹

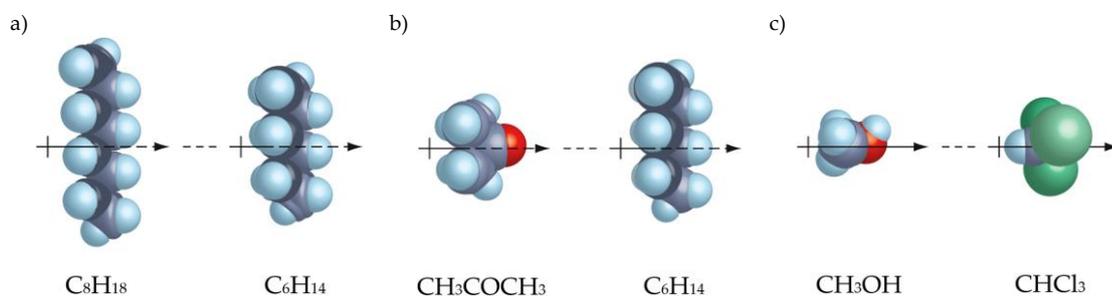
Warto zauważyć, że przedstawiona krzywa Morse'a wygląda analogicznie jak w przypadku tworzenia wiązania kowalencyjnego z tą różnicą, że w porównaniu z nią jest o wiele płytsza, tj. minimum energe-

tyczne znajduje się przy znacznie wyższych wartościach, co graficznie pokazuje, że interakcje drugiego rzędu są słabsze niż kowalencyjne.

Oddziaływania międzycząsteczkowe dzieli się i nazywa w zależności od tego, jakie atomy są zaangażowane w ich tworzenie. Wyróżniamy więc wiązania wodorowe, oczywiście tworzone przez atomy wodoru, ale także halogenowe, chalcogenowe czy pniktogenowe. W przypadku trzech ostatnich nomenklatura opiera się na zwyczajowych nazwach pierwiastków głównych grup układu okresowego. Są to zatem oddziaływania tworzone przez odpowiednio atomy fluorowców, tlenowców i azotowców. W ostatnich latach pogłębione badania struktur krystalicznych oraz obliczenia teoretyczne wykazały istnienie oddziaływań tworzonych również przez inne atomy – węglowców, borowców, a nawet gazów szlachetnych. W angielskiej literaturze znane są one odpowiednio jako *tetrel*, *icosagen* (lub *triel*) i *aerogen bond*.^{21–25}

Sama definicja oddziaływań drugorzędowych (SBIs) została wprowadzona przez Nathaniela Alcocka w 1972 roku, który na podstawie analizy bazy struktur krystalicznych zauważył, że niektóre odległości pomiędzy parami atomów są większe niż długości wiązań kowalencyjnych, ale krótsze niż suma ich promieni van der Waalsa, co musi wskazywać na pewnego rodzaju interakcje pomiędzy tymi atomami.^{18,26} Takie kontakty występować mogą w obrębie pojedynczej cząsteczki (wiązanie wewnątrzcząsteczkowe) lub pomiędzy nimi (międzycząsteczkowe).

Do tej grupy często zalicza się również oddziaływania van der Waalsa (vdW), dla których zwykle nie obserwuje się odległości międzyatomowych mniejszych niż suma promieni vdW. Są to jednak podstawowe interakcje występujące pomiędzy wszystkimi typami cząsteczek. Posiadają niską energię i nie są tak ukierunkowane, jak pozostałe wiązania. Wyróżnia się trzy ich typy: oddziaływania dyspersyjne, które w literaturze często można znaleźć pod nazwą sił Londona, oddziaływania typu dipol–dipol indukowany oraz dipol–dipol (Rys. 1.5).



Rysunek 1.5. Typy oddziaływań van der Waalsa: a) dyspersyjne (Londona), b) dipol–dipol indukowany, c) dipol–dipol (strzałki symbolizują trwałe lub chwilowy moment dipolowy).²⁷

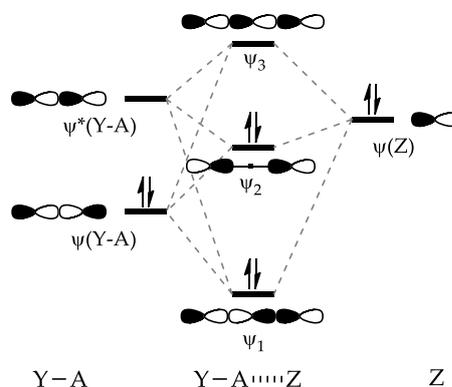
Elektrony pozostają w ciągłym ruchu, dlatego nawet w niepolarniej cząsteczce może dojść do pewnego rodzaju akumulacji ładunku ujemnego w jednej części cząsteczki i dodatniego w innej, co prowadzi do wytworzenia małego, chwilowego dipola elektrycznego. Powoduje on zniekształcenie chmury elektronowej w sąsiedniej cząsteczce, ta w następnej itd. Prowadzi to do wytworzenia wielu tzw. dipoli indukowanych, które mimo krótkiego czasu życia oddziałują ze sobą na zasadzie przyciągania elektrostatycznego (Rys. 1.5a). W ten sposób tłumaczy się pierwszy typ oddziaływań vdW. W drugim trwałe dipole (np. cząsteczka ketonu, Rys. 1.5b), zbliżając się do cząsteczki niepolarniej, zniekształca jej chmurę elektronową, wytwarzając dipol indukowany i powodując przyciąganie się przeciwnie naładowanych obszarów. Siła w przypadku tych dwóch typów oddziaływań zależy od polaryzowalności rozpatrywanych cząsteczek i jest większa dla większych atomów (np. jodu).²⁸ Obecność w cząsteczce mniej polaryzowalnych atomów, takich jak fluor, utrudnia odkształcenie chmury elektronowej. Jest to powodem, dla którego perfluoroalkany mimo większej

masy cząsteczkowej posiadają nadzwyczajnie niskie temperatury wrzenia porównywalne z ich niefluorowanymi analogami.²⁹ Oddziaływania typu dipol-dipol są najsilniejszym typem sił van der Waalsa i polegają na elektrostatycznym przyciąganiu się cząsteczek obdarzonych trwałym momentem dipolowym wynikającym z obecności silnie elektroujemnych atomów (fluoru, tlenu, azotu).

Oddziaływania van der Waalsa są siłami krótkiego zasięgu. Ich energia jest odwrotnie proporcjonalna do szóstej potęgi odległości pomiędzy cząsteczkami, więc wraz z oddalaniem się cząsteczek od siebie bardzo szybko zdąża do zera. Energia tych interakcji zwykle wynosi od kilku do kilkudziesięciu kJ/mol.²⁸ Mimo to przez niektórych uważane są za synton supramolekularny wykorzystywany głównie w projektowaniu monowarstw.^{8,30}

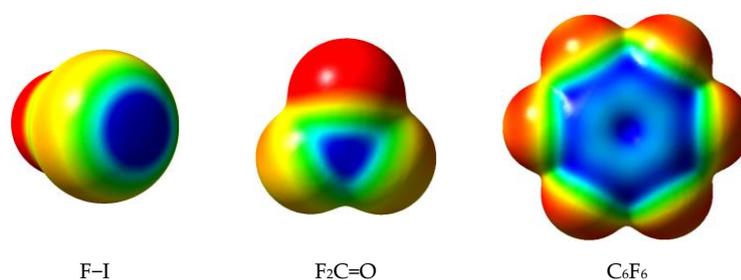
Wiązania wodorowe, halogenowe, chalcogenowe czy pniktogenowe są szczególnymi przypadkami oddziaływań typu dipol-dipol. Schematycznie można je zapisać w postaci $(Y)_n-A \cdots Z$, gdzie $(Y)_n-A$ oznacza donor, a Z – akceptor wiązania, natomiast linia przerywana lub kropkowana (\cdots) symbolizuje oddziaływanie pomiędzy atomami A i Z . Gdy $A = H$, mówimy o wiązaniu wodorowym, natomiast gdy pod tym symbolem kryje się fluorowiec czy tlenowiec – o halogenowym i chalcogenowym itd. Symbol n przyjmuje wartości zależnie od wiązalności atomu A . Atom wodoru tworzy maksymalnie jedno wiązanie kowalencyjne, halogeny również najczęściej są jednowiązalne, dlatego w tych przypadkach symbol pomija się i oddziaływanie zapiszemy jako $Y-A \cdots Z$. Dla chalcogenów i pniktogenów n przyjmuje wartość odpowiednio 2 i 3. Należy wspomnieć, że w literaturze często spotyka się odmienne nazewnictwo składowych wiązania wodorowego, które definiuje $Y-H$ jako akceptor *pary elektronowej*, a Z jako jej donor. Aby pod tym względem ujednoczyć wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe, w niniejszej pracy cząsteczka zawierająca ugrupowanie $Y-H$ będzie rozumiana jako donor wiązania wodorowego.

W większości przypadków natura oddziaływań drugorzędowych opiera się na przyciąganiu elektrostatycznym (typu dipol-dipol). Jednak wraz ze wzrostem energii wiązania posiada ono coraz większy charakter kowalencyjny¹⁸ i staje się oddziaływaniem na zasadzie przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer*, CT). Zakłada się, że wolna para elektronowa atomu Z zostaje przeniesiona na orbital antywiązący σ^* wiązania $Y-A$. Wówczas następuje kombinacja czteroelektronowego, trójcentrowego i asymetrycznego układu trzech orbitali atomów Y , A i Z prowadząca do powstania trzech nowych, zhybrydowanych orbitali molekularnych (Rys. 1.6): obsadzonego orbitalu wiążącego o najniższej energii zlokalizowanego pomiędzy atomami Y i A (ψ_1), obsadzonego orbitalu niewiążącego (lub słabo wiążącego) znajdującego się między atomami A i Z (ψ_2) oraz pustego orbitalu antywiążącego (ψ_3).³¹ Warto wspomnieć, że wiązanie $Y-A$ podczas tworzenia oddziaływania drugiego rzędu wydłuża się.³²



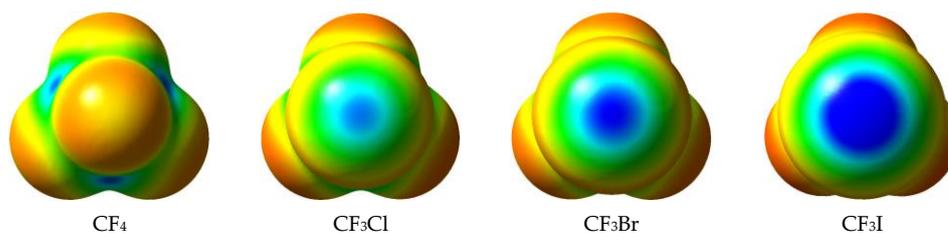
Rysunek 1.6. Diagram orbitali molekularnych podczas powstawania wiązania drugiego rzędu $Y-A \cdots Z$.³¹

Zaprezentowane powyżej tłumaczenie powstawania oddziaływań drugorzędowych nie uzasadnia jednak wszystkich obserwowanych empirycznie zjawisk, np. faktu, że atomy fluoru i tlenu nie są donorami odpowiednio wiązań halogenowych i chalcogenowych. Stąd naukowcy bardzo często sięgają po alternatywne tłumaczenie istnienia tego typu oddziaływań, posługując się terminem dziur σ i dziur π . Są one regionami o dodatniej wartości potencjału elektrostatycznego (zmniejszonej gęstości elektronowej) znajdującymi się na atomach A w miejscu pustych lub częściowo pustych orbitali antywiązących (odpowiednio σ^* i π^*). Dziury σ są więc umiejscowione na przedłużeniu wiązania pojedynczego Y-A, dziury π zaś prostopadle do rozważanego fragmentu cząsteczki zawierającego wiązania wielokrotne (np. na atomie węgla grupy karbonylowej czy w obrębie pierścienia heksafluorobenzenu).^{33,34} Obszary te są zdolne do oddziaływania z cząsteczkami lub ich fragmentami wykazującymi dużą gęstość elektronową. Na Rys. 1.7 przedstawiono mapy potencjału elektrostatycznego (ESP) dla wybranych cząsteczek posiadających dziurę σ lub π oznaczoną kolorem niebieskim.



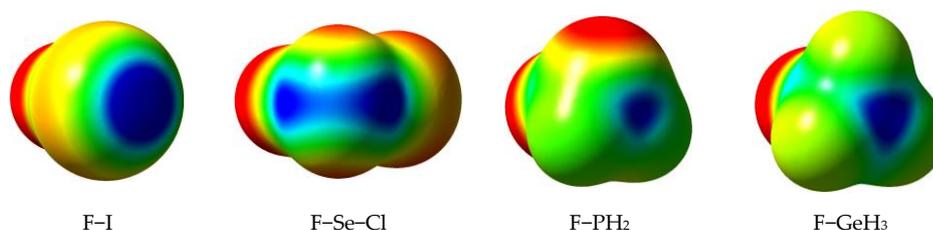
Rysunek 1.7. Dziury σ i π na mapach potencjału elektrostatycznego cząsteczek fluorku jodu, fluorofosgeny i heksafluorobenzenu obliczonych z wykorzystaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowanych na warstwy o izopowierzchni równej 0,002 au: -0,01 au (czerwony) do +0,07 au (niebieski).

Wartość potencjału elektrostatycznego dziur σ i π zwiększa się wraz ze wzrostem polaryzowalności atomu A, dlatego silniejsze wiązania drugorzędowe tworzą cięższe atomy (położone niżej w układzie okresowym). Bardzo dobrze widać to na przykładzie szeregu cząsteczek CF₃-X, gdzie X to kolejno atomy F, Cl, Br i I (Rys. 1.8).



Rysunek 1.8. Wpływ polaryzowalności atomu halogenu na wartość ESP dziury σ na przykładzie cząsteczek CF₃-X.³⁵ Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwy o izopowierzchni równej 0,002 au: -0,01 au (czerwony) do +0,05 au (niebieski).

Potencjał dziury σ i π zależy również od elektroujemności atomu Y lub atomów z nim związanych, np. atom jodu w Y-I będzie posiadał region o wyższym potencjale elektrostatycznym dla Y = F niż dla Y = C oraz wyższym dla Y = CF₃ niż dla Y = CH₃. W przypadku wiązań halogenowych najczęściej obserwuje się jedną dziurę σ , natomiast siarkowce jako dwuwiązalne mogą posiadać dwa takie obszary. Dla niesymetrycznego podstawienia, jak np. w SeFCl, możliwe jest zróżnicowanie obu dziur σ pod względem właściwości donorywowych. W ostatnich latach dowiedziono, że region dodatniego potencjału występuje również na kowalencyjnie związanych atomach pniktogenów i tetrel³³ (Rys. 1.9).



Rysunek 1.9. Dziury σ występujące na atomach wybranych grup pierwiastków.³⁵ Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwy o izopowierzchni równej 0,002 au: -0,01 au (czerwony) do +0,07 au (niebieski).

Jak wspomniałem wyżej, pierwszą przesłanką istnienia oddziaływań międzycząsteczkowych jest to, że w strukturze krystalicznej występują pary atomów położonych w odległości mniejszej niż suma ich promieni van der Waalsa. Z krystalograficznego punktu widzenia niemożliwe jest więc stwierdzenie istnienia oddziaływania w przypadku odległości większych. Nieco zaskakującym jest fakt, że analizując strukturę krystaliczną, nie jesteśmy nawet w stanie powiedzieć ze stuprocentową pewnością, czy obserwowane *nietypowe* kontakty są stabilizujące czy też nie. Ten ostatni przypadek zachodzi jednak dość rzadko i wówczas z pomocą przychodzą inne metody.

Mianowicie, aby empirycznie potwierdzić stabilizującą naturę wiązania, można sięgnąć po badania spektroskopowe. Dla przykładu, tworzenie oddziaływania wodorowego wiąże się z wydłużeniem wiązania X-H, co przejawia się batochromowym przesunięciem odpowiadającego jemu pasma absorpcji na widmie w podczerwieni. Po drugie można na nim zaobserwować również nowe pasma wynikające z powstania tego wiązania. Inną metodą, którą można zastosować jest spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Obserwuje się w niej zmiany wartości przesunięcia chemicznego pod wpływem tworzenia wiązań międzycząsteczkowych. Silnym dowodem mówiącym o naturze obserwowanego lub domniemanego wiązania są również obliczenia kwantowo-chemiczne, które w większości przypadków jednoznacznie rozstrzygają, czy jest ono stabilizujące czy też nie.³⁶

W poniższych podrozdziałach kolejno opisuję najważniejsze z punktu widzenia inżynierii kryształu oddziaływania niekowalencyjne.

1.2.1. Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe (HB) jest do tej pory najczęściej wykorzystywanym i najbardziej uniwersalnym oddziaływaniem międzycząsteczkowym chętnie stosowanym w inżynierii kryształu do konstrukcji struktur ponadcząsteczkowych. Klasycznie definiuje się je jako przyciągające oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru związanym z silnie elektroujemnym atomem (najczęściej fluoru, tlenu czy azotu) a atomem posiadającym wolne pary elektronowe ($Y-H\cdots Z$). W myśl tej definicji atom wodoru posiada znaczny cząstkowy ładunek dodatni wynikający z przesunięcia chmury elektronowej w stronę atomu elektroujemnego pierwiastka i oddziałuje z atomem posiadającym co najmniej jedną wolną parę elektronową. Jest zatem postrzegane zarówno jako oddziaływanie typu dipol-dipol, jak i kwas-zasada w świetle teorii Lewisa.

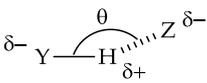
Podana powyżej definicja, mimo że najbardziej rozpowszechniona, nie jest ścisła i nie tłumaczy wielu przypadków występowania wiązania wodorowego.²⁰ Po pierwsze, aby Y-H tworzyło takie oddziaływanie, atom Y zdecydowanie nie musi być silnie elektroujemny. Wystarczy, że wiązanie jest Y-H jest nieco spolaryzowane. Stąd do tej grupy zaliczymy także interakcje tworzone przez C-H niezależnie od hybrydyzacji atomu węgla – jakże często występujące w związkach organicznych. Po drugie, akceptor wiązania nie

musi posiadać wolnej pary elektronowej, a tylko dostępny dla atomu wodoru obszar zwiększonego cząstkowego ładunku ujemnego. Dlatego do wiązań wodorowych zaliczamy również interakcje atomów wodoru z chmurą elektronów π wiązania potrójnego oraz pierścienia aromatycznego.

W związku z tym Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) w 2011 roku uogólniła powyższą definicję i obecnie przedstawia się ona następująco: wiązanie wodorowe to przyciągające oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru lub fragmentem Y-H, w którym Y jest bardziej elektroujemny od H, a atomem lub grupą atomów znajdujących się w tej samej bądź innej cząsteczce, przy czym istnieje dowód potwierdzający utworzenie wiązania.³⁶

Podczas projektowania struktury krystalicznej z zastosowaniem wiązań wodorowych ważne jest, aby wiedzieć, które z nich odznaczają się najwyższą mocą, a co za tym idzie, które powstają szybciej w procesie agregacji cząsteczek (powstawania kryształu). Wartość energii wiązania jest wypadkową kilku czynników: przyciągających i odpychających oddziaływań elektrostatycznych, a także dyspersyjnych i przeniesienia ładunku. Im wyższa elektroujemność atomów Y i Z (donora i akceptora protonu), tym wiązanie jest silniejsze. Kąt walencyjny pomiędzy atomami Y-H...Z również nie pozostaje bez znaczenia – im bardziej zbliżony do kąta półpełnego, tym stabilniejsze wiązanie.^{20,37} Wyróżnia się oddziaływania silne, słabe i o średniej mocy (Tabela 1.1).

Tabela 1.1. Podział i charakterystyka wiązania wodorowego ze względu na jego moc zależną od odległości międzyatomowych (d) oraz kąta walencyjnego (θ).²⁰

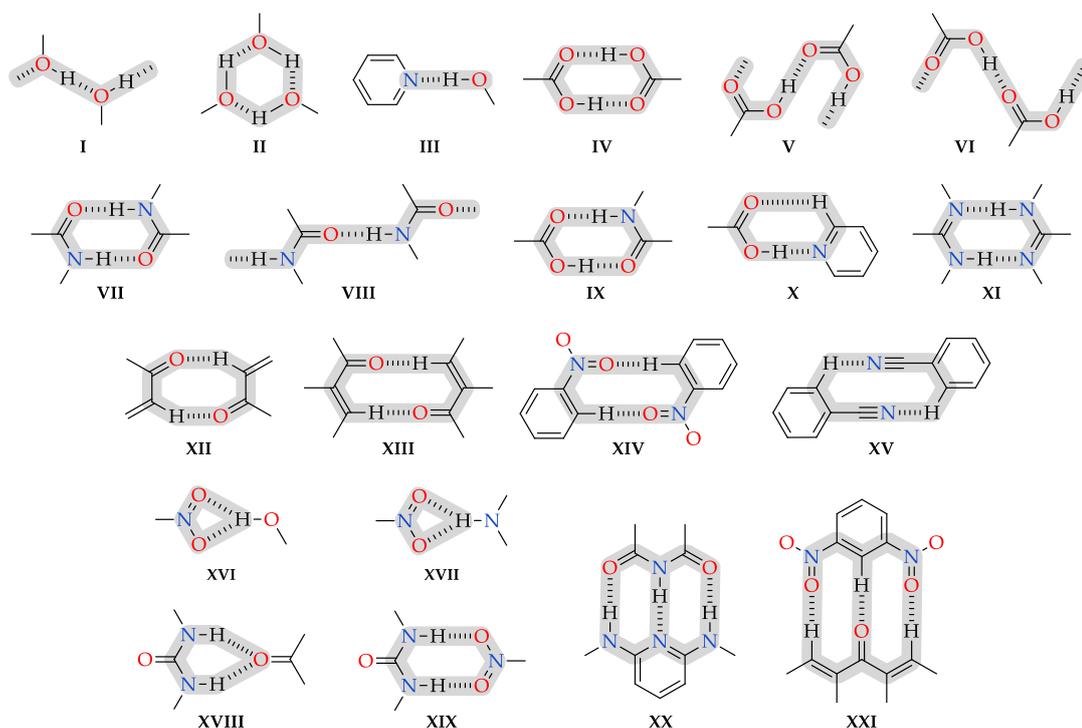
	SILNE	ŚREDNIE	SŁABE
energia wiązania [kJ/mol]	60 – 170	15 – 60	< 15
odległości międzyatomowe [Å]	Y-H \approx H...Z	Y-H < H...Z	Y-H \ll H...Z
d_{H-Z} [Å]	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
d_{Y-Z} [Å]	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
θ_{Y-H-Z} [°]	170 – 180	130 – 170	90 – 130
natura oddziaływania	głównie kowalencyjne	głównie elektrostatyczne	elektrostatyczne, dyspersyjne

Najsilniejsze znane dotąd wiązanie wodorowe występuje w anionie wodorofluorkowym, HF_2^- , i osiąga wartość około 167 kJ/mol. Fluor jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem układu okresowego, więc wydawać by się mogło, że kowalencyjnie związany „organiczny” fluor w postaci ugrupowania C-F również powinien być dobrym akceptorem wodoru. Nie jest to jednak prawda i zdecydowanie ustępuje on atomom tlenu i azotu. Ten zaskakujący fakt tłumaczony jest niską zasadowością, nisko położonym poziomem energetycznym wolnych par elektronowych oraz niską polaryzowalnością atomu fluoru.³⁸ Mimo to związki organiczne zawierające ten pierwiastek są szeroko wykorzystywane w inżynierii kryształu. Szczególnie znaczenie posiadają pierścienie perfluorowane, które zapewniają silne oddziaływania π -elektronowe. Ponadto, atomy fluoru poprzez silny efekt indukcyjny zwiększają potencjał elektrostatyczny dziur σ znajdujących się na innych atomach.

Obecność wiązania wodorowego w związku chemicznym powoduje znaczne podwyższenie jego temperatur topnienia i wrzenia, a także wpływa na jego rozpuszczalność. Zwykle związki zawierające ugrupowania hydroksylowe dobrze rozpuszczają się w wodzie, a wraz ze wzrostem liczby grup OH w cząsteczce ich rozpuszczalność wzrasta. Wiązania wodorowe są kluczowym i niezmiernie często spotykanym oddziaływaniem w przyrodzie, w tym we wszystkich organizmach żywych, w których odpowiadają w dużej mierze za utrzymywanie prawidłowej struktury kwasów nukleinowych (podwójna

helisa DNA) oraz białek (α -helisa, β -kartka, β -zwrot itp.). Biorą także udział w reakcjach enzymatycznych, uczestniczą w transporcie składników odżywczych przez błonę i wielu innych.³⁹

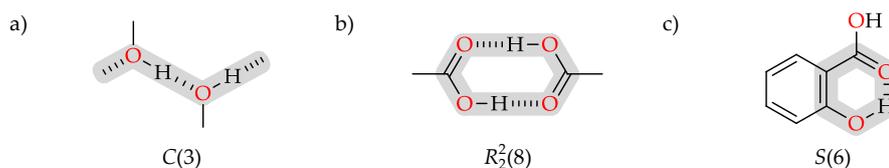
Jak już wspomniałem, wiązania wodorowe są jednym z kluczowych narzędzi wykorzystywanych w chemii supramolekularnej i inżynierii kryształu. Swoją użyteczność zawdzięczają mocy i względnej kierunkowości, a także powszechności występowania, ponieważ tworzy je wiele klas związków. Właśnie dzięki tym cechom możliwe było wyodrębnienie szeregu syntonów supramolekularnych stabilizowanych wiązaniami wodorowymi (Rys. 1.10).



Rysunek 1.10. Popularne syntyony supramolekularne tworzone przez wiązania wodorowe.

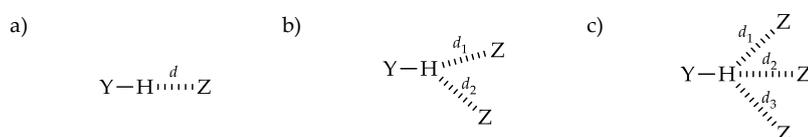
W celu ich dokładniejszego opisu stosuje się tzw. teorię grafów zaproponowaną przez Margaret Etter w 1990 roku.⁴⁰ Oddziaływanie zapisuje się schematycznie w postaci $G_d^a(n)$, zawierającej takie informacje, jak typ motywu (G), liczbę akceptorów (a) i donorów (d) wiązania wodorowego oraz całkowitą liczbę atomów zaangażowanych w tworzenie danego motywu (n). Wyróżniono cztery podstawowe typy motywów: łańcuchowy (C), cykliczny (R), wewnątrzcząsteczkowy (S) oraz pojedynczy (D).⁴¹ Dla przykładu, cząsteczki alkoholi najczęściej tworzą łańcuchy **I**, kwasy karboksylowe w większości agregują się w ciele stałym za pomocą syntonów **IV**, natomiast cząsteczki kwasu salicylowego tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Schematycznie zapiszemy je więc jako odpowiednio: $C(3)$, $R_2^2(8)$ oraz $S(6)$ (Rys. 1.11). Jak można zauważyć, w sytuacji, gdy $a = d = 1$, wartości te pomijają się.

System grafów zaprojektowany został dla wiązań wodorowych, jednak szybko znalazł zastosowanie dla pozostałych oddziaływań drugorzędowych.



Rysunek 1.11. Przykłady międzycząsteczkowego (a, b) i wewnątrzcząsteczkowego (c) wiązania wodorowego wraz z przypisanymi symbolami w teorii grafów.

W strukturach krystalicznych najczęściej atom wodoru oddziałuje z jednym akceptorem. Jednak izotropowy charakter tego atomu powoduje, że istnieją również przypadki, gdzie może on koordynować większą liczbę akceptorów: dwa (wówczas wiązanie wodorowe nazywane jest dwucentrowym, rozwidlonym lub rozgałęzionym), rzadziej trzy i cztery (odpowiednio trójcentrowe i czterocentrowe)²⁰ (Rys. 1.12).

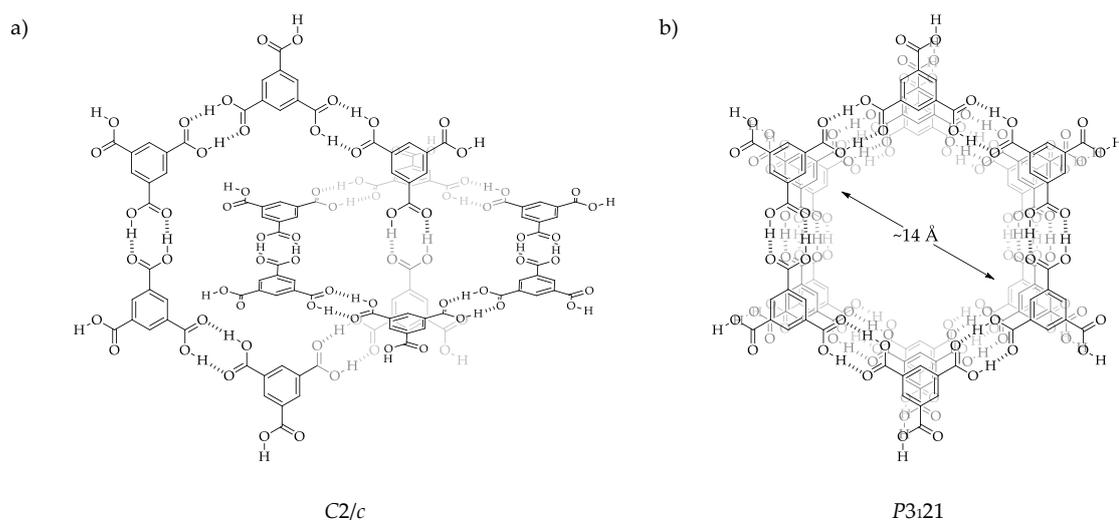


Rysunek 1.12. Typy mostków wodorowych: a) dwucentrowy; b) trójcentrowy; c) czterocentrowy. Długości wiązań d mogą, ale nie muszą być równe sobie.²⁰

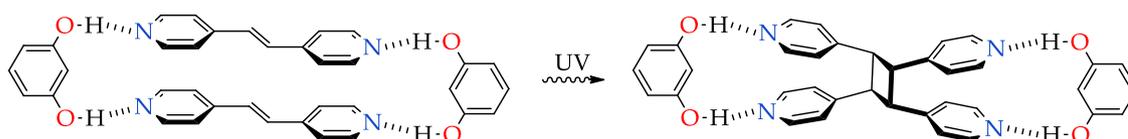
W strukturach krystalicznych kwasów karboksylowych zaobserwowano dimeryczne syntony **IV**, katemery (m.in. **V–VI**) oraz pierścienie składające się z trzech grup karboksylowych.^{12,42} Spośród nich zdecydowanie najczęściej pojawia się dimer $R_2^2(8)$. Posiada on więc największe znaczenie w inżynierii kryształu i projektując związek z grupą $-\text{COOH}$, możemy spodziewać się, że jego cząsteczki w pierwszej kolejności utworzą dimery (pod warunkiem, że nie zawierają innych silnych donorów wiązań), a dopiero potem inne motywy strukturalne. Katemery występują dużo rzadziej, ponieważ posiadają niższą entropię i są bardziej wrażliwe na zawady steryczne powodowane przez duże podstawniki.^{12,13,43}

Kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy (**btca**) w ciele stałym tworzy wysoce uporządkowaną, strukturę o topologii plastra miodu stabilizowaną wiązaniami wodorowymi w formie syntonów **IV** (Rys. 1.13). Na każdy heksagon składa się 6 cząsteczek kwasu, a średnica okręgu, który można wpisać w tę strukturę, wynosi nieco ponad 14 Å. Co ciekawe, w komórce elementarnej jednego z dwóch znanych odmian polimorficznych tego związku znajduje się aż 48 cząsteczek, które tworzą wzajemnie przeplatające się pod kątem około 70° warstwy.⁴⁴ W drugiej odmianie cząsteczki kwasu nie wypełniają całej przestrzeni, a układają się w porowatą strukturę z cylindrycznymi przestrzeniami wypełnionymi molekułami rozpuszczalnika.⁴⁵

Wiązania wodorowe z powodzeniem zostały wykorzystane do przeprowadzenia reakcji fotocykloaddycji [2 + 2] w ciele stałym. Najwcześniejszym i najczęściej cytowanym przykładem jest kokryształ (*E*)-1,2-bis(4-pirydylo)etylenu (**bpen**) z rezorcyną (**res**) (Rys. 1.14), w którym została wykorzystana wspomniana kierunkowość wiązań wodorowych.⁴⁶ Grupy hydroksylowe **res** są bowiem ułożone w taki sposób, że kokryształizacja tych dwóch związków doprowadziła do powstania heterotetramerów, w których cząsteczki **bpen** położone są nad sobą, a wiązania podwójne znajdują się w odległości 3,65 Å. Jest ona mniejsza od 4 Å, więc według reguł Schmidta⁵ pozwala na zajście reakcji fotodimeryzacji. I rzeczywiście, naświetlenie promieniowaniem UV prowadzi do utworzenia pierścienia cyklobutanu. Atutem tego procesu jest to, że reakcja przebiega w sposób całkowicie stereospecyficzny oraz z ilościową wydajnością.⁴⁶

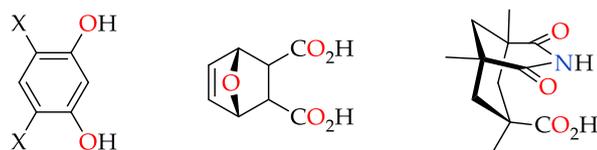


Rysunek 1.13. Schemat sieci krystalicznej dwóch polimorfów kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego (btca) krystalizującego w: a) jednoskośnej grupie $C2/c$;⁴⁴ b) trygonalnej grupie $P3121$.⁴⁵



Rysunek 1.14. Reakcja fotodimeryzacji **bpen** w kokryształe **bpen-res**.⁴⁶

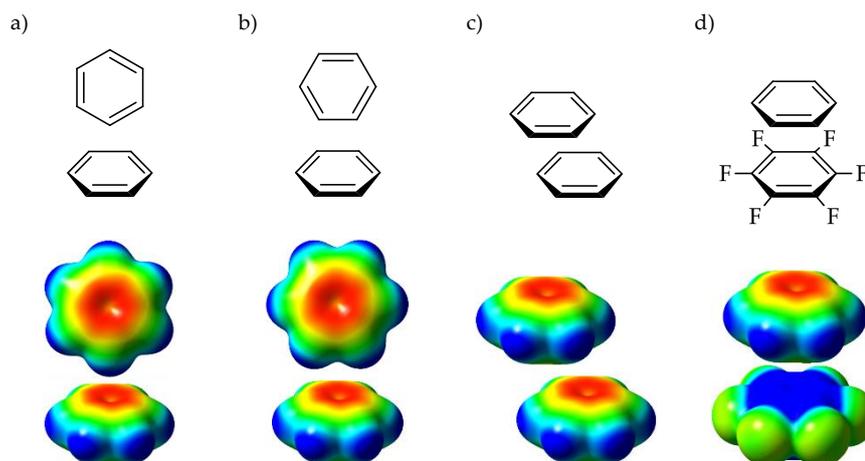
Na przestrzeni lat pojawiło się wiele modyfikacji tej fotocyklizacji wykorzystujących podstawione pochodne rezorcyny,^{47,48} ale także inne donory wiązania wodorowego, w tym sztywne konformacyjnie bicykliczny kwas dikarboksylowy⁴⁹ czy cząsteczki zawierające ugrupowanie $-COOH$ i imidowe⁵⁰ (Rys. 1.15).



Rysunek 1.15. Cząsteczki donorów wiązań wodorowych wykorzystywane do przeprowadzania reakcji fotocykloaddycji w ciele stałym ($X = Cl, Br, I$).

1.2.2. Oddziaływania π -stackingowe

Na Rys. 1.1 (str. 13) oprócz syntonów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi, halogenowymi i chalcogenowymi przedstawiłem również trzy obejmujące interakcje pomiędzy pierścieniami aromatycznymi (**XXII–XXIV**). Odzwierciedlają one znane w chemii i inżynierii kryształu oddziaływania π -elektronowe nazywane również oddziaływaniami $\pi \cdots \pi$ oraz stackingowymi (od ang. *π -stacking interactions*). Ich energia jest niższa w porównaniu z innymi wiązaniami drugorzędowymi i zwykle wynosi od kilku do około 50 kJ/mol.⁵¹ Są również zdecydowanie mniej kierunkowe niż wiązania wodorowe czy halogenowe. Cząsteczki aromatyczne mogą układać się w przestrzeni na wiele różnych sposobów. Kilka typowych orientacji zilustrowałem na przykładzie cząsteczki benzenu (Rys. 1.16).⁵²



Rysunek 1.16. Sposoby wzajemnego ułożenia pierścieni aromatycznych wraz z ich reprezentacją w formie map potencjału: a) prostopadły w kształcie litery T (jednocentrowy); b) prostopadły w kształcie litery T (dwucentrowy); c) równoległe przesunięty; d) o ułożeniu kanapkowym. Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwiczy o izopowierzchni równej 0,002 au: -0,025 au (czerwony) do +0,025 au (niebieski).

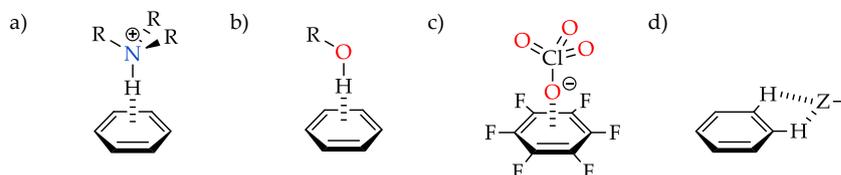
Obliczone mapy potencjału uwidaczniają rozkład ładunku w cząsteczce benzenu. Nad i pod pierścieniem znajduje się obszar ujemnego potencjału pochodzącego od zdelokalizowanej chmury elektronów π , na peryferiach zaś obręcz dodatniego potencjału w miejscu atomów wodoru. W cząsteczce wstępnie więc moment kwadrupolowy, dzięki któremu molekuly mogą układać się w przestrzeni prostopadłe do siebie, tworząc układy w kształcie litery T (często nazywanym *face-to-edge*) (Rys. 1.16a-b), lub równoległe – wówczas cząsteczki przesunięte są względem siebie (układ *face-to-face*) (Rys. 1.16c). W obecności silnie elektroujemnych atomów lub grup funkcyjnych (takich jak atomy fluoru czy grupy NO₂) rozkład ładunku ulega odwróceniu. Wówczas możliwe jest oddziaływanie typu kanapkowego (który także zalicza się do *face-to-face*), gdzie występuje przyciąganie pomiędzy obszarem zwiększonej i zmniejszonej gęstości elektronowej odpowiednio cząsteczki benzenu i np. heksafluorobenzenu (Rys. 1.16d).

W strukturze krystalicznej benzenu (niezależnie od formy polimorficznej) cząsteczki układają się niemal prostopadłe do siebie (oddziaływanie *face-to-edge*).⁵³ W przypadku heksafluorobenzenu występuje nieco inna agregacja molekuł, ale również nie obserwuje się ułożenia równoległego.⁵⁴ Obie substancje są cieczeniami o temperaturze topnienia nieco ponad 5°C, natomiast po zmieszaniu tworzą kryształy topiące się dopiero w temperaturze 23,7°C, tj. w przybliżeniu o 19°C wyższej.⁵¹ Ten fenomen zaobserwowany już w 1960 roku⁵⁵ wynika z silnych oddziaływań stackingowych pomiędzy składnikami tego kokryształu, w którym cząsteczki układają się w warstwy. Pokazuje to również, że oddziaływania aren...perfluoroaren są znacznie silniejsze od tych, które występują w samym benzenie i jego perfluorowanym analogu.

Z powyższych obserwacji wynika, że natura oddziaływań $\pi \cdots \pi$ polega na elektrostatycznym przyciąganiu fragmentów pierścienia obdarzonych przeciwnymi ładunkami. Badania spektroskopowe kokryształu C₆H₆-C₆F₆ nie wykazują dodatkowego pasma absorpcji w widmie UV, nie jest on zatem dodatkowo stabilizowany poprzez przejście CT ($\pi \rightarrow \pi^*$).⁵⁵ W literaturze można jednak znaleźć przykłady kompleksów heksafluorobenzenu z aminami aromatycznymi⁵⁶ oraz metalami przejściowymi,⁵⁷ w których taka sytuacja ma miejsce.

Z rejonem ujemnego i dodatniego potencjału elektronowego pierścienia aromatycznego mogą wiązać się również inne indywidua na zasadzie przyciągania elektrostatycznego. Z pierścieniem benzenowym oddziałują sole amoniowe i alkohole, tworząc wiązanie wodorowe typu Y-H \cdots π (zwane π -wodorowym),

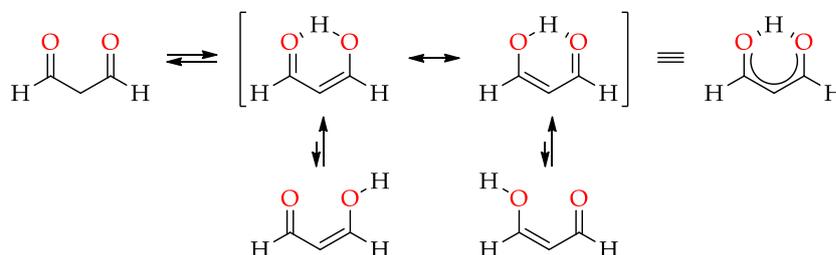
a także kationy metali alkalicznych i przejściowych (Rys. 1.17a-b). Natomiast z pierścieniami perfluorowanymi (ze względu na ich odwróconą polaryzację) mogą oddziaływać aniony⁵¹ (Rys. 1.17c). Elektroujemne atomy mogą również oddziaływać z pierścieniem benzenowym bocznie, prowadząc do powstania słabych wiązań wodorowych $C_{Ar}-H \cdots Z$ (Rys. 1.17d).



Rysunek 1.17. Oddziaływania układu π -elektronowego z: a) kationem amoniowym; b) cząsteczką alkoholu; c) anionem chloranowym(VII); a także d) oddziaływanie atomów wodoru z atomem elektroujemnym.^{51,52}

Oddziaływania donorów wiązania wodorowego z pierścieniami aromatycznymi (Rys. 1.17a-b) są o kilkanaście kJ/mol słabsze od klasycznych wiązań wodorowych. Co ciekawe, często podczas tworzenia oddziaływania $O-H \cdots \pi$ dochodzi do nieznacznego skrócenia wiązania $O-H$, a więc jest to całkowicie odwrotna sytuacja w porównaniu z klasycznymi wiązaniami wodorowymi. Na widmach IR przejawia się to przesunięciem pasma absorpcji grupy OH w stronę wyższych wartości liczb falowych, a samo wiązanie określa się wówczas jako antywodorowe.⁵¹

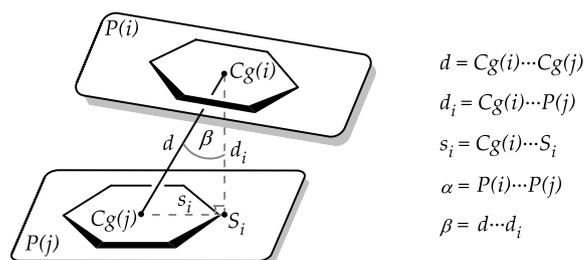
Warto wspomnieć, że wśród związków organicznych obserwuje się zjawisko *pseudo*-aromatyczności (inaczej zwanej *quasi*-aromatycznością).⁵⁸ Występuje ono na przykład w cząsteczce aldehydu malonowego, który występuje w postaci dwóch tautomerów (Rys. 1.18). W jednym z nich występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.



Rysunek 1.18. Formy tautomeryczne i rezonansowe cząsteczki aldehydu malonowego.

Tautomer ten można zapisać w postaci dwóch struktur rezonansowych, w których dochodzi do delokalizacji elektronów π . Powoduje ona, że atomy tej cząsteczki leżą w jednej płaszczyźnie. W ten sposób spełnione są dwa kryteria klasycznej aromatyczności. Dowiedziono, że forma zamknięta jest o ok. 54 kJ/mol stabilniejsza od formy otwartej.^{58,59} W związku z delokalizacją elektronów na cały ten *pseudo*-pierścień, może on tworzyć oddziaływania stackingowe z klasycznymi pierścieniami aromatycznymi, jak również z innymi *quasi*-aromatycznymi.^{60,61}

W opisie oddziaływań $\pi \cdots \pi$ wykorzystuje się kilka parametrów, które schematycznie zostały przedstawione na Rys. 1.19. Przede wszystkim podaje się odległość d pomiędzy centroidami pierścieni i oraz j , a także kąt dwuścienny α pomiędzy płaszczyznami tworzonym przez oba pierścienie ($P(i)$ i $P(j)$). Gdy kąt ten jest zbliżony do 0° , stosuje się również parametr d_i będący odległością pomiędzy centroidą $Cg(i)$ a jej rzutem prostopadłym na płaszczyznę $P(j)$ (punkt S). Często w takim przypadku podaje się również wielkość s (ang. *slippage*) odpowiadającą odległości pomiędzy środkiem pierścienia j a punktem S . W przypadku układu pierścieni typu *face-to-edge* podaje się parametry jak przy wiązaniu $C-H \cdots \pi$, tj. odległość atomu wodoru od centroidy pierścienia oraz kąt $\theta_{C-H \cdots Cg}$.



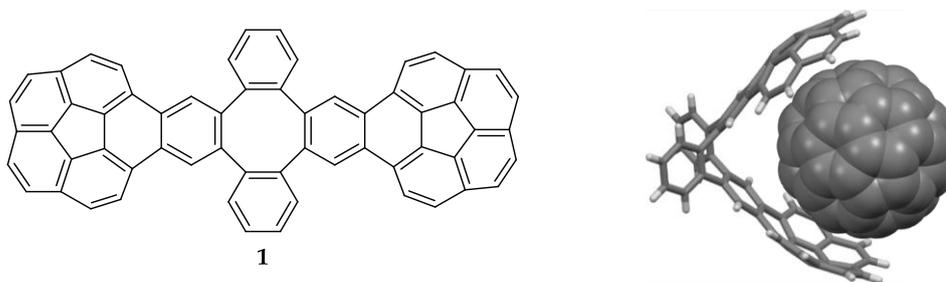
Rysunek 1.19. Parametry opisujące wzajemne położenie pierścieni aromatycznych w przestrzeni.⁶²

Odległość między centroidami jest zwykle większa w przypadku oddziaływań aren...aren niż aren...perfluoroaren. Przyjmuje się, że górną granicą, przy której możemy mówić, że występują te interakcje, jest odległość d równa $3,8 \text{ \AA}$.⁶³⁻⁶⁵ Przykłady, w których pierścienie byłyby ułożone dokładnie nad sobą ($s_i \approx 0 \text{ \AA}$) spotyka się niezwykle rzadko. Zazwyczaj są one równoległe przesunięte (ang. *off-set*), nawet w przypadku oddziaływań aren...perfluoroaren.⁶³

Oddziaływania π -elektronowe, podobnie jak wiązania wodorowe, są powszechne w organizmach żywych. Występują pomiędzy aromatycznymi zasadami purynowymi i pirymidynowymi, są więc odpowiedzialne za dodatkową stabilizację struktury kwasów nukleinowych, a w szczególności podwójnej helisy DNA. Oddziaływania grup hydroksylowych i aminowych oraz kationów amoniowych z pierścieniami aromatycznymi (reszt aminokwasowych feniloalaniny, tyrozyny czy tryptofanu) prowadzą do stabilizacji drugo- i trzeciorzędowej struktury białek, a także biorą udział w procesie ich fałdowania.^{51,52,66} Oddziaływania $\pi \cdots \pi$ są również brane pod uwagę podczas prac nad nowymi lekami, których cząsteczki (w procesie dockowania nazywane ligandami) mają za zadanie jak najlepiej dopasować się np. do miejsca aktywnego enzymu.⁶⁷⁻⁶⁹

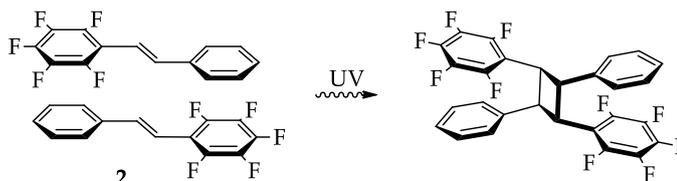
W inżynierii kryształu i chemii supramolekularnej oddziaływania π -stackingowe często są przyćmiewane innymi, silniejszymi i bardziej kierunkowymi wiązaniami. Jednak rzadko spotyka się przykłady związków wykorzystywanych w projektowaniu struktur krystalicznych, w których nie byłoby pierścienia aromatycznego. Donory i akceptory wiązań wodorowych, halogenowych i chalcogenowych, wszelkie struktury typu COF (ang. *covalent organic frameworks*) – wszystkie zawierają co najmniej jeden taki pierścień w swojej strukturze. Zatem syntony XXII–XXIV (Rys. 1.1, str. 13) w pełni zasługują, aby znaleźć się obok takich motywów, jak dimer kwasu karboksylowego (IV) czy synton $-\text{COOH} \cdots \text{N}_{\text{Ry}}$ (X).

W literaturze można znaleźć wiele przykładów struktur krystalicznych opartych prawie wyłącznie na oddziaływaniach $\pi \cdots \pi$. Jednym z bardziej spektakularnych jest kompleks inkluzyjny rozbudowanego węglowodoru aromatycznego **1** oraz fullerenu C_{60} .⁷⁰ Przestrzenny model cząsteczki **1** przypomina pęsetę lub szczypce, które poprzez oddziaływania wklęsłych pierścieni koranulenu zakleszczają się wokół cząsteczek C_{60} (Rys. 1.20).



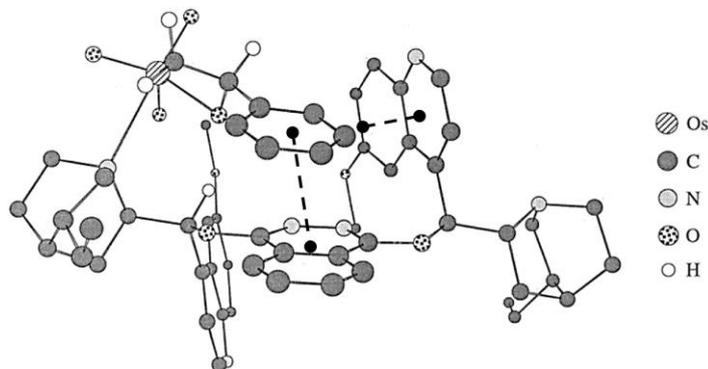
Rysunek 1.20. Wzór cząsteczki **1** (lewo) oraz sposób jej oddziaływania z cząsteczką C_{60} (prawo).⁷⁰

Podobnie jak wiązania wodorowe, oddziaływania aren...perfluoroaren również zostały wykorzystane w fotochemicznej reakcji tworzenia pierścienia cyklobutanu. W kryształach *trans*-pentafluorostilbenu (**2**) cząsteczki układają się naprzemiennie, tworząc stosy wzdłuż krystalograficznej osi *b*, w których odległość pomiędzy wiązaniami podwójnymi wynosi około 3,70 Å (Rys. 1.21). Naświetlanie kryształów tego związku promieniowaniem UV doprowadziło do utworzenia pochodnej cyklobutanu z praktycznie ilościową wydajnością i doskonałą selektywnością.⁷¹ Warto zauważyć, że w przeciwieństwie do kokryształu **bpen-res** (Rys. 1.14, str. 25) proces nie wymaga użycia dodatkowego substratu stabilizującego ułożenie cząsteczek w odpowiedniej odległości.



Rysunek 1.21. Zastosowanie oddziaływań $\pi\cdots\pi$ do przeprowadzania reakcji fotocykloaddycji [2 + 2].⁷¹

Oddziaływania π -stackingowe są również odpowiedzialne za enancjoselektywny przebieg reakcji asymetrycznej dihydroksylacji Sharplessa,⁷² w której jako chiralny ligand używa się ftalazynę podstawioną dwoma fragmentami pochodzącymi od chininy lub jej diastereoizomeru (chinidyny). Podstawniki te zawierają pierścienie chinoliny, które w etapie przejściowym tej reakcji z cząsteczką substratu tworzą oddziaływania typu *face-to-face* oraz *face-to-edge* (Rys. 1.22).



Rysunek 1.22. Struktura kompleksu przejściowego w reakcji dihydroksylacji Sharplessa składającego się z tlenku osmu(VIII), ligandu oraz substratu (liniami przerywanymi zaznaczono oddziaływania π -elektronowe).⁷³

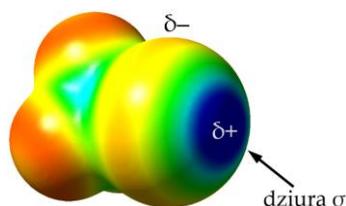
1.2.3. Wiązanie halogenowe

Wiązania halogenowe w porównaniu z wodorowymi zostały zidentyfikowane dość niedawno, niemniej w ostatnich latach zyskały bardzo dużą popularność. Związki je tworzące znalazły zastosowania w wielu dziedzinach, m.in. w inżynierii kryształu, chemii materiałów, optoelektronice, chemii medycznej, organokatalizie i in.^{17,74}

Pierwszym przykładem substancji stabilizowanej wiązaniami halogenowymi (choć wówczas takim terminem jeszcze się nie posługiwano) jest addukt amoniaku i jodu odnotowany już w 1814 roku przez M. Colina.⁷⁵ Prawie 50 lat później F. Guthrie zidentyfikował go jako kompleks o wzorze $\text{NH}_3 \cdot \text{I}_2$.⁷⁶ Pojęcie wiązania halogenowego zostało wprowadzone dopiero w 1978 roku przez Dumasa do opisu oddziaływań cząsteczek CCl_4 , CBr_4 , SiCl_4 i SiBr_4 z pirydyną, tetrahydrofuranem, tetrahydropiraniem i innymi eterami w rozpuszczalnikach organicznych.^{77,78}

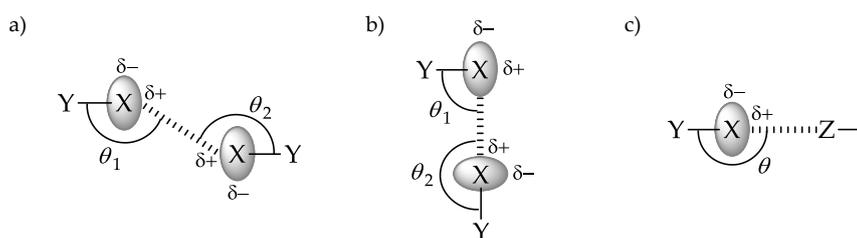
Według definicji obowiązującej od 2013 roku o wiązaniu halogenowym (XB) mówimy wtedy, gdy występuje przyciągające oddziaływanie pomiędzy elektrofilowym obszarem atomu halogenu w jednej cząsteczce a regionem nukleofilowym innej lub tej samej cząsteczki.⁷⁹ Schematycznie można to przedstawić w postaci $Y-X\cdots Z$, gdzie X to atom chloru, bromu lub jodu, a Z odzwierciedla wspomniane indywiduum posiadające region nukleofilowy. Powszechnie przyjmuje się, że atom fluoru nie jest donorem wiązania halogenowego,^{17,74} niemniej w strukturach krystalicznych związków perfluorowanych kontakty F \cdots F są często obserwowane, choć trzeba pamiętać, że ich natura jest jednak nieco inna.^{54,80}

Jak stwierdziłem na początku tego rozdziału 1.2 (str. 20), atom halogenu na przedłużeniu wiązania Y-X, tj. w miejscu orbitalu antywiążącego, posiada dziurę σ (rejon dodatniego potencjału elektrostatycznego). Należy jednak zauważyć, że prostopadle do tego wiązania znajduje się też obręcz zwiększonej gęstości elektronowej³⁵ (Rys. 1.23).



Rysunek 1.23. Mapa ESP ukazująca anizotropowy rozkład ładunku na atomie jodu cząsteczki CF₃I.

Fakt anizotropowego rozkładu gęstości elektronowej na atomie halogenu sprawia, że jest on atomem amfilowym (zarówno elektrofilem jak i nukleofilem), a więc może tworzyć, w przeciwieństwie do klasycznych wiązań wodorowych, także oddziaływania halogen \cdots halogen, w których dziura σ oddziałuje z obszarem cząstkowego ładunku ujemnego δ^- . Wśród nich wyróżnia się dwa typy wiązań Y-X \cdots X'-Y w zależności od sposobu ułożenia atomów halogenu względem siebie⁸¹ (Rys. 1.24a-b). W typie I kąty walencyjne θ_1 i θ_2 są w przybliżeniu sobie równe i obie dziury σ oddziałują z obręczą zwiększonej gęstości elektronowej atomu sąsiedniego. Typ II natomiast posiada geometrię zbliżoną do litery L ($\theta_1 \approx 90^\circ$ i $\theta_2 \approx 180^\circ$) i w nim tylko jedna dziura σ tworzy oddziaływanie. Ponadto, pierwszy typ może występować w postaci izomerów *cis* i *trans*.⁸² Wiązania inne niż halogen \cdots halogen wyodrębnia się jako osobną grupę oddziaływań (Rys. 1.24c). Charakterystyczne dla nich jest liniowe ułożenie atomów Y-X \cdots Z (kątem walencyjnym zbliżonym do kąta półpełnego).



Rysunek 1.24. Możliwe geometrie wiązania halogenowego: a) typ I oddziaływania Y-X \cdots X'-Y; b) typ II oddziaływanie Y-X \cdots X'-Y; c) pozostałe oddziaływania Y-X \cdots Z.⁸¹

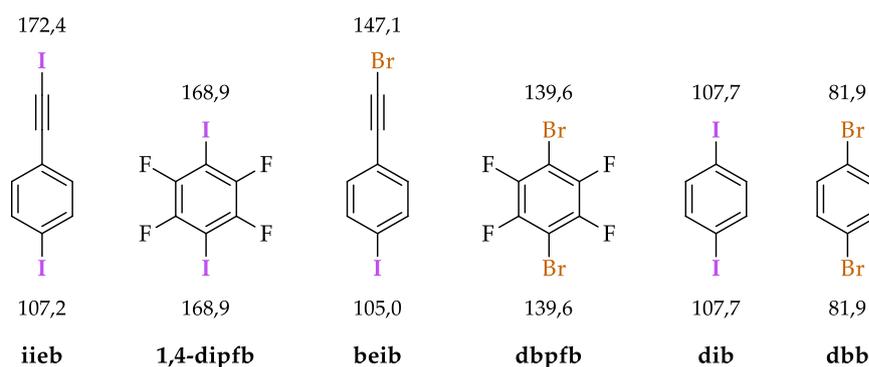
W związku z tym, że gęstość elektronowa wokół kowalencyjnie związanego atomu halogenu nie jest rozłożona równomiernie, można dla niego wyróżnić dwa promienie van der Waalsa – krótszy znajdujący się wzdłuż wiązania Y-X oraz dłuższy prostopadły do tego wiązania.⁸¹ Stąd Rys. 1.24 przedstawia atomy X jako elipsoidy, a nie sfery.⁸⁰

W literaturze można znaleźć również przypadki hiperwalencyjnych atomów halogenów (najczęściej jodu), tj. związanych z więcej niż jednym podstawnikiem. Wówczas na takich atomach występują dwie

dziury σ , przez co mogą tworzyć oddziaływania z dwoma różnymi akceptorami. Przykładem takich związków są sole diaryljodoniowe.⁸³

Moc wiązania halogenowego zwiększa się wraz ze wzrostem wartości potencjału elektrostatycznego dziury σ i zwykle rośnie w szeregu $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, co jest głównie związane z polaryzowalnością tych atomów (por. Rys. 1.8, str. 20). Wpływ na energię tego oddziaływania ma również elektroujemność oraz hybrydyzacja atomu związanego z atomem halogenu, np. $\text{C}(\text{sp})-\text{X} > \text{C}(\text{sp}^2)-\text{X} > \text{C}(\text{sp}^3)-\text{X}$.⁸¹ Akceptorem wiązania halogenowego mogą być heteroatomy zawierające wolną parę elektronową (najczęściej N, O i S), aniony (najczęściej halogenki), ale także układy π -elektronowe, takie jak pierścienie benzenowe czy wiązania potrójne (por. Rys. 1.1, str. 13).^{17,74,84} Energia wiązania halogenowego zawiera się w szerokim zakresie i wynosi od około 10 kJ/mol dla słabych XB do nawet 150 kJ/mol (dla adduktu $\text{I}_2 \cdots \text{I}^-$). Zwykle jednak jest porównywalna z mocą typowego wiązania wodorowego.¹⁷

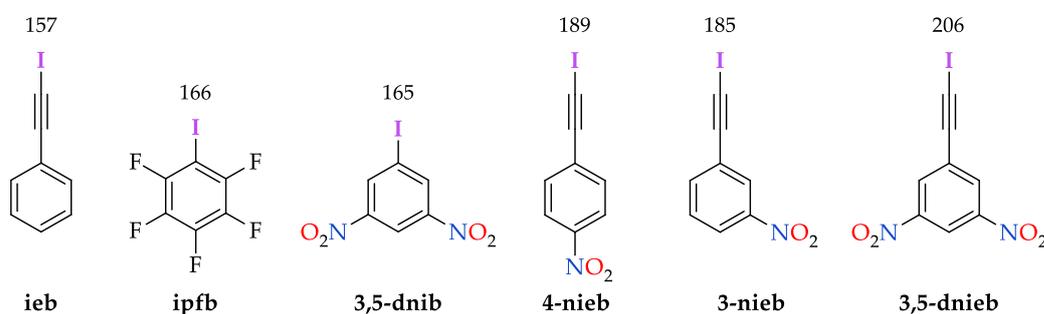
W ostatnich latach grupa prof. Christera Aakeröya opublikowała trzy prace dotyczące poszukiwania najsilniejszego donora wiązania halogenowego. W pierwszej z nich rozważane były proste ditopowe cząsteczki najczęściej wykorzystywane w inżynierii kryształu, dla których w pierwszej kolejności obliczono mapy potencjału elektrostatycznego (Rys. 1.25).¹⁰ Nie jest już zaskoczeniem, że spośród badanych halogenów, atom jodu posiada dziurę σ o wyższym potencjale elektrostatycznym. Ponadto, najwyższą wartość ESP posiada on wtedy, gdy wchodzi w skład ugrupowania jodoetynylowego. Zatem spośród rozważanych związków najlepszym donorem okazał się 1-jodo-4-jodoetynylobenzen (**iiieb**). Prawidłowością pozostaje fakt, że im wyższa wartość potencjału elektrostatycznego znajdująca się na danym atomie, tym lepsze jego właściwości donorowe i tym silniejsze tworzone przez niego wiązanie drugorzędowe. W przypadku przedstawionych na Rys. 1.25 związków zostało to potwierdzone eksperymentalnie podczas prób ich kokryształacji z aż 21 akceptorami. Rzeczywiście, dla **iiieb** otrzymano najwięcej kokryształów: 17 z 21, co odpowiada wydajności supramolekularnej równej 81%. Co ciekawe, niemal równie dobrym donorem okazał się 1,4-dijodoperfluorobenzen (**1,4-dipfb**), dla którego otrzymano kokryształy w 16 przypadkach. Jest to poniekąd zrozumiałe, ponieważ oba związki zawierają atomy jodu posiadające dziury σ zbliżonej wartości potencjału (Rys. 1.25). Warto więc zauważyć, że atomy fluoru jako silnie elektroujemne bardzo dobrze sprawdzają się w roli podstawników zwiększających charakter donorowy atomu. Z tego powodu wiele cząsteczek mających tworzyć silne wiązania drugorzędowe jest perfluorowanych.



Rysunek 1.25. Sześć badanych prostych donorów XB ułożonych w kolejności malejącego potencjału elektrostatycznego najbardziej dodatniej dziury σ atomów halogenu w tych cząsteczkach. Maksymalne wartości potencjału ($V_{s,\text{max}}$) każdego atomu bromu lub jodu obliczono za pomocą B3LYP/6-311+G** i podano w kJ/mol.¹⁰

Dwa lata później została opublikowana kolejna praca autorstwa prof. Aakeröya zawierająca przykłady donorów aktywowanych dwukrotnie, tj. poprzez ugrupowanie etynyłowe oraz grupę nitrową znajdującą

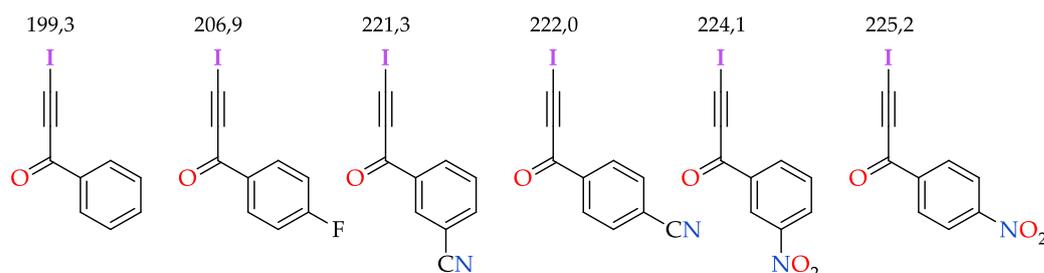
się w pierścieniu benzenowym (Rys. 1.26). Zaprezentowane wyniki wykazały, że efekty elektroakceptyrowe obu grup nakładają się na siebie i potęgują potencjał dziury σ na atomie halogenu.



Rysunek 1.26. Porównanie wartości potencjału elektrostatycznego (w kJ/mol) atomów jodu donorów wiązania halogenowego aktywowanych pojedynczo (pierwsze trzy przykłady) oraz podwójnie (kolejne trzy związki). Obliczenia zostały wykonane z zastosowaniem B3LYP/6-311++G**.⁸⁵

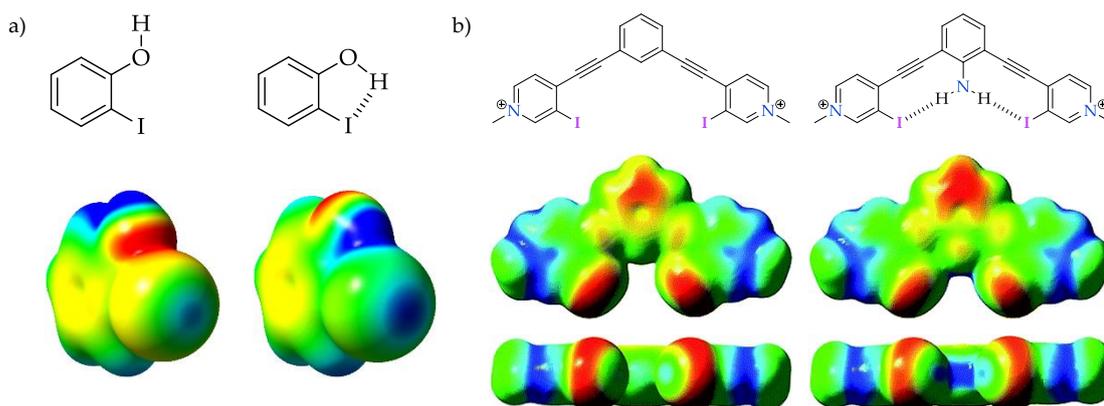
Obliczenia potwierdziły, że 3,5-dinitroiodoetynylobenzen (**3,5-dnieb**) jest jeszcze silniejszym donorem wiązania halogenowego niż **ieib** – wartość $V_{S,max}$ atomu jodu wynosi 206 kJ/mol. Badania zawarte w tej pracy obejmowały również związki zawierające atom bromu lub chloru, które są stosunkowo rzadko wykorzystywane jako donory wiązania halogenowego. W przypadku pochodnych zawierających atom Cl potencjał porównywalny z tym, który obserwuje się dla cząsteczki jodoetynylobenzenu (**ieib**) osiąga się dopiero po aktywacji za pomocą dwóch grup NO_2 ($V_{S,max} = 150$ kJ/mol).

Najnowsza publikacja dotycząca analogicznych rozważań ukazała się w 2022 roku i przedstawia przykłady jeszcze silniejszych donorów, czego przyczyną jest potrójna aktywacja atomu jodu.⁸⁶ Mianowicie dodatkowe ugrupowanie karbonylowe umiejscowione w cząsteczce pomiędzy grupą etynylową a pierścieniem powoduje utworzenie donorów, dla których potencjał elektrostatyczny dziury σ sięga nawet 225 kJ/mol (Rys. 1.27).



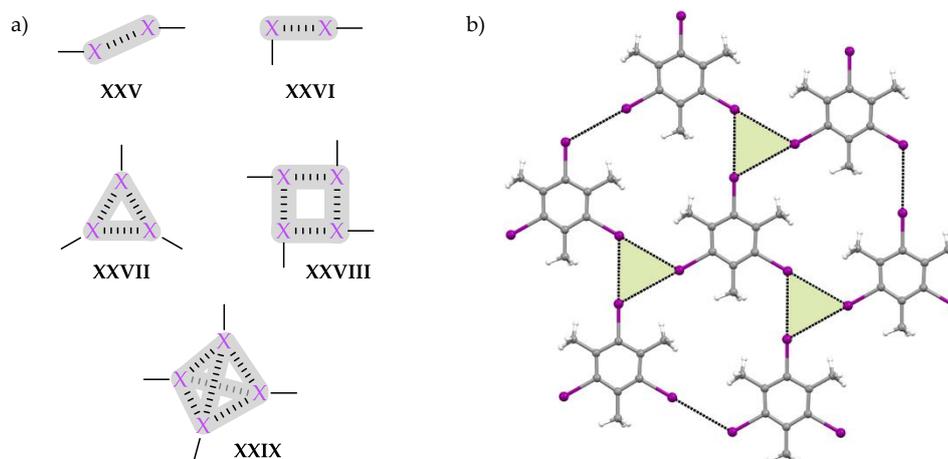
Rysunek 1.27. Wzory strukturalne potrójnie aktywowanych donorów wiązania halogenowego wraz wartościami potencjału elektrostatycznego atomów jodu (podanymi w kJ/mol) obliczonych z zastosowaniem B3LYP/6-311++G**.⁸⁶

W literaturze odnotowano również zwiększenie charakteru donorowego atomu jodu, gdy jego obręcz zwiększonej gęstości elektronowej zaangażowana jest w tworzenie wiązania wodorowego. Wówczas wartość potencjału elektrostatycznego dziury σ zwiększa się o ok. 12 kJ/mol.^{87–89} Na Rys. 1.28 przedstawiłem dwa przykłady tego zjawiska. Pierwszy obejmuje dwie konformacje cząsteczki 2-jodofenolu, z których jedna tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, wzmacniając właściwości donorowe atomu jodu. Drugi natomiast przedstawia dwie cząsteczki receptorów anionów halogenkowych. Grupa aminowa znajdująca się w bezpośredniej bliskości atomów jodu tworzy z nimi wiązania wodorowe, powodując zwiększenie potencjału elektrostatycznego obserwowanych dziur σ .



Rysunek 1.28. Zjawisko zwiększenia potencjału elektrostatycznego atomu jodu podczas tworzenia wiązania wodorowego na przykładzie: a) cząsteczki 2-jodofenolu;⁸⁸ oraz b) cząsteczek receptorów anionów halogenkowych bez i z grupą aminową.⁸⁷

Za sprawą anizotropowości atomów halogenów oddziaływania halogenowe są znacznie bardziej kierunkowe niż wiązania wodorowe, co może być zaletą w procesie projektowania i przewidywania struktur krystalicznych.⁹⁰⁻⁹³ Kąt walencyjny $Y-X\cdots Z$ najczęściej jest zbliżony do 180° , co tłumaczy się efektywniejszym nakładaniem się antywiążącego orbitalu wiązania $Y-X$ oraz orbitalu pary elektronowej atomu Z , a w praktyce przejawia się krótszym wiązaniem $X\cdots Z$. W przeciwieństwie jednak do wiązań wodorowych atomy halogenu rzadko koordynują dwa lub więcej akceptorów.^{94,95} Fakty te sprawiają, że syntony dla wiązań halogenowych są równie ważne dla inżynierii kryształu jak syntony oddziaływań wodorowych. Wśród nich charakterystyczne są motywy **XXV-XXIX** zbudowane wyłącznie z atomów jodu (Rys. 1.29a). Dwa pierwsze (zidentyfikowane już jako odpowiednio typ I i II wiązania halogenowego) powszechnie występują w kryształach pochodnych niezawierających atomów o silnych właściwościach akceptorowych, tj. tlenu czy azotu. Możliwe jest jednak pewnego rodzaju połączenie tych syntonów w bardziej złożone struktury. Dla przykładu, w izostrukuralnych sieciach krystalicznych trzech trihalogenomezytylenów ($X = Cl, Br, I$) występują trójczłonowe niecentrosymetryczne motywy **XXVII**, w których każdy atom halogenu poprzez swoją dziurę σ oddziałuje z obszarem zwiększonej gęstości elektronowej atomu sąsiedniego (typ II) (Rys. 1.29b).^{96,97}

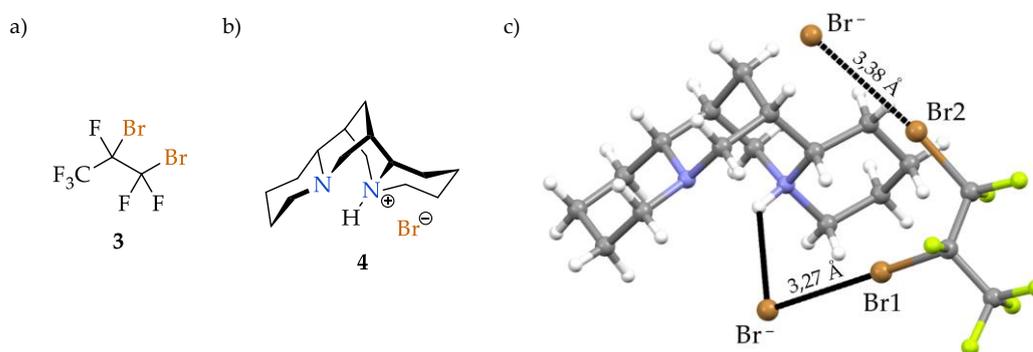


Rysunek 1.29. Oddziaływania $Y-X\cdots X'-Y$ typu II: a) najczęstsze syntony; b) fragment płaszczyzny zbudowanej z cząstek trijodomezytylenu stabilizowanej syntonami **XXVII**.⁹⁶

Na przestrzeni lat zidentyfikowano również syntony w kształcie kwadratu (**XXVIII**) lub czworościanu (**XXIX**), a nawet takie, które składają się z sześciu i ośmiu atomów.^{95,98-100}

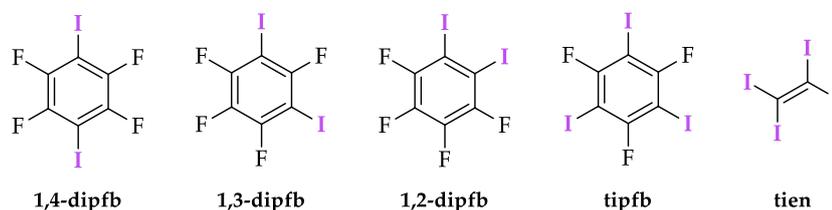
Wiązania halogenowe w inżynierii kryształu to przede wszystkim oddziaływania atomów jodu. Jest to całkowicie zrozumiałe, zważywszy na fakt, że interakcje Y-I...Z posiadają o wiele wyższą energię od tych tworzonych przez brom i chlor. Z drugiej strony Desiraju zasugerował, aby przyszłe prace włączały do badań również te ostatnie atomy, aby móc poszerzyć wiedzę na temat tego typu oddziaływań drugorzędowych.¹⁰¹ Niewiele jest jednak grup badawczych, które podjęłyby się tego wyzwania.^{100,102,103}

Przykładem wykorzystania wiązań halogenowych jest rozdział racemicznego 1,2-dibromoheksafluoropropanu (**3**). Kokryształizacja tego związku z optycznie czystym bromowodorkiem (-)-sparteiny (**4**) prowadzi do utworzenia kryształów stabilizowanych stosunkowo krótkimi wiązaniami C-Br...Br⁻ i zawierających wyłącznie enancjomer *S* (Rys. 1.30).¹⁰⁴



Rysunek 1.30. Przykład wykorzystania wiązań halogenowych do rozdziału mieszaniny racemicznej: a) 1,2-dibromoheksafluoropropan; b) bromowodorek (-)-sparteiny; c) przedstawienie oddziaływań halogenowych w kokryształach **3-4**.

Inżynieria kryształu koncentruje się na poszukiwaniu metod otrzymywania struktur dwuwymiarowych (2D – płaskich, np. o topologii plastra miodu) oraz trójwymiarowych (3D – przestrzennych, np. o strukturze diamentu) ze względu na ich wysoki potencjał aplikacyjny. W związku z tym donory wiązań halogenowych zawierające jeden atom halogenu (np. jodoperfluorobenzen, **ipfb**), prowadzące do otrzymania motywów zerowymiarowych, pozostają głównie związkami modelowymi w badaniach podstawowych. W konstrukcji struktur krystalicznych najczęściej wykorzystuje się więc donory di-, tri- i tetrapowe, których przykłady przedstawiłem na Rys. 1.31.



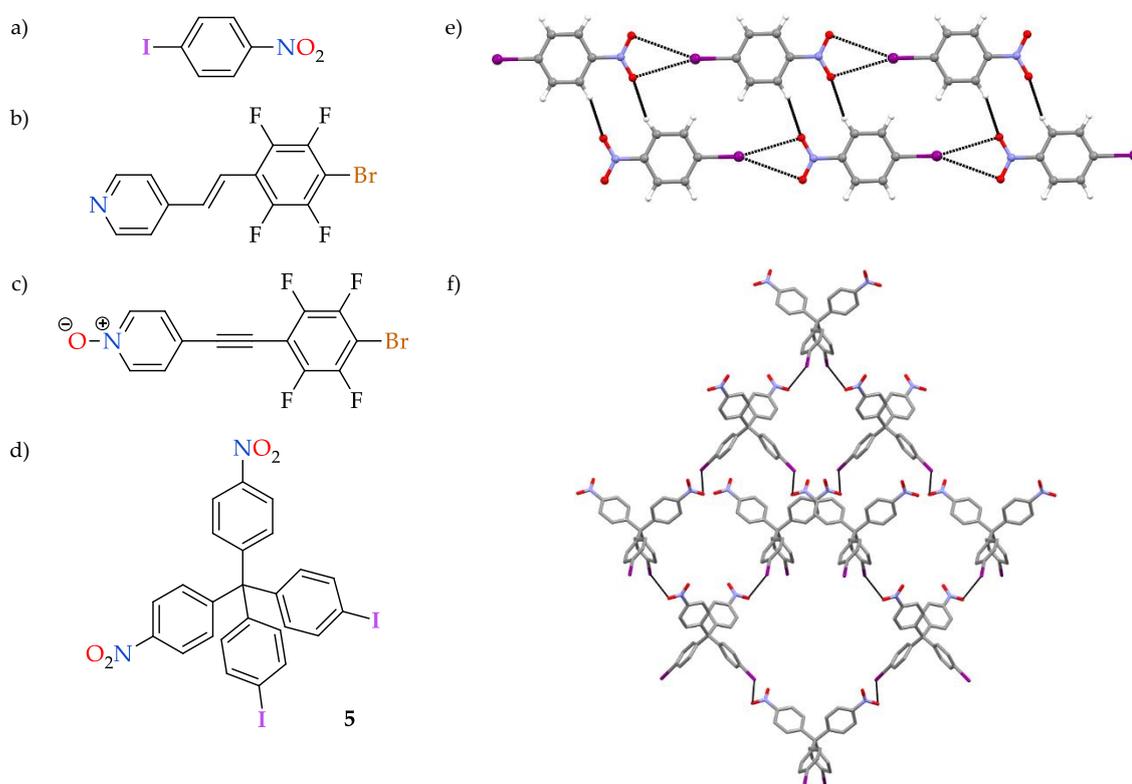
Rysunek 1.31. Przykłady di-, tri- i tetrapowych silnych donorów wiązania halogenowego.

Najczęściej stosowanym akceptorem tych oddziaływań jest heterocykliczny atom azotu (np. pierścienia pirydyny lub imidazolu). Równie silnym i efektywnym akceptorem są atomy tlenu w *N*-tlenkach pirydyny czy w grupie nitrowej. Kokryształizacja przedstawionych na Rys. 1.31 donorów z odpowiednimi akceptorami (które również mogą mieć dwa, trzy lub cztery miejsca wiązania) może prowadzić do ciekawych i wysoce uporządkowanych struktur krystalicznych.¹⁰⁵

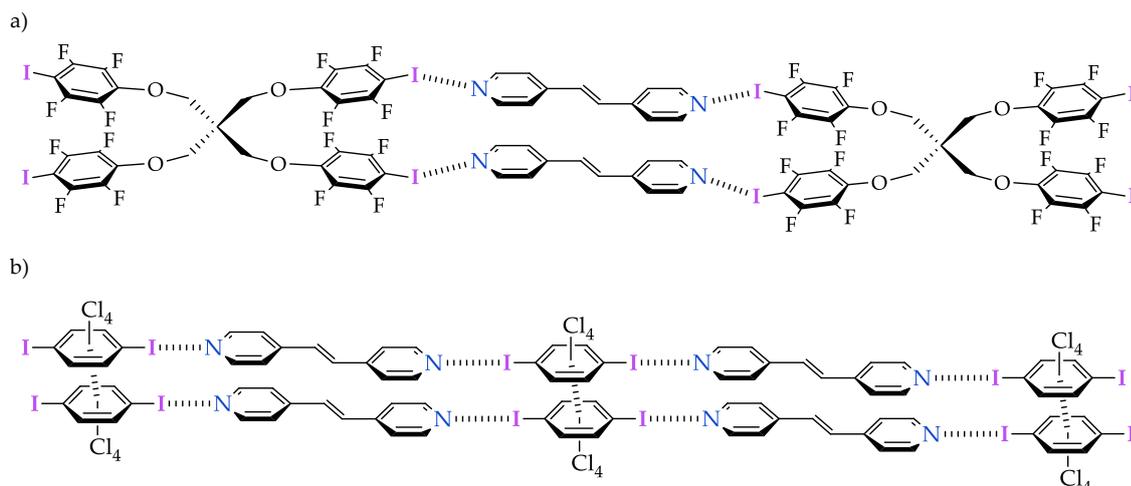
Naturalnie, donor oraz akceptor wiązania halogenowego mogą znaleźć się w konstytucji tej samej cząsteczki. Jednym z prostszych przykładów takich związków jest 1-jodo-4-nitrobenzen, którego cząsteczki w ciele stałym łączą się za pomocą syntonów **XXXI** w nieskończenie długie łańcuchy polimeryczne (Rys. 1.32a,e). Nieco bardziej wyszukany przykładem jest 4,4'-dijodo-4'',4'''-dinitrotetrafenylometan (**5**) (Rys. 1.32d). Fakt istnienia dwóch donorów i dwóch akceptorów wiązania halogenowego oraz tetraedryczny sposób ich rozmieszczenia sprawia, że molekuly tego związku tworzą sieć krystaliczną typu adamantanu (Rys. 1.32f).¹⁰⁶

Oddziaływania halogenowe, podobnie jak wodorowe i π -stackingowe, z powodzeniem zostały zastosowane do przeprowadzenia reakcji fotocykloaddycji [2 + 2] (*E*)-1,2-bis(4-pirydylo)etylenu (**bpen**) w ciele stałym, przy czym w jej realizacji zastosowano dwie strategie. Pierwsza z nich polega na wykorzystaniu cząsteczek koformeryów składających się z dwóch lub czterech fragmentów zawierających atomy jodu jako donory wiązań halogenowych. Ich specyficzna geometria umożliwia molekułom **bpen** przyjęcie orientacji odpowiedniej do zajęcia reakcji fotochemicznej (Rys. 1.33a).¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Druga strategia natomiast opiera się na wykorzystaniu prostych di- lub nawet monotopowych donorów wiązania halogenowego, dla których właściwy sposób agregacji osiąga się za pomocą oddziaływań π -stackingowych pomiędzy koformeraami (Rys. 1.33b).^{103,110-112}

Wiązania halogenowe są obecne w układach biologicznych, a poznanie ich roli może ułatwić projektowanie nowych, skuteczniejszych substancji biologicznie aktywnych. Przykładem mogą być halogenowe pochodne 1,4-benzodiazepino-2,5-dionów będące lekami przeciwnowotworowymi. Ich działanie polega na łączeniu się z białkiem p53 (czynnik transkrypcyjny) poprzez tworzenie wiązania halogenowego z atomem tlenu aminokwasu Gln72, co uniemożliwia interakcję białka z ligandem MDM2.^{113,114}



Rysunek 1.32. Przykłady związków zawierających zarówno donor(y), jak i akceptor(y) wiązania halogenowego (a-d), a także fragment struktury krystalicznej 1-jodo-4-nitrobenzenu (e) oraz związku **5** (f). Wiązania halogenowe i wodorowe zaznaczono czarną linią. Dla przejrzystości obrazka (f) atomy wodoru pominięto.^{106,115,116}



Rysunek 1.33. Przykłady dwóch strategii uzyskania odpowiedniego ułożenia cząsteczek **bpen** w kryształie promującego reakcję fotocyklizacji: a) za pomocą rozbudowanego donora tetrapowego;¹⁰⁸ b) za pomocą prostego donora ditopowego.¹⁰²

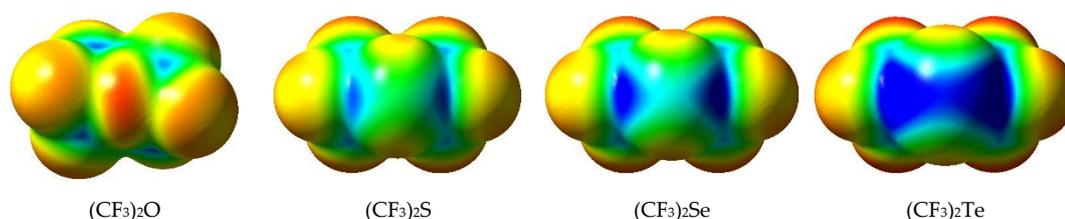
1.2.4. Wiązanie chalkogenowe

Wiązanie chalkogenowe (ChB) jest kolejnym, ważnym dla inżynierii kryształu oddziaływaniem niekwalencyjnym. Jego definicja podana przez IUPAC w 2019 roku jest analogiczna do tej, którą skonstruowano dla wiązania halogenowego. Mianowicie o ChB możemy mówić wtedy, gdy występuje przyciągające oddziaływanie pomiędzy elektrofilowym obszarem atomu chalkogenu w jednej cząsteczce (w postaci dziury σ lub π) a regionem nukleofilowym innej lub tej samej cząsteczki.¹¹⁷

Wiązanie chalkogenowe schematycznie można przedstawić w postaci $(Y)_2E \cdots Z$, gdzie E to atom siarki, selenu lub telluru. W tym przypadku również najbliższy pierwiastek (tlen) nie jest uważany za donora wiązania chalkogenowego. Jest za to bardzo dobrym ich akceptorem.^{18,118}

Istnieje wiele podobieństw pomiędzy oddziaływaniami halogenowymi i chalkogenowymi, np. występowanie na atomach dziury σ oraz ich amfifilowość, natura interakcji, a także wynikająca z niej siła. Odróżnia je natomiast fakt, że chalkogeny są (najczęściej) diwalencyjne, a to oznacza, że mogą posiadać dwie dziury σ na przedłużeniu wiązań Y-E (por. Rys. 1.9, str. 21). W konsekwencji liczba możliwych do uzyskania syntonów supramolekularnych powiększa się, pozwalając tym samym na projektowanie bardziej różnorodnych struktur.³¹

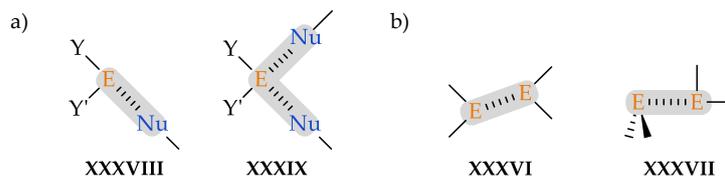
Jak wyjaśniłem na początku tego rozdziału, istnienie większości słabych wiązań chalkogenowych można wytłumaczyć w oparciu o przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy atomami. Natomiast silniejsze wiązania wykazują większy charakter kowalencyjny wynikający z nakładania orbitali molekularnych. Jest ono efektywniejsze dla cięższych atomów ze względu na niższą energię orbitalu antywiążącego, stąd poruszając się w dół grupy wiązania stają się coraz silniejsze ($S < Se < Te$).¹¹⁹ Szereg ten ma zastosowanie również do wysokości potencjału elektrostatycznego dziur σ na atomach chalkogenu, co świetnie uwidaczniają mapy potencjału elektrostatycznego (Rys. 1.34).



Rysunek 1.34. Wpływ polaryzowalności atomu chłogenu na wartość ESP dziury σ na przykładzie cząsteczek $(CF_3)_2E$. Mapy EPS zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwy o izopowierzchni równej 0,002 au: -0,01 au (czerwony) do +0,05 au (niebieski).

Najsilniejsze wiązania chłogogenowe osiągają energię rzędu kilkuset kJ/mol, jednak zwykle są porównywalne z przeciętną energią wiązania wodorowego.^{18,32} Ułożenie atomów tworzących wiązanie jest najczęściej liniowe, co zapewnia najbardziej efektywne nakładanie się orbitali molekularnych.

Z racji możliwości istnienia dwóch dziur σ chłogogeny mogą oddziaływać z dwiema zasadami Lewisa. Jest możliwe również takie dobranie podstawników, aby zróżnicować te elektrofilowe obszary pod względem wartości potencjału elektrostatycznego (por. mapa ESP cząsteczki SeFCl na Rys. 1.9, str. 21). W przypadku jednego akceptora wiązanie chłogogenowe najczęściej umiejscowione jest na linii Y-E...Z, gdzie Y jest podstawnikiem bardziej elektronoakceptorowym generującym dziurę σ o wyższym potencjale elektrostatycznym (XXXVIII, Rys. 1.35a). W przypadku większej liczby akceptorów lub akceptorów bidentnych¹²⁰ obie dziury σ są zaangażowane w tworzenie oddziaływania (XXXIX, Rys. 1.35a).

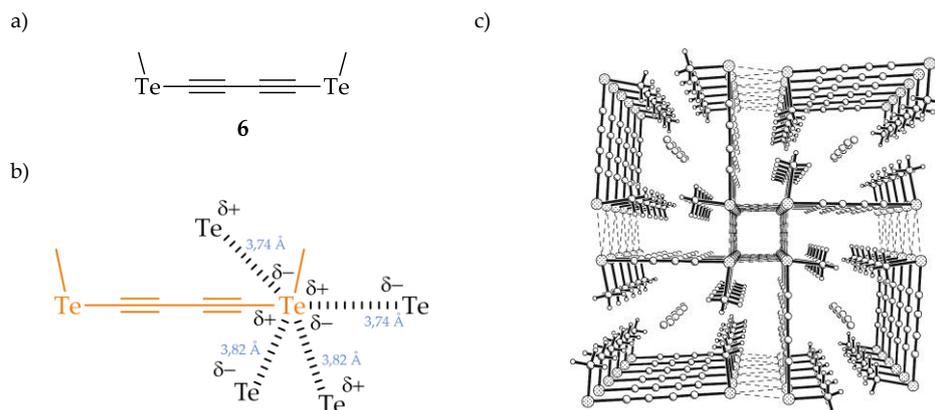


Rysunek 1.35. Motywy supramolekularne stabilizowane wiązaniami chłogogenowymi: a) heterosyntony (Y jest podstawnikiem bardziej elektronoakceptorowym od Y'); b) geometria oddziaływań chłogogen...chłogogen.

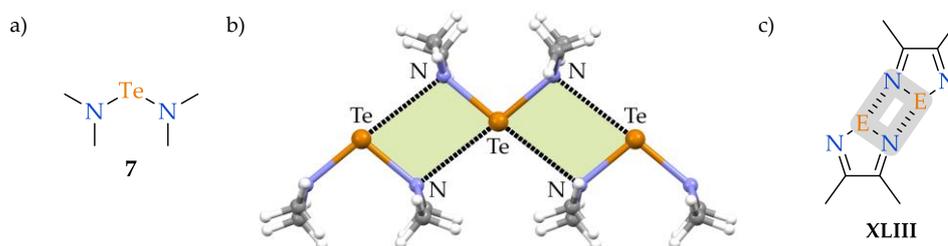
Akceptorem wiązania chłogogenowego, oprócz elektroujemnych atomów tlenu, azotu i fluoru, może być również kolejny atom E. Tworzą się wówczas syntony XXXVI i XXXVII, w których orbital antywiązący wiązania Y-E (dziura σ) oddziałuje z orbitalem wolnej pary elektronowej atomu tlenowca (Rys. 1.35b).

Jednym z najwcześniej opublikowanych przykładów związków, które tworzą silne wiązania chłogogen...chłogogen w fazie stałej jest 2,7-ditelluraokta-3,5-diyn (6).¹²¹ Wykazuje on wysoce estetyczną strukturę, gdzie każdy atom telluru oddziałuje z czterema innymi atomami tego pierwiastka z czterech różnych cząsteczek (Rys. 1.36b). W połączeniu z liniowym charakterem cząsteczki prowadzi to do postania struktur typu helisy, a jednocześnie tuneli o przekroju kwadratu o boku długości około 7 Å – na tyle szerokich, że możliwe jest powstanie kompleksów inkluzyjnych, m.in. z cząsteczkami rozpuszczalnika (Rys. 1.36c).

Kolejnym przykładem związku, który tworzy silne wiązania chłogogenowe jest $Te(NMe_2)_2$ (7)¹²² (Rys. 1.37a). Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że jego cząsteczki łączą się w nieskończenie długie struktury polimeryczne poprzez cykliczne, czteroczłonowe motywy supramolekularne typu $[Te...N]_2$ zawierające synton XLIII (Rys. 1.37b,c). Średnia długość wiązania Te...N wynosi 2,96 Å i jest znacznie mniejsza od sumy promieni van der Waalsa obu atomów wynoszącej 3,70 Å.

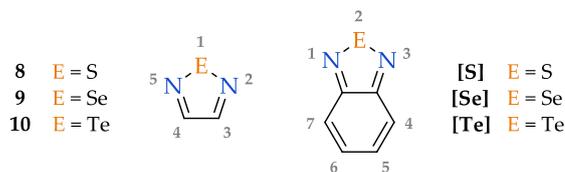


Rysunek 1.36. Struktura krystaliczna 2,7-ditelluraokta-3,5-diynu (6): a) wzór strukturalny; b) schemat występujących oddziaływań Te...Te; c) fragment porowatej struktury polimerycznej z zaznaczonymi cząsteczkami rozpuszczalnika (widok wzdłuż krystalograficznej osi c).^{32,121}



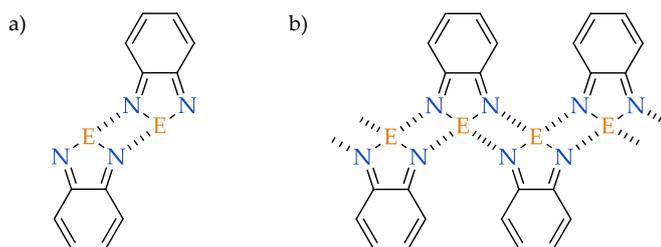
Rysunek 1.37. Struktura krystaliczna $\text{Te}(\text{NMe}_2)_2$: a) wzór strukturalny związku 7; b) fragment struktury polimerycznej stabilizowanej syntonomi $[\text{Te}\cdots\text{N}]_2$ (wiązania chalcogenowe zaznaczono czarną przerywaną linią).¹²²

Prawdopodobnie ze względu na swoją reaktywność i niestabilność w temperaturze pokojowej, a także pewną labilność konformacyjną, powyższy związek oraz jego pochodne nie znalazły zastosowania jako elementy budulcowe w inżynierii kryształu. Zdecydowanie lepsze okazały się 1,2,5-chalkogenadiazole 8–10, a w szczególności 2,1,3-benzochalkogenadiazole ([S], [Se], [Te]) (Rys. 1.38), które jako trwalsze i całkowicie sztywne konformacyjnie w dalszym ciągu cieszą się zastosowaniem w projektowaniu i syntezie struktur ponadcząsteczkowych.^{123–127}



Rysunek 1.38. Wzory strukturalne 1,2,5-chalkogenadiazoli (po lewej) oraz 2,1,3-benzochalkogenadiazoli (po prawej) wraz z ich symbolami oraz numeracją atomów.

Charakterystyczną cechą tej klasy związków jest to, że ich cząsteczki w ciele stałym agregują się w uporządkowane struktury dimeryczne lub polimeryczne stabilizowane cyklicznym czteroczłonowym syntonomem supramolekularnym $[\text{E}\cdots\text{N}]_2$ (XLIII), gdzie E = S, Se lub Te (Rys. 1.39).



Rysunek 1.39. Motywy strukturalne występujące w strukturach krystalicznych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli: a) dimer; b) polimer.

Naturalnie, spośród tych atomów najsilniejsze wiązania tworzy tellur, dlatego polimery najczęściej tworzą telluradiazole. Dla selenadiazoli obserwuje się zarówno dimery, jak i polimery. Wyjątek stanowi 2,1,3-benzoselenadiazol (**[Se]**), którego cząsteczki łączą się w łańcuch za pomocą prostych wiązań $\text{Se}\cdots\text{N}$.¹²⁸ W przypadku pochodnych zawierających atom siarki energia oddziaływania chalkogenowego jest tak niska, że polimerów nie obserwuje się. W większości molekuly takich związków pozostają niezasocjowane lub tworzą tylko dimery.^{123,129} O tym, jaki motyw powstanie, oprócz mocy wiązania, decydują również podstawniki – przede wszystkim te, które znajdują się w pozycji 4 i 7. Im są one bowiem większe, tym stanowią większą zawadę steryczną i tym chętniej cząsteczki tworzą dyskretne dimery.^{123,130}

Związki zawierające rdzeń benzochalkogenadiazolowy znalazły zastosowania również poza obszarem inżynierii kryształu. Cząsteczki zawierające ten fragment często wykazują wysoki molowy współczynnik ekstynkcji, dobrą fotostabilność oraz intensywną fluorescencję, dlatego wykorzystywane są w opracowywaniu nowych materiałów fotooptycznych.^{127,131,132} Pochodne **[S]** znalazły również zastosowanie jako element budulcowy w nowych substancjach półprzewodnikowych typu *n* używanych m.in. w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) ze względu na nisko położony poziom LUMO, ale także stosunkowo prostą syntezę.¹³³

1.2.5. Wiązanie pniktogenowe

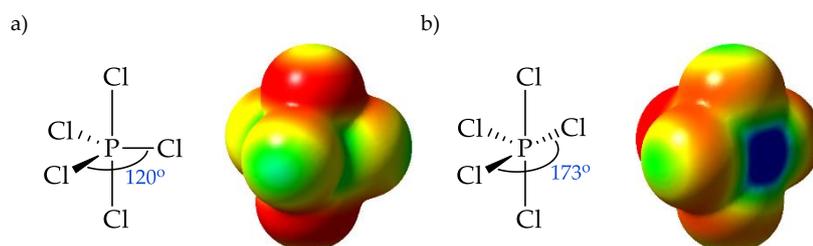
Pierwiastki 15. grupy układu okresowego w literaturze nazywane są pniktogenami. Nazwa pochodzi od greckiego słowa *πνίγω* (*pnigo* – dusić, dławić) i jest powiązana z właściwością azotu, który nie podtrzymuje życia ani płomienia.¹³⁴

Wiązania pniktogenowe (PnB) przedstawia się schematycznie jako $(\text{Y})_n\text{Pn}\cdots\text{Z}$ ($n = 3, 5$). Porównując je z innymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi, można zauważyć sporo podobieństw.^{25,135–137} Są to między innymi kąt walencyjny przyjmujący wartości od 160° do 180° oraz energia wiązania. Jest ona porównywalna z oddziaływaniami halogenowymi oraz chalkogenowymi i wzrasta w szeregu $\text{P} < \text{As} < \text{Sb}$, co jest spowodowane coraz wyższą wartością potencjału elektrostatycznego dziury σ znajdującej się na przedłużeniu wiązania Y-Pn . Posiadają one jednak jedną cechę, która wyróżnia je wśród opisanych do tej pory oddziaływań. Mianowicie atom pniktogenu związany z trzema podstawnikami może posiadać aż trzy dziury σ .^{136,137} Z drugiej jednak strony zasada Lewisa może mieć utrudniony do nich dostęp z powodu wielkości i rozmieszczenia grup Y .

Obliczenia kwantowo-chemiczne pokazują, że cząsteczki fosfanu i amoniaku nie tworzą wiązań wodorowych, lecz oddziaływanie $\text{P}\cdots\text{N}$. W tym asocjacie para elektronowa atomu azotu znajduje się po przeciwnej stronie wiązania P-H , co wskazuje na stabilizującą interakcję orbitalu wolnej pary elektronowej i orbitalu σ^* wiązania P-H . Utworzone wiązanie posiada energię zaledwie 8 kJ/mol. Może jednak zostać ono

znacząco wzmocnione poprzez wymianę jednego atomu wodoru w PH_3 na silnie elektronoakceptorowy podstawnik, taki jak atom fluoru lub ugrupowanie NO_2 . Wówczas energia wiązania $\text{P}\cdots\text{N}$ wzrasta nawet czterokrotnie.¹³⁵

Przykładami związków, które są stabilizowane wiązaniami pniktogenowymi, są kompleksy halogenków pniktogenów z pirazyną o wzorze ogólnym pirazyna- PnX_5 (gdzie $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$, a $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).¹³⁸ Obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały, że wiązanie $\text{Pn}\cdots\text{N}$ jest znacznie krótsze niż suma promieni atomowych tych atomów. Poza tym podczas kompleksowania geometria cząsteczki PnX_5 zmienia się z bipiramidy trygonalnej na piramidę o podstawie kwadratu (Rys. 1.40). Skutkuje to znacznym zwiększeniem momentu dipolowego tych cząsteczek, a co za tym idzie zwiększeniem wartości potencjału dziury σ na atomie Pn i wzmocnieniem wiązania pniktogenowego. Wyniki eksperymentalnie otrzymane dla kompleksów pirazyna- PCl_5 oraz pirazyna- SbCl_5 pokrywają się z obliczeniami teoretycznymi.

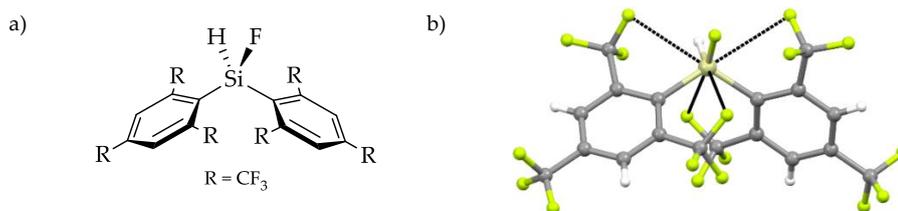


Rysunek 1.40. Kształt cząsteczki PCl_5 oraz jej mapa potencjału elektrostatycznego: a) w postaci izolowanej; b) w kompleksie z pirydyną. Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwicę o izopowierzchni równej 0,002 au: -0,01 au (czerwony) do +0,05 au (niebieski).¹³⁸

1.2.6. Inne wiązania niekowalencyjne

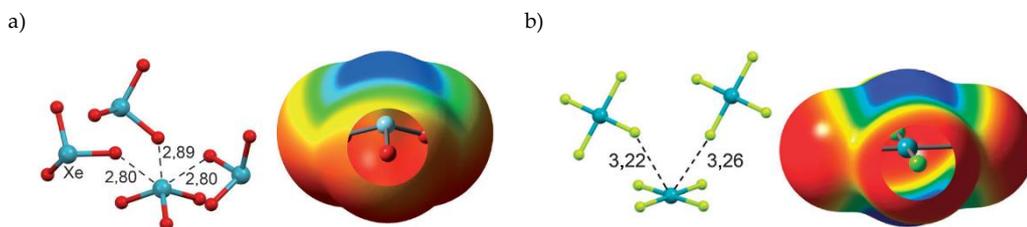
W najnowszej literaturze można napotkać przykłady struktur krystalicznych, w których występują interakcje pomiędzy atomami innymi niż do tej pory opisane. Są to wiązania tworzone przez pierwiastki 18., 14. i 13. grupy układu okresowego, które w literaturze anglojęzycznej określane są odpowiednio jako *aerogen bond*, *tetrel bond* i *icosagen* (lub *triel*) *bond*.^{21,139} Istota tych interakcji również opiera się na występowaniu dziur σ lub π i ich oddziaływaniu z rejonem nukleofilowym zasady Lewisa (por. mapa ESP cząsteczki GeH_3F na Rys. 1.9, str. 21).^{21,140}

Już w 1995 roku ukazała się praca dotycząca podstawionych diarylofluorosilanów, których analiza rentgenostrukturalna potwierdziła istnienie bliskich kontaktów pomiędzy czterema atomami fluoru czterech sąsiadujących grup *ortho*- CF_3 a centralnym atomem krzemu (Rys. 1.41). Istnienie tych wiązań można wytłumaczyć stabilizującym oddziaływaniem orbitali molekularnych wolnych par elektronowych atomów fluoru oraz antywiążących orbitali wiązań Y-Si . Co ciekawe, na widmach NMR tych związków można zauważyć dodatkowe sprzężenie $J_{\text{Si-F}}$ o wartości około 3 Hz (wartość klasycznego sprzężenia $^1J_{\text{Si-F}}$ wynosi 300 Hz).¹⁴⁰



Rysunek 1.41. Niekowalencyjne wiązania $\text{Si}\cdots\text{F}$ w kryształach $\text{SiHF}[2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CF}_3)_3]_2$: a) wzór strukturalny związku; b) struktura cząsteczki związku w kryształach (oddziaływania $\text{Si}\cdots\text{F}$ zaznaczone czarną linią przerywaną).

W ostatnich latach potwierdzono istnienie wiązań drugorzędowych tworzonych przez atomy ksenonu w strukturach krystalicznych tritlenku i tetrafluorku ksenonu (Rys. 1.42), które w angielskiej literaturze funkcjonuje pod nazwą *aerogen bond*. W każdym z tych związków atomy te posiadają rejon dodatniego potencjału elektrostatycznego (dla XeO_3 jest to dziura σ , a dla XeF_4 – dziura π), który oddziałuje z atomami tlenu lub fluoru cząsteczek sąsiednich (Rys. 1.42).^{22,23}



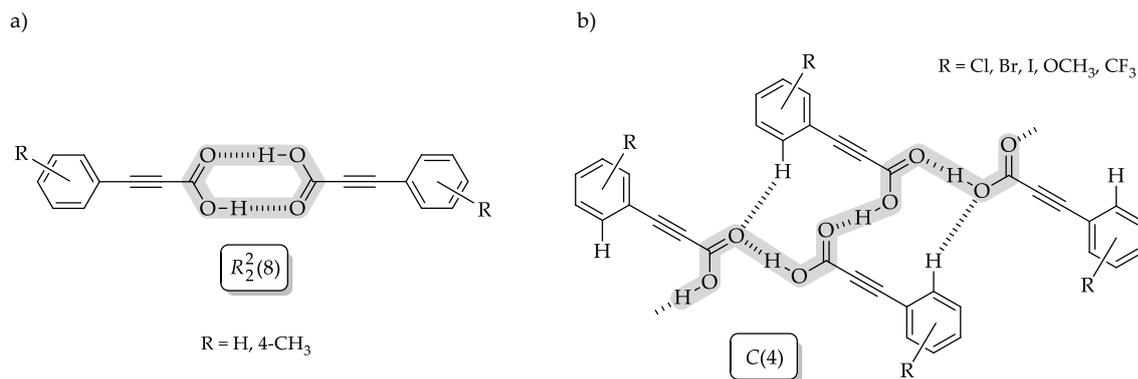
Rysunek 1.42. Wiązania aerogenowe występujące w strukturze krystalicznej: a) XeO_3 ; b) XeF_4 wraz z ich mapami potencjału elektrostatycznego (wiązania niekowalencyjne zaznaczono czarną linią przerywaną i podano ich długości w Å).^{22,23}

Przedstawione powyżej oddziaływania międzycząsteczkowe zostały stosunkowo niedawno zidentyfikowane i są jeszcze niewystarczająco poznane, aby mogły znaleźć szersze zastosowanie w inżynierii kryształu. Niemniej jednak z roku na rok obserwuje się wzrost zainteresowania nietypowymi wiązaniami niekowalencyjnymi, który miejmy nadzieję doprowadzi do poszerzenia bazy krystalograficznej o ciekawe i oryginalne przykłady, a zdobyta na ich podstawie wiedza pozwoli na projektowanie i syntezę nowych materiałów funkcjonalnych.

1.2.7. Konkurencja pomiędzy oddziaływaniami międzycząsteczkowymi

Pomimo dynamicznego rozwoju inżynierii kryształu, projektowanie i synteza struktur supramolekularnych w dalszym ciągu stanowi niemałe wyzwanie. Nawet dla prostych układów jednoskładnikowych może to być zadanie karkołomne, zwłaszcza gdy cząsteczka zawiera więcej niż jedną grupę funkcyjną. Prawdą jest, że w przypadku znacznej różnicy we właściwościach donorowo-akceptorowych tych ugrupowań można spodziewać się powstania struktury składającej się z motywów stabilizowanych najsilniejszymi wiązaniami drugorzędowymi. Z drugiej jednak strony na to, w jaki sposób cząsteczka ułoży się w przestrzeni, ogromny wpływ mają również inne, słabsze oddziaływania.

Złożoność zagadnienia dobrze obrazuje cząsteczka kwasu 3-fenylopropionowego ($\text{Ph-C}\equiv\text{C-COOH}$) składająca się z płaskiego, aromatycznego pierścienia fenyloвого, z którym związana jest grupa etynylowa, a z nim połączona jest grupa karboksylowa. W teorii zatem możemy oczekiwać, że w kryształach tego związku będą występować wiązania wodorowe typu $\text{O-H}\cdots\text{O}$ i $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\text{O}$, ale także oddziaływania $\pi\cdots\pi$ oraz $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\pi$. Posiadając wiedzę na temat energii danej interakcji, jesteśmy w stanie z dużym prawdopodobieństwem przewidzieć, które z nich będą czynnikami determinującymi sposób przestrzennego ułożenia cząsteczek. Spośród wymienionych powyżej interakcji wiązania $\text{O-H}\cdots\text{O}$ są najsilniejsze, dlatego możemy spodziewać się, że to one będą dominować nad innymi. I rzeczywiście. W kryształach tego kwasu występują dimery stabilizowane cyklicznym syntonem **IV** (Rys. 1.43a).¹⁴¹ Jednak nawet niewielka zmiana w strukturze kwasu 3-fenylopropionowego, taka jak wymiana jednego z atomów wodoru pierścienia aromatycznego na niewielki objętościowo podstawnik, prowadzi do uzyskania struktury krystalicznej innej niż związku wyjściowego.¹⁴² Zdecydowana większość pochodnych mono- i dipodstawionych tworzy bowiem struktury, w których cząsteczki układają się we wspomagane słabymi kontaktami $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\text{O}$ katemery (łańcuchy poli-meryczne) praktycznie niezależnie od natury podstawnika oraz jego położenia w pierścieniu (Rys. 1.43b).

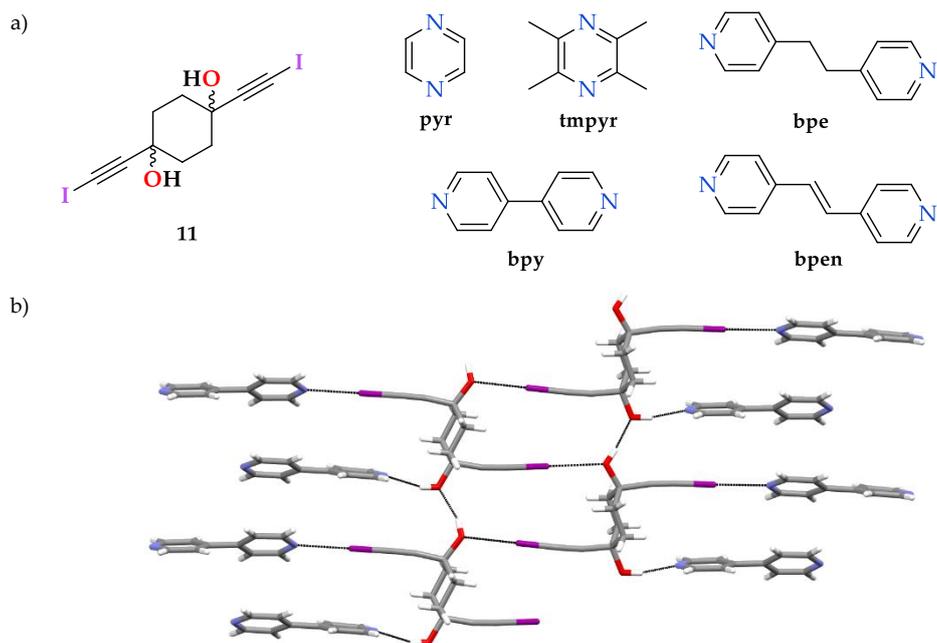


Rysunek 1.43. Motywy supramolekularne występujące w strukturach krystalicznych pochodnych kwasu 3-fenylopropionowego.

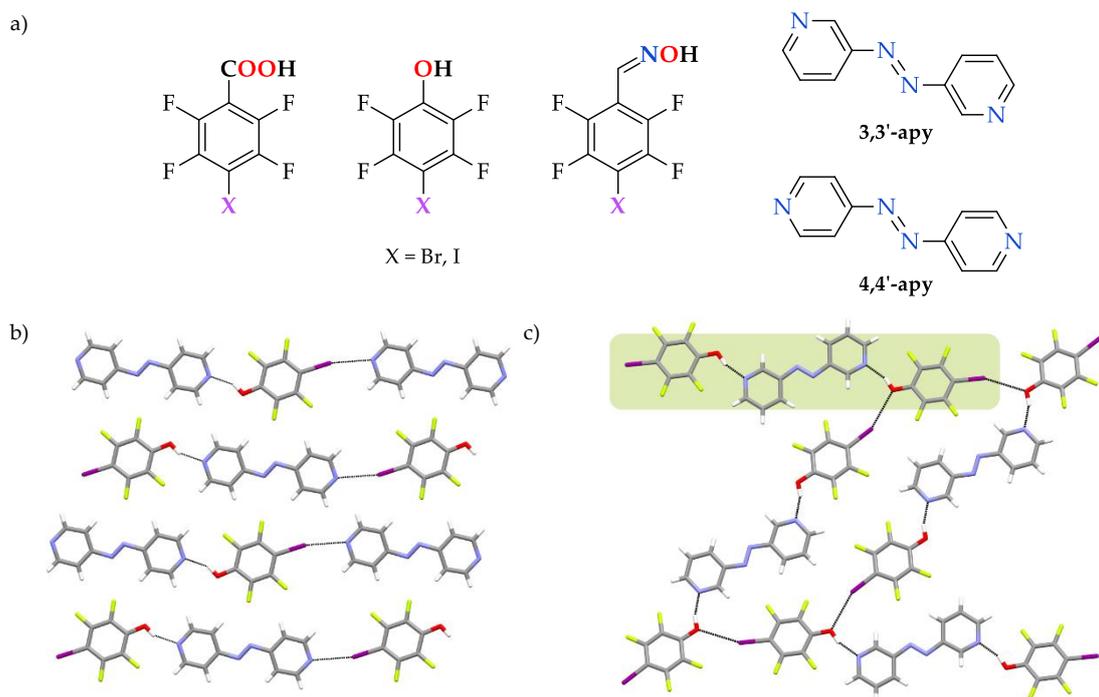
Dlaczego dochodzi do aż takich zmian? Dlaczego nie obserwujemy dimerów? Na te pytania jest zdecydowanie trudniej odpowiedzieć, ponieważ w takich rozważaniach musimy brać pod uwagę również kształt cząsteczki i związaną z nim zasadę najgęstszej upakowania (Kitajgorodski), a także zastanowić się nad kinetyką i termodynamiką samego procesu nukleacji (zarodkowania) kryształów, który jest ściśle związany z użytą techniką krystalizacji i warunkami jej przeprowadzenia (temperaturą, czasem, użytym rozpuszczalnikiem itp.).

Projektowanie lub przewidywanie architektury ciała stałego w oparciu o wzór strukturalny wyjściowego związku stanowi jeszcze większe wyzwanie, gdy cząsteczka posiada dwie lub trzy grupy funkcyjne różniące się pod względem chemicznym, ale tworzące oddziaływania o podobnej energii. W ostatnich latach ukazały się prace opisujące konkurencję pomiędzy wiązaniami niekowalencyjnymi w ciele stałym. Autorem kilku z nich jest prof. Aakeröy, który na przestrzeni lat opracował dwie główne koncepcje prowadzenia badań tego typu. Pierwsza z nich zakłada współkrystalizację wybranego związku modelowego, którego cząsteczki posiadają dwa różne donory wiązania (np. HB i XB), z wybranymi ich akceptorami. Druga polega na badaniu oddziaływań w kryształach czystych związków, których cząsteczki posiadają zarówno donory, jak i akceptory wiązań drugorzędowych. Przykładem pierwszej strategii jest analiza kokryształów *trans*- i *cis*-1,4-bis(jodoetynylo)cykloheksano-1,4-diolu (**11**) z pirazyną (**pyr**), 4,4'-bipirydyną (**bpy**), (*E*)-1,2-bis(4-pirydylo)etylenem (**bpen**) i in., a więc ditopowymi akceptorami HB i XB¹⁴³ (Rys. 1.44a). Cząsteczki związku **11** posiadają dwa donory wiązań wodorowych (R-OH) oraz dwa donory wiązań halogenowych (R-C≡C-I). Otrzymane przez autorów wyniki pokazują, że ugrupowania te w równym stopniu są zaangażowane w tworzenie wiązań niekowalencyjnych z cząsteczkami drugiego komponentu (Rys. 1.44b). Oznacza to, że w przypadku tych kokryształów nie zaobserwowano konkurencji pomiędzy wiązaniami drugorzędowymi, a ich współpracę prowadzącą do utworzenia struktury krystalicznej stabilizowanej przez oba oddziaływania.

W tym samym zespole naukowym przeprowadzono podobną analizę dla serii innych związków dwufunkcyjnych zawierających aktywowany donor wiązania halogenowego (I lub Br) oraz silny donor wiązania wodorowego (kwas, fenol lub oksym)¹⁴⁴ (Rys. 1.45a). Substancje te kokrysztalizowano z dwoma izomerami azopirydyny (**3,3'-apy** i **4,4'-apy**).



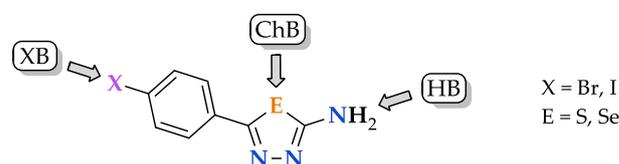
Rysunek 1.44. Konkurencja HB *vs* XB w kokryształach **11**: a) wzory strukturalne donora **11** i jego koformarów; b) fragment struktury krystalicznej kokryształu **11·bpy** (czarną linią pokazano HB i XB).



Rysunek 1.45. Konkurencja HB *vs* XB w kokryształach perfluorowanych donorów tych wiązań: a) wzory strukturalne donorów i ich koformarów; b) fragment struktury krystalicznej kokryształu 4-jodoperfluorofenolu i **4,4'-apy**; c) fragment struktury krystalicznej kokryształu 4-jodoperfluorofenolu i **3,3'-apy**. Pojedynczy trimer zaznaczony zielonym prostokątem, natomiast czarnymi liniami zaznaczono HB i XB.

Tym razem okazało się, że czynnikiem decydującym o tym, które wiązanie dominuje w kryształach, jest użyty akceptor. W cząsteczce **4,4'-apy** miejsca wiązania są kolinearne. Sprzyja to tworzeniu nieskończonych jednowymiarowych łańcuchów, co oznacza, że atom azotu wiąże się z donorem wiązania wodorowego tak samo szybko, jak z donorem wiązania halogenowego (Rys. 1.45b). W kokryształach **3,3'-apy** atomy azotu pierścieni pirydynowych skierowane są antyrównolegle, co utrudnia powstawanie prostych łańcuchów 1D. W konsekwencji donory wiązania wodorowego oddziałują z najlepszymi akceptorami (heterocyclicznymi atomami azotu), prowadząc do powstania stabilnych trimerów (zaznaczonych na Rys. 1.45c zielonym prostokątem), a te następnie łączą się za pomocą wiązań halogenowych typu C-I...O, tworząc strukturę dwuwymiarową.

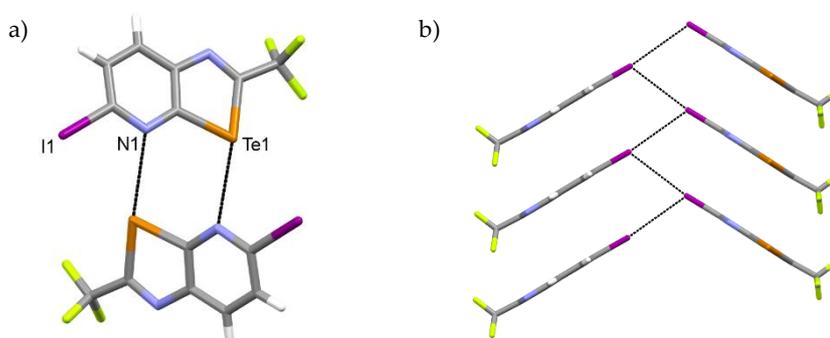
Z kolei analiza struktur krystalicznych serii 2-amino-5-(4-halofenylo)-1,3,4-chalkogenadiazoli jest przykładem drugiej ze wspomnianych strategii badania współzawodnictwa pomiędzy wiązaniami niekowalencyjnymi.¹⁴⁵ (Rys. 1.46). Cząsteczki tych związków są w stanie tworzyć aż trzy różne silne oddziaływania drugorzędowe – wodorowe (za pomocą grupy NH₂), halogenowe (atomy Br i I) oraz chalkogenowe (tworzone przez heterocycliczne atomy siarki i selenu).



Rysunek 1.46. Struktura cząsteczek użytych do badania konkurencji pomiędzy HB, XB i ChB (strzałkami zaznaczono donory tych wiązań).

Uzyskane przez autorów wyniki potwierdziły, że w strukturach krystalicznych badanych związków występują wszystkie wymienione oddziaływania, co wskazuje na efektywne ich współdziałanie, a nie konkurencję pomiędzy nimi. Zmiany w sieci krystalicznej zostały zaobserwowane tylko w przypadku wymiany atomu siarki na atom selenu, co jest zrozumiałe ze względu na to, że pierwszy z nich tworzy znacząco słabsze wiązania chalkogenowe.

Grupa badawcza prof. Davidego Bonifaziego w 2021 roku opublikowała serię pochodnych chalkogenazolo[5,4-β]pirydyny.¹⁴⁶ Kilka przykładów zawierało w pozycji 5 atom chloru lub jodu, były one zatem w stanie tworzyć zarówno wiązania chalkogenowe, jak i halogenowe (Rys. 1.47). Badania dyfrakcyjne potwierdziły, że również w tym przypadku w sieci krystalicznej współistnieją oba te typy oddziaływań.



Rysunek 1.47. Sposób agregacji cząsteczek 5-jodo-2-(trifluorometylo)tellurazolo[5,4-β]pirydyny: a) widok wiązań chalkogenowych; b) kolumnowe ułożenie cząsteczek stabilizowane wiązaniami halogenowymi.

Konkurencję pomiędzy tworzeniem przez molekuly wiązania halogenowego i wodorowego w zależności od zastosowanego do krystalizacji rozpuszczalnika zauważył prof. Brammer.¹⁴⁷ W swojej pracy opisuje on szereg kokryształacji z użyciem 1,4-dijodoperfluorobenzenu (**1,4-dipfb**) jako silnego donora wiązania halogenowego oraz hydrochinonu (**hq**), 2-fluorohydrochinonu (**2-fhq**) i perfluorohydrochinonu (**pfhq**) jako donorów wiązania wodorowego. Na akceptor obu rodzajów wiązań został wybrany 1,2-bis-(4-pirydylo)etan (**bpe**) (Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Wpływ rozpuszczalnika na wynik kokryształacji **bpe** z donorami wiązania halogenowego i wodorowego. Rozpuszczalniki są ułożone zgodnie z rosnącą polarnością wyrażoną za pomocą tzw. parametru Reichardta (E_T).¹⁴⁸ HB = powstaje kokryształ stabilizowany wiązaniami wodorowymi; XB = powstaje kokryształ stabilizowany wiązaniami halogenowymi; HB/XB = powstają oba kokryształy.^{21,147}

rozpuszczalnik	E_T	1,4-dipfb + hq + bpe	1,4-dipfb + 2-fhq + bpe	1,4-dipfb + pfhq + bpe
toluen	33,9	HB	HB	HB
chloroform	39,1	HB/XB	HB	HB
dichlorometan	40,7	HB/XB	HB/XB	HB
aceton	42,2	XB	XB	HB
acetonitryl	45,6	XB	XB	HB
nitrometan	46,3	XB	XB	HB
izopropanol	48,4	XB	XB	HB/XB

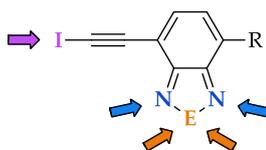
Okazało się, że rozpuszczalniki mniej polarne (takie jak toluen czy chloroform) promują tworzenie wiązania wodorowego, dlatego otrzymane z nich kokryształy zawierały cząsteczki **bpe** i **hq**, a nie **bpe** i **1,4-dipfb**. Wiązania halogenowe natomiast chętniej tworzą się w rozpuszczalnikach polarnych (izopropanol, nitrometan), więc w przypadku ich użycia powstał **1,4-dipfb·bpe**. Sytuacja, w której obserwuje się powstawanie mieszaniny kokryształów, odzwierciedla zbliżoną energię oddziaływań drugiego rzędu. Poczynione obserwacje tłumaczy się faktem interakcji cząsteczek donorów z rozpuszczalnikiem – im jest on bardziej polarny, tym silniej wiąże się z donorami wiązań wodorowych, więc powstającym kokryształem jest **1,4-dipfb·bpe**. Ponadto, wykazano, że współkrystalizacja **1,4-dipfb**, **pfhq** i **bpe** prowadzi do otrzymania wyłącznie **pfhq·bpe** we wszystkich badanych rozpuszczalnikach prócz izopropanolu, co wskazuje na silniejsze właściwości donorowe perfluorohydrochinonu w porównaniu z 1,4-dijodoperfluorobenzemem.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Otrzymywanie układów supramolekularnych, w których cząsteczki agregują się, tworząc zaplanowane i ściśle zdefiniowane struktury przestrzenne, od lat pozostaje czołowym zagadnieniem inżynierii kryształu. Wysiłki zmierzające do sprostania temu wyzwaniu koncentrują się głównie na badaniach rodzaju i natury oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zrozumieniu zależności pomiędzy nimi, zwłaszcza gdy istnieje możliwość utworzenia się kilku z nich. Bez wątplenia głównym źródłem informacji na ten temat jest szczegółowa analiza struktur krystalicznych jedno- i dwuskładnikowych.

W powyższy nurt wpisuje się realizowana przeze mnie praca doktorska, której celem było wykorzystanie oddziaływań drugorzędowych, w tym wiązań halogenowych i chalcogenowych, do projektowania struktur krystalicznych o zadanej architekturze, a także określenie ich kompetycyjności w procesie krystalizacji.

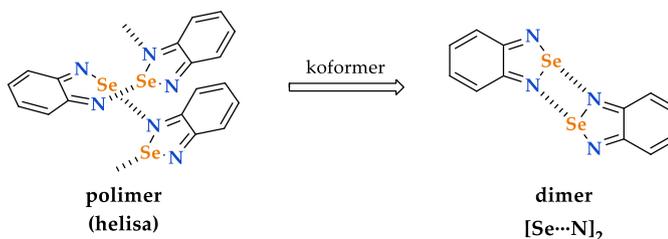
W literaturze chemicznej niewiele jest prac poświęconych badaniu samoorganizacji cząsteczek projektowanych z myślą o zbadaniu współzawodnictwa pomiędzy oddziaływaniami halogenowymi i chalcogenowymi. Informacja ta stała się dla mnie bodźcem do zaprojektowania serii molekuł zdolnych do łączenia się ze sobą za pomocą obu tych wiązań i których rdzeń stanowi 2,1,3-benzochalcogenadiazol zawierający jeden lub dwa podstawniki jodoetynowe. Ich ogólny wzór strukturalny wraz ze strzałkami wskazującymi atomy mogące pełnić funkcje donora lub akceptora przedstawiłem na Rys. 2.1.



Rysunek 2.1. Schematyczne przedstawienie cząsteczek zaprojektowanych 2,1,3-benzochalcogenadiazoli (E = S, Se; R = H, CH₃, -C≡C-I) z zaznaczonymi donorami wiązań halogenowych (fioletowa strzałka) i chalcogenowych (strzałki pomarańczowe), a także ich akceptorów (strzałki niebieskie).

Analiza struktur krystalicznych tych związków powinna dać odpowiedź, czy w ich kryształach dominuje tylko jeden typ wiązań, czy może współdziałają one, powodując powstanie architektury stabilizowanej oboma oddziaływaniami. Oprócz liczby ugrupowań jodoetynowych za dodatkową zmienną przyjąłem atom chalcogenu z uwagi na różnicę w mocy wiązań tworzonych przez atomy siarki i selenu.

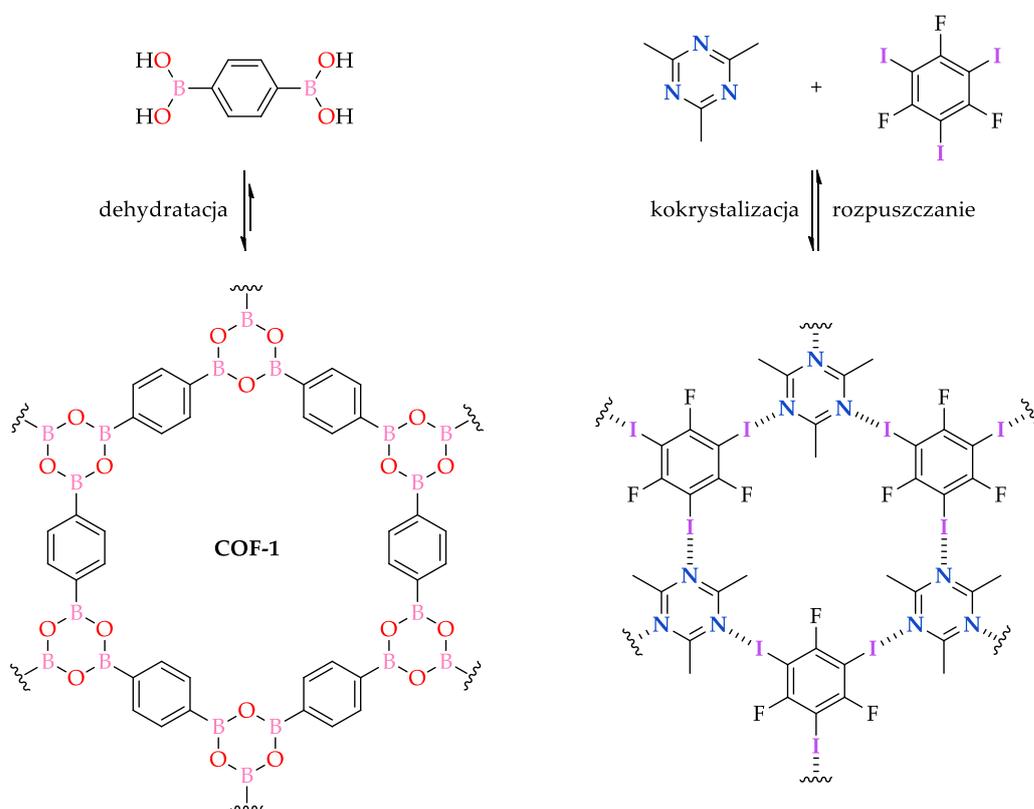
Przeglądając literaturę zauważyłem również, że 2,1,3-benzoselenadiazol (**[Se]**) pozbawiony podstawników w pierścieniu benzenowym jako jeden z nielicznych przykładów nie tworzy charakterystycznych dla tej grupy związków homosyntonów [Se...N]₂, a helikalne struktury polimeryczne (Rys. 2.2).



Rysunek 2.2. Schematyczne przedstawienie przebudowy helikalnej sieci krystalicznej [Se] (po lewej) pod wpływem kokryształizacji z odpowiednim koformerem.

Podczas realizacji pracy doktorskiej postanowiłem sprawdzić możliwość przebudowy jego sieci krystalicznej w taki sposób, aby w kryształach pojawił się motyw $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$. Cel ten chciałem osiągnąć poprzez kokryształizację **[Se]** z koformerami, które za pomocą wybranych wiązań drugorzędowych (głównie oddziaływań π -elektronowych) zmuszałyby cząsteczki badanych związków do przyjęcia orientacji w przestrzeni prowadzącej do utworzenia tego syntonu. Konsekwencją jego pojawienia się powinno być także uzyskanie struktury krystalicznej, w której molekuly obu komponentów tworzyłyby płaskie warstwy. Zaprezentowaną strategię wymuszenia zmiany syntonu zaplanowałem wykorzystać również dla innych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli, a także pentafluorofenolu (**pfp**).

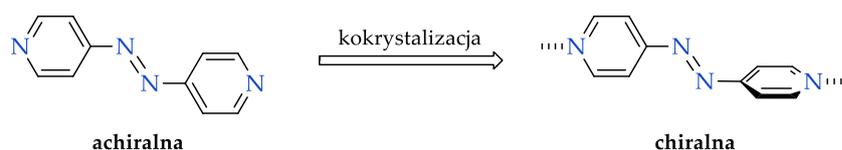
Faktem pozostaje, że porowate struktury krystaliczne są atrakcyjne z punktu widzenia inżynierii materiałowej, ponieważ mogą być zastosowane do tworzenia kompleksów inkluzyjnych i/lub selektywnej absorpcji cząstek (najczęściej rozpuszczalników). Podczas gdy struktury typu MOF i COF są już w dużej mierze poznane, a metody ich otrzymywania dobrze opracowane, struktury stabilizowane oddziaływaniami wyłącznie niekowalencyjnymi stanowią zdecydowaną mniejszość. Ich zaletą jest to, że proces tworzenia takich układów (w przeciwieństwie do struktur typu COF) łatwo jest odwrócić, co może być podstawą do opracowania nowych materiałów charakteryzujących się prostym procesem desorpcji (Rys. 2.3).



Rysunek 2.3. Schematyczne porównanie tworzenia struktur supramolekularnych typu COF (po lewej) oraz stabilizowanych wiązaniami halogenowymi (po prawej).

W związku z tym swoje badania postanowiłem rozszerzyć o prace mające na celu otrzymanie struktur porowatych, w szczególności o topologii plastra miodu, stabilizowanych wiązaniami halogenowymi i wodorowymi. Aby to osiągnąć wytypowałem dwa tritopowe silne akceptory tych oddziaływań – 2,4,6-trimetylotriazynę (**tmt**) oraz tricyjanomezytylen (**tcm**), które jako tektony akceptorowe użyłem w procesie kokryształizacji.

Ostatni wątek mojej pracy dotyczy próby generowania czynności optycznej. W literaturze opisane są przykłady potwierdzające możliwość przyjęcia przez formalnie achiralne molekuly stabilnej, chiralnej konformacji poprzez tworzenie kompleksu inkluzyjnego lub kokryształu z chiralnymi donorami wiązań drugorzędowych. W jednym z tych przykładów wykorzystana została *trans*-4,4'-azopirydyna (**4,4'-apy**), która ze względu na obecność w jej strukturze heterocyklicznych atomów azotu może angażować się w tworzenie wiązań niekowalencyjnych (Rys. 2.4). Tak więc, chiralność cząsteczek tego związku została wygenerowana poprzez jego współkryształizację z chiralnymi donorami wiązań wodorowych.



Rysunek 2.4. Schematyczne przedstawienie generowania chiralności cząsteczki **4,4'-apy** pod wpływem kokryształizacji.

Do tej pory w badaniach nad indukcją chiralności molekuł formalnie achiralnych nie wykorzystano wiązań halogenowych, dlatego podczas realizacji pracy doktorskiej postanowiłem podjąć się tego zadania. Badania planowałem rozpocząć od wspomnianej azopirydyny, a następnie rozszerzyć je o grupę trzech diselanów. W realizacji tego projektu kluczowy jest właściwy dobór donorów wiązań halogenowych. Związkami, które postanowiłem przetestować w tej roli, są m.in. pochodne TADDOLi i BINOLu.

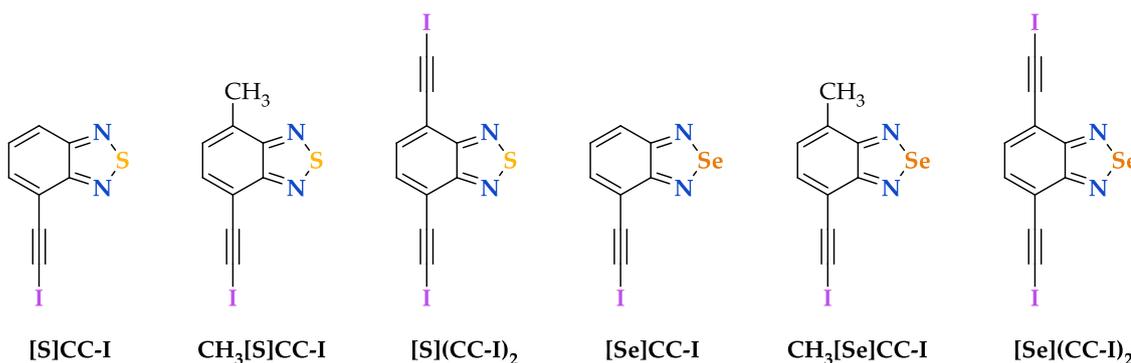
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W przedstawionych poniżej opisach krystalograficznych stosuję parametr $\delta\%$, którego pełną definicję podałem w rozdziale „Część eksperymentalna” (str. 119). Znajdują się tam również wszelkie szczegóły dotyczące syntezy, charakterystyka otrzymanych związków i kryształów, a także metod pomiarowych i obliczeniowych. Na dołączonej płycie CD znajdują się: rozprawa doktorska w formacie PDF oraz pliki .cif omawianych w rozprawie struktur krystalicznych.

3.1. KONKURENCJA ODDZIAŁYWAŃ HALOGENOWYCH I CHALKOGENOWYCH

3.1.1. Jodoetynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazole

Przytoczone w podrozdziale 1.2.7 pochodne 1,3,4-chalkogenadiazoli (Rys. 1.46, str. 45) oraz chalkogenazolo[5,4- β]pirydyny (Rys. 1.47, str. 45) są jedynymi znalezionymi przeze mnie w literaturze przykładami związków, dla których zbadane zostało współzawodnictwo oddziaływań halogenowych i chalkogenowych w kryształach. Z tego powodu postanowiłem zająć się tym zagadnieniem i zaprojektowałem serię pochodnych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli zawierających w strukturze donory i akceptory obu tych wiązań (Rys. 3.1).

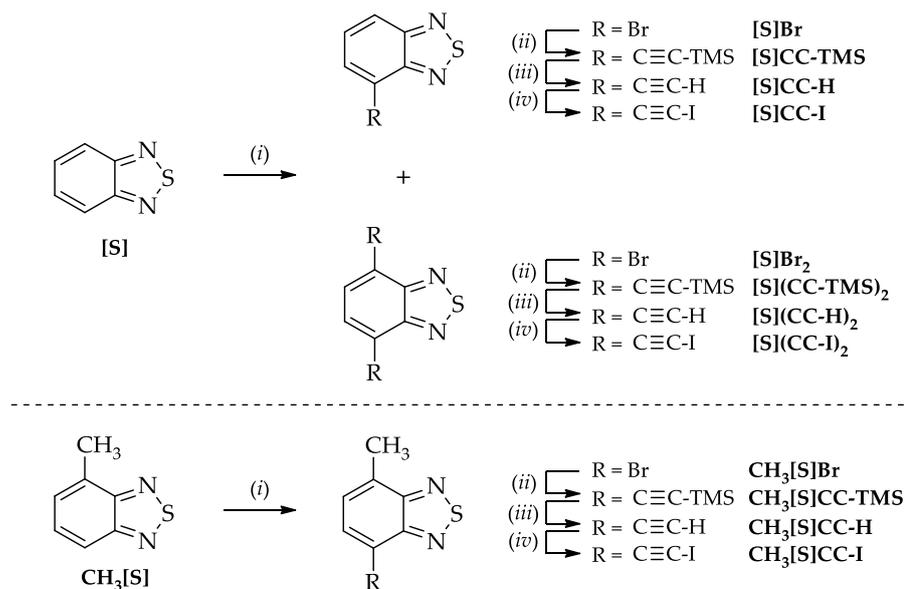


Rysunek 3.1. Struktury i symbole związków modelowych do badania konkurencji pomiędzy XB i ChB.

Przedstawione na Rys. 3.1 związki zostały wybrane z kilku powodów. Po pierwsze, rdzeń chalkogenadiazolowy wykazuje sztywność konformacyjną oraz zdolność do tworzenia silnych i kierunkowych ChB, przez co jest atrakcyjnym i często wykorzystywanym elementem budulcowym w inżynierii kryształu. Po drugie, obecność atomu siarki lub selenu wpływa na zróżnicowanie siły wiązania chalkogenowego, co powinno przełożyć się na różnice w strukturze krystalicznej tia- i selenadiazoli. Z kolei podstawnik $-C\equiv C-I$ stanowi jeden z najsilniejszych donatorów wiązania halogenowego.¹⁰ Akceptorami obu typu wiązań w zaprojektowanych strukturach są atomy azotu heterocyklu.

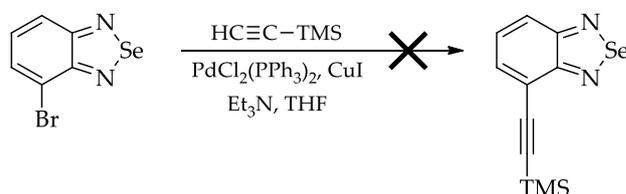
Cząsteczki tych związków oprócz silnych wiązań $E\cdots N$ oraz $I\cdots N$ są w stanie oddziaływać ze sobą poprzez oddziaływania π -stackingowe oraz słabsze oddziaływania wodorowe typu $C_{Ar}-H\cdots N/I$. Spośród wymienionych najsilniejszymi i najbardziej kierunkowymi są dwa pierwsze. Można się więc spodziewać, że to one zdecydują o tym, jakie motywy będą dominować w kryształach. Poza tym, zgodnie z regułą najsilniejszy donor–najsilniejszy akceptor (po raz pierwszy opisaną przez Margaret Etter dla wiązań wodorowych),^{40,149} można oczekiwać, że nie zaobserwujemy oddziaływań typu $I\cdots I$, a silniejsze $I\cdots N$.

Ścieżka syntezy zaprojektowanych związków została przedstawiona na Schemacie 3.1. Obejmowała ona otrzymanie odpowiednich bromopochodnych 2,1,3-benzotiadiazolu ([S]Br, [S]Br₂, CH₃[S]Br), a następnie zastosowanie ich jako substratów w reakcji Sonogashiry, dzięki której do pierścienia wprowadziłem ugrupowanie trimetylosiloetynylowe ([S]CC-TMS, [S](CC-TMS)₂, CH₃[S]CC-TMS). Aby otrzymać odpowiednie jodopochodne, usunąłem najpierw grupę TMS za pomocą węgla potasu w mieszaninie metanolu i tetrahydrofuranu, a następnie otrzymane w ten sposób etynylopochodne poddałem reakcji jodowania wykorzystującej jodowoderek *N*-jodomorfoliny jako źródło jodu. Reakcję przeprowadza się z dodatkiem katalitycznych ilości jodku miedzi(I) w bezwodnym THF.



Schemat 3.1. Metoda otrzymania pochodnych siarkowych: (i) 48% HBr, Br₂; (ii) HC≡C-TMS, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, bezw. Et₃N, bezw. THF; (iii) K₂CO_{3(aq)}, MeOH, THF; (iv) jodowoderek *N*-jodomorfoliny, CuI, bezw. THF.

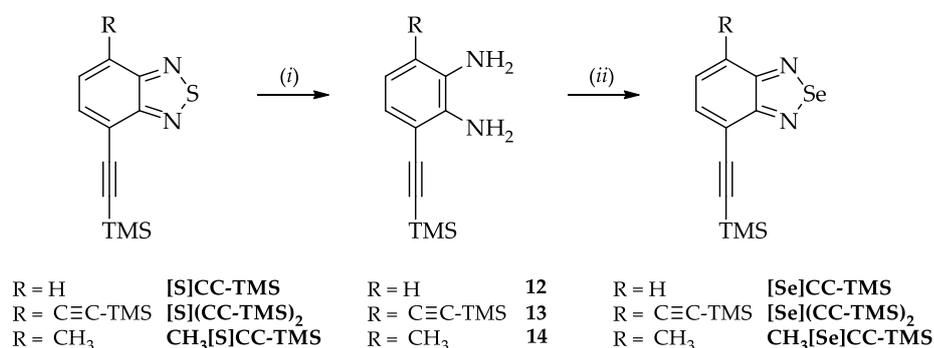
Próba syntezy pochodnych selenowych w analogiczny sposób nie powiodła się. Newralgicznym punktem okazała się reakcja Sonogashiry (Schemat 3.2), co zostało już zaobserwowane w literaturze.^{150,151} Prawdopodobną przyczyną niepowodzenia jest fakt, że stosowany w reakcji jodek miedzi(I) reaguje z selenadiazolami, powodując ich rozkład. Z drugiej jednak strony próba przeprowadzenia reakcji Sonogashiry bez użycia CuI również się nie powiodła, co może dodatkowo wskazywać na niską reaktywność halogenopochodnych selenadiazoli w tego typu reakcjach.



Schemat 3.2. Schemat próby otrzymywania [Se]CC-TMS przy pomocy reakcji Sonogashiry.

Zmusiło mnie to do zmiany metody syntezy na pozbawioną CuI. Związki [Se]CC-TMS, [Se](CC-TMS)₂, CH₃[Se]CC-TMS zdecydowałem się otrzymać za pomocą reakcji wymiany atomu siarki na atom selenu biegnącą poprzez redukcję przy pomocy LiAlH₄, a następnie zamknięcie pierścienia selenadiazolowego (Schemat 3.3). W związku z tym najpierw otrzymałem diaminy **12–14**, a następnie poddałem je reakcji

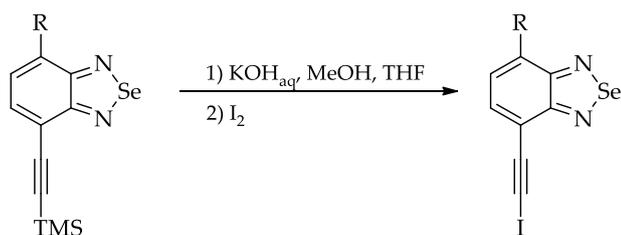
z tlenkiem selenu(IV). Zastosowane podejście pozwoliło otrzymać pożądane selenopochodne z całkowitymi wydajnościami w granicach 60–85%.



Schemat 3.3. Metoda otrzymania pochodnych selenowych: (i) LiAlH₄, bezw. Et₂O lub THF, 0°C, potem NH₄Cl_(aq); (ii) SeO₂, bezw. MeOH.

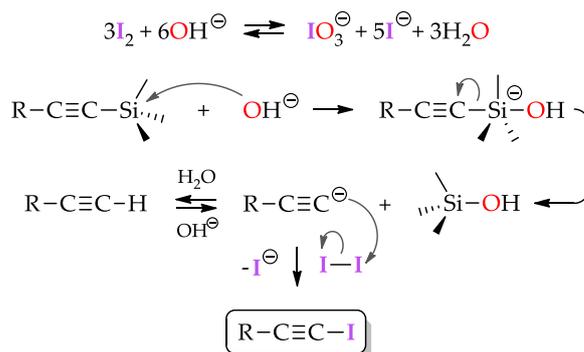
Obecność atomu Se w strukturze [Se]CC-TMS, [Se](CC-TMS)₂ oraz CH₃[Se]CC-TMS zmusiła mnie również do rezygnacji z reakcji jodowania z udziałem CuI, którą zastosowałem podczas syntezy pochodnych siarkowych. W związku z tym sięgnąłem po metodę wykorzystującą fluorek srebra oraz *N*-jodokucynoimid.¹⁴³ Okazało się jednak, że produkt tworzy trudno rozpuszczalne i stosunkowo trwałe kompleksy z solami srebra, więc wydajność reakcji jodowania była bardzo niska.

Prowadząc prace syntetyczne, zauważyłem, że po usunięciu grupy TMS wszystkie etynylo pochodne ([S]CC-H, [S](CC-H)₂, CH₃[S]CC-H, [Se]CC-H, [Se](CC-H)₂, CH₃[Se]CC-H) szybko ulegały rozkładowi, co powodowało, że sumaryczne wydajności reakcji usunięcia TMS oraz jodowania były stosunkowo niskie. Stąd też przekształcenie [Se]CC-TMS w [Se]CC-I spróbowałem przeprowadzić bez izolacji pochodnej etynylowej. W literaturze nie znalazłem metody bezpośredniego przekształcenia ugrupowania –C≡C-TMS w –C≡C-I, dlatego postanowiłem opracować własną. Z kilku testowanych bardzo dobrze sprawdziło się przedstawione na Schemacie 3.4 podejście, w którym do roztworu pochodnej chalkogenadiazolu dodaje się wodny roztwór KOH, a następnie jod cząsteczkowy jako odczynnik jodujący.



Schemat 3.4. Opracowana metoda bezpośredniego jodowania pochodnych selenowych.

W momencie wkroplenia zasady następuje usunięcie grupy TMS, a wytworzony anion acetylenkowy reaguje z jodem, tworząc oczekiwany produkt. Proponowany mechanizm reakcji został przedstawiony na Rys. 3.2.

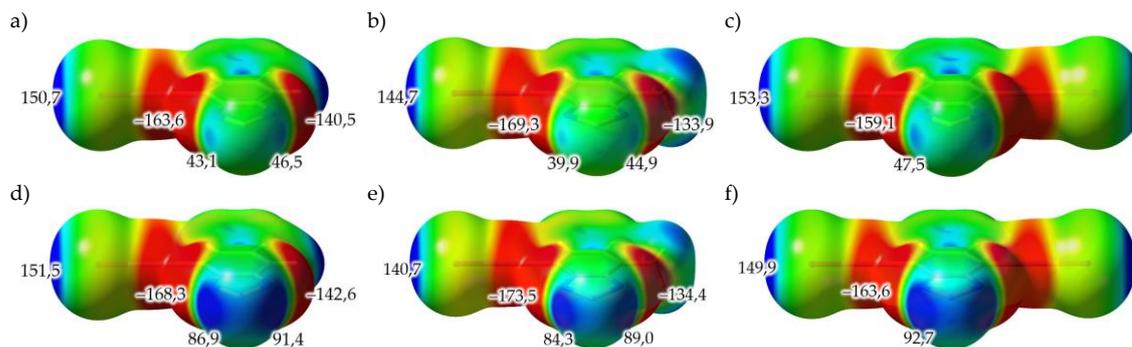


Rysunek 3.2. Proponowany mechanizm reakcji bezpośredniego jodowania alkinów.

Zasadę użyłem w sześciokrotnym nadmiarze w stosunku do każdego ugrupowania $-\text{C}\equiv\text{C-TMS}$, aby zapewnić nadmiar jonów OH^- , natomiast jodu zastosowałem 1,25 ekwiwalentu w celu podniesienia wydajności reakcji. Co prawda, reaguje on z wodnym roztworem KOH , jednak jest to reakcja odwracalna, dzięki czemu może on ulec reakcji z anionem acetylenkowym i nie ma potrzeby używania go w większej ilości. Z kolei reakcje usuwania TMS oraz samego jodowania są praktycznie nieodwracalne, zatem równowaga przesuwa się na korzyść powstawania produktu. Możliwe jest również sprotonowanie $\text{R-C}\equiv\text{C-}$, ale odwracalność tej reakcji oraz zastosowany nadmiar zasady powodują, że nie przeszkadza to w reakcji wprowadzania atomu jodu do cząsteczki. Powyższą metodę z powodzeniem wykorzystałem do otrzymywania wszystkich pochodnych jodoetynowych.

Po syntezie finalnych związków krystalizowałem je, aby otrzymać monokryształy o jakości pozwalającej na przeprowadzenie analizy rentgenostrukturalnej. Tak więc, małe żółte pryzmaty związku $[\text{S}]\text{CC-I}$ oraz cienkie żółte płytki pochodnej $\text{CH}_3[\text{S}]\text{CC-I}$ otrzymałem poprzez rozpuszczenie tych substancji w AcOEt i pozostawienie roztworu w temperaturze pokojowej w celu powolnego samoistnego odparowania rozpuszczalnika. W podobny sposób otrzymałem ciemnożółte kryształy $[\text{S}](\text{CC-I})_2$ (z THF). Związki $[\text{Se}]\text{CC-I}$ oraz $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-I}$ rozpuściłem w mieszaninie toluen-THF i zostawiłem do powolnego odparowania rozpuszczalnika o wyższej lotności. W obu przypadkach otrzymałem kryształy o podobnej morfologii i barwie (żółte igły). W powyższych procedurach unikałem rozpuszczalników protycznych, aby wyeliminować ich wpływ na proces krystalizacji oraz ewentualną możliwość wbudowania ich cząsteczek w sieć krystaliczną. Dla $[\text{Se}](\text{CC-I})_2$, mimo wielu prób krystalizacji, nie udało mi się otrzymać kryształów o jakości pozwalającej na wykonanie analizy rentgenostrukturalnej.

Dla badanych związków wykonałem obliczenia map ESP, które są bardzo użytecznym narzędziem ułatwiającym przewidywanie struktury krystalicznej, a przynajmniej określenie liczby potencjalnych miejsc wiązania (donorów i akceptorów) oraz wstępnego porównania ich mocy. Cząsteczki badanych związków zostały zoptymalizowane za pomocą programu Gaussian16 z zastosowaniem metody B3LYP i bazy funkcyjnej 6-31G** (3-21G* dla atomu jodu). Mapy potencjału zostały wygenerowane i zwizualizowane z użyciem programu GaussView 6.1.1 oraz przedstawione na Rys. 3.3. Ukazują one spodziewany anizotropowy rozkład gęstości elektronowej atomu jodu z obszarem o niedoborze elektronów na przedłużeniu wiązania C-I (dziurą σ). Wartość lokalnego maksimum potencjału elektrostatycznego ($V_{S,\text{max}}$) na tym atomie jest nieco niższa dla $\text{CH}_3[\text{S}]\text{CC-I}$ i $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-I}$ niż dla pozostałych chalkogenodiazoli, co można tłumaczyć obecnością elektronodonorowej grupy metylowej.

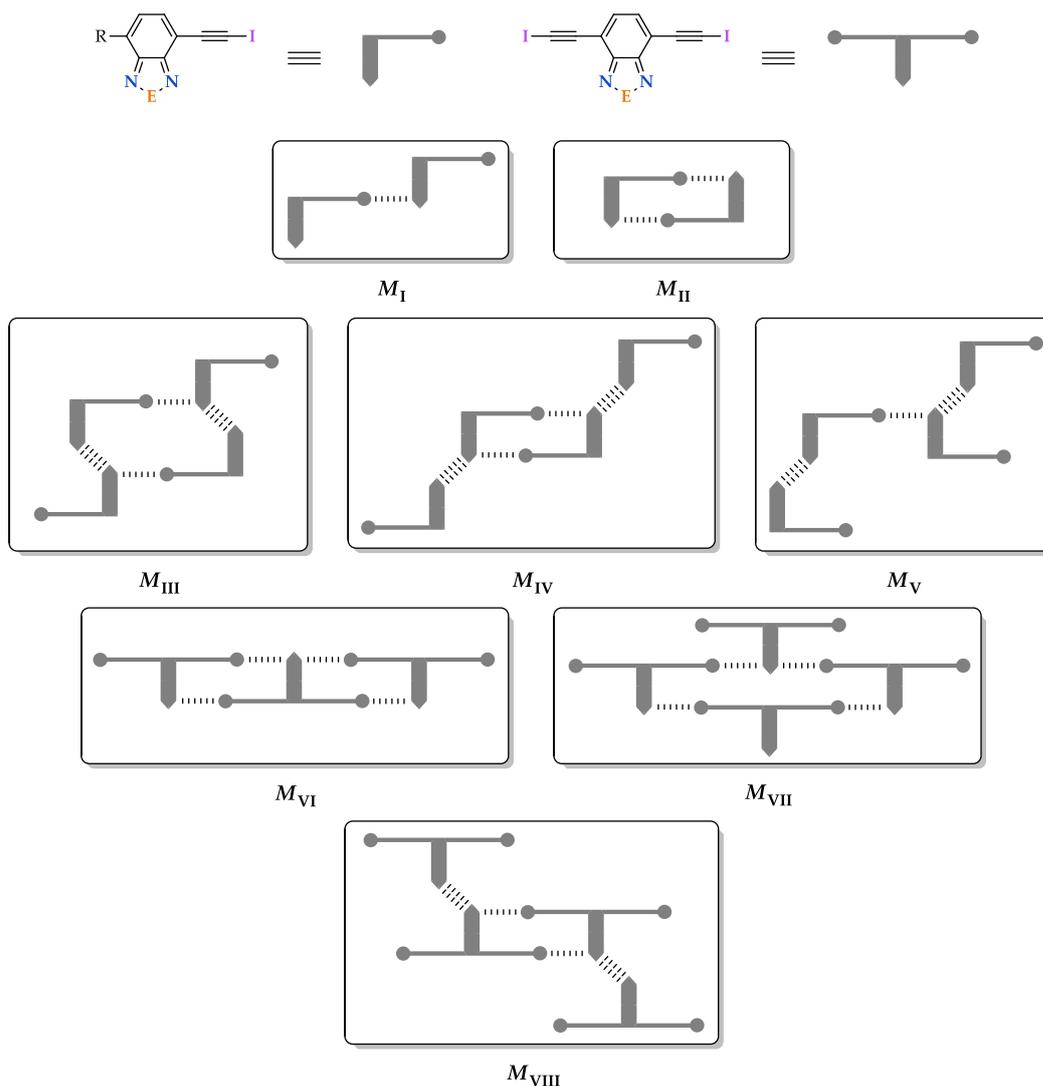


Rysunek 3.3. Mapy potencjału elektrostatycznego cząsteczek [S]CC-I (a), CH₃[S]CC-I (b), [S](CC-I)₂ (c), [Se]CC-I (d), CH₃[Se]CC-I (e) oraz [Se](CC-I)₂ (f). Potencjał został zmapowany na warstwy o izopowierzchni równej 0,001 au. Skala barw odpowiada wartościom z zakresu od -0,025 au (kolor czerwony) do +0,025 au (kolor niebieski). Zaznaczono najwyższe ($V_{s,max}$) i najniższe ($V_{s,min}$) wartości potencjału elektrostatycznego (w kJ/mol).

Powierzchnie ESP dodatkowo ujawniają obecność dwóch dziur σ w obrębie atomu chalkogenu. Wartości $V_{s,max}$ dla atomów selenu są wyższe niż dla siarki o około 45 kJ/mol (około dwa razy), a ponadto dla pochodnych zawierających jeden podstawnik (jodoetynyl) lub dwa różne (jodoetynyl i metyl) ładunek dodatni nie jest rozłożony symetrycznie po obu stronach atomów chalkogenów. Jest to zgodne z wcześniej opublikowanymi danymi wskazującymi, że wartości $V_{s,max}$ na atomie chalkogenu w chalkogenodiazolach można modulować poprzez elektroujemność podstawnika i jego umiejscowienie w cząsteczce.^{125,152} Dla badanych związków dziura σ o wyższej wartości ESP znajduje się naprzeciwko podstawnika $-C\equiv C-I$, co sugeruje, że to ona jest nieco bardziej podatna na interakcje z nukleofilem.

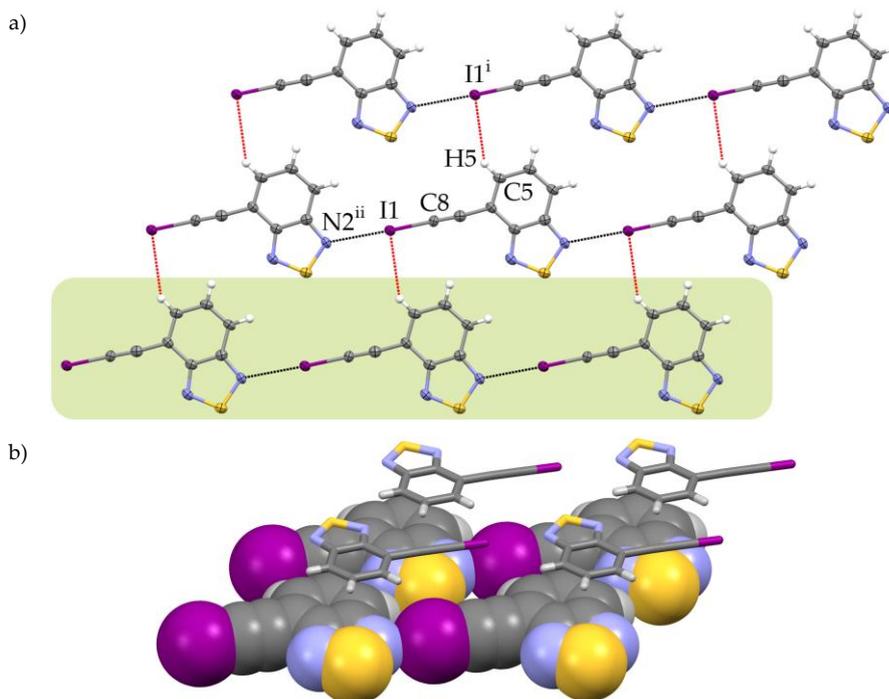
Na podstawie powyższych informacji skonstruowałem kilka motywów supramolekularnych, które mają szansę powstać podczas procesu krystalizacji (Rys. 3.4). Cząsteczki z jednym podstawnikiem jodoetynowym i przy braku oddziaływań chalkogenowych mogą łączyć się w łańcuchy polimeryczne stabilizowane wiązaniami halogenowymi (M_I) lub tworzyć dimery (M_{II}). Motywy te są najbardziej prawdopodobne dla pochodnych siarkowych. Dla ich odpowiedników selenowych należy już wziąć pod uwagę tworzone przez nie silne oddziaływania chalkogenowe. W takim wypadku cząsteczki mogą ułożyć się w trzy motywy, w których występuje zarówno synton $[Se\cdots N]_2$, jak i wiązania halogenowe: dwa centrosymetryczne (M_{III} i M_{IV}) i jeden niecentrosymetryczny (M_V). Należy zauważyć, że motyw M_{III} jest w istocie złożeniem dwóch antyrównoległych łańcuchów M_I , natomiast w strukturze M_{IV} występują dimery M_{II} . Chalkogenodiazole posiadające dwa podstawniki jodoetynowe i nietworzące silnych oddziaływań chalkogenowych powinny tworzyć łańcuchy polimeryczne (M_{VI}) lub nieco bardziej skomplikowane płaskie struktury dwuwymiarowe (M_{VII}). Natomiast współistnienie obu oddziaływań może doprowadzić do utworzenia motywu M_{VIII} .

Aby zweryfikować podane rozważania, dla otrzymanych kryształów wykonałem analizy rentgeno-strukturalne, których wyniki opisałem poniżej.



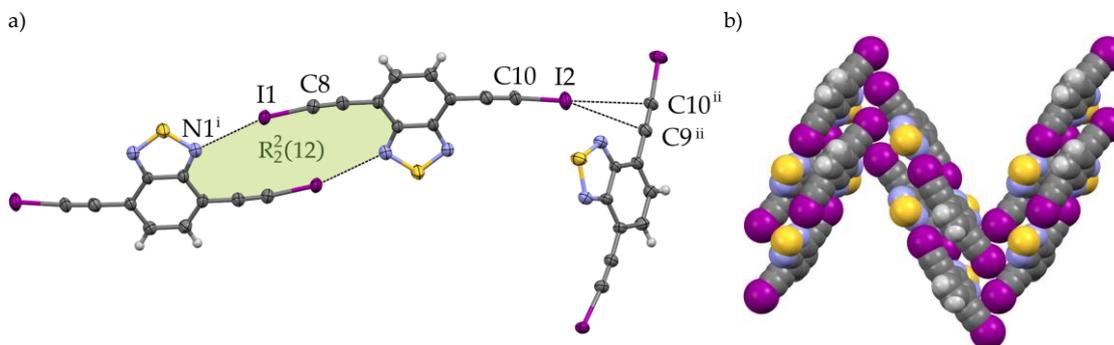
Rysunek 3.4. Proponowane motywy supramolekularne dla badanych pochodnych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli (E = S, Se; R = H, CH₃).

4-Jodoetynylo-2,1,3-benzotiadiazol ([S]CC-I) krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/m$). Komórka elementarna składa się z dwóch molekuł leżących na dwóch płaszczyznach symetrii ($Z = 2$, $Z' = 0,5$). Cząsteczki tego związku kontaktują się ze sobą poprzez wiązania halogenowe $\equiv\text{C}\cdots\text{I}\cdots\text{N}$, układając się w nieskończone łańcuchy (motyw M_I) (Rys. 3.5). Odległość pomiędzy atomami I i N wynosi 2,907(6) Å, jest więc o 18% krótsza od sumy ich promieni van der Waalsa (Tabela 3.1, str. 60), natomiast kąt walencyjny tego wiązania przyjmuje wartość 178,5(2)°. Poprzez słabe wiązania wodorowe $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}\cdots\text{I}$ łańcuchy agregują się w polarne płaszczyzny równoległe do (010), w których podstawniki $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ są zorientowane w tym samym kierunku. Środek symetrii pomiędzy sąsiednimi warstwami prowadzi do zniesienia polaryzacji w całej objętości kryształu¹⁵³ (Rys. 3.5b). Cząsteczki [S]CC-I nie tworzą wiązań chalkogenowych, natomiast architektura trójwymiarowa jest stabilizowana oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ między pierścieniami benzenowymi.



Rysunek 3.5. Struktura krystaliczna **[S]CC-I**: a) fragment płaszczyzny stabilizowanej wiązaniami wodorowymi (czerwona linia przerywana) i halogenowymi (czarna linia przerywana); pojedynczy łańcuchy zaznaczono zielonym prostokątem; b) fragment dwóch antyrównoległych warstw. Kody symetrii: (i) $-1 + x, y, z$; (ii) $1 + x, y, 1 + z$.

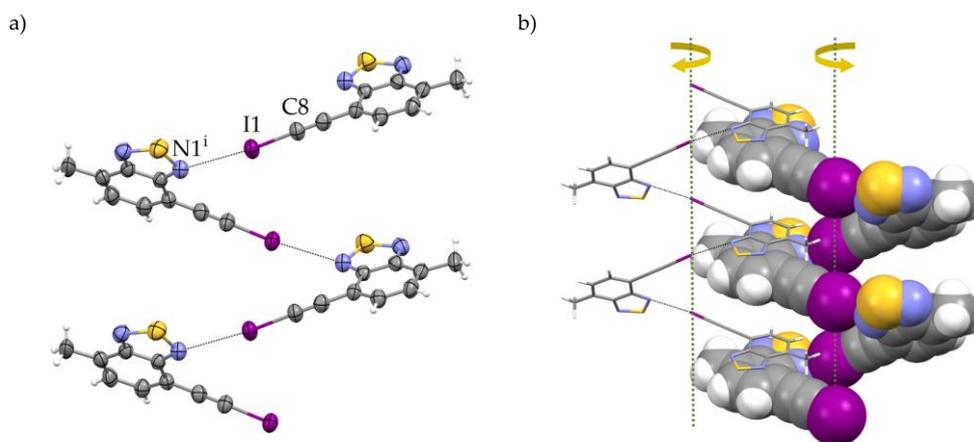
Związek **[S](CC-I)₂** (w porównaniu z powyższą pochodną siarkową) zawiera dodatkowy podstawnik jodoetynylowy w pozycji 7, który powoduje całkowitą zmianę architektury ciała stałego. Kryształy tego tiadiazolu należą do jednoskośnej grupy przestrzennej $P2_1/c$ ($Z' = 1$) i jego cząsteczki układają się w centrosymetryczne dimery stabilizowane komplementarnymi wiązaniami halogenowymi (motyw Mn), tworząc pierścienie $R_2^2(12)$ (Rys. 3.6a). Długość XB wynosi $3,064(8)$ Å ($\delta\% = 87\%$), a kąt walencyjny jest równy $165,9(2)^\circ$, co wskazuje na oddziaływanie o nieco niższej energii w porównaniu z tym występującym w kryształach związku **[S]CC-I**. Poszczególne dimery połączone są ze sobą poprzez wiązania halogenowe $\equiv C-I \cdots \pi$ (etynyl), tworząc struktury zygzakowate (Rys. 3.6b). W tym przypadku również nie występują syntony $[S \cdots N]_2$.



Rysunek 3.6. Struktura krystaliczna **[S](CC-I)**: a) przedstawienie dimeru oddziałującego z kolejną cząsteczką poprzez oddziaływanie $\equiv C-I \cdots \pi$ (etynyl); b) fragment upakowania w kryształach. Kody symetrii: (i) $1 - x, -y, 1 - z$; (ii) $-x, 0,5 + y, 1,5 - z$.

Nieoczekiwanie struktura krystaliczna **CH₃[S]CC-I** nie zawiera żadnego z przewidywanych motywów supramolekularnych. Z drugiej jednak strony, zgodnie z oczekiwaniami dominują w niej wiązania halogenowe. Oddziaływania $\equiv C-I \cdots N$ łączą cząsteczki **CH₃[S]CC-I** w helisy rozciągające się wzdłuż

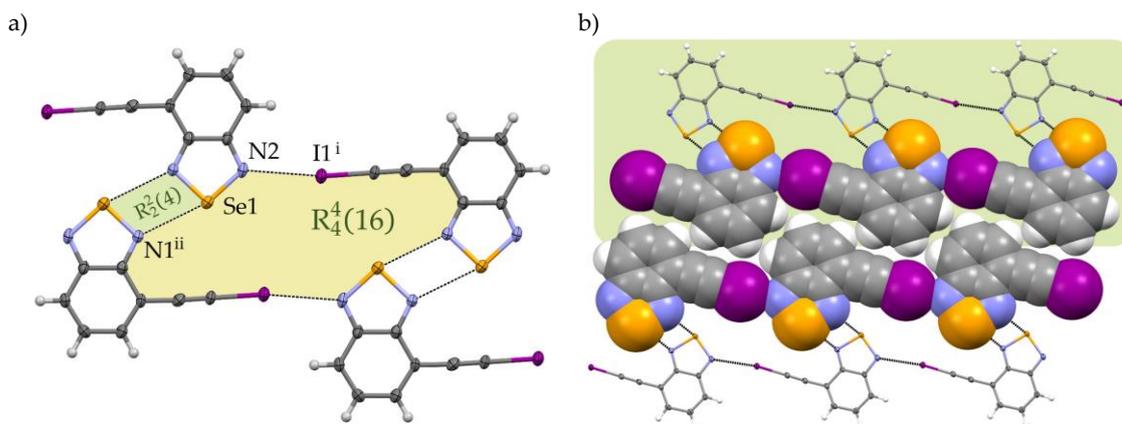
kierunku [010] z podstawnikami jodoetynowymi skierowanymi do wewnątrz (Rys. 3.7a). W kryształach znajdują się helisy prawo- i lewoskrętne (Rys. 3.7b), dlatego przypisana grupa przestrzenna ($C2/c$) nie należy do chiralnych. Pomimo takiej orientacji molekuł, parametry geometryczne oddziaływań wskazują na ich stosunkowo dużą siłę – odległość pomiędzy atomami I i N jest o około 0,5 Å krótsza niż suma promieni van der Waalsa tych atomów ($d_{I-N} = 2,013(3)$ Å, $\delta\% = 86\%$), a kąt walencyjny C-I...N przyjmuje wartość $173,7(1)^\circ$. Sąsiednie helisy oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania stackingowe, prowadząc do powstania struktury trójwymiarowej.



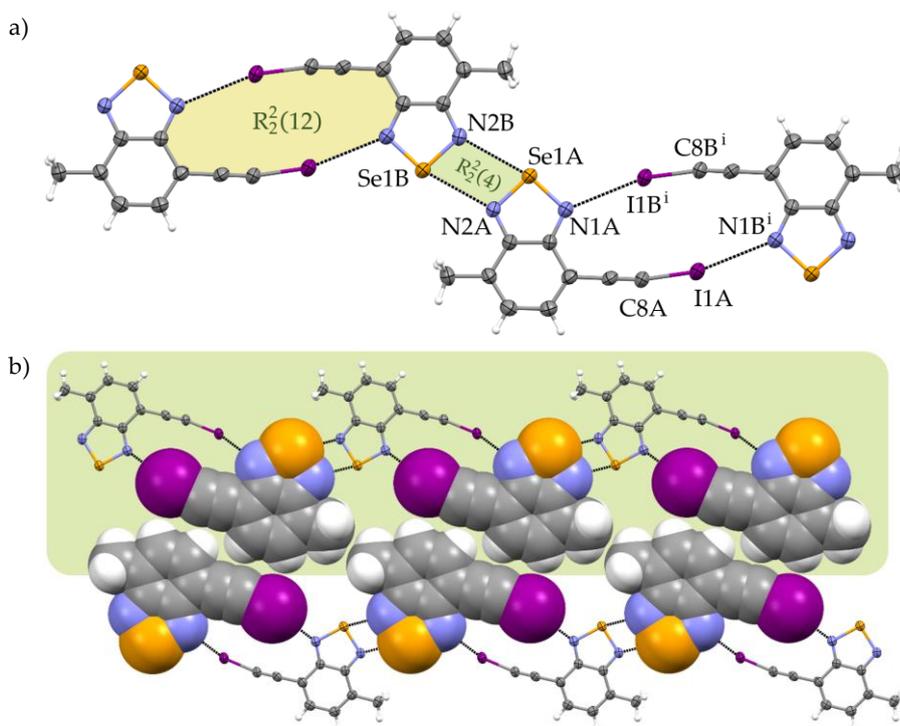
Rysunek 3.7. Struktura krystaliczna $\text{CH}_3[\text{SjCC-I}$: a) fragment pojedynczej helisy stabilizowanej wiązaniami halogenowymi; b) przedstawienie dwóch nachodzących na siebie helis o przeciwnej chiralności. Kody symetrii: (i) $1,5 - x, -0,5 + y, 1,5 - z$.

Zgodnie z oczekiwaniami wymiana atomu siarki na atom selenu powoduje zwiększenie siły wiązań chalkogenowych, co sprawia, że w strukturze krystalicznej pochodnej $[\text{SejCC-I}$ (grupa przestrzenna $P\bar{1}$) obserwujemy syntony $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$ (Rys. 3.8). Centrosymetryczne dimery w kształcie litery Z (motyw M_{ii}) są połączone ze sobą za pomocą wiązań halogenowych (Tabela 3.1, str. 60) w polimeryczne struktury rozchodzące się w kierunku $[1\bar{1}0]$. Łańcuchy te układają się obok siebie i oddziałują poprzez słabe wiązania wodorowe typu $\text{C}_{Ar}-\text{H}\cdots\text{I}$ i $\text{C}_{Ar}-\text{H}\cdots\pi$ (etynylny), tworząc płaszczyzny równoległe do $(11\bar{1})$. Sąsiednie warstwy są nieco przesunięte względem siebie i spajane przy pomocy oddziaływań $\pi\cdots\pi$, prowadząc do utworzenia architektury trójwymiarowej. Strukturę $[\text{SejCC-I}$ można również opisać jako łańcuchy M_i (jak w $[\text{SjCC-I}$) ułożone antyrównoległe i połączone ze sobą syntonami $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$.

Kryształ $\text{CH}_3[\text{SejCC-I}$, tak samo jak powyższa pochodna selenowa, również należy do grupy przestrzennej $P\bar{1}$ i jego cząsteczki tworzą dimery stabilizowane motywem $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$. Tym razem jednak w części asymetrycznej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki A i B ($Z' = 2$), co sprawia, że syntony te są niecentrosymetryczne (Rys. 3.9). Dimery łączą się za pomocą wiązań halogenowych $\equiv\text{C}-\text{I}\cdots\text{N}$ w struktury polimeryczne (motyw M_{iv}) rozchodzące się w kierunku $[001]$. Podobnie jak dla $[\text{SejCC-I}$ łańcuchy te kontaktują się za pomocą słabych oddziaływań $\text{C}_{Ar}-\text{H}\cdots\text{I}$ i $\text{C}_{Ar}-\text{H}\cdots\pi$ (etynylny) w płaszczyźnie (100) . Warstwy oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania π -stackingowe pomiędzy pierścieniami benzoselenadiazolowymi i tym razem występuje pomiędzy nimi środek symetrii.



Rysunek 3.8. Struktura krystaliczna [Se]CC-I: a) sposób połączenia cząsteczek; wiązania halogenowe i chalkogenowe zaznaczono jako czarne linie przerywane; b) fragment płaszczyzny (111); pojedynczy łańcuch zaznaczono zielonym prostokątem; cząsteczki na styku łańcuchów przedstawiono jako modele czasowe. Kody symetrii: (i) $1 + x, -1 + y, z$; (ii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.



Rysunek 3.9. Struktura krystaliczna $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-I}$: a) sposób połączenia cząsteczek; wiązania halogenowe i chalkogenowe zaznaczono jako czarne linie przerywane; b) fragment płaszczyzny (100); pojedynczy łańcuch zaznaczono zielonym prostokątem; cząsteczki na styku łańcuchów przedstawiono jako modele czasowe. Kody symetrii: (i) $x, y, 1 + z$.

Główna różnica w strukturach krystalicznych [Se]CC-I i $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-I}$ wynika z wykorzystania przez ich cząsteczki różnych dziur σ zlokalizowanych w atomach selenu. Cząsteczki pochodnej metylowej tworzą syntony $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$, wykorzystując region elektrofilowy o nieco wyższym dodatnim potencjale elektrostatycznym znajdującym się naprzeciwko ugrupowania jodoetylowego (motyw M_{iv}), podczas gdy cząsteczki [Se]CC-I wykorzystują dziury σ o niższej wartości $V_{S,\text{max}}$ znajdujących się po tej samej stronie, co grupa $-\text{C}\equiv\text{C-I}$ (motyw M_{iii}).

W Tabeli 3.1 znajduje się porównanie parametrów wiązań drugorzędowych (XB i ChB) zaobserwowanych w strukturach krystalicznych badanych pochodnych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli.

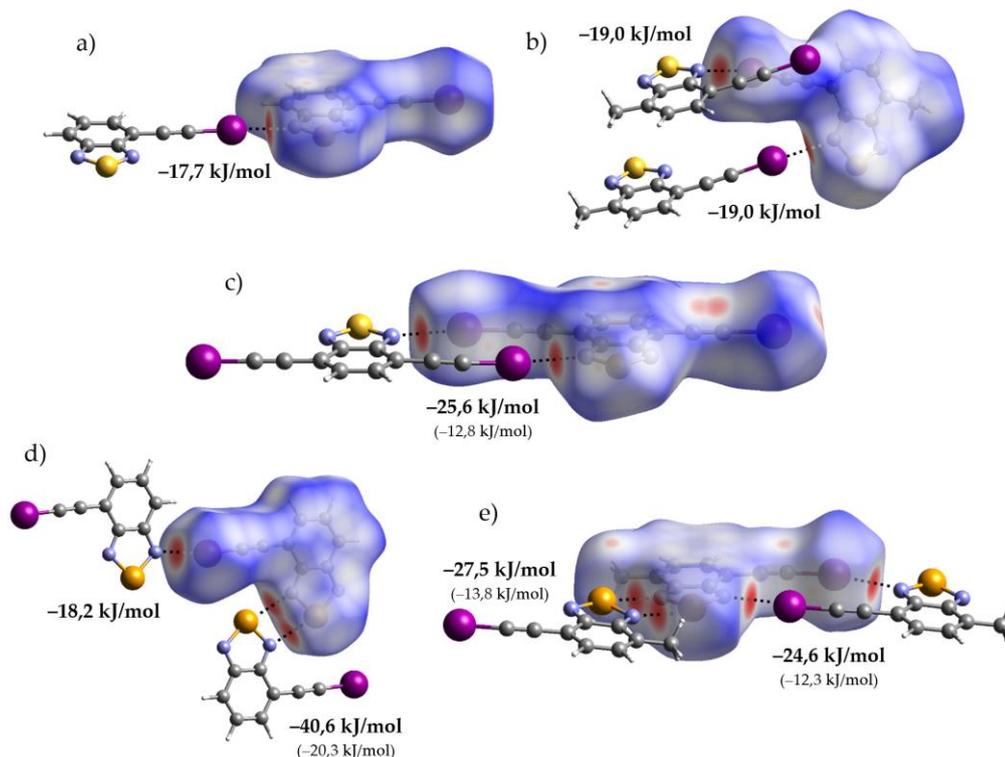
Tabela 3.1. Porównanie długości (d), kątów walencyjnych (θ) oraz parametrów $\delta\%$ wiązań chalcogenowych i halogenowych występujących w strukturach krystalicznych badanych pochodnych jodoetynylowych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli.

	X-E...Y	$d_{E...Y}$ [Å]	$\theta_{X-E...Y}$ [°]	$\delta\%$ [%]	kody symetrii (i)
[S]CC-I	C8-I1...N2 ⁱ	2,907(6)	178,5(2)	82	1 + x, y, 1 + z
[S](CC-I) ₂	C8-I1...N2 ⁱ	3,064(8)	165,9(2)	87	1 - x, -y, 1 - z
	C10-I2...π ⁱ	3,409	164,7	-	-x, 0,5 + y, 1,5 - z
CH ₃ [S]CC-I	C8-I1...N2 ⁱ	3,025(3)	173,7(1)	86	1,5 - x, 0,5 + y, 1,5 - z
[Se]CC-I	C8-I1...N2 ⁱ	2,935(3)	171,6(1)	83	-1 + x, 1 + y, z
	N2-Se1...N1 ⁱ	2,880(3)	163,4(1)	83	1 - x, 1 - y, 1 - z
CH ₃ [Se]CC-I	C8A-I1A...N1B ⁱ	2,985(4)	167,6(1)	85	x, y, 1 + z
	C8B-I1B...N1A ⁱ	3,013(4)	165,5(1)	85	x, 1 + y, -1 + z
	N1A-Se1A...N2B	2,869(4)	165,4(1)	83	-
	N1B-Se1B...N2A	2,867(4)	165,2(1)	83	-

Dla wiązania $\equiv\text{C-I}\cdots\pi$ (etynyl) w [S](CC-I)₂ wzięto pod uwagę odległość atomu jodu od centroidy wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$.

Aby dokładniej zbadać oddziaływania międzycząsteczkowe wpływające na upakowanie molekuł w badanych kryształach wykonałem analizę powierzchni Hirshfelda (HS), która w ostatnich latach zyskała na popularności jako dodatkowa metoda opisu struktur krystalicznych. Powierzchnie te obliczyłem i zwizualizowałem za pomocą programu CrystalExplorer17, a następnie na ich podstawie wygenerowałem tzw. wykresy odcisku palca (z ang. *fingerprints plots*).^{154,155} Na powierzchniach o znormalizowanych odległościach międzyatomowych (d_{norm}) skala barw odzwierciedla odległości pomiędzy atomami. Czerwone obszary odpowiadają oddziaływaniom krótszym, białe – równym, a niebieskie dłuższym niż suma promieni van der Waalsa. Na Rys. 3.10 przedstawiono powierzchnie Hirshfelda pochodnych [S]CC-I, CH₃[S]CC-I, [S](CC-I)₂, [Se]CC-I i CH₃[Se]CC-I wraz z wybranymi sąsiadującymi cząsteczkami oddziałującymi za pomocą wiązań halogenowych i chalcogenowych oraz wartościami energii tych oddziaływań również uzyskanymi za pomocą programu CrystalExplorer17 z użyciem metody Hartree-Focka i bazy funkcyjnej 3-21G (jedynej dostępnej w tym programie obejmującej również atomy jodu).

Intensywnie czerwone obszary obrazujące oddziaływania halogenowe obecne są na każdej z przedstawionych powierzchni – wklęsłe odpowiadające donorowi tego wiązania (atom jodu) oraz wypukłe pochodzące od akceptora (atom azotu). Na HS [S](CC-I)₂ zauważyć można dodatkowe czerwone obszary znajdujące się w sąsiedztwie wiązania potrójnego, które odzwierciedlają wiązania typu $\text{C}\equiv\text{C-I}\cdots\pi$ (etynyl). Ich mniej intensywna barwa wskazuje na oddziaływania o niższej energii. I rzeczywiście, wyliczona w programie energia tego kontaktu jest równa -10,3 kJ/mol, podczas gdy dla pojedynczych wiązań $\equiv\text{C-I}\cdots\text{N}$ jest ona o 2 do 9 kJ/mol wyższa (wynosi od -12,3 do -19,0 kJ/mol). Poza tym moc tych oddziaływań w dimerze M_{II} (Rys. 3.10c) jest najniższa ze wszystkich prezentowanych przykładów. Dla pochodnych selenowych (Rys. 3.10d-e) na HS widoczne są intensywne czerwone rejony odpowiadające wiązaniom chalcogenowym $\text{Se}\cdots\text{N}$, przy czym wartości ich energii dla [Se]CC-I są niższe (występują silniejsze oddziaływania) niż dla CH₃[Se]CC-I.

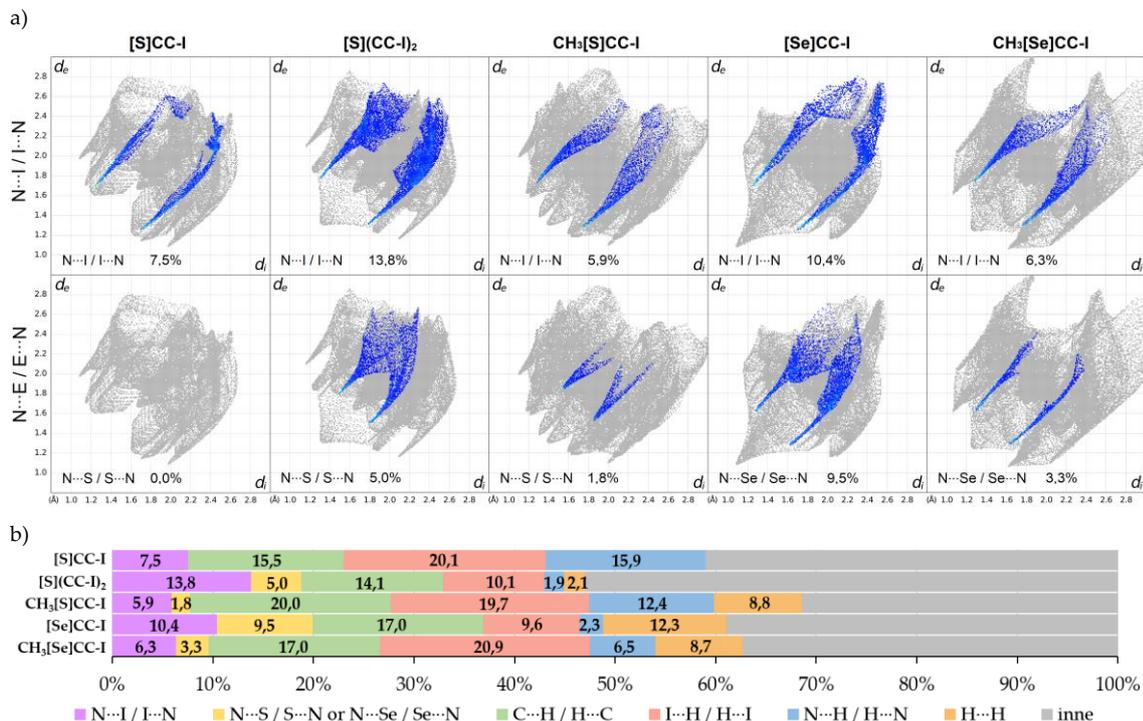


Rysunek 3.10. Powierzchnie Hirshfelda cząsteczek [S]CC-I (a), CH₃[S]CC-I (b), [S](CC-I)₂ (c), [Se]CC-I (d) oraz CH₃[Se]CC-I (e) zmapowane na d_{norm} ; dodano wybrane sąsiadujące cząsteczki oraz wartości energii ich oddziaływań z cząsteczką centralną; wartości w nawiasach odnoszą się do pojedynczego wiązania.

Aby określić ilość i rodzaj kontaktów występujących w otrzymanych strukturach krystalicznych, wygenerowałem dwuwymiarowe wykresy odcisku palca (*fingerprint plots*) i na ich podstawie sporządziłem diagram przedstawiający udział procentowy wybranych oddziaływań (Rys. 3.11). Punkty na wykresach odpowiadające kontaktom I···N / N···I, S···N / N···S oraz Se···N / N···Se zaznaczono na niebiesko, a pozostałe na szaro. Wyniki wyraźnie wykazały wpływ atomu chalcogenu oraz podstawnika w pozycji 7 (H, CH₃ lub C≡C-I) na sposób upakowania cząsteczek w kryształach, co przejawiało się zmianami kształtu niebieskich fragmentów na diagramach. Największe różnice widoczne są dla [S]CC-I i [Se]CC-I, których cząsteczki różnią się tylko atomem chalcogenu, oraz dla [Se]CC-I i CH₃[Se]CC-I, na które ma wpływ obecność podstawnika metylowego.

Spośród wszystkich kontaktów najwyższy udział procentowy należy do oddziaływań C···H i I···H posiadających najwyższą wartość dla [S]CC-I (15,5% i 20,1% odpowiednio dla kontaktów C···H i I···H), CH₃[S]CC-I (20,0% C···H i 19,7% I···H) oraz CH₃[Se]CC-I (17,0% C···H i 20,9% I···H). Sumarycznie stanowi to prawie 40%. Wskazuje to, że kontakty te odgrywają ważną rolę w upakowaniu kryształów tych cząsteczek. Dla [S](CC-I)₂ kontakty C···H (14,1%) i N···I (13,8%) oraz dla [Se]CC-I kontakty C···H (17,0%) również mają stosunkowo wysoki udział w porównaniu z innymi oddziaływaniami.

Okazuje się, że na wygenerowanych wykresach kontakty odpowiadające wiązaniom halogenowym i chalcogenowym posiadają tylko nieznaczny wkład nieprzekraczający 14% dla I···N / N···I oraz 10% dla S···N / N···S lub Se···N / N···Se. Warto jednak pamiętać, że nie istnieje bezpośrednia korelacja między procentowym udziałem poszczególnych kontaktów na powierzchni Hirshfelda a ich siłą.



Rysunek 3.11. Analiza kontaktów międzyatomowych: a) wykresy odcisku palca badanych pochodnych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli z zaznaczonymi kontaktami N...I/I...N (górze) i N...S/S...N lub N...Se/Se...N (dół); procentowy udział jest przedstawiony u dołu każdego wykresu; b) diagram przedstawiający procentowy udział wybranych bliskich kontaktów międzycząsteczkowych na powierzchni Hirshfelda; pozostałe kontakty są podświetlone na szaro.

Energia oddziaływań międzycząsteczkowych jest jednym z najważniejszych parametrów termodynamicznych kryształu i wpływa na wiele jego właściwości fizyko-chemicznych (temperatury topnienia i wrzenia, rozpuszczalność itp.). Dlatego dla badanych związków postanowiłem wyznaczyć energie sieci krystalicznej. Całkowite energie sieci E_L dla wszystkich pięciu otrzymanych kryształów obliczono za pomocą programów CRYSTAL09 (B3LYP/6-31G**, a B3LYP/3-21G* dla atomu jodu) i CrystalExplorer17 (HF/3-21G) (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Całkowita energia sieci krystalicznej (E_{tot}) obliczona za pomocą programu CrystalExplorer17 oraz całkowita energia sieci krystalicznej (E_L) obliczona za pomocą programu CRYSTAL09; E_c (energia spójności obliczona z różnicy elektronowej i jądrowej energii odpychania w kryształach), $E(D^*)$ (czynnik dyspersyjny wyprowadzony ze zmodyfikowanego modelu Grimme'a), E_{BSSE} (korekta na błąd superpozycji bazy). Podano energie dla odległości 5 Å od rozważanej cząsteczki w sieci krystalicznej. Wszystkie wartości są wyrażone w kJ/mol.

	CRYSTAL09			CrystalExplorer17
	E_c	$E(D^*)$	$E_L = E_c + E(D^*) + E_{BSSE}$	E_{tot}
[S]CC-I	-17,4	-121,4	-97,3	-96,1
[S](CC-I) ₂	-1,1	-160,9	-103,7	-107,8
CH ₃ [S]CC-I	-6,6	-131,1	-93,0	-104,3
[Se]CC-I	-23,6	-132,8	-110,0	-109,7
CH ₃ [Se]CC-I	-10,8	-148,7	-111,7	-99,8

Wartości E_L uzyskane z wykorzystaniem pierwszego programu są równe -93,0, -97,3, -103,7 kJ/mol odpowiednio dla CH₃[S]CC-I, [S]CC-I i [S](CC-I)₂. Różnica między najbardziej a najmniej stabilną siecią

krystaliczną w tej serii wynosi około 10 kJ/mol. Z uzyskanych wyników można wywnioskować, że podstawnik metylowy w $\text{CH}_3[\text{S}]\text{CC-I}$ nieznacznie zmniejsza stabilność sieci krystalicznej w porównaniu z ugrupowaniem jodoetynowym w $[\text{S}](\text{CC-I})_2$. Dla selenadiazoli $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-I}$ i $[\text{Se}](\text{CC-I})_2$ całkowite energie sieci są niższe i wynoszą około -110 kJ/mol niezależnie od natury podstawnika (CH_3 , $\text{C}\equiv\text{C-I}$) obecnego w ich strukturze. Ponadto obliczenia wyraźnie wskazują na zdecydowanie większy udział członu dyspersyjnego $E(D^*)$ w całkowitych energiach sieci w porównaniu do składowej energii spójności E_c dla wszystkich badanych związków. Oznacza to, że oddziaływania międzycząsteczkowe typu $\text{C-H}\cdots\pi$ (etynyl) i $\pi\cdots\pi$ (traktowane jako składnik czynnika $E(D^*)$) mają kluczowe znaczenie dla stabilności sieci krystalicznej. Znacznie mniejszy udział mają międzycząsteczkowe wiązania $\text{I}\cdots\text{N}$ i/lub $\text{Se}\cdots\text{N}$ mające naturę oddziaływań kulombowskich zawartych w E_c . Nie przekraczają one 10% całkowitej energii sieci w przypadku wszystkich pochodnych dipodstawionych (tylko 1% dla $[\text{S}](\text{CC-I})_2$), natomiast dla $[\text{S}]\text{CC-I}$ i $[\text{Se}]\text{CC-I}$ osiągają najwyższą wartość (około 20%). Pomimo różnic metodologicznych wynikających z zastosowania innych funkcji falowych zaimplementowanych w obu użytych programach, całkowite energie sieci dla badanych związków obliczone za pomocą CrystalExplorer17 dobrze korelują z wynikami uzyskanymi z CRYSTAL09. Największą zgodność wielkości energii uzyskano dla $[\text{S}]\text{CC-I}$ i $[\text{Se}]\text{CC-I}$.

Podsumowując zgromadzone w bieżącym rozdziale wyniki, cząsteczki badanych jodoetyno-2,1,3-benzochalcogenadiazoli, zawierające donory i akceptory wiązań halogenowych i chalcogenowych, agregują się w kryształach w taki sposób, aby zmaksymalizować liczbę oddziaływań drugorzędowych, a co za tym idzie zminimalizować energię. Jeżeli cząsteczki posiadają dwa silne donory wiązań, to układają się tak, aby oba były wykorzystane. Jest to szczególnie widoczne dla pochodnych $[\text{Se}]\text{CC-I}$ i $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-I}$, w których i atomy jodu, i selenu oddziałują z atomem azotu, tworząc oddziaływania o podobnej energii (przeliczając na pojedyncze wiązanie). Nie występuje zatem konkurencja pomiędzy nimi, a zaawansowana współpraca prowadząca do utworzenia możliwie najstabilniejszej struktury.

W przypadku pochodnych siarkowych sytuacja jest nieco inna, ponieważ wartości energii wiązań halogenowych i chalcogenowych nie są porównywalne i tych drugich nie obserwuje się. W strukturze krystalicznej $[\text{S}]\text{CC-I}$ oddziaływania $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\text{I}$ oraz $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\pi$ (etynyl), czyli takie które prowadzą do najgęstszego upakowania, najwyraźniej powodują, że nie obserwujemy stosunkowo słabych wiązań $\text{S}\cdots\text{N}$. Z tego również względu istnienie odmiany polimorficznej związku $[\text{S}]\text{CC-I}$, w której synton $[\text{S}\cdots\text{N}]_2$ byłby obecny (motyw M_{III}), wydaje się mało prawdopodobne.

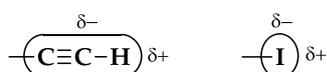
Wobec tego wysnuć można ogólny wniosek, że spośród dwóch rozpatrywanych wiązań jedno będzie dominowało w sieci krystalicznej tylko wtedy, gdy istnieją znaczne różnice w ich mocy. Jeżeli ich energia jest zbliżona, wówczas można spodziewać się, że cząsteczki będą tworzyć oba wiązania. Z drugiej strony kształt molekuly i występujące w niej zawady steryczne mogą grać znaczącą rolę, jednak w celu zbadania tych czynników należałoby wykonać większą liczbę eksperymentów z zastosowaniem bardziej zróżnicowanych modeli.

Obliczone całkowite energie sieci krystalicznej wskazują, że chociaż kooperatywność wiązań halogenowych i chalcogenowych determinuje sposób agregacji cząsteczek, udział aromatycznych oddziaływań $\pi\cdots\pi$ jest również ważnym czynnikiem determinującym ich upakowanie w kryształach. Dla każdego z badanych związków obliczony czynnik dyspersyjny $E(D^*)$ posiada wyższy udział w energii całkowitej niż wkład spójności E_c .

Ponadto, dane eksperymentalne wykazują zadowalającą zgodność z poczynionymi na początku założeniami teoretycznymi. Mianowicie spośród ośmiu skonstruowanych motywów supramolekularnych cztery zaobserwowałem w otrzymanych strukturach krystalicznych.

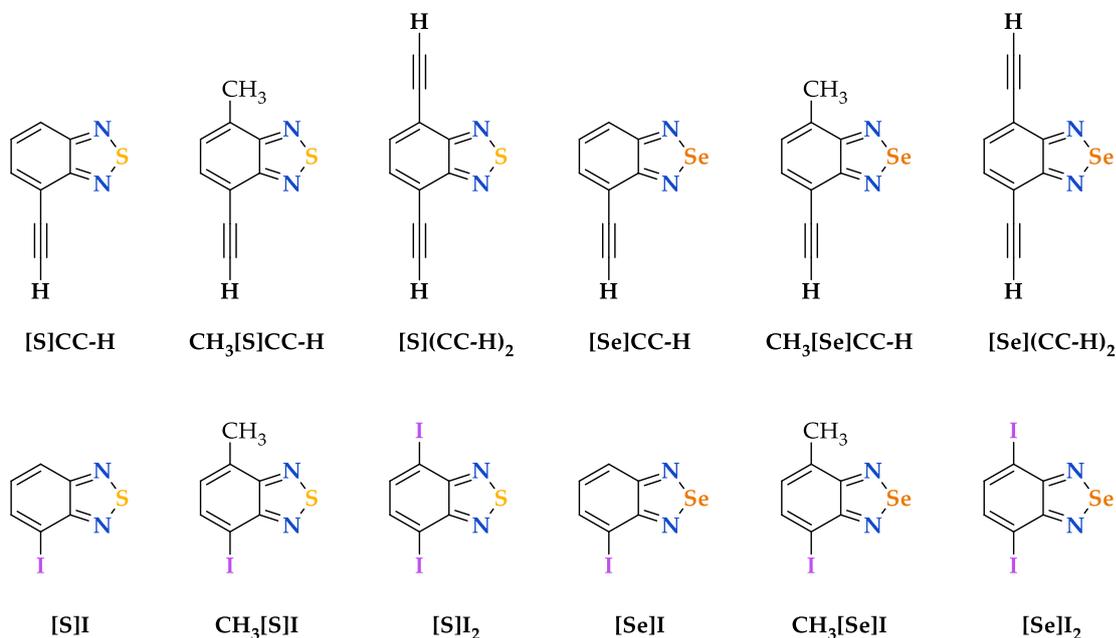
3.1.2. Etynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazole

Podczas badań nad konkurencją pomiędzy wiązaniami halogenowymi i chalcogenowymi moją uwagę przykuły dwie publikacje, których autorzy dowiedli, że w stosowanych w ich badaniach związkach modelowych grupę etynylową i atom jodu można traktować jako supramolekularnie równocenne.^{156,157} Posiadają one bowiem porównywalne objętości, a także rozkład gęstości elektronowej, co sprawia, że tworzą bardzo podobne pod względem natury i kierunkowości oddziaływania niekowalencyjne. Na atomach wodoru i jodu odpowiednio na przedłużeniu wiązań $\equiv\text{C-H}$ oraz R-I występuje bowiem obszar zmniejszonej gęstości elektronowej, natomiast prostopadle do tych wiązań znajdują się obręcze ujemnego ładunku cząstkowego powodowane przez obecne wiązanie potrójne lub anizotropowy rozkład gęstości elektronowej charakterystyczny dla atomów chlorowców (Rys. 3.12).



Rysunek 3.12. Porównanie rozmieszczenia gęstości elektronowej w grupie etynylowej i atomie jodu.

W związku z tym postanowiłem przeanalizować struktury krystaliczne 4-etynylo- i 4,7-dietynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazoli $[\text{S}]\text{CC-H}$, $\text{CH}_3[\text{S}]\text{CC-H}$, $[\text{S}](\text{CC-H})_2$, $[\text{Se}]\text{CC-H}$, $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-H}$ oraz $[\text{Se}](\text{CC-H})_2$ oraz porównać je z odpowiednimi pochodnymi zawierającymi w miejscu grupy etynylowej atom jodu (Rys. 3.13), aby sprawdzić, czy zaobserwuję analogiczną prawidłowość. Z drugiej strony, analizując sieci krystaliczne tych związków, chciałem określić również preferencje tych cząsteczek do tworzenia wiązań wodorowych i chalcogenowych w ciele stałym.

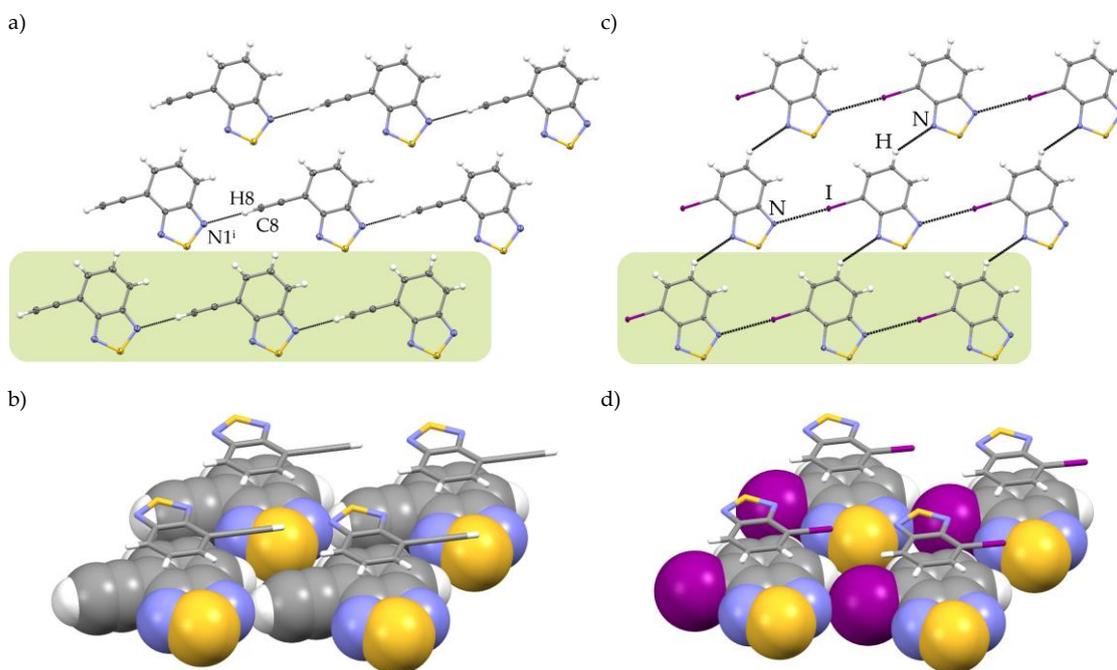


Rysunek 3.13. Struktury i symbole związków zawierających ugrupowania etynylowe (górną) lub atomy jodu (dół).

Synteza związków zawierających ugrupowania etynylowe była stosunkowo łatwa, ponieważ obejmowała zaledwie usunięcie grupy TMS z odpowiednich pochodnych, których używałem do syntezy opisanych w poprzednim podrozdziale jodoetynylo pochodnych. Trudność zaś sprawiło otrzymanie kryształów odpo-

wiednich do przeprowadzenia analizy rentgenostrukturalnej ze względu na niestabilność niektórych związków (szczególnie selenadiazoli). Po kilku próbach udało mi się jednak dobrać odpowiednie warunki i czas krystalizacji. W przypadku (di)jodo-2,1,3-benzochalkogenadiazoli jedynymi przykładami, jakie znalazłem w bazie CSD (*Cambridge Structural Database*), były **[S]I**,¹²⁹ **[S]Iz**¹⁵⁸ oraz **[Se]Iz**.^{159,160} Pozostałe pochodne otrzymałem na podstawie metodyki opisanej w literaturze, a następnie przeprowadziłem ich analizę rentgenostrukturalną.

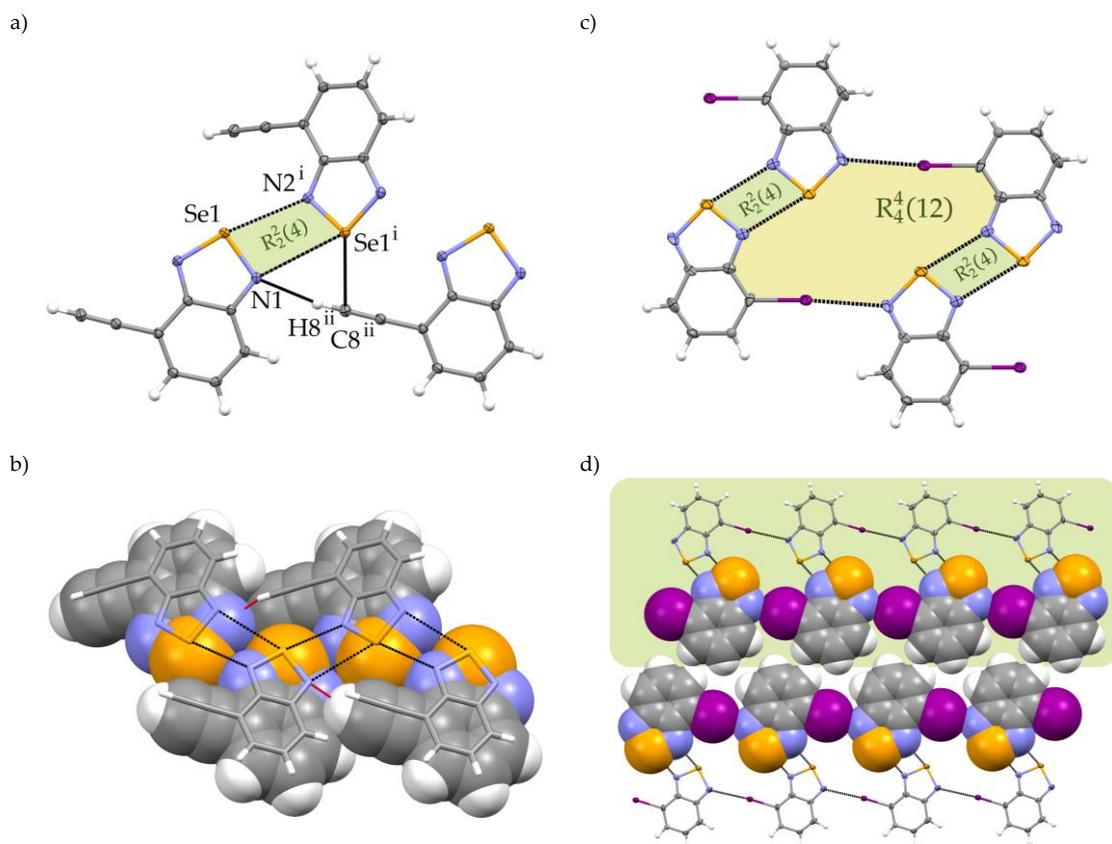
W przypadku pary **[S]CC-H** i **[S]I** przedstawiona prawidłowość sprawdziła się całkowicie. Oba związki krystalizują w tym samym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej (trójskośny, $P\bar{1}$), a pozostałe parametry krystalograficzne są bardzo do siebie zbliżone. Cząsteczki łączą się w łańcuchy, a te układają się obok siebie, tworząc antyrównoległe i niemal płaskie warstwy stabilizowane oddziaływaniami π -stackingowymi (Rys. 3.14). Praktycznie jedyną różnicą pomiędzy nimi jest typ oddziaływań w nich występujących. W kryształach **[S]CC-H** występują słabe wiązania wodorowe $\equiv\text{C-H}\cdots\text{N}$ (Tabela 3.3, str. 70), w **[S]I** zaś wiązania halogenowe typu $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{I}\cdots\text{N}$. W żadnej ze struktur nie występują wiązania chalkogenowe.



Rysunek 3.14. Porównanie struktur krystalicznych **[S]CC-H** i **[S]I**: fragmenty płaszczyzn cząsteczek **[S]CC-H** (a) i **[S]I** (c) stabilizowanych wiązaniami wodorowymi lub halogenowymi (czarna linia); pojedynczy łańcuch zaznaczono zielonym prostokątem; oraz fragmenty dwóch antyrównoległych warstw cząsteczek **[S]CC-H** (b) i **[S]I** (d). Kody symetrii: (i) $1 + x, y, -1 + z$.

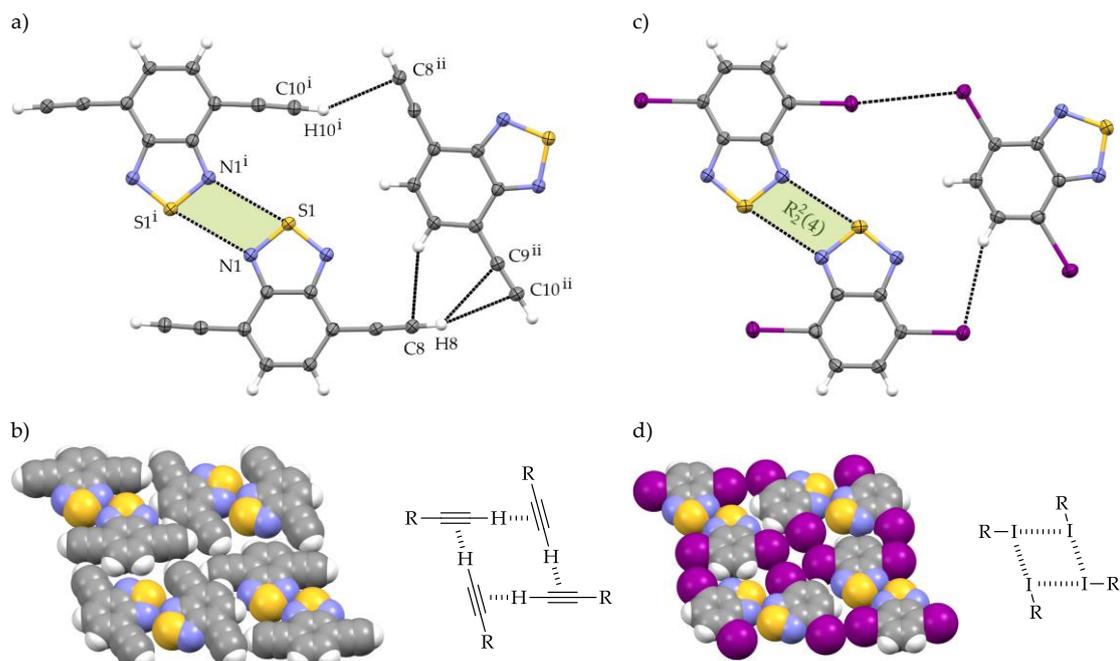
Z kolei pochodne selenowe **[Se]CC-H** i **[Se]I** posiadają całkiem odmienne struktury krystaliczne. Pierwsza z nich należy do stosunkowo rzadkiej grupy przestrzennej $P2_1$ (około 5% wszystkich zdeponowanych struktur w bazie CSD¹⁶¹). Ma to swoje odzwierciedlenie w sposobie agregacji cząsteczek, ponieważ wszystkie są ułożone tak, że grupy etynylowe są skierowane w tę samą stronę. Molekuły połączone są w niepłaskie struktury polimeryczne stabilizowane wiązaniami chalkogenowymi tworzącymi nieregularny synton $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$, w którym jedno wiązanie jest krótsze, a drugie dłuższe. Jest to spowodowane tym, że atom azotu zaangażowany w tworzenie tego motywu oddziałuje dodatkowo z atomem wodoru grupy etynylowej sąsiadującej cząsteczki (Rys. 3.15a). Jednocześnie wiązania $\equiv\text{C-H}\cdots\text{N}$ oraz oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pełnią rolę łącznika pomiędzy wstęgami polimerycznymi (Rys. 3.15b). Sieć krystaliczna jodopochodnej (**[Se]I**) nie przypomina struktury analogu etynylowego. Tym razem jest ona bardzo podobna do tej

zaobserwowanej dla [Se]CC-I (por. Rys. 3.8, str. 59). Cząsteczki łączą się mianowicie poprzez wiązania chalcogenowe i halogenowe w praktycznie identyczny centrosymetryczny motyw podobny do M_{III} (Rys. 3.4, str. 56).



Rysunek 3.15. Porównanie struktur krystalicznych [Se]CC-H i [Se]I: a) przedstawienie wiązań drugorzędowych w kryształach [Se]CC-H (a) i [Se]I (c); fragment dwóch nakładających się struktur polimerycznych składających się z cząsteczek [Se]CC-H połączonych wiązaniami wodorowymi (czerwone linie) (b) oraz fragment jednej z warstw tworzonych przez cząsteczki [Se]I (d) – pojedynczy łańcuch zaznaczono zielonym prostokątem; cząsteczki na styku łańcuchów przedstawiono jako modele czaszowe. Kody symetrii: (i) $1 - x, 0,5 + y, 1 - z$; (ii) $-1 + x, 1 + y, z$.

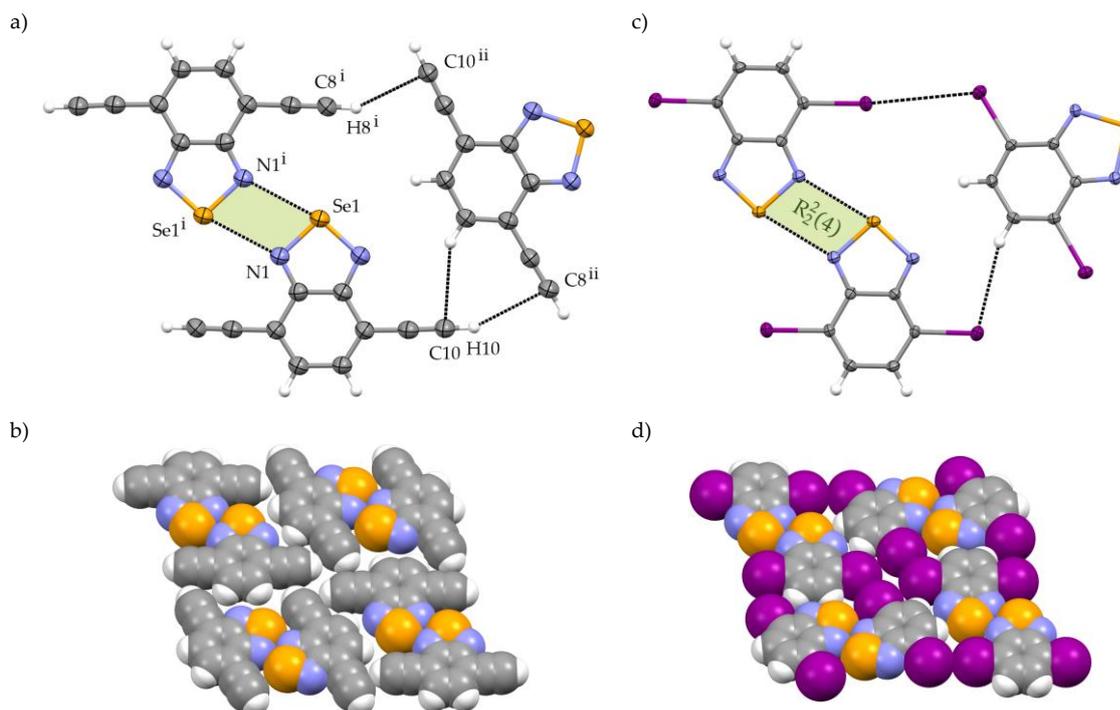
Sieci krystaliczne związków [S](CC-H)₂ oraz [S]I₂ są praktycznie identyczne. Co ciekawe, cząsteczki tych związków tworzą rzadko spotykane dla tiadiazoli syntony [S⋯N]₂ (Rys. 3.16a).¹²³ Parametry występujących wiązań chalcogenowych (Tabela 3.3, str. 70) wskazują na średnią moc tych oddziaływań. W strukturze [S](CC-H)₂ nie występują kontakty ≡C-H⋯N. Sąsiednie dimery łączą się ze sobą za pomocą słabych wiązań wodorowych typu ≡C-H⋯π(etynyl) oraz C_{Ar}-H⋯π, prowadząc do powstania niemal płaskiej warstwy (Rys. 3.16b). Dodatkowo wyróżnić można niespotykany dotąd synton supramolekularny składający się z czterech symetrycznie ułożonych i oddziaływających ze sobą ugrupowań etynylowych (Rys. 3.16c). Analogicznie przedstawia się struktura krystaliczna związku [S]I₂ (Rys. 3.16c-d), którego cząsteczki nie tworzą wiązań C_{Ar}-I⋯N, a oddziaływania C_{Ar}-I⋯I (wiązania halogenowe typu II), prowadząc do bardzo podobnego choć nie w pełni utworzonego motywu supramolekularnego (motyw XXVIII, Rys. 1.1, str. 13).



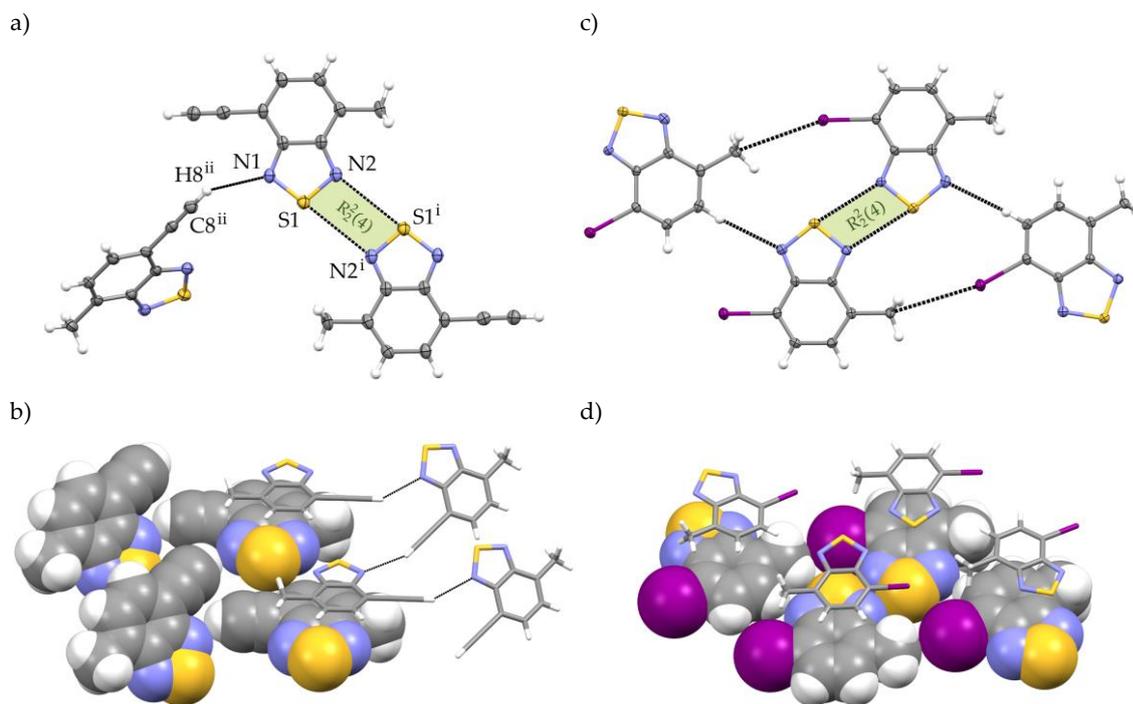
Rysunek 3.16. Porównanie struktur krystalicznych $[S](CC-H)_2$ i $[S]I_2$: przedstawienie wiązań drugorzędowych w kryształach $[S](CC-H)_2$ (a) i $[S]I_2$ (c); fragment jednej z warstw tworzonych przez cząsteczki $[S](CC-H)_2$ (b) i $[S]I_2$ (d) wraz ze schematycznym przedstawieniem obserwowanego syntonu supramolekularnego. Kody symetrii: (i) $2-x, 1-y, 1-z$; (ii) $0,5-x, 0,5-y, 0,5-z$.

Wymiana atomu siarki na selen w gruncie rzeczy nie powoduje żadnych zmian w architekturze sieci krystalicznej – związki $[S](CC-H)_2$ i $[Se](CC-H)_2$ oraz $[S]I_2$ i $[Se]I_2$ są parami izostrukuralne, a ponadto architektura sieci krystalicznych wszystkich czterech związków jest praktycznie taka sama. Ponownie potwierdza się więc reguła równocенności supramolekularnej ugrupowania etynylowego oraz atomu jodu. Cząsteczki w kryształach związków $[Se](CC-H)_2$ i $[Se]I_2$ łączą się za pomocą wiązań drugorzędowych, tworząc takie same motywy strukturalne, jakie zaobserwowałem dla pochodnych tiadiazolowych (Rys. 3.17). Jedyną różnicą są krótsze odległości pomiędzy atomami chalkogenu i azotu (Tabela 3.3, str. 70), co jest oczywiście związane z większą siłą tych wiązań chalkogenowych.

Struktury krystaliczne związków $CH_3[S]CC-H$ i $CH_3[S]I$ jako drugie wyłamują się z omawianej prawidłowości. Cząsteczki pochodnej etynylowej połączone są ze sobą za pomocą wiązań wodorowych $\equiv C-H \cdots N$, tworząc spłaszczone helisy, przez które przechodzi dwukrotna oś śrubowa (Rys. 3.18a-b). Helisy o przeciwnej chiralności połączone są ze sobą za pomocą oddziaływań $\pi \cdots \pi$ ułożonych nad sobą pierścieni heterocyklicznych oraz poprzez centrosymetryczne syntony $[S \cdots N]_2$ (Tabela 3.3, str. 70). Ułożenie cząsteczek w przestrzeni przypomina więc strukturę analogu $CH_3[S]CC-I$ (por. Rys. 3.7, str. 58). Molekuły związku $CH_3[S]I$ tworzą zaś strukturę warstwową (Rys. 3.18c-d), w której również występują syntony $[S \cdots N]_2$, jednak tym razem są one niecentrosymetryczne, a atomy jodu skierowane są w tym samym kierunku. Poza tym cząsteczki oddziałują poprzez słabe kontakty $C_{Ar}-I \cdots C$ oraz $C_{Ar}-H \cdots N$.

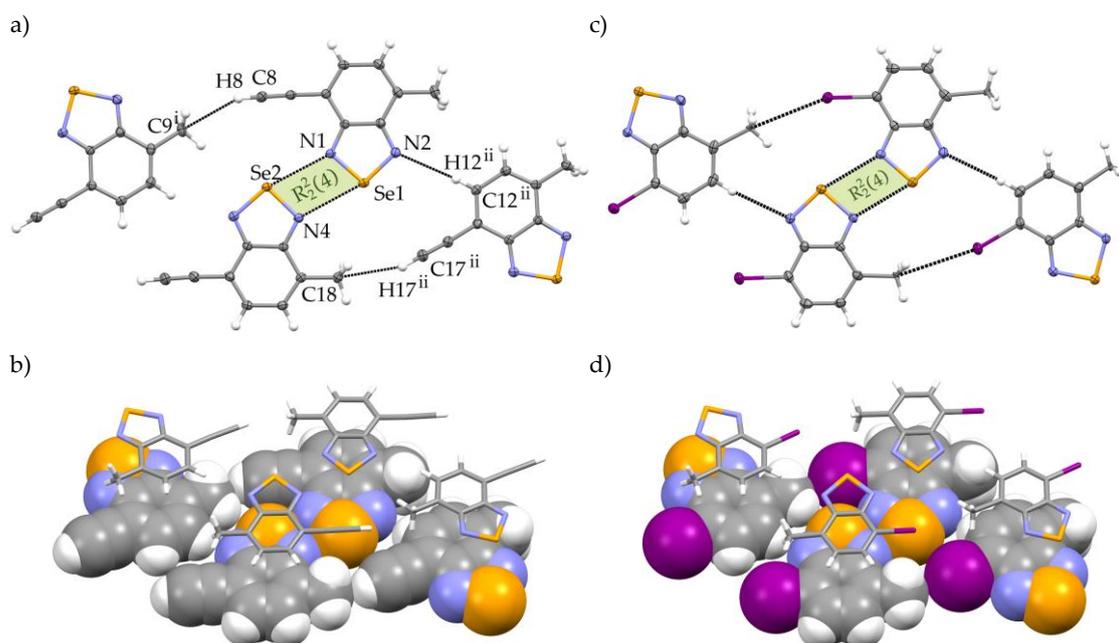


Rysunek 3.17. Porównanie struktur krystalicznych $[Se](CC-H)_2$ i $[Se]I_2$: przedstawienie wiązań drugorzędowych w kryształach $[Se](CC-H)_2$ (a) i $[Se]I_2$ (c); fragment jednej z warstw tworzonych przez cząsteczki $[Se](CC-H)_2$ (b) i $[Se]I_2$ (d). Kody symetrii: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $-1+x, 1,5-y, -0,5+z$.



Rysunek 3.18. Porównanie struktur krystalicznych $CH_3[S]CC-H$ i $CH_3[S]I$: a) przedstawienie wiązań drugorzędowych w kryształach $CH_3[S]CC-H$ (a) i $CH_3[S]I$ (c); fragment helikalnej struktury $CH_3[S]CC-H$ (b) oraz fragment warstwy cząsteczek $CH_3[S]I$ (d). Kody symetrii: (i) $-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1-x, 0,5+y, 1,5-z$.

W przypadku pary selenowych pochodnych $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-H}$ i $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{I}$ ponownie potwierdza się równocześnie supramolekularna podstawnika etynylowego oraz atomu jodu. Ich sieci krystaliczne są praktycznie identyczne (Rys. 3.19), a ponadto niemal izostrukuralne z $\text{CH}_3[\text{S}]\text{I}$. Długości wiązań chalcogenowych $\text{Se}\cdots\text{N}$ w czteroczołowym (niesymetrycznym) syntonie zawierają się w przedziale 2,90–3,00 Å, są więc krótsze od sumy promieni vdW tych atomów o 13–16% (Tabela 3.3, str. 70). Dla obu związków selenowych pomiędzy niemal płaskimi warstwami cząsteczek stabilizowanymi oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$ znajduje się środek symetrii, dzięki czemu zniesiona jest polarność objętościowa kryształu (Rys. 3.19b,d). Nieoczekiwane jest to, że w sieci krystalicznej $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-H}$ nie występują wiązania wodorowe $\equiv\text{C-H}\cdots\text{N}$. Zamiast tego proton etynylowy kontaktuje się z atomem węgla sp^3 (grupy metylowej). Występuje więc kolejna analogia do $\text{CH}_3[\text{S}]\text{I}$. W strukturze $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{I}$ również występują oddziaływania $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{I}\cdots\text{C}$. Sieci krystaliczne stabilizowane są przez dodatkowe słabe wiązania wodorowe typu $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\cdots\text{N}$ (Rys. 3.19a,c).



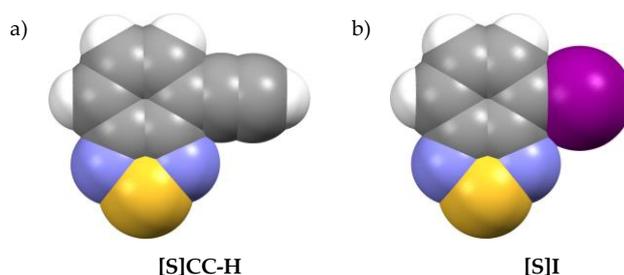
Rysunek 3.19. Porównanie struktur krystalicznych $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-H}$ i $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{I}$: a) przedstawienie wiązań drugorzędowych w kryształach $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-H}$ (a) i $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{I}$ (c); fragment dwóch antyrównoległych warstw $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-H}$ (b) oraz $\text{CH}_3[\text{Se}]\text{I}$ (d). Kody symetrii: (i) $-x, -0,5 + y, 0,5 - z$; (ii) $1 - x, 0,5 + y, 1,5 - z$.

Reasumując, powyższe struktury krystaliczne potwierdzają zaobserwowany w literaturze fakt równocześnie supramolekularnej podstawnika etynylowego oraz atomu jodu. Wykazałem, że prawidłowość ta dobrze sprawdza się również dla związków posiadających więcej niż jeden donor wiązania drugorzędowego. Jedyne wyjątki stanowią pary związków $[\text{Se}]\text{CC-H}$ i $[\text{Se}]\text{I}$ oraz $\text{CH}_3[\text{S}]\text{CC-H}$ i $\text{CH}_3[\text{S}]\text{I}$. Naturalnie, pomiędzy pozostałymi badanymi strukturami również można doszukać się drobnych różnic. Przykładowo dla większości jodopochodnych zaobserwowałem dodatkowe słabe wiązania wodorowe typu $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}\cdots\text{N}$, a w przypadku $[\text{S}]\text{I}_2$ oraz $[\text{Se}]\text{I}_2$ analog syntonu $[\equiv\text{C-H}\cdots\pi]_4$ nie jest w pełni uformowany. Z drugiej strony zdecydowanie nie są to cechy, które zaprzeczają prezentowanej regule. Wynikają one z rozmiaru podstawnika – ugrupowanie etynylowe bowiem jest nieco wydłużone względem kulistego atomu jodu. Widać to wyraźnie na podstawie porównania czasowych modeli cząsteczek $[\text{S}]\text{CC-H}$ i $[\text{S}]\text{I}$ (Rys. 3.20). Warto wspomnieć, że ta niewielka różnica nie została zauważona w oryginalnych pracach badawczych ze względu na zbyt proste związki modelowe.

Tabela 3.3. Porównanie długości (d), kątów walencyjnych (θ) oraz parametrów $\delta\%$ wiązań chalcogenowych i wodorowych występujących w strukturach krystalicznych badanych pochodnych etynyłowych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli.

	X-E...Y	$d_{E...Y}$ [Å]	$\theta_{X-E...Y}$ [°]	$\delta\%$ [%]	kody symetrii (i)
[S]CC-H	C8-H8...N1 ⁱ	2,441	178	89	1 + x, y, -1 + z
	C8-H8... π^i	2,723	159	-	0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z
[S](CC-H)₂	C10-H10... π^i	2,850	145	-	1,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z
	N2-S1...N1 ⁱ	3,034(1)	170,27(6)	91	2 - x, 1 - y, 1 - z
CH₃[S]CC-H	C8-H8...N1 ⁱ	2,563	150	93	1 - x, 0,5 + y, 1,5 - z
	N1-S1...N2 ⁱ	3,288(3)	171,4(1)	98	-x, 2 - y, 1 - z
[Se]CC-H	C8-H8...N1 ⁱ	2,455	159	89	-1 + x, 1 + y, z
	N2-Se1...N2 ⁱ	2,951(3)	166,0(1)	86	1 - x, 0,5 + y, 1 - z
	N1-Se1...N1 ⁱ	3,384(3)	159,6(1)	98	1 - x, 0,5 + y, 1 - z
[Se](CC-H)₂	C8-H8... π^i	2,760	160	-	-1 + x, 1,5 - y, -0,5 + z
	C10-H10... π^i	2,788	142	-	2 - x, -0,5 + y, 1,5 - z
	N2-Se1...N1 ⁱ	2,829(4)	165,2(1)	82	1 - x, 1 - y, 1 - z
CH₃[Se]CC-H	C12-H12...N2 ⁱ	2,272	172	83	1 - x, -0,5 + y, 1,5 - z
	N2-Se1...N4	2,998(2)	164,26(8)	87	-
	N3-Se2...N1	2,916(2)	166,20(8)	85	-

Dla wiązania $\equiv\text{C-H}\cdots\pi$ (etynył) w **[S](CC-H)₂** i **[Se](CC-H)₂** wzięto pod uwagę odległość atomu wodoru od centroidy wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$.

**Rysunek 3.20.** Porównanie czasowych modeli cząsteczek **[S]CC-H** i **[S]I** ukazujące inny kształt podstawników.

Analizując wiązania niekowalencyjne w przedstawionych pochodnych etynyłowych możemy dojść do podobnych wniosków, jakie zostały poczynione w przypadku związków zawierających podstawnik jodoetynyłowy. Mianowicie w otrzymanych pochodnych benzotiadiazolu występują oba typy oddziaływań – wodorowe $\equiv\text{C-H}\cdots\text{N}$ oraz chalcogenowe w postaci syntonu $[\text{S}\cdots\text{N}]_2$ (jedeny wyjątek stanowi **[S]CC-H**). Jest to związane z podobną wartością energii tych wiązań, dlatego jedno wiązanie nie dominuje nad drugim. Nieco inna sytuacja występuje w sieciach krystalicznych etynyloselenadiazoli. Ze względu na to, że kontakty $\text{Se}\cdots\text{N}$ są silniejsze od jakichkolwiek wiązań wodorowych mogących występować w ich strukturach krystalicznych, to właśnie wiązania chalcogenowe w pierwszej kolejności decydują o sposobie agregacji w ciele stałym. Nie wyklucza to jednak istnienia oddziaływań typu $\equiv\text{C-H}\cdots\text{N}$, ponieważ w **[Se]CC-H** cząsteczki układają się w taki sposób, aby zmaksymalizować liczbę stabilizujących sieć oddziaływań, minimalizując tym samym energię.

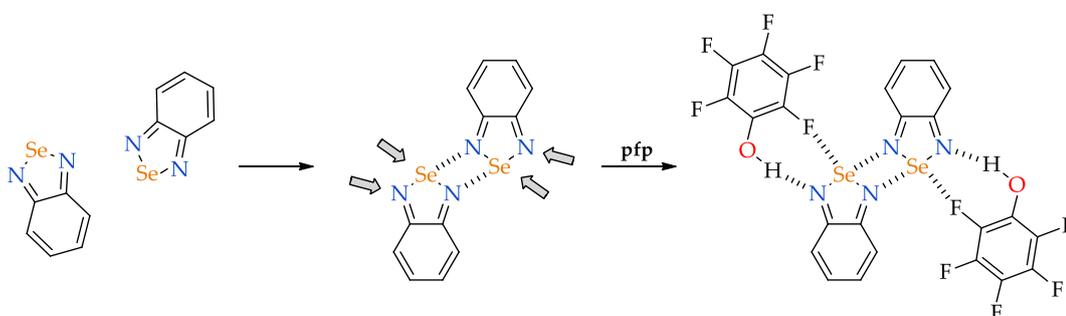
3.2. PRZEBUDOWA STRUKTURY KRYSZTALICZNEJ POD WPLYWEM KOKRYSZTALIZACJI

Przedmiotem inżynierii kryształu jest nie tylko projektowanie i synteza układów jednoskładnikowych, ale również struktur zawierających więcej niż jeden komponent, wśród których wyróżnić można tzw. kokryształy. Według definicji nakreślonej przez Aakeröya i Salomona kokryształy to homogeniczne struktury krystaliczne zbudowane z dwóch lub więcej składników występujących w ściśle określonym stosunku stechiometrycznym.¹⁶² Od soli i solwatów odróżnia je to, że ich komponenty w temperaturze pokojowej są neutralnymi (nie posiadającymi ładunku) substancjami stałymi. Takie układy supramolekularne posiadają odmienne właściwości fizyko-chemiczne w porównaniu do związków wyjściowych, co jest podstawą ich praktycznego wykorzystania.

Potencjał kokryształizacji został dostrzeżony i zastosowany w przemyśle farmaceutycznym. Dla przykładu itrakonazol to lek przeciwgrzybowy, który skrajnie słabo rozpuszcza się w wodzie, przez co charakteryzuje się niską biodostępnością. Kokryształizacja tej substancji z kwasem bursztynowym należącego do grupy związków GRAS (ang. *Generally Recognized as Safe* – powszechnie uważanych za bezpieczne) doprowadziła do otrzymania substancji o znacząco poprawionej rozpuszczalności.^{163,164} Kolejnym przykładem jest pirfenidon – komercyjnie dostępna substancja aktywna stosowana w leczeniu idiopatycznego zwłóknienia płuc.¹⁶⁵ W przeciwieństwie do itrakonazolu jest to związek, który zbyt dobrze rozpuszcza się w wodzie i musi być podawany z różnego rodzaju dodatkami. Kokryształy pirfenidonu z kwasem fumarowym czy benzeno-1,3,5-trikarboksylowym posiadają wybitnie obniżoną rozpuszczalność (nawet o 90%) oraz szybkość rozpuszczania w wodzie.¹⁶⁶

Wymienione powyżej kwas bursztynowy, fumarowy i benzeno-1,3,5-trikarboksylowy nazywane są koformerymi. Pierwotnie terminu tego używano w odniesieniu do związków wykorzystywanych w kokryształizacji z substancjami aktywnymi i prowadzących do otrzymania układów o zmienionych, pożądanym parametrach fizycznych i chemicznych.¹⁶⁷ Jednak w ostatnich latach nastąpiło rozszerzenie tego pojęcia i obecnie stosuje się je również w odniesieniu do cząsteczek substancji, które współkryształizując z danym związkiem, prowadzą do zmiany tworzonego przez niego syntonu supramolekularnego na skutek specyficznego oddziaływania niekowalencyjnego między oboma komponentami.

W naszym zespole badawczym pierwsze eksperymenty obrazujące potencjał zastosowania koformeru przeprowadziła dr inż. Katarzyna Eichstaedt.¹⁶⁸ Testowanym przez nią związkiem był 2,1,3-benzoselenadiazol ([Se]), którego cząsteczki w kryształach łączą się za pomocą pojedynczych wiązań chalkogenowych w helikalne katemery.¹²⁸



Rysunek 3.21. Schematyczny zapis procesu tworzenia dimeru [Se]₂ stabilizowanego przez oddziaływania wodorowe i chalkogenowe z cząsteczkami pfp. Szarymi strzałkami zaznaczono dostępne dla koformeru miejsca wiązania.

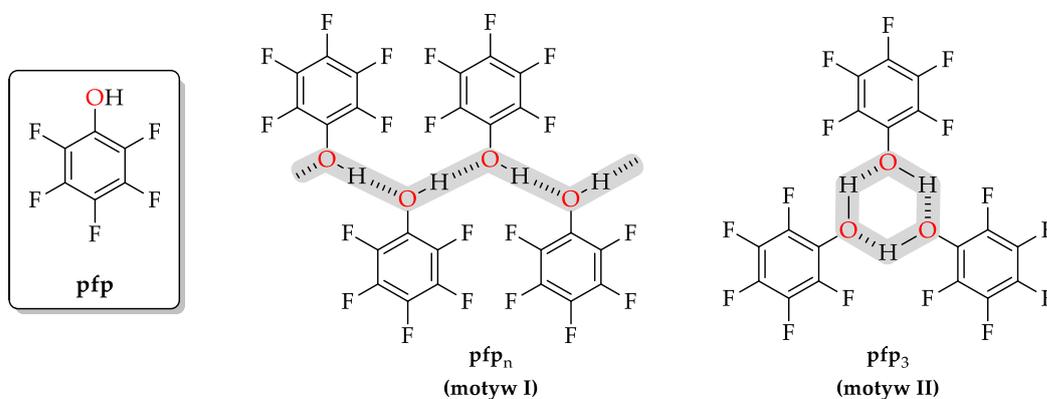
Kokryształizacja tego związku z koformerami będącymi silnymi donorami wiązań wodorowych i halogenowych, takimi jak perfluorofenol (**pfp**), kwas perfluorobenzoowy (**pfba**) czy 1,4-diodoperfluorobenzen (**1,4-dipfb**), prowadzi do powstania w kryształach agregatów zawierających cząsteczki [Se] stabilizowane syntonami [Se...N]₂ (Rys. 3.21), co pokazuje, że koformer ingeruje w rodzaj tworzącego się syntonu supramolekularnego.

W świetle powyższych informacji postanowiłem przeprowadzić badania nad poszukiwaniem koformarów i sposobem ich takiego wykorzystania, aby spowodować zmianę orientacji cząsteczek wybranych prostych związków organicznych – pentafluorofenolu (**pfp**) oraz 1,2,5-chalkogenadiazoli – tak, aby ich struktury krystaliczne zawierały zaplanowane dla nich syntony supramolekularne.

3.2.1. Trimery pentafluorofenolu

Pracę rozpocząłem od pentafluorofenolu (**pfp**) z uwagi na jego prostotę i użyteczność jako komponentu do konstrukcji uporządkowanych struktur krystalicznych. Budowa tego związku wskazuje, że jego cząsteczki tworzą oddziaływania $\pi\cdots\pi$, a także kierunkowe wiązania wodorowe typu O-H...O ze względu na występującą grupę funkcyjną. Połączenie tych oddziaływań otwiera możliwość sterowania architekturą ciała stałego w dość przewidywalny sposób.

Ze względu na to, że ugrupowania hydroksylowe są zarówno donorami, jak i akceptorami wiązań wodorowych, cząsteczki **pfp** mogą układać się w kryształach w postaci łańcuchów polimerycznych (motyw I, Rys. 3.22) lub struktur cyklicznych (motyw II, Rys. 3.22), które w notacji M. Etter zapiszemy odpowiednio jako C(3) i R₃³(6). Drugi z nich ze względu na swoją symetrię zdaje się być atrakcyjnym syntonem dla inżynierii kryształu.



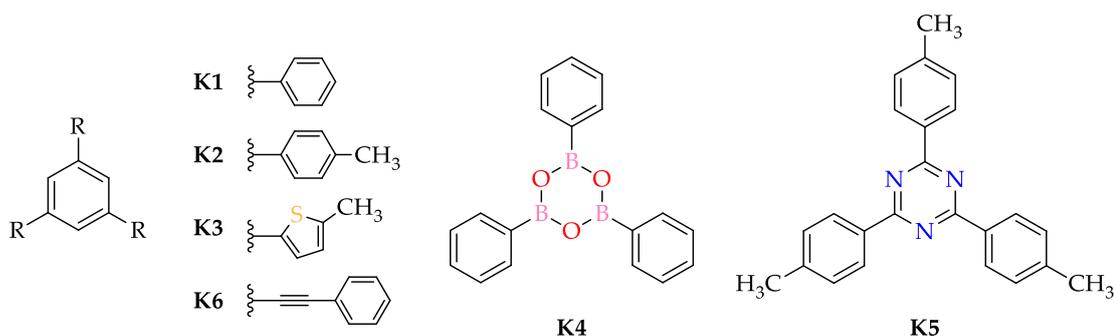
Rysunek 3.22. Wzór strukturalny pentafluorofenolu (**pfp**) oraz prawdopodobne motywy, które może tworzyć: polimeryczny **pfp**_n oraz cykliczny **pfp**₃.

Spośród kilkudziesięciu tysięcy zdeponowanych w bazie CSD struktur związków zawierających w swojej konstytucji jednostkę fenolową zaledwie 73 zawiera motyw II. Dodatkowo, w większości z tych przykładów orientacja cząsteczek jest wstępnie zadana przez struktury makrocykliczne (np. kaliksareny¹⁶⁹ i homokaliksareny¹⁷⁰) lub w wyniku kompleksowania przez jony metali.¹⁷¹ Jedyne dwa przykłady prostych fenoli zawierających cykliczny trimer to 2,3-dichlorofenol oraz 2,3,4-trichlorofenol (jako solwat z MeOH).¹⁷²

Dla samego **pfp** w bazie zdeponowane są trzy odmiany polimorficzne: dwie bardziej stabilne termodynamicznie, w których występują nieskończenie długie łańcuchy O-H...O-H...O-H (motyw I), oraz jedną mniej stabilną składającą się z fragmentów tego motywu – oddzielnych liniowych trimerów połączonych

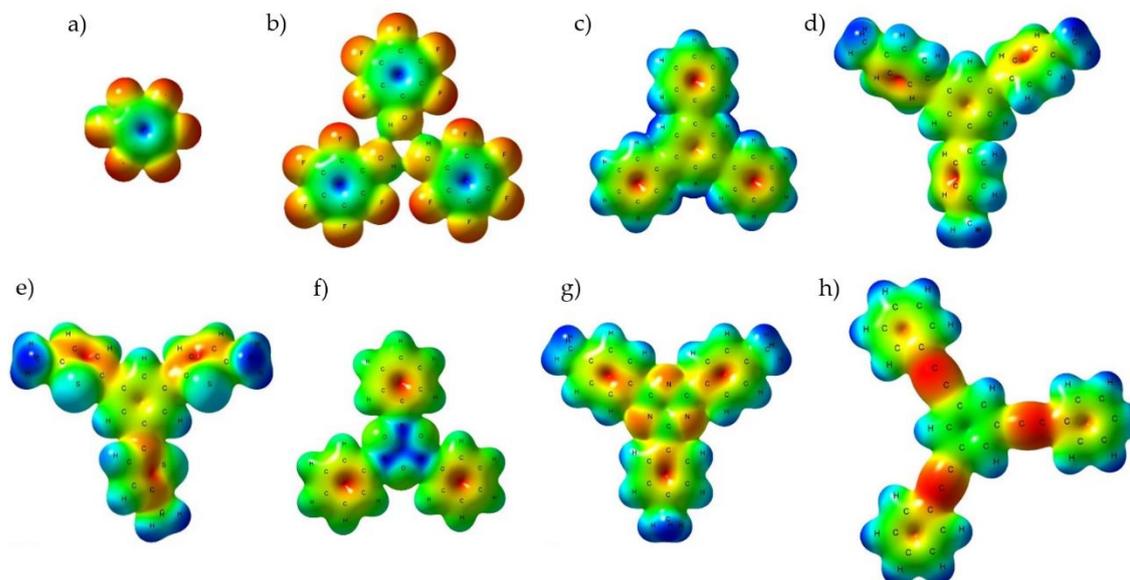
mostkami O-H...F.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Jak dotąd nie zaobserwowano więc przykładu cyklicznych trimerów pentafluorofenolu (**pfp**₃) w postaci motywu **II**. Stąd zrodził się pomysł polegający na wymuszeniu takiej orientacji cząsteczek w wyniku kokryształizacji **pfp** z odpowiednimi koformerami o topologicznej symetrii trygonalnej zdolnymi do tworzenia z nim oddziaływań π -stackingowych.

Do badań wybrałem sześć związków (koformerów) posiadających topologiczną symetrię C₃: triarylobenzeny **K1-K3**, trifenyloboroksyne (**K4**), 2,4,6-tris(4-metylofenylo)-1,3,5-triazynę (**K5**) oraz 1,3,5-tris(fenyletynylo)benzen (**K6**) (Rys. 3.23).



Rysunek 3.23. Wzory strukturalne koformerów **K1-K6** użytych do kokryształizacji z **pfp**.

W pierwszym etapie wykonałem obliczenia map potencjału elektrostatycznego (map ESP) **pfp**, trimeru **pfp**₃ oraz cząsteczek **K1-K6** w celu jakościowej analizy rozmieszczenia obszarów ubogich i bogatych w elektrony (z ang. odpowiednio π -acidic i π -basic regions), mogących ze sobą oddziaływać i wpływać na sposób agregacji w ciele stałym. Ujemne wartości potencjału odpowiadają rejonom o wysokiej gęstości elektronowej i na mapach ESP zaznaczone są na czerwono, natomiast dodatnie – fragmentom o niskiej gęstości elektronowej (kolor niebieski).



Rysunek 3.24. Mapy potencjału elektrostatycznego: a) **pfp**; b) trimeru **pfp**₃; c) **K1**; d) **K2**; e) **K3**; f) **K4**; g) **K5** oraz h) **K6**. Potencjał został obliczony za pomocą pakietów FireFly i MaSK z zastosowaniem metody HF/6-311G* i zmapowany na warstwicę gęstości elektronowej o izopowierzchni równej 0,01 A⁻³.

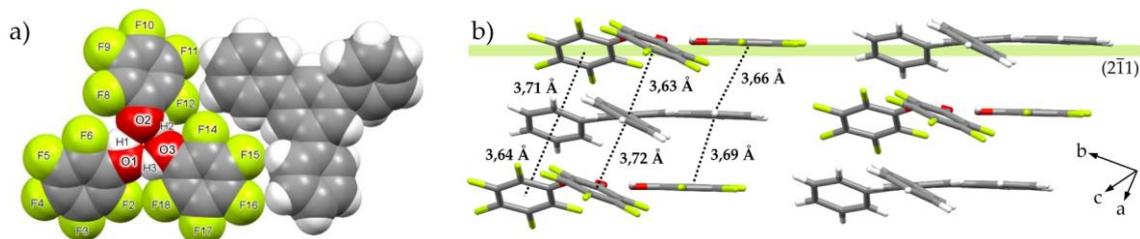
Nie jest zaskoczeniem, że cząsteczka **pfp** dzięki obecności atomów fluoru posiada wysoką dodatnią wartość momentu kwadrupolowego (często wyrażanego w buckinghamach, B) prostopadłego do płaszczyzny pierścienia ($Q_{zz} = +6,45$ B). Połączenie trzech takich cząsteczek w cykliczny trimer nie powoduje znacznych zmian w obrębie pierścieni perfluorofenyłowych (Rys. 3.24a-b). W przypadku związków **K1–K6** możemy zauważyć, że każdy podstawnik aryłowy (fenyłowy, 4-metylofenyłowy i 5-metylotiofen-2-ylowy) oraz centralne pierścienie benzenowe w **K1–K3** są bogate w elektrony, o czym świadczy czerwony obszar w środkowej ich części (Rys. 3.24c-h). Z drugiej strony pierścien boroksyne cząsteczki **K4** posiada zmniejszoną gęstość elektronową przez obecność atomów boru (Rys. 3.24f). Warto również zauważyć intensywnie czerwone obszary na mapie potencjału cząsteczki **K6** odpowiadające mostkom etynylowym $C\equiv C$ (Rys. 3.24h). Ponadto, dodatni potencjał elektrostatyczny na obrzeżach cząsteczek każdego z koformerów, a ujemny w miejscu atomów fluoru sugeruje, że mogą one oddziaływać ze sobą bocznie, powodując dodatkową stabilizację.

Synteza **K1–K3** opierała się na reakcji cyklotrimeryzacji odpowiednich ketonów aryłowo-metyłowych za pomocą układu chlorek tynylu–etanol.^{176,177} Trifenylboroksynę (**K4**) otrzymałem w reakcji dehydratacji kwasu fenylboronowego w obecności $SOCl_2$,¹⁷⁸ natomiast związek **K5** powstał w wyniku cyklizacji 4-metylobenzonitrylu katalizowanej kwasem trifluorometanosulfonowym.¹⁷⁹ Z kolei koformer **K6** zsyntezowałem, korzystając z reakcji sprzęgania Sonogashiry 1,3,5-tribromobenzenu i fenyloacetylenu.¹⁸⁰

Kokryształizację koformerów **K1–K6** z **pfp** przeprowadziłem, rozpuszczając te związki wraz z moloym nadmiarem **pfp** w mieszaninie heptanu i dichlorometanu, a następnie pozostawiając gotowe klarowne roztwory do powolnego samoistnego odparowania bardziej lotnego rozpuszczalnika. Powstałe bezbarwne kryształy nie są stabilne na powietrzu – szybko matowieją i rozpadają się, co jest spowodowane wysoką lotnością **pfp**. Można je natomiast przechowywać przez długi czas w macierzystym roztworze lub w obecności par **pfp**.

Pierwszym związkiem o topologicznej symetrii C_3 , jaki wybrałem do badań, był 1,3,5-trifenylbenzen (**K1**) jako najprostszy oraz posiadający odpowiedni rozmiar i kształt zbliżony do **pfp**₃. Następnie użyłem 1,3,5-tris(4-metylofenylo)benzen (**K2**), aby sprawdzić wpływ powiększenia koformeru na proces powstawania trimeru **pfp**₃. W obu przypadkach kokryształizacja powiodła się i otrzymałem dwuskładnikowe kompleksy o stechiometrii triarylobenzenu do **pfp** równej 1:3. Ich struktura krystaliczna charakteryzuje się tym, że cząsteczki **K1** i **K2** ze względu na zawady steryczne podstawników i centralnego pierścienia benzenowego nie są płaskie, a w wyniku oddziaływań aryl...perfluoroaryl trimer **pfp**₃ znakomicie odwzorowuje geometrię tych molekuł. Parametry wiązań wodorowych w obrębie trimerów znajdują się w Tabeli 3.4.

Kokryształ **K1**·**pfp**₃ (układ trójskośny, grupa przestrzenna $P\bar{1}$) wykazuje strukturę warstw równoległych do (2 $\bar{1}$ 1) (Rys. 3.25). Są one silnie pofałdowane ze względu na wspomniany kształt cząsteczek koformeru, w którym jeden z pierścieni fenyłowych pozostaje koplanarny z pierścieniem centralnym, natomiast dwa pozostałe wychylają się o kąt nieco ponad 30°. Dla porównania w kryształ czystego **K1** wszystkie podstawniki są skrócone o ok. 36–41°.¹⁸¹ W obrębie warstwy oraz pomiędzy nimi występują liczne kontakty typu C–H...F. Długości tych wiązań leżą w zakresie 2,57–2,66 Å, nie można ich więc zaliczyć do oddziaływań silnych. Naturalnie, pomiędzy komponentami występują oddziaływania $\pi\cdots\pi$, przy czym pierścienie są równoległe przesunięte i leżą w odległości od 3,34 do 3,47 Å od siebie, tworząc stopy rozchodzące się wzdłuż osi *a*.

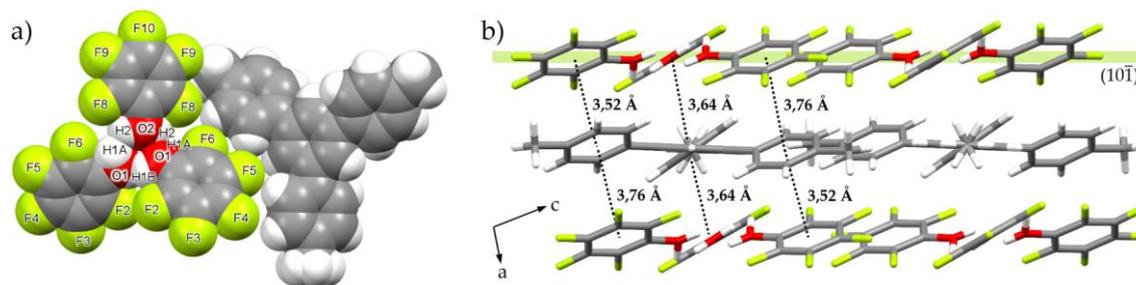


Rysunek 3.25. Struktura krystaliczna **K1·pfp₃**: a) widok trimeru **pfp₃** i cząsteczki **K1** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną $(2\bar{1}1)$ oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

Tabela 3.4. Parametry wiązań O–H...O w kokryształach **K1·pfp₃**–**K6·pfp₃**. Dla **K5·pfp₃** w miejsce jednego wiązania podano kontakt O–H...N. Kody symetrii: (i) $1,5 - x, y, 1,5 - z$.

	O–H...O	d_{O-H} [Å]	d_{H-O} [Å]	d_{O-O} [Å]	θ_{O-H-O} [°]
K1·pfp₃	O1–H1...O2	0,85(2)	2,15(8)	2,727(7)	125(8)
	O2–H2...O3	0,84	2,03	2,730(7)	140
	O3–H3...O1	0,85(2)	2,04(7)	2,701(7)	134(8)
K2·pfp₃	O1–H1A...O2	0,84	2,41	2,740(3)	104
	O2–H2...O1 ⁱ	0,84(2)	2,18(6)	2,740(3)	124(6)
	O1–H1B...O1 ⁱ	0,82(2)	2,09(4)	2,795(4)	143(6)
K3·pfp₃	O2–H2...O3	0,84(2)	2,10(7)	2,718(7)	130(8)
	O3–H3...O1	0,84(2)	2,09(8)	2,746(7)	135(9)
	O1–H1...O2	0,84(2)	2,01(6)	2,740(7)	146(9)
K4·pfp₃	O1–H1...O2	0,80(2)	2,16(4)	2,713(4)	127(4)
	O3–H3...O1	0,80(2)	2,14(4)	2,723(4)	130(4)
	O2–H2...O3	0,82(2)	2,04(3)	2,770(4)	148(4)
K5·pfp₃	O3–H3...N1	0,84	2,59	3,419(15)	168
	O2–H2...O3	0,84	2,20	2,781(12)	127
	O1–H1...O2	0,84	2,21	2,720(16)	119
K6·pfp₃	O1–H1...O2	0,83(3)	2,02(4)	2,716(5)	141(5)
	O2–H2...O3	0,84	2,11	2,683(4)	126
	O3–H3...O1	0,84	2,09	2,681(5)	127
	O4–H4...O6	0,84	2,10	2,692(4)	128
	O5–H5...O4	0,84	2,09	2,689(4)	128
	O6–H6...O5	0,85(3)	1,94(5)	2,686(4)	147(7)

Część asymetryczna komórki elementarnej kokryształu **K2·pfp₃** składa się z połowy cząsteczki **K2** i półtorzej cząsteczki **pfp** ze względu na to, że przez środek koformery oraz trimeru przechodzi dwukrotna oś symetrii. W związku z tym atomy wodoru grup hydroksylowych oraz jednej z grup metylowych są nieuporządkowane pomiędzy dwie pozycje z czynnikiem obsadzenia równym 0,5. Aromatyczne podstawniki cząsteczki **K2** w **K2·pfp₃** są nieco mniej skręcone względem pierścienia centralnego niż w kryształach czystego koformery – kąty dwuścienne są równe 29,30(6)° oraz 37,40(6)°, podczas gdy w nieskompleksowanej molekuły wynoszą 35,15(7), 39,95(8) i 42,93(6)°. ¹⁸² Podobnie jak w poprzednim przypadku sieć krystaliczna **K2·pfp₃** składa się z warstw równoległych do $(10\bar{1})$. Tym razem jednak składają się one z cząsteczek jednego z komponentów i ułożone są naprzemiennie (Rys. 3.26b), a pomiędzy nimi występują słabe oddziaływania C(sp³)–H...F i kontakty F...F. Niemniej jednak, patrząc wzdłuż osi *a*, można zauważyć, że cząsteczki agregują się również w stopy stabilizowane oddziaływaniami π -stackingowymi.



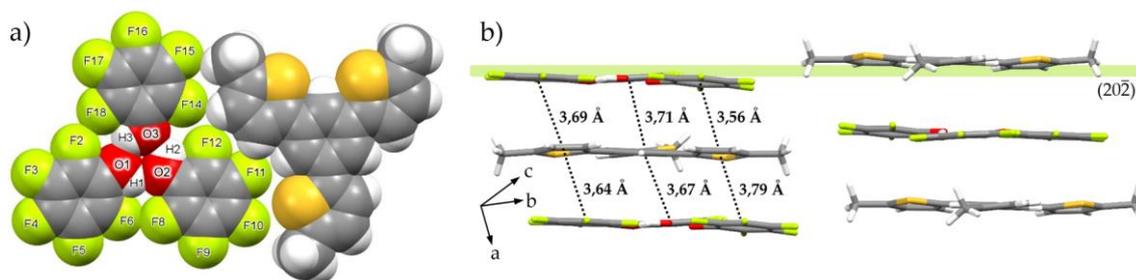
Rysunek 3.26. Struktura krystaliczna **K2-pfp₃**: a) widok trimeru **pfp₃** i cząsteczki **K2** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (101) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

W powyższych przykładach uzyskałem połańdowane **pfp₃** przez to, że naśladowują one geometrię cząsteczek koformerów. Aby uzyskać strukturę krystaliczną zawierającą płaskie warstwy (a co za tym idzie płaskie trimery) postanowiłem użyć cząsteczki pozbawione zawad sterycznych, a przez to zdolnych do przyjęcia planarnej konformacji. Najpierw wybrałem 1,3,5-tripirolobenzen,¹⁸³ jednak próby współkryształizacji z **pfp** dały jedynie kryształy nieskompleksowanego koformeru. Jest to najprawdopodobniej spowodowane niedopasowaniem wielkości cząsteczki triarylobenzenu do trimeru. W związku z tym postanowiłem zastosować koformer o bardziej rozbudowanym podstawniku. Do badań wybrałem 1,3,5-tris(5-metylotiofen-2-yl)benzen (**K3**), którego cząsteczki zawierają grupy metylowe, co czyni je nieco większymi niż pochodna pirolu, ale nie powoduje utraty planarności całej cząsteczki. Przeprowadzone próby kokryształizacji dowiodły, że użycie niewielkiego nadmiaru **pfp** prowadzi do otrzymania kryształów czystego **K3**. Po zastosowaniu większej ilości **pfp** uzyskałem pożądany kokryształ o odpowiedniej stechiometrii. W trakcie dalszych badań centralny pierścień benzenowy zastąpiłem pierścieniami boroksyny i 1,3,5-triazyny. W ten sposób mogłem wprowadzić do serii płaskie pochodne zawierające ugrupowania fenyłowe (związki **K4** i **K5**), które jako najbardziej zbliżone kształtem i rozmiarem do trimerów **pfp₃** w łatwy sposób dały zaprojektowane struktury krystaliczne. Jako ostatni przetestowałem 1,3,5-tris(fenyloetynylo)benzen (**K6**), w którym pierścienie fenyłowe są oddzielone wiązaniami C≡C, co również umożliwia cząsteczkom przyjęcie konformacji planarnej. W jego przypadku uzyskałem kokryształy o doskonałym dopasowaniu cząsteczek **K6** i trimerów **pfp₃**. Ponadto struktura krystaliczna należy do trygonalnej grupy przestrzennej, która jest rzadko obserwowana w kryształach związków organicznych.

W kokryształach **K3-pfp₃**–**K6-pfp₃** występują płaskie trimery **pfp₃** dodatkowo stabilizowane przez dwa lub trzy oddziaływania F...F między pierścieniami perfluorofenyłowymi wewnątrz trimeru i między nimi. Parametry tych kontaktów zawierają się w przedziałach $d_{F...F} = 2,70\text{--}2,93 \text{ \AA}$ i $\theta_{C-F...F} = 143\text{--}149^\circ$ (Tabela 3.5). Sieć krystaliczna każdego z tych kokryształów składa się z płaskich lub lekko połańdowanych warstw, w obrębie których występują słabe (ale liczne) wiązania wodorowe typu C_{Ar}-H...F ($d = 2,44\text{--}2,67 \text{ \AA}$, $\theta = 123\text{--}171^\circ$).

W **K3-pfp₃** (układ trójskośny, $P\bar{1}$) cząsteczki układają się w warstwy stabilizowane kontaktami H...F. Mimo że cząsteczki tworzą układ schodkowy, warstwy te nie są tak połańdowane jak obserwowane w **K1-pfp₃** i **K2-pfp₃** (Rys. 3.27b). Są one równoległe do (020) i w ich obrębie występują zarówno kontakty C_{Ar}-H...F, jak i C(sp³)-H...F. Trimery **pfp₃** są niemal idealnie płaskie, natomiast cząsteczka **K3** przyjmuje konformację, która odbiega od symetrii trygonalnej, ponieważ jeden z podstawników heterocyklicznych jest obrócony o 180° wokół wiązania C19-C34 (Rys. 3.27a). W bazie CSD nie znalazłem struktury czystego koformeru, dlatego kryształy otrzymałem samodzielnie i poddałem je analizie rentgenostrukturalnej. Okazało się, że występujące w nim cząsteczki **K3** posiadają geometrię identyczną do tej, którą przyjmują w kokryształach. W obrębie pojedynczego trimeru występują silne wiązania wodorowe stabilizujące motyw **II**

(parametry są przedstawione w Tabeli 3.4, str. 75), ale również dwa kontakty F...F krótsze o ok. 8% od sumy promieni van der Waalsa tych atomów (Tabela 3.5). Pierścienie arylowe i perfluoroarylowe oddziałują ze sobą, tworząc stosy ułożone wzdłuż osi *a*. Odległość pomiędzy ich centroidami leży w zakresie 3,56–3,79 Å.

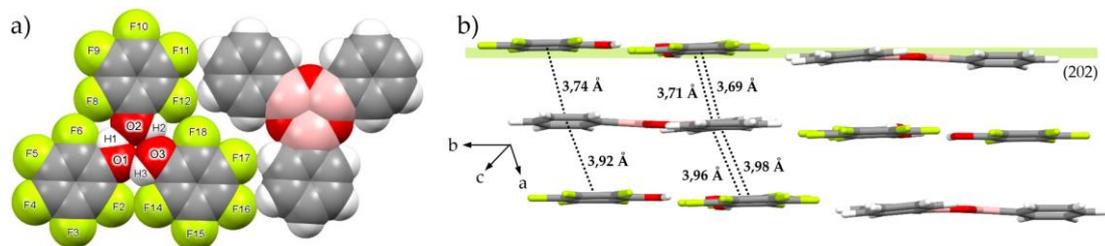


Rysunek 3.27. Struktura krystaliczna **K3·pfp₃**: a) widok trimeru **pfp₃** i cząsteczki **K3** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (202) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

Tabela 3.5. Parametry kontaktów F...F w obrębie trimerów **pfp₃**. Dla kąta θ podano tylko jedną niższą wartość.

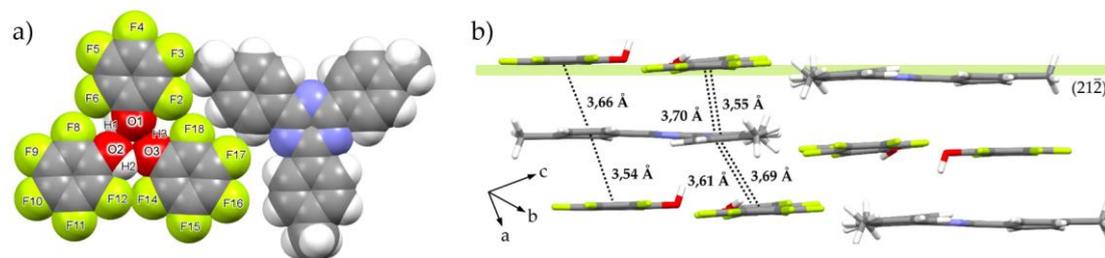
	F...F	$d_{F...F}$ [Å]	$\theta_{C-F...F}$ [°]	$\delta\%$ [%]
K3·pfp₃	F2...F18	2,699(5)	142,5(4)	92
	F6...F8	2,713(6)	144,3(4)	92
K4·pfp₃	F2...F14	2,829(3)	146,2(3)	96
	F6...F8	2,747(3)	148,8(3)	93
K5·pfp₃	F12...F18	2,877(4)	147,0(3)	98
	F2...F18	2,862(12)	146,1(8)	97
K6·pfp₃	F6...F8	2,934(12)	147,6(8)	99,8
	F12...F14	2,765(12)	148,0(9)	94
	F2...F18	2,791(5)	144,6(3)	95
K6·pfp₃	F6...F8	2,791(4)	146,9(3)	95
	F12...F14	2,828(4)	145,6(3)	96
	F20...F36	2,783(4)	148,1(3)	95
	F24...F26	2,798(5)	147,6(3)	95
K6·pfp₃	F30...F32	2,802(3)	145,3(3)	95

Kompleks boroksyny **K4** również krystalizuje w trójskojnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$ i jego struktura podobna jest do opisanej powyżej. Występujące warstwy zawierają prawie płaskie trimery **pfp₃** oraz cząsteczki koformery połączone słabymi wiązaniami $C_{Ar}-H...F$ (średnia odległość pomiędzy H i F wynosi 2,65 Å, więc jest zaledwie o 1% krótsza od sumy promieni van der Waalsa tych atomów) oraz kontaktami F...F między sąsiednimi trimerami ($d_{F...F} = 2,81-2,86$ Å) (Rys. 3.28). Podstawniki fenylowe w cząsteczce **K4** tylko nieznacznie wychylają się poza płaszczyznę centralnego pierścienia boroksyny (w przybliżeniu o 5, 6 i 11°). Bardzo podobna geometria występuje również w kryształach nieskompleksowanego koformery.¹⁸⁴ Tym razem w obrębie **pfp₃** występują trzy wiązania F...F krótsze od sumy promieni van der Waalsa o odpowiednio 2, 4 i 7%. Oddziaływania $\pi... \pi$ doprowadzają do powstania stosów równoległych do osi *a*, w których odległości pomiędzy centroidami znajdują się w zakresie 3,69–3,98 Å. Ponadto, cząsteczki nie leżą dokładnie nad sobą, tylko są wyraźnie przesunięte – kąt pomiędzy normalną do płaszczyzny pierścienia a odcinkiem łączącym centroidy wynosi aż 30° (Rys. 3.28).



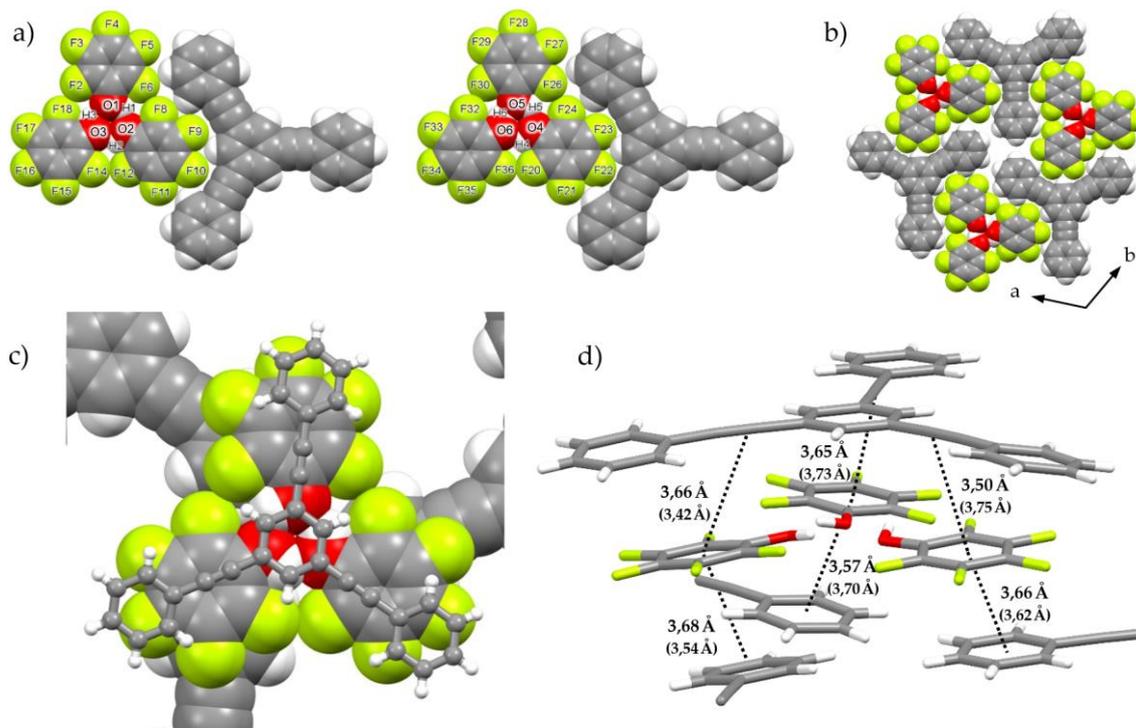
Rysunek 3.28. Struktura krystaliczna **K4-pfp₃**: a) widok trimeru **pfp₃** i cząsteczki **K4** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (202) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

Kokryształ **K5-pfp₃** (układ trójskośny, $P\bar{1}$) jest kolejnym przykładem, w którym występują płaskie warstwy gęsto upakowanych cząsteczek koformeru oraz trimerów **pfp₃** (Rys. 3.29). Konformacja, jaką przyjmuje cząsteczka **K5** w kokryształach oraz w czystej formie,¹⁸⁵ są bardzo podobne i niemal płaskie (kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami nie przekracza 9°). W obrębie trimeru **pfp₃** występują trzy kontakty $F \cdots F$ i są one najdłuższe spośród wszystkich badanych kokryształów (Tabela 3.5). Warto zauważyć, że mimo obecności silnego akceptora wiązania wodorowego w postaci heterocyklicznego atomu azotu, nie występują proste liniowe wiązania $O-H \cdots N$. Potwierdza to, że proces tworzenia motywu **II** wygrywa z tymi oddziaływaniami. Z drugiej jednak strony badania dyfrakcyjne dowodzą, że mimo wszystko po utworzeniu **pfp₃** jeden z atomów wodoru grupy hydroksylowej zwrócony jest w stronę zasobnego w elektrony pierścienia triazyny – odległość atomu H3 od centroidy heterocyklu wynosi $2,35 \text{ \AA}$, natomiast od najbliższego atomu azotu (N1) znajduje się on w odległości $2,59 \text{ \AA}$ (Rys. 3.29).



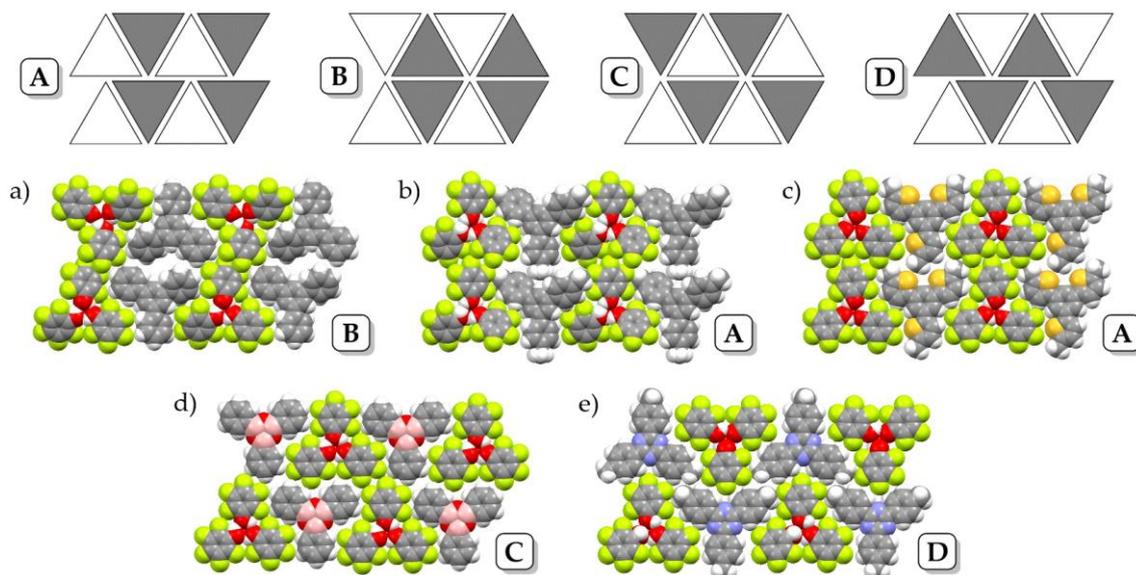
Rysunek 3.29. Struktura krystaliczna **K5-pfp₃**: a) widok trimeru **pfp₃** i cząsteczki **K5** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (212) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

Dla związku **K6** otrzymałem strukturę krystaliczną należącą do grupy przestrzennej $P3_2$ (układ trygonalny), stosunkowo rzadko spotykanej wśród kryształów organicznych ($< 0,3\%$ ¹⁶¹). Odnacza się ona doskonałym dopasowaniem cząsteczek obu komponentów prowadzącym do utworzenia płaszczyzn równoległych do (006) (Rys. 3.30). Cząsteczka **K6** przyjmuje płaską konformację (w przeciwieństwie do tej znalezionej w kryształach czystego związku¹⁸⁰) i jest otoczona przez trzy trimery **pfp₃**, z którymi tworzy liczne i często rozgałęzione wiązania $C_A-H \cdots F$. Minimalna zaobserwowana odległość pomiędzy atomami H i F wyniosła $2,49 \text{ \AA}$ (o 7% krótsza od sumy ich promieni vdW), jednak średnia długość tych wiązań przypada na $2,61 \text{ \AA}$ ($\delta\% = 98\%$). Oddziaływania π -stackingowe w tym kokryształach są nieco bardziej złożone niż w pozostałych przypadkach. Obejmują bowiem nie tylko pierścienie arylowe, ale także mostki etynylowe, które zgodnie z tym, co widzimy na mapach potencjału elektrostatycznego, są bogate w elektrony. Każda cząsteczka **pfp** jest ulokowana pomiędzy pierścieniem fenylovym oraz ugrupowaniem $C \equiv C$ (Rys. 3.30c-d). Centroidy pierścieni C_6F_5 są położone w średniej odległości $3,62 \text{ \AA}$ od środków wiązań potrójnych oraz $3,63 \text{ \AA}$ od centroid pierścieni fenylovych.



Rysunek 3.30. Struktura krystaliczna **K6-pfp3**: a) widok trimeru **pfp3** i cząsteczki **K6** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) fragment warstwy cząsteczek; c) widok z góry na sposób ułożenia cząsteczek stabilizowany oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$; d) widok z boku ukazujący odległości pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni i mostków etynylowych (czarne linie przerywane); w nawiasach podano wartości dla drugiego symetrycznie niezależnego trimeru **pfp3**.

Analizując wzajemne ułożenie cząsteczek w obrębie pojedynczej warstwy zidentyfikowałem cztery różne motywy strukturalne **A-D** występujące w kokryształach związków **K1-K5**, które schematycznie przedstawiłem na Rys. 3.31 (białym trójkątem oznaczyłem trimer, a szarym – cząsteczkę koformeru).



Rysunek 3.31. Motywy strukturalne **A-D** znalezione w obrębie pojedynczej warstwy w kokryształach: a) **K1-pfp3**; b) **K2-pfp3**; c) **K3-pfp3**; d) **K4-pfp3**; oraz e) **K5-pfp3**. W przypadku drugiego kokryształu cząsteczki zostały wybrane tak, aby uwidocznili ich wzajemne ułożenie w przestrzeni (widok wzdłuż osi *a*).

W każdym z nich występuje poziomy fragment składający się z naprzemiennie ułożonych cząsteczek obu składników. W motywie **A** fragment ten jest zduplikowany w obu kierunkach w tej samej orientacji, natomiast w **B** co drugi rząd jest odwrócony. W konsekwencji trimery są ułożone w pionowe kolumny rozdzielone podobnymi kolumnami cząsteczek koformerów. Stwarza to możliwość występowania kontaktów F...F pomiędzy trimerami **pfp**₃. I rzeczywiście, wiązania te zaobserwowałem w kokryształach **K1·pfp**₃, **K2·pfp**₃ i **K3·pfp**₃. W motywie **C** co drugi poziomy rząd jest przesunięty, a w **D** zarówno przesunięty, jak i odwrócony. W tych układach trimery znajdują się w większej odległości od siebie, co powoduje, że w przypadku **K5·pfp**₃ (motyw **D**) kontaktów F...F w obrębie jednej warstwy nie obserwuje się.

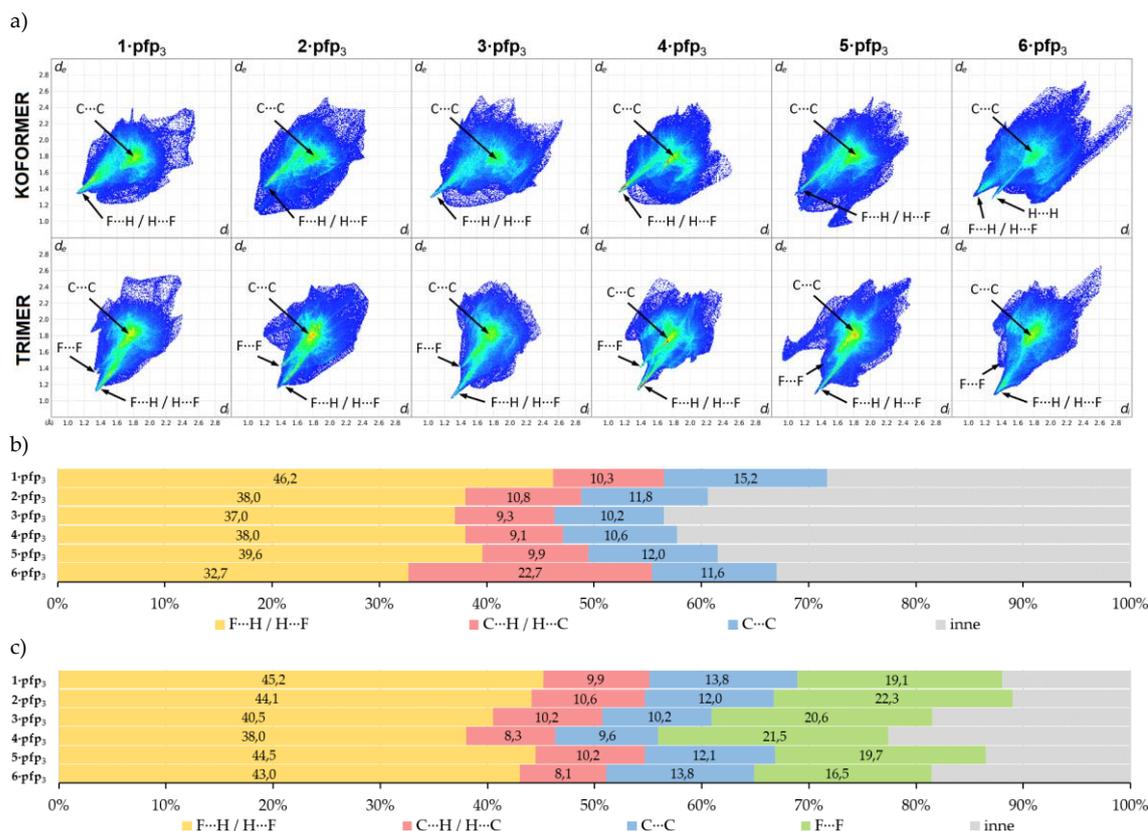
Aby oszacować procentowy rozkład niektórych kontaktów międzycząsteczkowych obecnych w strukturach krystalicznych **K1·pfp**₃–**K6·pfp**₃, przeprowadziłem analizę powierzchni Hirshfelda (HS), które obliczyłem za pomocą programu CrystalExplorer17, a następnie na ich podstawie wygenerowałem wykresy odcisku palca (Rys. 3.32).

Wykresy dla cząsteczek koformerów wykazują jeden główny pik odpowiadający kontaktom H...F / F...H. Jego minimalna wartość $d_e + d_i$ mieści się w zakresie 2,3–2,6 Å i jest krótsza niż suma promieni vdW atomów H i F (2,67 Å). Wykres dla **K6** zawiera dodatkowy ostry fragment odpowiadający kontaktom H...H. Wykresy dla trimerów **pfp**₃ zawierają dwa ostre piki pochodzące od interakcji H...F / F...H oraz F...F. Średnia minimalna wartość $d_e + d_i$ dla oddziaływań halogenowych wynosi około 2,8 Å ($\delta\% \approx 95\%$). W środkowej części każdego wykresu (zarówno dla koformeru, jak i **pfp**₃) znajduje się obszar, który można przypisać kontaktom C...C.

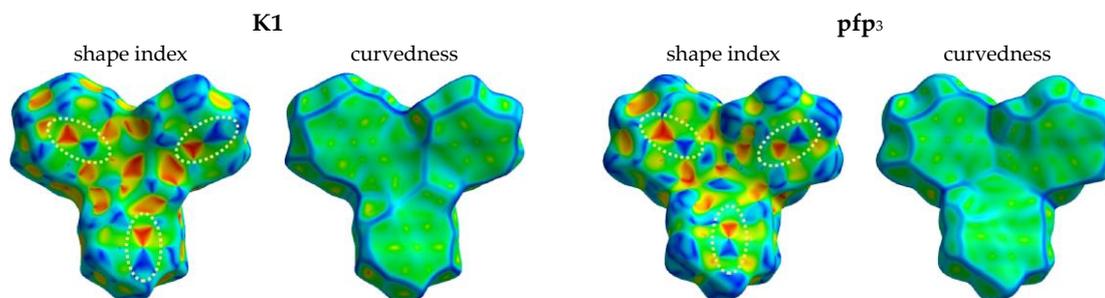
Na podstawie wykresów odcisku palca opracowałem diagramy przedstawiające procentowy udział wybranych kontaktów międzycząsteczkowych, na których łatwiej zobaczyć podobieństwa występujące pomiędzy otrzymanymi kokryształami (Rys. 3.32b-c).

Międzcząsteczkowe oddziaływania H...F mają największy udział we wszystkich badanych kokryształach (33–46%), co można wytłumaczyć bliskością tych atomów w warstwach i pomiędzy nimi. Dla **K1·pfp**₃ kontakty te stanowią aż 46,2% (na podstawie **K1**) i 45,2% (na podstawie **pfp**₃) powierzchni Hirshfelda, najprawdopodobniej przez obecność silnie pofałdowanych warstw. Udział procentowy H...F w **K2·pfp**₃ również jest stosunkowo wysoki (38,0% i 44,1%) pomimo obecności oddzielnych warstw trimerów **pfp**₃ i cząsteczek **K2**. Zaskakujące jest to, że dla **K6·pfp**₃, gdzie występuje wspomniane idealne dopasowanie molekuł, obserwuje się najniższą wartość tych kontaktów w oparciu o **K6** (32,7%). Może to wynikać z różnicy wielkości cząsteczki koformeru w porównaniu z innymi. Wprawdzie w każdym przypadku oddziaływania C...H stanowią około 10% powierzchni Hirshfelda. Kokryształem, który ponownie się wyróżnia, jest **K6·pfp**₃, dla którego ta wartość sięga 22,7%. Fakt ten można wytłumaczyć bliskością trzech pierścieni fenylowych trzech cząsteczek **K6** i trimera **pfp**₃. Kontakty C...C odzwierciedlające głównie oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pierścieni arylowych i perfluoroarylowych dla każdego przypadku mieszczą się w zakresie 10–15%. Powierzchnie Hirshfelda trimerów **pfp**₃ ujawniły, że międzycząsteczkowe oddziaływania F...F (nie wewnątrz trimera) stanowią 17–22% całkowitej liczby oddziaływań. Największa wartość (22,3%) należy do **K2·pfp**₃, co ponownie wiąże się z faktem, że w tym kokryształe cząsteczki składników tworzą oddzielne warstwy.

W celu lepszego zwizualizowania oddziaływań $\pi\cdots\pi$, korzystając z tego samego programu, wygenerowałem powierzchnie Hirshfelda z zastosowaniem dwóch wizualizacji: z ang. *shape index* i *curvedness* (współczynników kształtu i krzywizny). Na Rys. 3.33 przedstawiłem powierzchnie dla **K1·pfp**₃.



Rysunek 3.32. Dwuwymiarowe wykresy odcisku palca dla K1–K6 (a, góra) oraz trimerów pfp₃ (a, dół) w kryształach K1-pfp₃–K6-pfp₃. Diagramy przedstawiające procentowy udział wybranych kontaktów międzycząsteczkowych na podstawie HS cząsteczki koformeru (b) oraz pfp₃ (c). Pozostałe kontakty zaznaczono na szaro; wszystkie wartości podano w procentach.



Rysunek 3.33. Powierzchnie Hirshfelda cząsteczki K1 oraz trimeru pfp₃ w K1-pfp₃ zmapowane za pomocą *shape index* i *curvedness*. Obszary oddziaływań π -stackingowych zaznaczono za pomocą żółtych przerywanych elips.

Na mapach *shape index* wygenerowanych w zakresie od -1 do 1 \AA w przypadku każdego kokryształu występują sąsiadujące czerwone i niebieskie trójkąty charakterystyczne dla oddziaływań $\pi \cdots \pi$ ^{186,187} (żółte przerywane elipsy na Rys. 3.33). Niebieski wypukły trójkąt odpowiada atomowi węgla pierścienia arylowego w obrębie rozważanej powierzchni, a czerwony trójkąt wklęsły reprezentuje atom węgla pierścienia aromatycznego poza tą powierzchnią. Mapy krzywizny (wygenerowane od -4 do $0,4 \text{ \AA}$) obu komponentów pokazują duże płaskie zielone obszary odpowiadające pierścieniom fenyłowemu i perfluorofenyłowemu, co również wyraźnie wskazuje na interakcje $\pi \cdots \pi$. Należy wspomnieć, że obie strony tych powierzchni wyglądają bardzo podobnie, ponieważ elementy są ułożone w stosy. Wyjątkiem jest K6-pfp₃,

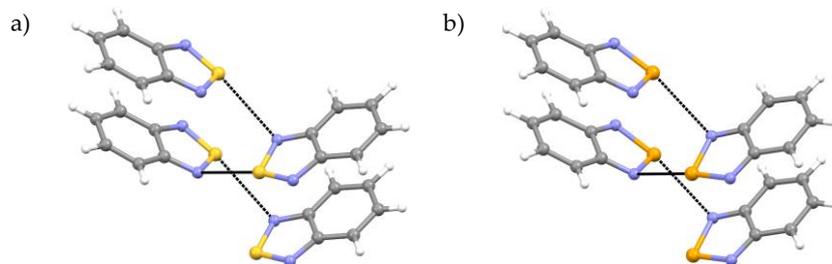
gdzie **K6** oddziałuje z całym trimerem **pfp**₃ z jednej strony, a z drugiej z trzema pierścieniami C₆F₅ pochodzących od trzech różnych trimerów.

Reasumując, zastosowanie koformarów **K1–K6** o topologicznej symetrii C₃ w procesie krystalizacji **pfp** pozwoliło na utworzenie dwuskładnikowych struktur krystalicznych o stechiometrii 1:3, w których cząsteczki perfluorofenolu łączą się za pomocą cyklicznego motywu **II** stabilizowanego przez oddziaływania aryl...perfluoroaryl. Wyniki pokazują, że aby utworzyć kokryształy zawierające pożądane trimery, koformar musi mieć wielkość i kształt porównywalny z **pfp**₃ oraz powinien być zdolny do przyjęcia konformacji planarnej. Niemniej jednak występuje pewien poziom tolerancji, ponieważ trimery są wystarczająco elastyczne i stabilne, aby naśladować nawet niepłaski kształt koformaru (jak w **K1·pfp**₃ i **K2·pfp**₃). Dodatkowo okazuje się, że pomimo obecności w cząsteczkach **K4** i **K5** stosunkowo silnych akceptorów wiązań drugorzędowych w postaci odpowiednio atomu tlenu i azotu, oddziaływania aryl...perfluoroaryl wygrywają, prowadząc do powstania motywu **II**, i nie tworzą się żadne dodatkowe wiązania wodorowe.

Należy zauważyć, że warstwowa struktura kokryształów jest stabilizowana przez liczne oddziaływania międzycząsteczkowe typu C–H...F oraz F...F. Pierwsze z nich, mimo że słabsze od ich analogów C–H...O lub C–H...N,^{188,189} mają znaczący wkład w upakowanie cząsteczek w kryształ oraz jego stabilność.¹⁹⁰ Wyniki pokazują również, że oddziaływania aryl...perfluoroaryl są czynnikiem indukującym przyjęcie przez cząsteczki **K1–K6** konformacji, w której kąty dwusienne pomiędzy pierścieniami aromatycznymi są mniejsze w porównaniu z tymi obserwowanymi w kryształach czystych koformarów.

3.2.2. Kokryształy 1,2,5-chalkogenadiazoli

Jak już wspomniałem, 2,1,3-benzoselenadiazol (**[Se]**) w ciele stałym nie agreguje się za pomocą syntonów [Se...N]₂, a tworzy struktury katemeryczne.¹²⁸ Co więcej, podczas przeszukiwania bazy krystalograficznej zauważyłem, że struktura jego analogu siarkowego (**[S]**) jest izostruktuuralna względem **[Se]**¹⁹¹ (Rys. 3.34).



Rysunek 3.34. Porównanie sposobu agregacji cząsteczek **[S]** (a) oraz **[Se]** (b).

Fakt ten dotąd nie został szerzej skomentowany,^{123,168} co jest nieco zastanawiające szczególnie dlatego, że **[Se]** jest często spotykanym w inżynierii kryształu elementem budulcowym i bardzo wiele jego pochodnych chętnie agreguje się w ciele stałym właśnie za pomocą syntonu.

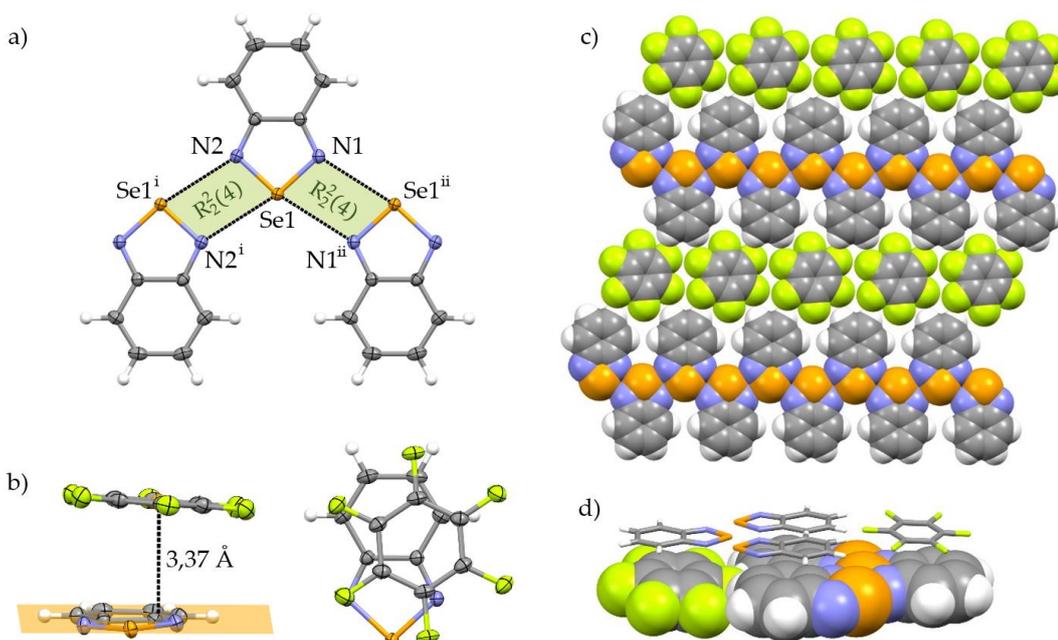
Posiadając wiedzę o możliwości wymuszenia powstania dimerów **[Se]**₂ poprzez silne oddziaływania wodorowe i halogenowe (Rys. 3.21, str. 71), postanowiłem sprawdzić, czy kokryształacja z komponentami pozbawionymi grup funkcyjnych również doprowadzi do utworzenia syntonów [Se...N]₂.

Cząsteczki 2,1,3-benzoselenadiazolu (**[Se]**) są płaskie, w pełni aromatyczne, powinny więc łatwo tworzyć oddziaływania π...π. Na podstawie tych informacji wytypowałem dwa koformery: heksafluorobenzen (perfluorobenzen, **pfb**) oraz oktafluoronaftalen (perfluoronaftalen, **pfn**). Ich cząsteczki również są płaskie, a dzięki obecności atomów fluoru wartość momentu kwadrupolowego posiada przeciwny znak

w porównaniu z cząsteczką benzenu (dla **pfb** $+31,7 \cdot 10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$),⁵¹ przez co tworzą silne oddziaływania π -stackingowe z niefluorowanymi pierścieniami aromatycznymi. Poza tym atomy fluoru są słabymi akceptorami wiązań wodorowych,¹⁸⁸ więc te nie konkurują z oddziaływaniami $\pi \cdots \pi$. Ponadto, **pfb** i **pfn** są zbliżone rozmiarem do cząsteczek **[Se]**, co również jest ważną cechą z punktu widzenia upakowania w kryształach.

Zarówno **pfb**, jak i **pfn** wykazały już swoją użyteczność w inżynierii kryształu. Najczęściej cytowanym i najwcześniejszym przykładem jest kokryształ benzenu i heksafluorobenzenu. Jego fenomen polega na tym, że temperatury topnienia jego składowych wynoszą odpowiednio 4 i 5,5°C, podczas gdy on sam topi się dopiero w 23,7°C.⁵¹ Poza tym następuje całkowita zmiana ułożenia przestrzennego cząsteczek z *face-to-edge* na *face-to-face*. W późniejszych latach **pfb** został wykorzystany m.in. jako koformery dla aromatycznych węglowodorów policyklicznych,¹⁹² etynylofenylobenzamidów¹⁹³ czy metalocenów.^{57,194}

Wstępne badania rozpocząłem od uzyskania kryształów **[Se]₂·pfb**. Otrzymałem je poprzez rozpuszczenie selenadiazolu w **pfb**, a następnie powolne ochłodzenie roztworu do temperatury około 5°C. Powstałe bezbarwne słupki szybko topią się w temperaturze pokojowej. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła, że każda cząsteczka **[Se]** łączy się z dwiema sąsiednimi poprzez pożądane czterocząłkowe syntony $[\text{Se} \cdots \text{N}]_2$, wykorzystując tym samym w pełni donory i akceptory wiązań chalcogenowych (Rys. 3.35a). W ten sposób tworzą się układy polimeryczne rozchodzące się wzdłuż osi *a* (Rys. 3.35c). Występujące wiązania chalcogenowe mają długość 2,922(2) Å (Se1 \cdots N1) oraz 2,975(2) Å (Se1 \cdots N2), więc są krótsze od sumy promieni van der Waalsa tych atomów o odpowiednio 15% i 16% (Tabela 3.6, str. 92).

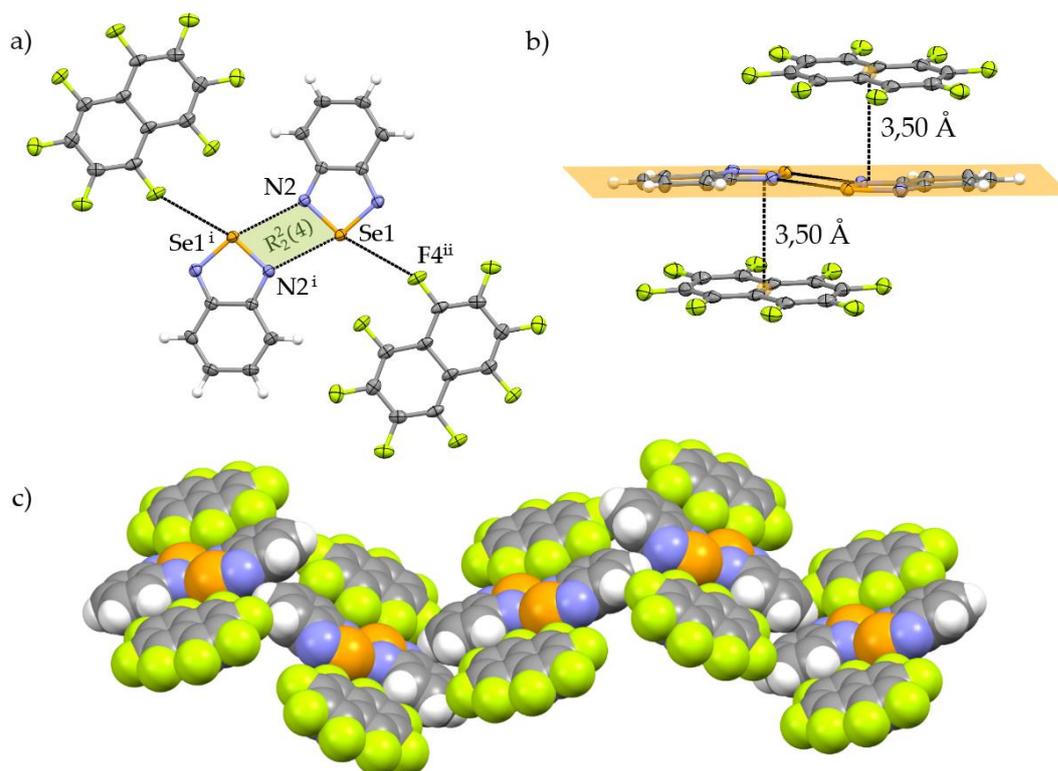


Rysunek 3.35. Struktura krystaliczna **[Se]₂·pfb**: a) fragment polimeru **[Se]_n** wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalcogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływania $\pi \cdots \pi$ pomiędzy **[Se]** i **pfb**; c) fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki; d) widok wzdłuż dwóch sąsiadujących warstw. Kody symetrii: (i) $2 - x, 1 - y, 2 - z$; (ii) $1 + x, 1 + y, 2 - z$.

Naturalnie, pomiędzy oboma komponentami występują oddziaływania π -stackingowe. Niemniej cząsteczki nie leżą dokładnie jedna nad drugą i nie są równoległe do siebie – kąt pomiędzy płaszczyznami przez nie utworzonymi jest równy 6,0°, natomiast odległość centroidy pierścienia **pfb** od płaszczyzny cząsteczki **[Se]** wynosi 3,37 Å (Rys. 3.35b). Powstające warstwy składają się z równoległych do siebie polimerów **[Se]_n** oddzielonych rzędami cząsteczek **pfb**, które tworzą dodatkowe słabe wiązania $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H} \cdots \text{F}$ ($d = 2,51 \text{ Å}$,

$\delta\% = 94\%$) (Rys. 3.35c). Pomiędzy sąsiadującymi ze sobą płaszczyznami występuje środek symetrii, a one same przesunięte są w taki sposób, aby umożliwić oddziaływania aryl...perfluoroaryl (Rys. 3.35d).

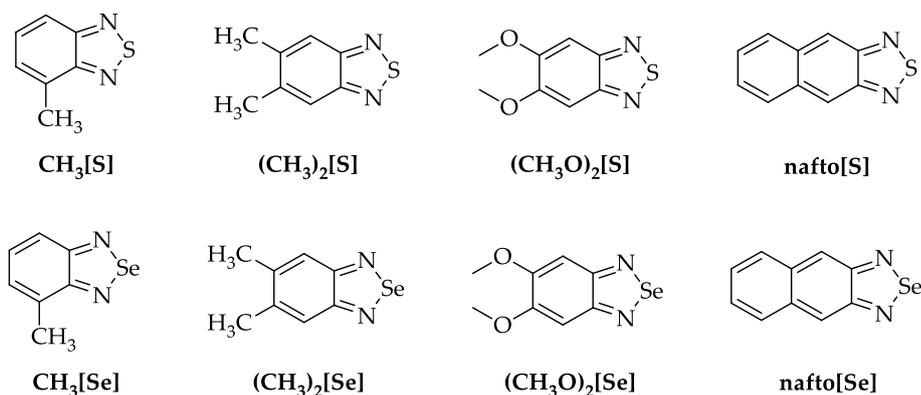
Użycie perfluoronaftalenu (**pfn**) jako koformery również doprowadziło do uzyskania kokryształu o stechiometrii 2:1 – **[Se]₂:pfn** (układ jednoskośny, *P2₁/n*). Bezbarwne kryształy pokroju długich słupków otrzymałem poprzez rozpuszczenie równomolowych ilości obu komponentów w minimalnej objętości heksanu, a następnie ochłodzenie powstałego roztworu do ok. 5°C. Tym razem badania dyfrakcyjne wykazały, że cząsteczki **[Se]** połączyły się za pomocą $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$ tylko w dimery. Atom selenu jest zatem zaangażowany w tworzenie wiązania z jednym atomem azotu, natomiast druga dziura σ oddziałuje z jednym z atomów fluoru cząsteczki **pfn** (Rys. 3.36a).



Rysunek 3.36. Struktura krystaliczna **[Se]₂:pfn**: a) widok heterotetramery **[Se]₂:pfn₂** wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalcogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pomiędzy **[Se]** i **pfn**; c) fragment pofalowanej warstwy. Kody symetrii: (i) $1 - x, 1 - y, -z$; (ii) $-1 + x, y, -1 + z$.

Zapobiega to powstawaniu układów polimerycznych takich, jak w **[Se]₂:pfb**. Zamiast tego tworzą się centrosymetryczne heterotetramery **[Se]₂:pfn₂**, w których długość wiązań chalcogenowych wynosi $d_{\text{Se}\cdots\text{N}} = 2,900(3)$ Å ($\delta\% = 84\%$) oraz $d_{\text{Se}\cdots\text{F}} = 3,365(2)$ Å ($\delta\% = 99,9\%$). Spodziewać się zatem można, że siła drugiego oddziaływania jest znikoma, ponieważ jest ono tylko nieznacznie krótsze od sumy promieni van der Waalsa atomów Se i F wynoszącej 3,37 Å. Cząsteczki koformery są nieco większe niż **[Se]** i układają się nie nad nimi, tylko obejmują większą część dimeru, zbliżając się do niego z obu stron i tworząc oddziaływania π -stackingowe (Rys. 3.36b). Odległość centroidy cząsteczki **pfn** od płaszczyzny stworzonej na podstawie dimeru **[Se]₂** wynosi 3,50 Å, co jest nieco większą wartością w porównaniu z **[Se]₂:pfb**. Poszczególne tetramery łączą się ze sobą za pomocą słabych wiązań wodorowych $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\text{F}$ oraz $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\text{N}$, prowadząc do powstania pofalowanych warstw (Rys. 3.36c).

Zachęcony powyższymi wynikami postanowiłem sprawdzić potencjał wykorzystania **pfb** oraz **pfn** jako koformatorów w kokryształizacji z innymi 1,2,5-chalkogenadiazolami. Do badań wybrałem **[S]** jako analog **[Se]**, a także pochodne zawierające grupę metylową znajdującą się w pozycji 4 oraz takie, które posiadają dwa podstawniki (grupy metylowe lub metoksyłowe) umiejscowione w pierścieniu benzenowym w pozycji 5 i 6. Serię rozszerzyłem również o cząsteczki zawierające powiększony układ aromatyczny: nafto[2,3-c][1,2,5]-tiadiazol (**nafto[S]**) i nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazol (**nafto[Se]**). Wzory strukturalne tych związków znajdują się na Rys. 3.37.

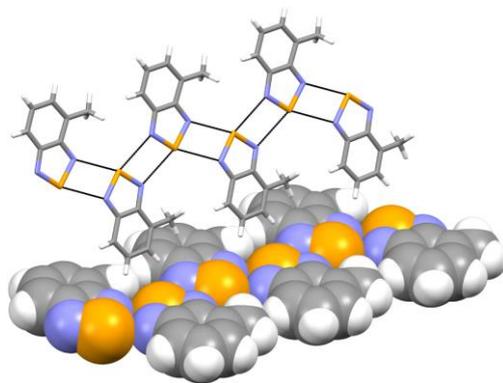


Rysunek 3.37. Wzory strukturalne wybranych do badań 1,2,5-chalkogenadiazoli.

Struktury pięciu z wybranych przeze mnie związków są znane. Tak jak wspomniałem, **[S]**¹⁹¹ jest izostrukuralny z **[Se]** i jego cząsteczki łączą się za pomocą kontaktów S...N. Z kolei sieć krystaliczna **(CH₃)₂[S]**¹²⁹ i **nafto[S]**¹⁹⁵ zawiera dimery stabilizowane syntonem [E...N]₂, natomiast każda z molekuł **nafto[Se]**¹⁹⁵ łączy się z dwiema sąsiednimi za pomocą takich syntonów, prowadząc do otrzymania struktury polimerycznej. Co ciekawe, pochodna **(CH₃O)₂[S]**¹⁹⁶ nie tworzy żadnych wiązań E...N.

W bazie krystalograficznej CSD jak dotąd nie zostały zdeponowane struktury **CH₃[S]**, **CH₃[Se]**, **(CH₃)₂[Se]** i **(CH₃O)₂[Se]**, tak więc zsyntezowałem te brakujące chalkogenadiazole, otrzymałem ich kryształy, a następnie zostały dla nich wykonane pomiary dyfrakcyjne. 4-Metylo-2,1,3-benzotiadiazol (**CH₃[S]**) okazał się być cieczą w temperaturze pokojowej, więc nie byłem w stanie przeprowadzić dla niego analizy. Krótkie opisy krystalograficzne wymienionych na Rys. 3.37 chalkogenadiazoli znajdują się poniżej.

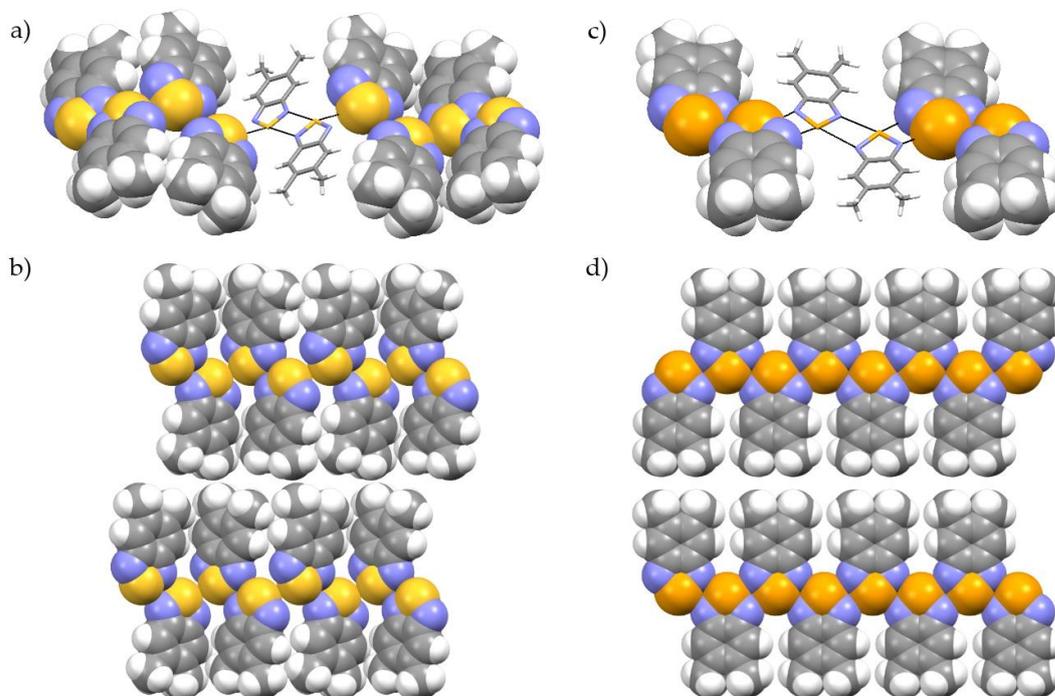
Związek **CH₃[Se]** krystalizuje w grupie przestrzennej $P\bar{1}$, a w części asymetrycznej komórki elementarnej znajdują się 4 cząsteczki układające się w nieskończenie długie polimery (wstążki) stabilizowane syntonami [Se...N]₂ i biegnące wzdłuż osi *a* (Rys. 3.38). Co ciekawe, grupy metylowe w tych układach zwrócone są w tym samym kierunku, więc syntony nie są centrosymetryczne. Średnia długość wiązania chalkogenowego wynosi 3,06 Å ($\delta\%$ = 89%). Obie krystalograficznie niezależne wstążki **(CH₃[Se])_n** układają się obok siebie pod kątem ok. 64°.



Rysunek 3.38. Struktura krystaliczna $\text{CH}_3[\text{Se}]$ – fragment dwóch sąsiadujących ze sobą łańcuchów $(\text{CH}_3[\text{Se}])_n$. Wiązania chalkogenowe przedstawiono za pomocą czarnych linii.

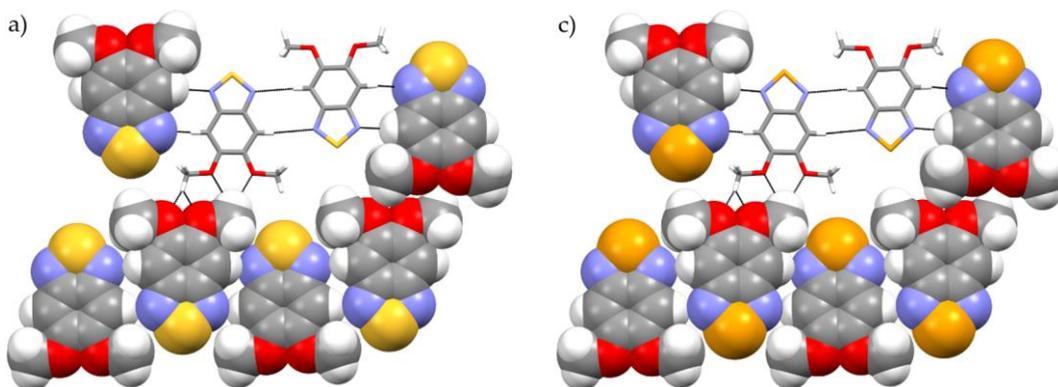
W strukturze $(\text{CH}_3)_2[\text{S}]$ (Rys. 3.39a-b) występują centrosymetryczne dimery stabilizowane syntonem $[\text{S}\cdots\text{N}]_2$, w którym wiązania chalkogenowe mają długość 3,048(1) Å, co stanowi 91% sumy promieni van der Waalsa obu tych atomów. Układają się one obok siebie pod kątem około 65°, kontaktując poprzez atomy siarki i tworząc zygzakowate wstążki, a te układają się równoległe do siebie, prowadząc do powstania warstw.

Dzięki temu, że atomy selenu tworzą silniejsze oddziaływania chalkogenowe od siarki, w sieci krystalicznej pochodnej $(\text{CH}_3)_2[\text{Se}]$ (Rys. 3.39c-d) obserwujemy układy polimeryczne w pełni stabilizowane syntonami $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$ ($d_{\text{Se}\cdots\text{N}} = 2,935(2)$ Å, $\delta\% = 85\%$). Wprawdzie sąsiednie cząsteczki nie są koplanarne, ponieważ kąt pomiędzy płaszczyznami przez nie tworzonymi wynosi ok. 19,5°, ale agregują się w płaskie polimery, a te układają się obok siebie w płaszczyzny równoległe do (010).



Rysunek 3.39. Struktura krystaliczna $(\text{CH}_3)_2[\text{S}]$ i $(\text{CH}_3)_2[\text{Se}]$: a) fragment polimeru $(\text{CH}_3)_2[\text{S}]_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami drugorzędowymi (czarna linia); b) fragment pofałdowanej płaszczyzny tworzonej przez cząsteczki $(\text{CH}_3)_2[\text{S}]$; c) fragment polimeru $(\text{CH}_3)_2[\text{Se}]_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami drugorzędowymi (czarna linia przerywana); d) fragment pofałdowanej płaszczyzny tworzonej przez cząsteczki $(\text{CH}_3)_2[\text{Se}]$.

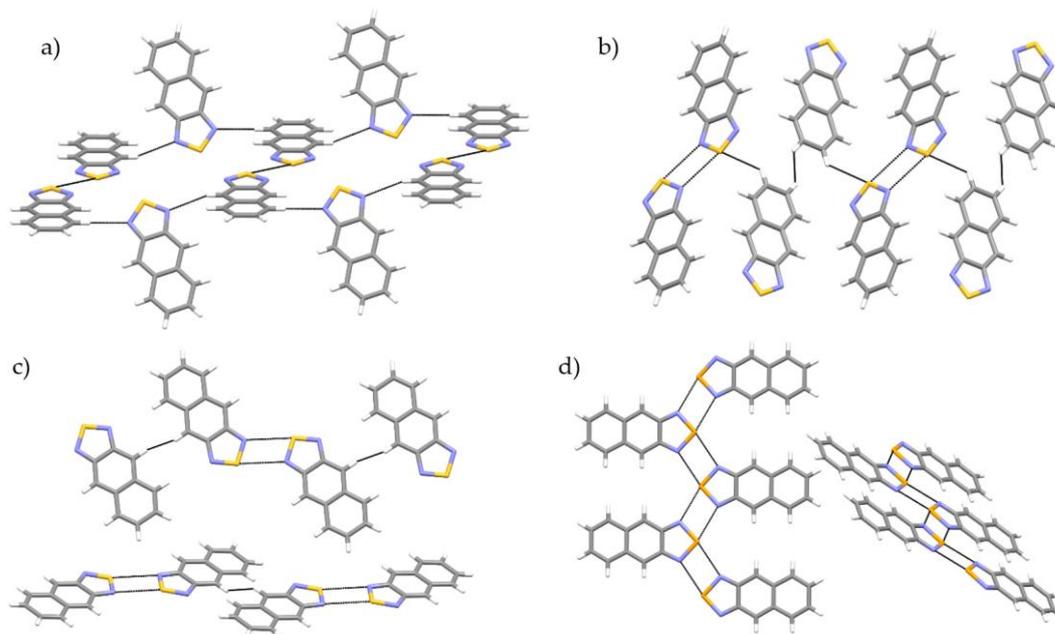
Związki $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{S}]$ i $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{Se}]$ są izostrukuralne. Co ciekawe, w żadnym z nich nie występują wiązania chalcogenowe – ani zwykłe $\text{E}\cdots\text{N}$, ani syntony $[\text{E}\cdots\text{N}]_2$. W obu przypadkach cząsteczki układają się obok siebie w taki sposób, że oddziałują ze sobą za pomocą dwóch wiązań wodorowych typu $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}\cdots\text{N}$ ($d = 2,55\text{--}2,74 \text{ \AA}$) (Rys. 3.40). Powstają w ten sposób układy polimeryczne rozchodzące się wzdłuż osi b . Są one połączone ze sobą przez rozwidlone wiązania $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}\cdots\text{O}$ pomiędzy grupami metoksyłowymi sąsiadujących molekuł. Oznacza to, że w strukturach krystalicznych tych związków wiązania wodorowe dominują nad chalcogenowymi, nawet w przypadku pochodnej selenowej, która stanowi pewnego rodzaju wyjątek wśród selenadiazoli.



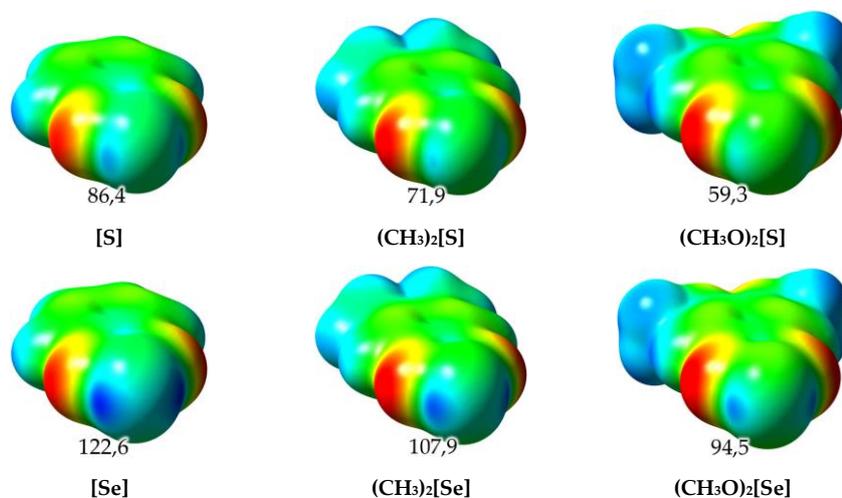
Rysunek 3.40. Struktura krystaliczna $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{S}]$ i $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{Se}]$: a) warstwy tworzonej przez cząsteczki $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{S}]$; b) fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{Se}]$. Wiązania wodorowe zaznaczono czarną linią.

Pochodna **nafto[S]** krystalizuje w trzech odmianach polimorficznych. W jednej z nich cząsteczki łączą się tylko za pomocą kontaktów $\text{S}\cdots\text{S}$ oraz słabych wiązań $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}\cdots\text{N}$ i są one ułożone względem siebie pod kątem ok. 59° (Rys. 3.41a). W dwóch pozostałych strukturach występują dimery stabilizowane syntonomem $[\text{S}\cdots\text{N}]_2$, jednak długości wiązań chalcogenowych są tylko nieznacznie krótsze od sumy promieni vdW atomów S i N: $3,193(2) \text{ \AA}$ ($\delta\% = 95\%$) oraz $3,247(2) \text{ \AA}$ ($\delta\% = 97\%$). Pomiedzy dimerami występują kontakty $\text{S}\cdots\text{H}$ oraz $\text{H}\cdots\text{H}$. W strukturach tych dwóch polimorfów również molekuly nie są koplarnarne (Rys. 3.41b-c). Cząsteczki pochodnej selenowej (**nafto[Se]**) zgodnie z oczekiwaniami tworzą silniejsze wiązania chalcogenowe i dzięki temu agregują się poprzez syntony $[\text{Se}\cdots\text{N}]_2$, tworząc nieskończenie długie wstążki rozchodzące się wzdłuż kierunków krystalograficznych $a + b$ oraz $a - b$ (Rys. 3.41d). Warto w tym miejscu zauważyć, że struktury krystaliczne nafto[2,3-c][1,2,5]chalcogenadiazoli zawierają pofalldowane lub zygzakowate (a nie płaskie) warstwy.

Zaskakujący brak wiązań chalcogenowych w $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{S}]$ i $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{Se}]$ (w szczególności pochodnej selenowej) postanowiłem wytłumaczyć na podstawie ich map potencjału elektrostatycznego w porównaniu z pochodnymi nieposiadającymi podstawników $[\text{S}]$ i $[\text{Se}]$ oraz $(\text{CH}_3)_2[\text{S}]$ i $(\text{CH}_3)_2[\text{Se}]$ (Rys. 3.42). Okazało się, że podstawniki metoksyłowe znacznie obniżają wartość $V_{\text{S,max}}$ dziur σ atomów siarki i selenu, a co za tym idzie czynią je gorszymi donorami wiązań chalcogenowych. Jednocześnie atomy wodoru w pozycji 4 i 7 przez efekt indukcyjny zyskują na potencjale i stają się silniejszymi donorami wiązań wodorowych. Najprawdopodobniej dlatego struktura krystaliczna nie zawiera oddziaływań chalcogenowych, a kontakty $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--H}\cdots\text{N}$.



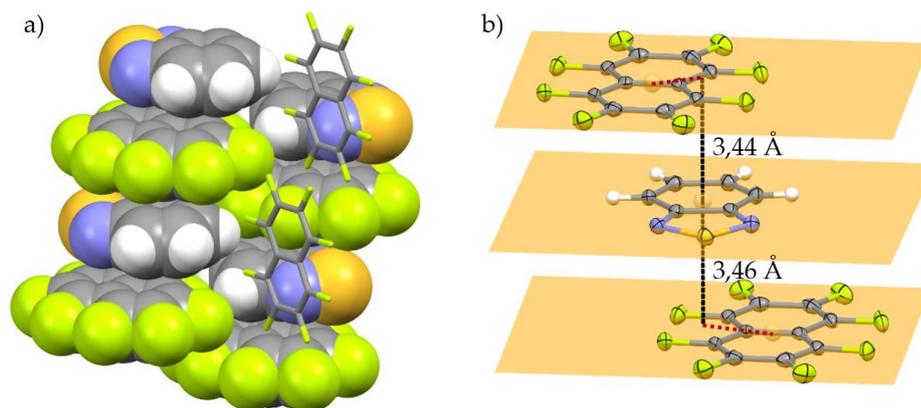
Rysunek 3.41. Struktura krystaliczna trzech odmian polimorficznych **nafto[S]** (a, b, c) oraz struktura krystaliczna **nafto[Se]** (d). Wybrano takie widoki, aby uwidocznic wzajemne ułożenie cząsteczek w przestrzeni. Oddziaływania niekwalencyjne zaznaczono czarną linią.¹⁹⁵



Rysunek 3.42. Porównanie map ESP wybranych cząsteczek 2,1,3-benzochalkogenadiazoli. Potencjał został zmapowany na warstwy o izopowierzchni równej 0,002 au. Skala barw odpowiada wartościom z zakresu od -0,05 au (kolor czerwony) do +0,05 au (kolor niebieski). Podano najwyższe ($V_{S,max}$) wartości potencjału elektrostatycznego (w kJ/mol) dla atomów siarki i selenu.

Wiedząc już, że w strukturach [S], (CH₃O)₂[S] i (CH₃O)₂[Se] nie występują dimery ani polimery stabilizowane syntonomi [E⋯N]₂, postanowiłem sprawdzić, czy kokryształacja tych związków z **pfb** i **pfn** poprzez dodatkowe oddziaływania stackingowe spowoduje utworzenie tych motywów. Natomiast dla pozostałych chalkogenadiazoli chciałem zbadać wpływ wybranych koformatorów na sposób agregacji cząsteczek w ciele stałym. W przypadku CH₃[S] dodatkowo chciałem sprawdzić, czy oddziaływania π -elektronowe spowodują utworzenie ciała stałego (tak jak w przypadku zmieszania benzenu i perfluorobenzenu).

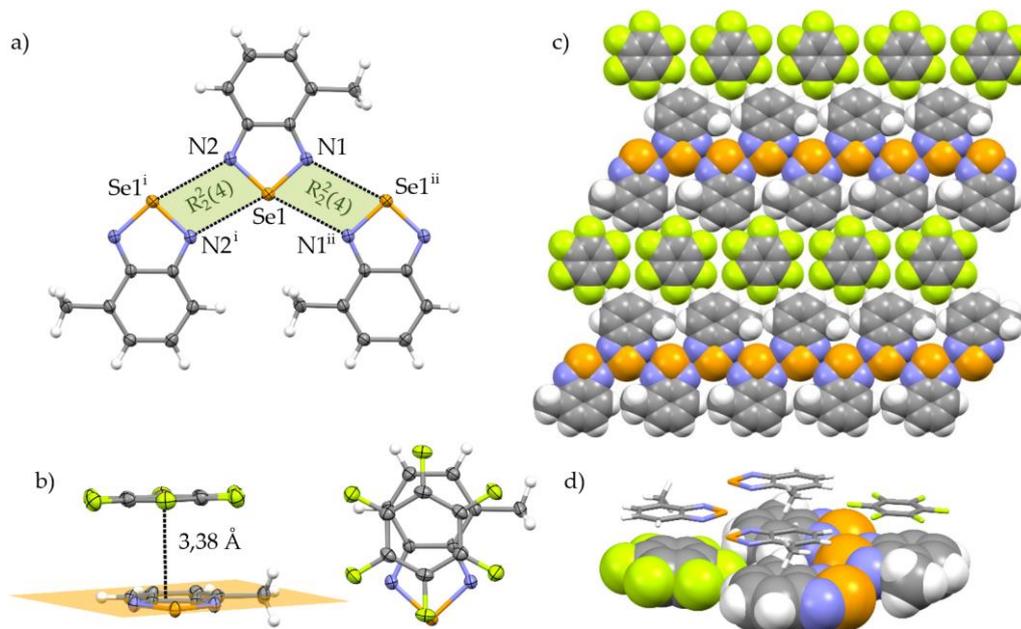
Otrzymane kryształy **[S]·pfb** posiadały tak niską temperaturę topnienia i były tak niestabilne w warunkach pomiaru (przez lotność **pfb**), że nie udało się przeprowadzić poprawnie badań dyfrakcyjnych. W przypadku kokryształizacji z **pfn** okazało się, że otrzymane kryształy posiadają stechiometrię 1:2 (**[S]·pfn**₂). Struktura zawiera stosy zbudowane z cząsteczek obu komponentów rozciągające się wzdłuż osi *b* i stabilizowane oddziaływaniami π -stackingowymi (Rys. 3.43a). Odległości pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez te cząsteczki wynoszą 3,44 Å i 3,46 Å, natomiast odległość między centroidą **pfn** a rzutem prostopadłym centroidy **[S]** na pierścień **pfn** (*slippage*) jest równa 1,40 Å i 2,01 Å (Rys. 3.43b). Do stosów przylegają kolejne molekuly koformery, które ustawione są prostopadle. W ten sposób cząsteczki **[S]** są całkowicie odseparowane od siebie, zapobiegając tworzeniu kontaktów S...N.



Rysunek 3.43. Struktura krystaliczna **[S]·pfn**: a) fragment upakowania przestrzennego ukazujący stosy (**[S]·pfn**)_n oraz przylegające do nich cząsteczki **pfn**; b) oddziaływania π ... π pomiędzy komponentami (czerwoną linią przerywaną zaznaczono *slippage*).

Zmieszanie **CH₃[S]** z niewielkim nadmiarem **pfb** niestety nie doprowadziło do otrzymania fazy stałej. Ochłodzenie roztworu do temperatury ok. 5°C również nie przyniosło spodziewanego efektu. Podobne próby z udziałem **pfn** również się powiodły się.

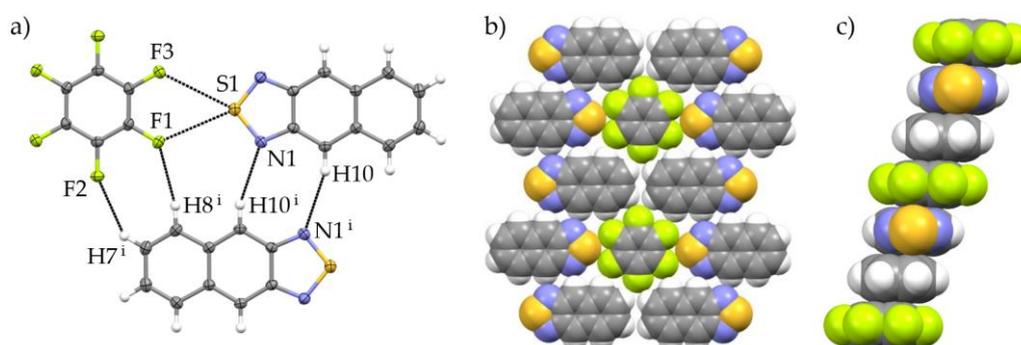
Podczas krystalizacji **CH₃[Se]** z gorącego **pfb** udało mi się otrzymać kryształy o jakości odpowiedniej do przeprowadzenia analizy rentgenostrukturalnej. Należą one do trójskośnego układu krystalograficznego (grupa przestrzenna $P\bar{1}$). Koformer spowodował pewne zmiany w strukturze krystalicznej tego związku. Po pierwsze, liczba cząsteczek selenadiazolu w części asymetrycznej komórki elementarnej zmniejszyła się z czterech do jednej. Po drugie, wprowadziły układy polimeryczne stabilizowane syntonomi **[Se...N]** zachowały się, ale orientacja cząsteczek **CH₃[Se]** zmieniła się w taki sposób, że podstawniki metylowe zwrócone są naprzemiennie, co czyni te syntony centrosymetrycznymi (wewnątrz występuje środek symetrii) (Rys. 3.44a). Sieć krystaliczna pod wieloma względami przypomina strukturę **[Se]₂·pfb** (por. Rys. 3.35, str. 83). Długości występujących wiązań chalcogenowych wynoszą: $d_{\text{Se1} \cdots \text{N2}} = 3,058(2)$ Å ($\delta\% = 87\%$) oraz $d_{\text{Se1} \cdots \text{N1}} = 3,113(3)$ Å ($\delta\% = 90\%$), więc są nieco dłuższe niż w **[Se]₂·pfb**, co najpewniej jest spowodowane obecnością grupy metylowej skutecznie utrudniającej odpowiednie zbliżenie się cząsteczek **CH₃[Se]** do siebie. Odległość centroidy cząsteczki **pfb** od płaszczyzny ustanowionej przez **CH₃[Se]** w przybliżeniu jest równa 3,38 Å i obie cząsteczki są prawie równoległe do siebie (kąt pomiędzy nimi wynosi nieco ponad 4°) (Rys. 3.44b). Podobnie jak w **[Se]₂·pfb**, wstążki cząsteczek 4-metylo-2,1,3-selenadiazolu ułożone są równoległe do siebie, a pomiędzy nimi układają się molekuly **pfb**, prowadząc do powstania płaskich warstw stabilizowanych przez wiązania wodorowe $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\cdots\text{F}$ oraz $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}\cdots\text{F}$ ($d = 2,55\text{-}2,65$ Å) (Rys. 3.44c). Sąsiednie warstwy oddziałują ze sobą dzięki oddziaływaniom π -stackingowym i są względem siebie odbiciami przez środek symetrii znajdujący się między nimi (Rys. 3.44d).



Rysunek 3.44. Struktura krystaliczna $\text{CH}_3[\text{Se}]_2\text{:pfb}$: a) fragment polimeru $(\text{CH}_3[\text{Se}])_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalcogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływanie $\pi\cdots\pi$ pomiędzy $[\text{Se}]$ i pfb ; c) fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki; d) widok wzdłuż dwóch sąsiadujących warstw. Kody symetrii: (i) $1-x, 1-y, 2-z$; (ii) $1-x, 2-y, 2-z$.

Podczas próby kokrysztalizacji $\text{CH}_3[\text{Se}]$ z pfn nie otrzymałem kompleksu, a mieszaninę kryształów czystych substratów. Ku mojemu rozczarowaniu nie powiodły się również kokrysztalizacje z udziałem symetrycznych pochodnych zawierających grupy metylowe lub metoksyłowe w pozycji 5 i 6 ($(\text{CH}_3)_2[\text{S}]$, $(\text{CH}_3)_2[\text{Se}]$, $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{S}]$ oraz $(\text{CH}_3\text{O})_2[\text{Se}]$). Może być to spowodowane zbyt silnym powinowactwem tych cząsteczek względem siebie w porównaniu do cząsteczek koformerów, które mimo wszystko nie tworzą bardzo silnych wiązań drugorzędowych.

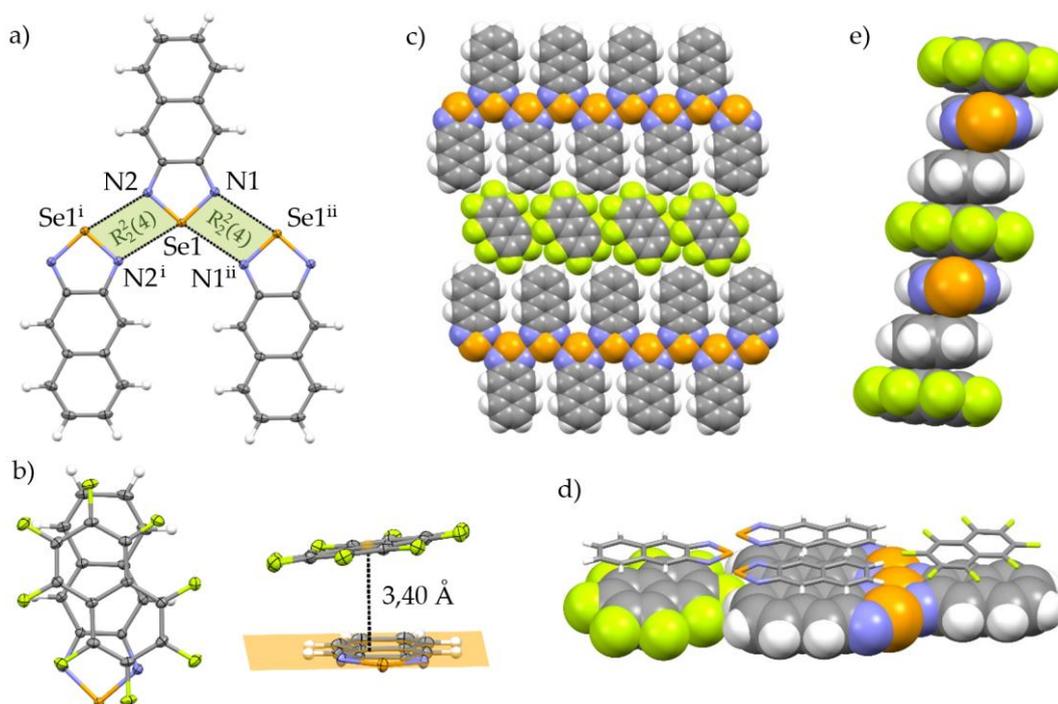
W przypadku pochodnych o wydłużonym układzie aromatycznym sukces odniosłem podczas krystalizacji $\text{nafto}[\text{S}]$ z pfb oraz $\text{nafto}[\text{Se}]$ z pfn . Po poddaniu pomarańczowych kryształów $\text{nafto}[\text{S}]_2\text{:pfb}$ analizie rentgenostrukturalnej okazało się, że koformer spowodował powstanie prawie płaskich warstw, których nie zaobserwowałem w kryształach żadnej z odmian polimorficznych czystego związku. Co więcej, w tym przypadku cząsteczki $\text{nafto}[\text{S}]$ odseparowały się od siebie na tyle, że nie występują już wiązania $\text{S}\cdots\text{N}$. W uzyskanej strukturze atom siarki oddziałuje z dwoma atomami fluoru sąsiadującej cząsteczki pfb (Rys. 3.45a). Długość tych wiązań wynosi $3,184(2)$ Å ($\text{S1}\cdots\text{F1}$) oraz $3,236(2)$ Å ($\text{S1}\cdots\text{F3}$).



Rysunek 3.45. Struktura krystaliczna $\text{nafto}[\text{S}]_2\text{:pfb}$: a) fragment warstwy wraz z zaznaczonymi wiązaniami drugorzędowymi (czarna linia przerywana); b) wycinek warstwy cząsteczek; c) fragment stosu utworzonego przez oba komponenty. Kody symetrii: (i) $-x, 1-y, 1-z$.

W sieci krystalicznej występują również wiązania wodorowe $C_{Ar}-H\cdots N$ oraz $C_{Ar}-H\cdots F$ ($d = 2,62-2,68$ Å) stabilizujące ułożenie warstwowe. Warto wspomnieć, że cząsteczki obu komponentów układają się w stopy typu ABBA (A odpowiada **pfb**, a B – **nafto[Se]**), gdzie molekuly tiadiazolu skierowane są antyrównolegle względem siebie (Rys. 3.45c). Na podstawie tej informacji spodziewać się można, że taki sposób agregacji również sprzyjałby zajściu reakcji fotodimeryzacji (opisanej dla dwóch odmian polimorficznych czystego **nafto[Se]**).¹⁹⁵

Struktura czerwonych kryształów **nafto[Se]₂pfn** zawiera układy polimeryczne rozchodzące się wzdłuż osi *a* i stabilizowane przez syntony $[Se\cdots N]_2$ zaobserwowane już w kryształach formy nieskompleksowanej (Rys. 3.46). Tym razem jednak cząsteczki **pfn** spowodowały powstanie płaskich warstw równoległych do (01̄3). Podobnie jak w **[Se]₂pfb** i **CH₃[Se]₂pfb** wstęgi (**nafto[Se]**)_n oddzielone są od siebie cząsteczkami perfluoroarenu, które kontaktują się z nimi poprzez słabe oddziaływania $C_{Ar}-H\cdots F$ ($d = 2,45$ Å, $\delta\% = 92\%$) (Rys. 3.46c). Rozmiary cząsteczek obu komponentów są zbliżone i w kryształach układają się one prawie dokładnie nad sobą, chociaż są skrócone względem siebie (Rys. 3.46b). Długość rzutu prostopadłego centroidy **pfn** na płaszczyznę stworzoną na podstawie **nafto[Se]** wynosi 3,40 Å, a kąt pomiędzy obiema molekułami wynosi ok. 7,5°. Wiązania chalcogenowe posiadają parametry standardowe dla syntonu $[Se\cdots N]_2$: 2,936(2) Å (Se1 \cdots N2) i 2,976(1) Å (Se1 \cdots N1), a więc są krótsze od sumy promieni van der Waalsa o odpowiednio 15% i 14%. Podobnie jak w **nafto[Se]₂pfb** w tym przypadku również obserwujemy występowanie stosów o sekwencji ABBA, w których cząsteczki skierowane są antyrównoległe do siebie i oddzielone molekułami koformeru (Rys. 3.46e). Taka orientacja nie została zaobserwowana w sieci krystalicznej czystego selenadiazolu¹⁹⁵ i potencjalnie może sprzyjać zajściu reakcji fotodimeryzacji.



Rysunek 3.46. Struktura krystaliczna **nafto[Se]₂pfn**: a) fragment polimeru (**nafto[Se]**)_n wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalcogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pomiędzy **[Se]** i **pfb**; c) fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki; d) widok wzdłuż dwóch sąsiadujących warstw; e) fragment stosu tworzonego przez oba komponenty. Kody symetrii: (i) $1 - x, 2 - y, 2 - z$; (ii) $2 - x, 2 - y, 2 - z$.

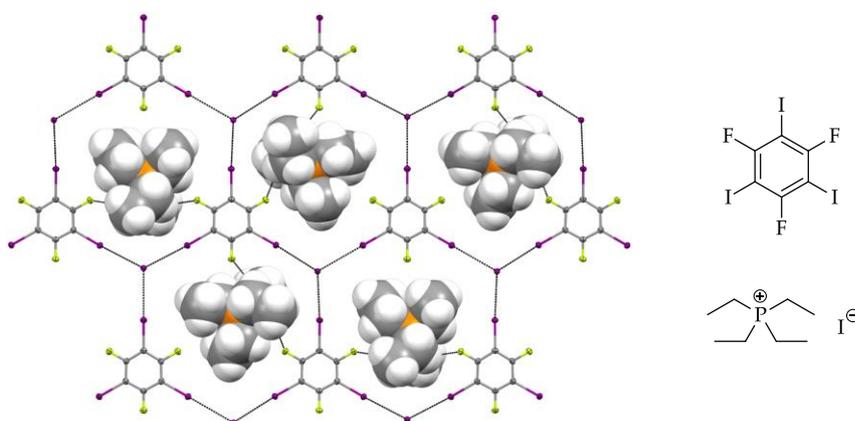
Tabela 3.6. Porównanie długości (d), kątów walencyjnych (θ) oraz parametrów $\delta\%$ wiązań chalcogenowych występujących w strukturach krystalicznych badanych kokryształów 2,1,3-benzoselenadiazoli z **pfb** i **pfn**.

	N–Se...N	$d_{\text{Se...N}}$ [Å]	$\theta_{\text{N-Se...N}}$ [°]	$\delta\%$ [%]	kody symetrii (i)
[Se]₂·pfb	N1–Se1...N2 ⁱ	2,975(2)	164,83(6)	86	2 – x, 1 – y, 2 – z
	N2–Se1...N1 ⁱ	2,922(2)	166,96(6)	85	1 + x, 1 + y, 2 – z
[Se]₂·pfn	N1–Se1...N2 ⁱ	2,900(3)	164,6(1)	84	1 – x, 1 – y, –z
CH₃[Se]₂·pfb	N1–Se1...N2 ⁱ	3,058(2)	165,88(8)	89	1 – x, 1 – y, 2 – z
	N2–Se1...N1 ⁱ	3,113(3)	161,57(8)	90	1 – x, 2 – y, 2 – z
nafto[Se]₂·pfn	N1–Se1...N2 ⁱ	2,936(2)	165,25(5)	85	1 – x, 2 – y, 2 – z
	N2–Se1...N1 ⁱ	2,976(1)	167,31(5)	86	2 – x, 2 – y, 2 – z

Reasumując, większości z planowanych kokryształów chalcogenadiazoli z **pfb** lub **pfn** nie udało się zsyntezować. Z 20 zakładanych kombinacji komponentów otrzymałem 6, stąd wniosok, że koformery (**pfb** i **pfn**) zastosowane w tych badaniach nie sprawdziły się. Spośród uzyskanych połączeń, dla **[Se]** oba perfluoroareny spowodowały zmianę motywu supramolekularnego z Se...N na [Se...N]₂. Dodatkowo w zależności od wielkości użytego koformery otrzymałem inną architekturę sieci krystalicznej – w **[Se]₂·pfb** cząsteczki układają się w układy polimeryczne, natomiast w **[Se]₂·pfn** występują dimery **[Se]₂**. W przypadku **CH₃[Se]** kokryształizacja z **pfb** spowodowała zmianę (symetrii) motywu strukturalnego z asymetrycznego na centrosymetryczny, w związku z tym zmieniły się parametry oddziaływań. Dla pozostałych kokryształów **pfb** i **pfn** okazały się nieskuteczne jako składniki modyfikujące organizację cząsteczek chalcogenadiazoli w taki sposób, aby powstały motywy charakterystyczne dla tej klasy związków. W przypadku **[S]·pfb** i **nafto[S]₂·pfb** zastosowanie koformery spowodowało wręcz odseparowanie cząsteczek chalcogenadiazoli i uniemożliwiło im utworzenie wiązań chalcogenowych. Z drugiej jednak strony wybrane koformery okazały się bardzo dobrym czynnikiem indukującym powstanie w sieci krystalicznej płaskich warstw stabilizowanych oddziaływaniami π -stackingowymi (wyjątek stanowi **[S]·pfn₂**). Wprawdzie nie obserwujemy płaszczyzn, ponieważ cząsteczki są skrócone względem siebie, ale nie na tyle, żeby wykluczyć warstwowość sieci krystalicznej. Ponadto, reorganizacja sieci krystalicznej jest bardziej zauważalna dla pochodnych siarkowych niż selenowych. Te drugie tworzą silniejsze wiązania chalcogenowe, więc trudniej jest wpłynąć na tworzone przez nie motywy strukturalne przy pomocy koformery, który tak silnych oddziaływań drugorzędowych nie tworzy.

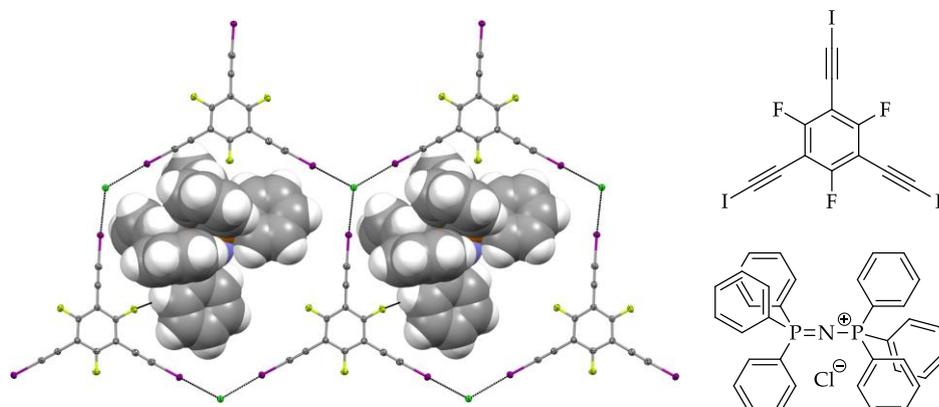
3.3. ZASTOSOWANIE TRITOPOWYCH AKCEPTORÓW WIAŹAŃ WODOROWYCH I HALOGENOWYCH

W literaturze naukowej znajduje się wiele przykładów porowatych struktur krystalicznych stabilizowanych oddziaływaniami drugorzędowymi (w większości wiązaniami wodorowymi i halogenowymi). Kilka z nich obejmuje kokryształy 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzenu (*sym*-trijodoperfluorobenzenu, **tipfb**)^{197,198} i 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(jodoetynylo)benzenu (*sym*-tri(jodoetynylo)perfluorobenzenu, **tiepfb**)^{199,200} z solami amoniowymi, fosfoniowymi i sulfoniowymi. Dla pierwszego z nich otrzymano struktury o topologii heksagonalnej, gdzie w przestrzeniach pomiędzy cząsteczkami znajdują się kationy „oniowe” (Rys. 3.47). Anion halogenkowy świetnie sprawdził się jako akceptor wiązań halogenowych, ponieważ jako indywiduum izotropowe może spełniać rolę akceptora wielotopowego.



Rysunek 3.47. Fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzenu (**tipfb**) i jony jodku tetraetylofosfoniowego (Et₄P⁺I⁻).¹⁹⁷

Drugi ze wspomnianych tektonów jest nieco większy (donory wiązań znajdują się dalej od środka cząsteczki), dlatego autorzy wykorzystali sole amoniowe i fosfoniowe o zdecydowanie bardziej rozbudowanym kationie. Otrzymali oni wiele przykładów kokryształów, jednak tylko nieliczne zawierały sieć krystaliczną składającą się z płaskich warstw. Ponadto przestrzenie wypełniane przez jony posiadają większą średnicę i często kształtem odbiegają od regularnych sześciokątów (Rys. 3.48).



Rysunek 3.48. Fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(jodoetynylo)benzenu (**tiepfb**) i jony chlorku bis(trifenylfosforanylideno)amoniowego ((Ph₃P)₂N⁺Cl⁻).²⁰⁰

Przykłady te pokazują wyraźnie, jak ważne jest dostosowanie wielkości kationu, ponieważ to on wypełnia puste przestrzenie w sieci krystalicznej. W przeciwnym razie szanse na utworzenie odpowiedniej i stabilnej struktury maleją.

Płaskie heksagonalne agregacje cząsteczek donorów i akceptorów wiązań wodorowych i halogenowych otrzymano również na drodze tzw. krystalizacji dwuwymiarowej (2D), w której cząsteczki adsorbowane są na powierzchni grafitu,²⁰¹ Cu(111),²⁰² Ag(111)²⁰³ czy Au(111).²⁰⁴

Celem, jaki sobie wyznaczyłem podczas moich badań, było sprawdzenie możliwości wykorzystania niejonowych, obojętnych i tritopowych akceptorów w połączeniu z mono-, di- i tritopowymi donorami wiązań wodorowych i halogenowych w procesie tworzenia dwuskładnikowych porowatych struktur krystalicznych (w szczególności o topologii plastra miodu).

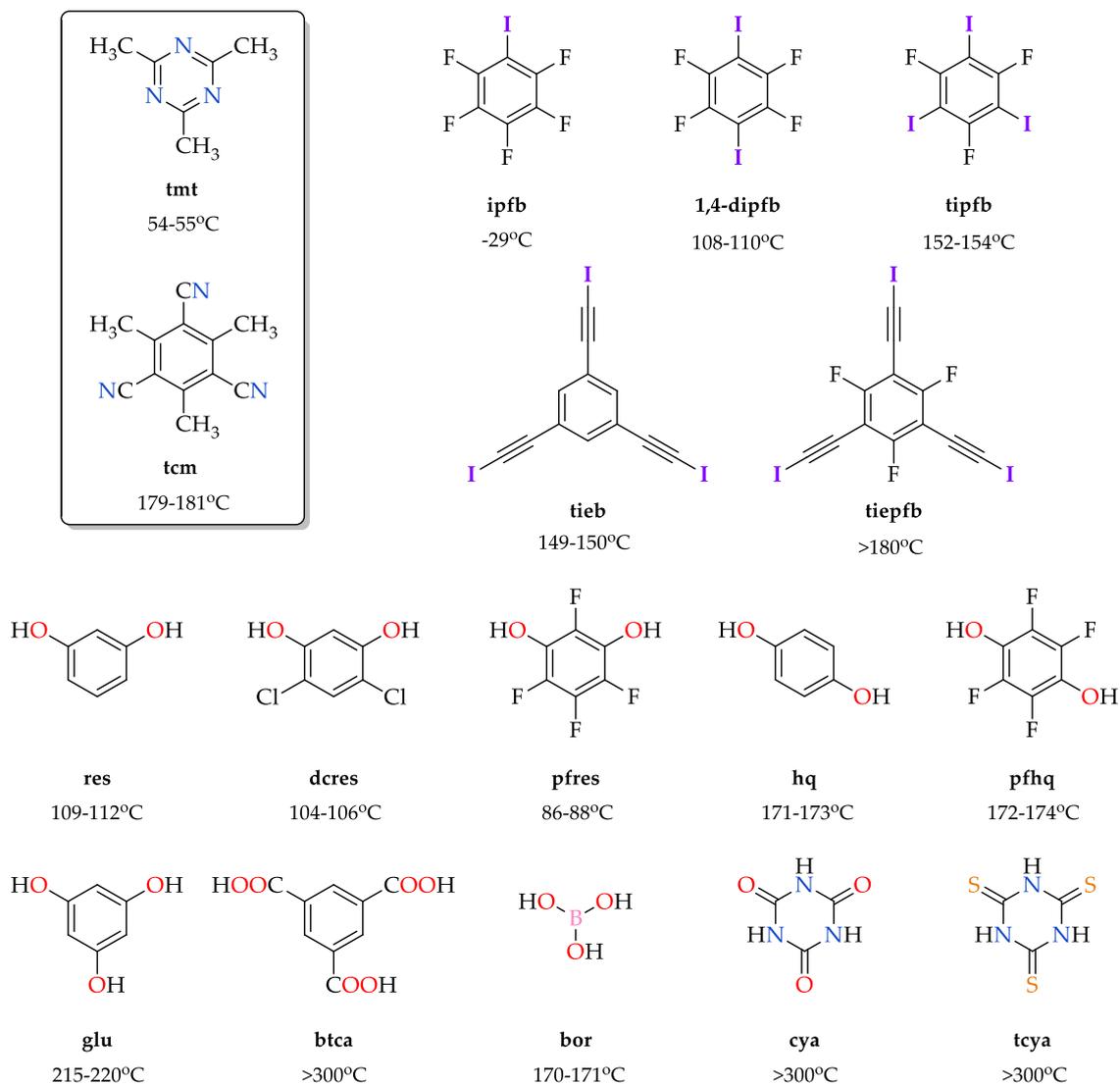
Na akceptory tych oddziaływań wytypowałem dwa związki: 2,4,6-trimetylo-1,3,5-triazynę (**tmt**) oraz 2,4,6-trimetylobenzeno-1,3,5-trikarbonitryl (tricyjanomezytylen, **tcm**) – małe, symetryczne cząsteczki różniące się charakterem chemicznym znajdujących się w nich trzech atomów azotu oraz ich rozmieszczeniem przestrzennym (w triazynie położone są bliżej środka cząsteczki niż w tricyjanomezytylenie) (Rys. 3.49). Przy wyborze **tcm** nie bez znaczenia był fakt, że obecność grup metylowych znacząco poprawia jego rozpuszczalność (1,3,5-tricyjanobenzen przez swoją polimeryczną strukturę krystaliczną bardzo słabo rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych).

Wzory strukturalne cząsteczek użytych przez mnie donorów i akceptorów wiązań drugorzędowych wraz z ich temperaturami topnienia zostały przedstawione na Rys. 3.49.

Na donory wiązań halogenowych użyłem pięć związków zawierających jeden, dwa lub trzy atomy jodu: jodopentafluorobenzen (**ipfb**), 1,4-dijodotetrafluorobenzen (1,4-dijodoperfluorobenzen, **1,4-dipfb**), 1,3,5-trijodoperfluorobenzen (**tipfb**), 1,3,5-tris(jodoetynylo)benzen (**tieb**) oraz 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(jodoetynylo)benzen (**tiepfb**). Obecność silnie elektroujemnych atomów fluoru w prezentowanych cząsteczkach powoduje zwiększenie wartości potencjału elektrostatycznego dziury σ atomu jodu, czyniąc go lepszym donorem wiązania halogenowego. Podobnie zachowuje się ugrupowanie etynylowe, które sprawia, że podstawnik jodoetynylowy jest jednym z najsilniejszych donorów tego oddziaływania.¹⁰ Użycie takich koformatorów zwiększa szanse otrzymania pożądaných struktur.

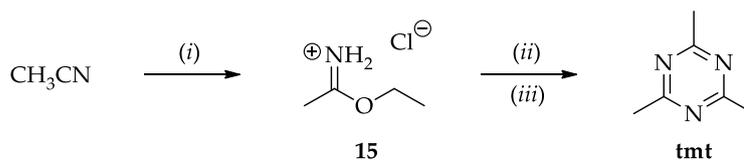
Z kolei jako donory wiązań wodorowych wybrałem dziesięć związków – pięć ditopowych: rezorcynę (**res**), 4,6-dichlororezorcynę (**dcres**), perfluororezorcynę (**pfres**), hydrochinon (**hq**), perfluorohydrochinon (**pfhq**); oraz pięć tritopowych: floroglucynę (**glu**), kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy (**btca**), kwas borowy (**bor**), kwas cyjanurowy (**cya**) i kwas tritiocyjanurowy (**tcya**). Większość z nich zawiera fenolową grupę hydroksylową, która jest relatywnie silnym donorem wiązania wodorowego. Tutaj również atomy fluoru i chloru poprzez efekt indukcyjny zwiększają kwasowość protonów grup OH.

Kokrystalizacja każdego z akceptorów (**tmt** i **tcm**) z przedstawionymi piętnastoma donorami powinna dać odpowiedź, na ile możliwe jest uzyskanie wysoko uporządkowanych struktur supramolekularnych o symetrii plastra miodu stabilizowanych wiązaniami drugiego rzędu.



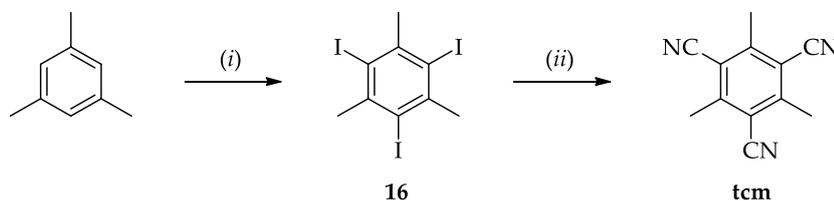
Rysunek 3.49. Wzory strukturalne oraz temperatury topnienia użytych akceptorów i donorów wiązań halogenowych i wodorowych.

Swoje badania zacząłem od syntezy obu akceptorów. 2,4,6-Trimetylo-1,3,5-triazynę (**tmt**) otrzymałem w reakcji acetonitrylu z bezwodnym etanolem w obecności gazowego chlorowodoru, która doprowadziła do uzyskania chlorowodorku iminoeteru (**15**) (Schemat 3.5). W kolejnym etapie półprodukt **15** zneutralizowałem i poddałem reakcji trimeryzacji w środowisku lodowatego kwasu octowego, otrzymując triazynę **tmt**.



Schemat 3.5. Schemat otrzymywania **tmt**: (i) bezw. EtOH, HCl_(g), benzen; (ii) K₂CO₃, H₂O, DCM; (iii) AcOH.

Syntezę drugiego akceptora zacząłem od reakcji wyczerpującego jodowania mezytylenu (Schemat 3.6). Następnie powstały 1,3,5-trijodo-2,4,6-trimetylobenzen (**16**) przekształciłem w tricyjanomezytylen (**tcm**) w reakcji z cyjankiem miedzi(i) w bezwodnym DMF w temperaturze 150°C.



Schemat 3.6. Schemat otrzymywania **tcm**: (i) I₂, HNO₃, H₂SO₄, AcOH; (ii) CuCN, bezw. DMF.

Otrzymane w ten sposób akceptory wiązań drugorzędowych wykorzystałem do kokryształizacji. Podczas każdej próby sporządzałem roztwór równomolowych ilości obu substratów w odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszaninie dwóch rozpuszczalników różniących się polarnością i lotnością, a następnie pozostawiałem go do powolnego samoistnego odparowania na 24 do 48 godzin. Rozpuszczalnik musiałem tak dobrać, aby dobrze rozpuszczał oba związki oraz był na tyle lotny, żeby umożliwić uzyskanie kryształów w stosunkowo krótkim czasie. Ponadto, w miarę możliwości unikałem rozpuszczalników protoczących, które mogłyby zaburzyć proces powstawania wiązań drugorzędowych. Jednak ze względu na bardzo niską rozpuszczalność kwasu tritocyjanurowego w większości testowanych rozpuszczalników, do kokryształizacji z tym donorem byłem zmuszony użyć metanol. W celu wstępnego potwierdzenia uzyskania układów dwuskładnikowych wykorzystywałem cienkowarstwową chromatografię cieczową (TLC), podczas której na płytkę nanosiłem roztwory kokryształu oraz ich substratów. Obecność obu wykorzystanych do syntezy substancji była potwierdzeniem, że pobrany do badań kryształ jest układem dwuskładnikowym. W celu dodatkowej weryfikacji przeprowadzałem również pomiar temperatury topnienia, która w większości przypadków była różna od czystych substratów. Dla kilku kokryształów wykonałem też widma NMR.

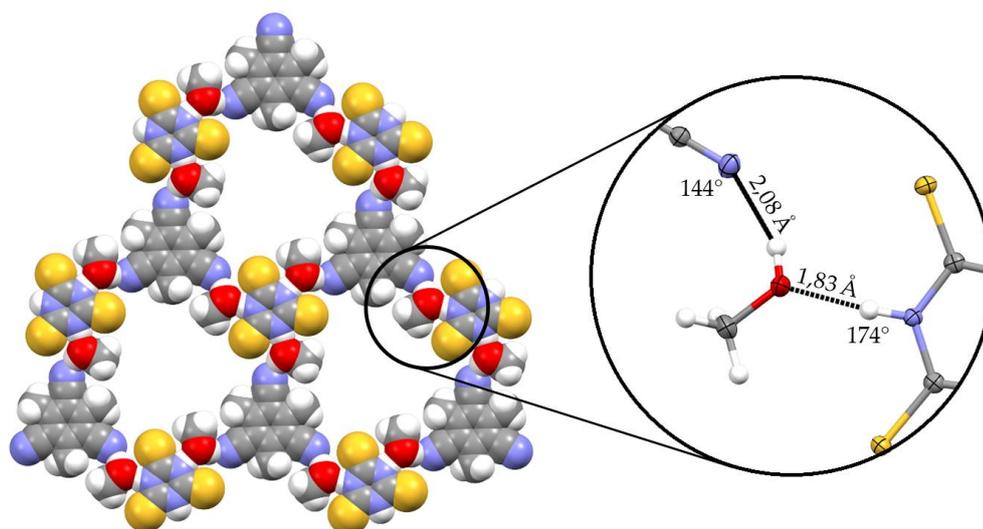
Spośród 30 przetestowanych przeze mnie kombinacji donor-akceptor, kryształy zawierające oba substraty i o dostatecznej jakości potrzebnej do wykonania analizy rentgenostrukturalnej uzyskałem w 13 przypadkach: 11 kokryształów **tmt** oraz 2 kokryształy **tcm**, co odpowiada wydajności supramolekularnej^{10,205} wynoszącej kolejno 73% i 13%. W Tabeli 3.7 zostały zestawione wyniki kokryształizacji, temperatury topnienia uzyskanych układów dwuskładnikowych oraz użyte do krystalizacji rozpuszczalniki.

Przeprowadzone badania wykazały, że 3 spośród 13 uzyskanych kokryształów posiadają strukturę o symetrii heksagonalnej. Co ciekawe, dwa z nich stanowią połączenia z **tcm** i są to jedyne kokryształy tego akceptora. Trzeci jest połączeniem **tmt** z **bor**. Spośród tych trzech struktur jedna należy do trygonalnego układu krystalograficznego (**tcm·tcya·MeOH**), a dwie pozostałe są do niego bardzo zbliżone (**tcm·tipfb** i **tmt·bor**). Niemniej jednak, ułożenie cząsteczek w tych kryształach wpisuje się w symetrię plastra miodu i w sieciach krystalicznych wszystkie trzy atomy azotu są zaangażowane w tworzenie wiązań drugorzędowych.

Tabela 3.7. Wyniki kokryształizacji tmt i tcm z donorami wiązań halogenowych i wodorowych wraz z temperaturami topnienia kokryształów i wydajnością supramolekularną. Symbol ✓ oznacza sukces, a ✗ niepowodzenie w otrzymaniu układu dwuskładnikowego.

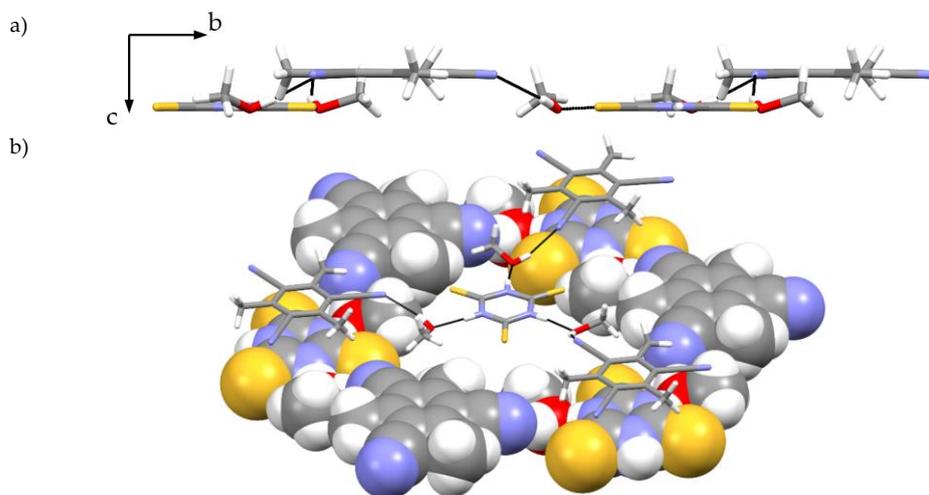
	tmt	t.top.	rozpuszczalnik	tcm	t.top.	rozpuszczalnik
ipfb	✗	-	-	✗	-	-
1,4-dipfb	✓	132–136°C	heptan/DCM	✗	-	-
tipfb	✓	145–152°C	heptan/DCM	✓	b/d	heptan/DCM
tieb	✓	138–140°C	toluen	✗	-	-
tiepfb	✓	b/d	toluen	✗	-	-
res	✓	85–87°C	DCM	✗	-	-
dcres	✓	93–96°C	heptan/DCM	✗	-	-
pfres	✓	b/d	heptan/DCM	✗	-	-
hq	✓	149–155°C	AcOEt	✗	-	-
pfhq	✓	134–136°C	AcOEt	✗	-	-
glu	✗	-	-	✗	-	-
btca	✓	b/d	THF	✗	-	-
bor	✓	b/d	aceton	✗	-	-
cya	✗	-	-	✗	-	-
tcya	✗	-	-	✓/✗	~180°C	MeOH

W przypadku kokryształizacji **tcm** i **tcya** uzyskałem strukturę należącą do trygonalnej grupy przestrzennej $R3c$, co jest bardzo rzadkie dla układów w pełni organicznych (<0,3% struktur zdeponowanych w krystalograficznej bazie CSD¹⁶¹). Składniki nie łączą się ze sobą bezpośrednio poprzez wiązania wodorowe, a spajane są przy udziale cząsteczek metanolu, który, jako że został użyty jako rozpuszczalnik, wbudował się w strukturę krystaliczną. W konsekwencji powstał kryształ o składzie **tcm:tcya:MeOH** w stosunku 1:1:3. Cząsteczki łączą się poprzez dwa rodzaje silnych wiązań wodorowych: N–H···O oraz O–H···N o długościach odpowiednio 1,83 Å ($\delta\% = 67\%$) i 2,08 Å ($\delta\% = 77\%$) (Rys. 3.50).



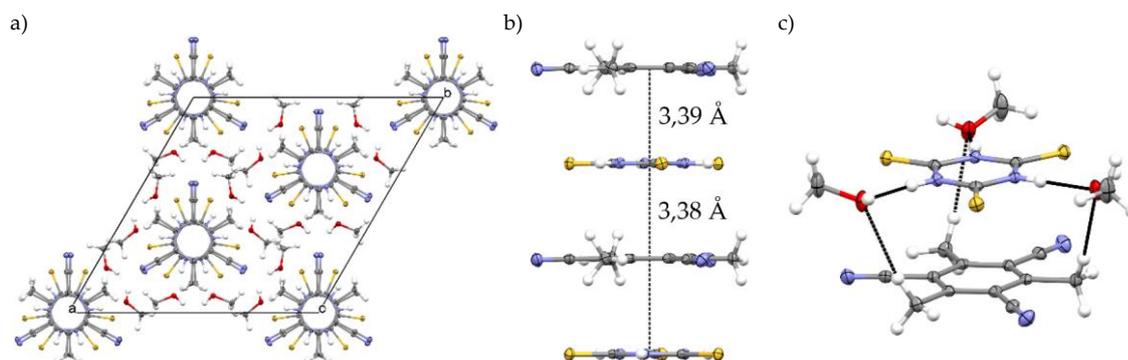
Rysunek 3.50. Struktura krystaliczna kokryształu **tcm:tcya:MeOH**₃ (widok wzdłuż osi *c*) oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań wodorowych oraz ich kątami walencyjnymi.

Warto dodać, że struktura **tcm·tcya**·MeOH₃ nie jest klasyczną strukturą porowatą, tzn. nie występują w niej puste przestrzenie, w które mogłyby się wbudować inne cząsteczki. Molekuły obu substratów nie są koplanarne – odległość pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez cząsteczki obu komponentów wynosi 1,13 Å (Rys. 3.51a). Stwarza to możliwość wypełniania wspomnianych luk przez cząsteczki kolejnej warstwy. W ten sposób warstwy zazębiają się i dokładnie wypełniają przestrzeń (Rys. 3.51b).



Rysunek 3.51. Struktura krystaliczna kokryształu **tcm·tcya**·MeOH₃: a) widok wzdłuż płaszczyzny (osi *a*); b) widok ukazujący fragmenty dwóch zazębiających się warstw (dół).

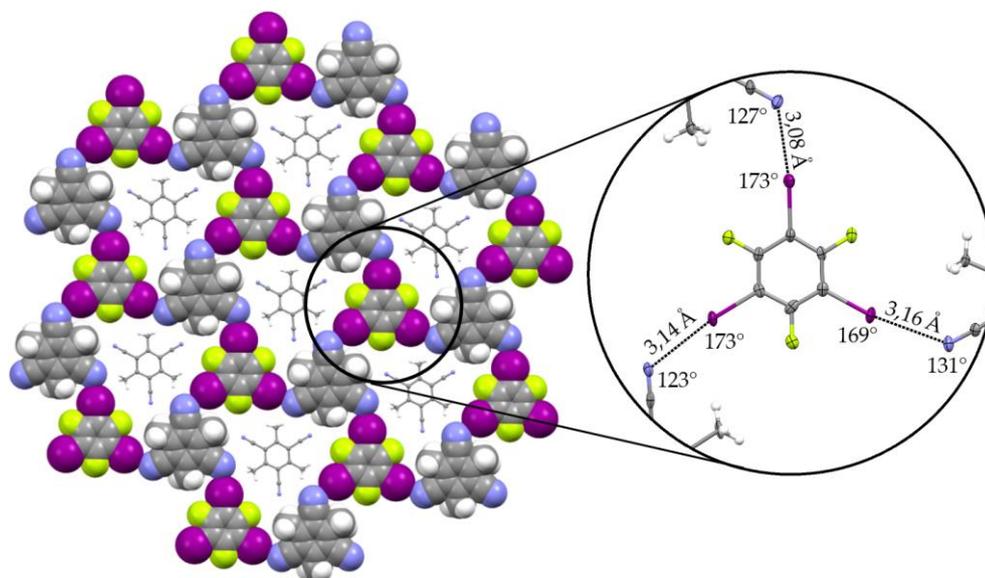
Cząsteczki **tcm** i **tcya** układają się w kryształach dokładnie nad sobą, tworząc stosy, i oddalone są od siebie o 3,38 Å, co można przyjąć za odległość międzypłaszczyznową (Rys. 3.52a-b). Molekuły oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (ponieważ cząsteczkę **tcya** można również traktować jako aromatyczną), a ich ułożenie dodatkowo stabilizowane jest za pomocą słabych wiązań wodorowych C–H \cdots O tworzonych przez trzy sąsiadujące cząsteczki metanolu ($d_{\text{H}\cdots\text{O}}$ = 2,66 Å, $\delta\%$ = 98%) (Rys. 3.52c).



Rysunek 3.52. Upakowanie cząsteczek w kryształach **tcm·tcya**·MeOH₃: a) widok wzdłuż osi *a*; b) odległości pomiędzy cząsteczkami w stosie; c) widok ukazujący połączenie **tcm** i **tcya** poprzez wiązania C–H \cdots O.

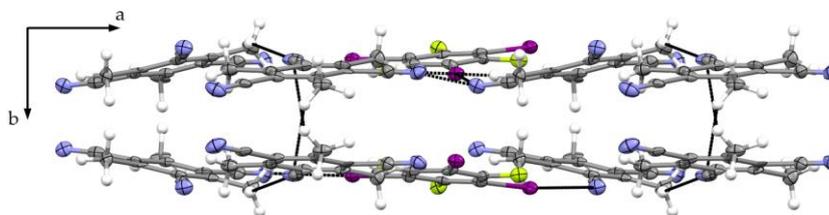
W przypadku **tcm** i **tipfb** kryształy uzyskałem poprzez rozpuszczenie substratów w mieszaninie heptanu i dichlorometanu, a następnie pozostawienie roztworu do samoistnego powolnego odparowania bardziej lotnego rozpuszczalnika. Zaowocowało to wzrostem kryształów należących do grupy przestrzennej *P2₁/c*. Kryształy zatem nie należą do układu heksagonalnego, jednak jeden z kątów komórki elementarnej β wynosi 119,4°, więc jest bardzo zbliżony do 120°. Mimo że substraty zostały użyte w ilościach równomolowych, stosunek komponentów wynosi 2:1 (**tcm**:**tipfb**).

W ciele stałym cząsteczki donora i akceptora łączą się ze sobą naprzemiennie poprzez wiązania halogenowe C–I...N≡C. Warto zwrócić uwagę na fakt, że w obrębie jednej cząsteczki **tipfb** występują trzy oddziaływania o różnej długości wynoszącej 3,08 Å, 3,14 Å oraz 3,16 Å (Rys. 3.53). Ponadto, nie są one w pełni liniowe. Wprawdzie kąty $\theta_{C-I...N}$ są zbliżone do kąta półpełnego, ale wartości $\theta_{C≡N...I}$ wynoszą zaledwie 127°, 123° oraz 131° (Rys. 3.53). Pomimo to wiązania można zaliczyć do krótkich – wartości parametru $\delta\%$ są równe odpowiednio 87%, 89% i 90%.



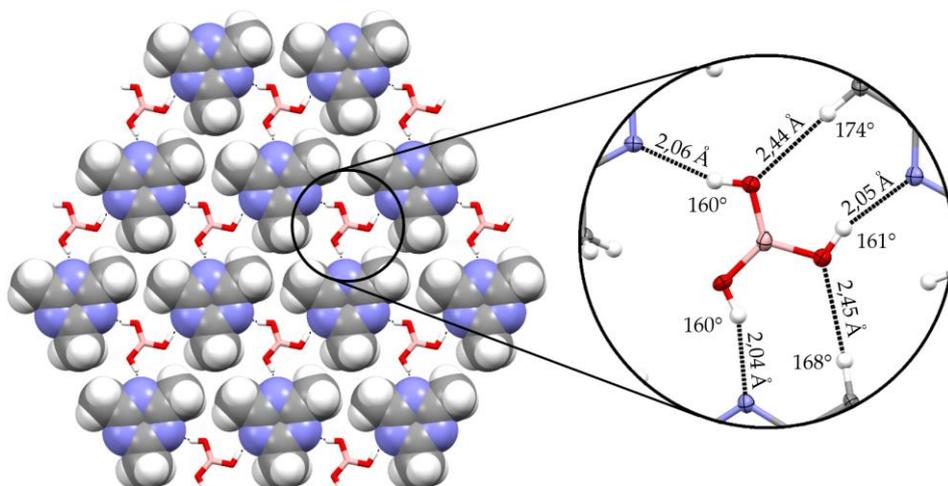
Rysunek 3.53. Struktura krystaliczna kokryształu **tcm:tipfb** (widok wzdłuż osi *b*) oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań halogenowych oraz ich kątami walencyjnymi.

Przestrzeń pomiędzy koformeraми tworzącymi sześciokąty są wypełnione cząsteczkami **tcm**, co tłumaczy stechiometrię kryształu. Oddziałują one z okalającymi je molekułami tricyjanomezytylenu tylko poprzez stosunkowo słabe wiązania wodorowe typu C(sp³)–H...N. Taki sam typ oddziaływań występuje również pomiędzy kolejnymi warstwami oddalonymi od siebie średnio o 3,46 Å i równoległymi do płaszczyzny (010) (Rys. 3.54).



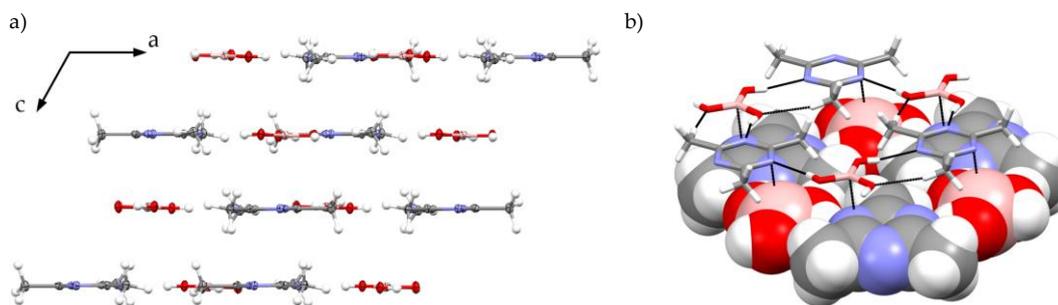
Rysunek 3.54. Struktura krystaliczna kokryształu **tcm:tipfb**: widok wzdłuż płaszczyzn (osi *c*) ukazujący wiązania wodorowe pomiędzy nimi.

Ostatnim kokryształem, który posiada architekturę plastra miodu, jest **tmt:bor** należący do jednoskośnej grupy przestrzennej *C2/c* ($\beta = 116,8^\circ$). W jego sieci krystalicznej każda cząsteczka kwasu borowego wiąże się z trzema sąsiadującymi molekułami **tmt** za pomocą dwóch typów oddziaływań wodorowych: silnych wiązań O–H...N oraz słabszych C–H...O. Odległości pomiędzy atomem azotu triazyny i atomu wodoru cząsteczki **bor** są bardzo podobne i wynoszą 2,04 Å, 2,05 Å i 2,06 Å, czyli są krótsze o średnio 25% od sumy ich promieni vdW ($\delta\% = 75\%$) (Rys. 3.55).



Rysunek 3.55. Struktura krystaliczna kokryształu **tmt·bor** (widok wzdłuż osi *c*) oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań wodorowych oraz ich kątami walencyjnymi.

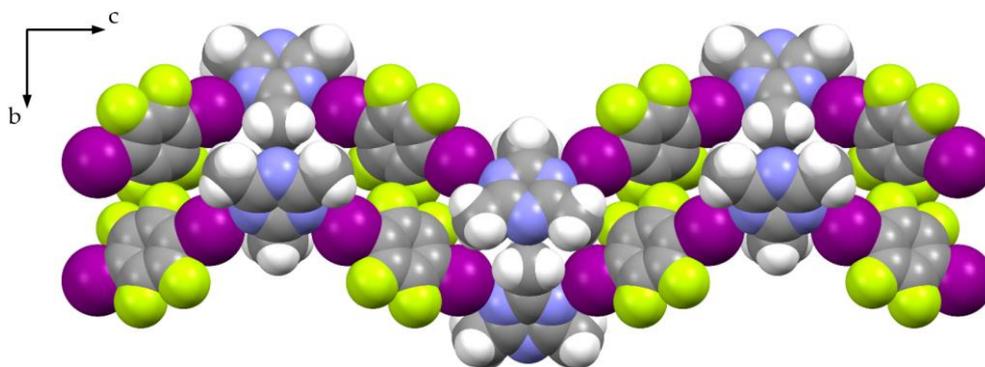
Mały rozmiar cząsteczki kwasu borowego powoduje, że komponenty są do siebie bardzo dobrze dopasowane, przez co powstała struktura krystaliczna nie jest porowata. Molekuły układają się w płaszczyzny oddalone od siebie o 3,12 i 3,34 Å i równoległe do (001) (Rys. 3.56a). Kolejne warstwy są nieco przesunięte względem siebie i występują pomiędzy nimi kontakty B···N oraz B···H o długości 3,19 Å każdy (Rys. 3.56b).



Rysunek 3.56. Upakowanie cząsteczek w **tmt·bor**: a) widok wzdłuż osi *b*; b) widok ukazujący fragmenty dwóch oddziałujących ze sobą warstw.

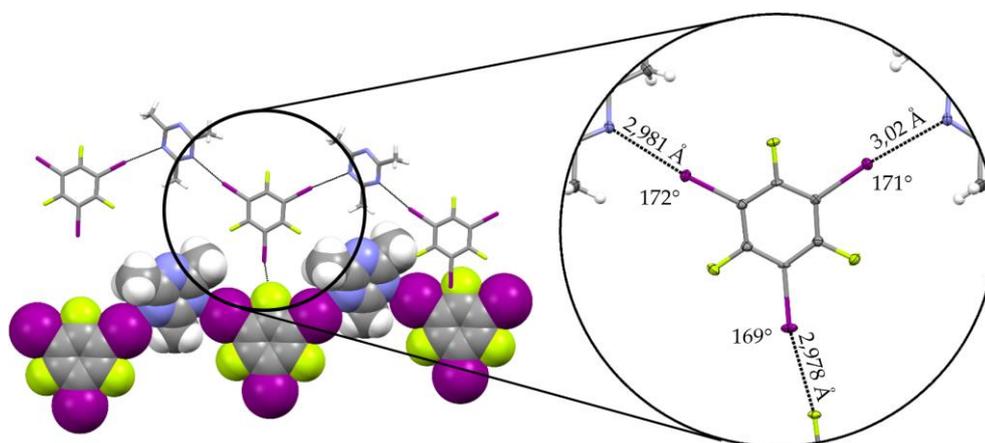
Pozostałe dziesięć struktur krystalicznych stanowi kokryształy trimetylotriazyny. Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że z trzech dostępnych w cząsteczce **tmt** atomów azotu wiązania drugorzędowe z donorem tworzą tylko dwa z nich. Trzeci albo nie uczestniczy w żadnych oddziaływaniach, albo są one słabe i mało znaczące. Poniżej przedstawiłem zwięzłe opisy krystalograficzne tych układów.

Powolne odparowanie roztworu triazyny i **1,4-dipfb** w mieszaninie heptan/DCM doprowadziło do utworzenia bezbarwnych słupek o stechiometrii 1:1 (**tmt·1,4-dipfb**). W kryształach występują dwa rodzaje łańcuchów rozchodzących się wzdłuż osi *c*, różniących się nieco ułożeniem w przestrzeni – kąt pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez cząsteczki **tmt** sąsiadujących ze sobą łańcuchów wynosi 62° (Rys. 3.57). Cząsteczki donora i akceptora łączą się naprzemiennie za pomocą dwóch krystalograficznie niezależnych wiązań halogenowych, których parametry są praktycznie równe i wynoszą $d_{I-N} = 3,02$ Å ($\delta\% = 86\%$) oraz $\theta_{C-I-N} = 177^\circ$. Budujące łańcuchy molekuły obu komponentów nie leżą w jednej płaszczyźnie – kąt pomiędzy pierścieniami triazyny i **1,4-dipfb** wynosi 59°. Struktura jest dodatkowo stabilizowana oddziaływaniami $\pi\cdots\pi$, w których odległości pomiędzy perfluoroaromatami wynosi 3,43 Å, oraz kontaktami F···F ($d_{F-F} = 2,85$ Å i 2,94 Å).



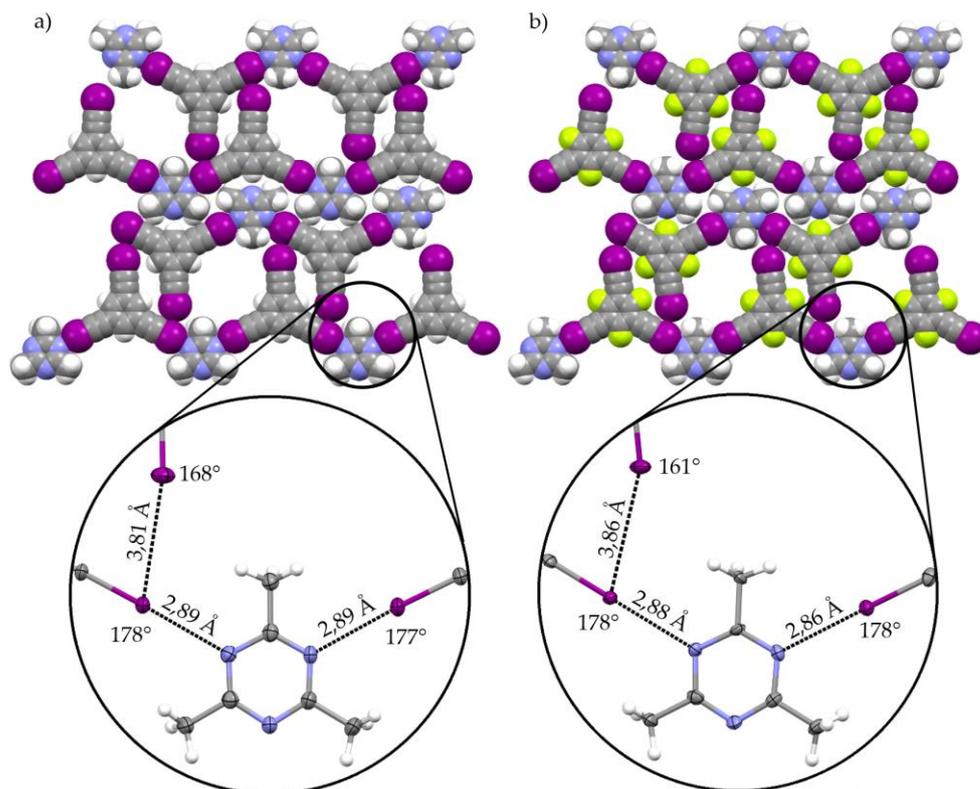
Rysunek 3.57. Upakowanie cząsteczek w **tmt·1,4-dipfb**: widok wzdłuż osi *a* ukazujący łańcuchy.

Sieć krystaliczna **tmt·tipfb** również zbudowana jest z łańcuchów, których komponenty łączą się wiązaniami C–I···N (Rys. 3.58). W strukturze nie występują płaskie warstwy, ponieważ co drugi łańcuch wychylony jest pod kątem około 15°. Elementem łączącym poszczególne układy polimeryczne są oddziaływania C–I···F, które są najkrótszymi wiązaniami halogenowymi w tym kokryształ (Rys. 3.58).



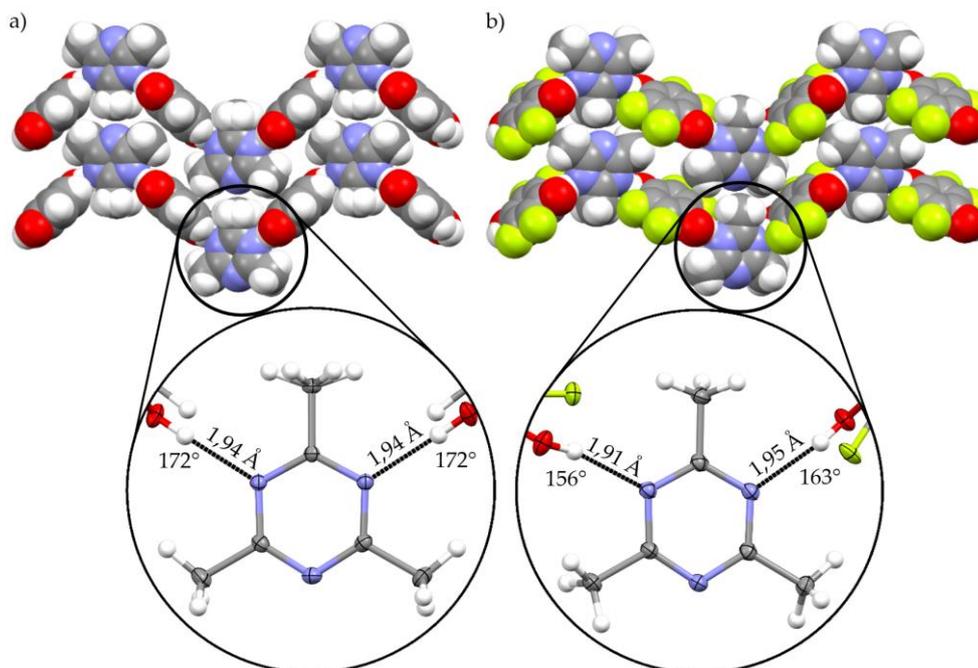
Rysunek 3.58. Struktura krystaliczna kokryształu **tmt·tipfb** oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań halogenowych oraz ich kątami walencyjnymi.

Układy **tmt·tieb₂·PhCH₃** i **tmt·tiepfb₂·PhCH₃** charakteryzują się strukturą o bardzo wysokim stopniu podobieństwa. W obu przypadkach w sieci występują płaskie i porowate warstwy, w obrębie których występują dwa rodzaje wiązań halogenowych: klasyczne C–I···N oraz rzadziej spotykane C–I···I, gdzie jeden atom jodu poprzez swoją dziurę σ oddziałuje z obszarem o zwiększonej gęstości elektronicznej drugiego atomu jodu (typ II, por. Rys. 1.24, str. 31), przy czym drugie z nich charakteryzują się o wiele niższą energią (Rys. 3.59). Puste przestrzenie w warstwach wypełniają nieuporządkowane cząsteczki toluenu, który został użyty do krystalizacji. Płaszczyzny są równoległe do (103) w przypadku **tmt·tieb₂·PhCH₃** i ($\bar{1}$ 04) w **tmt·tiepfb₂·PhCH₃**, natomiast odległość międzypłaszczyznowa zawiera się w przedziale 3,37–3,58 Å.



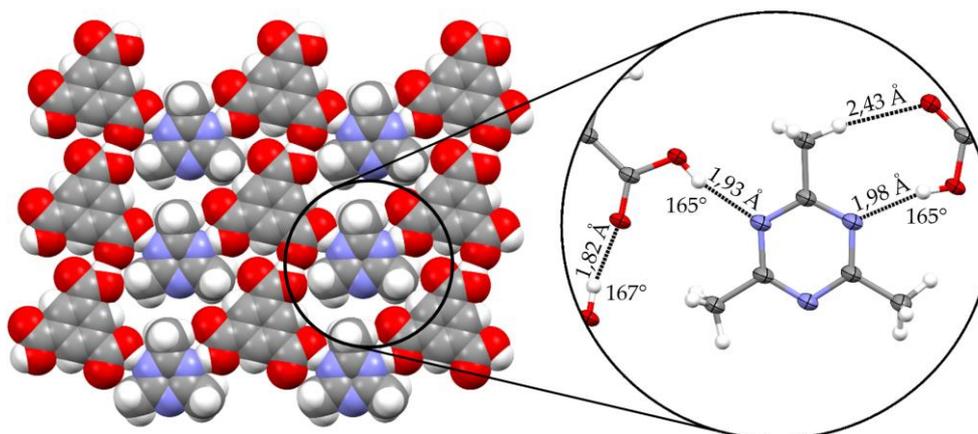
Rysunek 3.59. Struktury krystaliczne kokryształów **tmt·tieb₂·PhCH₃** (a) i **tmt·tiepfb₂·PhCH₃** (b) oraz powiększenia ich fragmentów wraz z zaznaczonymi długościami wiązań halogenowych oraz ich kątami walencyjnymi.

Kokryształy hydrochinonu (**hq**) i jego perfluorowanej pochodnej (**pfhq**) z trimetylotriazyną (odpowiednio **tmt·hq** i **tmt·pfhq**) stanowią kolejną grupę podobnych do siebie struktur krystalicznych. W obu przypadkach komponenty układają się w nieskończenie długie stabilizowane wiązaniami wodorowymi łańcuchy, które dalej łączą się ze sobą poprzez oddziaływania π -elektronowe, tworząc pofałdowane warstwy (Rys. 3.60). Warto zwrócić uwagę, że jedno z dwóch tworzonych przez cząsteczki związku **pfhq** wiązań wodorowych w **tmt·pfhq** jest nieco krótsze od tych występujących w kokryształe **tmt·hq**, co przemawia za tym, że obecność atomów fluoru poprzez ich efekt indukcyjny zwiększa potencjał elektrostatyczny atomu wodoru, czyniąc go lepszym donorem HB. W strukturze **tmt·hq** przez środek cząsteczki triazyny przechodzi oś dwukrotna, stąd parametry obu powtarzających się wiązań wodorowych są takie same.



Rysunek 3.60. Struktury krystaliczne kokryształów **tmt·hq** (a) i **tmt·pfhq** (b) oraz powiększenia ich fragmentów wraz z zaznaczonymi długościami wiązań wodorowych oraz ich kątami walencyjnymi.

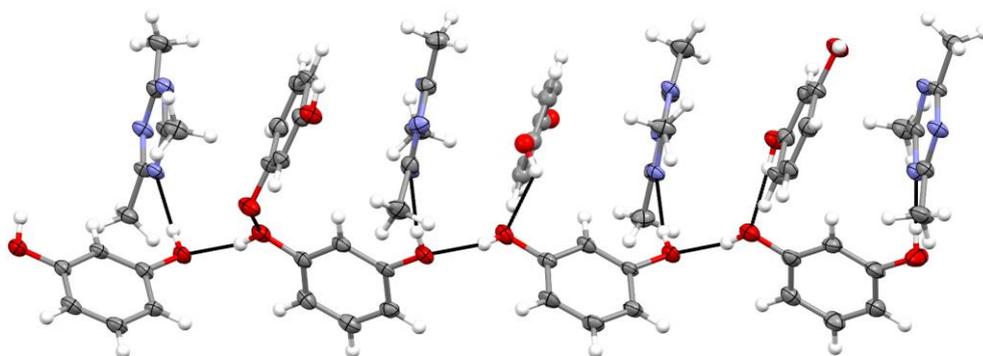
Kolejnym kokryształem, jaki udało mi się otrzymać, było połączenie **tmt·btca**. W tym przypadku w strukturze krystalicznej obecne są fragmenty składające się z dwóch cząsteczek kwasu oddziałujących poprzez wiązania wodorowe typu O–H···N z dwoma atomami azotu cząsteczki triazyny. Trzeci atom azotu **tmt** nie oddziałuje z żadnym innym. W ten sposób tworzą się łańcuchy, które z kolei spajane są wiązaniami O–H···O pomiędzy grupą karboksylową jednego łańcucha a karbonylowym atomem tlenu w kolejnym (Rys. 3.61). Prowadzi to do powstania płaskich warstw rozchodzących się równoległe do płaszczyzny (101) i oddalonych od siebie o ok. 3,45 Å.



Rysunek 3.61. Struktura krystaliczna kokryształów **tmt·btca** oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań wodorowych oraz ich kątami walencyjnymi.

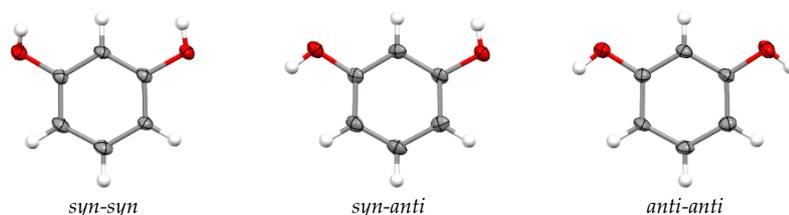
Mimo że sposób rozmieszczenia grup hydroksylowych w cząsteczkach rezorcyn **res**, **dcres** i **pfres** stwarza możliwość powstania porowatych sieci krystalicznych, kokryształizacja tych donorów z **tmt** i **tcm** nie doprowadziła do otrzymania takich struktur.

Kokryształ **tmt**:**res**_{5,5} zawiera krótkie, składające się z czterech molekuł rezorcyny fragmenty, do których przyłączają się kolejne cząsteczki **res** oraz **tmt**, dokładnie wypełniając przestrzeń (Rys. 3.62).



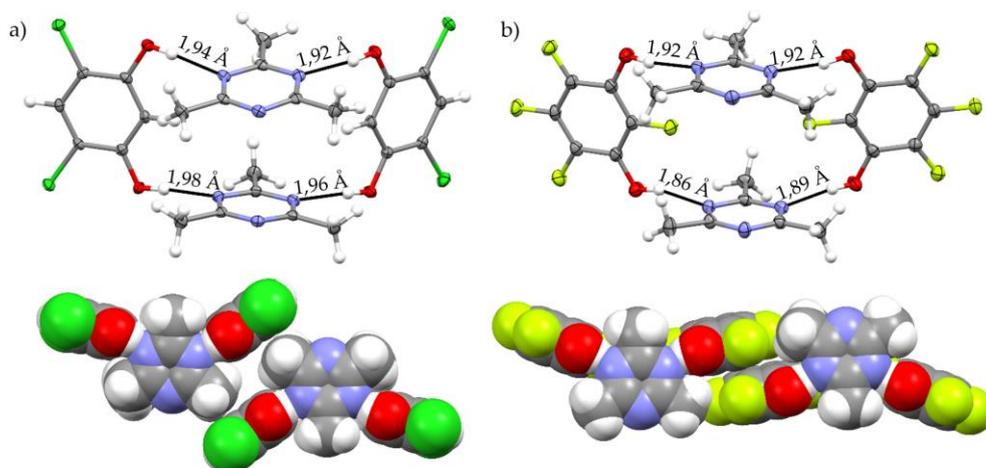
Rysunek 3.62. Fragment struktury krystalicznej **tmt**:**res**_{5,5}.

W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki triazyny i aż sześć cząsteczek rezorcyny. Jedna z nich przyjmuje konformację *syn-syn*, trzy *syn-anti* oraz dwie *anti-anti* (Rys. 3.63). Grupy hydroksylowe zaangażowane są w tworzenie silnych wiązań wodorowych zarówno typu O-H...N, jak i O-H...O (długości tych wiązań zawierają się w przedziale od 1,89 Å do 2,00 Å).



Rysunek 3.63. Konformacje cząsteczek rezorcyny w kokryształe **tmt**:**res**_{5,5}.

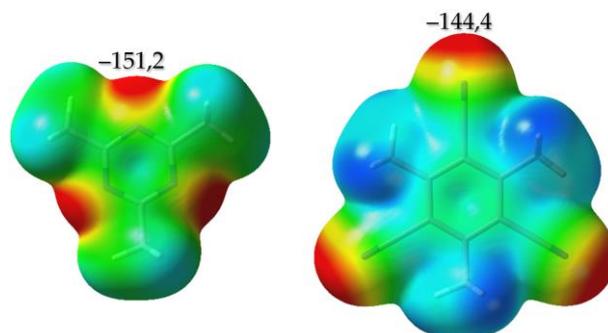
Pochodne rezorcyny zawierające atomy chloru (**dcres**) oraz fluoru (**pfres**) z **tmt** tworzą układy typu kanapkowego, w których dwie molekuły triazyny układają się nad sobą i oddziałują poprzez wiązania wodorowe z dwiema cząsteczkami **dcres** lub **pfres** w konformacji *syn-syn* (Rys. 3.64).



Rysunek 3.64. Widoki heterotetramerów (górze) oraz sposób ich agregacji (dół) dla **tmt**-**dcres** (a) oraz **tmt**-**pfres** (b).

Ponownie zatem obserwujemy wykorzystanie tylko dwóch atomów azotu w tworzeniu oddziaływań drugiego rzędu. Powstałe w ten sposób heterotetramery łączą się ze sobą za pomocą słabych wiązań wodorowych oraz oddziaływań π -stackingowych. Odległość między centroidami tworzonymi przez pierścienie triazyny wynoszą 4,04 Å oraz 4,97 Å odpowiednio dla kokryształu **dcres** i **pfres**. Cząsteczki **tmt** w obrębie jednego tetrameru występują prawie dokładnie nad sobą, ale nie są do siebie równoległe. Kąt pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez pierścienie triazyny wynosi 13,5° dla **tmt-dcres** oraz 5,9° dla **tmt-pfres**.

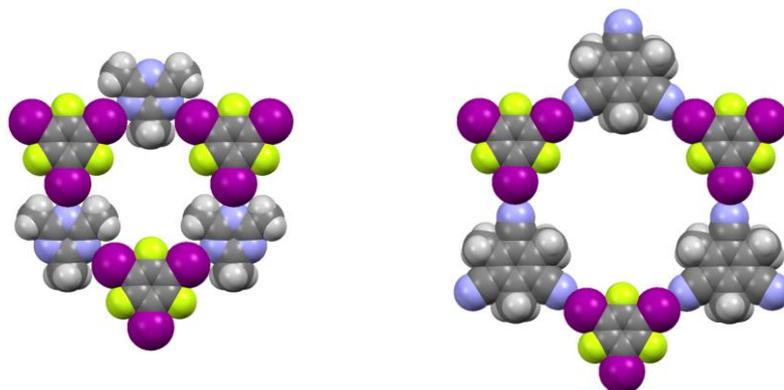
Aby zracjonalizować otrzymane wyniki, dla obu akceptorów wiązań drugorzędowych (**tmt** i **tcm**) za pomocą programu Gaussian16 wykonałem obliczenia potencjału elektrostatycznego, a następnie zwizualizowałem mapy ESP. Okazało się, że atomy azotu w trimetylotriazynie posiadają niższy potencjał niż w tricyjanomezytylenie (odpowiednio -151,2 i -144,4 kJ/mol) (Rys. 3.65).



Rysunek 3.65. Mapy potencjału elektrostatycznego (EPS) **tmt** (po lewej) i **tcm** (po prawej) wygenerowane za pomocą programu Gaussian16 z zastosowaniem B3LYP/3-21G i zwizualizowane programem GaussView 6.1.1. Potencjał został ustawiony w granicach od -0,04 au (kolor czerwony) do +0,04 au (kolor niebieski) i zmapowany na warstwicę o izopowierzchni równej 0,001 au.

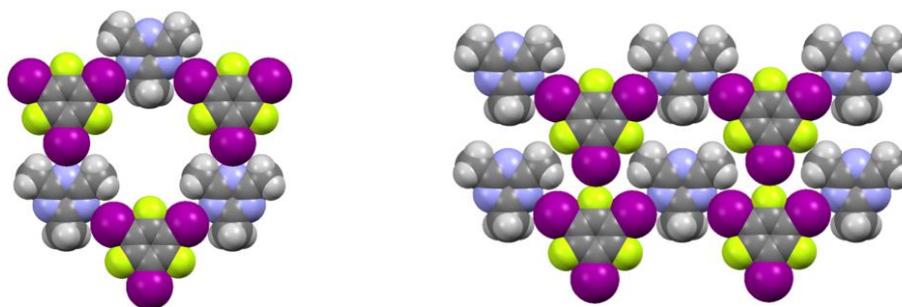
Wartości te wskazują na to, że pierwszy z nich jest lepszym akceptorem wiązań wodorowych i halogenowych i stąd zrozumiemy stąd się fakt, że dla **tmt** otrzymałem o wiele więcej kokryształów. Z drugiej jednak strony różnica w potencjale elektrostatycznym ($\Delta E = 6,8$ kJ/mol) absolutnie nie jest tak duża, aby w tak znaczący sposób wpłynąć na pogorszenie wydajności supramolekularnej. Stąd wniosek, że wielkość cząsteczki i umiejscowienie atomów azotu również nie pozostaje bez znaczenia w agregacji cząsteczek w ciele stałym.

Natura nie lubi próżni. Dobrze odzwierciedla to proces powstawania kryształów, w którym cząsteczki podczas przechodzenia z fazy ciekłej (roztworu) do fazy stałej układają się tak, aby wolnych przestrzeni było jak najmniej (zasada najgęstszego upakowania). Na etapie wstępnych przewidywań sposobów połączeń cząsteczek stwierdziłem, że dla **tcm** pory w strukturach heksagonalnych są dużo większe niż dla **tmt** (Rys. 3.66), co może być czynnikiem, który również wpływa na sposób ułożenia cząsteczek i trudności w tworzeniu układów w kształcie plastra miodu.



Rysunek 3.66. Przewidywane struktury kokryształów **tmt** (po lewej) i **tcm** (po prawej) z **tipfb** ukazujące różnicę w wielkości pustych przestrzeni w strukturze plastra miodu. Modele cząsteczek zostały utworzone za pomocą programu Mercury.

Korzystając z programu Mercury oraz programu graficznego, dla połączenia **tmt-tipfb** stworzyłem również dwa sposoby agregacji molekuł: ułożenie heksagonalne wykorzystujące wszystkie trzy atomy azotu cząsteczki **tmt** oraz liniowe, gdzie w tworzeniu wiązania uczestniczą dwa te heteroatomy (Rys. 3.67).



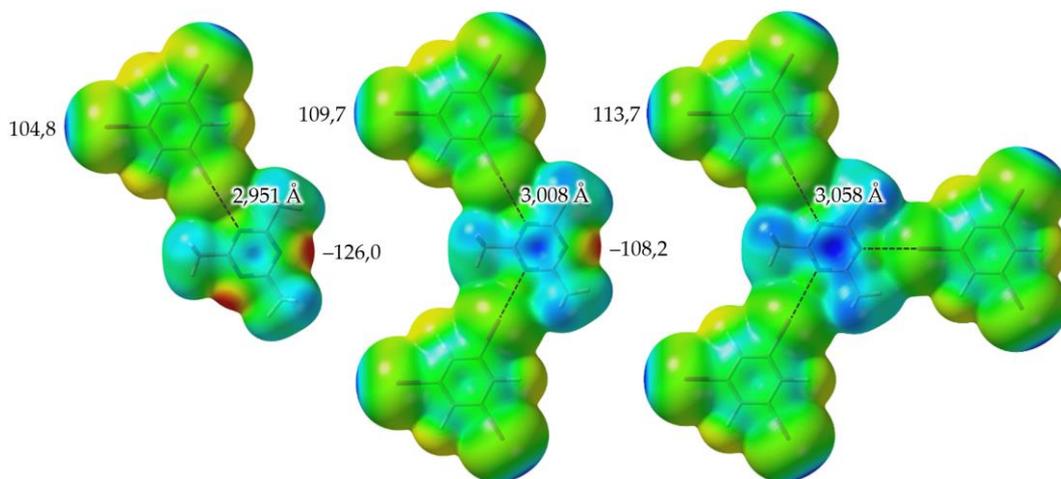
Rysunek 3.67. Dwa przewidywane sposoby połączenia cząsteczek **tmt** i **tipfb**: heksagonalne (po lewej) i liniowe (po prawej). Modele cząsteczek zostały utworzone za pomocą programu Mercury.

Porównując obie struktury, z łatwością można zauważyć, że struktura plastra miodu posiada stosunkowo duże puste przestrzenie, natomiast w ułożeniu łańcuchowym wolnych przestrzeni jest o wiele mniej. Analiza rentgenostrukturalna kokryształu **tmt-tipfb** w części potwierdziła stawianą hipotezę – w jego architekturze nie tylko nie występują struktury heksagonalne, ale także nie obserwujemy przewidywanych płaskich warstw. Okazało się, że istnieje inny sposób agregacji, który jeszcze bardziej efektywnie wykorzystuje przestrzeń. Występują w nim wiązania C–F⋯I wykorzystujące atomy fluoru będące stosunkowo słabym akceptorem wiązań drugorzędowych.¹⁸⁹

Czasami więc zasada interakcji najsilniejszy donor-najsilniejszy akceptor ustępuje na rzecz najgęstsze- go upakowania, które najwyraźniej jest ważniejszym czynnikiem podczas przechodzenia cząsteczek z fazy nieuporządkowanej do kryształu.

Szukając dodatkowego uzasadnienia, dlaczego w przeważającej większości uzyskanych przeze mnie kokryształów akceptor **tmt** tworzy wiązania, wykorzystując tylko dwa atomy azotu, natknąłem się na doniesienia literaturowe, w których przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne potwierdzają, że w wyniku koordynowania kolejnych cząsteczek pirydyny do cząsteczki **tipfb** (którą także wykorzystałem w moich badaniach) powstające wiązania halogenowe ulegają wydłużeniu oraz potencjał elektrostatyczny dziury σ znajdującej się na atomie jodu ulega zmniejszeniu.^{206–208} Zachęcony tymi badaniami postanowiłem

wykonać podobne obliczenia (również za pomocą programu Gaussian16) dla sytuacji, w której do cząsteczki trimetylotriazyny zostają przyłączone kolejno trzy cząsteczki donora wiązania halogenowego (**tipfb**). Otrzymałem wyniki analogiczne do danych literaturowych (Rys. 3.68).



Rysunek 3.68. Zoptymalizowane geometrie cząsteczek **tmt** i **tipfb** oraz mapy potencjału elektrostatycznego obliczone za pomocą programu Gaussian16 z zastosowaniem B3LYP/3-21G i zwizualizowane programem GaussView 6.1.1. Potencjał został ustawiony w granicach od $-0,04$ au (kolor czerwony) do $+0,04$ au (kolor niebieski) i zmapowany na warstwiczy o izopowierzchni równej $0,001$ au. Wartości $V_{s,max}$ i $V_{s,min}$ podano w kJ/mol.

Wskazują one, że jedna cząsteczka **tipfb** oddziałuje z **tmt** za pomocą wiązania halogenowego o długości $2,951$ Å, a koordynowanie kolejnych cząsteczek donora powoduje, że odległość pomiędzy atomami jodu i azotu za każdym razem wzrasta o około $0,05$ Å i dla połączenia **tmt-tipfb**₃ wynosi już $3,058$ Å, co wskazuje na coraz słabsze oddziaływanie (antykooperatywność wiązań halogenowych). Po drugie, wartość potencjału elektrostatycznego na atomie azotu triazyny ulega zwiększeniu z $-151,2$ kJ/mol dla izolowanej cząsteczki do $-108,2$ kJ/mol w przypadku połączenia **tmt-tipfb**₂. Oznacza to, że atom ten staje się coraz słabszym akceptorem wiązań halogenowych. Na podstawie informacji zaczerpniętych z publikacji oraz moich obliczeń można przypuszczać, że w przypadku kokryształacji **tmt** z **tipfb** efekty pogorszenia właściwości donorowych i akceptorowych atomów biorących udział w tworzeniu wiązań drugorzędowych mogą się kumulować i prawdopodobnie stąd również wynika niepowodzenie w otrzymaniu heksagonalnej struktury **tmt-tipfb**.

W toku badań przekonałem się jak ważną rolę w procesie krystalizacji pełni rozpuszczalnik. W pierwszych próbach z udziałem **tmt**, **tieb** i **tiepfb** użyłem mieszaniny heptanu i dichlorometanu, która nie zaowocowała otrzymałem żadnego z oczekiwanych struktur ponadcząsteczkowych. Układ dwuskładnikowy otrzymałem dopiero w wyniku powolnego odparowania roztworu w toluenie, którego cząsteczki, jak później się okazało, bardzo dobrze wypełniły puste przestrzenie w strukturze krystalicznej.

O znaczącej roli rozpuszczalnika przekonałem się również podczas otrzymywania **tmt-tipfb**. Analiza rentgenostrukturalna potwierdziła, że cząsteczki układają się tylko w łańcuchy. Wiedząc już, że rozpuszczalnik może wbudować się w luki w warstwie oraz że w przypadku heksagonalnego ułożenia cząsteczek **tmt** i **tipfb** średnica tych przestrzeni jest bardzo zbliżona do średnicy cząsteczki benzenu, podjąłem próbę krystalizacji właśnie w tym rozpuszczalniku. Sądząc po temperaturze topnienia (140 – 142 °C) innej niż dla poprzedniego kokryształu oraz fackie matowienia kryształów silnie świadczącym o tym, że cząsteczki rzeczywiście wbudowały się w sieć krystaliczną, spodziewałem się, że otrzymałem strukturę o topologii

plastra miodu lub przynajmniej inną niż wcześniej. Niestety, powstałe kryształy nie dały dobrego obrazu dyfrakcyjnego i nie mogłem sprawdzić założeń teoretycznych w praktyce.

Reasumując otrzymane wyniki, 2,4,6-trimetylo-1,3,5-triazyna (**tmt**) okazała się skuteczniejszym od tricyjanomezytylenu (**tcm**) akceptorem wiązań halogenowych i wodorowych. Z jej udziałem otrzymałem 11 z 15 możliwych dwuskładnikowych struktur supramolekularnych, a w przypadku **tcm** tylko dwie. Wyniki eksperymentalne pokrywają się z danymi uzyskanymi na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych, które wykazały, że cząsteczka **tmt** posiada niższą wartość potencjału elektrostatycznego. Wpływ miała również wielkość cząsteczki i rozmieszczenie w niej atomów azotu. W **tmt** są one bowiem ułożone bliżej siebie, co zwiększa prawdopodobieństwo stworzenia struktury o gęstszym upakowaniu.

W większości uzyskanych przeze mnie struktur kokryształów z trzech dostępnych w cząsteczce akceptora atomów azotu do scalania sieci używane są tylko dwa z nich. Skutkuje to powstawaniem konstrukcji, w których podstawową podjednostką budulcową są polimeryczne łańcuchy. Przeprowadzone obliczenia wskazują, że powodem takiego zachowania jest występowanie antykooperatywności wiązań halogenowych w procesie powstawania struktury o architekturze plastra miodu.

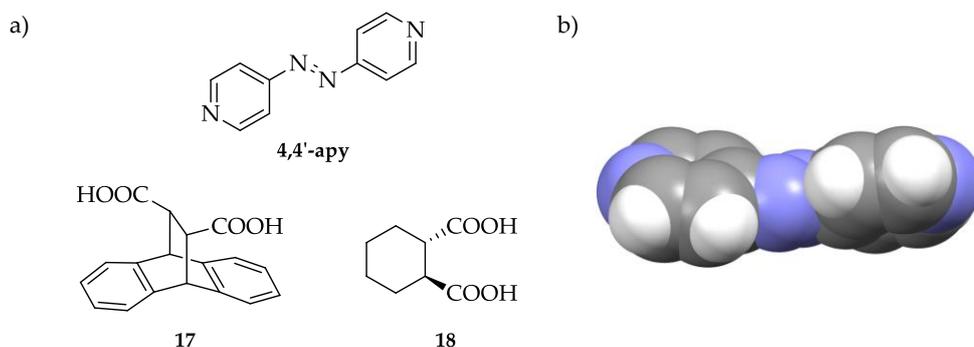
3.4. INDUKOWANIE CHIRALNOŚCI Z WYKORZYSTANIEM WIAZAŃ HALOGENOWYCH

Zjawisko chiralności molekuł, tj. ich nienakładalności ze swoim lustrzanym odbiciem, w związkach organicznych zwykle kojarzone jest z obecnością atomu węgla połączonego z czterema różnymi podstawnikami. W rzeczywistości jest to jednak zagadnienie bardziej złożone i tak naprawdę dotyczy większości cząsteczek, nie tylko takich, które posiadają centrum asymetrii. Biorąc pod uwagę fakt, że w praktycznie każdej cząsteczce występuje rotacja wokół wiązań pojedynczych, można zaryzykować stwierdzenie, że większość z nich może przyjąć chiralną konformację. Wystarczy tylko, aby w danej temperaturze bariera energetyczna takiego procesu była odpowiednio wysoka.

Spowolnienie lub zahamowanie obrotu wokół wiązań osiągnąć jest dopiero w bardzo niskich temperaturach, dlatego rozwinęło się kilka metod generowania czynności optycznej cząsteczek, które z formalnego punktu widzenia nie są chiralne w temperaturze pokojowej. Jedną z nich jest kokryształizacja z chiralnym koformerym, która z powodzeniem została zastosowana do badań nad czynnością optyczną m.in. ketonów aromatycznych,^{209,210} nitrozoamin,^{211,212} dichalkogenidów diarylowych²¹³ i *trans*-4,4'-azopirydyny (**4,4'-apy**).²¹⁴ Jako koformery dla tych związków posłużyły m.in. chiralne kwasy karboksylowe (w tym kwasy cholowe) oraz TADDOLe.

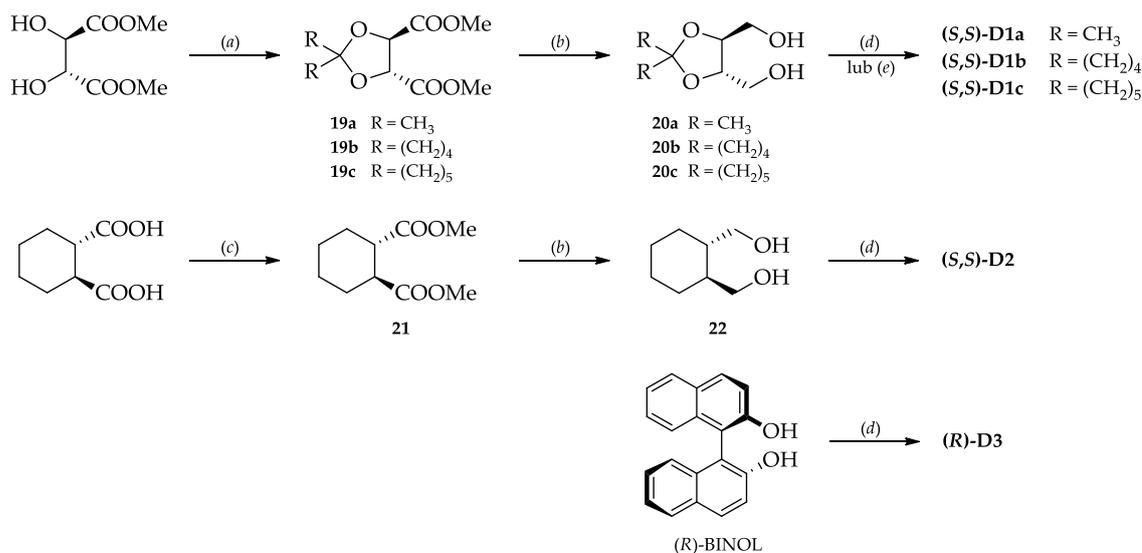
W układach tego typu chiralne ułożenie molekuł jest możliwe dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym pomiędzy komponentami. Zazwyczaj są nimi oddziaływania wodorowe i/lub stackingowe. W literaturze nie znalazłem natomiast żadnej wzmianki dotyczącej wykorzystania potencjału wiązań halogenowych w celu indukowania czynności optycznej. Tak więc, postanowiłem sprawdzić, czy jest to możliwe.

Przesłanką do rozpoczęcia eksperymentów była praca opisująca badania czynności optycznej wspomnianej *trans*-4,4'-azopirydyny (**4,4'-apy**). Chiralność tego związku została wygenerowana poprzez kokryształizację z kwasami dikarboksylowymi **17–18** (Rys. 3.69).²¹⁴



Rysunek 3.69. Indukowanie czynności optycznej na przykładzie kokryształu azopirydyny (**4,4'-apy**) i chiralnych kwasów dikarboksylowych **12–13**: a) wzory strukturalne obu komponentów; b) przedstawienie chiralnej konformacji cząsteczki **4,4'-apy** w kokryształe **4,4'-apy-17**.

Ze względu na to, że w cząsteczce **4,4'-apy** obecne są dwa heterocykliczne atomy azotu będące silnymi akceptorami wiązań halogenowych wydawało się wysoce prawdopodobne że będzie możliwe znalezienie odpowiedniego chiralnego donora pozwalającego zrealizować zakładany cel pracy. Oprócz **4,4'-apy** do swoich badań włączyłem również trzy dichalkogenidy: 1,2-di(2-pirydylo)diselan (**A1**), 1,2-di(3-pirydylo)diselan (**A2**) oraz 1,2-di(4-pirydylo)diselan (**A3**), których atomy azotu w pierścieniach aromatycznych dodatkowo są rozmieszczone w różnych pozycjach (Rys. 3.70).



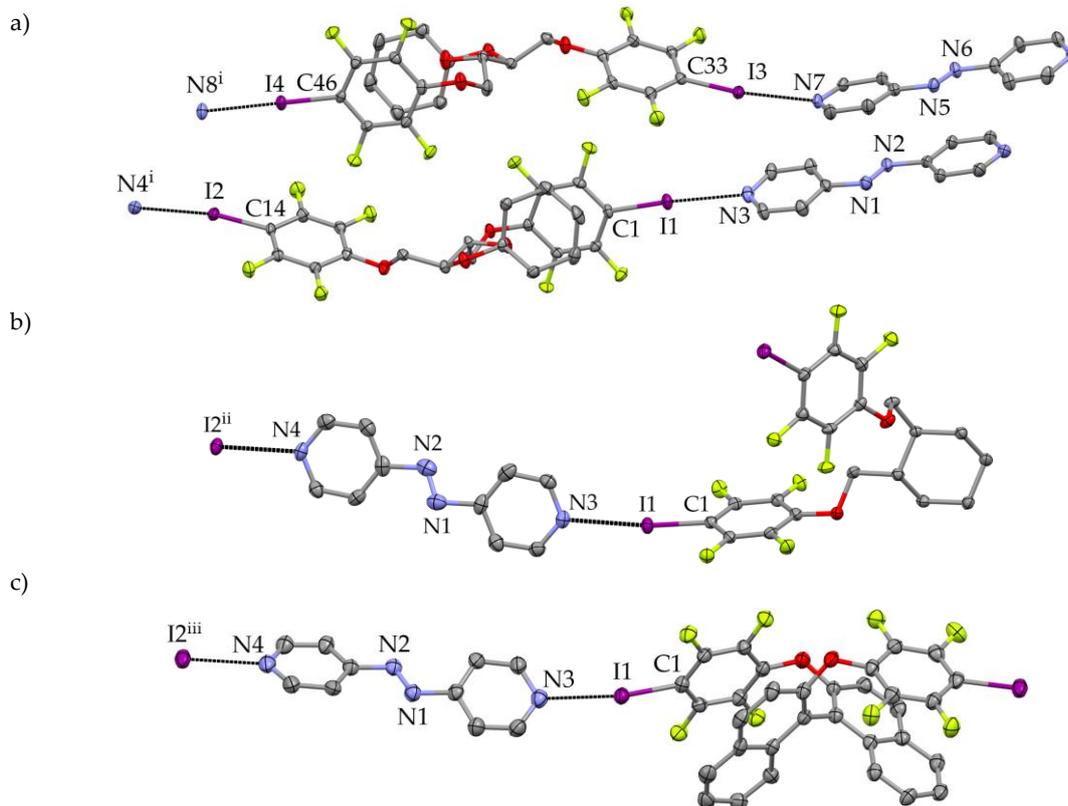
Schemat 3.7. Ścieżki syntezy donorów **D1–D3**: (a) 2,2-dimetoksypropan (dla **19a**), cyklopentanon (dla **19b**) lub cykloheksanon (dla **19c**), kwas *p*-toluenosulfonowy, toluen; (b) LiAlH₄, bezw. THF, potem H₂O; (c) MeOH, H₂SO₄, (d) C₆F₅I, Cs₂CO₃; (e) NaH, DMF, potem C₆F₅I.

Otrzymane związki **D1–D3** poddałem kokryształacji z akceptorami poprzez rozpuszczenie równomolowych ilości odpowiedniego donora i akceptora w mieszaninie chlorku metylenu i heptanu, a następnie pozostawienie roztworu do powolnego samoistnego odparowania rozpuszczalnika o wyższej lotności. Monokryształy o jakości wystarczającej do przeprowadzenia analizy rentgenostrukturalnej otrzymałem dla kompleksów **4,4'-apy·(S,S)-D1c**, **4,4'-apy·(S,S)-D2** oraz **4,4'-apy·(R)-D3**. Dla **4,4'-apy·(S,S)-D1a** monokryształy były złej jakości, jednak wystarczającej do przeprowadzenia badań spektralnych. W przypadku dichalkogenuidów nie udało mi się uzyskać układów dwuskładnikowych.

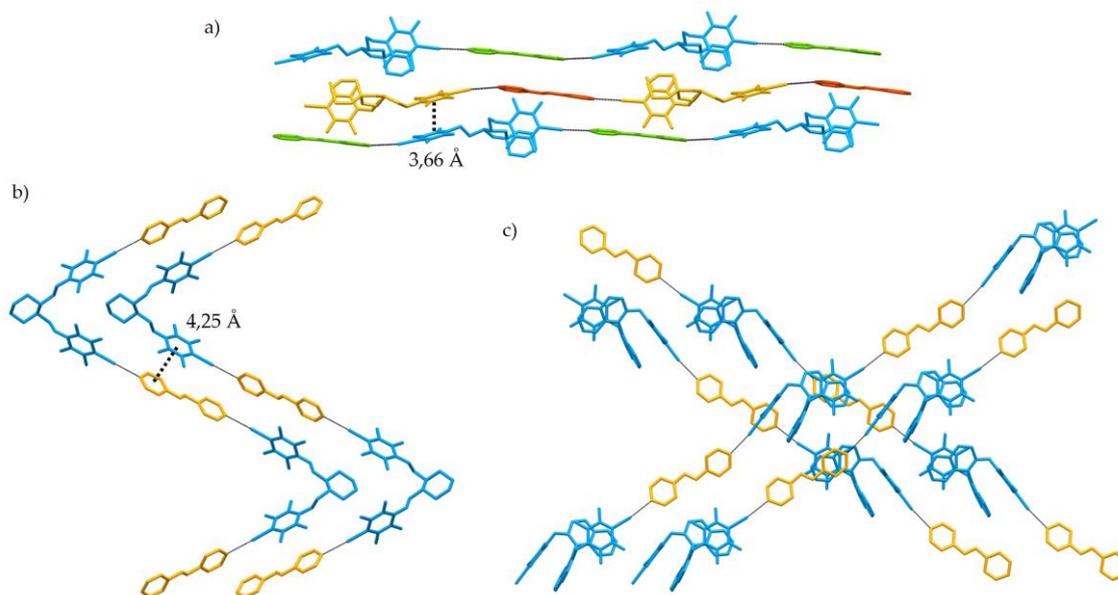
Każdy z otrzymanych kokryształów posiada stechiometrię 1:1 i należy do niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej (*P1* lub *P2₁2₁2₁*). Cząsteczki donorów i akceptorów łączą się naprzemiennie za pomocą wiązań halogenowych, prowadząc do utworzenia przewidywanych układów polimerycznych (Rys. 3.72).

Cząsteczka **D1c** przyjmuje zwiniętą konformację, w której ugrupowania 4-jodotetrafluorofenylowe układają się tak, że jeden z nich znajduje się nad centralnym pierścieniem cykloheksanowym (występującym w charakterystycznej dla siebie konformacji krzesłowej), a drugi jest skierowany na zewnątrz. Stwarza to możliwość łączenia się cząsteczek w proste łańcuchy (Rys. 3.72a). Pierścień cykloheksanu w **D2** również przyjmuje konformację krzesłową, w której podstawniki aryloksymetylowe położone są w pozycji ekwatorialnej (Rys. 3.72b). Cząsteczki **D3** przyjmują taki kształt, w którym występują wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania $\pi \cdots \pi$ pomiędzy pierścieniami perfluoroaryłowymi i naftyłowymi (odległości pomiędzy centroidami sąsiadujących pierścieni sześciocłonowych wynosi około 3,5 Å) (Rys. 3.72c). Konformacja ta jest podobna do tej zaobserwowanej dla czystego związku **(R)-D3**.²¹⁵

Kształt powstałych struktur polimerycznych jest inny w każdym kokryształe. Dla **4,4'-apy·(S,S)-D1c** obserwujemy równoległe ułożenie prostych łańcuchów w obrębie całej sieci (Rys. 3.73a). W **4,4'-apy·(S,S)-D2** cząsteczki donora i akceptora układają się w struktury zygzakowate, pomiędzy którymi występują słabe wiązania C–H \cdots F oraz oddziaływania π -stackingowe pomiędzy pierścieniami 4-jodotetrafluoroaryłowymi i pirydynowymi (odległość między centroidami wynosi około 4,25 Å) (Rys. 3.73b). Natomiast struktura krystaliczna **4,4'-apy·(R)-D3** posiada płaszczyzny składające się z równoległych łańcuchów, ale co drugą warstwę następuje zmiana ich kierunku rozchodzenia się (Rys. 3.73c).



Rysunek 3.72. Struktura krystaliczna $4,4'$ -apy-(*S,S*)-D1c (a), $4,4'$ -apy-(*S,S*)-D2 (b) oraz $4,4'$ -apy-(*R*)-D3 (c). Wiązania halogenowe zaznaczono czarną linią przerywaną. Dla wybranych atomów podano etykiety; atomy wodoru pominięto. Kody symetrii: (i) $3 + x, -1 + y, -1 + z$; (ii) $0,5 - x, -y, -0,5 + z$; (iii) $-2 + x, 1 + y, z$.



Rysunek 3.73. Upakowanie cząsteczek w kryształach $4,4'$ -apy-(*S,S*)-D1c (a), $4,4'$ -apy-(*S,S*)-D2 (b) oraz $4,4'$ -apy-(*R*)-D3 (c). Symetrycznie niezależne cząsteczki zaznaczono różnymi kolorami.

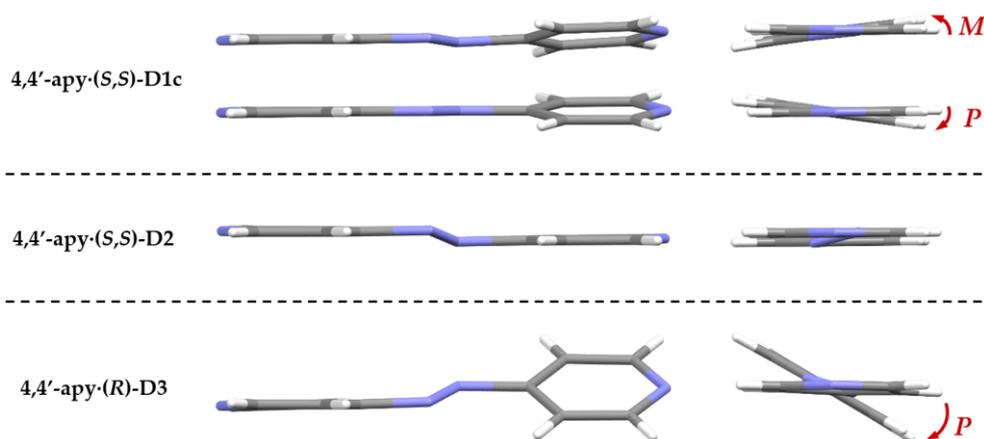


Występujące w tych strukturach wiązania halogenowe można uznać za stosunkowo silne, o czym świadczy odległość pomiędzy atomami I...N wynosząca w każdym przypadku około 2,8 Å, co stanowi zaledwie 80% sumy promieni van der Waalsa obu atomów, a także kąt pomiędzy atomami C-I...N znajdujące się w zakresie 170–180° (Tabela 3.8).

Tabela 3.8. Porównanie długości (d), kątów walencyjnych (θ) oraz parametrów $\delta\%$ wiązań halogenowych występujących w strukturach krystalicznych badanych kokryształów **4,4'-apy**.

	C-I...N	d_{I-N} [Å]	θ_{C-I-N} [°]	$\delta\%$ [%]	kody symetrii (i)
4,4'-apy·(S,S)-D1c	C1-I1...N3	2,825(7)	175,1(3)	80	–
	C14-I2...N4 ⁱ	2,844(7)	170,1(3)	81	3 + x, -1 + y, -1 + z
	C33-I3...N7	2,850(7)	172,4(3)	81	–
	C46-I4...N8 ⁱ	2,777(6)	179,0(3)	79	3 + x, -1 + y, -1 + z
4,4'-apy·(S,S)-D2	C1-I1...N3	2,813(5)	172,7(2)	80	–
	C18-I2...N4 ⁱ	2,814(5)	173,2(2)	80	0,5 - x, -y, 0,5 + z
4,4'-apy·(R)-D3	C1-I1...N3	2,801(7)	171,2(2)	79	–
	C7-I2...N4 ⁱ	2,813(8)	173,1(3)	80	2 + x, -1 + y, z

Cząsteczki azopirydyny w każdym z otrzymanych kokryształów nie są płaskie. Poniżej znajduje się porównanie przyjętych przez nie konformacji (Rys. 3.74). W **4,4'-apy·(S,S)-D1c** cząsteczki akceptora przyjmują chiralną konformację – jeden z pierścieni pirydynowych jest skręcony względem układu Ar-N=N (kąty torsyjne C=C-N=N są zbliżone do 9°). Kokrystalizacja z **(S,S)-D1c** spowodowała więc tylko nieznaczne skrócenie cząsteczek **4,4'-apy**. Po drugie, w komórce elementarnej znajdują się dwie krystalograficznie niezależne cząsteczki tego związku, przy czym jedna posiada chiralność *M* (helisy lewoskrętne), a druga *P* (helisy prawoskrętne) (Rys. 3.74).



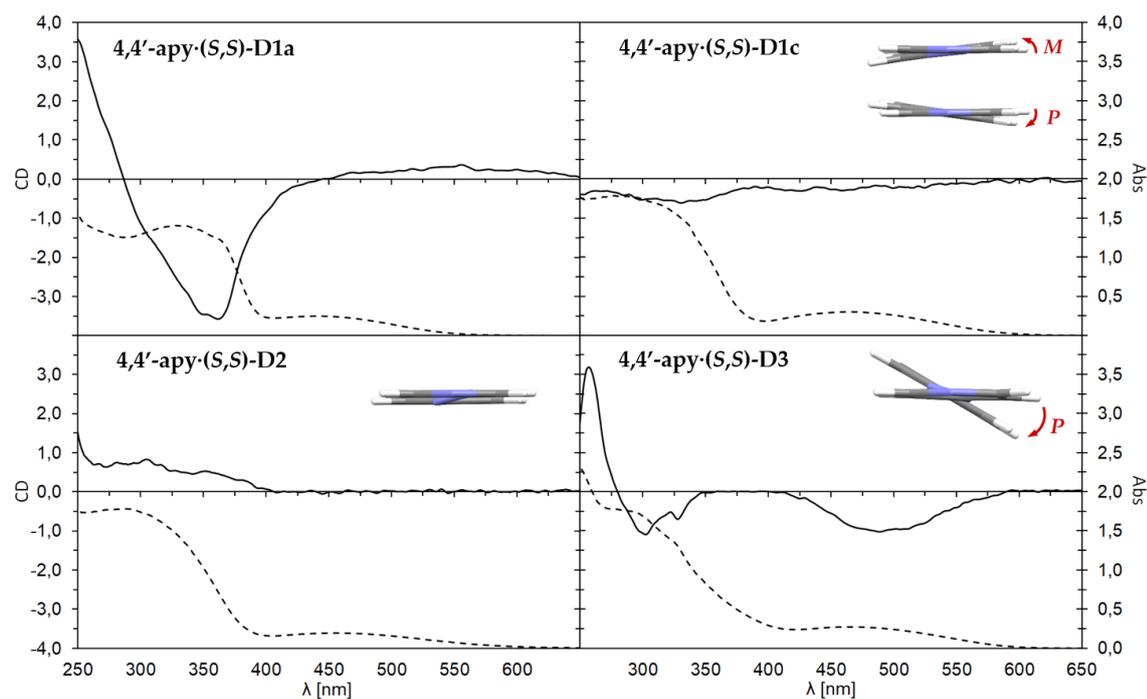
Rysunek 3.74. Porównanie indukowanej chiralnej konformacji cząsteczki **4,4'-apy** w badanych kokryształach wraz z zaznaczeniem ich chiralności (widok z boku i wzdłuż cząsteczki).

Co ciekawe, w przypadku **4,4'-apy·(S,S)-D2** cząsteczka azopirydyny przyjmuje niemal achiralną konformację $C_i(\bar{1})$ (posiadającą środek symetrii), co jest spowodowane tym, że pierścienie pirydynowe skręcone są względem ugrupowania azowego o ten sam kąt 13°, ale w przeciwnych kierunkach, natomiast kąt dwuścienny pomiędzy nimi jest mniejszy niż 1°.

W ostatnim kokryształe indukcja chiralności jest najbardziej widoczna i cząsteczki **4,4'-apy** przyjmują skręconą, chiralną konformację o symetrii zbliżonej do C_2 (w postaci enancjomeru *P*). Kąty torsyjne

$C=C-N=N$ wynoszą $13,1^\circ$ oraz $14,0^\circ$, więc są zbliżone do kątów zaobserwowanych dla drugiego kokryształu, jednak tym razem oba posiadają ten sam znak.

Maksimum absorpcji chromoforu azowego $Ar-N=N-Ar$ przypada na 460 nm ,²¹⁷ więc znajduje się poza obszarem promieniowania pochłanianego przez cząsteczki donorów (poniżej 300 nm). Stąd dla otrzymanych kokryształów możliwe było przeprowadzenie dodatkowych badań za pomocą widm dichroizmu kołowego oraz UV-Vis w cieple stałym. Te ostatnie są podobne do widma czystej **4,4'-apy**²¹⁷ i charakteryzują się pasmem o słabej intensywności przy 460 nm odpowiadającym wzbronionemu przejściu $n \rightarrow \pi^*$ oraz drugim o wyższym współczynniku ekstynkcji znajdującym się blisko 320 nm , które można przypisać dozwolonemu przejściu $\pi \rightarrow \pi^*$.²¹⁹ Otrzymane widma przedstawiłem na Rys. 3.75.



Rysunek 3.75. Widma CD (linie ciągłe) oraz UV-Vis (linie przerywane) dla otrzymanych kokryształów zmierzone w pastylkach KBr.

W poprzednich latach powiązano dodatni znak efektu Cottona przejścia $n \rightarrow \pi^*$ z chiralnością M chromoforu $Ar-N=N$, natomiast ujemny z chiralnością P .²¹⁴ Kompleks **4,4'-apy·(R)-D1a** wykazuje nieznaczny dodatni efekt Cottona (CE), co mimo braku struktury krystalicznej potwierdza, że w tym kokryształe cząsteczki azopirydyny przyjmują chiralną konformację typu M . Ponadto niewielka intensywność tego pasma wskazuje na nieznaczne skrócenie pierścieni pirydynowych. Na widmie **4,4'-apy·(R)-D1c** również występuje słaby ujemny CE w zakresie absorpcji chromoforu azowego. Może być to spowodowane faktem istnienia cząsteczek **4,4'-apy** w dwóch przeciwnych konformacjach, co skutkuje wygaszeniem tego pasma. Ze względu na praktycznie achiralną konformację cząsteczek donora w **4,4'-apy·(R)-D2** na widmie CD tego kokryształu nie obserwujemy CE odpowiadającemu badanemu przejściu $n \rightarrow \pi^*$. Widmo CD **4,4'-apy·(R)-D3** charakteryzuje się największym ujemnym efektem Cottona (w okolicy 460 nm) spośród badanych kokryształów, co pokrywa się z zaobserwowaną w strukturze krystalicznej chiralnością cząsteczki **4,4'-apy**.

Podsumowując, spośród wybranych akceptorów wiązania halogenowego *trans*-4,4'-azopirydyna dała zakładane kokryształy, natomiast w przypadku dichalkogenidów wybrane chiralne donory nie sprawdziły się. Donor **D3** będący przykładem chiralności osiowej spowodował największe odkształcenia cząsteczki

4,4'-apy, co objawiło się najsilniejszym efektem Cottona w badanym zakresie. Otrzymane wyniki potwierdzają możliwość indukowania czynności optycznej cząsteczki **4,4'-apy** przy pomocy chiralnych donorów wiązania halogenowego. Ponadto, możliwe jest powiązanie chiralności tej cząsteczki z obserwowanym efektem Cottona na widmie CD.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone przeze mnie badania nad sposobem agregacji związków bazujących na rdzeniu 2,1,3-benzochalkogenadiazolowym poszerzają wiedzę o potencjalnym wykorzystaniu tych substratów w syntezie niekowalencyjnej. Otrzymane wyniki wskazują między innymi na określone preferencje w procesie samoagregacji badanych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli, mogących kontaktować się zarówno za pomocą wiązań halogenowych, jak i chalkogenowych. Otóż dominacja jednego z tych oddziaływań zależy od rodzaju atomu chalkogenu obecnego w cząsteczce. W przypadku pochodnych selenadiazoli, tworzących oddziaływania halogenowe ($C\equiv C-I\cdots N$) i chalkogenowe $Se\cdots N$ o podobnej mocy, w kryształach obecne są oba oddziaływania. Natomiast niższa wartość energii kontaktów $S\cdots N$ w tiadiazolach w porównaniu do $Se\cdots N$ skutkuje obecnością tylko wiązań halogenowych ($C\equiv C-I\cdots N$) w ich strukturach. Stąd można wysunąć ogólny wniosek, że w przypadku związków zawierających dwa lub więcej donorów oddziaływań drugorzędowych, jedno będzie wyraźnie dominowało tylko wtedy, gdy jest znacznie silniejsze od innych. W przeciwnym wypadku należy się spodziewać powstania struktury krystalicznej stabilizowanej większą liczbą różnych interakcji. Ponadto, obliczenia wykazały, że mimo obecności w analizowanych kryształach kierunkowych wiązań halogenowych i chalkogenowych decydujących o sposobie agregacji cząsteczek, za stabilność całej sieci krystalicznej w dużej mierze odpowiadają oddziaływania $\pi\cdots\pi$.

Poza tym, syntezując niezbędne do prowadzenia badań jodoetynowe pochodne 2,1,3-benzochalkogenadiazoli opracowałem prostą i wydajną metodę bezpośredniej wymiany grupy trimetylosililowej w ugrupowaniu etynylowym na atom jodu. Z uwagi na brak w literaturze skutecznej i bezpośredniej metodyki tego typu przekształceń jestem przekonany, że znajdzie ona zastosowanie w syntezie chemicznej.

Kontynuując prace dotyczące wykorzystania jednostek 1,2,5-chalkogenadiazolowych w inżynierii kryształu potwierdziłem możliwość zmiany rodzaju motywu strukturalnego występującego pomiędzy cząsteczkami **[Se]** z prostych kontaktów $E\cdots N$ na cykliczne czteroczłonowe syntony $[E\cdots N]_2$ przy użyciu odpowiedniego koformery – perfluorobenzenu (**pfb**) oraz perfluoronaftalenu (**pfn**). Co więcej, kokryształizacja **[Se]** z **pfb** doprowadziła do pozyskania sieci krystalicznej, w której każda cząsteczka selenadiazolu połączona jest z dwiema sąsiednimi za pomocą syntonów $[Se\cdots N]_2$, co skutkuje uzyskaniem struktury polimerycznej. Natomiast wykorzystanie **pfn** pozwoliło na otrzymanie sieci krystalicznej zawierającej pojedyncze dimery **[Se]**₂. Współkryształizacja **pfb** lub **pfn** z badanymi 1,2,5-chalkogenadiazolami prowadzi do uzyskania struktur, w których dominują oddziaływania aryl \cdots perfluoroaryl i to one głównie odpowiadają za reorganizację syntonów.

Strategia zastosowania koformery jako sposobu na reorganizację struktury krystalicznej zawierającej z góry określony motyw sprawdziła się także w przypadku perfluorofenolu (**pfp**). Jego trimery (**pfp**₃) otrzymałem w wyniku kokryształizacji z sześcioma komponentami (**K1–K6**) zawierającymi pierścienie aromatyczne bogate w elektrony oraz których rozmiar i kształt cząsteczki jest zbliżony do **pfp**₃, co pozwala na to, by oddziaływania obejmowały cały trimer. W uzyskanych kryształach geometria koformery jest przenoszona na trójcząsteczkowy agregat pentafluorofenolu. Stąd też w kompleksach z **K3–K6**, których cząsteczki są w stanie przyjąć płaską konformację, występują płaskie równoległe warstwy. Z drugiej strony potwierdziłem, że istnieje w tym względzie pewien poziom tolerancji, ponieważ trimery są na tyle stabilne, że mogą dopasować się do pofałdowanych cząsteczek związku **K1** i **K2**.

Analiza struktur krystalicznych uzyskanych dla kokryształów zarówno pentafluorofenolu, jak i chalkogenadiazoli jest potwierdzeniem na to, że stosowane koformery nie muszą posiadać silnych donorów wiązań drugorzędowych, takich jak wodorowe czy halogenowe, aby mogły wpłynąć na strukturę krystaliczną.

czną. Okazuje się bowiem, że obojętne cząsteczki perfluoroarenów sprawdzają się równie dobrze, chociaż otrzymana dla nich wydajność supramolekularna jest nieco niższa.

Na podstawie obserwacji poczynionych podczas poszukiwania skutecznego sposobu otrzymania struktur o topologii heksagonalnej stabilizowanych wiązaniami halogenowymi i wodorowymi można stwierdzić, że jest to cel nadal trudno osiągalny. Stwierdziłem, że bardzo ważną rolę gra wielkość pustych przestrzeni, które mogą powstać podczas łączenia się cząsteczek. Zależy to w dużej mierze od użytych związków – 2,4,6-trimetylo-1,3,5-triazyna (**tmt**) posiada atomy azotu bliżej środka cząsteczki, więc generuje struktury porowate z pustymi przestrzeniami o mniejszej średnicy niż w przypadku tricyjanomezytylenu (**tcm**). Im są one mniejsze, tym większa jest szansa wypełnienia ich przez pojedyncze cząsteczki innych substancji (najczęściej rozpuszczalnika), a co za tym idzie większe prawdopodobieństwo uzyskania uporządkowanej struktury krystalicznej o pożądanej architekturze. Zauważyłem również, że spośród trzech dostępnych w cząsteczce **tmt** atomów azotu, zaangażowane w tworzenie wiązań halogenowych lub wodorowych są tylko dwa, co prowadzi do otrzymania struktur dwuwymiarowych, a nie trójwymiarowych. Optymalizacja geometrii adduktów **tmt-tipfb**, **tmt-tipfb₂** oraz **tmt-tipfb₃** za pomocą obliczeń kwantowo-chemicznych potwierdziła, że wraz ze wzrostem liczby cząsteczek trijodoperfluorobenzenu oddziałujących z akceptorem następuje zwiększenie długości wiązania halogenowego, co jest równoznaczne ze zmniejszeniem jego energii. Objawia się to również na otrzymanych mapach potencjału elektrostatycznego, gdzie następuje zwiększenie wartości $V_{S,min}$ atomów azotu. Obliczenia oraz wyniki wskazują więc na antykooperatywność wiązań halogenowych, co skutecznie utrudnia powstawanie struktur o topologii plastra miodu.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazałem, że możliwe jest wygenerowanie czynności optycznej formalnie achiralnej *trans*-4,4'-azopirydyny (**4,4'-apy**) poprzez jej kokryształizację z optycznie czynnymi ditopowymi donorami wiązania halogenowego. Utworzone między komponentami połączenia powodują skrócenie pierścieni pirydynowych w taki sposób, że jej cząsteczki przyjmują niecentrosymetryczną konformację. W efekcie oddziałujący z optycznie czynnymi donorami wiązań halogenowych akceptor (**4,4'-apy**) może być poddany badaniom spektroskopowym w ciele stałym przy użyciu techniki dichroizmu kołowego. Zarejestrowany dla nich znak efektu Cottona, odpowiadający chiralności typu *M* lub *P* pozostaje w zgodzie z informacjami znajdującymi się w literaturze.

Poruszone w rozprawie zagadnienia i wyciągnięte na ich podstawie wnioski mogą pomóc w opracowaniu strategii projektowania przewidywalnych układów supramolekularnych, które uwzględniają dwa lub więcej różnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Reagenty i rozpuszczalniki

Wszystkie reagenty użyte do syntezy zostały zakupione od producentów odczynników chemicznych i wykorzystane bez dodatkowego oczyszczania. Jedynie chlorek bis(trifenylfosfino)palladu(II) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$),²²⁰ jodowoderek *N*-jodomorfoliny²²¹ oraz *N*-jodosukcynoimid (NIS)²²² zostały zsyntezowane zgodnie z opublikowanymi procedurami. Gazowy chlorowodór użyty do syntezy **tmt** został otrzymany w wyniku reakcji stałego chlorku sodu i stężonego kwasu siarkowego. Bezwodne rozpuszczalniki zostały przygotowane przed syntezą zgodnie ze standardowymi procedurami podanymi w literaturze.

Chromatografia cieczowa

Podczas procedury oczyszczania z zastosowaniem kolumny chromatograficznej stosowałem żel krzemionkowy Geduran 60 (40–63 μm) będący produktem firmy Merck. Do kontroli przebiegu reakcji oraz identyfikacji oczyszczonego za pomocą chromatografii ciecowej produktu reakcji wykorzystywałem cienkowarstwową chromatografię ciecową (TLC). Jako detektor do płytek TLC używałem lampę UV Benda Typ NU-4 KL generującą promieniowanie o długości fali $\lambda = 254$ i 366 nm. Składy mieszanin rozpuszczalników używanych jako eluenty (zarówno do płytek TLC, jak i do oczyszczania za pomocą chromatografii ciecowej) zostały podane w stosunkach objętościowych (v/v).

Krystalizacja

Kryształy lub kokryształy badanych związków otrzymałem w przeważającej większości poprzez rozpuszczenie ich w odpowiednim rozpuszczalniku lub ich mieszaninie, a następnie pozostawienie powstałego klarownego roztworu do bardzo powolnego (ale w wielu przypadkach niecałkowitego) odparowania. W procesie kokryształizacji otrzymane kryształy poddawałem wstępnej analizie za pomocą TLC w porównaniu z oboma substratami oraz mierzyłem ich temperatury topnienia. W kilku przypadkach wykonałem również widma NMR w celu potwierdzenia zaobserwowanej stechiometrii. Do momentu pomiarów dyfraktometrycznych kryształy były najczęściej przechowywane w roztworze, aby zminimalizować ryzyko ich rozpadu na skutek ewentualnej desolwatacji.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma NMR zostały wykonane w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej za pomocą spektrometru Bruker Avance III HD 400 MHz lub w Laboratorium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego WCh PG z wykorzystaniem spektrometru Varian Unity Inova 500 MHz. Próbkki zostały rozpuszczone w deuterowanym chloroformie (CDCl_3) lub deuterowanym dimetylosulfotlenku ($\text{DMSO}-d_6$). Przesunięcia chemiczne (δ) są podane w ppm i wyznaczone względem sygnałów resztkowych rozpuszczalników. W opisach widm zastosowano następujące nazwy i symbole pików: singlet (s), dublet (d), tryplet (t), kwartet (q), kwintet (p), multiplet (m), poszerzony singlet (bs).

Widma w podczerwieni (IR)

Widma IR zostały zarejestrowane w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej za pomocą aparatu Nicolet i S50 FT-IR.

Widma dichroizmu kołowego (CD) oraz UV-Vis w ciele stałym

Widma CD w ciele stałym zostały wykonane w Pracowni Spektroskopii Optycznej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk z wykorzystaniem dichrografu Jasco J-715. Pastyłki do pomiarów

zostały przygotowane poprzez utarcie 2–5 mg próbki z 250 mg suchego KBr i sprasowanie ich w dyski o grubości 0,5 mm i średnicy 15 mm. Widma UV-Vis w ciele stałym zostały zmierzone przy pomocy spektrofotometru Unicam SP-300.

Dyfraktometria rentgenowska

Struktury krystaliczne w badaniach indukcji chiralności, trimerów **pfp**₃ oraz struktur o topologii plastra miodu zostały rozwiązane przez prof. dr. hab. inż. Jarosława Chojnackiego z Katedry Chemii Nieorganicznej WCh PG z wykorzystaniem dyfraktometru IPDS 2T Dualbeam firmy STOE & Cie GmbH generującego promieniowanie MoK α (50 kV, 1,0 mA, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$). Pomiary były wykonywane w temperaturze 120,0(2) K osiąganą przy pomocy przystawki do termostatowania kryształów CryoStream-800 firmy Oxford CryoSystem.

Struktury krystaliczne kokryształów 2,1,3-benzochalkogenadiazoli, a także kryształów (di)etynylo- i (di)jodo-2,1,3-benzochalkogenadiazoli zostały rozwiązane przez dr. hab. inż. Katarzynę Kazimierczuk z Katedry Chemii Nieorganicznej WCh PG z wykorzystaniem wyżej wymienionego dyfraktometru.

Struktury krystaliczne (di)jodoetynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazoli zostały rozwiązane przez dr. n. chem. Barbarę Wicher z Katedry i Zakładu Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu za pomocą dyfraktometru SuperNova firmy Rigaku Oxford Diffraction generującego promieniowanie CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Pomiary były wykonywane w temperaturze 130 K.

Obliczenia teoretyczne

Optymalizację geometrii cząsteczek (di)jodoetynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazoli (Rys. 3.3, str. 55) oraz obliczenia ich map ESP, a także obliczenia energii sieci krystalicznej wykonała dr. inż. Beata Zadykiewicz z Pracowni Badań Luminescencyjnych Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego z zastosowaniem programów Gaussian 09,²²³ GaussView 5.0.8²²⁴ oraz Crystal09.²²⁵

Optymalizację geometrii cząsteczek będących przedmiotem badań nad trimerami **pfp**₃ (Rys. 3.24, str. 73) oraz obliczenia ich map potencjału elektrostatycznego wykonał dr. hab. inż. Aleksander Herman z Katedry Chemii Nieorganicznej WCh PG z zastosowaniem pakietów FireFly^{226,227} i MaSK.²²⁸

Optymalizację geometrii oraz wizualizację map ESP wszelkich innych zamieszczonych w rozprawie cząsteczek wykonałem samodzielnie, korzystając z programów Gaussian 16²²⁹ i GaussView 6.1.1.²³⁰ Za każdym razem dołączałem obliczenia częstości drgań, aby upewnić się, że zostały osiągnięte minima globalne. Wszystkie obliczenia wykonałem na komputerach Centrum Informatycznego Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej.

Stosowane metody obliczeniowe i bazy funkcyjne, a także parametry wygenerowanych map potencjału podane są w opisach rysunków.

Powierzchnie Hirshfelda, wykresy odcisku palca oraz obliczenia energii oddziaływań międzycząsteczkowych wykonałem za pomocą programu CrystalExplorer17.²³¹ Koordynaty atomów zostały zaczerpnięte ze struktur krystalicznych.

Parametr $\delta\%$

W literaturze można znaleźć kilka sposobów liczbowego wyrażenia długości oddziaływań niekowalencyjnych. Jednym z nich jest parametr δ ,²³² który mówi jedynie, o ile wiązanie A...Z jest krótsze od sumy promieni van der Waalsa tych atomów (w \AA):

$$\delta = d_{A...Z} - (r_{vdW_A} + r_{vdW_Z}) = d_{A...Z} - r_{vdW_A} - r_{vdW_Z}$$

Jest on jednak mało obrazowy, ponieważ obserwowane skrócenie odległości pomiędzy atomami siarki i jodu o 0,2 Å nie będzie miało takiego samego znaczenia jak skrócenie wiązania O–H o tę samą wartość. Stosowane są również wielkości Nc (ang. *normalized contact*)²³³ oraz RR (ang. *reduction ratio*),²³⁴ które stanowią stosunek długości wiązania A···Z ($d_{A···Z}$) do sumy promieni van der Waalsa tych atomów i są one mniejsze lub równe 1.

W zamieszczonych w rozprawie opisach krystalograficznych zastosowałem parametr oznaczony symbolem $\delta\%$, który również odpowiada stosunkowi $d_{A···Z}$ do sumy promieni van der Waalsa atomów A i Z, ale jest wyrażony w procentach:

$$\delta\% = \frac{d_{A···Z}}{r_{vdW_A} + r_{vdW_Z}} \cdot 100\%$$

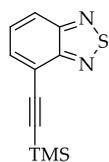
Im niższa jego wartość, tym krótsze, a co za tym idzie, silniejsze wiązanie. Uznałem, że będzie on najbardziej przemawiający i zrozumiały dla czytelnika. W obliczaniu tego parametru korzystałem z wartości promieni van der Waalsa pozyskanych z literatury.²³⁵

Związki [S]Br, [S]Br₂ i CH₃[S]Br zsyntezowałem zgodnie z opublikowanymi procedurami.^{236,237}

Ogólna procedura otrzymywania [S]CC-TMS, [S](CC-TMS)₂ i CH₃[S]CC-TMS

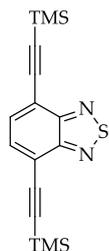
Związek [S]Br, [S]Br₂ lub CH₃[S]Br (1 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (35 mg, 0,05 mmol) i CuI (9,5 mg, 0,05 mmol) umieściłem w kolbie dwuszynnej i wlałem bezwodne THF (10 ml) i Et₃N (3 ml). Mieszaninę odgazowałem strumieniem argonu przez 5 minut i dodałem w jednej porcji trimetylosililoacetylen (108 mg, 1,1 mmol, 152 μL dla monobromo- lub 216 mg, 2,2 mmol, 304 μL dla dibromopochodnej). Zawartość kolby ogrzewałem w temp. 60°C przez noc w atmosferze argonu, po czym ochłodziłem do temperatury pokojowej, przesaczyłem przez celit i pozostałość przemyłem AcOEt. Przesącz odparowałem za pomocą wyparki obrotowej i pozostałość oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelalem krzemionkowym, eluując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 25:1. W ten sposób otrzymałem czyste [S]CC-TMS, [S](CC-TMS)₂ i CH₃[S]CC-TMS.

4-((trimetylosililo)etynylo)-2,1,3-benzotiadiazol ([S]CC-TMS)



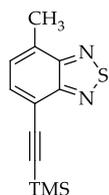
Wydajność: 96%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 45–47°C (lit.¹³² 48°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,00 (dd, *J* = 8,8; 1,0 Hz, 1H), 7,78 (dd, *J* = 7,0; 1,0 Hz, 1H), 7,56 (dd, *J* = 8,8; 7,0 Hz, 1H), 0,36 (s, 9H). TLC *R_f* = 0,40 (Hex:AcOEt = 15:1).

4,7-bis((trimetylosililo)etynylo)-2,1,3-benzotiadiazol ([S](CC-TMS)₂)



Wydajność: 69%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 106–108°C (lit.¹³² 114–115°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,72 (s, 2H), 0,35 (s, 18H). TLC *R_f* = 0,78 (Hex:AcOEt = 9:1).

4-metylo-7-((trimetylosililo)etynylo)-2,1,3-benzotiadiazol (CH₃[S]CC-TMS)

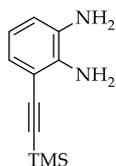


Wydajność: 96%. Żółty olej, który po ochłodzeniu w lodówce zestalił się, **t.top.** 34–35°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,69 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,32 (dq, *J* = 7,1; 1,1 Hz, 1H), 2,76 (d, *J* = 1,3 Hz, 3H), 0,35 (s, 9H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 155,02, 154,49, 133,88, 132,82, 127,88, 114,28, 100,43, 100,41, 18,10, 0,01. TLC *R_f* = 0,51 (Hex:AcOEt = 8:2).

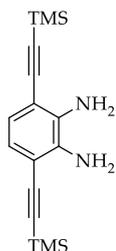
Ogólna procedura otrzymywania [Se]CC-TMS, [Se](CC-TMS)₂ i CH₃[Se]CC-TMS

Związek [S]CC-TMS, [S](CC-TMS)₂ lub CH₃[S]CC-TMS (1 mmol) rozpuściłem w bezwodnym Et₂O (25 ml) i roztwór odgazowałem strumieniem argonu przez 5 minut. Następnie ochłodziłem go w łaźni lodowej i wlałem zawiesinę LiAlH₄ (99 mg, 2,6 mmol) w bezwodnym Et₂O (12 ml) w kilku porcjach. Zawartość kolby mieszałem przez 30 minut w temp. pokojowej, a potem wlałem nasycony wodny roztwór NH₄Cl. Osady odsączyłem i przesącz przeniosłem do rozdzielacza. Warstwę organiczną oddzieliłem, a wodną ekstrahowałem Et₂O (2x 10 ml). Warstwy organiczne połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄ i odparowałem rozpuszczalnik, używając wyparki obrotowej. Otrzymane diaminy **1**, **2** i **3** użyłem w następnym etapie bez dodatkowego oczyszczania.

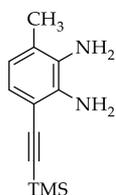
Diaminy **1**, **2** lub **3** (1 mmol) rozpuściłem w bezwodnym MeOH (30 ml) i roztwór odgazowałem argonem przez 5 minut. Następnie wlałem roztwór SeO₂ (555 mg, 5 mmol) w bezwodnym MeOH (3 ml) w jednej porcji i zawartość kolby mieszałem w temp. 50°C przez 30 min w atmosferze argonu. Potem mieszaninę ochłodziłem, odparowałem MeOH i pozostałość oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelalem krzemionkowym, eluując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 15:1. W ten sposób otrzymałem czyste [Se]CC-TMS, [Se](CC-TMS)₂ i CH₃[Se]CC-TMS.

1,2-diamino-3-((trimetylosililo)etynylo)benzen (1)

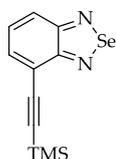
Wydajność: 96%. Bezbarwne ciało stałe. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 6,54 (dd, $J = 7,6; 1,4$ Hz, 1H), 6,51 (dd, $J = 7,7; 1,4$ Hz, 1H), 6,37 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 4,68 (s, 4H), 0,24 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 137,22, 135,21, 120,33, 117,43, 115,32, 106,25, 104,18, 98,39, 0,67. **TLC** $R_f = 0,13$ (Hex:AcOEt = 8:2).

1,2-diamino-3,6-bis((trimetylosililo)etynylo)benzen (2)

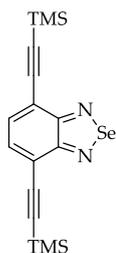
Wydajność: 86%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 130–133°C (lit.²³⁸ 140–144°C). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 6,47 (s, 2H), 4,96 (bs, 4H), 0,24 (s, 18H). **TLC** $R_f = 0,26$ (Hex:AcOEt = 15:1).

1,2-diamino-3-metylo-6-((trimetylosililo)etynylo)benzen (3)

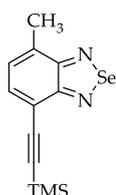
Wydajność: 89%. Żółty olej. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 6,48 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 6,31 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 4,69 (bs, 2H), 4,42 (bs, 2H), 2,06 (s, 3H), 0,24 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 136,66, 132,77, 122,73, 119,91, 119,49, 104,56, 97,83, 18,49, 0,71. **TLC** $R_f = 0,09$ (Hex:AcOEt = 9:1).

4-((trimetylosililo)etynylo)-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se]CC-TMS)

Wydajność: 86%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 95–97°C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,84 (dd, $J = 9,0; 0,8$ Hz, 1H), 7,68 (dd, $J = 6,8; 0,8$ Hz, 1H), 7,45 (dd, $J = 9,0; 6,8$ Hz, 1H), 0,35 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 159,99, 159,57, 133,91, 129,20, 124,21, 118,57, 101,43, 100,55, 0,01. **TLC** $R_f = 0,51$ (Hex:AcOEt = 8:2).

4,7-bis((trimetylosililo)etynylo)-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se](CC-TMS)₂)

Wydajność: 69%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 172–174°C (lit.¹³² 172–175°C). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,64 (s, 2H), 0,35 (s, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 159,04, 133,49, 119,02, 103,41, 100,54, -0,05. **TLC** $R_f = 0,47$ (Hex:AcOEt = 15:1).

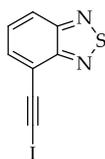
4-metylo-7-((trimetylosililo)etynylo)-2,1,3-benzoselenadiazol ($\text{CH}_3[\text{Se}]\text{CC-TMS}$)

Wydajność: 97%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 122–125°C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,60 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H), 7,20 (dq, $J = 7,0; 1,3$ Hz, 1H), 2,71 (d, $J = 1,2$ Hz, 3H), 0,34 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 160,50, 159,60, 134,40, 134,38, 127,71, 116,15, 100,93, 100,26, 18,48, 0,07. **TLC** $R_f = 0,43$ (Hex:AcOEt = 9:1).

Ogólna procedura reakcji jodowania

Związek $[S]CC-TMS$, $[S](CC-TMS)_2$, $CH_3[S]CC-TMS$, $[Se]CC-TMS$, $[Se](CC-TMS)_2$ lub $CH_3[Se]CC-TMS$ (1 mmol) rozpuściłem w MeOH (30 ml) i THF (10 ml, tylko dla pochodnych selenowych) i roztwór odgazowałem strumieniem argonu. Następnie wlałem 1M wodny roztwór KOH (6 ml, 6 mmol) i zaraz potem wsypałem jod (317 mg, 1,25 mmol dla pochodnych monoetynowych lub 634 mg, 2,50 mmol dla pochodnych dietynowych). Zawartość kolby osłoniłem przez dostępem światła i mieszałem w temp. pokojowej w atmosferze argonu przez noc. Po tym czasie mieszaninę wlałem do zlewki zawierającej wodę destylowaną (50 ml) i wymieszałem. Osad odsączyłem, przemyłem wodą i wysuszyłem, otrzymując czyste $[S]CC-I$, $[S](CC-I)_2$, $CH_3[S]CC-I$, $[Se]CC-I$, $[Se](CC-I)_2$ lub $CH_3[Se]CC-I$.

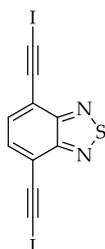
4-jodoetynylo-2,1,3-benzotiadiazol ($[S]CC-I$)



Wydajność: 75%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 178–180°C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 8,11 (dd, $J = 8,8; 0,7$ Hz, 1H), 7,85 (dd, $J = 7,0; 0,7$ Hz, 1H), 7,68 (dd, $J = 8,8; 7,0$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 154,88, 154,43, 134,40, 130,04, 122,74, 116,74, 89,11, 26,13. **MALDI-TOF MS** (matryca DHB) m/z obliczone dla $C_8H_4IN_2S$ $[M+H]^+$: 286,913, znalezione: 286,908. **Anal. Elem.** obliczone dla $C_8H_4IN_2S$: C, 33,59; H, 1,06; N, 9,79; S, 11,21, znalezione: C, 33,61; H, 1,04; N, 9,79; S, 11,22.

Kryształy otrzymałem z AcOEt (żółte pryzmaty).

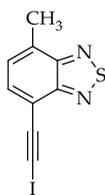
4,7-bis(jodoetynylo)-2,1,3-benzotiadiazol ($[S](CC-I)_2$)



Wydajność: 78%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 180°C (rozkład). 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7,79 (s, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 154,65, 133,87, 117,31, 89,19, 28,78. **MALDI-TOF MS** (matryca CCA) m/z obliczone dla $C_{10}H_2N_2S_2$ $[M+H]^+$: 436,811, znalezione 436,839. **Anal. Elem.** obliczone dla $(C_{10}H_2N_2S_2 \cdot \frac{1}{4} THF)$: C, 29,10; H, 0,89; N, 6,17; S, 7,06, znalezione: C, 29,49; H, 0,84; N, 6,39; S, 7,47.

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z THF (żółte kolumny).

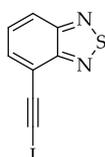
4-jodoetynylo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol ($CH_3[S]CC-I$)



Wydajność: 77%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 159–161°C. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7,75 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H), 7,47 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H), 2,68 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 154,87, 154,81, 134,60, 133,04, 128,60, 114,16, 89,28, 24,57, 18,17. **MALDI-TOF MS** (matryca CCA) m/z obliczone dla $C_9H_6IN_2S$ $[M+H]^+$: 300,933, znalezione 300,933. **Anal. Elem.** obliczone dla $(C_9H_5IN_2S \cdot \frac{1}{10} THF)$: C, 36,74; H, 1,90; N, 9,12; S, 10,43, znalezione: C, 36,92; H, 1,87; N, 9,33; S, 10,82.

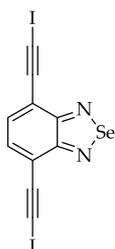
Kryształy otrzymałem z AcOEt (żółte płytki).

4-jodoetynylo-2,1,3-benzoselenadiazol ($[Se]CC-I$)



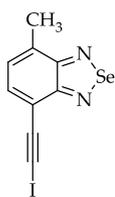
Wydajność: 89%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 180°C (rozkład). 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7,87 (dd, $J = 9,0; 0,7$ Hz, 1H), 7,68 (dd, $J = 6,8; 0,7$ Hz, 1H), 7,51 (dd, $J = 9,0; 6,8$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 159,73, 159,62, 133,96, 129,42, 124,85, 118,47, 89,93, 25,07. **MALDI-TOF MS** (matryca CCA) m/z obliczone dla $C_8H_4IN_2^{80}Se$ $[M+H]^+$: 334,858, znalezione 334,889. **Anal. Elem.** obliczone dla $(C_8H_4IN_2S \cdot \frac{1}{4} THF)$: C, 30,80; H, 1,44; N, 7,98, znalezione: C, 30,93; H, 1,30; N, 8,11.

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z mieszaniny $PhCH_3$ i THF (żółte igły).

4,7-bis(jodoetynylo)-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se](CC-I)₂)

Wydajność: 82%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 160°C (rozkład). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7,62 (s, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 159,18, 133,27, 119,21, 90,04, 27,70. **MALDI-TOF MS** (matryca DHB) *m/z* obliczone dla C₁₀H₃I₂N₂Se [M+H]⁺: 484,755, znalezione 484,779. **Anal. Elem.** obliczone dla (C₁₀H₂N₂SeI₂ · 1/5 THF): C, 26,08; H, 0,73; N, 5,63, znalezione: C, 26,12; H, 0,98; N, 5,97.

Żadna z testowanych metod krystalizacji nie dała odpowiednich kryształów.

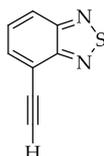
4-jodoetynylo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (CH₃[Se]CC-I)

Wydajność: 83%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 168°C (rozkład). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7,60 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H), 7,28 (dd, *J* = 7,0; 1,2 Hz, 1H), 2,61 (d, *J* = 0,6 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 160,03, 159,68, 134,60, 134,26, 127,69, 116,14, 90,11, 23,61, 18,61. **MALDI-TOF MS** (matryca CCA) *m/z* obliczone dla C₉H₆IN₂Se [M+H]⁺: 348,874, znalezione 348,900. **Anal. Elem.** obliczone dla (C₉H₅IN₂S · 1/4 THF): C, 32,90; H, 1,93; N, 7,67, znalezione: C, 32,85; H, 1,81; N, 7,93.

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z mieszaniny PhCH₃ i THF (żółte igły).

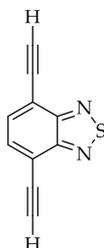
Ogólna procedura reakcji usuwania grupy TMS

Związek [S]CC-TMS, [S](CC-TMS)₂, CH₃[S]CC-TMS, [Se]CC-TMS, [Se](CC-TMS)₂ lub CH₃[Se]CC-TMS (1 mmol) rozpuściłem w mieszaninie THF i MeOH w stosunku objętościowym 1:1 (15 ml) i roztwór odgazowałem strumieniem argonu. Następnie w jednej porcji dodałem roztwór K₂CO₃ (690 mg, 5 mmol) w wodzie destylowanej (3 ml) i mieszaninę mieszałem energicznie w temperaturze pokojowej przez 30–60 minut (do zaniku substratu na TLC). Potem do kolby wlałem solankę (15 ml) i rozpuszczalniki organiczne usunąłem za pomocą wyparki obrotowej. Następnie pozostałość ekstrahowałem AcOEt (3x 10 ml). Ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄ i rozpuszczalnik odparowałem za pomocą wyparki obrotowej. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żel krzemionkowym, elując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 15:1 lub użyłem do krystalizacji bez oczyszczania.

4-etynylo-2,1,3-benzotiadiazol ([S]CC-H)

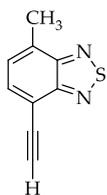
Wydajność: 95%. Jasnożółte ciało stałe, ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8,06 (dd, *J* = 8,9; 0,9 Hz, 1H), 7,83 (dd, *J* = 6,9; 0,8 Hz, 1H), 7,60 (dd, *J* = 8,9; 7,0 Hz, 1H), 3,62 (s, 1H). **TLC** R_f = 0,50 (Hex:AcOEt = 9:1).

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z AcOEt (bezbarwne kolumny).

4,7-dietynylo-2,1,3-benzotiadiazol ([S](CC-H)₂)

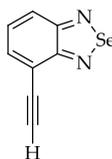
Wydajność: 98%. Jasnożółte ciało stałe. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 7,88 (s, 2H), 4,88 (s, 2H). **TLC** R_f = 0,23 (Hex:AcOEt = 9:1).

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z AcOEt (bezbarwne igły).

4-etynylo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (CH₃[S]CC-H)

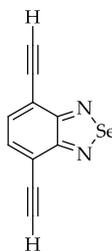
Wydajność: 97%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 112–114°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,72 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H), 7,34 (dq, *J* = 7,0; 1,2 Hz, 1H), 3,56 (s, 1H), 2,77 (d, *J* = 1,2 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 154,97, 154,69, 133,97, 133,35, 127,83, 113,15, 82,62, 79,45, 18,11. **TLC R_f** = 0,43 (Hex:AcOEt = 15:1).

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z mieszaniny AcOEt i heksanu (brązowe igły).

4-etynylo-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se]CC-H)

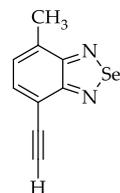
Wydajność: 65%. Brązowe ciało stałe, **t.top.** 157–158°C. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7,91 (dd, *J* = 9,0; 1,1 Hz, 1H), 7,74 (dd, *J* = 6,8; 1,2 Hz, 1H), 7,53 (dd, *J* = 9,0; 6,8 Hz, 1H), 4,64 (s, 1H). ¹H NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ 159,65, 159,47, 133,94, 129,47, 124,98, 117,39, 86,88, 80,71.

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z Et₂O.

4,7-dietynylo-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se](CC-H)₂)

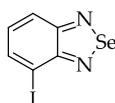
Wydajność: 54%. Ciemnobrązowe ciało stałe, **t.top.** >300°C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7,72 (s, 2H), 4,77 (s, 2H). ¹H NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 158,96, 133,41, 118,35, 88,58, 80,64.

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z AcOEt (jasnożółte kryształy).

4-etynylo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (CH₃[Se]CC-H)

Wydajność: 68%. Brązowe ciało stałe, **t.top.** 154–159°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7,63 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H), 7,22 (dq, *J* = 6,9; 1,2 Hz, 1H), 3,55 (s, 1H), 2,72 (d, *J* = 1,2 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 160,39, 159,78, 134,89, 134,39, 127,62, 115,07, 82,55, 79,87, 18,49.

Kryształy otrzymałem przez powolne odparowanie z AcOEt (ciemnobrązowe słupki).

4-jodo-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se]I)

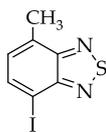
W kolbie umieściłem 4-bromo-2,1,3-benzotiadiazol (**[S]Br**) (373 mg, 1,73 mmol), jodek potasu (5,17 g, 31,14 mmol, 18 eq), jodek miedzi(I) (2,97 g, 15,57 mmol, 9 eq) oraz bezwodny DMSO (20 ml). Zawiesinę ogrzewałem w atmosferze argonu w temperaturze 130°C przez 48h. Klarowną mieszaninę poreakcyjną ochłodziłem i wlałem do zlewki zawierającej 100 ml zimnej wody. Powstały osad odsączyłem i przemyłem go kilka razy wodą. Następnie osad przenieśliem do zlewki zawierającej ok. 50 ml stężonego roztworu amoniaku i mieszałem energicznie do rozpuszczenia soli miedzi(I). Intensywnie niebieską zawiesinę ekstrahowałem chloroformem (3x 25 ml), ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄, przesączyłem i odparowałem rozpuszczalnik, za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem około 380 mg surowego 4-jodo-2,1,3-benzotiadiazolu (**[S]I**) w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego, które bez oczyszczania użyłem w następnym etapie.

Otrzymany półprodukt rozpuściłem w bezwodnym Et₂O i ochłodziłem w łaźni lodowej. Następnie w atmosferze argonu dodałem porcjami zawiesinę LiAlH₄ (138 mg, 3,63 mmol, 2,5 eq) w bezwodnym Et₂O (10 ml). Zawartość kolby mieszałem w temperaturze łaźni przez 15 min, a potem w temperaturze pokojowej przez 30 min. Do kolby wlałem ostrożnie nasycony wodny roztwór NH₄Cl (ok. 50 ml), całość przelałem do rozdzielacza i ekstrahowałem Et₂O (3x 25 ml). Ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄, przesączyłem i odparowałem rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem 277 mg surowej 3-jodo-*o*-fenylenodiaminy w postaci żółtego oleju, którą bez dodatkowego oczyszczania użyłem w następnym etapie.

W kolbie sporządziłem roztwór otrzymanej diaminy w bezwodnym MeOH (5 ml), do którego w jednej porcji wlałem roztwór SeO₂ (189 mg, 170 mmol, 1,5 eq) w bezwodnym MeOH (1 ml). Po kilkunastu sekundach wytrącił się jasny osad produktu. Zawartość kolby podgrzałem do wrzenia, a następnie pozostawiłem do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Powstałe kryształy produktu odsączyłem, przemyłem zimnym MeOH i wysuszyłem. Otrzymałem 218 mg (0,71 mmol) 4-jodo-2,1,3-benzoselenadiazolu (**[SeI]**) w postaci drobnych żółtych igieł, co odpowiada całkowitej wydajności równej 41%. Kryształy o jakości wystarczającej na przeprowadzenie analizy rentgenostrukturalnej otrzymałem przez powolne odparowanie z AcOEt.

t.top. 147–149°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8,03 (dd, *J* = 6,8; 0,9 Hz, 1H), 7,82 (dd, *J* = 8,9; 0,9 Hz, 1H), 7,23 (dd, *J* = 9,0; 6,9 Hz, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 160,00, 158,06, 139,25, 130,69, 123,90, 90,89.

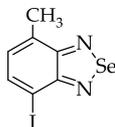
4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (**CH₃[SII]**)



W kolbie umieściłem 4-bromo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (**CH₃[SIBr]**) (260 mg, 1,13 mmol), jodek potasu (3,38 g, 20,34 mmol, 18 eq), jodek miedzi(II) (1,94 g, 10,17 mmol, 9 eq) oraz bezwodny DMSO (13 ml). Zawiesinę ogrzewałem w atmosferze argonu w temperaturze 130°C przez 48h. Klarowną mieszaninę poreakcyjną ochłodziłem i wlałem do zlewki zawierającej 100 ml zimnej wody. Powstały osad odsączyłem i przemyłem go kilka razy wodą. Następnie osad przenieśliem do zlewki zawierającej ok. 50 ml stężonego roztworu amoniaku i mieszałem energicznie do rozpuszczenia soli nieorganicznych. Intensywnie niebieską zawiesinę ekstrahowałem chloroformem (3x 25 ml), ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄, przesączyłem i odparowałem rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem 268 mg (0,97 mmol) 4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazolu (**CH₃[SII]**) w postaci żółtego ciała stałego, co odpowiada wydajności 86%. Produkt krystalizowałem z AcOEt, otrzymując żółte słupki.

t.top. 114–115°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8,00 (d, *J* = 7,2 Hz, 1H), 7,15 (dq, *J* = 7,2; 1,2 Hz, 1H), 2,72 (d, *J* = 1,2 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 155,54, 153,69, 139,00, 132,17, 129,37, 83,30, 17,64.

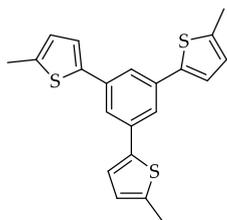
4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (**CH₃[SeI]**)



W kolbie umieściłem 4-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (**CH₃[Se]**) (197 mg, 1,00 mmol), jodan(VII) sodu (139 mg, 0,65 mmol), jod (164 mg, 0,65 mmol), lodowaty kwas octowy (1 ml), bezwodnik octowy (0,5 ml) oraz stężony kwas siarkowy (0,1 ml). Mieszaninę ogrzewałem w temperaturze 110°C przez 48h. Następnie ochłodziłem i wylałem do zlewki zawierającej ok. 20 ml wody destylowanej. Produkt ekstrahowałem AcOEt (3x 25 ml), ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄, przesączyłem i odparowałem rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żel krzemionkowym, elując mieszaniną Hex:CHCl₃ w stosunku objętościowym 9:1. Otrzymałem 35 mg (0,11 mmol) 4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazolu (**CH₃[SeI]**) w postaci żółtego proszku, co odpowiada wydajności 11%. Produkt krystalizowałem z AcOEt, otrzymując żółte słupki.

t.top. 198–199°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7,94 (d, *J* = 7,0 Hz, 1H), 7,01 (dq, *J* = 7,1; 1,2 Hz, 1H), 2,67 (d, *J* = 1,3 Hz, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 159,94, 158,81, 139,38, 133,82, 129,09, 87,21, 17,97.

1,3,5-tris(5-metylotiofen-2-yl)benzen (**K3**)



W kolbie dwuszyjnej sporządziłem roztwór 2-acetylo-5-metylotiofenu (4,56 g, 32,5 mmol) w EtOH (10 ml). Energicznie mieszając, dodałem kroplami SOCl₂ (6,46 g, 54,28 mmol, 3,94 ml, 1,67 eq). Następnie mieszaninę podgrzałem do temperaturze lekkiego wrzenia rozpuszczalnika i utrzymywałem w tym stanie przez 2h. Po tym czasie do kolby wlałem nasycony wodny roztwór Na₂CO₃ do momentu aż przestał wydzielać się gaz. Mieszałem energicznie przez 15 min. Powstałe w kolbie ciało stałe rozpuściłem w AcOEt i przelałem do rozdzielacza.

Wytrząsałem, oddzieliłem warstwę wodną, a warstwę organiczną wysuszyłem bezwodnym MgSO₄, przesączyłem i odparowałem z żel krzemionkowym. Produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żel krzemionkowym, elując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem, odparowałem rozpuszczalnik i pozostałość krystalizowałem z mieszaniny heksanu i DCM. Powstałe długie pomarańczowe igły

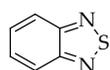
odsączyłem (0,67 g), a przesącz odparowałem, używając wyparki obrotowej (1,04 g). W sumie otrzymałem 1,61 g (4,39 mmol) produktu, co odpowiada wydajności 40%.

t.top. 137–138°C (lit.²³⁹ 137–139°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,61 (s, 3H), 7,21 (d, *J* = 3,5 Hz, 3H), 6,79 (dd, *J* = 3,3; 0,8 Hz, 3H), 2,56 (s, 9H). **TLC R_f** = 0,46 (Hex:AcOEt = 15:1).

Ogólna procedura otrzymywania 2,1,3-benzotiadiazoli

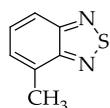
Odpowiednią pochodną *o*-fenylenodiaminy (10 mmol) rozpuściłem w bezwodnym DCM (50 ml), a następnie dodałem Et₃N (5,6 ml, 4,05 g, 40 mmol, 4 eq). Powstały roztwór zabezpieczyłem przed dostępem wilgoci i ochłodziłem w łaźni lodowej. Następnie wkropliłem roztwór SOCl₂ (1,5 ml, 2,38 g, 20 mmol, 2 eq) w bezwodnym DCM (17 ml) w takim tempie, aby nie wzrosła temperatura. Łażnię usunąłem i zawartość kolby mieszałem przez 30 min w temperaturze pokojowej, a potem ogrzewałem w temperaturze wrzenia przez noc (ok. 18h). Po tym czasie mieszaninę ochłodziłem, wlałem około 20 ml AcOEt, przesączyłem przez celit i osad przemyłem świeżą porcją AcOEt. Do przesączu dodałem niewielką ilość żelu krzemionkowego i odparowałem rozpuszczalniki za pomocą wyparki obrotowej. Tak przygotowany surowy produkt oczyściłem na szerokiej kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, eluując heksanem lub mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 9:1 lub 8:2. W ten sposób otrzymałem czyste [S], CH₃[S], (CH₃)₂[S] oraz (CH₃O)₂[S].

2,1,3-benzotiadiazol ([S])



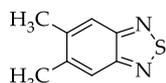
Wydajność: 88%. Bezbarwne ciało stałe, **t.top.** 43–44°C (lit.²³⁶ 44°C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 8,06–8,01 (m, 2H), 7,64–7,59 (m, 2H). **TLC R_f** = 0,50 (Hex:AcOEt = 9:1).

4-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (CH₃[S])



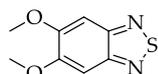
Wydajność: 84%. Żółty olej. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7,85 (dt, *J* = 8,9; 0,9 Hz, 1H), 7,51 (dd, *J* = 8,8; 6,7 Hz, 1H), 7,37 (dp, *J* = 6,7; 1,2 Hz, 1H), 2,77 (s, 3H). **TLC R_f** = 0,40 (Hex:AcOEt = 9:1).

5,6-dimetylo-2,1,3-benzotiadiazol ((CH₃)₂[S])



Wydajność: 84%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 84–86°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,61 (s, 2H), 2,33 (s, 6H). **TLC R_f** = 0,47 (Hex:AcOEt = 9:1).

5,6-dimetoksy-2,1,3-benzotiadiazol ((CH₃O)₂[S])

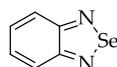


Wydajność: 54%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 154–156°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,21 (s, 2H), 4,03 (s, 6H). **TLC R_f** = 0,18 (Hex:AcOEt = 9:1).

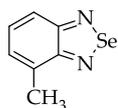
Ogólna procedura otrzymywania 2,1,3-benzoselenadiazoli

Odpowiednią pochodną *o*-fenylenodiaminy (10 mmol) rozpuściłem w bezwodnym MeOH (35 ml), a następnie dodałem roztwór SeO₂ (1,33 g, 12 mmol, 1,2 eq) w 5 ml bezwodnego MeOH. Zawartość kolby ogrzewałem w temperaturze wrzenia przez około 30 min. Następnie powstały krystaliczny osad produktu odsączyłem, przemyłem niewielką ilością zimnego MeOH i wysuszyłem. W ten sposób otrzymałem czyste [Se], CH₃[Se], (CH₃)₂[Se] oraz (CH₃O)₂[Se].

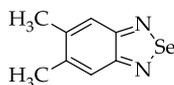
2,1,3-benzoselenadiazol ([Se])



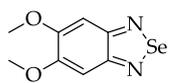
Wydajność: 87%. Bezbarwne ciało stałe, **t.top.** 68–71°C (lit.²⁴⁰ 74–75°C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7,88–7,83 (m, 2H), 7,51–7,45 (m, 2H). **TLC R_f** = 0,30 (Hex:AcOEt = 9:1).

4-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (CH₃[Se])

Wydajność: 91%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 108–110°C. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7,69 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H), 7,39 (dd, *J* = 9,1; 6,5 Hz, 1H), 7,22 (dt, *J* = 6,5; 1,2 Hz, 1H), 2,72 (s, 3H). TLC R_f = 0,40 (Hex:AcOEt = 9:1).

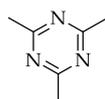
5,6-dimetylo-2,1,3-benzoselenadiazol ((CH₃)₂[Se])

Wydajność: 89%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 139–141°C (lit.²⁴⁰ 139°C). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7,58 (s, 2H), 2,40 (s, 6H). TLC R_f = 0,30 (Hex:AcOEt = 9:1).

5,6-dimetoksy-2,1,3-benzoselenadiazol ((CH₃O)₂[Se])

Wydajność: 77%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 151–152°C (lit.²⁴¹ 142°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7,01 (s, 2H), 4,00 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 157,26, 154,77, 99,08, 56,33. TLC R_f = 0,24 (Hex:AcOEt = 8:2).

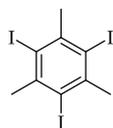
Związki nafto[S]Br oraz nafto[Se] zsyntezowałem zgodnie z opublikowanymi procedurami.¹⁹⁵

2,4,6-trimetylo-1,3,5-triazyna (tmt)

W kolbie umieściłem acetonitryl (20,5 g, 0,5 mol), bezwodny EtOH (23,0 g, 0,5 mol) i benzen (40 ml) i przez powstały roztwór przepuszczałem gazowy HCl przez około 1,5h. Kolbę reakcyjną umieściłem w łaźni z wodą, aby temperatura nie przekroczyła 25°C (czasem dodawałem lód). Po nasyceniu HCl zawartość mieszałem przez noc. Po tym czasie w kolbie wykrystalizowało dużo produktu w postaci białych małych igieł, które odsączyłem pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyłem benzenem i bezwodnym heksanem, a potem wysuszyłem za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem ok. 35 g białego sypkiego proszku półproduktu (**15**, Schemat 3.5, str. 95), co odpowiada wydajności 57%.

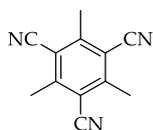
W kolbie sporządziłem roztwór K₂CO₃ (57,87 g, 0,42 mol) w H₂O (200 ml). Do niego wlałem DCM (70 ml) i wsypałem półprodukt. Mieszałem energicznie przez ok. 10 minut. Następnie zawartość kolby przelałem do rozdzielacza, oddzieliłem warstwę organiczną, a wodną ekstrahowałem dwukrotnie DCM. Warstwy organiczne połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄ i odparowałem większość rozpuszczalnika. Do pozostałości w kolbie dodałem kwas octowy (2,0 ml, 2,12 g, 35,32 mmol) w ciągu ok. 30 min, chłodząc w łaźni lodowej. Następnie łaźnię usunąłem i całość mieszałem w temperaturze pokojowej przez noc. Po tym czasie do kolby wlałem 20 ml DCM. Po chwili wypadł biały krystaliczny osad, który odsączyłem i przemyłem DCM. Przesącz przelałem do kolby destylacyjnej i poddałem go destylacji prostej. Zebrałem frakcję wrzącą w temperaturze 146–155°C, otrzymując 4,87 g (0,04 mol) produktu, co odpowiada wydajności 42%. Wydajność całej syntezy wyniosła 24%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2,61 (s, 9H). TLC R_f = 0,15 (Hex:AcOEt = 8:2).

1,3,5-trijodo-2,4,6-trimetylobenzen, trijodomezetylen (16**)**

Do kolby trójzszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę i wkraplacz wsypałem jod (38,1 g, 150 mmol), a potem wlałem mezetylen (7 ml, 6,05 g, 50 mmol) i AcOH (100 ml). Mieszałem, ogrzewając do temperatury 70°C. Po jej osiągnięciu zacząłem wkraplać mieszaninę kwasów (11 ml HNO₃, 9 ml H₂SO₄ i 200 ml AcOH). Po dodaniu całości zawartość kolby mieszałem w temperaturze ok. 70°C przez noc. Po tym czasie mieszaninę preakcyjną ochłodziłem i wlałem do zlewki zawierającej 400 ml wody. Powstały osad odsączyłem pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyłem wodą destylowaną (100 ml), a następnie dwukrotnie eterem dietylowym (2x 75 ml) i wysuszyłem na powietrzu przez noc. Otrzymałem 20,25 g (40,67 mmol) czystego produktu (**16**) w postaci białego proszku, co odpowiada wydajności 81%.

t.top. 199–201°C (lit.²⁴² 206–207°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3,04 (s, 9H).

1,3,5-tricyjano-2,4,6-trimetylobenzen (tcm)

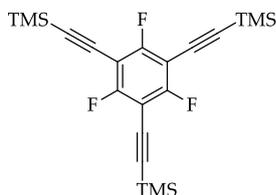
W kolbie umieściłem trijodomezytylen (**16**) (4,98 g, 10 mmol), cyjanek miedzi(I) (8,96 g, 100 mmol) i DMF (100 ml). Mieszaninę odgazowałem strumieniem argonu. Zawartość mieszałem w atmosferze argonu w temperaturze wrzenia przez 24h. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochłodziłem i odparowałem większość DMF za pomocą wyparki obrotowej. Do pozostałości wlałem ok. 125 ml DCM i mieszałem na wysokich obrotach przez ok. 15 min. Nierozpuszczalny brązowy osad odsączyłem i przemyłem go kilka razy DCM. Przesącz odparowałem i pozostałość oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, elując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 9:1. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem, otrzymując 0,91 g (4,66 mmol), co odpowiada wydajności 47%.

t.top. 169–173°C (lit.²⁴³ 182°C). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2,84 (s, 9H). TLC R_f = 0,19 (Hex:AcOEt = 9:1).

1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzen (tipfb)

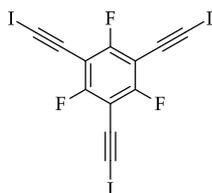
W dwuszyjnej kolbie umieściłem stężony H₂SO₄ (70 ml), po czym wsypałem H₅IO₆ (10,26 g, 45,0 mmol, 1,5 eq). Następnie zawiesinę ochłodziłem w łaźni lodowej i małymi porcjami wsypałem KI (22,40 g, 135 mmol, 4,5 eq), a potem przez septum w bocznej szyi dodałem małymi porcjami trifluorobenzen (3,12 ml, 3,98 g, 30,2 mmol). Do kolby wlałem dodatkowe 50 ml stęż. H₂SO₄ i zawartość kolby ogrzewałem w temperaturze około 75°C przez 3h. Po tym czasie mieszaninę ochłodziłem, wylałem ostrożnie do zlewki zawierającej 700 g lodu (przemijając dokładnie wodą i Et₂O) i mieszałem do roztopienia lodu. Następnie całość przelałem do rozdzielacza, wstrząsałem i oddzieliłem warstwę organiczną. Warstwę wodną ekstrahowałem dwukrotnie Et₂O. Warstwy organiczne połączyłem, przemyłem wodnym roztworem Na₂S₂O₃ i wysuszyłem bezwodnym MgSO₄. Rozpuszczalnik odparowałem za pomocą wyparki obrotowej, otrzymując 13,93 g (27,33 mmol) produktu w postaci kremowego krystalicznego ciała stałego, co odpowiada wydajności 90%. Produkt krystalizowałem z 95% etanolu, otrzymując 9,30 g produktu w postaci kremowych igieł. Przesącz odparowałem, otrzymując dodatkowe 4,59 g produktu.

t.top. 150–153°C (lit.²⁴⁴ 156–158°C). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 162,24 (dt, J_{C-F} = 243,6; 7,8 Hz), 63,79 (ddd, J_{C-F} = 34,8, 34,1, 3,9 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -68,86. TLC R_f = 0,75 (Hex).

1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(trimetylosililoetynylo)benzen

W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzenu (3,00 g, 5,89 mmol) w Et₃N (90 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie dodałem Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,41 g, 0,589 mmol, 0,1 eq) i CuI (0,11 g, 0,589 mmol, 0,1 eq), a potem dość szybko HC≡C-TMS (4,43 ml, 3,15 g, 32,02 mmol, 5,4 eq). Zawartość kolby ogrzewałem w temperaturze 70°C w atmosferze argonu przez ok. 40h. Po tym czasie mieszaninę ochłodziłem i przesączyłem przez celit. Do przesączu wsypałem żel krzemionkowy i odparowałem rozpuszczalniki za pomocą wyparki obrotowej. Tak przygotowany surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, elując heksanem. Frakcje zawierające produkt, połączyłem i odparowałem rozpuszczalnik. Otrzymałem 1,90 g (4,52 mmol) produktu w postaci jasnożółtego ciała stałego, co odpowiada wydajności 77%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 0,28 (s, 27H). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -99,37. TLC R_f = 0,70 (heksan).

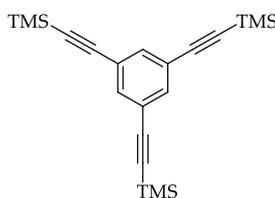
1,3,5-trifluoro-2,4,6-tri(jodoetynylo)benzen (tiepfb)

W kolbie umieściłem AgNO₃ (1,13 g, 6,65 mmol, 3 eq) oraz N-jodosukcynoimid (2,99 g, 13,27 mmol, 6 eq), a następnie dodałem bezwodny THF (80 ml) i aceton (80 ml). Mieszaninę odgazowałem, przepuszczając strumień argonu przez kilka minut. Następnie w atmosferze Ar wkropliłem powoli roztwór 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(trimetylosililoetynylo)benzen (0,93 g, 2,21 mmol) w bezwodnym THF (80 ml). Zawartość kolby mieszałem w temperaturze pokojowej w ciemności przez noc (ok. 18h). Zawartość kolby przesączyłem przez celit, a przesącz odparowałem z żelem krzemionkowym. Tak przygotowany produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, elując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem

rozpuszczalnik. Otrzymałem 0,37 g (0,636 mmol) produktu w postaci słomkowego ciała stałego, co odpowiada wydajności 29%.

t.top. 182°C (lit.²⁰⁰ >180°C). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 164,67 (dt, J_{C-F} = 263,5; 7,3 Hz), 99,81 (m), 78,24, 19,53 (q, J_{C-F} = 3,4 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ -99,43. TLC R_f = 0,22 (Hex).

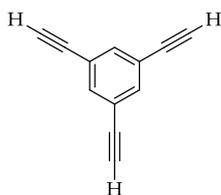
1,3,5-tris(trimetylosililoetynylo)benzen



W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-tribromobenzenu (2,00 g, 6,35 mmol) w Et₃N (36 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie dodałem Pd(PPh₃)₂Cl₂ (145 mg, 0,21 mmol, 0,03 eq) i CuI (40 mg, 0,21 mmol, 0,03 eq), a potem dość szybko HC≡C-TMS (3,51 ml, 2,49 g, 25,40 mmol, 4 eq). Mieszaninę ogrzewałem w temp. 65°C przez noc (ok. 20h). Po tym czasie mieszaninę ochłodziłem i przesączyłem przez celit. Przesącz odparowałem z żelą krzemionkowym i tak przygotowany produkt oczyściłem na szerokiej kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelą krzemionkowym, eluując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem rozpuszczalnik. Produkt otrzymałem z praktycznie ilościową wydajnością i bez dodatkowego oczyszczania użyłem w następnym etapie.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (s, 3H), 0,25 (s, 27H). TLC R_f = 0,74 (Hex).

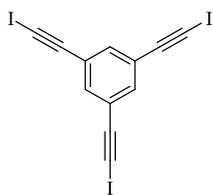
1,3,5-trietynylobenzen



W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-tris(trimetylosililoetynylo)benzenu (2,46 g, 6,71 mmol) w mieszaninie THF (30 ml) i MeOH (10 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie w jednej porcji wlałem roztwór K₂CO₃ (1,00 g, 7,24 mmol, 1,1 eq) w wodzie destylowanej (5 ml). Zawartość kolby mieszałem w temperaturze pokojowej i w atmosferze Ar przez ok. 24h. Po tym czasie do kolby wlałem wodę (ok. 15 ml) i za pomocą wyparki obrotowej odparowałem lotne rozpuszczalniki. Pozostałość ekstrahowałem AcOEt, ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄ i rozpuszczalnik odparowałem. Otrzymałem jasnobrazowe częściowo krystaliczne ciało stałe, które oczyściłem na szerokiej kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelą krzemionkowym, eluując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem rozpuszczalnik. Otrzymałem 856 mg (5,70 mmol) produktu w postaci białego ciała stałego, co odpowiada wydajności 90%.

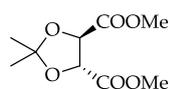
t.top. 99–100°C (lit.²⁴⁵ 104,5–105°C). TLC R_f = 0,41 (Hex).

1,3,5-tri(jodoetynylo)benzen (tieb)



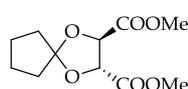
W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-trietynylobenzenu (856 mg, 5,70 mmol) w THF (30 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie wylałem CuI (218 mg, 1,14 mmol, 0,2 eq), a potem jodowodorek *N*-jodomorfoliny (6,40 g, 18,77 mmol, 3,3 eq). Zawartość kolby mieszałem w atmosferze Ar, w temperaturze pokojowej i w ciemności przez noc (ok. 18h). Po tym czasie mieszaninę poreaekcyjną przesączyłem przez celit i osad przemyłem dużą ilością DCM (ok. 100 ml). Przesącz przemyłem roztworem Na₂S₂O₃, warstwę wodną oddzieliłem i ekstrahowałem niewielką ilością świeżego DCM. Warstwy organiczne połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO₄ i odparowałem rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem żółty olej, który po kilku minutach zestalił się. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelą krzemionkowym, eluując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem rozpuszczalnik. Otrzymałem 1,84 g (3,49 mmol) produktu w postaci jasnożółtego proszku, co odpowiada wydajności 61%.

t.top. 149–151°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,44 (s, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 135,99, 123,95, 92,14, 9,10. TLC R_f = 0,26 (Hex).

(4*R*,5*R*)-(-)-trans-2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4,5-dikarboksylan dimetylu (14a)

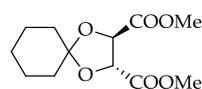
W kolbie zaopatrzonej w nasadkę do azeotropowego usuwania wody rozpuściłem L-(+)-winian dimetylu (10,4 g, 58,4 mmol) i kwas *p*-toluenosulfonowy (200 mg, 1 mmol) w 200 ml benzenu, a następnie dodałem 2,2-dimetoksypropan (9,66 g, 92,8 mmol, 11,4 ml, 1,6 eq). Powstały roztwór utrzymywałem w stanie lekkiego wrzenia przez 18h. Po tym czasie mieszaninę ochłodziłem do temperatury pokojowej i przemyłem nasyconym wodnym roztworem NaHCO₃ (2x 25 ml), a potem wodą destylowaną (2x 25 ml), a potem nasyconym wodnym roztworem NaCl (2x 20 ml) i wysuszyłem bezwodnym MgSO₄. Rozpuszczalnik usunąłem, używając wyparki obrotowej. Uzyskałem 11,65 g (53,4 mmol) czystego diestru **14a** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 92%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4,83 (s, 2H), 3,85 (s, 6H), 1,52 (s, 6H). [α]²⁵_D = -53° (c = 1 w CHCl₃). TLC R_f = 0,20 (Hex:AcOEt = 8:2).

(2*R*,3*R*)-(-)-trans-1,4-diokspiro[4.4]nonano-2,3-dikarboksylan dimetylu (14b)

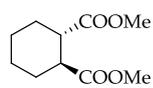
Diester **14b** przygotowałem w analogiczny sposób jak **14a**, używając L-(+)-winian dimetylu (10,05 g, 56,4 mmol), cyklopentanon (23,72 g, 282,0 mmol, 25,0 ml, 5 eq), kwas *p*-toluenosulfonowy (100 mg, 0,5 mmol) oraz toluen (200 ml). Reakcję prowadziłem przez 4 dni. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelalem krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 8:2. Otrzymałem 6,83 g (28,0 mmol) diestru **14b** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 50%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4,79 (s, 2H), 3,84 (s, 6H), 2,05–1,94 (m, 2H), 1,94–1,83 (m, 2H), 1,79–1,69 (m, 4H). [α]²⁵_D = -39° (c = 1 w CHCl₃). TLC R_f = 0,40 (Hex:AcOEt = 8:2).

(2*R*,3*R*)-(-)-trans-1,4-diokspiro[4.5]dekano-2,3-dikarboksylan dimetylu (14c)

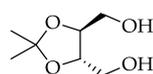
Diester **14c** otrzymałem w analogiczny sposób jak związek **14b**, stosując L-(+)-winian dimetylu (10,05 g, 56,4 mmol), cykloheksanon (27,68 g, 282,0 mmol, 29,1 ml, 5 eq), kwas *p*-toluenosulfonowy (100 mg, 0,5 mmol) oraz toluen (200 ml). Uzyskałem 5,25 g (20,3 mmol) diestru **14c** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 36%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4,84 (s, 2H), 3,84 (s, 6H), 1,77–1,61 (m, 8H), 1,48–1,39 (m, 2H). [α]²⁵_D = -26° (c = 1 w CHCl₃). TLC R_f = 0,37 (Hex:AcOEt = 8:2).

(1*S*,2*S*)-(+)-cykloheksano-1,2-dikarboksylan dimetylu (16)

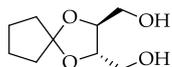
Diester **16** otrzymałem, postępując zgodnie z przepisem podanym w literaturze.²⁴⁶

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3,68 (s, 6H), 2,69–2,57 (m, 2H), 2,13–2,02 (m, 2H), 1,86–1,74 (m, 2H), 1,44–1,22 (m, 4H). [α]²⁵_D = +20,5° (c = 1,08 w CHCl₃).

(4*S*,5*S*)-(-)-trans-2,2-dimetylo-4,5-di(hydroksymetylo)-1,3-dioksolan (15a)

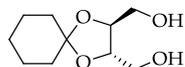
W kolbie dwuszyjnej umieściłem bezwodny THF (10 ml) i LiAlH₄ (260 mg, 6,85 mmol, 1,5 eq). Całość ochłodziłem za pomocą łaźni lodowej, a następnie w ciągu 5 min wkropliłem roztwór estru **14a** (1,00 g, 4,58 mmol) w bezwodnym THF (5 ml). Łażnię usunąłem i mieszaninę kontynuowałem w temperaturze pokojowej przez 48 h. Po tym czasie nadmiar LiAlH₄ rozłożyłem, dodając mieszaninę THF:H₂O (10:1 v/v). Powstały osad odsączyłem i przemyłem małą ilością AcOEt. Do przesączu dodałem wodę destylowaną (50 ml) i stężony roztwór HCl do uzyskania pH około 4-5 (względem papierka uniwersalnego). Warstwę wodną oddzieliłem, a warstwę organiczną przemyłem solanką (10 ml) i wysuszyłem bezwodnym MgSO₄. Rozpuszczalniki usunąłem, używając wyparki obrotowej. Otrzymałem 0,657 g (4,05 mmol) diolu **15a** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 88%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4,05–4,00 (m, 2H), 3,85–3,79 (ddd, *J* = 11,8; 2,6; 1,4 Hz, 2H), 3,79–3,69 (ddd, *J* = 11,8; 2,6; 1,4 Hz, 2H), 2,39 (bs, 2H), 1,45 (s, 6H). [α]²⁵_D = -2° (c = 1 w CHCl₃).

(2S,3S)-(-)-trans-2,3-di(hydroksymetylo)-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan (15b)

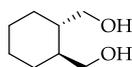
W kolbie dwuszyjnej o pojemności 50 ml umieściłem bezwodny THF (15 ml) i LiAlH_4 (460 mg, 12,12 mmol, 1,86 eq). Całość ochłodziłem za pomocą łaźni lodowej, a następnie w ciągu 5 min wkropliłem roztwór estru **14b** (1,59 g, 6,51 mmol) w bezwodnym THF (15 ml). Łażnię usunąłem i mieszanie kontynuowałem w temperaturze pokojowej przez 72 h. Po tym czasie nadmiar LiAlH_4 rozłożyłem, dodając mieszaninę THF:H₂O (4:1 v/v). Powstały osad odsączyłem i przemyłem małą ilością THF i DCM. Przesącz przelałem do kolby kulistej i zateżyłem przy pomocy wyparki obrotowej. Następnie dodałem solankę (15 ml) i ekstrahowałem DCM (4x 10 ml). Warstwy organiczne połączyłem i wysuszyłem bezwodnym MgSO_4 . Po oddzieleniu środka suszącego rozpuszczalnik usunąłem poprzez destylację pod obniżonym ciśnieniem, używając wyparki obrotowej. Otrzymałem 1,132 g (6,01 mmol) diolu **15b** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 92%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4,01–3,94 (m, 2H), 3,84–3,77 (m, 2H), 3,77–3,69 (m, 2H), 2,24–2,18 (m, 2H), 1,94–1,77 (m, 4H), 1,77–1,64 (m, 4H). $[\alpha]^{25}_D = -5^\circ$ ($c = 1$ w CHCl_3).

(2S,3S)-(-)-trans-2,3-di(hydroksymetylo)-1,4-dioksaspiro[4.5]dekan (15c)

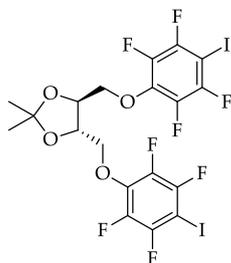
Diol **15c** otrzymałem w analogiczny sposób jak związek **15b**, stosując bezwodny THF (15 ml), LiAlH_4 (420 mg, 11,1 mmol, 1,85 eq) oraz roztwór diestru **14c** (1,55 g, 6,0 mmol) w bezwodnym THF (15 ml). Uzyskałem 1,158 g (5,73 mmol) diestru **15c** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 95%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4,06–3,99 (m, 2H), 3,87–3,77 (m, 2H), 3,77–3,66 (d, 2H), 2,26 (s, 2H), 1,69–1,57 (m, 8H), 1,46–1,38 (m, 2H). $[\alpha]^{25}_D = -8^\circ$ ($c = 1$ w CHCl_3).

(1S,2S)-(-)-1,2-di(hydroksymetylo)cycloheksan (17)

W kolbie dwuszyjnej umieściłem bezwodny THF (20 ml) i LiAlH_4 (2,75 g, 72,46 mmol, 4 eq). Całość ochłodziłem za pomocą łaźni lodowej, a następnie w ciągu 5 min wkropliłem roztwór estru **16** (3,59 g, 17,93 mmol) w bezwodnym THF (50 ml). Łażnię usunąłem i mieszanie kontynuowałem w temperaturze pokojowej przez 2,5 h. Po tym czasie nadmiar LiAlH_4 rozłożyłem, dodając mieszaninę THF:H₂O (1:1 v/v), 4M NaOH (5 ml) i wodę destylowaną (10 ml). Powstały osad odsączyłem i przemyłem kilka razy świeżą porcją THF, po czym przesącz zateżyłem przy pomocy wyparki obrotowej. Następnie dodałem solankę (10 ml) i ekstrahowałem Et₂O (4x 10 ml). Warstwy organiczne połączyłem i wysuszyłem bezwodnym MgSO_4 . Rozpuszczalniki usunąłem, używając wyparki obrotowej, otrzymując 2,06 g (14,30 mmol) czystego diolu **17** w postaci bezbarwnego oleju, co odpowiada wydajności 80%. Produkt podczas przechowywania w temperaturze pokojowej zestalił się.

t.top. 53–55°C (lit.²⁴⁷ 60°C). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3,84 (bs, 2H), 3,61 (dd, $J = 11,2; 2,8$ Hz, 2H), 3,51 (dd, $J = 11,1; 6,8$ Hz, 2H), 1,82–1,68 (m, 2H), 1,68–1,57 (m, 2H), 1,39–1,29 (m, 2H), 1,29–1,16 (m, 2H), 1,11–0,95 (m, 2H). $[\alpha]^{25}_D = -14^\circ$ ($c = 0,5$ w CHCl_3). TLC $R_f = 0,10$ (Hex:AcOEt = 8:2).

(4S,5S)-(-)-trans-2,2-dimetylo-4,5-di(2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenoksymetylo)-1,3-dioksolan ((S,S)-D1a)

W kolbie umieściłem diol **15a** (0,50 g, 3,08 mmol), pentafluorojodobenzen 4,33 g (14,73 mmol, 1,96 ml) oraz Cs_2CO_3 (2,51 g, 7,70 mmol, 2,5 eq). Mieszaninę ogrzewałem w temperaturze 150–155°C przez 5 h, po czym ochłodziłem do temp. pokojowej. Dodałem 10 ml wody destylowanej i mieszałem przez 5 min. Warstwę organiczną oddzieliłem, a wodną ekstrahowałem CHCl_3 (3x 5 ml). Warstwy organiczne połączyłem, przemyłem wodą destylowaną i wysuszyłem bezwodnym MgSO_4 . Po oddzieleniu środka suszącego rozpuszczalnik usunąłem, używając wyparki obrotowej. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelazem krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 9:1. Otrzymałem 1,19 g (1,68 mmol) produktu w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 55%. Olej zestala się podczas przechowywania w zamrażalniku.

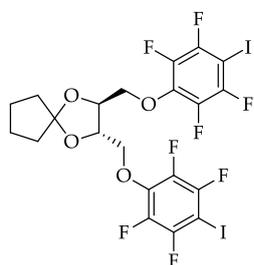
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4,57–4,43 (m, 4H), 4,43–4,37 (m, 2H), 1,47 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 148,64, 146,21, 141,75, 139,10, 137,84, 110,66, 76,23, 74,07, 64,46 (t, $J_{\text{C-F}} = 28,1$ Hz), 26,74. $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ -120,87 (m),

-154,16 (m). **HRMS** (ESI): m/z znalezione 710,8755; obliczone dla $C_{19}H_{13}F_8I_2O_4$ $[M+H]^+$ 710,8775. $[\alpha]^{25}_D = -20^\circ$ ($c = 0,6$ w $CHCl_3$). **TLC** $R_f = 0,40$ (Hex:AcOEt = 9:1).

Ogólna procedura otrzymywania donorów ((S,S)-D1b, (S,S)-D1c, (S,S)-D2 i (S,S)-D3

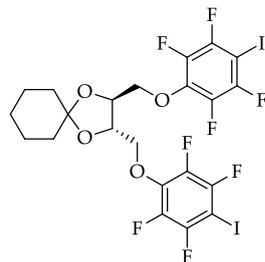
W kolbie kulistej przygotowałem zawiesinę NaH (5 eq) w suchym DMF, którą schłodziłem w łaźni lodowej, a następnie wkropiłem roztwór odpowiedniego diolu (**15b-c**, **17** lub (*R*)-BINOLu) (1 eq) w bezwodnym DMF w ciągu 15 min. Mieszaninę mieszałem przez 45 min w temperaturze pokojowej, po czym dodałem roztwór pentafluorodobenzenu (4 eq) w bezwodnym DMF i mieszałem przez kolejne 24 h. Po tym czasie dodałem wodę destylowaną w celu rozłożenia nadmiaru NaH i całość ekstrahowałem DCM. Warstwy organiczne połączyłem, wysuszyłem bezwodnym $MgSO_4$ i usunąłem rozpuszczalniki, używając wyparki obrotowej. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelą krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 15:1.

(2S,3S)-(-)-trans-2,3-di(2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenoksymetylo)-1,4-dioksaspiro[4.4]-dekan ((S,S)-D1b)



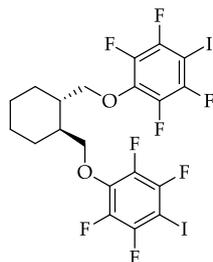
Wydajność: 33%. Bezbarwny olej. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,53–4,39 (m, 4H), 4,39–4,32 (m, 2H), 1,96–1,76 (m, 4H), 1,76–1,60 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 148,49, 146,07, 141,78, 139,29, 137,85, 120,57, 76,18, 74,21, 64,52 (t, $J_{C-F} = 28,1$ Hz), 37,15, 23,48. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -120,92 (m), -154,07 (m). $[\alpha]^{25}_D = -12^\circ$ ($c = 1$ w $CHCl_3$). **TLC** $R_f = 0,41$ (Hex).

(2S,3S)-(-)-trans-2,3-di(2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenoksymetylo)-1,4-dioksaspiro[4.5]-dekan ((S,S)-D1c)

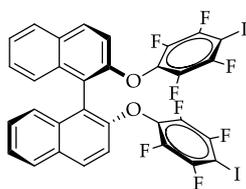


Wydajność: 71%. Bezbarwny olej. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,55–4,42 (m, 4H), 4,42–4,34 (m, 2H), 1,72–1,61 (m, 4H), 1,61–1,50 (m, 4H), 1,44–1,34 (m, 2H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 148,51, 146,08, 141,77, 139,28, 137,93, 111,27, 75,99, 74,33, 64,38 (t, $J_{C-F} = 28,1$ Hz), 36,29, 24,93, 23,73. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -121,02 (m), -154,07 (m). **HRMS** (ESI): m/z znalezione 750,9059; obliczone dla $C_{22}H_{17}F_8I_2O_4$ $[M+H]^+$ 750,9088. $[\alpha]^{25}_D = -12^\circ$ ($c = 0,5$ w $CHCl_3$). **TLC** $R_f = 0,68$ (Hex:AcOEt = 9:1).

(1S,2S)-(+)-1,2-di(2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenoksymetylo)cykloheksan ((S,S)-D2)



Wydajność: 71%. Bezbarwne ciało stałe, **t.top.** 49–56°C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,34–4,25 (m, 4H), 2,02–1,92 (m, 2H), 1,92–1,79 (m, 4H), 1,53–1,25 (m, 4H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 148,52, 146,08, 142,01, 139,49, 138,42, 78,05, 63,77 (t, $J_{C-F} = 28,1$ Hz), 39,76, 29,44, 25,68. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$): δ -121,32 (m), -154,53 (m). **HRMS** (ESI): m/z znalezione 714,8823; obliczone dla $C_{20}H_{14}F_8I_2O_2Na$ $[M+Na]^+$ 714,8853. $[\alpha]^{25}_D = +18^\circ$ ($c = 1$ w $CHCl_3$). **TLC** $R_f = 0,44$ (Hex).

(R)-(-)-2,2'-bis(2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenoksy)-1,1'-binaftyl ((R)-D3)

Wydajność: 43%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 186–189°C. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,94 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,86 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,47–7,41 (m, 2H), 7,39 (d, $J = 9,0$, 2H), 7,34–7,29 (m, 2H), 7,18 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 153,23, 148,01, 145,58, 141,22, 138,71, 135,25, 133,29, 130,55, 130,40, 128,12, 127,20, 125,48, 125,15, 118,78, 117,51, 65,21 (t, $J_{\text{C-F}} = 28,0$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ -121,13 (m), -150,87 (m). **FTIR** $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1478, 1208, 1081, 962, 824, 763. **HRMS** (ESI): m/z znalezione 872,8411; obliczone dla $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{F}_8\text{I}_2\text{O}_2\text{K}$ $[\text{M}+\text{K}]^+$ 872,8436. $[\alpha]_D^{25} = -57,5^\circ$ ($c = 0,4$ w CHCl_3). **TLC** $R_f = 0,33$ (Hex:AcOEt = 15:1).

Kokryształ **4,4'-apy·(S,S)-D1a**: **t.top.** 100–102°C (heptan/DCM)

Kokryształ **4,4'-apy·(S,S)-D1c**: **t.top.** 113–115°C (heptan/DCM)

Kokryształ **4,4'-apy·(S,S)-D2**: **t.top.** 153–154°C (heptan/DCM)

Kokryształ **4,4'-apy·(R)-D3**: **t.top.** 188–191°C (heptan/DCM)

LITERATURA

1. Desiraju G.R., *Crystal engineering. The design of organic solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
2. Desiraju G.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8342–8356.
3. Desiraju G.R., *J. Chem. Sci.*, **2010**, *122*, 667–675.
4. Pepinsky R., *Phys. Rev. A*, **1955**, *100*, 971.
5. Schmidt G.M.J., *Pure Appl. Chem.*, **1971**, *27*, 647–678.
6. Rissanen K., in *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, 2012, vol. 1, pages 459–498.
7. Lehn J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, *27*, 89–112.
8. Desiraju G.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2311–2327.
9. Aakeröy C.B., Desper J., Elisabeth E., Helfrich B.A., Levin B., Urbina J.F., *Zeitschrift für Krist.*, **2005**, *220*, 325–332.
10. Aakeröy C.B., Baldrighi M., Desper J., Metrangolo P., Resnati G., *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 16240–16247.
11. Corey E.J., *Pure Appl. Chem.*, **1967**, *14*, 19–38.
12. Beyer T., Price S.L., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 2647–2655.
13. Wasio N.A., Quardokus R.C., Brown R.D., Forrest R.P., Lent C.S., Corcelli S.A., Christie J.A., Henderson K.W., Kandel S.A., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 21011–21017.
14. van Bolhuis F., Koster P.B., Migchelsen T., *Acta Crystallogr.*, **1967**, *23*, 90–91.
15. Kitaigorodskii A.I., *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, **1973**.
16. Desiraju G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9952–9967.
17. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Priimagi A., Resnati G., Terraneo G., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 2478–2601.
18. Oliveira V., Cremer D., Kraka E., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 6845–6862.
19. Desiraju G.R., Vittal J.J., Ramanan A., *Crystallization and Crystal Growth*, in: *Crystal Engineering*, World Scientific Publishing CO. Pte. Ltd., Signapore, **2011**, pp. 77–97.
20. Steiner T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 48–76.
21. Brammer L., *Faraday Discuss.*, **2017**, *203*, 485–507.
22. Bauzá A., Frontera A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 24748–24753.
23. Bauzá A., Frontera A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 7340–7343.
24. Taylor M.S., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *413*, 213270.
25. Bundhun A., Ramasami P., Murray J.S., Politzer P., *J. Mol. Model.*, **2013**, *19*, 2739–2746.
26. Alcock N.W., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, *15*, 1–58.
27. <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article619> (dostęp: 05.05.2022).
28. Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa, **2012**, pp. 644–645.
29. Chambers R.D., *Fluorine in Organic Chemistry*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, **2004**.
30. Reddy D.S., Ovchinnikov Y.E., Shishkin O. V., Struchkov Y.T., Desiraju G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4085–4089.
31. Haiduc I., *Secondary Bonding*, in: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Taylor & Francis Group, New York, **2004**, pp. 1215–1224.
32. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Guedes Da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L., *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 10121–10138.
33. Bauzá A., Mooibroek T.J., Frontera A., *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 2496–2517.
34. Wang H., Wang W., Jin W.J., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 5072–5104.
35. Clark T., Hennemann M., Murray J.S., Politzer P., *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 291–296.
36. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J., *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 1637–1641.
37. Jeffrey G.A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, Oxford, **1997**.
38. Dunitz J.D., Taylor R., *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 89–98.
39. Kołodziejczyk A., *Naturalne związki organiczne*, PWN, Warszawa, **2013**.
40. Etter M.C., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120–126.
41. Bernstein J., Davis R.E., Shimon L., Chang N. -L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1555–1573.
42. Griessl S., Lackinger M., Edelwirth M., Hietschold M., Heckl W.M., *Single Mol.*, **2002**, *3*, 25–31.
43. Leiserowitz L., *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1976**, *32*, 775–802.
44. Duchamp D.J., Marsh R.E., *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1969**, *25*, 5–19.
45. Tothadi S., Koner K., Dey K., Addicoat M., Banerjee R., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 15588–15594.
46. MacGillivray L.R., *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 3311–3317.
47. Ericson D.P., Zurfluh-Cunningham Z.P., Groeneman R.H., Elacqua E., Reinheimer E.W., Noll B.C., MacGillivray L.R., *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*, 5744–5748.
48. Hutchins K.M., Sumrak J.C., MacGillivray L.R., *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1052–1055.
49. Yelgaonkar S.P., Swenson D.C., MacGillivray L.R., *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 3569–3573.
50. Varshney D.B., Gao X., Frišćić T., MacGillivray L.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 646–650.
51. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1210–1250.
52. Matthews R.P., Welton T., Hunt P.A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 3238–3253.
53. Bürgi H.-B., Capelli S.C., Goeta A.E., Howard J.A.K., Spackman M.A., Yufit D.S., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3512.

54. Rusek M., Kwaśna K., Budzianowski A., Katrusiak A., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *124*, 99–106.
55. Patrick C.R., Prosser G.S., *Nature*, **1960**, *187*, 1021–1021.
56. Beaumont T.G., Davis K.M.C., *Nature*, **1968**, *218*, 865.
57. Aspley C.J., Boxwell C., Buil M.L., Higgitt C.L., Long C., Perutz R.N., *Chem. Commun.*, **1999**, 1027–1028.
58. Krygowski T.M., Bankiewicz B., Czarnocki Z., Palusiak M., *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 4895–4908.
59. Palusiak M., Simon S., Solà M., *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 5241–5248.
60. Dutta A., Jana A.D., Gangopadhyay S., Das K.K., Marek J., Marek R., Brus J., Ali M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 15845.
61. Filipović J.P.B., Zarić S.D., *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 4947–4958.
62. Tahlí A., Köc Ü., Elshaarawy R., Kautz A., Janiak C., *Crystals*, **2016**, *6*, 23.
63. Janiak C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896.
64. Martinez C.R., Iverson B.L., *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 2191–2201.
65. Dance I., *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 22–27.
66. Waters M.L., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2002**, *6*, 736–741.
67. Bryliński M., *Chem. Biol. Drug Des.*, **2018**, *91*, 380–390.
68. Wakchaure P.D., Ganguly B., *J. Phys. Chem. B*, **2022**, *126*, 1076–1084.
69. Loeffler J.R., Fernández-Quintero M.L., Schaperl M., Liedl K.R., *J. Chem. Inf. Model.*, **2020**, *60*, 2304–2313.
70. Sygula A., Fronczek F.R., Sygula R., Rabideau P.W., Olmstead M.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3842–3843.
71. Coates G.W., Dunn A.R., Henling L.M., Ziller J.W., Lobkovsky E.B., Grubbs R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3641–3649.
72. Wang Z.M., Sharpless K.B., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 8302–8303.
73. Kolb H.C., VanNieuwenhze M.S., Sharpless K.B., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2483–2547.
74. Gilday L.C., Robinson S.W., Barendt T.A., Langton M.J., Mullaney B.R., Beer P.D., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7118–7195.
75. Colin M., *Ann. Chim.*, **1814**, *91*, 252–272.
76. Guthrie F., *J. Chem. Soc.*, **1863**, *16*, 239–244.
77. Dumas J.M., Peurichard H., Gomel M.J., *Res. Synop.*, **1978**, 54–55.
78. Dumas J.M., Kern M., Janierdubry J.L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 1785–1790.
79. Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloos L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K., *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 1711–1713.
80. Eskandari K., Lesani M., *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 4739–4746.
81. Fourmigué M., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2009**, *13*, 36–45.
82. Dikundwar A.G., Row T.N.G., *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 1713–1716.
83. Suslonov V. V., Soldatova N.S., Ivanov D.M., Galmés B., Frontera A., Resnati G., Postnikov P.S., Kukushkin V.Y., Bokach N.A., *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 5360–5372.
84. Guo W., Galoppini E., Gilardi R., Rydja G.I., Ghen Y.H., *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 231–237.
85. Aakeröy C.B., Wijethunga T.K., Desper J., Daković M., *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*, 3853–3861.
86. Panikkattu V. V., Sinha A.S., Aakeröy C.B., *CrystEngComm*, **2022**, *24*, 738–742.
87. Riel A.M.S., Decato D.A., Sun J., Massena C.J., Jessop M.J., Berryman O.B., *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 5828–5836.
88. Riel A.M.S., Rowe R.K., Ho E.N., Carlsson A.C.C., Rappé A.K., Berryman O.B., Ho P.S., *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2870–2880.
89. Portela S., Fernández I., *Molecules*, **2021**, *26*, 1885.
90. Metrangolo P., Neukirch H., Pilati T., Resnati G., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 386–395.
91. Kolář M., Hostaš J., Hobza P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 9987–9996.
92. Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M., *Inorganics*, **2019**, *7*, 11–17.
93. Huber S.M., Scanlon J.D., Jimenez-Izal E., Ugalde J.M., Infante I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 10350–10357.
94. Kryukova M.A., Ivanov D.M., Kinzhalov M.A., Novikov A.S., Smirnov A.S., Bokach N.A., Yu. Kukushkin V., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 13671–13675.
95. Nair N.G., Prasad K., Babu H.C., Hariharan M., *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22*, 2318–2327.
96. Bosch E., Barnes C.L., *Cryst. Growth Des.*, **2002**, *2*, 299–302.
97. Dominikowska J., Rybarczyk-Pirek A.J., Guerra C.F., *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 597–607.
98. Dominikowska J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 21938–21946.
99. Reddy D.S., Craig D.C., Desiraju G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4090–4093.
100. Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R., *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2514–2524.
101. Desiraju G.R., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2019**, *75*, 1188–1189.
102. Bosch E., Kruse S.J., Krueger H.R., Groeneman R.H., *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*, 3092–3096.
103. Shapiro N.M., Bosch E., Unruh D.K., Krueger H.R., Groeneman R.H., *CrystEngComm*, **2021**, *23*, 8265–8268.
104. Farina A., Meille S.V., Messina M.T., Metrangolo P., Resnati G., Vecchio G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2433–2436.
105. Walsh R.B., Padgett C.W., Metrangolo P., Resnati G., Hanks T.W., Pennington W.T., *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 165–175.
106. Thaimattam R., Sharma C.V.K., Clearfield A., Desiraju G.R., *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 103–106.
107. Caronna T., Liantonio R., Logothetis T.A., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4500–

- 4501.
108. Guido E., Metrangolo P., Panzeri W., Pilati T., Resnati G., Ursini M., Logothetis T.A., *J. Fluor. Chem.*, **2005**, *126*, 197–207.
109. Sinnwell M.A., Blad J.N., Thomas L.R., MacGillivray L.R., *IUCrJ*, **2018**, *5*, 491–496.
110. Bosch E., Kruse S.J., Reinheimer E.W., Rath N.P., Groeneman R.H., *CrystEngComm*, **2019**, *21*, 6671–6675.
111. Kruse S.J., Bosch E., Brown F., Groeneman R.H., *Cryst. Growth Des.*, **2020**, *20*, 1969–1974.
112. Quentin J., C. Swenson D., R. MacGillivray L., *Molecules*, **2020**, *25*, 907.
113. Wilcken R., Zimmermann M.O., Lange A., Joerger A.C., Boeckler F.M., *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 1363–1388.
114. Grasberger B.L., Lu T., Schubert C., Parks D.J., Carver T.E., Koblisch H.K., Cummings M.D., *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, 909–912.
115. Shirman T., Lamere J.F., Shimon L.J.W., Gupta T., Martin J.M.L., Van Der Boom M.E., *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 3066–3072.
116. Lucassen A.C.B., Vartanian M., Leitus G., *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 1671–1673.
117. Aakeröy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R., Frontera A., Legon A.C., Nicotra F., Rissanen K., Scheiner S., Terraneo G., Metrangolo P., Resnati G., *Pure Appl. Chem.*, **2019**, *91*, 1889–1892.
118. Vogel L., Wonner P., Huber S.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 1880–1891.
119. Oliveira V., Kraka E., Cremer D., *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 488–502.
120. Kumar V., Xu Y., Bryce D.L., *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 3275–3286.
121. Werz D.B., Gleiter R., Rominger F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10638–10639.
122. Allan R.E., Gornitzka H., Kärcher J., Paver M.A., Rennie M.-A., Russell C.A., Raithby P.R., Stalke D., Steiner A., Wright D.S., *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, **1996**, 1727–1730.
123. Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 3184–3190.
124. Lee L.M., Elder P.J.W., Cozzolino A.F., Yang Q., Vargas-Baca I., *Main Gr. Chem.*, **2010**, *9*, 117–133.
125. Garrett G.E., Gibson G.L., Straus R.N., Seferos D.S., Taylor M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 4126–4133.
126. Doyranlı C., Çolak B., Lacinel G., Can M., Koyuncu F.B., Koyuncu S., *Polymer (Guildf.)*, **2017**, *108*, 423–431.
127. Lindner B.D., Coombs B.A., Schaffroth M., Engelhart J.U., Tverskoy O., Rominger F., Hamburger M., Bunz U.H.F., *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 666–669.
128. Gomes A.C., Biswas G., Banerjee A., Duax W.L., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1989**, *45*, 73–75.
129. Ams M.R., Trapp N., Schwab A., Milić J. V., Diederich F., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 323–333.
130. Chivers T., Gao X., Parvez M., *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 9–15.
131. Wu J., Lai G., Li Z., Lu Y., Leng T., Shen Y., Wang C., *Dye. Pigment.*, **2016**, *124*, 268–276.
132. Bryant J.J., Lindner B.D., Bunz U.H.F., *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 1038–1044.
133. Linder T., Badiola E., Baumgartner T., Sutherland T.C., *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 4520–4523.
134. Girolami G.S., *J. Chem. Educ.*, **2009**, *86*, 1200–1201.
135. Scheiner S., *Int. J. Quantum Chem.*, **2013**, *113*, 1609–1620.
136. Benz S., Poblador-Bahamonde A.I., Low-Ders N., Matile S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 5408–5412.
137. Lee L.M., Tsemperouli M., Poblador-Bahamonde A.I., Benz S., Sakai N., Sugihara K., Matile S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 810–814.
138. Fanfrlík J., Zierkiewicz W., Švec P., Růžičková Z., Řezáč J., Michalczuk M., Růžička A., Michalska D., Hobza P., *J. Mol. Model.*, **2017**, *23*, 328.
139. Alkorta I., Elguero J., Frontera A., *Crystals*, **2020**, *10*, 180.
140. Braddock-Wilking J., Schieser M., Brammer L., Huhmann J., Shaltout R., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *499*, 89–98.
141. Das D., Jetti R.K.R., Boese R., Desiraju G.R., *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*, 675–681.
142. Das D., Desiraju G.R., *Chem. Asian J.*, **2006**, *1*, 231–244.
143. Gamekkanda J.C., Sinha A.S., Desper J., Daković M., Aakeröy C.B., *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 10539–10547.
144. Aakeröy C.B., Panikkattu S., Chopade P.D., Desper J., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 3125–3136.
145. De Silva V., Averkiev B.B., Sinha A.S., Aakeröy C.B., *Molecules*, **2021**, *26*, 4125.
146. Biot N., Romito D., Bonifazi D., *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 536–543.
147. Robertson C.C., Wright J.S., Carrington E.J., Perutz R.N., Hunter C.A., Brammer L., *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 5392–5398.
148. Reichardt C., *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2319–2358.
149. Etter M.C., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4601–4610.
150. Coombs B.A., Lindner B.D., Edkins R.M., Rominger F., Beeby A., Bunz U.H.F., *New J. Chem.*, **2012**, *36*, 550–553.
151. Li D., Li H., Liu M., Chen J., Ding J., Huang X., Wu H., *Polymer (Guildf.)*, **2013**, *54*, 6158–6164.
152. De Vleeschouwer F., Denayer M., Pinter B., Geerlings P., De Proft F., *J. Comput. Chem.*, **2018**, *39*, 557–572.
153. Thalladi V.R., Dabros M., Gehrke A., Weiss H.-C., Boese R., *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 598–599.
154. Spackman M.A., Jayatilaka D., *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 19–32.
155. Tan S.L., Jotani M.M., Tiekink E.R.T., *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2019**, *75*, 308–318.
156. Dey A., Jetti R.K.R., Boese R., Desiraju G.R., *CrystEngComm*, **2003**, *5*, 248–252.
157. Saha B.K., Nangia A., *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 393–401.
158. Tomura M., Akhtaruzzaman M., Suzuki K., Yamashita Y., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2002**, *58*, o373–o375.
159. Panikkattu V. V., Tran A., Sinha A.S., Reinheimer E.W., Guidez E.B., Aakeröy C.B., *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 7168–7178.

160. Ishigaki Y., Shimomura K., Asai K., Shimajiri T., Akutagawa T., Fukushima T., Suzuki T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2022**, 95, 522–531.
161. CSD Space Group Statistics – Space Group Number Ordering Space, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/ccdcresources>, (accessed 12 April 2022).
162. Aakeröy C.B., Salmon D.J., *CrystEngComm*, **2005**, 7, 439–448.
163. Lemmerer A., *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, **2020**, 76, 746–752.
164. Remenar J.F., Morissette S.L., Peterson M.L., Moulton B., MacPhee J.M., Guzmán H.R., Almarsson Ö., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8456–8457.
165. Soni S.R., Ghosh A., *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 174, 812–822.
166. Kumari N., Bhattacharya B., Roy P., Michalchuk A.A.L., Emmerling F., Ghosh A., *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19, 6482–6492.
167. Aitipamula S., Banerjee R., Bansal A.K., Biradha K., Cheney M.L., Choudhury A.R., Desiraju G.R., Dikundwar A.G., Dubey R., Duggirala N., Ghogale P.P., Ghosh S., Goswami P.K., Goud N.R., Jetti R.R.K.R., Karpinski P., Kaushik P., Kumar D., Kumar V., Moulton B., Mukherjee A., Mukherjee G., Myerson A.S., Puri V., Ramanan A., Rajamannar T., Reddy C.M., Rodriguez-Hornedo N., Rogers R.D., Row T.N.G., Sanphui P., Shan N., Shete G., Singh A., Sun C.C., Swift J.A., Thaimattam R., Thakur T.S., Kumar Thaper R., Thomas S.P., Tothadi S., Vangala V.R., Variankaval N., Vishweshwar P., Weyna D.R., Zaworotko M.J., *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 2147–2152.
168. Eichstaedt K., Wasilewska A., Wicher B., Gdaniec M., Połoński T., *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 1282–1293.
169. Munakata M., Wu L.P., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y., Sugimoto K., Ino I., *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **1999**, 373–378.
170. Mizyed S., Ashram M., Miller D.O., Georghiou P.E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2001**, 1916–1919.
171. Sudbrake C., Müller B., Vahrenkamp H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1999, 2009–2012.
172. Mukherjee A., Desiraju G.R., *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 3735–3739.
173. Das D., Banerjee R., Mondal R., Howard J.A.K., Boese R., Desiraju G.R., *Chem. Commun.*, **2006**, 555–557.
174. Gdaniec M., *CrystEngComm*, **2007**, 9, 286–288.
175. Kirchner M.T., Bläser D., Boese R., Desiraju G.R., *CrystEngComm*, **2009**, 11, 229–231.
176. Zhao S., Kang L., Ge H., Yang F., Wang C., Li C., Wang Q., Zhao M., *Synth. Commun.*, **2012**, 42, 3569–3578.
177. Kotha S., Kashinath D., Lahiri K., Sunoj R.B., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 4003–4013.
178. Wu X., Liu X., Zhao G., *Tetrahedron Asymmetry*, **2005**, 16, 2299–2305.
179. Pradhan B., Pathak S.K., Gupta R.K., Gupta M., Pal S.K., Achalkumar A.S., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 6117–6130.
180. Ponzini F., Zaghera R., Hardcastle K., Siegel J.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2323–2325.
181. Kimura F., Oshima W., Matsumoto H., Uekusa H., Aburaya K., Maeyama M., Kimura T., *CrystEngComm*, **2014**, 16, 6630–6634.
182. Li Z.S., Chen J.X., Huang Y.B., Chen G.R., Lan T. Van, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2006**, 62, o777–o779.
183. Thallapally P.K., Chakraborty K., Katz A.K., Carrell H.L., Kotha S., Desiraju G.R., *CrystEngComm*, **2001**, 3, 134–136.
184. Boese R., Polk M., Bläser D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 245–247.
185. Thalladi V.R., *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1999**, C55, 698–700.
186. Seth S.K., *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2018**, 74, 600–606.
187. Baydere C., Taşçı M., Dege N., Arslan M., Atalay Y., Golenya I.A., *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2019**, 75, 746–750.
188. Thakur T.S., Kirchner M.T., Bläser D., Boese R., Desiraju G.R., *CrystEngComm*, **2010**, 12, 2079–2085.
189. Saha B.K., Saha A., Sharada D., Rather S.A., *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 1–6.
190. Thalladi V.R., Weiss H.C., Bläser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8702–8710.
191. Suzuki T., Tsuji T., Okubo T., Okada A., Obana Y., Fukushima T., Miyashi T., Yamashita Y., *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 8954–8960.
192. Collings J.C., Roscoe K.P., Robins E.G., Batsanov A.S., Stimson L.M., Howard J.A.K., Clark S.J., Marder T.B., *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1740–1746.
193. Bhandary S., Chopra D., *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 3027–3036.
194. Bear J.C., Cockcroft J.K., Williams J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 1731–1734.
195. Centore R., Borbone F., Carella A., Causà M., Fusco S., Gentile F.S., Parisi E., *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 1229–1236.
196. Boivin L.-P., Dupont W., Leclerc M., Gendron D., *J. Org. Chem.*, **2021**, 86, 16548–16557.
197. Metrangolo P., Meyer F., Pilati T., Resnati G., Terraneo G., *Chem. Commun.*, **2008**, 1635–1637.
198. Meyer F., Pilati T., Konidaris K.F., Metrangolo P., Resnati G., *Molecules*, **2017**, 22, 1–10.
199. Szell P.M.J., Gabidullin B., Bryce D.L., *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2017**, 73, 153–162.
200. Liefbrig J., Jeannin O., Fourmigué M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 6200–6210.
201. Zheng Q.N., Liu X.H., Chen T., Yan H.J., Cook T., Wang D., Stang P.J., Wan L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6128–6131.
202. Tao Z., Wang T., Wu D., Feng L., Huang J., Wu X., Zhu J., *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 7010–7013.
203. Ruben M., Payer D., Landa A., Comisso A., Gattinoni C., Lin N., Collin J.P., Sauvage J.P., De Vita A., Kern K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15644–15651.
204. Yang Z., Fromm L., Sander T., Gebhardt J., Schaub T.A., Görling A., Kivala M., Maier S., *Angew. Chem.*, **2020**, 132, 9636–9642.
205. Aakeröy C.B., Beatty A.M., Helfrich B.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14425–14432.

206. Lucassen A.C.B., Karton A., Leitus G., Shimon L.J., W., Martin J.M.L., van der Boom M.E., *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 386–392.
207. Zhang Y., Wang J.G., Wang W., *Crystals*, **2019**, *9*, 140.
208. Bedeković N., Piteša T., Eraković M., Stilić V., Cinčić D., *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22*, 2644–2653.
209. Gdaniec M., Połoński T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7353–7354.
210. Połoński T., Szyrzyng M., Gdaniec M., Nowak E., Herman A., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2001**, *12*, 797–800.
211. Gdaniec M., Milewska M.J., Połoński T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 392–395.
212. Szyrzyng M., Nowak E., Gdaniec M., Milewska M.J., Herman A., Połoński T., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7380–7384.
213. Olszewska T., Nowak E., Gdaniec M., Połoński T., *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 2568–2571.
214. Wasilewska A., Milewska M.J., Gdaniec M., Połoński T., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2009**, *20*, 1472–1475.
215. Liefbrig J., Niassy A.G., Jeannin O., Fourmigué M., *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 50–57.
216. Metrangolo P., Meyer F., Pilati T., Proserpio D.M., Resnati G., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 5765–5772.
217. Brown E. V., Granneman G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 621–627.
218. Zhang Q.B., Ban Y.L., Yuan P.F., Peng S.J., Fang J.G., Wu L.Z., Liu Q., *Green Chem.*, **2017**, *19*, 5559–5563.
219. Suzuki H., *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. An Application of Molecular Orbital Theory*, Academic Press, New York, **1967**, pp. 499–520.
220. Miyaura N., Suzuki A., *Org. Synth.*, **1990**, *68*, 130.
221. Koyama M., Ohtani N., Kai F., Moriguchi I., Inouye S., *J. Med. Chem.*, **1987**, *30*, 552–562.
222. Lenk C.T., Djerassi C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 3493–3495.
223. 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 Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., 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 J.R., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels D.A., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., *Gaussian 09 (Revision A.02)*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
224. Dennington R.D., Keith T.A., Millam J.M., *GaussView, version 5.0.8*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2008**.
225. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M., *Crystal09*, Università di Torino, Torino, **2009**.
226. Granovsky A.A., *FireFly, version 8*, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index>.
227. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347–1363.
228. Podolyan Y., Leszczynski J., *Int. J. Quantum Chem.*, **2009**, *109*, 8–16.
229. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., J.A. M.J., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., *Gaussian 16 (Revision C.01)*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2019**.
230. Dennington R.D., Keith T.A., Millam J.M., *GaussView, version 6.1.1*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2019**.
231. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A., *CrystalExplorer17*, University of Western Australia, **2017**.
232. Kaźmierczak M., Katrusiak A., *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2019**, *75*, 865–869.
233. Scilabra P., Terraneo G., Resnati G., *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 1313–1324.
234. Dhaka A., Jeannin O., Aubert E., Espinosa E., Fourmigué M., *Molecules*, **2021**, *26*, 1–8.
235. Bondi A., *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441–451.
236. Pilgram K., Zupan M., Skiles R., *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, *7*, 629–633.
237. Agneeswari R., Tamilavan V., Song M., Hyun M.H., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 8515–8524.
238. Bryant J.J., Zhang Y., Lindner B.D., Davey E.A., Appleton A.L., Qian X., Bunz U.H.F., *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 7479–7486.
239. Kotha S., Chakraborty K., Brahmachary E., *Synlett*, **1999**, 1621–1623.
240. Aitken R.A., *Sci. Synth.*, **2004**, *13*, 777–822.
241. Davies K.E., Domany G.E., Farhat M., Herbert J.A.L., Jefferson A.M., de los A. Guttierrez Martin M., Suschitzky H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1984**, *53*, 2465.
242. Boudjada A., Hernandez O., Meinel J., Mani M., Paulus W., *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **2001**, *57*, 1106–1108.
243. Weis C.D., *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 2964–2965.

244. Servalli M., Trapp N., Schlüter A.D., *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 15003–15012.
245. Mongin O., Papamicaël C., Hoyler N., Gossauer A., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5568–5580.
246. Jayachandra S.B., Gahlot U.S., Singh T.K., Khan-Duri C.H., The Process for the Preparation of an Antipsychotic Agent, WO 2012/131606 A1, **2012**.
247. Lemiègre L., Lesetre F., Combret J.C., Maddaluno J., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 415–427.

ZAŁĄCZNIK NR 1: PARAMETRY KRYSTALOGRAFICZNE

	[S]CC-I	CH ₃ [S]CC-I	[S](CC-I) ₂	[Se]CC-I	CH ₃ [Se]CC-I	[S]CC-H	CH ₃ [S]CC-H	[S](CC-H) ₂
wzór sumaryczny	C ₈ H ₃ IN ₂ S	C ₉ H ₅ IN ₂ S	C ₁₀ H ₂ I ₂ N ₂ S	C ₈ H ₃ IN ₂ Se	C ₉ H ₅ IN ₂ Se	C ₈ H ₄ N ₂ S	C ₉ H ₆ N ₂ S	C ₁₀ H ₄ N ₂ S
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	286,09	300,12	436,01	332,99	347,01	160,20	174,22	184,22
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
λ [Å]	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> [K]	130	130	130	130	130	120(2)	120(2)	120(2)
<i>a</i> [Å]	7,1869(5)	14,1112(3)	7,7624(3)	4,0859(2)	6,8522(1)	7,0864(17)	7,7115(12)	3,8229(4)
<i>b</i> [Å]	6,5569(4)	7,3656(2)	7,8688(3)	10,4759(5)	10,2290(2)	7,2742(16)	6,6984(7)	13,577(2)
<i>c</i> [Å]	9,1958(5)	18,8739(4)	18,3856(7)	11,1405(6)	14,4493(3)	8,0919(18)	15,627(2)	16,0274(18)
α [°]	90	90	90	64,627(5)	73,204(2)	63,727(16)	90	90
β [°]	99,757(6)	94,167(2)	99,064(3)	82,096(4)	82,360(2)	72,446(18)	96,869(12)	95,064(9)
γ [°]	90	90	90	80,144(4)	88,572(2)	71,470(18)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	427,07(4)	1956,53(9)	1108,98(8)	423,39(4)	960,86(4)	348,23(15)	801,4(2)	828,61(18)
<i>Z</i>	2	8	4	2	4	2	4	4
ρ [g·cm ⁻³]	2,225	2,038	2,611	2,612	2,399	1,528	1,444	1,477
μ (mm ⁻¹)	31,25	27,33	46,03	34,14	30,12	0,38	0,34	0,33
<i>N</i> _{ref}	5984	17001	8345	5700	42888	3675	7926	8972
<i>N</i> _{ref} (niezależne)	948	1999	2181	1671	3925	1279	1496	1556
<i>N</i> _{ref} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	934	1889	1896	1659	3724	1242	1308	1435
<i>R</i> _{int}	0,090	0,075	0,075	0,028	0,104	0,026	0,025	0,041
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,042	0,029	0,049	0,024	0,040	0,031	0,054	0,035
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,106	0,077	0,136	0,066	0,111	0,084	0,147	0,097
<i>S</i>	1,096	1,069	1,041	1,133	1,058	1,081	1,081	1,072

	[Se]CC-H	CH ₃ [Se]CC-H	[Se](CC-H) ₂	[Se]I	CH ₃ [SI]	CH ₃ [SeI]	K1·pfp ₃	K2·pfp ₃
wzór sumaryczny	C ₈ H ₄ N ₂ Se	C ₉ H ₆ N ₂ Se	C ₁₀ H ₄ N ₂ Se	C ₆ H ₃ IN ₂ Se	C ₇ H ₅ IN ₂ S	C ₇ H ₅ IN ₂ Se	C ₄₂ H ₂₁ F ₁₅ O ₃	C ₄₅ H ₂₇ F ₁₅ O ₃
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	207,09	221,12	231,11	308,97	276,10	322,99	858,59	900,66
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> [K]	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	293(2)	120	120
<i>a</i> [Å]	3,8432(2)	7,4180(3)	3,8602(7)	4,3666(6)	7,5877(2)	7,6829(3)	7,3486(5)	7,2665(9)
<i>b</i> [Å]	7,9917(4)	20,5727(6)	18,532(4)	8,2998(12)	19,7756(5)	19,8606(10)	13,4451(11)	12,624(2)
<i>c</i> [Å]	11,3940(7)	10,7308(4)	11,695(2)	11,1477(17)	11,0416(3)	11,1174(4)	18,0278(14)	21,022(3)
α [°]	90	90	90	68,600(11)	90	90	76,600(6)	90
β [°]	95,211(5)	100,612(3)	90,711(15)	85,365(12)	100,583(3)	101,406(3)	81,506(6)	96,557(10)
γ [°]	90	90	90	79,404(11)	90	90	82,344(6)	90
<i>V</i> [Å ³]	348,51(3)	1609,60(10)	836,6(3)	369,70(10)	1628,62(8)	1662,87(12)	1704,6(2)	1915,8(5)
<i>Z</i>	2	8	4	2	8	8	2	2
ρ [g·cm ⁻³]	1,973	1,825	1,835	2,775	2,252	2,580	1,673	1,561
μ (mm ⁻¹)	5,305	4,601	4,431	9,17	4,119	8,161	0,160	0,147
<i>N</i> _{ref}	4087	17112	13278	4687	24355	24535	14470	3758
<i>N</i> _{ref} (niezależne)	1623	4315	2255	1539	4391	4492	6021	3758
<i>N</i> _{ref} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1612	3886	1728	1342	4028	4185	3355	2914
<i>R</i> _{int}	0,028	0,030	0,082	0,045	0,051	0,069	0,092	0,039
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,025	0,032	0,057	0,041	0,035	0,063	0,147	0,045
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,067	0,095	0,166	0,112	0,101	0,186	0,421	0,131
<i>S</i>	1,061	1,110	1,081	1,058	1,064	1,071	1,452	1,158



	K3-pfp₃	K4-pfp₃	K5-pfp₃	K6-pfp₃	[Se]₂-pfb	[Se]₂-pfn	CH₃[Se]	(CH₃)₂[Se]
wzór sumaryczny	C ₃₉ H ₂₁ F ₁₅ O ₃ S ₃	C ₃₆ H ₁₈ B ₃ F ₁₅ O ₆	C ₄₂ H ₂₄ F ₁₅ N ₃ O ₃	C ₄₈ H ₂₁ F ₁₅ O ₃	C ₁₈ H ₈ F ₆ N ₄ Se ₂	C ₂₂ H ₈ F ₈ N ₄ Se ₂	C ₇ H ₆ N ₂ Se	C ₈ H ₈ N ₂ Se
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	918,74	863,93	903,64	930,65	552,19	638,23	197,10	211,12
układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trygonalny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny	rombowy
grupa przestrzenna	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 3 ₂	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Fddd</i>
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	1,54186	0,71073	0,71073
<i>T</i> [K]	120	120	120	120	120	120	120(2)	120
<i>a</i> [Å]	7,3334(2)	7,6615(6)	7,1486(12)	18,8206(11)	7,5887(3)	6,7457(2)	8,0071(4)	7,4555(12)
<i>b</i> [Å]	12,8515(4)	14,9701(10)	13,221(3)	18,8206(11)	7,6505(3)	20,7291(8)	21,3999(9)	12,922(3)
<i>c</i> [Å]	19,1060(5)	15,6028(10)	20,548(3)	19,3589(19)	8,8790(4)	7,7777(2)	8,1090(4)	34,233(6)
α [°]	89,400(2)	103,875(5)	86,020(15)	90	104,712(3)	90	90	90
β [°]	84,594(2)	99,877(6)	82,115(13)	90	97,007(3)	101,117(2)	94,781(4)	90
γ [°]	88,214(2)	89,997(6)	77,273(15)	120	107,168(3)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1791,72(9)	1710,0(2)	1874,9(6)	5938,5(9)	465,43(3)	1067,17(6)	1384,65(11)	3298,0(10)
<i>Z</i>	2	2	2	6	1	2	8	16
ρ [g·cm ⁻³]	1,703	1,678	1,601	1,561	1,970	1,986	1,891	1,701
μ (mm ⁻¹)	0,327	0,165	0,152	0,145	4,043	5,184	5,335	4,486
<i>N</i> _{ref}	7035	5608	6676	102835	7210	5688	12415	12285
<i>N</i> _{ref} (niezależne)	7035	5608	6676	21296	2491	1832	3721	1108
<i>N</i> _{ref} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6103	3440	2708	16793	2414	1766	3085	932
<i>R</i> _{int}				0,044	0,023	0,033	0,046	0,033
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,079	0,064	0,260	0,036	0,026	0,044	0,115	0,022
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,290	0,231	0,610	0,081	0,070	0,133	0,124	0,061
<i>S</i>	1,155	1,155	1,832	0,990	1,082	1,152	1,046	1,095

	(CH ₃ O) ₂ [Se]	[S]-pfn ₂	CH ₃ [Se] ₂ -pfb	nafto[S] ₂ -pfb	nafto[Se] ₂ -pfn	tcm-tcya·MeOH ₃	tcm ₂ -tipfb	tmt-bor
wzór sumaryczny	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ Se	C ₂₆ H ₄ F ₁₆ N ₂ S	C ₂₀ H ₁₂ F ₆ N ₄ Se ₂	C ₂₆ H ₁₂ F ₆ N ₄ S ₂	C ₃₀ H ₁₂ F ₈ N ₄ Se ₂	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₃ S ₃	C ₃₀ H ₁₈ F ₃ I ₃ N ₆	C ₆ H ₁₂ BN ₃ O ₃
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	243,12	680,36	580,26	558,52	738,35	468,62	900,20	185,00
układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trygonalny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>R</i> 3 <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
λ [Å]	0,71073	1,54186	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	1,54186	0,71073
<i>T</i> [K]	120	120	120	120	120	120	293	120
<i>a</i> [Å]	3,93810(10)	7,6100(3)	7,7784(3)	7,059(2)	7,5712(9)	17,1902(9)	16,0041(6)	15,4509(12)
<i>b</i> [Å]	12,3573(3)	10,5723(4)	8,0362(3)	9,052(3)	9,6071(11)	17,1902(9)	13,8407(5)	8,8707(5)
<i>c</i> [Å]	18,0322(4)	15,4636(5)	9,4700(3)	9,470(3)	10,3629(13)	13,5384(6)	16,0377(7)	14,7582(13)
α [°]	90	107,770(3)	106,647(3)	69,35(2)	105,377(9)	90	90	90
β [°]	92,428(2)	91,415(3)	98,292(3)	85,31(2)	111,063(9)	90	119,362(3)	116,803(6)
γ [°]	90	98,210(3)	111,305(3)	81,20(2)	101,152(9)	120	90	90
<i>V</i> [Å ³]	876,74(4)	1169,55(8)	507,53(3)	559,3(3)	642,36(14)	3464,7(4)	3096,1(2)	1805,4(3)
<i>Z</i>	4	2	1	2	1	6	4	8
ρ [g·cm ⁻³]	1,842	1,932	1,898	1,658	1,909	1,348	1,931	1,361
μ (mm ⁻¹)	4,248	2,672	3,713	0,314	2,968	0,352	24,203	0,106
<i>N</i> _{ref}	8949	11747	7792	7596	10174	16815	9293	8541
<i>N</i> _{ref} (niezależne)	1626	3922	2720	3011	3448	2045	5204	1677
<i>N</i> _{ref} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	1558	3529	2613	2462	3355	1941	4878	1481
<i>R</i> _{int}	0,038	0,021	0,030	0,027	0,026	0,030	0,078	0,062
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,029	0,032	0,032	0,052	0,024	0,024	0,105	0,118
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,084	0,090	0,086	0,162	0,064	0,063	0,291	0,310
<i>S</i>	1,085	1,068	1,050	1,131	1,049	1,041	1,380	1,210



	tmt-1,4-dipfb	tmt-tipfb	tmt2-tieb2-PhCH₃	tmt2-tiepfb2-PhCH₃	tmt-hq	tmt-pfhq	tmt-btca	tmt2-res_{5,5}
wzór sumaryczny	C ₁₂ H ₉ F ₄ I ₂ N ₃	C ₁₂ H ₉ F ₃ I ₃ N ₃	C ₄₃ H ₃₂ I ₆ N ₆	C ₄₃ H ₂₆ F ₆ I ₆ N ₆	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₂	C ₁₂ H ₁₁ F ₄ N ₃ O ₂	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₆	C ₄₅ H ₅₁ N ₆ O ₁₁
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	525,02	632,92	1394,15	1502,12	233,27	305,24	333,30	851,41
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
λ [Å]	1,54186	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> [K]	120	293	120	120	120	120	120	120
<i>a</i> [Å]	4,20580(10)	4,3362(5)	10,1805(9)	10,155(4)	17,7218(16)	4,6057(3)	8,1739(7)	7,4811(5)
<i>b</i> [Å]	12,9301(4)	26,243(3)	18,0242(15)	17,888(11)	7,5983(8)	7,2488(5)	8,8079(6)	13,2486(9)
<i>c</i> [Å]	27,2262(6)	14,8111(17)	13,3307(12)	13,790(7)	9,2247(8)	19,9813(12)	10,5524(7)	22,7328(16)
α [°]	90	90	90	90	90	84,353(5)	96,697(6)	83,580(6)
β [°]	90,003(2)	98,248(9)	109,397(7)	111,23(4)	98,636(7)	89,663(5)	91,267(6)	89,808(5)
γ [°]	90	90	90	90	90	75,218(5)	90,712(6)	73,560(5)
<i>V</i> [Å ³]	1480,60(7)	1668,0(3)	2307,3(4)	2335(2)	1228,1(2)	641,76(7)	754,26(10)	2146,5(3)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4	2	2	2
ρ [g·cm ⁻³]	2,355	2,520	2,007	2,005	1,262	1,580	1,468	1,318
μ (mm ⁻¹)	33,769	5,647	4,075	4,046	0,088	0,148	0,116	0,095
<i>N</i> _{ref}	12903	9818	33827	22742	8918	6764	8051	11597
<i>N</i> _{ref} (niezależne)	2399	3933	6234	4197	1663	3382	4017	11597
<i>N</i> _{ref} [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2134	3837	4881	3226	1496	2733	3140	5703
<i>R</i> _{int}	0,079	0,041	0,056	0,094	0,020	0,050	0,053	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,108	0,026	0,059	0,063	0,036	0,046	0,078	0,093
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,318	0,073	0,161	0,177	0,103	0,136	0,229	0,281
<i>S</i>	1,508	1,086	0,994	1,031	1,086	1,088	1,043	1,063

	tmt-dcres	tmt-pfres	4,4'-apy·(S,S)-D1c	4,4'-apy·(S,S)-D2	4,4'-apy·(R)-D3
wzór sumaryczny	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₂	C ₁₂ H ₁₁ F ₄ N ₃ O ₂	C ₃₂ H ₂₄ F ₈ I ₂ N ₄ O ₄	C ₃₀ H ₂₂ F ₈ I ₂ N ₄ O ₂	C ₄₂ H ₂₀ F ₈ I ₂ N ₄ O ₂
<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	302,15	305,24	934,35	876,31	1018,42
układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	rombowy	rombowy
grupa przestrzenna	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
<i>T</i> [K]	120	120	120	120	120
<i>a</i> [Å]	11,2065(17)	7,2733(3)	10,4002(10)	5,2031(2)	11,5438(5)
<i>b</i> [Å]	11,2971(11)	9,1772(4)	13,3883(13)	17,8566(4)	14,8242(7)
<i>c</i> [Å]	12,5266(14)	20,9518(10)	14,2970(14)	32,8945(8)	21,8290(17)
α [°]	106,244(8)	100,058(4)	68,135(8)	90	90
β [°]	113,374(9)	93,975(4)	70,540(8)	90	90
γ [°]	92,900(10)	107,721(3)	69,104(7)	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1373,9(3)	1300,44(10)	1679,3(3)	3056,22(15)	3735,5(4)
<i>Z</i>	4	4	2	4	4
ρ [g·cm ⁻³]	1,461	1,559	1,848	1,905	1,811
μ (mm ⁻¹)	0,473	0,146	1,961	2,143	1,768
<i>N</i> _{ref}	11029	13917	44176	38579	54653
<i>N</i> _{ref} (niezależne)	5239	6925	17217	8255	10101
<i>N</i> _{ref} [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4372	5519	16177	6979	8360
<i>R</i> _{int}	0,055	0,043	0,054	0,047	0,052
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,045	0,058	0,046	0,036	0,046
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0,129	0,174	0,137	0,091	0,123
<i>S</i>	1,047	1,066	1,067	1,080	1,087



ZAŁĄCZNIK NR 2: SPIS DOROBKU NAUKOWEGO I OSIĄGNIĘĆ DODATKOWYCH

PUBLIKACJE:

- 1) **J. Alfuth**, Olivier Jeannin, Marc Fourmigué: Topochemical, Single-Crystal-to-Single-Crystal [2+2] Photocycloadditions Driven by Chalcogen-Bonding Interactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(36), e202206249.

DOI: [10.1002/anie.202206249](https://doi.org/10.1002/anie.202206249) ([10.1002/ange.202206249](https://doi.org/10.1002/ange.202206249))

IF₂₀₂₀ = 15,34 (Q1), MEiN₂₀₂₁ = 200

- 2) **J. Alfuth**, J. Chojnacki, T. Połośki, A. Herman, M. J. Milewska, T. Olszewska: Interplay between Aryl...Perfluoroaryl and Hydrogen Bonding Interactions in Cocrystals of Pentafluorophenol with Molecules of Trigonal Symmetry, *Cryst. Growth Des.*, **2022**, 22(5), 3493–3504.

DOI: [10.1021/acs.cgd.2c00276](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00276)

IF₂₀₂₀ = 4,076 (Q2), MEiN₂₀₂₁ = 100

- 3) **J. Alfuth**, B. Zadykowicz, B. Wicher, K. Kazimierzczuk, T. Połośki, T. Olszewska: Cooperativity of Halogen- and Chalcogen-Bonding Interactions in the Self-Assembly of 4-Iodoethynyl- and 4,7-Bis(iodoethynyl)benzo-2,1,3-chalcogenadiazoles: Crystal Structures, Hirshfeld Surface Analyses, and Crystal Lattice Energy Calculations, *Cryst. Growth Des.*, **2022**, 22(2), 1299–1311.

DOI: [10.1021/acs.cgd.1c01266](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01266)

IF₂₀₂₀ = 4,076 (Q2), MEiN₂₀₂₁ = 100

- 4) **J. Alfuth**, B. Zadykowicz, A. Sikorski, T. Połośki, K. Eichstaedt, T. Olszewska: Effect of Aromatic System Expansion on Crystal Structures of 1,2,5-Thia- and 1,2,5-Selenadiazoles and Their Quaternary Salts: Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties, *Materials*, **2020**, 13(21), 4908.

DOI: [10.3390/ma13214908](https://doi.org/10.3390/ma13214908)

IF₂₀₁₉ = 3,057 (Q2), MNiSW₂₀₁₉ = 140 (lista A)

IF₂₀₁₉ = 3,057 (Q2), MEiN₂₀₂₁ = 140

- 5) **J. Alfuth**, J. Chojnacki, T. Połośki, T. Olszewska: Induction of chirality in 4,4'-azopyridine by halogen-bonding interaction with optically active ditopic donors, *New Journal of Chemistry*, **2019**, 43(14), 5512–5517.

DOI: [10.1039/C8NJ05750H](https://doi.org/10.1039/C8NJ05750H)

IF₂₀₁₇ = 3,201 (Q2), MNiSW₂₀₁₇ = 30 (lista A)

IF₂₀₁₉ = 3,288 (Q2), MNiSW₂₀₁₉ = 70 (lista A)

KSIAŻKI I SKRYPTY:

- 1) **J. Alfuth**, K. Biernacki: *Zbiór zadań z Chemii Organicznej*, Wydawnictwo PG, Gdańsk, 2020. ISBN 978-83-7348-797-0
J. Alfuth, K. Biernacki: *Zbiór zadań z Chemii Organicznej*, Wyd. II, Wydawnictwo PG, Gdańsk, 2020. ISBN 978-83-7348-807-6

STAŻE NAUKOWE:

- 1) Trzymiesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Rennes (Francja) w grupie badawczej profesora Marca Fourmigué w ramach projektu „Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Gdańskiej” POWR.03.05.00-00.Z044/17.
Matière Condensée et Systèmes Electroactifs, Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1, Rennes, Francja, 25.10.2021–25.01.2022

MATERIAŁY KONFERENCYJNE:

- 1) Olivier Jeannin, **J. Alfuth**, Marc Fourmigué: *Topochemical [2+2] Cycloadditions in Chalcogen Bond Organized Cocrystals*, 2nd International Conference on Noncovalent Interactions (ICNI), Strasburg, 18-22 lipca 2022, komunikat.
- 2) **J. Alfuth**: *2,1,3-Benzochalkogenadiazole w inżynierii kryształu*, XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, 20-22 września 2021, komunikat CH2-2.
- 3) **J. Alfuth**, K. Kazimierczuk, T. Olszewska: *Supramolecular motifs in 5H-phenanthridin-6-one–octafluoronaphthalene co-crystal*, 62. Konwersatorium Krystalograficzne, konferencja on-line, 24-25 czerwca 2021, plakat A-45.
- 4) **J. Alfuth**, K. Kazimierczuk, T. Olszewska: *Crystal structures of 4-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole and 4,7-diethynyl-2,1,3-benzothiadiazole*, Joint Polish-German Crystallographic Meeting 2020, Wrocław, 24-27 lutego 2020, plakat P91.
- 5) **J. Alfuth**, T. Połoński, A. Sikorski, T. Olszewska: *Supramolecular self-assembly of halogen-bond-forming quinoline derivatives*, 21st European Symposium on Organic Chemistry, Wiedeń, Austria, 14-18 lipca 2019, plakat 323.
(wyjazd finansowany z programu PROM – Międzynarodowej wymiany stypendialnej doktorantów i kadry akademickiej)
- 6) **J. Alfuth**, K. Kazimierczuk, T. Olszewska: *Supramolecular self-assembly of 6-(5H)-phenanthridinone and 6-(5H)-phenanthridinethione*, 61. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 26-28 czerwca 2019, plakat B-9.
- 7) **J. Alfuth**, T. Połoński, A. Sikorski, T. Olszewska: *Struktury krystaliczne czwartorzędowych soli fenantro[9,10-c]-2,1,3-tiadiazoli*, 60. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 28-29 czerwca 2018, plakat A-39.
- 8) **J. Alfuth**, T. Olszewska, J. Chojnacki, T. Połoński: *Indukowanie czynności optycznej cząsteczek achiralnych poprzez tworzenie kompleksów inkluzyjnych z chiralnymi donorami wiązania halogenowego*, XI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 8-11 kwietnia 2018, plakat P-1.

DZIAŁALNOŚĆ I OSIĄGNIĘCIA DODATKOWE:

- 1) Członkostwo w Uczelnianej Radzie Doktorantów (Samorząd Doktorantów) w kadencji 2020/2021 oraz 2021/2022.
- 2) Webmaster strony internetowej Samorządu Doktorantów (od 2020 roku).
- 3) Webmaster strony internetowej Katedry Chemii Organicznej (od 2019 roku).
- 4) Udział w Ogólnopolskim Wirtualnym Dniu Otwartym Politechniki Gdańskiej (pokazy chemiczne dla uczniów szkół ponadpodstawowych) (19.03.2021).
- 5) Udział w filmie promującym Politechnikę Gdańską (luty 2021).
- 6) Wykład dla uczniów szkół ponadpodstawowych pt. „Gdzie leży granica między chemią organiczną i nieorganiczną?” (w ramach Oferty Wykładów Popularno-Naukowych WCh).
- 7) Laureat Stypendium rektora dla najlepszych doktorantów na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej na rok 2018/2019.
- 8) Złota odznaka absolwenta PG, Gdańsk 2018.
- 9) Złota odznaka absolwenta PG, Gdańsk 2017.
- 10) Czterokrotny laureat Stypendium rektora dla najlepszych studentów na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (lata 2014/2015, 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018).
- 11) Organizacja pokazów oraz warsztatów chemicznych dla młodzieży licealnej w Liceum Magellanum w Gdańsku (6-7 grudnia 2018).
- 12) Nagroda specjalna Prezydenta Miasta Gdańska dla zespołu naukowego w składzie dr hab. inż. Marek Lieder, mgr inż. Milena Jabłońska, Paweł Piotrowski, Paulina Doroszkiewicz, Natalia Ochlak, Jan Alfuth za „Trzy oblicza tlenu grafenu – monowarstwa, hydrożele, membrana” na 10. Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON-INNOWACJE 2014.
- 13) Udział w 10. Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON-INNOWACJE 2014, Gdańsk, 23-24 października 2014.

Na dołączonej płycie CD znajdują się:

- 1) rozprawa doktorska w formacie PDF,
- 2) pliki .cif omawianych w rozprawie struktur krystalicznych.