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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 Połońskiemu

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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 kokrystalizacji z odpowiednio dobranymi koformerami, poszukiwanie metod otrzymywania porowatych struktur krystalicznych stabilizowanych wiązaniami halogenowymi i wodorowymi oraz indukowanie czynności optycznej cząsteczek formalnie achiralnych pod wpływem kokrystalizacji z chiralnymi ditopowymi donorami wiązań halogenowych.

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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 chalkogenowe ... 36
1.2.5. Wiązanie pniktogenowe ... 39
1.2.6. Inne wiązania niekowalencyjne ... 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 chalkogenowych ... 51
3.1.1. Jodoetynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazole ... 51
3.1.2. Etynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazole ... 64
3.2. Przebudowa struktury krystalicznej pod wpływem kokrystalizacji ... 71
3.2.1. Trimery pentafluorofenolu ... 72
3.2.2. Kokryształy 1,2,5-chalkogenadiazoli ... 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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′-dihydroksy-1,1′-binaftyl (1,1′-bi-2-naftol)
CD	–	dichroizm kołowy (ang. *circular dichroism*)
CE	–	efekt Cottona (ang. *Cotton effect*)
ChB	–	wiązanie chalkogenowe
COF	–	kowalencyjny porowaty materiał organiczny (ang. *covalent organic framework*)
CSD	–	krystalograficzna baza danych Cambridge (ang. *Cambridge Structural Database*)
CT	–	efekt przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer*)
d	–	odległość pomiędzy atomami
$\delta_{\%}$	–	parametr opisujący długość wiązania niekowalencyjnego (patrz str. 120)
DCM	–	dichlorometan
DMF	–	*N*,*N*-dimetyloformamid
DMSO	–	dimetylosulfotlenek
E	–	atom chalkogenu (O, S, Se, Te)
ESP	–	potencjał elektrostatyczny
Et	–	grupa etylowa
Et_2O	–	eter dietylowy
HB	–	wiązanie wodorowe
Hex	–	heksan
HS	–	powierzchnia Hirshfelda
ICD	–	indukowany dichroizm kołowy
J	–	stała sprzężenia spinowo-spinowego
Me	–	grupa metylowa
MOF	–	porowate materiały nieorganiczno-organiczne (ang. *metal-organic framework*)
Nu	–	nukleofil
Ph	–	grupa fenylowa
Pn	–	atom pniktogenu (N, P, As, Sb)
PnB	–	wiązanie pniktogenowe
Py	–	pirydyna
SBI	–	oddziaływanie drugorzędowe (ang. *secondary bonding interaction*)
θ	–	kąt walencyjny
t.top.	–	temperatura topnienia
t.wrz.	–	temperatura wrzenia
TADDOL	–	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetraarylo-2,2-dipodstawiony 1,3-dioksolano-4,5-dimetanol
THF	–	tetrahydrofuran
TLC	–	cienkowarstwowa chromatografia cieczowa

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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.

H **C** **N** **O** **F** **Br** **I** **S** **Se** **Te** **B** **Si** **P**

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

1. WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. INŻYNIERIA KRYSZTAŁU

Inżynieria kryształu (nazywana również inżynierią ciała stałego) to próba zrozumienia oddziaływań międzycząsteczkowych w kontekście upakowania w krysztale 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 chalkogenowymi. 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, krystalografii 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 roku[11]), 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 molekuły. 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 homosyntonami (np. **I–II** dla alkoholi, **IV–VI** dla kwasów karboksylowych czy **VII–VIII** dla amidów). Możliwe jest również istnienie tzw. heterosyntonów tworzonych poprzez oddziaływania 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**).

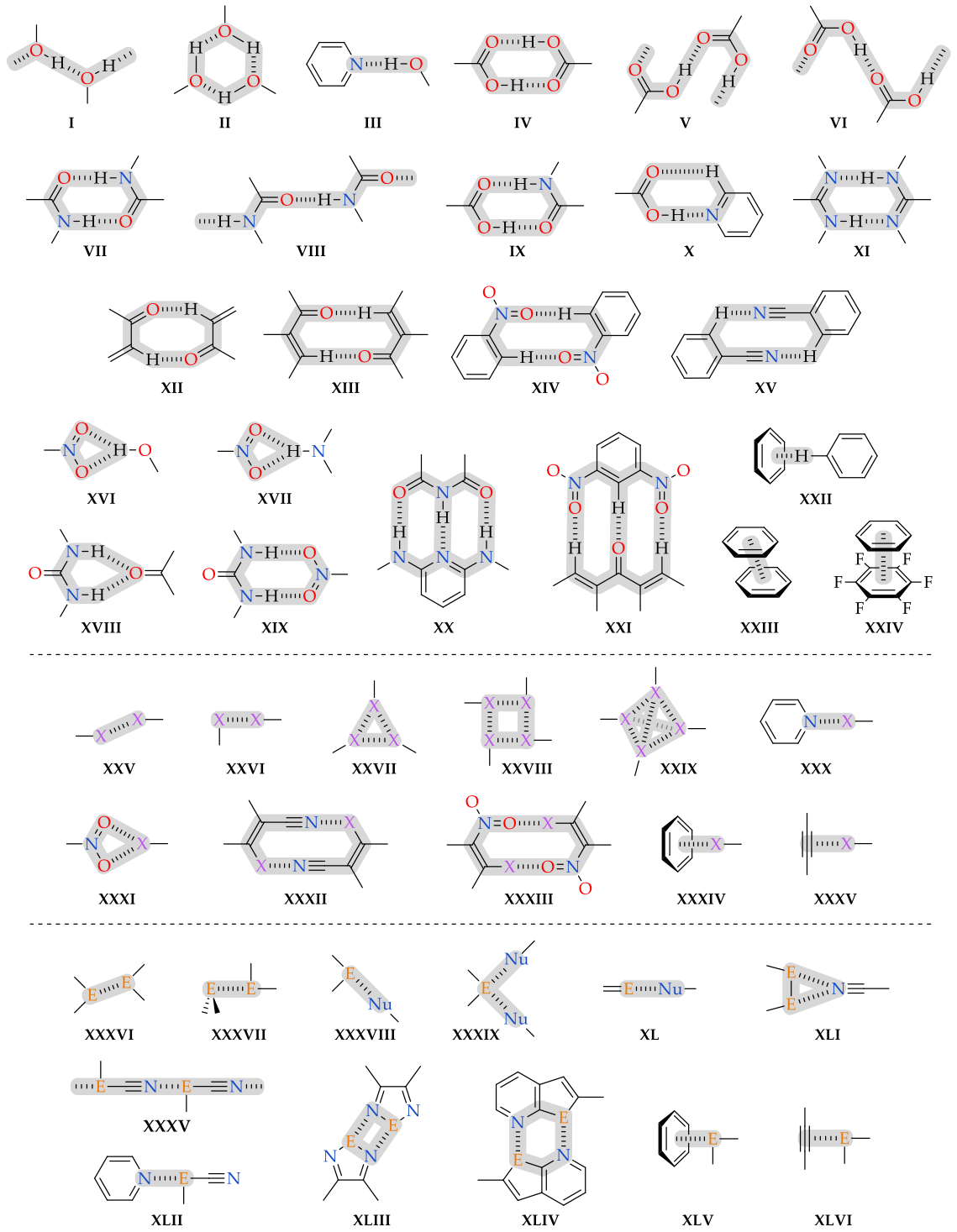
Warto podkreślić, że niektóre z podanych przykładów występują częściej niż inne. Na przykład kwasy mono- i dikarboksylowe nieposiadające dodatkowych grup funkcyjnych zdecydowanie chętniej tworzą dimery (**IV**) niż katemery (**V–VI**).[12,13] Ogólna zasada jest taka, że dobry i uniwersalny synton to 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 krysztale, 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]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

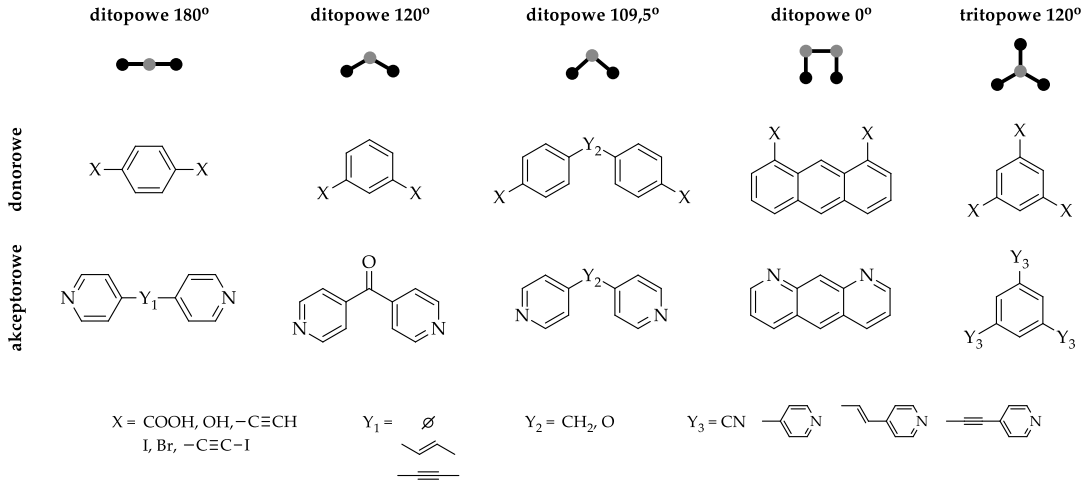


Rysunek 1.1. Wybrane syntony supramolekularne tworzone przez wiązania wodorowe, π-elektronowe, halogenowe oraz chalkogenowe (X – atom halogenu, E – atom chalkogenu, Nu – nukleofil).[8,17,18]

Alternatywnym podejściem w syntezie 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 ulokowane w ściśle określonych miejscach i krystalizujące w przewidywalny sposób. Wśród nich stosuje się podział na tektony donorowe i akceptorowe, których umiejętne połączenie

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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

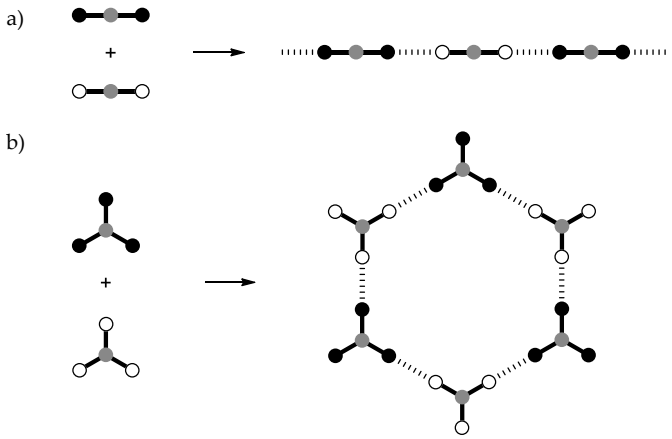


Rysunek 1.2. Przykładowe tektony wykorzystywane w syntezie supramolekularnej.

W zależności od topowości tektonu możemy się spodziewać otrzymania układów:

- zerowymiarowych – skończone klastry cząsteczek (cząsteczki monotopowe),
- jednowymiarowych – nieskończenie 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 pożądanych 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.

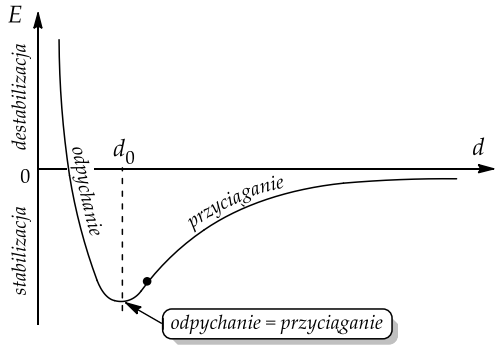
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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. Dodatnie wartości obserwuje się 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 zeru. 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-

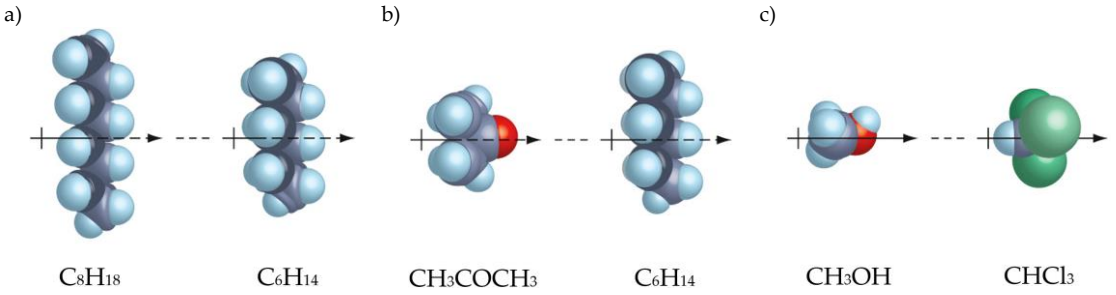
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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, chalkogenowe 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 trwały lub chwilowy moment dipolowy).[27]

Elektrony pozostają w ciągłym ruchu, dlatego nawet w niepolarnej 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 trwały dipol (np. cząsteczka ketonu, Rys. 1.5b), zbliżając się do cząsteczki niepolarnej, 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

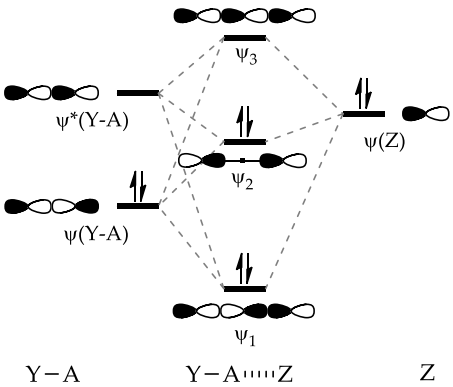
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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, chalkogenowe czy pniktogenowe są szczególnymi przypadkami oddziaływań typu dipol-dipol. Schematycznie można je zapisać w postaci $(Y)_n$–A···Z, gdzie $(Y)_n$–A oznacza donor, a Z – akceptor wiązania, natomiast linia przerywana lub kropkowana (···) 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 chalkogenowym 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···Z. Dla chalkogenów 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 ujednolicić wszystkie oddziaływania międzycząsteczkowe, w niniejszej pracy cząsteczka zawierająca ugrupowanie Y–H będzie rozumiana jako donor wiązania wodorowego.

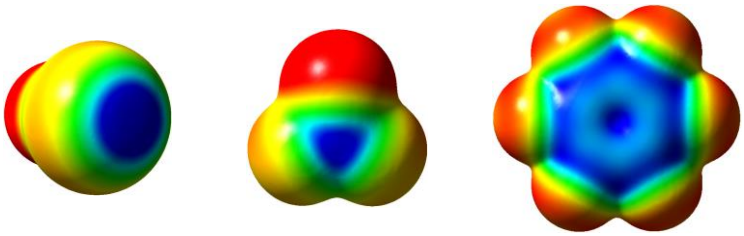
W większości przypadków natura oddziaływań drugorzędowych opiera się na przyciąganiu elektrostatycznym (typu dipol–dipol). Jednak wraz ze wzrostem energii wiązania posiada ono coraz większy charakter kowalencyjny[18] i staje się oddziaływaniem na zasadzie przeniesienia ładunku (ang. *charge transfer*, CT). Zakłada się, że wolna para elektronowa atomu Z zostaje przeniesiona na orbital antywiążący σ^* wiązania Y–A. Wówczas następuje kombinacja czteroelektronowego, trójcentrowego i asymetrycznego układu trzech orbitali atomów Y, A i Z prowadząca do powstania trzech nowych, zhybrydyzowanych 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···Z.[31]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

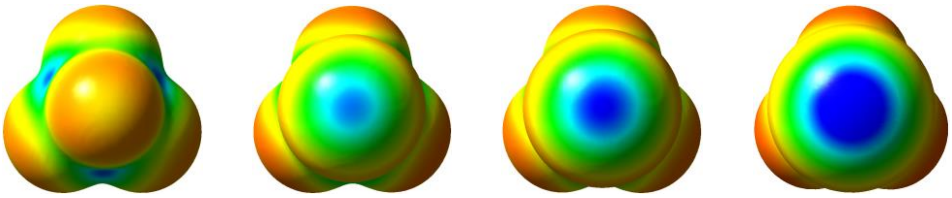
Zaprezentowane powyżej tłumaczenie powstawania oddziaływań drugorzędowych nie uzasadnia jednak wszystkich obserwowanych empirycznie zjawisk, np. faktu, że atomy fluoru i tlenu nie są donorami odpowiednio wiązań halogenowych i chalkogenowych. Stąd naukowcy bardzo często sięgają po alternatywne tłumaczenie 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 antywiążących (odpowiednio σ* i π*). Dziury σ są więc umiejscowione na przedłużeniu wiązania pojedynczego Y–A, dziury π zaś prostopadle do rozważanego fragmentu cząsteczki zawierającego wiązana 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.



F–I $F_2C{=}O$ C_6F_6

Rysunek 1.7. Dziury σ i π na mapach potencjału elektrostatycznego cząsteczek fluorku jodu, fluorofosgenu i heksafluorobenzenu obliczonych z wykorzystaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowanych na warstwicy 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 CF_3–X, gdzie X to kolejno atomy F, Cl, Br i I (Rys. 1.8).

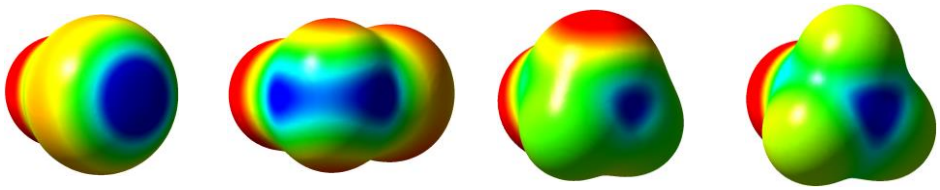


CF_4 CF_3Cl CF_3Br CF_3I

Rysunek 1.8. Wpływ polaryzowalności atomu halogenu na wartość ESP dziury σ na przykładzie cząsteczek CF_3–X.[35] Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwicy 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 = CF_3 niż dla Y = CH_3. 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 donorowych. W ostatnich latach dowiedziono, że region dodatniego potencjału występuje również na kowalencyjnie związanych atomach pniktogenów i tetreli[33] (Rys. 1.9).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



F–I F–Se–Cl F–PH_2 F–GeH_3

Rysunek 1.9. Dziury σ występujące na atomach wybranych grup pierwiastków.[35] Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwicy 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···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

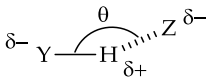
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 ≈ H···Z	Y−H < H···Z	Y−H << H···Z
$d_{H\cdots Z}$ [Å]	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
$d_{Y\cdots Z}$ [Å]	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
$\theta_{Y-H\cdots Z}$ [°]	170 – 180	130 – 170	90 – 130
natura oddziaływania	głównie kowalencyjne	głównie elektrostatyczne	elektrostatyczne, dyspersyjne

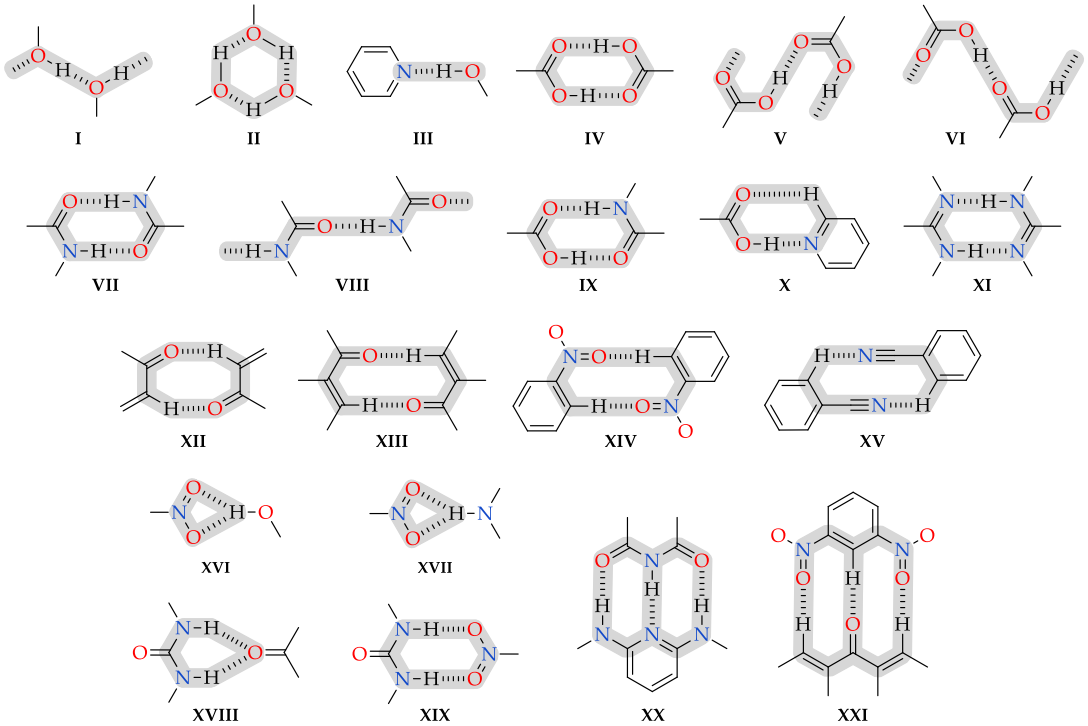
Najsilniejsze znane dotąd wiązanie wodorowe występuje w anionie wodorofluorkowym, HF_2^-, i osiąga wartość około 167 kJ/mol. Fluor jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem układu okresowego, więc wydawać by się mogło, że kowalencyjnie związany „organiczny" fluor w postaci ugrupowania C−F również 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 zwierające ten pierwiastek są szeroko wykorzystywane w inżynierii kryształu. Szczególne 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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).

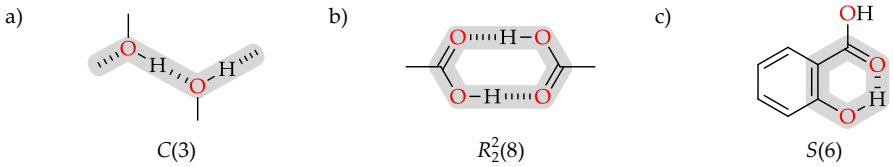


Rysunek 1.10. Popularne syntony supramolekularne tworzone przez wiązania wodorowe.

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 pomija się.

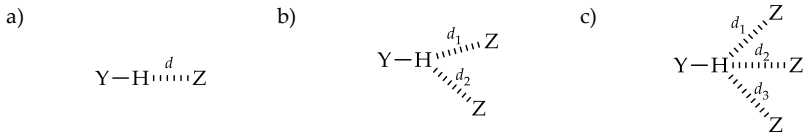
System grafów zaprojektowany został dla wiązań wodorowych, jednak szybko znalazł zastosowanie dla pozostałych oddziaływań drugorzędowych.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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).



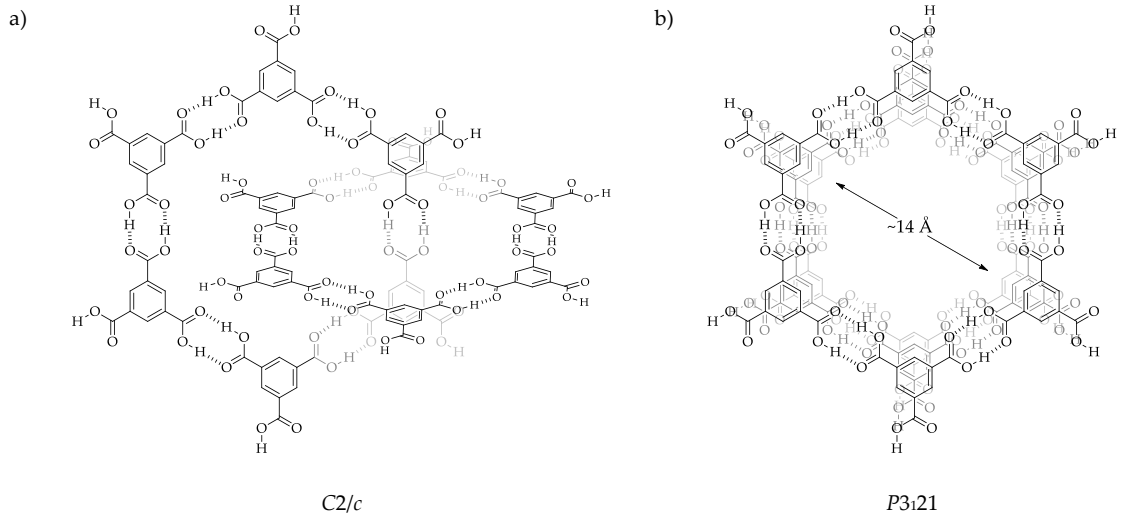
Rysunek 1.12. Typy mostków wodorowych: a) dwucentrowy; b) trójcentrowy; c) czterocentrowy. Długości wiązań *d* mogą, ale nie muszą być równe sobie.[20]

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 –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]

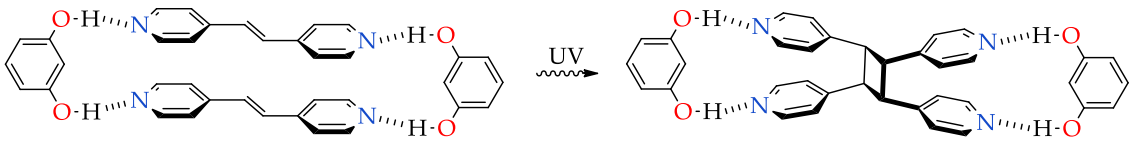
Kwas benzeno-1,3,5-trikarboksylowy (**btca**) w ciele stałym tworzy wysoce uporządkowaną, strukturę o topologii plastra miodu stabilizowaną wiązaniami wodorowymi w formie syntonów **IV** (Rys. 1.13). Na każdy heksagon składa się 6 cząsteczek kwasu, a średnica okręgu, który można wpisać w tę strukturę, 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 kokrystalizacja 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 Schmidta[5] pozwala na zajście reakcji fotodimeryzacji. I rzeczywiście, naświetlanie promieniowaniem UV prowadzi do utworzenia pierścienia cyklobutanu. Atutem tego procesu jest to, że reakcja przebiegła w sposób całkowicie stereospecyficzny oraz z ilościową wydajnością.[46]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

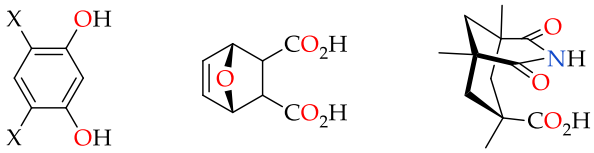


Rysunek 1.13. Schemat sieci krystalicznej dwóch polimorfów kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego (**btca**) krystalizującego w: a) jednoskośnej grupie *C*2/*c*;[44] b) trygonalnej grupie *P*3₁21.[45]



Rysunek 1.14. Reakcja fotodimeryzacji **bpen** w kokrysztale **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 sztywny konformacyjnie bicykliczny kwas dikarboksylowy[49] czy cząsteczki zawierające ugrupowanie −COOH i imidowe[50] (Rys. 1.15).

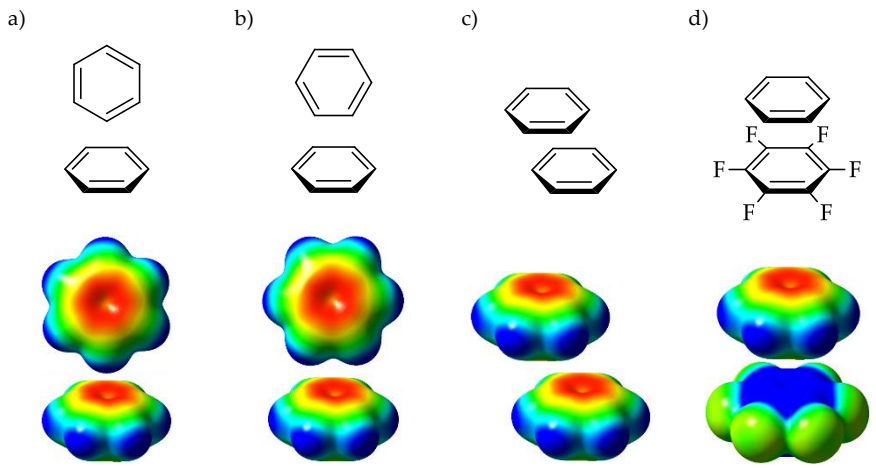


Rysunek 1.15. Cząsteczki donorów wiązań wodorowych wykorzystywane do przeprowadzania reakcji fotocykloaddycji w ciele stałym (X = Cl, Br, I).

1.2.2. Oddziaływania π-stackingowe

Na Rys. 1.1 (str. 13) oprócz syntonów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi, halogenowymi i chalkogenowymi przedstawiłem również trzy obejmujące interakcje pomiędzy pierścieniami aromatycznymi (**XXII–XXIV**). Odzwierciedlają one znane w chemii i inżynierii kryształu oddziaływania π-elektronowe nazywane również oddziaływaniami π···π 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]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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) równolegle przesunięty; d) o ułożeniu kanapkowym. Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwicy 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 występuje więc moment kwadrupolowy, dzięki któremu molekuły mogą układać się w przestrzeni prostopadle do siebie, tworząc układy w kształcie litery T (często nazywanym *face-to-edge*) (Rys. 1.16a-b), lub równolegle − 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 NO_2) 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).

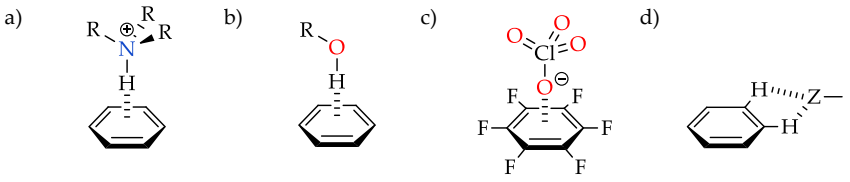
W strukturze krystalicznej benzenu (niezależnie od formy polimorficznej) cząsteczki układają się niemal prostopadle do siebie (oddziaływanie *face-to-edge*).[53] W przypadku heksafluorobenzenu występuje nieco inna agregacja molekuł, ale również nie obserwuje się ułożenia równoległego.[54] Obie substancje są cieczami 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 roku[55] 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 $C_6H_6{\cdot}C_6F_6$ 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 aromatycznymi[56] 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···π (zwane π-wodorowym),

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

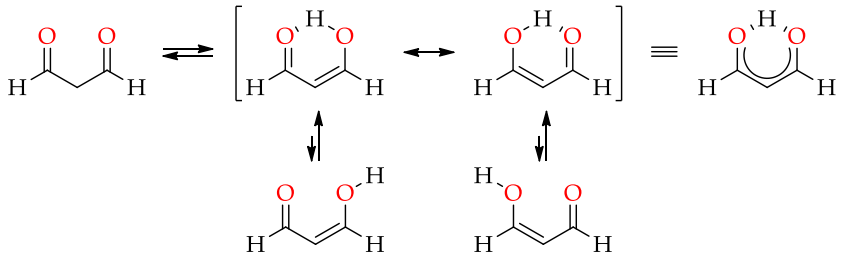
a także kationy metali alkalicznych i przejściowych (Rys. 1.17a-b). Natomiast z pierścieniami perfluorowanymi (ze względu na ich odwróconą polaryzację) mogą oddziaływać aniony[51] (Rys. 1.17c). Elektroujemne atomy mogą również oddziaływać z pierścieniem benzenowym bocznie, prowadząc do powstania słabych wiązań wodorowych C_{Ar}–H···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···π 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.

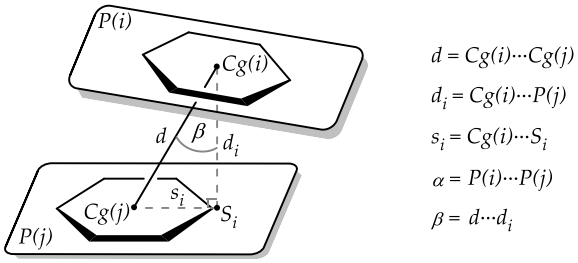


Rysunek 1.18. Formy tautomeryczne i rezonansowe cząsteczki aldehydu malonowego.

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 π···π 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_i. W przypadku układu pierścieni typu *face-to-edge* podaje się parametry jak przy wiązaniu C–H···π, tj. odległość atomu wodoru od centroidy pierścienia oraz kąt $\theta_{C\text{–}H\cdots Cg}$.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



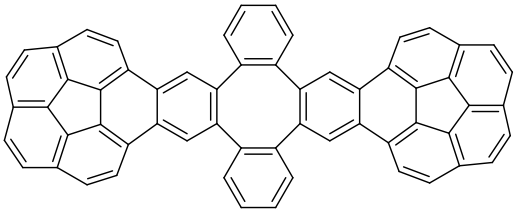
Rysunek 1.19. Parametry opisujące wzajemne położenie pierścieni aromatycznych w przestrzeni.[62]

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 Å.[63–65] Przykłady, w których pierścienie byłyby ułożone dokładnie nad sobą ($s_i \approx 0$ Å) spotyka się niezwykle rzadko. Zazwyczaj są one równolegle przesunięte (ang. *off-set*), nawet w przypadku oddziaływań aren···perfluoroaren.[63]

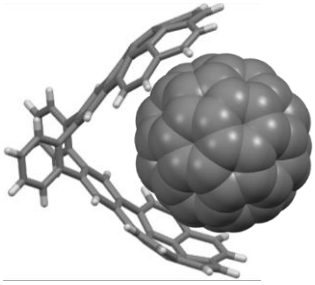
Oddziaływania π-elektronowe, podobnie jak wiązania wodorowe, są powszechne w organizmach żywych. Występują pomiędzy aromatycznymi zasadami purynowymi i pirymidynowymi, są więc odpowiedzialne za dodatkową stabilizację struktury kwasów nukleinowych, a w szczególności podwójnej helisy DNA. Oddziaływania grup hydroksylowych i aminowych oraz kationów amoniowych z pierścieniami aromatycznymi (reszt aminokwasowych fenyloalaniny, tyrozyny czy tryptofanu) prowadzą do stabilizacji drugo- i trzeciorzędowej struktury białek, a także biorą udział w procesie ich fałdowania.[51,52,66] Oddziaływania π···π 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 chalkogenowych, 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 –COOH···N_{Py} (**X**).

W literaturze można znaleźć wiele przykładów struktur krystalicznych opartych prawie wyłącznie na oddziaływaniach π···π. 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).



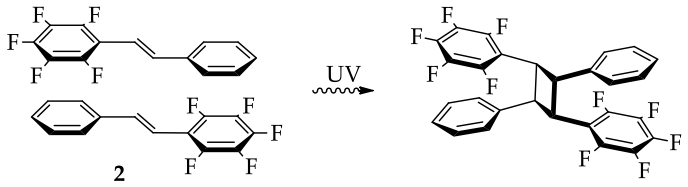
1



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

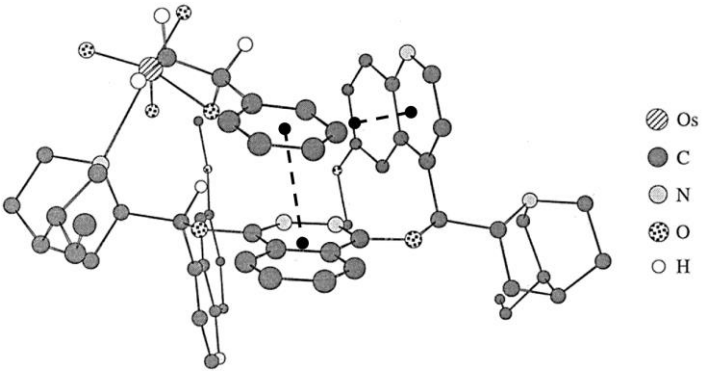
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Podobnie jak wiązania wodorowe, oddziaływania aren···perfluoroaren również zostały wykorzystane w fotochemicznej reakcji tworzenia pierścienia cyklobutanu. W krysztale *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 π···π 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

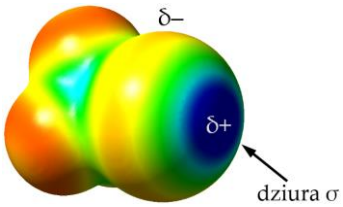
Wiązania halogenowe w porównaniu z wodorowymi zostały zidentyfikowane dość niedawno, niemniej w ostatnich latach zyskały bardzo dużą popularność. Związki je tworzące znalazły zastosowania w wielu dziedzinach, m.in. w inżynierii kryształu, chemii materiałów, optoelektronice, chemii medycznej, organokatalizie 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 $NH_3 \cdot I_2$.[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, tetrahydropiranem i innymi eterami w rozpuszczalnikach organicznych.[77,78]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

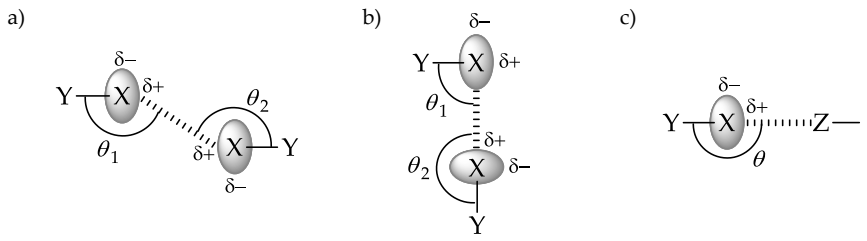
Według definicji obowiązującej od 2013 roku o wiązaniu halogenowym (XB) mówimy wtedy, gdy występuje przyciągające oddziaływanie pomiędzy elektrofilowym obszarem atomu halogenu w jednej cząsteczce a regionem nukleofilowym innej lub tej samej cząsteczki.[79] Schematycznie można to przedstawić w postaci Y−X···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···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 elektronowej[35] (Rys. 1.23).



Rysunek 1.23. Mapa ESP ukazująca anizotropowy rozkład ładunku na atomie jodu cząsteczki CF_3I.

Fakt anizotropowego rozkładu gęstości elektronowej na atomie halogenu sprawia, że jest on atomem amfifilowym (zarówno elektrofilem jak i nukleofilem), a więc może tworzyć, w przeciwieństwie do klasycznych wiązań wodorowych, także oddziaływania halogen···halogen, w których dziura σ oddziałuje z obszarem cząstkowego ładunku ujemnego δ−. Wśród nich wyróżnia się dwa typy wiązań Y−X···X′−Y w zależności od sposobu ułożenia atomów halogenu względem siebie[81] (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 ($\theta_1 \approx 90°$ i $\theta_2 \approx 180°$) 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···halogen wyodrębnia się jako osobną grupę oddziaływań (Rys. 1.24c). Charakterystyczne dla nich jest liniowe ułożenie atomów Y−X···Z (kąt walencyjny zbliżony do kąta półpełnego).



Rysunek 1.24. Możliwe geometrie wiązania halogenowego: a) typ I oddziaływania Y−X···X′−Y; b) typ II oddziaływanie Y−X···X′−Y; c) pozostałe oddziaływania Y−X···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]

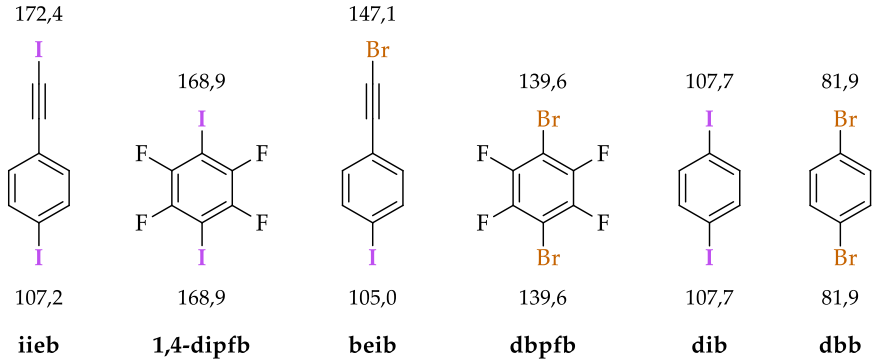
W literaturze można znaleźć również przypadki hiperwalencyjnych atomów halogenów (najczęściej jodu), tj. związanych z więcej niż jednym podstawnikiem. Wówczas na takich atomach występują dwie

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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

Moc wiązania halogenowego zwiększa się wraz ze wzrostem wartości potencjału elektrostatycznego dziury σ i zwykle rośnie w szeregu Cl < Br < 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. C(sp)–X > C(sp^2)–X > C(sp^3)–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 I_2···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 (**iieb**). 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 kokrystalizacji z aż 21 akceptorami. Rzeczywiście, dla **iieb** 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.

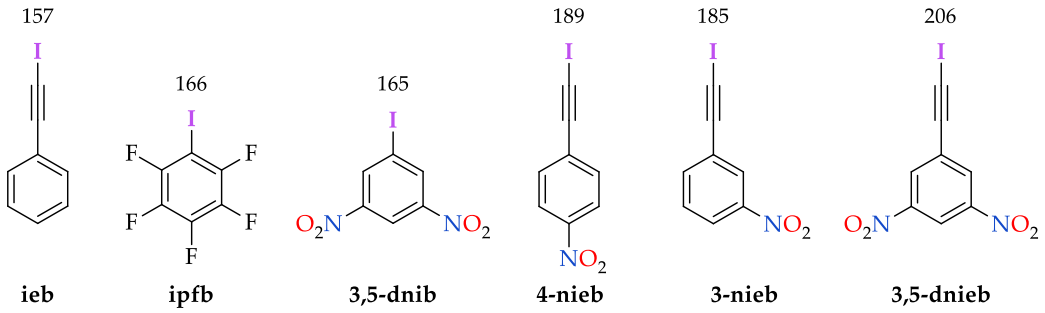


Rysunek 1.25. Sześć badanych prostych donorów XB ułożonych w kolejności malejącego potencjału elektrostatycznego najbardziej dodatniej dziury σ atomów halogenu w tych cząsteczkach. Maksymalne wartości potencjału ($V_{S,max}$) każdego atomu bromu lub jodu obliczono za pomocą B3LYP/6-311+G** i podano w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

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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

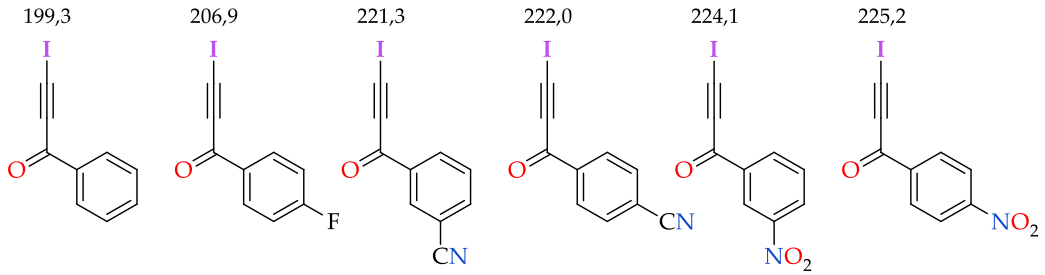
się w pierścieniu benzenowym (Rys. 1.26). Zaprezentowane wyniki wykazały, że efekty elektronoakceptorowe obu grup nakładają się na siebie i potęgują potencjał dziury σ na atomie halogenu.



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-dinitrojodoetynylobenzen (**3,5-dnieb**) jest jeszcze silniejszym donorem wiązania halogenowego niż **iieb** – 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 (**ieb**) osiąga się dopiero po aktywacji za pomocą dwóch grup NO_2 ($V_{S,max}$ = 150 kJ/mol).

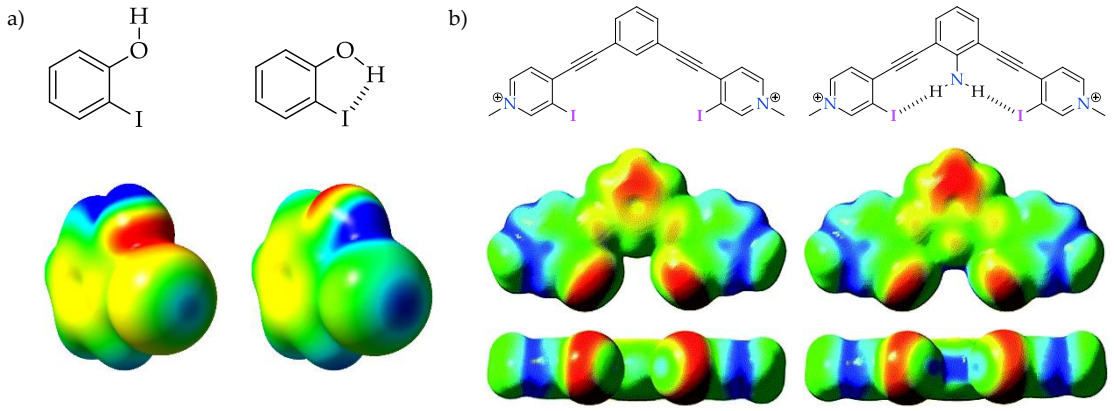
Najnowsza publikacja dotycząca analogicznych rozważań ukazała się w 2022 roku i przedstawia przykłady jeszcze silniejszych donorów, czego przyczyną jest potrójna aktywacja atomu jodu.[86] Mianowicie dodatkowe ugrupowanie karbonylowe umiejscowione w cząsteczce pomiędzy grupą etynylową a pierścieniem powoduje 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]

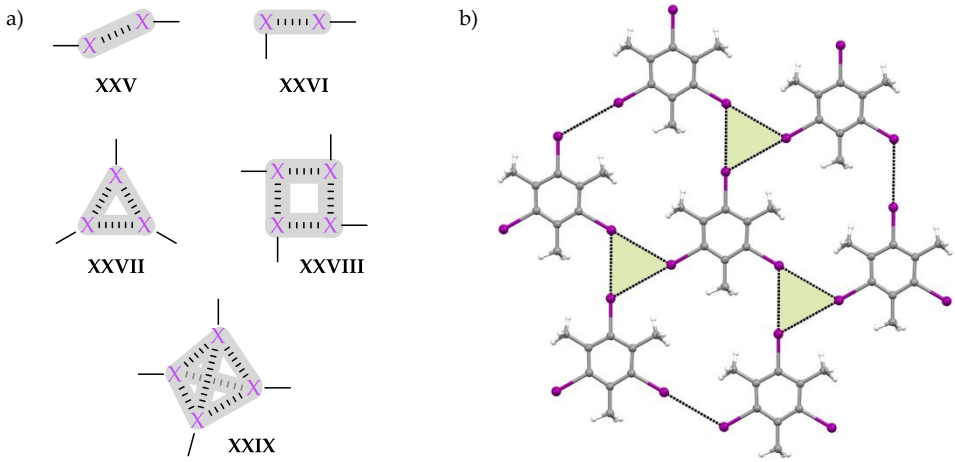
W literaturze odnotowano również zwiększenie charakteru donorowego atomu jodu, gdy jego obręcz zwiększonej gęstości elektronowej zaangażowana jest w tworzenie wiązania wodorowego. Wówczas wartość potencjału elektrostatycznego dziury σ zwiększa się o ok. 12 kJ/mol.[87–89] Na Rys. 1.28 przedstawiłem dwa 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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···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···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 izostrukturalnych 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]



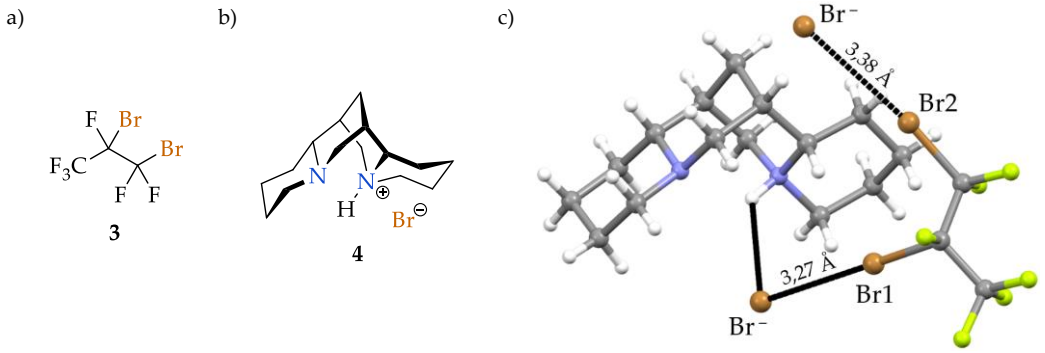
Rysunek 1.29. Oddziaływania Y−X···X′−Y typu II: a) najczęstsze syntony; b) fragment płaszczyzny zbudowanej z cząsteczek trijodomezytylenu stabilizowanej syntonami **XXVII**.[96]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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]

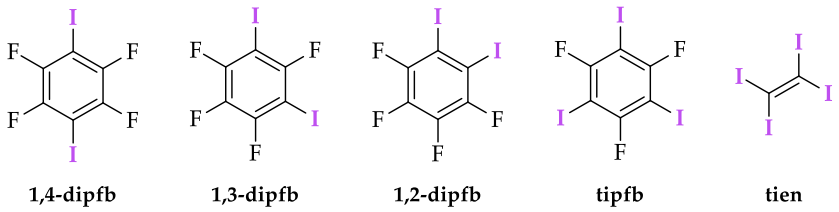
Wiązania halogenowe w inżynierii kryształu to przede wszystkim oddziaływania atomów jodu. Jest to całkowicie zrozumiałe, zważywszy na fakt, że interakcje Y−I···Z posiadają o wiele wyższą energię od tych tworzonych przez brom i chlor. Z drugiej strony Desiraju zasugerował, aby przyszłe prace włączały 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**). Kokrystalizacja 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 kokrysztale **3·4**.

Inżyniera 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 tetratopowe, których przykłady przedstawiłem na Rys. 1.31.



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

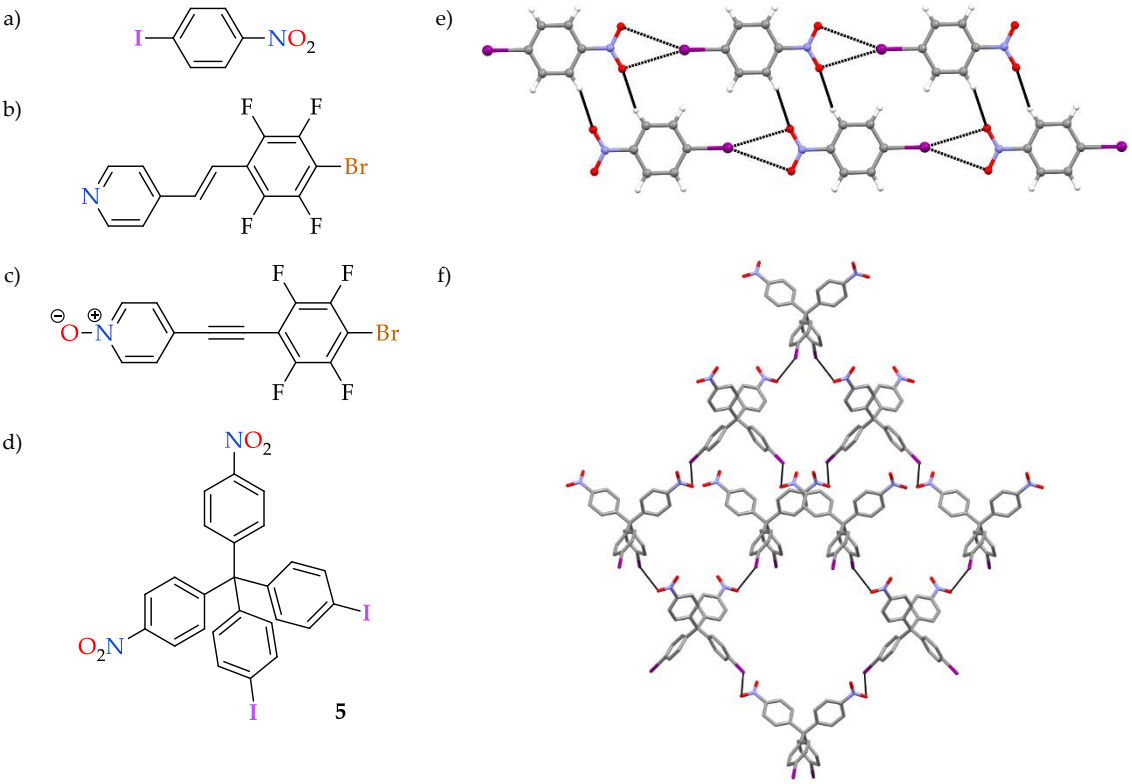
Najczęściej stosowanym akceptorem tych oddziaływań jest heterocykliczny atom azotu (np. pierścienia pirydyny lub imidazolu). Równie silnym i efektywnym akceptorem są atomy tlenu w *N*-tlenkach pirydyny czy w grupie nitrowej. Kokrystalizacja przedstawionych na Rys. 1.31 donorów z odpowiednimi akceptorami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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 wyszukanym 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 molekuły tego związku tworzą sieć krystaliczną typu adamantanu (Rys. 1.32f).[106]

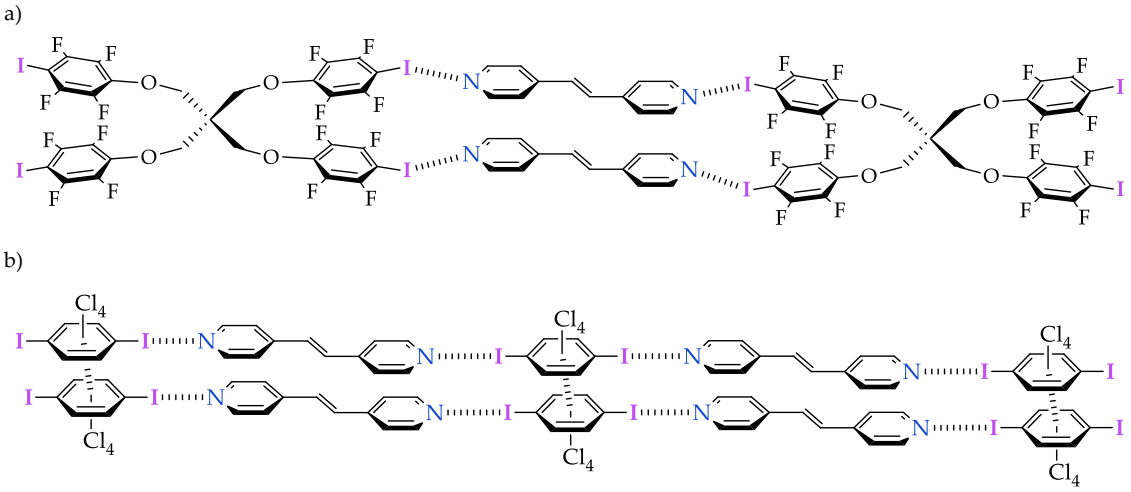
Oddziaływania halogenowe, podobnie jak wodorowe i π-stackingowe, z powodzeniem zostały zastosowane do przeprowadzenia reakcji fotocykloaddycji [2 + 2] (*E*)-1,2-bis(4-pirydylo)etylenu (**bpen**) w ciele stałym, przy czym w jej realizacji zastosowano dwie strategie. Pierwsza z nich polega na wykorzystaniu cząsteczek koformerów składających się z dwóch lub czterech fragmentów zawierających atomy jodu jako donory wiązań halogenowych. Ich specyficzna geometria umożliwia molekułom **bpen** przyjęcie orientacji odpowiedniej do zajścia 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 koformerami (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]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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

1.2.4. Wiązanie chalkogenowe

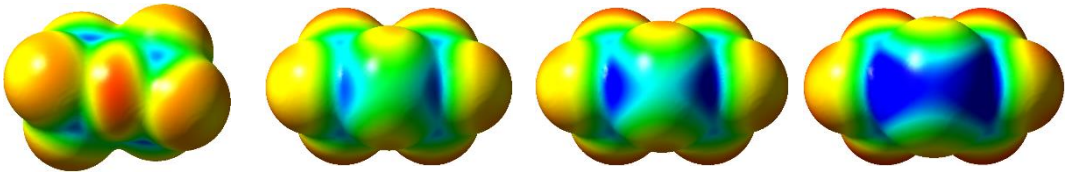
Wiązanie chalkogenowe (ChB) jest kolejnym, ważnym dla inżynierii kryształu oddziaływaniem niekowalencyjnym. Jego definicja podana przez IUPAC w 2019 roku jest analogiczna do tej, którą skonstruowano dla wiązania halogenowego. Mianowicie o ChB możemy mówić wtedy, gdy występuje przyciągające oddziaływanie 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 najlżejszy pierwiastek (tlen) nie jest uważany za donor 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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

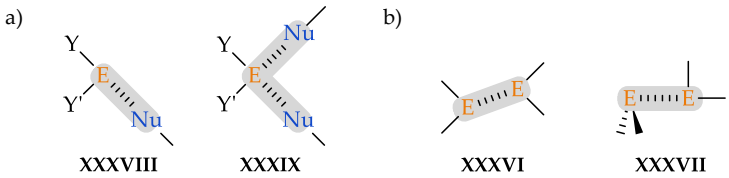


$(CF_3)_2O$ $(CF_3)_2S$ $(CF_3)_2Se$ $(CF_3)_2Te$

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

Najsilniejsze wiązania chalkogenowe 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 chalkogeny 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 chalkogenowe 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 bidentnych[120] obie dziury σ są zaangażowane w tworzenie oddziaływania (**XXXIX**, Rys. 1.35a).



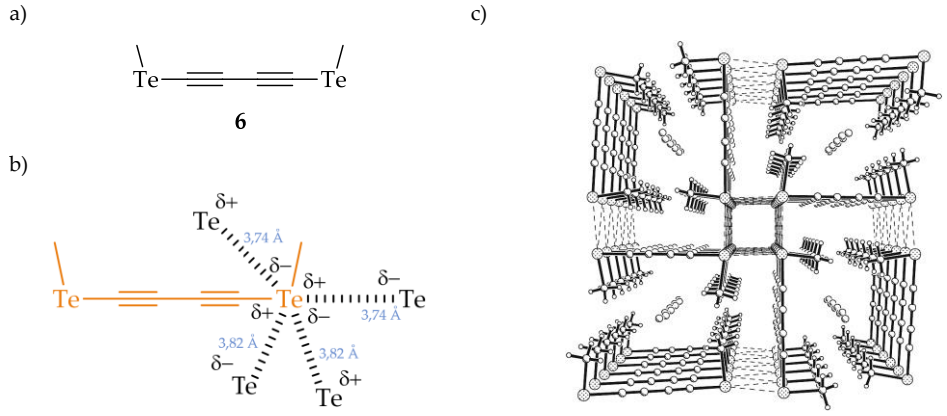
Rysunek 1.35. Motywy supramolekularne stabilizowane wiązaniami chalkogenowymi: a) heterosyntony (Y jest podstawnikiem bardziej elektronoakceptorowym od Y′); b) geometria oddziaływań chalkogen···chalkogen.

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

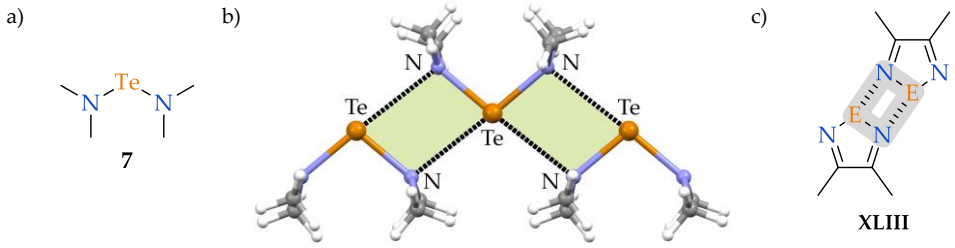
Jednym z najwcześniej opublikowanych przykładów związków, które tworzą silne wiązania chalkogen···chalkogen w fazie stałej jest 2,7-ditelluraokta-3,5-diyn (**6**).[121] Wykazuje on wysoce estetyczną strukturę, gdzie każdy atom telluru oddziałuje z czterema innymi atomami tego pierwiastka z czterech różnych 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 chalkogenowe 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

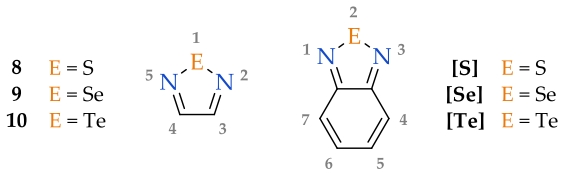


Rysunek 1.36. Struktura krystaliczna 2,7-ditelluraokta-3,5-diynu (**6**): a) wzór strukturalny; b) schemat występujących oddziaływań Te···Te; c) fragment porowatej struktury polimerycznej z zaznaczonymi cząsteczkami rozpuszczalnika (widok wzdłuż krystalograficznej osi *c*).[32,121]



Rysunek 1.37. Struktura krystaliczna $Te(NMe_2)_2$: a) wzór strukturalny związku **7**; b) fragment struktury polimerycznej stabilizowanej syntonami $[Te···N]_2$ (wiązania chalkogenowe zaznaczono czarną przerywaną linią).[122]

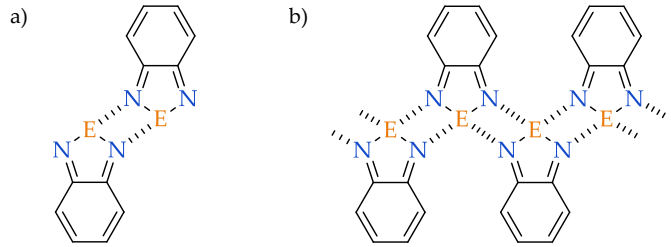
Prawdopodobnie ze względu na swoją reaktywność i niestabilność w temperaturze pokojowej, a także pewną labilność konformacyjną, powyższy związek oraz jego pochodne nie znalazły zastosowania jako elementy budulcowe w inżynierii kryształu. Zdecydowanie lepsze okazały się 1,2,5-chalkogenadiazole **8–10**, 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 syntonem supramolekularnym $[E···N]_2$ (**XLIII**), gdzie E = S, Se lub Te (Rys. 1.39).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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 Se···N.[128] W przypadku pochodnych zawierających atom siarki energia oddziaływania chalkogenowego jest tak niska, że polimerów nie obserwuje się. W większości molekuły 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]

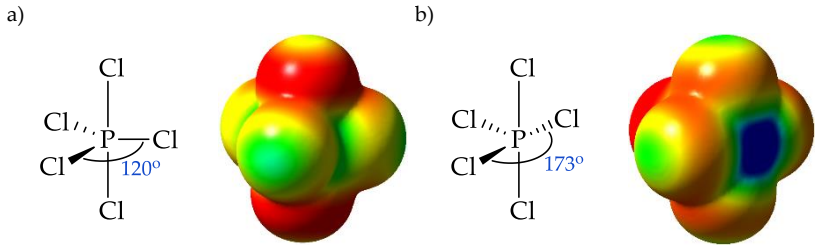
Wiązania pniktogenowe (PnB) przedstawia się schematycznie jako $(Y)_nPn\cdots Z$ (n = 3, 5). Porównując je z innymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi, można zauważyć sporo podobieństw.[25,135–137] Są to między innymi kąt walencyjny przyjmujący wartości od 160° do 180° oraz energia wiązania. Jest ona porównywalna z oddziaływaniami halogenowymi oraz chalkogenowymi i wzrasta w szeregu P < As < 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 P···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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 P···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 Pn = P, As, Sb, a X = F, Cl, Br).[138] Obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały, że wiązanie Pn···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.

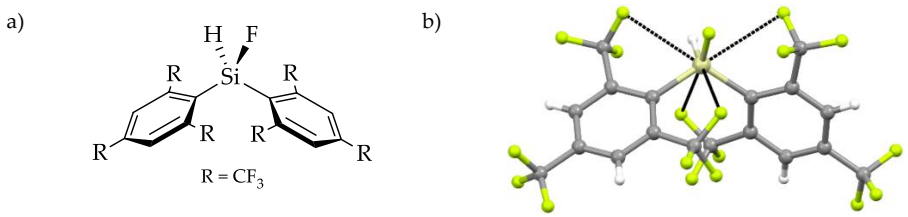


Rysunek 1.40. Kształt cząsteczki PCl_5 oraz jej mapa potencjału elektrostatycznego: a) w postaci izolowanej; b) w kompleksie z pirydyną. Mapy potencjału elektrostatycznego zostały wygenerowane z zastosowaniem B3LYP/Def2TZVP i zmapowane na warstwicy o izopowierzchni równej 0,002 au: −0,01 au (czerwony)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

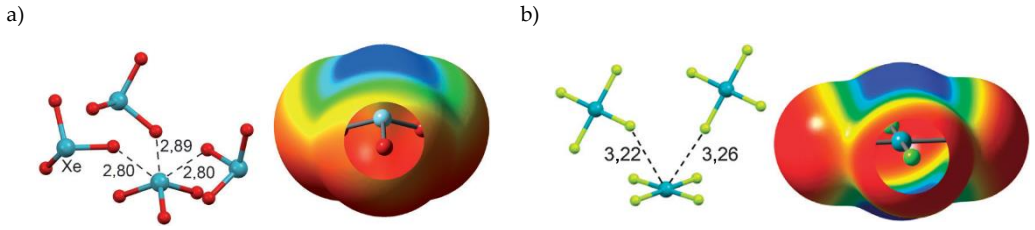
Już w 1995 roku ukazała się praca dotycząca podstawionych diarylofluorosilanów, których analiza rentgenostrukturalna potwierdziła istnienie bliskich kontaktów pomiędzy czterema atomami fluoru czterech sąsiadujących grup *orto*-CF_3 a centralnym atomem krzemu (Rys. 1.41). Istnienie tych wiązań można wytłumaczyć 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 $J_{Si\text{-}F}$ o wartości około 3 Hz (wartość klasycznego sprzężenia $^1J_{Si\text{-}F}$ wynosi 300 Hz).[140]



Rysunek 1.41. Niekowalencyjne wiązania Si···F w krysztale $SiHF[2,4,6\text{-}C_6H_2(CF_3)_3]_2$: a) wzór strukturalny związku; b) struktura cząsteczki związku w krysztale (oddziaływania Si···F zaznaczono czarną linią przerywaną).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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]

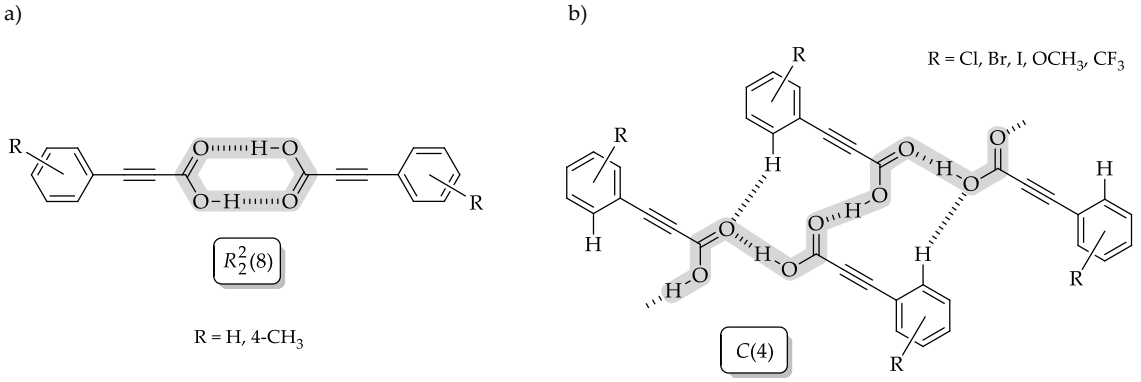
Przedstawione powyżej oddziaływania międzycząsteczkowe zostały stosunkowo niedawno zidentyfikowane i są jeszcze niewystarczająco poznane, aby mogły znaleźć szersze zastosowanie w inżynierii kryształu. Niemniej jednak z roku na rok obserwuje się wzrost zainteresowania nietypowymi wiązaniami niekowalencyjnymi, 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-fenylopropiolowego (Ph–C≡C–COOH) składająca się z płaskiego, aromatycznego pierścienia fenylowego, z którym związana jest grupa etynylowa, a z nim połączona jest grupa karboksylowa. W teorii zatem możemy oczekiwać, że w krysztale tego związku będą występować wiązania wodorowe typu O–H···O i C_{Ar}–H···O, ale także oddziaływania π···π oraz C_{Ar}–H···π. 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 O–H···O są najsilniejsze, dlatego możemy spodziewać się, że to one będą dominować nad innymi. I rzeczywiście. W krysztale tego kwasu występują dimery stabilizowane cyklicznym syntonem **IV** (Rys. 1.43a).[141] Jednak nawet niewielka zmiana w strukturze kwasu 3-fenylopropiolowego, 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 C_{Ar}–H···O katemery (łańcuchy polimeryczne) praktycznie niezależnie od natury podstawnika oraz jego położenia w pierścieniu (Rys. 1.43b).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



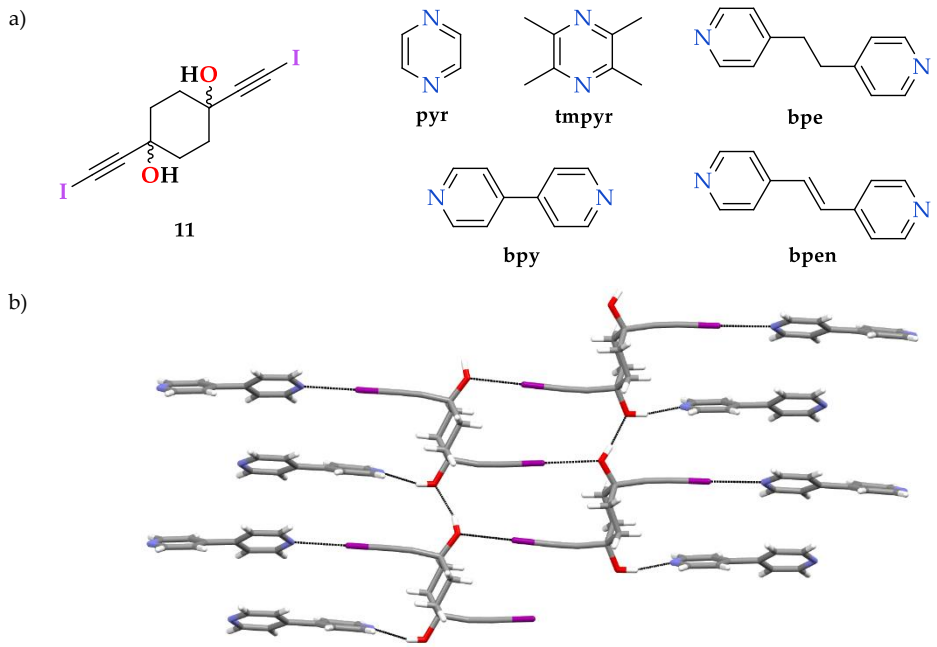
Rysunek 1.43. Motywy supramolekularne występujące w strukturach krystalicznych pochodnych kwasu 3-fenylopropiolowego.

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 najgęstszego 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.).

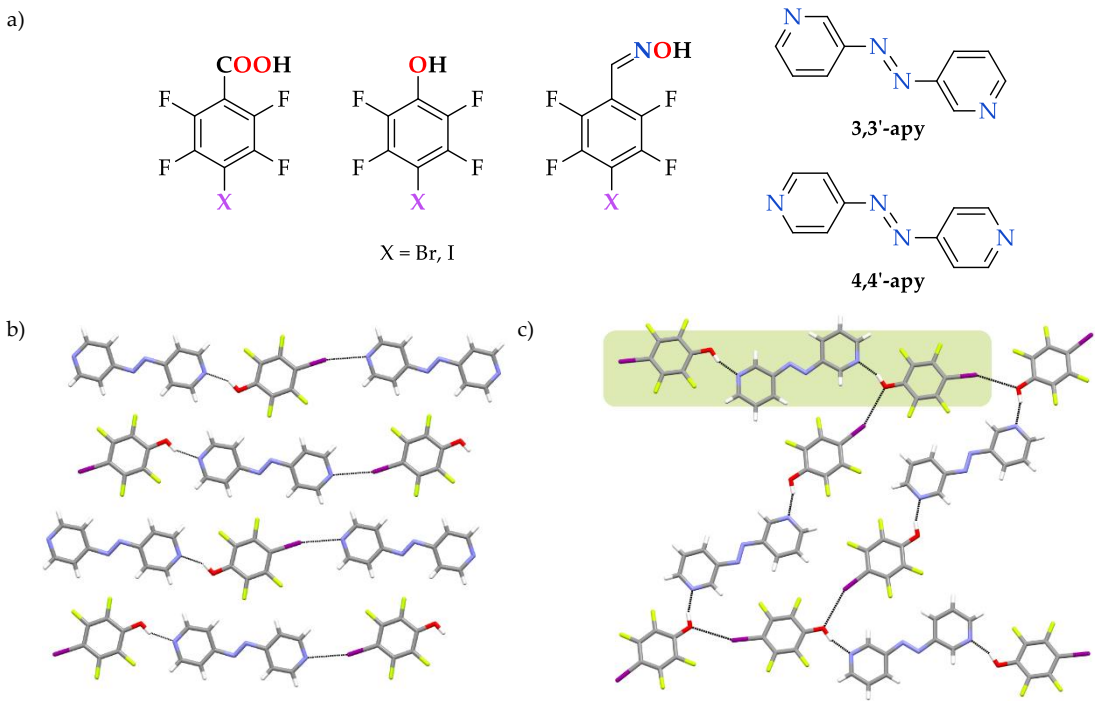
Projektowanie lub przewidywanie architektury ciała stałego w oparciu o wzór strukturalny wyjściowego związku stanowi jeszcze większe wyzwanie, gdy cząsteczka posiada dwie lub trzy grupy funkcyjne różniące się pod względem chemicznym, ale tworzące oddziaływania o podobnej energii. W ostatnich latach ukazały 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 XB[143] (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 angażowane 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 kokrystalizowano z dwoma izomerami azopirydyny (**3,3′-apy** i **4,4′-apy**).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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

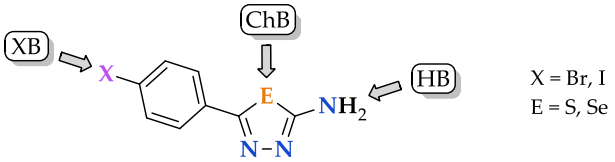


Rysunek 1.45. Konkurencja HB *vs* XB w kokryształach perfluorowanych donorów tych wiązań: a) wzory strukturalne donorów i ich koformerów; b) fragment struktury krystalicznej kokryształu 4-jodoperfluorofenolu i **4,4′-apy**; c) fragment struktury krystalicznej kokryształu 4-jodoperfluorofenolu i **3,3′-apy**.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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tym razem okazało się, że czynnikiem decydującym o tym, które wiązanie dominuje w krysztale, 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 (heterocyklicznymi 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.

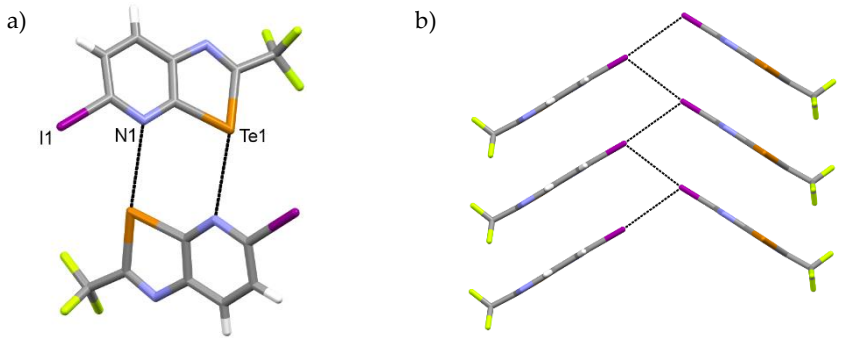
Z kolei analiza struktur krystalicznych serii 2-amino-5-(4-halofenylo)-1,3,4-chalkogenadiazoli jest przykładem drugiej ze wspomnianych strategii badania współzawodnictwa pomiędzy wiązaniami niekowalencyjnymi.[145] (Rys. 1.46). Cząsteczki tych związków są w stanie tworzyć aż trzy różne silne oddziaływania drugorzędowe – wodorowe (za pomocą grupy NH_2), halogenowe (atomy Br i I) oraz chalkogenowe (tworzone przez heterocykliczne 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.

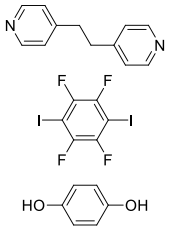
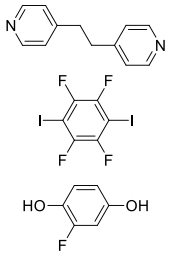
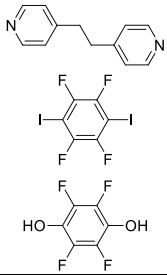


Rysunek 1.47. Sposób agregacji cząsteczek 5-jodo-2-(trifluorometylo)tellurazolo[5,4-*β*]pirydyny: a) widok wiązań chalkogenowych; b) kolumnowe ułożenie cząsteczek stabilizowane wiązaniami halogenowymi.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Konkurencję pomiędzy tworzeniem przez molekuły wiązania halogenowego i wodorowego w zależności od zastosowanego do krystalizacji rozpuszczalnika zauważył prof. Brammer.[147] W swojej pracy opisuje on szereg kokrystalizacji 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 kokrystalizacji **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-dijodoperfluorobenzenem.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

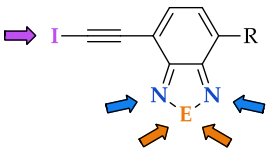
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 wątpienia 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 chalkogenowych, do projektowania struktur krystalicznych o zadanej architekturze, a także określenie ich kompetycyjności w procesie krystalizacji.

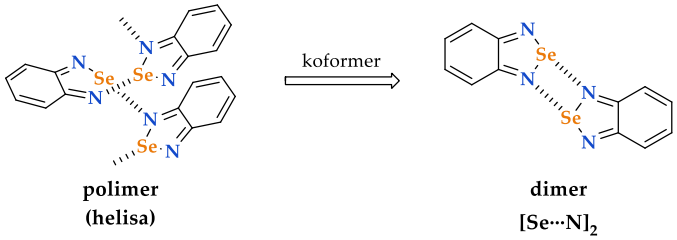
W literaturze chemicznej niewiele jest prac poświęconych badaniu samoorganizacji cząsteczek projektowanych z myślą o zbadaniu współzawodnictwa pomiędzy oddziaływaniami halogenowymi i chalkogenowymi. Informacja ta stała się dla mnie bodźcem do zaprojektowania serii molekuł zdolnych do łączenia się ze sobą za pomocą obu tych wiązań i których rdzeń stanowi 2,1,3-benzochalkogenadiazol zawierający jeden lub dwa podstawniki jodoetynylowe. 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-benzochalkogenadiazoli (E = S, Se; R = H, CH_3, –C≡C–I) z zaznaczonymi donorami wiązań halogenowych (fioletowa strzałka) i chalkogenowych (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 jodoetynylowych za dodatkową zmienną przyjąłem atom chalkogenu 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 $[Se\cdots N]_2$, a helikalne struktury polimeryczne (Rys. 2.2).

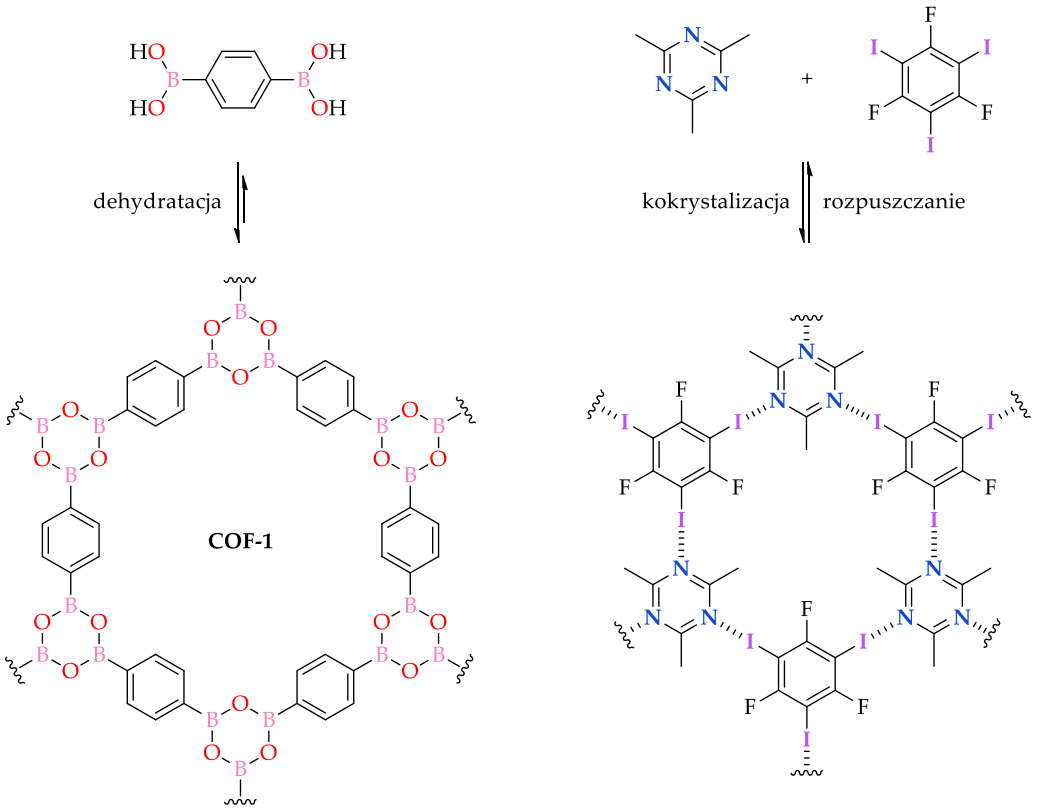


Rysunek 2.2. Schematyczne przedstawienie przebudowy helikalnej sieci krystalicznej **[Se]** (po lewej) pod wpływem kokrystalizacji z odpowiednim koformerem.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Podczas realizacji pracy doktorskiej postanowiłem sprawdzić możliwość przebudowy jego sieci krystalicznej w taki sposób, aby w krysztale pojawił się motyw [Se···N]$_2$. Cel ten chciałem osiągnąć poprzez kokrystalizację **[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 molekuły 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 cząsteczek (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 stanową 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).

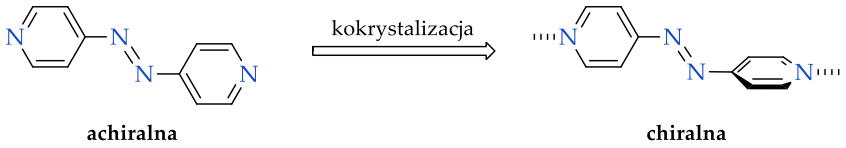


Rysunek 2.3. Schematyczne porównanie tworzenia struktur supramolekularnych typu COF (po lewej) oraz stabilizowanych wiązaniami halogenowymi (po prawej).

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 kokrystalizacji.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Ostatni wątek mojej pracy dotyczy próby generowania czynności optycznej. W literaturze opisane są przykłady potwierdzające możliwość przyjęcia przez formalnie achiralne molekuły 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 współkrystalizację z chiralnymi donorami wiązań wodorowych.



Rysunek 2.4. Schematyczne przedstawienie generowania chiralności cząsteczki **4,4′-apy** pod wpływem kokrystalizacji.

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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

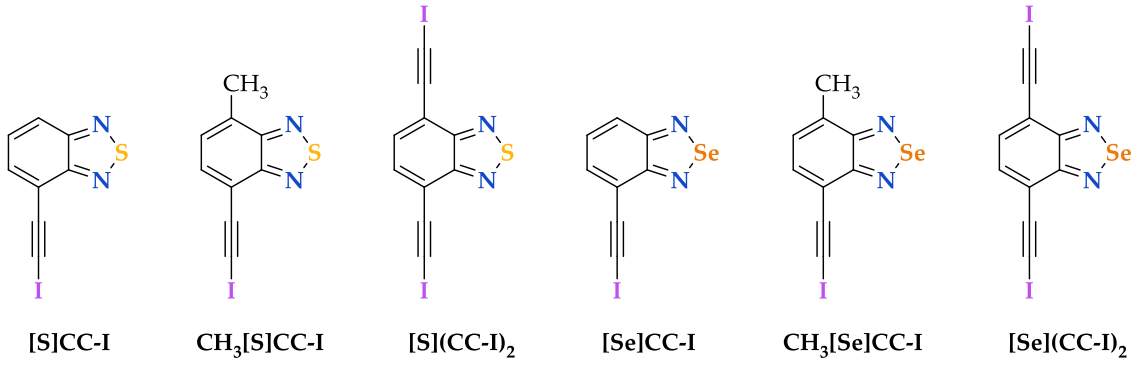
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

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 krysztale. 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).



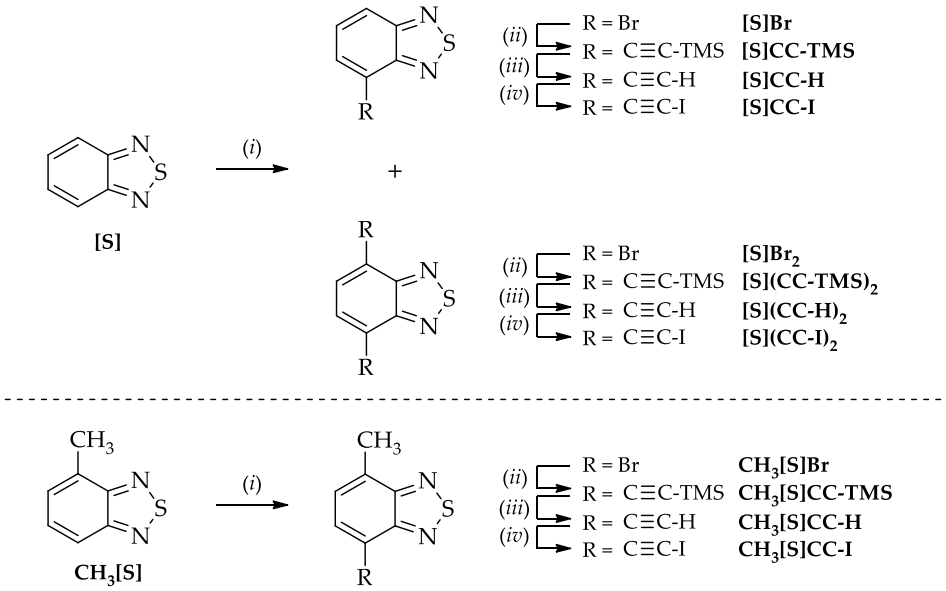
Rysunek 3.1. Struktury i symbole związków modelowych do badania konkurencji pomiędzy XB i ChB.

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≡C–I stanowi jeden z najsilniejszych donorów wiązania halogenowego.[10] Akceptorami obu typu wiązań w zaprojektowanych strukturach są atomy azotu heterocyklu.

Cząsteczki tych związków oprócz silnych wiązań E···N oraz I···N są w stanie oddziaływać ze sobą poprzez oddziaływania π-stackingowe oraz słabsze oddziaływania wodorowe typu C_{Ar}–H···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 krysztale. 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···I, a silniejsze I···N.

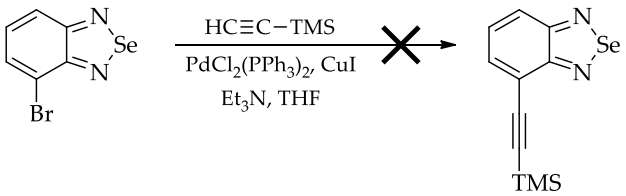
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Ścieżka syntezy zaprojektowanych związków została przedstawiona na Schemacie 3.1. Obejmowała ona otrzymanie odpowiednich bromopochodnych 2,1,3-benzotiadiazolu (**[S]Br**, **[S]Br$_2$**, **CH$_3$[S]Br**), a następnie zastosowanie ich jako substratów w reakcji Sonogashiry, dzięki której do pierścienia wprowadziłem ugrupowanie trimetylosililoetynylowe (**[S]CC-TMS**, **[S](CC-TMS)$_2$**, **CH$_3$[S]CC-TMS**). Aby otrzymać odpowiednie jodopochodne, usunąłem najpierw grupę TMS za pomocą węglanu potasu w mieszaninie metanolu i tetrahydrofuranu, a następnie otrzymane w ten sposób etynylopochodne poddałem reakcji jodowania wykorzystującej jodowodorek *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, Br_2; (*ii*) HC≡C−TMS, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI, bezw. Et_3N, bezw. THF; (*iii*) $K_2CO_{3(aq)}$, MeOH, THF; (*iv*) jodowodorek *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.

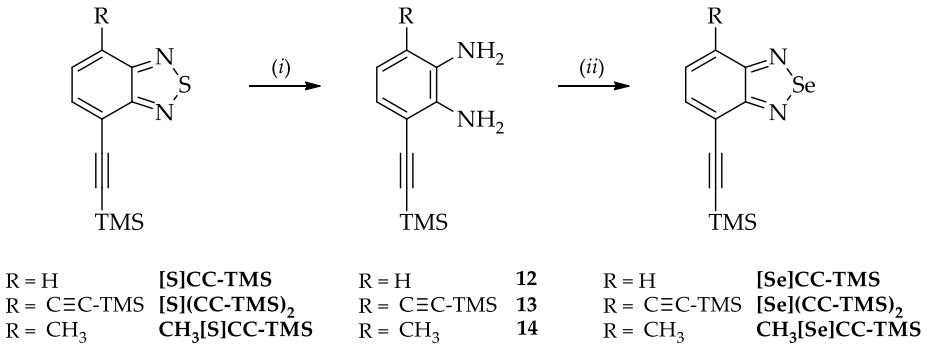


Schemat 3.2. Schemat próby otrzymywania **[Se]CC-TMS** przy pomocy reakcji Sonogashiry.

Zmusiło mnie to do zmiany metody syntezy na pozbawioną CuI. Związki **[Se]CC-TMS**, **[Se](CC-TMS)$_2$**, **CH$_3$[Se]CC-TMS** zdecydowałem się otrzymać za pomocą reakcji wymiany atomu siarki na atom selenu biegnącą poprzez redukcję przy pomocy $LiAlH_4$, a następnie zamknięcie pierścienia selenadiazolowego (Schemat 3.3). W związku z tym najpierw otrzymałem diaminy **12–14**, a następnie poddałem je reakcji

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

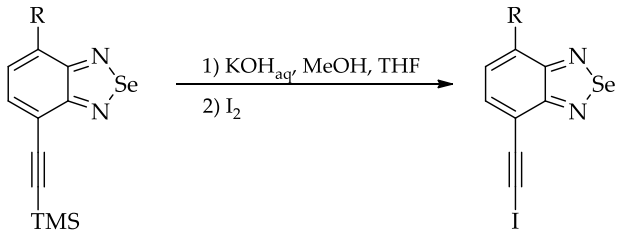
z tlenkiem selenu(IV). Zastosowane podejście pozwoliło otrzymać pożądane selenopochodne z całkowitymi wydajnościami w granicach 60–85%.



Schemat 3.3. Metoda otrzymania pochodnych selenowych: (*i*) $LiAlH_4$, bezw. Et_2O lub THF, 0°C, potem $NH_4Cl_{(aq)}$; (*ii*) SeO_2, bezw. MeOH.

Obecność atomu Se w strukturze **[Se]CC-TMS**, **[Se](CC-TMS)$_2$** oraz **CH$_3$[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*-jodosukcynoimid.[143] Okazało się jednak, że produkt tworzy trudno rozpuszczalne i stosunkowo trwałe kompleksy z solami srebra, więc wydajność reakcji jodowania była bardzo niska.

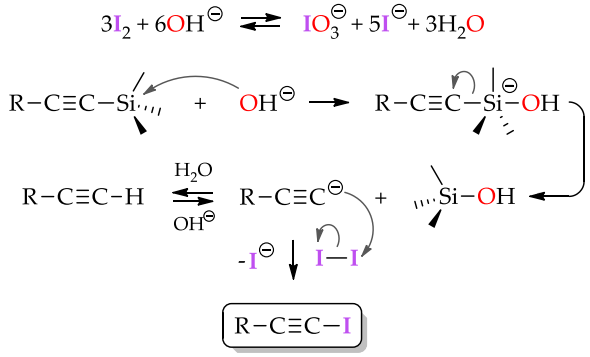
Prowadząc prace syntetyczne, zauważyłem, że po usunięciu grupy TMS wszystkie etynylopochodne (**[S]CC-H**, **[S](CC-H)$_2$**, **CH$_3$[S]CC-H**, **[Se]CC-H**, **[Se](CC-H)$_2$**, **CH$_3$[Se]CC-H**) szybko ulegały rozkładowi, co powodowało, że sumaryczne wydajności reakcji usunięcia TMS oraz jodowania 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



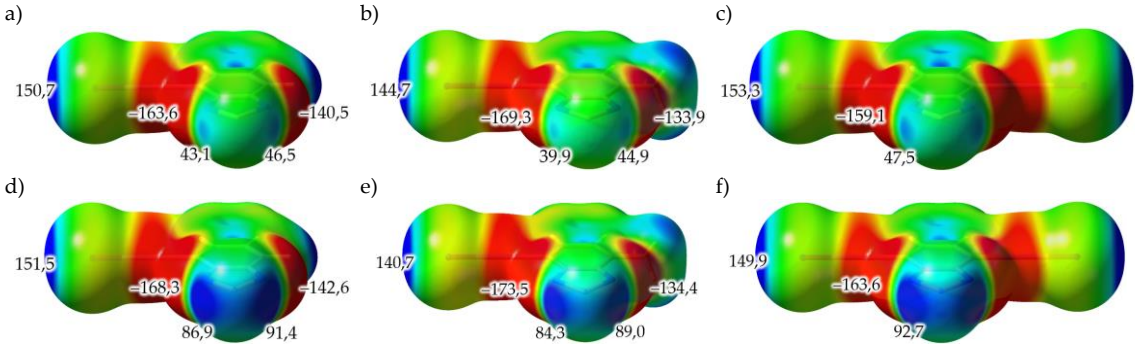
Rysunek 3.2. Proponowany mechanizm reakcji bezpośredniego jodowania alkinów.

Zasadę użyłem w sześciokrotnym nadmiarze w stosunku do każdego ugrupowania −C≡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 $R{-}C{\equiv}C^-$, 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 jodoetynylowych.

Po syntezie finalnych związków krystalizowałem je, aby otrzymać monokryształy o jakości pozwalającej na przeprowadzenie analizy rentgenostrukturalnej. Tak więc, małe żółte pryzmaty związku **[S]CC-I** oraz cienkie żółte płytki pochodnej **CH_3[S]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 **[S](CC-I)$_2$** (z THF). Związki **[Se]CC-I** oraz **CH_3[Se]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 **[Se](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 ($V_{S,max}$) na tym atomie jest nieco niższa dla **CH_3[S]CC-I** i **CH_3[Se]CC-I** niż dla pozostałych chalkogenadiazoli, co można tłumaczyć obecnością elektronodonorowej grupy metylowej.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



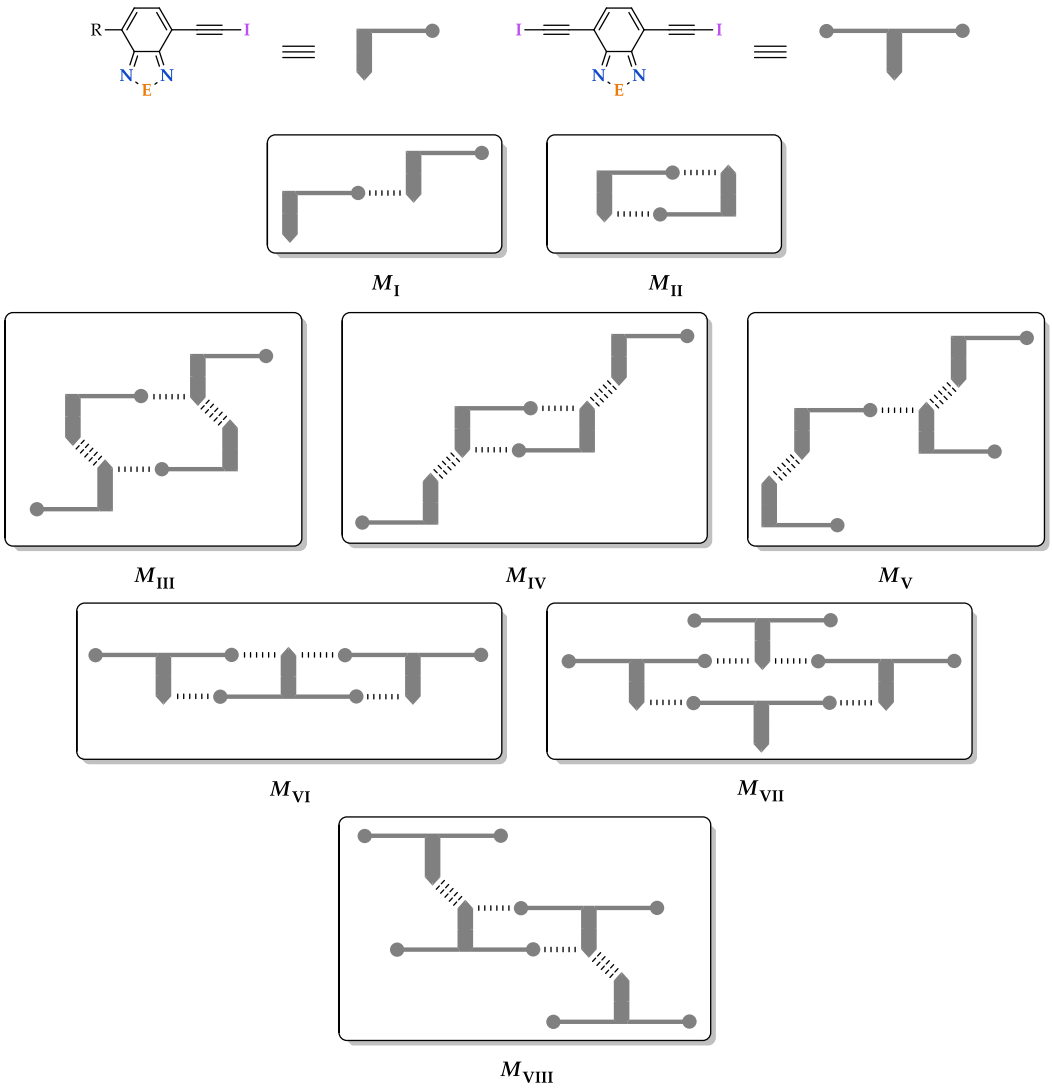
Rysunek 3.3. Mapy potencjału elektrostatycznego cząsteczek **[S]CC-I** (a), **CH_3[S]CC-I** (b), **[S]$(CC\text{-}I)_2$** (c), **[Se]CC-I** (d), **CH_3[Se]CC-I** (e) oraz **[Se]$(CC\text{-}I)_2$** (f). Potencjał został zmapowany na warstwicy o izopowierzchni równej 0,001 au. Skala barw odpowiada wartościom 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 chalkogenadiazolach 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≡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 jodoetynylowym 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**. Chalkogenadiazole posiadające dwa podstawniki jodoetynylowe 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 rentgenostrukturalne, których wyniki opisałem poniżej.

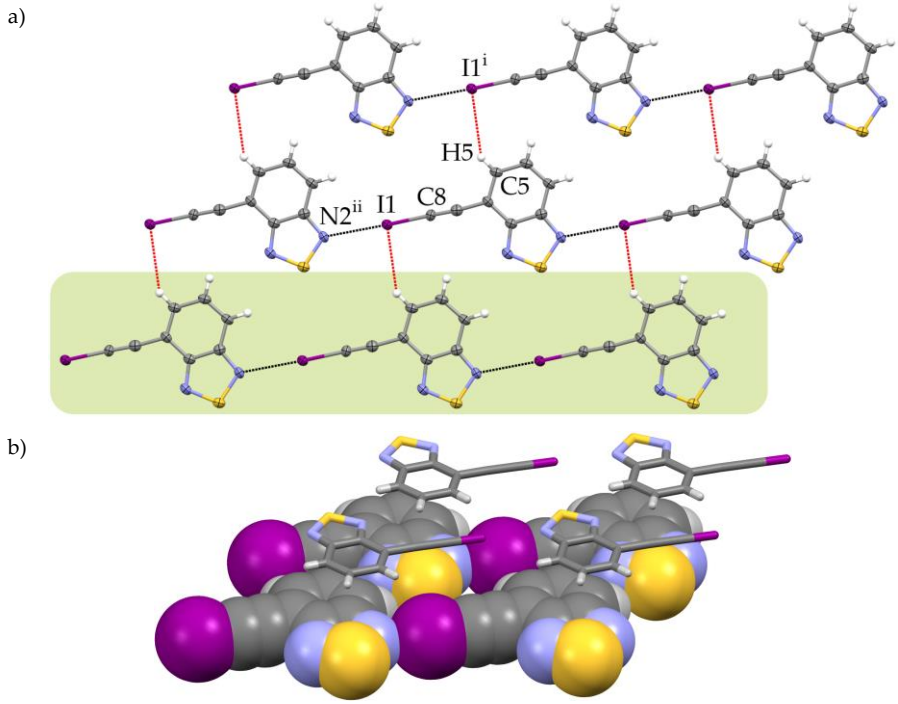
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.4. Proponowane motywy supramolekularne dla badanych pochodnych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli (E = S, Se; R = H, CH_3).

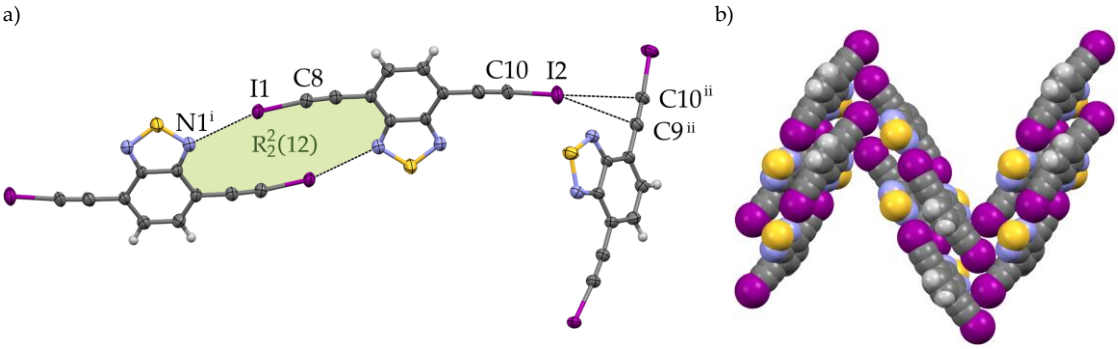
4-Jodoetynylo-2,1,3-benzotiadiazol (**[S]CC-I**) krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/m$). Komórka elementarna składa się z dwóch molekuł leżących na dwóch płaszczyznach symetrii ($Z = 2$, $Z' = 0{,}5$). Cząsteczki tego związku kontaktują się ze sobą poprzez wiązania halogenowe ≡C–I···N, układając się w nieskończone łańcuchy (motyw $\boldsymbol{M}_{\mathrm{I}}$) (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 C_{Ar}–H···I łańcuchy agregują się w polarne płaszczyzny równoległe do (010), w których podstawniki –C≡C–I są zorientowane w tym samym kierunku. Środek symetrii pomiędzy sąsiednimi warstwami prowadzi do zniesienia polaryzacji w całej objętości kryształu[153] (Rys. 3.5b). Cząsteczki **[S]CC-I** nie tworzą wiązań chalkogenowych, natomiast architektura trójwymiarowa jest stabilizowana oddziaływaniami π···π między pierścieniami benzenowymi.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.5. Struktura krystaliczna **[S]CC-I**: a) fragment płaszczyzny stabilizowanej wiązaniami wodorowymi (czerwona linia przerywana) i halogenowymi (czarna linia przerywana); pojedynczy łańcuch 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 M_{II}), 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)°, co wskazuje na oddziaływanie o nieco niższej energii w porównaniu z tym występującym w krysztale związku **[S]CC-I**. Poszczególne dimery połączone są ze sobą poprzez wiązania halogenowe ≡C–I···π(etynyl), tworząc struktury zygzakowate (Rys. 3.6b). W tym przypadku również nie występują syntony [S···N]$_2$.

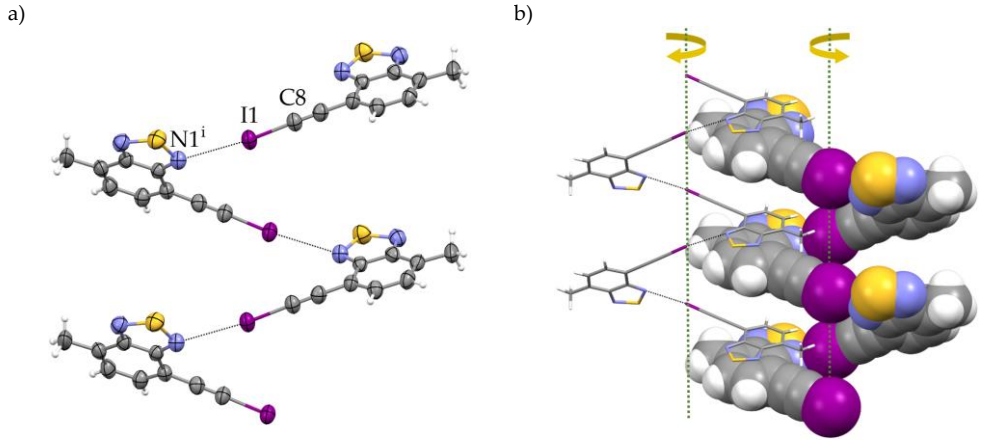


Rysunek 3.6. Struktura krystaliczna **[S](CC-I)$_2$**: a) przedstawienie dimeru oddziałującego z kolejną cząsteczką poprzez oddziaływanie ≡C–I···π(etynyl); b) fragment upakowania w krysztale. Kody symetrii: (i) 1 − *x*, −*y*, 1 − *z*; (ii) −*x*, 0,5 + *y*, 1,5 − *z*.

Nieoczekiwanie struktura krystaliczna **CH$_3$[S]CC-I** nie zawiera żadnego z przewidywanych motywów supramolekularnych. Z drugiej jednak strony, zgodnie z oczekiwaniami dominują w niej wiązania halogenowe. Oddziaływania ≡C–I···N łączą cząsteczki **CH$_3$[S]CC-I** w helisy rozciągające się wzdłuż

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

kierunku [010] z podstawnikami jodoetynylowymi skierowanymi do wewnątrz (Rys. 3.7a). W krysztale 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 ($d_{I\cdots N}$ = 2,013(3) Å, $\delta_{\%}$ = 86%), a kąt walencyjny C–I···N przyjmuje wartość 173,7(1)°. Sąsiednie helisy oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania stackingowe, prowadząc do powstania struktury trójwymiarowej.

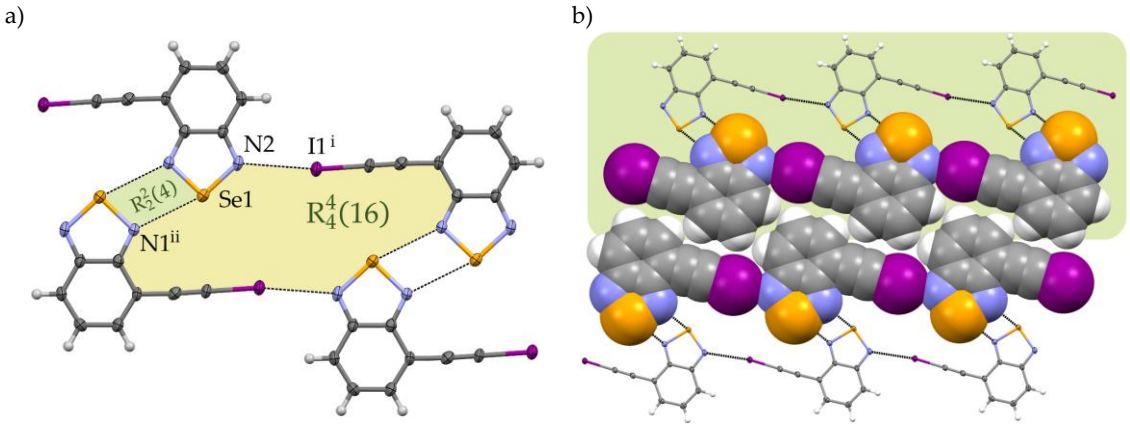


Rysunek 3.7. Struktura krystaliczna **CH_3[S]CC-I**: a) fragment pojedynczej helisy stabilizowanej wiązaniami halogenowymi; b) przedstawienie dwóch nachodzących na siebie helis o przeciwnej chiralności. Kody symetrii: (i) 1,5 – x, –0,5 + y, 1,5 – z.

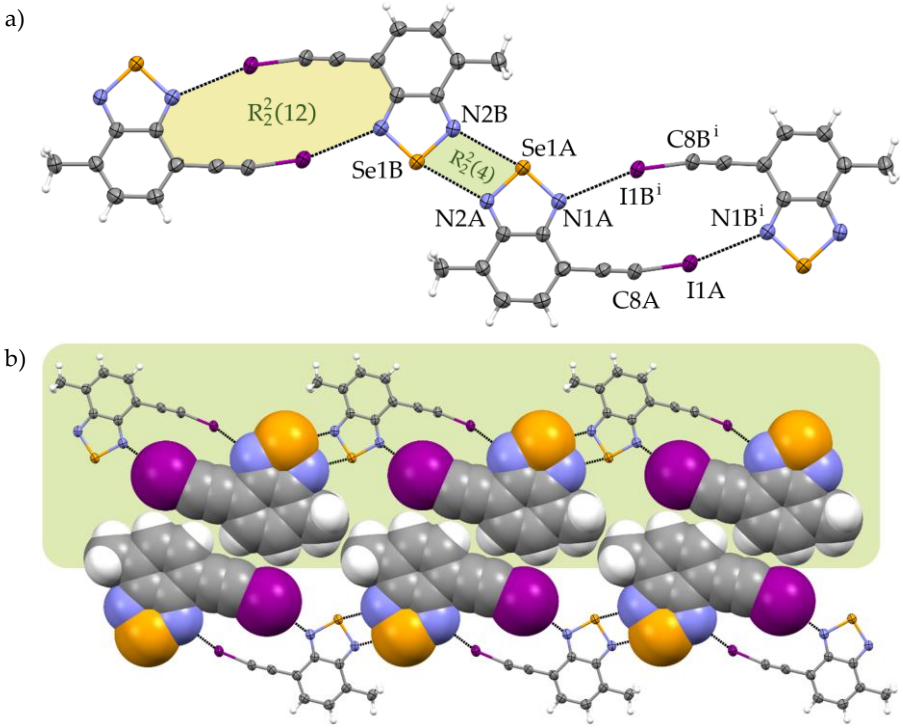
Zgodnie z oczekiwaniami wymiana atomu siarki na atom selenu powoduje zwiększenie siły wiązań chalkogenowych, co sprawia, że w strukturze krystalicznej pochodnej **[Se]CC-I** (grupa przestrzenna $P\bar{1}$) obserwujemy syntony $[Se\cdots N]_2$ (Rys. 3.8). Centrosymetryczne dimery w kształcie litery Z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

Kryształ **CH_3[Se]CC-I**, tak samo jak powyższa pochodna selenowa, również należy do grupy przestrzennej $P\bar{1}$ i jego cząsteczki tworzą dimery stabilizowane motywem $[Se\cdots N]_2$. 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 ≡C–I···N w struktury polimeryczne (motyw M_{IV}) rozchodzące się w kierunku [001]. Podobnie jak dla **[Se]CC-I** łańcuchy te kontaktują się za pomocą słabych oddziaływań C_{Ar}–H···I i C_{Ar}–H···π(etynyl) w płaszczyzny (100). Warstwy oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania π-stackingowe pomiędzy pierścieniami benzoselenadiazolowymi i tym razem występuje pomiędzy nimi środek symetrii.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.8. Struktura krystaliczna **[Se]CC-I**: a) sposób połączenia cząsteczek; wiązania halogenowe i chalkogenowe zaznaczono jako czarne linie przerywane; b) fragment płaszczyzny (11$\bar{1}$); pojedynczy łańcuch zaznaczono zielonym prostokątem; cząsteczki na styku łańcuchów przedstawiono jako modele czaszowe. Kody symetrii: (i) 1 + *x*, −1 + *y*, *z*; (ii) 1 − *x*, 1 − *y*, 1 − *z*.



Rysunek 3.9. Struktura krystaliczna **CH$_3$[Se]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 czaszowe. Kody symetrii: (i) *x*, *y*, 1 + *z*.

Główna różnica w strukturach krystalicznych **[Se]CC-I** i **CH$_3$[Se]CC-I** wynika z wykorzystania przez ich cząsteczki różnych dziur σ zlokalizowanych na atomach selenu. Cząsteczki pochodnej metylowej tworzą syntony [Se···N]$_2$, wykorzystując region elektrofilowy o nieco wyższym dodatnim potencjale elektrostatycznym znajdującym się naprzeciwko ugrupowania jodoetynylowego (motyw ***M***$_{IV}$), podczas gdy cząsteczki **[Se]CC-I** wykorzystują dziury σ o niższej wartości $V_{S,max}$ znajdujących się po tej samej stronie, co grupa −C≡C−I (motyw ***M***$_{III}$).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 chalkogenowych i halogenowych występujących w strukturach krystalicznych badanych pochodnych jodoetynylowych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli.

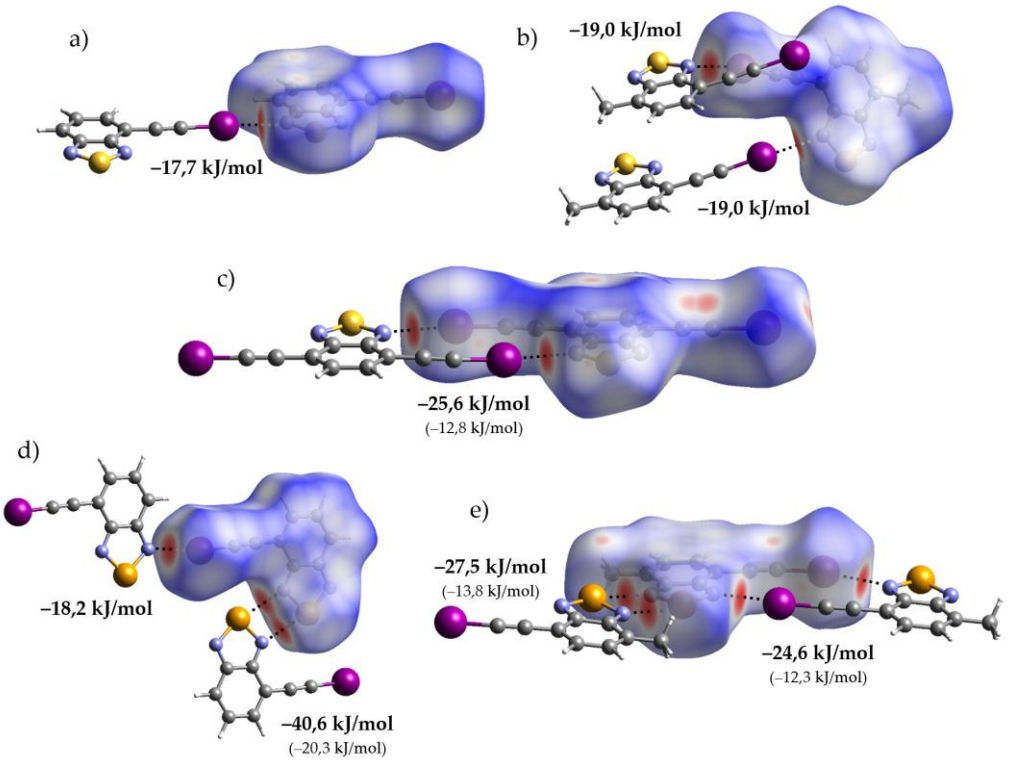
	X–E···Y	$d_{E\cdots Y}$ **[Å]**	$\theta_{X-E\cdots Y}$ **[°]**	$\delta_{\%}$ **[%]**	**kody symetrii (i)**
[S]CC-I	C8–I1···N2^{i}	2,907(6)	178,5(2)	82	$1 + x, y, 1 + z$
[S](CC-I)$_2$	C8–I1···N2^{i}	3,064(8)	165,9(2)	87	$1 - x, -y, 1 - z$
	C10–I2···π^{i}	3,409	164,7	–	$-x, 0,5 + y, 1,5 - z$
CH$_3$[S]CC-I	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 ≡C–I···π(etynyl) w **[S](CC-I)$_2$** wzięto pod uwagę odległość atomu jodu od centroidy wiązania C≡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. *fingerprint 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**, **CH$_3$[S]CC-I**, **[S](CC-I)$_2$**, **[Se]CC-I** i **CH$_3$[Se]CC-I** wraz z wybranymi sąsiadującymi cząsteczkami oddziałującymi za pomocą wiązań halogenowych i chalkogenowych 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 C≡C–I···π(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 ≡C–I···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 chalkogenowym Se···N, przy czym wartości ich energii dla **[Se]CC-I** są niższe (występują silniejsze oddziaływania) niż dla **CH$_3$[Se]CC-I**.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



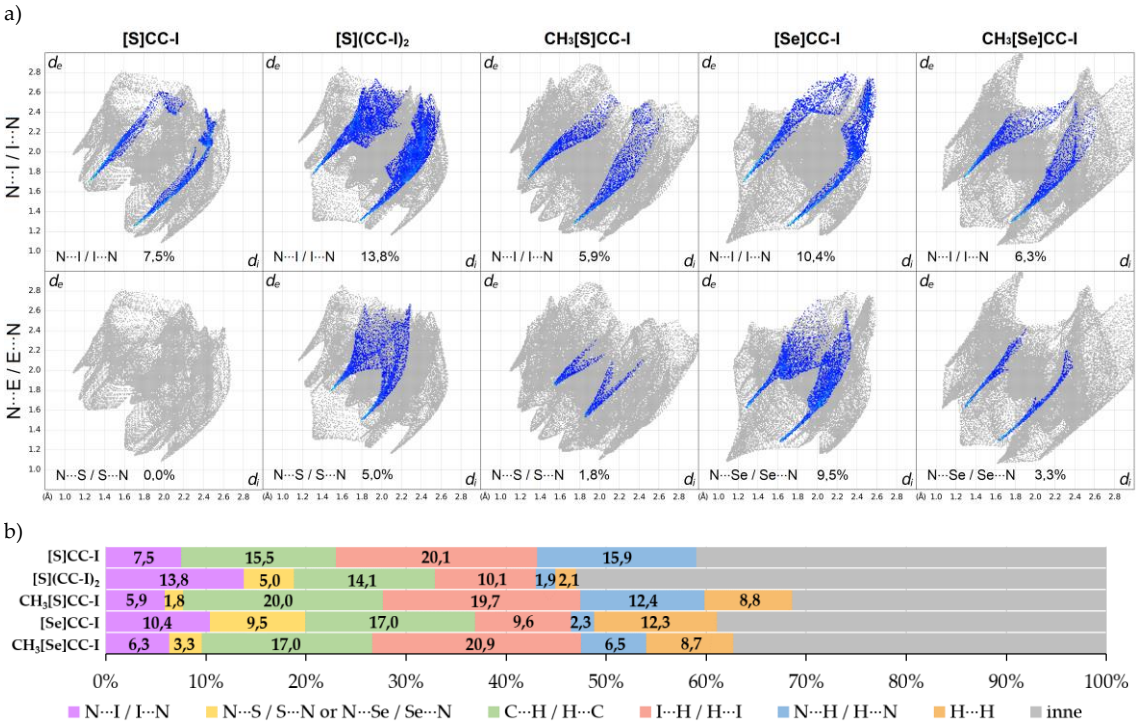
Rysunek 3.10. Powierzchnie Hirshfelda cząsteczek **[S]CC-I** (a), **CH_3[S]CC-I** (b), **[S](CC-I)$_2$** (c), **[Se]CC-I** (d) oraz **CH_3[Se]CC-I** (e) zmapowane na d_{norm}; dodano wybrane sąsiadujące cząsteczki oraz wartości energii ich oddziaływań z cząsteczką centralną; wartości w nawiasach odnoszą 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 chalkogenu oraz podstawnika w pozycji 7 (H, CH_3 lub C≡C–I) na sposób upakowania cząsteczek w krysztale, co przejawiło 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 chalkogenu, oraz dla **[Se]CC-I** i **CH_3[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), **CH_3[S]CC-I** (20,0% C···H i 19,7% I···H) oraz **CH_3[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 chalkogenowym 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.11. Analiza kontaktów międzyatomowych: a) wykresy odcisku palca badanych pochodnych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli z zaznaczonymi kontaktami N···I/I···N (góra) 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 krysztale), 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.

	*CRYSTAL*09			*CrystalExplorer*17
	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 **CH$_3$[S]CC-I**, **[S]CC-I** i **[S](CC-I)$_2$**. Różnica między najbardziej a najmniej stabilną siecią

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

krystaliczną w tej serii wynosi około 10 kJ/mol. Z uzyskanych wyników można wywnioskować, że podstawnik metylowy w **CH_3[S]CC-I** nieznacznie zmniejsza stabilność sieci krystalicznej w porównaniu z ugrupowaniem jodoetynylowym w **[S](CC-I)$_2$**. Dla selenadiazoli **CH_3[Se]CC-I** i **[Se](CC-I)$_2$** całkowite energie sieci są niższe i wynoszą około −110 kJ/mol niezależnie od natury podstawnika (CH_3, C≡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 C–H···π(etynyl) i π···π (traktowane jako składnik czynnika E(D*)) mają kluczowe znaczenie dla stabilności sieci krystalicznej. Znacznie mniejszy udział mają międzycząsteczkowe wiązania I···N i/lub Se···N mające naturę oddziaływań kulombowskich zawartych w E_c. Nie przekraczają one 10% całkowitej energii sieci w przypadku wszystkich pochodnych dipodstawionych (tylko 1% dla **[S](CC-I)$_2$**), natomiast dla **[S]CC-I** i **[Se]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 **[S]CC-I** i **[Se]CC-I**.

Podsumowując zgromadzone w bieżącym rozdziale wyniki, cząsteczki badanych jodoetynylo-2,1,3--benzochalkogenadiazoli, zawierające donory i akceptory wiązań halogenowych i chalkogenowych, agregują się w krysztale 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 **[Se]CC-I** i **CH_3[Se]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 chalkogenowych nie są porównywalne i tych drugich nie obserwuje się. W strukturze krystalicznej **[S]CC-I** oddziaływania C_{Ar}–H···I oraz C_{Ar}–H···π(etynyl), czyli takie które prowadzą do najgęstszego upakowania, najwyraźniej powodują, że nie obserwujemy stosunkowo słabych wiązań S···N. Z tego również względu istnienie odmiany polimorficznej związku **[S]CC-I**, w której synton [S···N]$_2$ byłby obecny (motyw $\boldsymbol{M}_{\mathrm{III}}$), 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 molekuły 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.

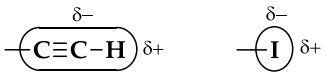
Obliczone całkowite energie sieci krystalicznej wskazują, że chociaż kooperatywność wiązań halogenowych i chalkogenowych determinuje sposób agregacji cząsteczek, udział aromatycznych oddziaływań π···π jest również ważnym czynnikiem determinującym ich upakowanie w krysztale. Dla każdego z badanych związków 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

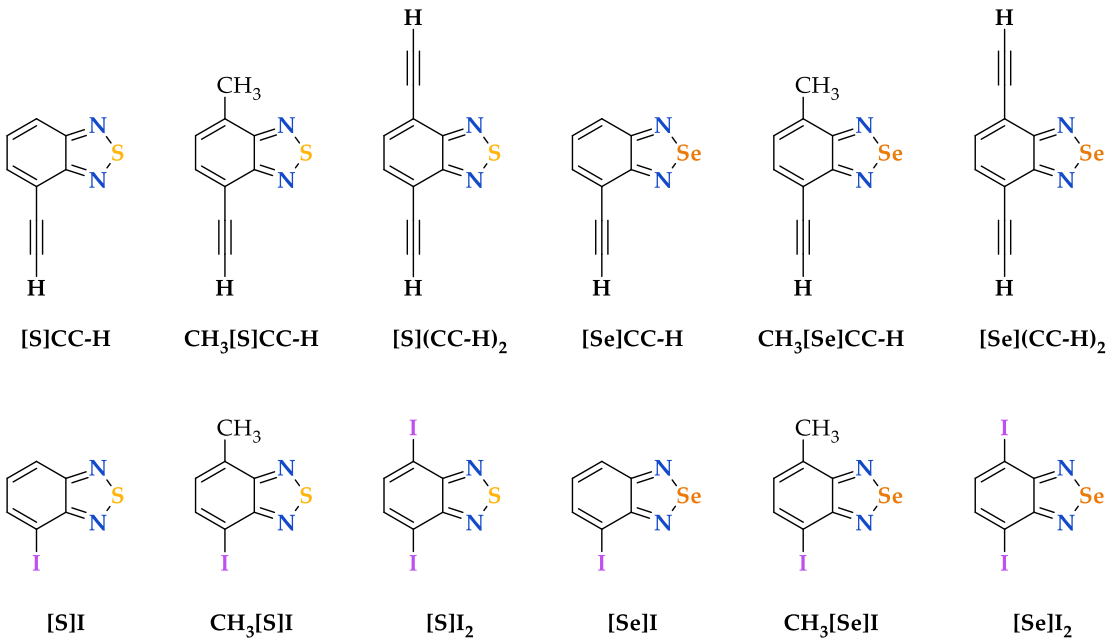
3.1.2. Etynylo-2,1,3-benzochalkogenadiazole

Podczas badań nad konkurencją pomiędzy wiązaniami halogenowymi i chalkogenowymi 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] Podsiadają 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 ≡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 **[S]CC-H**, **CH_3[S]CC-H**, **[S](CC-H)$_2$**, **[Se]CC-H**, **CH_3[Se]CC-H** oraz **[Se](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 chalkogenowych w ciele stałym.



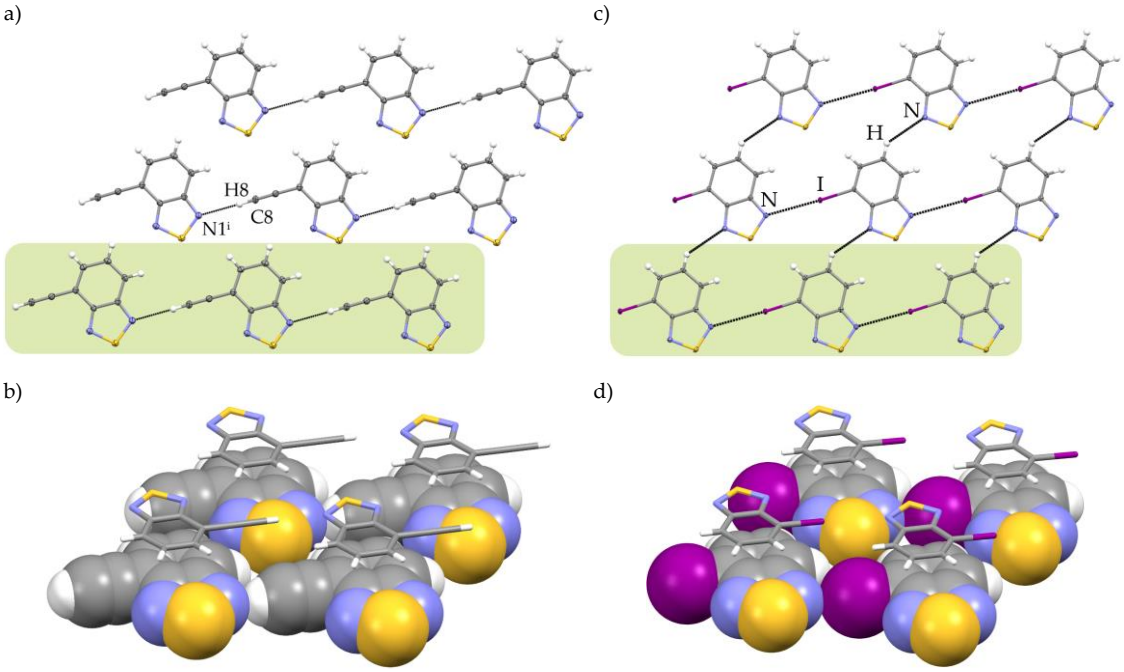
Rysunek 3.13. Struktury i symbole związków zwierających ugrupowania etynylowe (góra) lub atomy jodu (dół).

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 jodoetynylopochodnych. Trudność zaś sprawiło otrzymanie kryształów odpo-

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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]I₂**[158] oraz **[Se]I₂**.[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 antyrównolegle i niemal płaskie warstwy stabilizowane oddziaływaniami π-stackingowymi (Rys. 3.14). Praktycznie jedyną różnicą pomiędzy nimi jest typ oddziaływań w nich występujących. W krysztale **[S]CC-H** występują słabe wiązania wodorowe ≡C–H···N (Tabela 3.3, str. 70), w **[S]I** zaś wiązania halogenowe typu C_{Ar}–I···N. W żadnej ze struktur nie występują wiązania chalkogenowe.

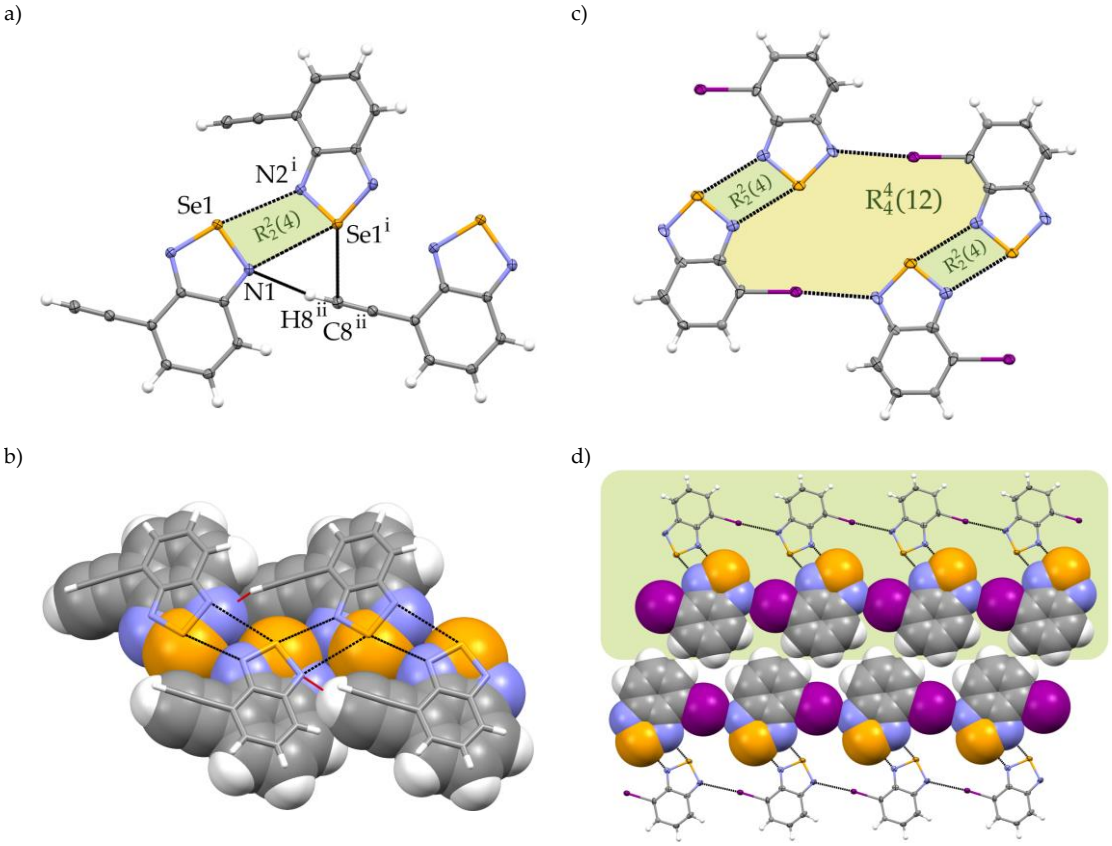


Rysunek 3.14. Porównanie struktur krystalicznych **[S]CC-H** i **[S]I**: fragmenty płaszczyzn cząsteczek **[S]CC-H** (a) i **[S]I** (c) stabilizowanych wiązaniami wodorowymi lub halogenowymi (czarna linia); pojedynczy łańcuch zaznaczono zielonym prostokątem; oraz fragmenty dwóch antyrównoległych warstw 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 CSD[161]). 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 $[Se\cdots N]_2$, 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 ≡C–H···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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

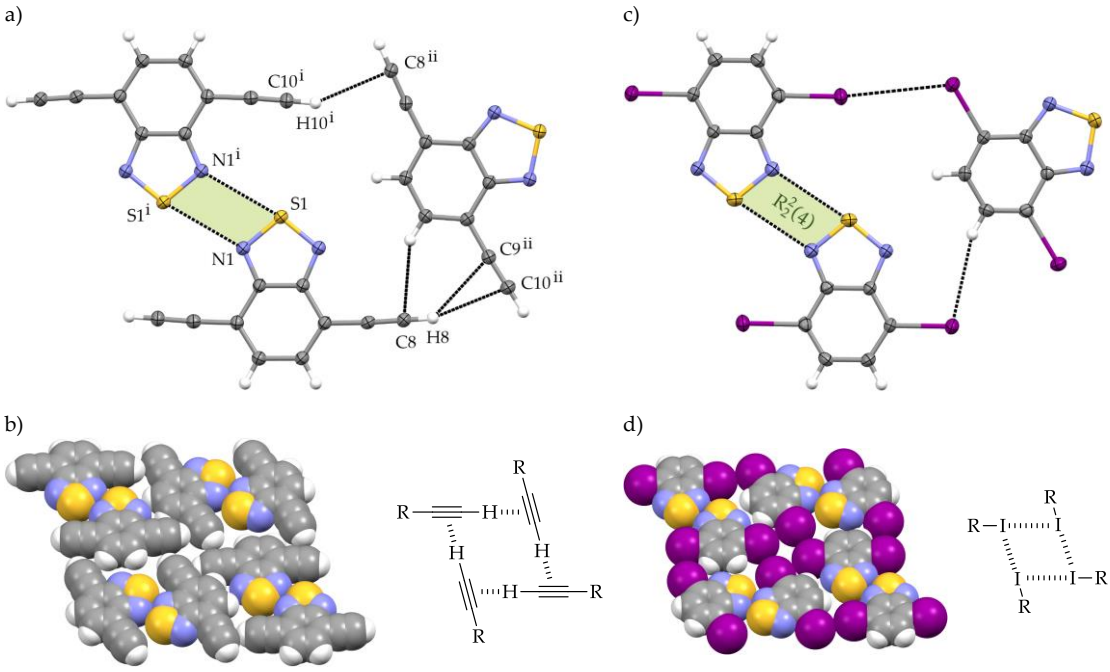
zaobserwowanej dla **[Se]CC-I** (por. Rys. 3.8, str. 59). Cząsteczki łączą się mianowicie poprzez wiązania chalkogenowe i halogenowe w praktycznie identyczny centrosymetryczny motyw podobny do ***M*III** (Rys. 3.4, str. 56).



Rysunek 3.15. Porównanie struktur krystalicznych **[Se]CC-H** i **[Se]I**: a) przedstawienie wiązań drugorzędowych w krysztale **[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]I$_2$** są praktycznie identyczne. Co ciekawe, cząsteczki tych związków tworzą rzadko spotykane dla tiadiazoli syntony $[S\cdots N]_2$ (Rys. 3.16a).[123] Parametry występujących wiązań chalkogenowych (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 niespotkany dotąd synton supramolekularny składający się z czterech symetrycznie ułożonych i oddziałujących ze sobą ugrupowań etynylowych (Rys. 3.16c). Analogicznie przedstawia się struktura krystaliczna związku **[S]I$_2$** (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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

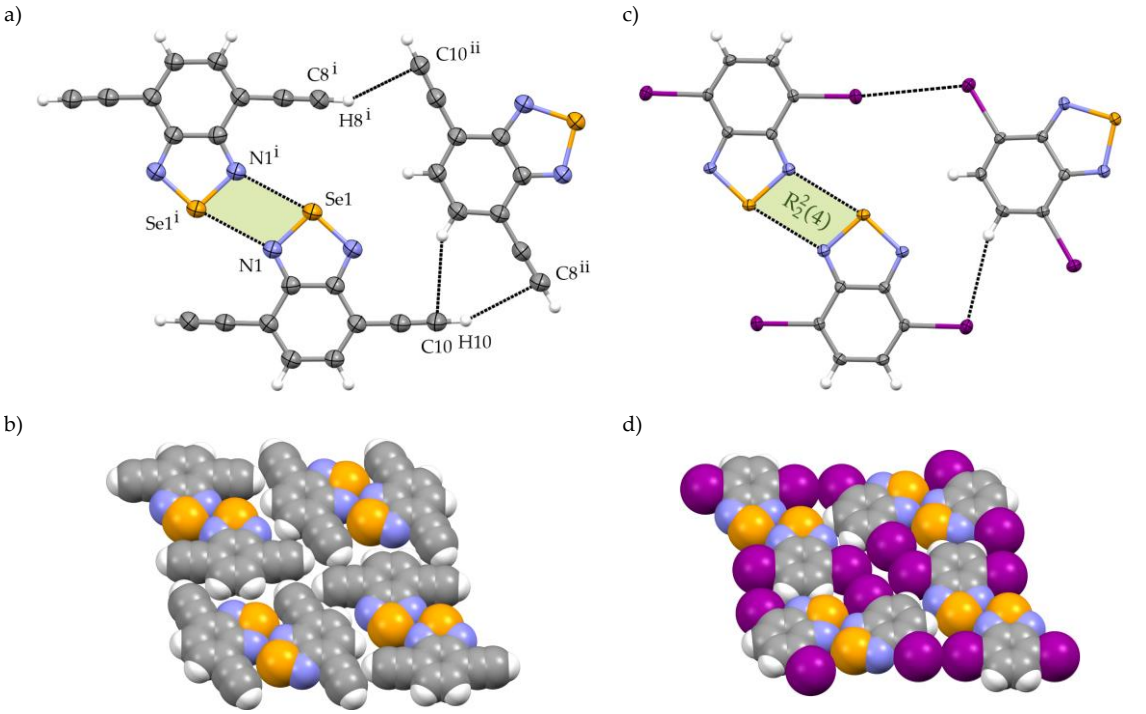


Rysunek 3.16. Porównanie struktur krystalicznych **[S](CC-H)$_2$** i **[S]I$_2$**: przedstawienie wiązań drugorzędowych w krysztale **[S](CC-H)$_2$** (a) i **[S]I$_2$** (c); fragment jednej z warstw tworzonych przez cząsteczki **[S](CC-H)$_2$** (b) i **[S]I$_2$** (d) wraz ze schematycznym przedstawieniem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

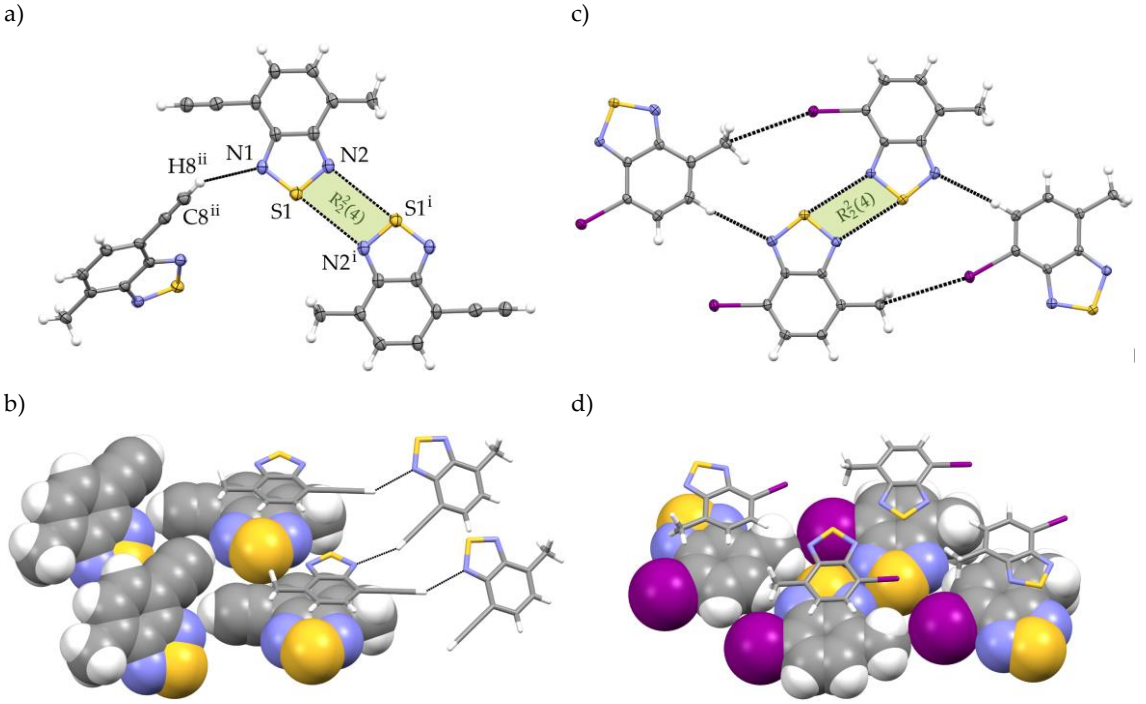
Wymiana atomu siarki na selen w gruncie rzeczy nie powoduje żadnych zmian w architekturze sieci krystalicznej − związki **[S](CC-H)$_2$** i **[Se](CC-H)$_2$** oraz **[S]I$_2$** i **[Se]I$_2$** są parami izostrukturalne, a ponadto architektura sieci krystalicznych wszystkich czterech związków jest praktycznie taka sama. Ponownie potwierdza się więc reguła równocenności 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 ≡C−H···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···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···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···C oraz C$_{Ar}$–H···N.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



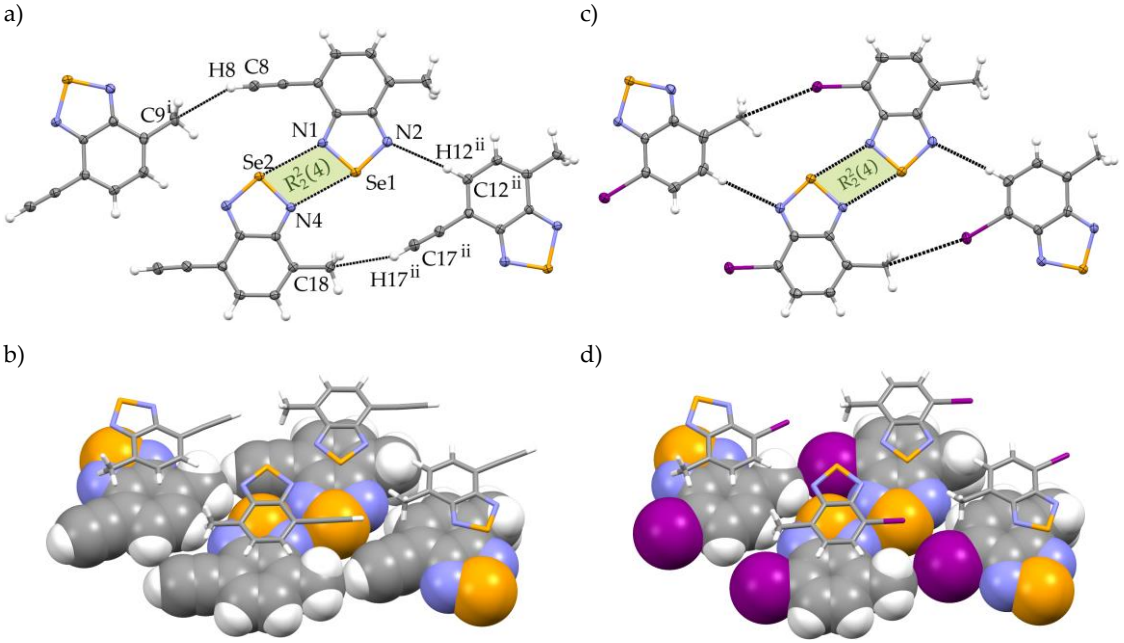
Rysunek 3.17. Porównanie struktur krystalicznych **[Se](CC-H)₂** i **[Se]I₂**: przedstawienie wiązań drugorzędowych w krysztale **[Se](CC-H)₂** (a) i **[Se]I₂** (c); fragment jednej z warstw tworzonych przez cząsteczki **[Se](CC-H)₂** (b) i **[Se]I₂** (d). Kody symetrii: (i) $1 - x$, $1 - y$, $1 - z$; (ii) $-1 + x$, $1{,}5 - y$, $-0{,}5 + z$.



Rysunek 3.18. Porównanie struktur krystalicznych **CH₃[S]CC-H** i **CH₃[S]I**: a) przedstawienie wiązań drugorzędowych w krysztale **CH₃[S]CC-H** (a) i **CH₃[S]I** (c); fragment helikalnej struktury **CH₃[S]CC-H** (b) oraz fragment warstwy cząsteczek **CH₃[S]I** (d). Kody symetrii: (i) $-x$, $2 - y$, $1 - z$; (ii) $1 - x$, $0{,}5 + y$, $1{,}5 - z$.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

W przypadku pary selenowych pochodnych **CH_3[Se]CC-H** i **CH_3[Se]I** ponownie potwierdza się równocenność supramolekularna podstawnika etynylowego oraz atomu jodu. Ich sieci krystaliczne są praktycznie identyczne (Rys. 3.19), a ponadto niemal izostrukturalne z **CH_3[S]I**. Długości wiązań chalkogenowych Se···N w czteroczłonowym (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 π···π znajduje się środek symetrii, dzięki czemu zniesiona jest polarność objętościowa kryształu (Rys. 3.19b,d). Nieoczekiwane jest to, że w sieci krystalicznej **CH_3[Se]CC-H** nie występują wiązania wodorowe ≡C–H···N. Zamiast tego proton etynylowy kontaktuje się z atomem węgla sp^3 (grupy metylowej). Występuje więc kolejna analogia do **CH_3[S]I**. W strukturze **CH_3[Se]I** również występują oddziaływania C_{Ar}–I···C. Sieci krystaliczne stabilizowane są przez dodatkowe słabe wiązania wodorowe typu C_{Ar}–H···N (Rys. 3.19a,c).



Rysunek 3.19. Porównanie struktur krystalicznych **CH_3[Se]CC-H** i **CH_3[Se]I**: a) przedstawienie wiązań drugorzędowych w krysztale **CH_3[Se]CC-H** (a) i **CH_3[Se]I** (c); fragment dwóch antyrównoległych warstw **CH_3[Se]CC-H** (b) oraz **CH_3[Se]I** (d). Kody symetrii: (i) $-x$, $-0{,}5 + y$, $0{,}5 - z$; (ii) $1 - x$, $0{,}5 + y$, $1{,}5 - z$.

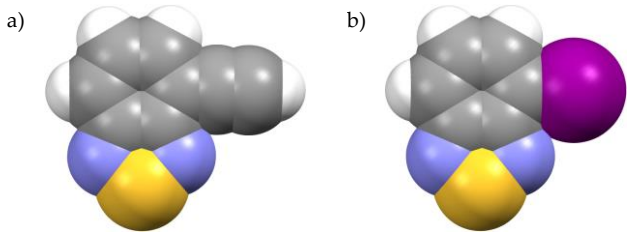
Reasumując, powyższe struktury krystaliczne potwierdzają zaobserwowany w literaturze fakt równocenności supramolekularnej podstawnika etynylowego oraz atomu jodu. Wykazałem, że prawidłowość ta dobrze sprawdza się również dla związków posiadających więcej niż jeden donor wiązania drugorzędowego. Jedyne wyjątki stanowią pary związków **[Se]CC-H** i **[Se]I** oraz **CH_3[S]CC-H** i **CH_3[S]I**. Naturalnie, pomiędzy pozostałymi badanymi strukturami również można doszukać się drobnych różnic. Przykładowo dla większości jodopochodnych zaobserwowałem dodatkowe słabe wiązania wodorowe typu C_{Ar}–H···N, a w przypadku **[S]I_2** oraz **[Se]I_2** analog syntonu $[\equiv C–H···\pi]_4$ 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 czaszowych modeli cząsteczek **[S]CC-H** i **[S]I** (Rys. 3.20). Warto wspomnieć, że ta niewielka różnica nie została zauważona w oryginalnych pracach badawczych ze względu na zbyt proste związki modelowe.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 3.3. Porównanie długości (d), kątów walencyjnych (θ) oraz parametrów $\delta_{\%}$ wiązań chalkogenowych i wodorowych występujących w strukturach krystalicznych badanych pochodnych etynylowych 2,1,3-benzochalkogenadiazoli.

	X–E···Y	$d_{E\cdots Y}$ **[Å]**	$\theta_{X-E\cdots Y}$ **[°]**	$\delta_{\%}$ **[%]**	**kody symetrii (i)**
[S]CC-H	C8–H8···N1^{i}	2,441	178	89	$1 + x, y, -1 + z$
[S](CC-H)$_2$	C8–H8···π^{i}	2,723	159	–	$0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$
	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	$2 - x, 1 - y, 1 - z$
CH$_3$[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	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
CH$_3$[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 ≡C–H···π(etynyl) w **[S](CC-H)$_2$** i **[Se](CC-H)$_2$** wzięto pod uwagę odległość atomu wodoru od centroidy wiązania C≡C.



[S]CC-H **[S]I**

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

Analizując wiązania niekowalencyjne w przedstawionych pochodnych etynylowych możemy dojść do podobnych wniosków, jakie zostały poczynione w przypadku związków zawierających podstawnik jodoetynylowy. Mianowicie w otrzymanych pochodnych benzotiadiazolu występują oba typy oddziaływań – – wodorowe ≡C–H···N oraz chalkogenowe w postaci syntonu [S···N]$_2$ (jedyny 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 Se···N są silniejsze od jakichkolwiek wiązań wodorowych mogących występować w ich strukturach krystalicznych, to właśnie wiązania chalkogenowe w pierwszej kolejności decydują o sposobie agregacji w ciele stałym. Nie wyklucza to jednak istnienia oddziaływań typu ≡C–H···N, ponieważ w **[Se]CC-H** cząsteczki układają się w taki sposób, aby zmaksymalizować liczbę stabilizujących sieć oddziaływań, minimalizując tym samym energię.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

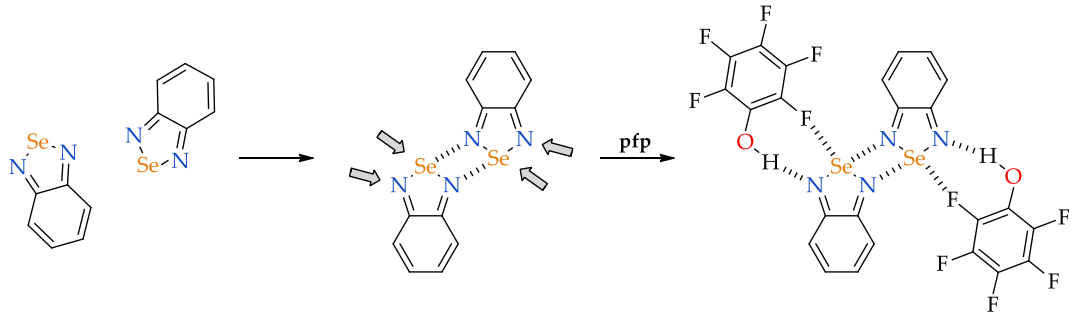
3.2. PRZEBUDOWA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ POD WPŁYWEM KOKRYSTALIZACJI

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 kokrystalizacji 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. Kokrystalizacja tej substancji z kwasem bursztynowym należącym 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 koformerami. Pierwotnie terminu tego używano w odniesieniu do związków wykorzystywanych w kokrystalizacji z substancjami aktywnymi i prowadzących do otrzymania układów o zmienionych, pożądanych 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 współkrystalizując 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 krysztale 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

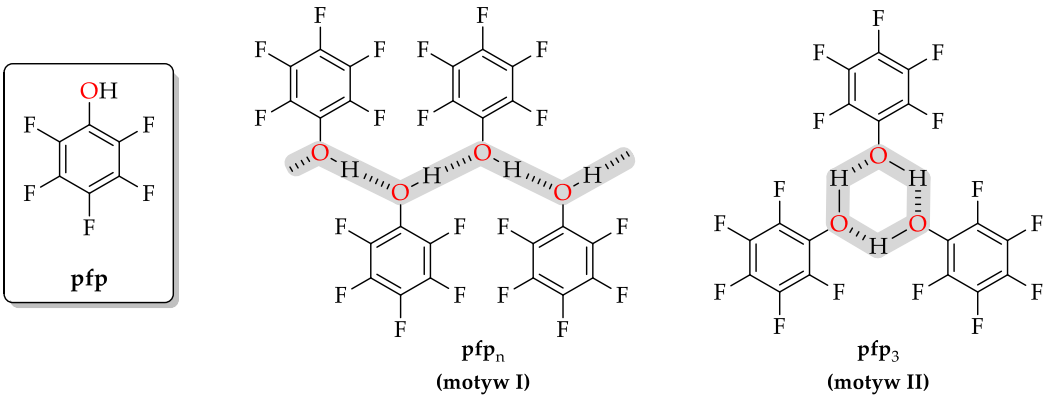
Kokrystalizacja tego związku z koformerami będącymi silnymi donorami wiązań wodorowych i halogenowych, takimi jak perfluorofenol (**pfp**), kwas perfluorobenzoesowy (**pfba**) czy 1,4-dijodoperfluorobenzen (**1,4-dipfb**), prowadzi do powstania w krysztale agregatów zawierających cząsteczki **[Se]** stabilizowane syntonami $[Se\cdots N]_2$ (Rys. 3.21), co pokazuje, że koformer ingeruje w rodzaj tworzącego się syntonu supramolekularnego.

W świetle powyższych informacji postanowiłem przeprowadzić badania nad poszukiwaniem koformerów 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 odziaływań 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 krysztale 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 $R_3^3(6)$. 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**$_3$.

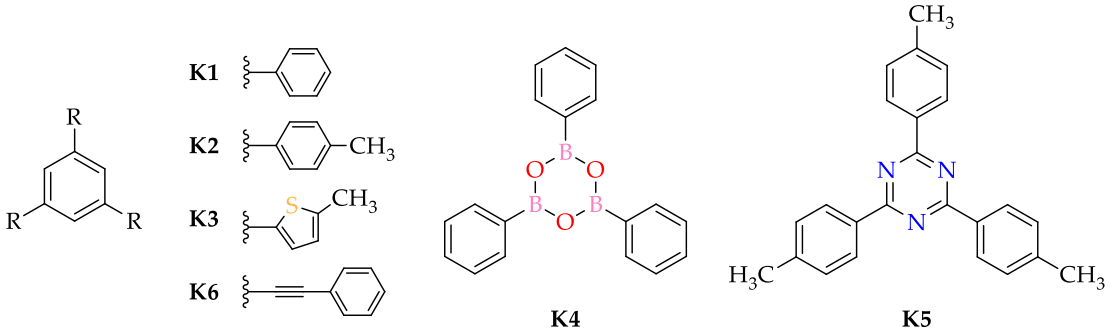
Spośród kilkudziesięciu tysięcy zdeponowanych w bazie CSD struktur związków zawierających w swojej konstytucji jednostkę fenolową zaledwie 73 zawiera motyw **II**. Dodatkowo, w większości z tych przykładów orientacja cząsteczek jest wstępnie zadana przez struktury makrocykliczne (np. kaliksareny[169] i homokaliksareny[170]) 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

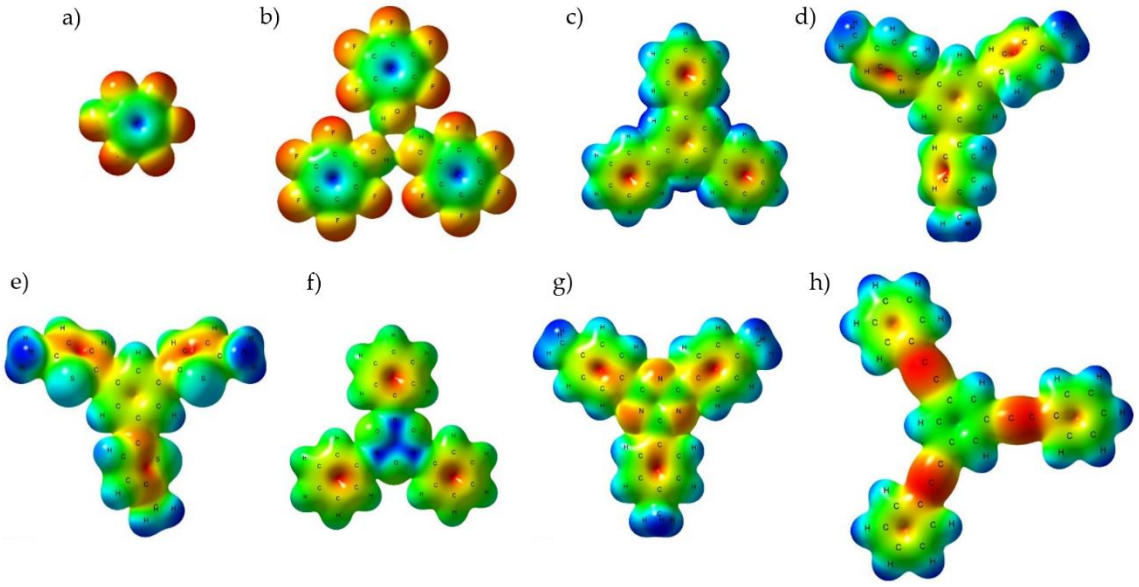
mostkami O–H···F.[173–175] Jak dotąd nie zaobserwowano więc przykładu cyklicznych trimerów pentafluorofenolu (**pfp**$_3$) w postaci motywu **II**. Stąd zrodził się pomysł polegający na wymuszeniu takiej orientacji cząsteczek w wyniku kokrystalizacji **pfp** z odpowiednimi koformerami o topologicznej symetrii trygonalnej zdolnymi do tworzenia z nim oddziaływań π-stackingowych.

Do badań wybrałem sześć związków (koformerów) posiadających topologiczną symetrię C_3: triarylobenzeny **K1–K3**, trifenyloboroksynę (**K4**), 2,4,6-tris(4-metylofenylo)-1,3,5-triazynę (**K5**) oraz 1,3,5-tris-(fenyloetynylo)benzen (**K6**) (Rys. 3.23).



Rysunek 3.23. Wzory strukturalne koformerów **K1–K6** użytych do kokrystalizacji 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 warstwicy gęstości elektronowej o izopowierzchni równej 0,01 A^{-3}.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 perfluorofenylowych (Rys. 3.24a-b). W przypadku związków **K1**–**K6** możemy zauważyć, że każdy podstawnik arylowy (fenylowy, 4-metylofenylowy 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 pierścień boroksyny 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≡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.

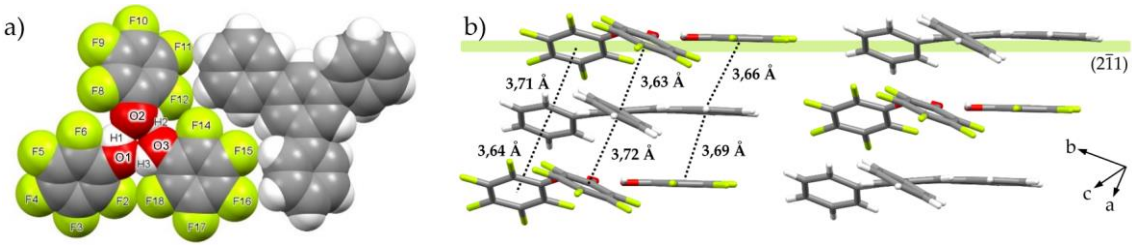
Synteza **K1**–**K3** opierała się na reakcji cyklotrimeryzacji odpowiednich ketonów arylowo-metylowych za pomocą układu chlorek tionylu–etanol.[176,177] Trifenyloboroksynę (**K4**) otrzymałem w reakcji dehydratacji kwasu fenyloboronowego w obecności $SOCl_2$,[178] natomiast związek **K5** powstał w 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]

Kokrystalizację koformerów **K1**–**K6** z **pfp** przeprowadziłem, rozpuszczając te związki wraz z molowym 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-trifenylobenzen (**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 kokrystalizacja 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 fenylowych pozostaje koplanarny z pierścieniem centralnym, natomiast dwa pozostałe wychylają się o kąt nieco ponad 30°. Dla porównania w krysztale czystego **K1** wszystkie podstawniki są skręcone 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 równolegle przesunięte i leżą w odległości od 3,34 do 3,47 Å od siebie, tworząc stosy rozchodzące się wzdłuż osi *a*.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



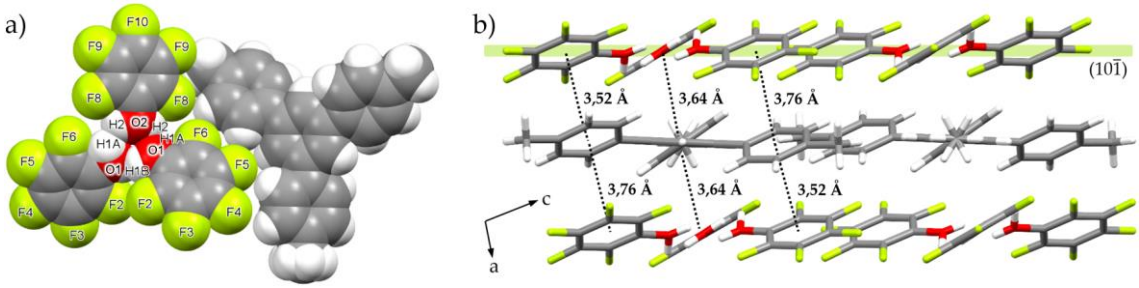
Rysunek 3.25. Struktura krystaliczna **K1·pfp**$_3$: a) widok trimeru **pfp**$_3$ i cząsteczki **K1** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (2$\bar{1}$1) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

Tabela 3.4. Parametry wiązań O–H···O w kokryształach **K1·pfp**$_3$–**K6·pfp**$_3$. Dla **K5·pfp**$_3$ 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]**	$d_{H\cdots O}$ **[Å]**	$d_{O\cdots O}$ **[Å]**	$\theta_{O-H\cdots O}$ **[°]**
	O1–H1···O2	0,85(2)	2,15(8)	2,727(7)	125(8)
K1·pfp$_3$	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)
	O1–H1A···O2	0,84	2,41	2,740(3)	104
K2·pfp$_3$	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)
	O2–H2···O3	0,84(2)	2,10(7)	2,718(7)	130(8)
K3·pfp$_3$	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)
	O1–H1···O2	0,80(2)	2,16(4)	2,713(4)	127(4)
K4·pfp$_3$	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)
	O3–H3···N1	0,84	2,59	3,419(15)	168
K5·pfp$_3$	O2–H2···O3	0,84	2,20	2,781(12)	127
	O1–H1···O2	0,84	2,21	2,720(16)	119
	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
K6·pfp$_3$	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·pfp**$_3$ składa się z połowy cząsteczki **K2** i półtorej cząsteczki **pfp** ze względu na to, że przez środek koformeru 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·pfp**$_3$ są nieco mniej skręcone względem pierścienia centralnego niż w krysztale czystego koformeru – kąty dwuścienne są równe 29,30(6)° oraz 37,40(6)°, podczas gdy w nieskompleksowanej molekule wynoszą 35,15(7), 39,95(8) i 42,93(6)°.[182] Podobnie jak w poprzednim przypadku sieć krystaliczna **K2·pfp**$_3$ 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(sp^3)–H···F i kontakty F···F. Niemniej jednak, patrząc wzdłuż osi a, można zauważyć, że cząsteczki agregują się również w stosy stabilizowane oddziaływaniami π-stackingowymi.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.26. Struktura krystaliczna **K2·pfp**$_3$: a) widok trimeru **pfp**$_3$ i cząsteczki **K2** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (10$\bar{1}$) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

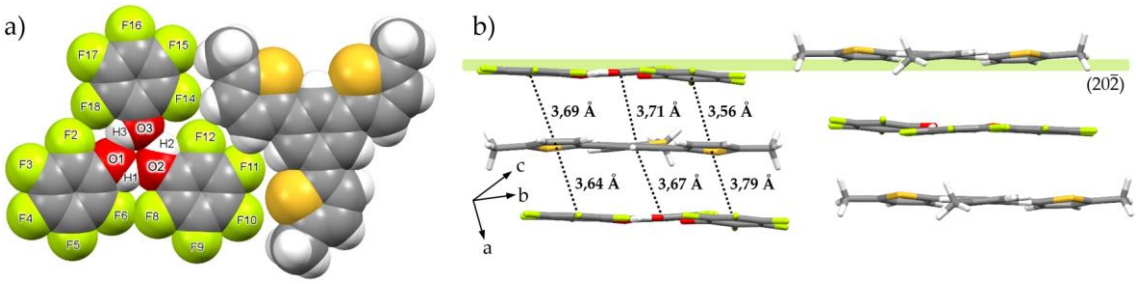
W powyższych przykładach uzyskałem pofałdowane **pfp**$_3$ przez to, że naśladują one geometrię cząsteczek koformerów. Aby uzyskać strukturę krystaliczną zawierającą płaskie warstwy (a co za tym idzie płaskie trimery) postanowiłem użyć cząsteczki pozbawione zawad sterycznych, a przez to zdolnych do przyjęcia planarnej konformacji. Najpierw wybrałem 1,3,5-tripirolilobenzen,[183] jednak próby współkrystalizacji 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-ylo)benzen (**K3**), którego cząsteczki zawierają grupy metylowe, co czyni je nieco większymi niż pochodna pirolu, ale nie powoduje utraty planarności całej cząsteczki. Przeprowadzone próby kokrystalizacji 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 fenylowe (związki **K4** i **K5**), które jako najbardziej zbliżone kształtem i rozmiarem do trimerów **pfp**$_3$ w łatwy sposób dały zaprojektowane struktury krystaliczne. Jako ostatni przetestowałem 1,3,5-tris(fenyloetynylo)benzen (**K6**), w którym pierścienie fenylowe są oddzielone wiązaniami C≡C, co również umożliwia cząsteczkom przyjęcie konformacji planarnej. W jego przypadku uzyskałem kokryształy o doskonałym dopasowaniu cząsteczek **K6** i trimerów **pfp**$_3$. Ponadto struktura krystaliczna należy do trygonalnej grupy przestrzennej, która jest rzadko obserwowana w kryształach związków organicznych.

W kokryształach **K3·pfp**$_3$–**K6·pfp**$_3$ występują płaskie trimery **pfp**$_3$ dodatkowo stabilizowane przez dwa lub trzy oddziaływania F···F między pierścieniami perfluorofenylowymi wewnątrz trimeru i między nimi. Parametry tych kontaktów zawierają się w przedziałach $d_{F\cdots F}$ = 2,70–2,93 Å i $\theta_{C-F\cdots F}$ = 143–149° (Tabela 3.5). Sieć krystaliczna każdego z tych kokryształów składa się płaskich lub lekko pofałdowanych warstw, w obrębie których występują słabe (ale liczne) wiązania wodorowe typu C_{Ar}–H···F (d = 2,44–2,67 Å, θ = 123–171°).

W **K3·pfp**$_3$ (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 pofałdowane jak obserwowane w **K1·pfp**$_3$ i **K2·pfp**$_3$ (Rys. 3.27b). Są one równoległe do (20$\bar{2}$) i w ich obrębie występują zarówno kontakty C_{Ar}–H···F, jak i C(sp^3)–H···F. Trimery **pfp**$_3$ 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 kokrysztale. W obrębie pojedynczego trimeru występują silne wiązania wodorowe stabilizujące motyw **II**

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

(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.



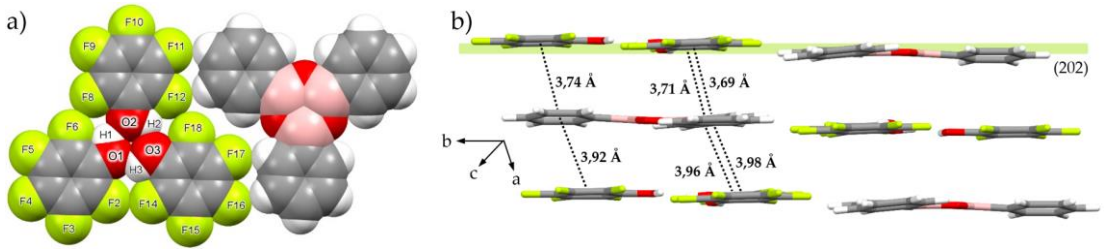
Rysunek 3.27. Struktura krystaliczna **K3·pfp**$_3$: a) widok trimeru **pfp**$_3$ i cząsteczki **K3** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (20$\bar{2}$) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

Tabela 3.5. Parametry kontaktów F···F w obrębie trimerów **pfp**$_3$. Dla kąta θ podano tylko jedną niższą wartość.

	F···F	$d_{F\cdots F}$ **[Å]**	$\theta_{C-F\cdots F}$ **[°]**	$\delta_{\%}$ **[%]**
K3·pfp$_3$	F2···F18	2,699(5)	142,5(4)	92
	F6···F8	2,713(6)	144,3(4)	92
K4·pfp$_3$	F2···F14	2,829(3)	146,2(3)	96
	F6···F8	2,747(3)	148,8(3)	93
	F12···F18	2,877(4)	147,0(3)	98
K5·pfp$_3$	F2···F18	2,862(12)	146,1(8)	97
	F6···F8	2,934(12)	147,6(8)	99,8
	F12···F14	2,765(12)	148,0(9)	94
K6·pfp$_3$	F2···F18	2,791(5)	144,6(3)	95
	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
	F30···F32	2,802(3)	145,3(3)	95

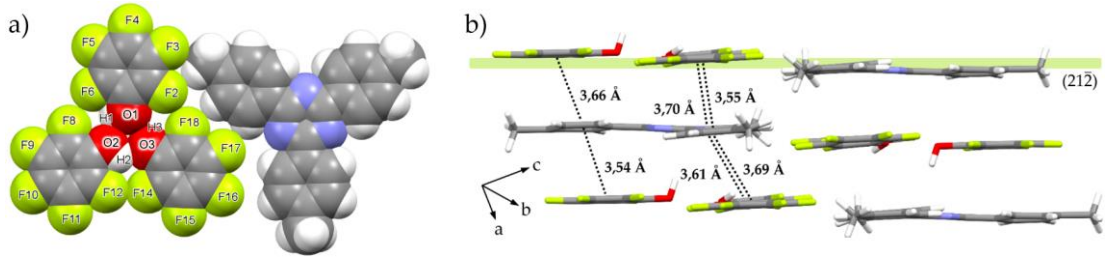
Kompleks boroksyny **K4** również krystalizuje w trójskośnej grupie przestrzennej $P\bar{1}$ i jego struktura podobna jest do opisanej powyżej. Występujące warstwy zawierają prawie płaskie trimery **pfp**$_3$ oraz cząsteczki koformeru połączone słabymi wiązaniami C_{Ar}–H···F (średnia odległość pomiędzy 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 ($d_{F\cdots F}$ = 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 krysztale nieskompleksowanego koformeru.[184] Tym razem w obrębie **pfp**$_3$ występują trzy wiązania F···F krótsze od sumy promieni van der Waalsa o odpowiednio 2, 4 i 7%. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$ 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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.28. Struktura krystaliczna **K4·pfp**$_3$: a) widok trimeru **pfp**$_3$ 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).

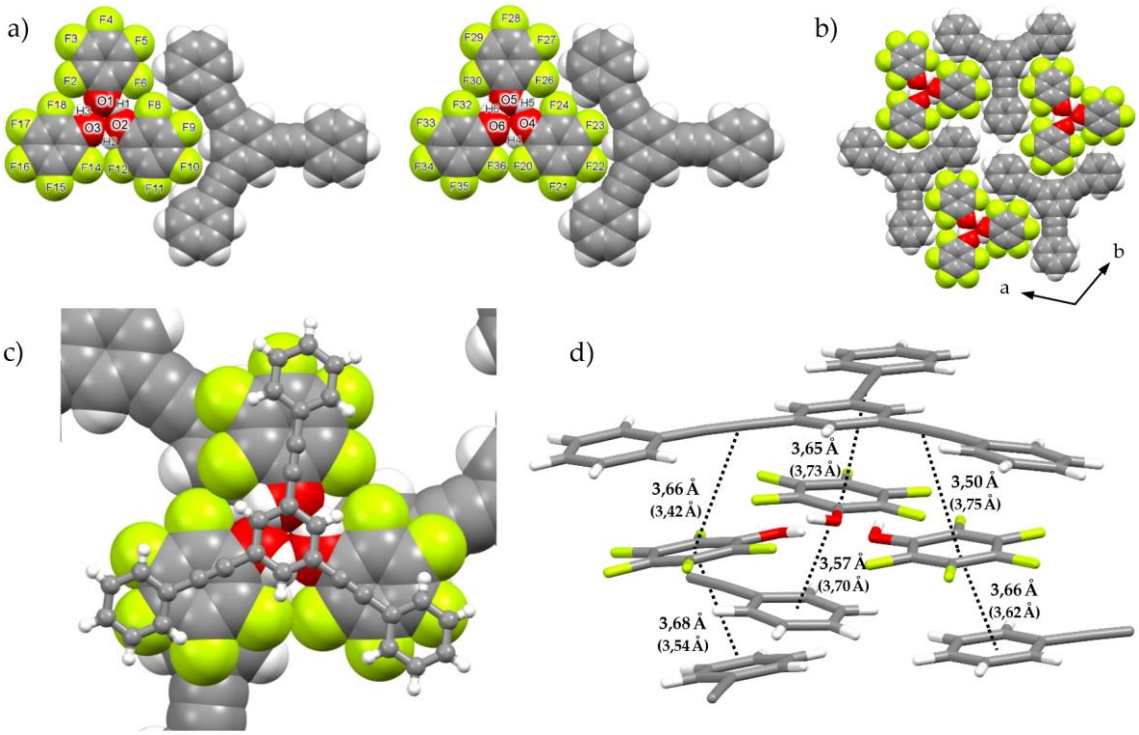
Kokryształ **K5·pfp**$_3$ (układ trójskośny, $P\bar{1}$) jest kolejnym przykładem, w którym występują płaskie warstwy gęsto upakowanych cząsteczek koformeru oraz trimerów **pfp**$_3$ (Rys. 3.29). Konformacja, jaką przyjmuje cząsteczka **K5** w kokryształe oraz w czystej formie,[185] są bardzo podobne i niemal płaskie (kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami nie przekracza 9°). W obrębie trimeru **pfp**$_3$ występują trzy kontakty F···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···N. Potwierdza to, że proces tworzenia motywu **II** wygrywa z tymi oddziaływaniami. Z drugiej jednak strony badania dyfrakcyjne dowodzą, że mimo wszystko po utworzeniu **pfp**$_3$ jeden z atomów wodoru grupy hydroksylowej zwrócony jest w stronę zasobnego w elektrony pierścienia triazyny – odległość atomu H3 od centroidy heterocyklu wynosi 2,35 Å, natomiast od najbliższego atomu azotu (N1) znajduje się on w odległości 2,59 Å (Rys. 3.29).



Rysunek 3.29. Struktura krystaliczna **K5·pfp**$_3$: a) widok trimeru **pfp**$_3$ i cząsteczki **K5** wraz z etykietami grup OH i atomów F; b) widok wzdłuż warstw wraz zaznaczoną płaszczyzną (21$\bar{2}$) oraz odległościami pomiędzy centroidami oddziałujących pierścieni (czarne linie przerywane).

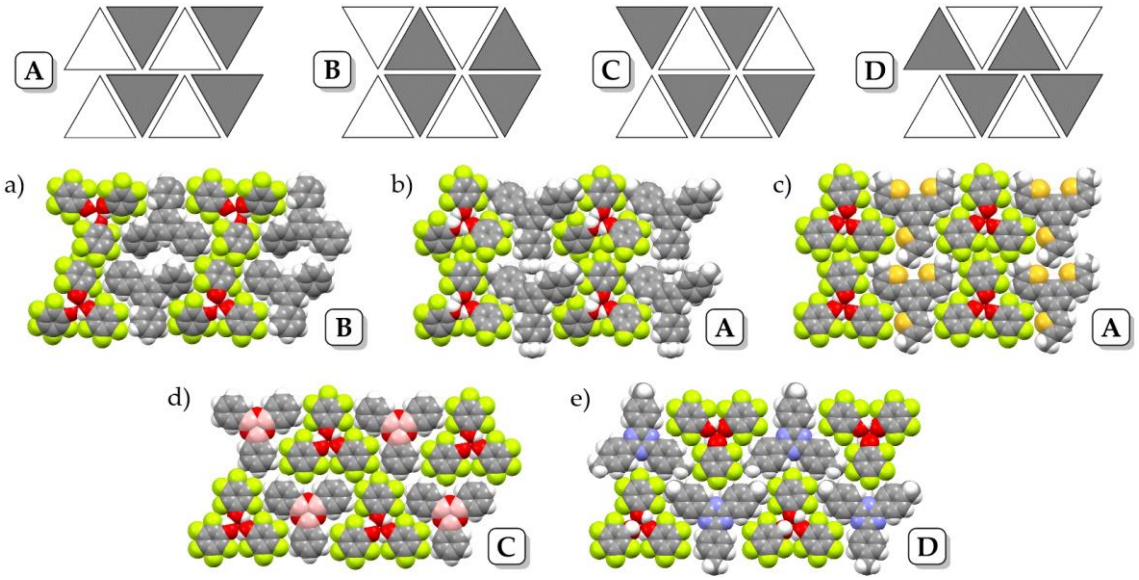
Dla związku **K6** otrzymałem strukturę krystaliczną należącą do grupy przestrzennej $P3_2$ (układ trygonalny), stosunkowo rzadko spotykanej wśród kryształów organicznych (< 0,3%[161]). Odznacza się ona doskonałym dopasowaniem cząsteczek obu komponentów prowadzącym do utworzenia płaszczyzn równoległych do (006) (Rys. 3.30). Cząsteczka **K6** przyjmuje płaską konformację (w przeciwieństwie do tej znalezionej w krysztale czystego związku[180]) i jest otoczona przez trzy trimery **pfp**$_3$, z którymi tworzy liczne i często rozgałęzione wiązania C_{Ar}–H···F. Minimalna zaobserwowana odległość pomiędzy atomami H i F wyniosła 2,49 Å (o 7% krótsza od sumy ich promieni vdW), jednak średnia długość tych wiązań przypada na 2,61 Å ($\delta_{\%}$ = 98%). Oddziaływania π-stackingowe w tym kokryształe 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 fenylowym oraz ugrupowaniem C≡C (Rys. 3.30c-d). Centroidy pierścieni C_6F_5 są położone w średniej odległości 3,62 Å od środków wiązań potrójnych oraz 3,63 Å od centroid pierścieni fenylowych.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.30. Struktura krystaliczna **K6·pfp**$_3$: a) widok trimeru **pfp**$_3$ 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 **pfp**$_3$.

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·pfp**$_3$; b) **K2·pfp**$_3$; c) **K3·pfp**$_3$; d) **K4·pfp**$_3$; oraz e) **K5·pfp**$_3$. W przypadku drugiego kokryształu cząsteczki zostały wybrane tak, aby uwidocznić ich wzajemne ułożenie w przestrzeni (widok wzdłuż osi *a*).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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).

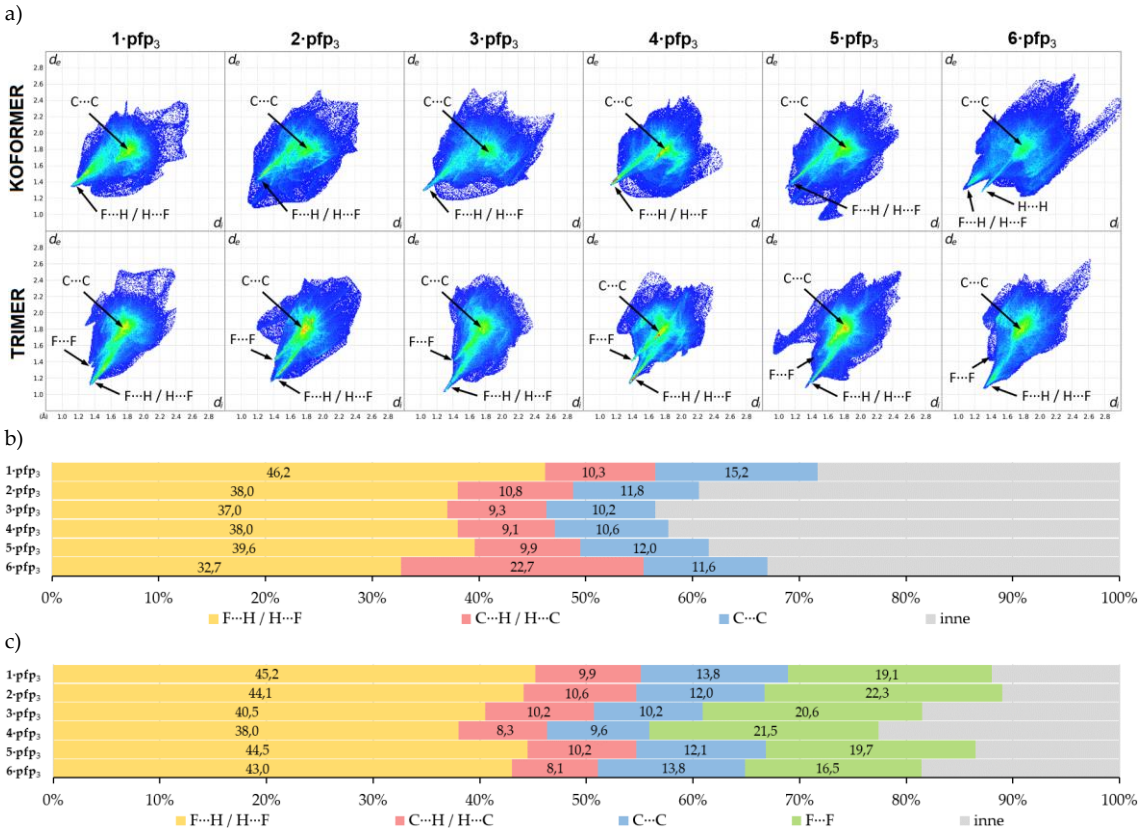
Wykresy dla cząsteczek koformerów wykazują jeden główny pik odpowiadający kontaktom H···F / F···H. Jego minimalna wartość $d_e + d_i$ mieści się w zakresie 2,3–2,6 Å i jest krótsza niż suma promieni vdW atomów H i F (2,67 Å). Wykres dla **K6** zawiera dodatkowy ostry fragment odpowiadający kontaktom 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).

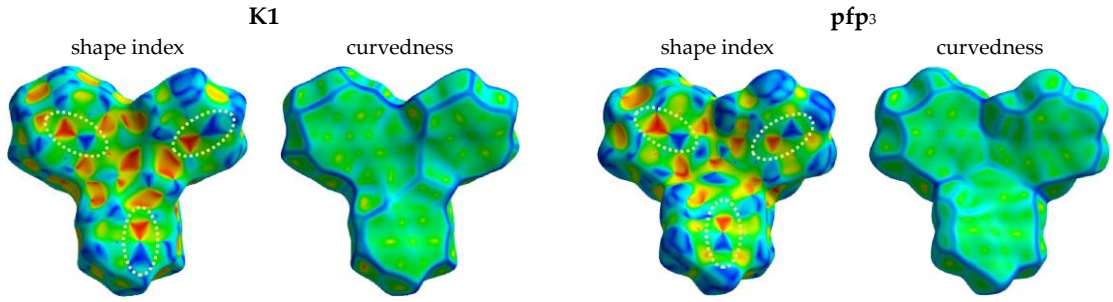
Międzycząsteczkowe oddziaływania H···F mają największy udział we wszystkich badanych kokryształach (33–46%), co można wytłumaczyć bliskością tych atomów w warstwach i pomiędzy nimi. Dla **K1·pfp**$_3$ kontakty te stanowią aż 46,2% (na podstawie **K1**) i 45,2% (na podstawie **pfp**$_3$) powierzchni Hirshfelda, 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. Wprawie 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 trimeru **pfp**$_3$. Kontakty C···C odzwierciedlające głównie oddziaływania π···π 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 trimeru) stanowią 17–22% całkowitej liczby oddziaływań. Największa wartość (22,3%) należy do **K2·pfp**$_3$, co ponownie wiąże się z faktem, że w tym kokrysztale cząsteczki składników tworzą oddzielne warstwy.

W celu lepszego zwizualizowania oddziaływań π···π, 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**$_3$.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.32. Dwuwymiarowe wykresy odcisku palca dla **K1–K6** (a, góra) oraz trimerów **pfp**3 (a, dół) w kryształach **K1·pfp**3–**K6·pfp**3. Diagramy przedstawiające procentowy udział wybranych kontaktów międzycząsteczkowych na podstawie HS cząsteczki koformeru (b) oraz **pfp**3 (c). Pozostałe kontakty zaznaczono na szaro; wszystkie wartości podano w procentach.



Rysunek 3.33. Powierzchnie Hirshfelda cząsteczki **K1** oraz trimeru **pfp**3 w **K1·pfp**3 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 Å 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 Å) obu komponentów pokazują duże płaskie zielone obszary odpowiadające pierścieniom fenylowym i perfluorofenylowym, 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·pfp**3,

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

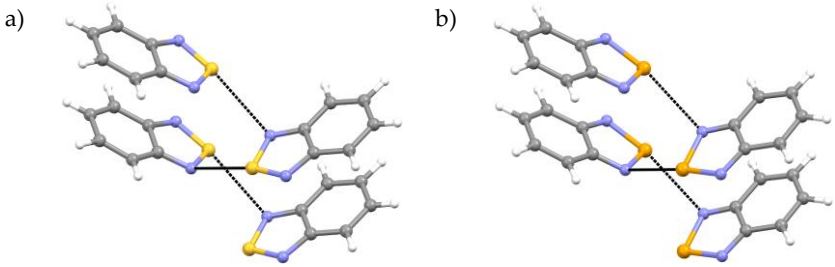
gdzie **K6** oddziałuje z całym trimerem **pfp**$_3$ z jednej strony, a z drugiej z trzema pierścieniami C_6F_5 pochodzących od trzech różnych trimerów.

Reasumując, zastosowanie koformerów **K1–K6** o topologicznej symetrii C_3 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, koformer 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 koformeru (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 krysztale oraz jego stabilność.[190] Wyniki pokazują również, że oddziaływania aryl···perfluoroaryl są czynnikiem indukującym przyjęcie przez cząsteczki **K1–K6** konformacji, w której kąty dwuścienne pomiędzy pierścieniami aromatycznymi są mniejsze w porównaniu z tymi obserwowanymi w kryształach czystych koformerów.

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 izostrukturalna 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 tego syntonu.

Posiadając wiedzę o możliwości wymuszenia powstania dimerów **[Se]**$_2$ poprzez silne oddziaływania wodorowe i halogenowe (Rys. 3.21, str. 71), postanowiłem sprawdzić, czy kokrystalizacja z komponentami pozbawionymi grup funkcyjnych również doprowadzi do utworzenia syntonów [Se···N]$_2$.

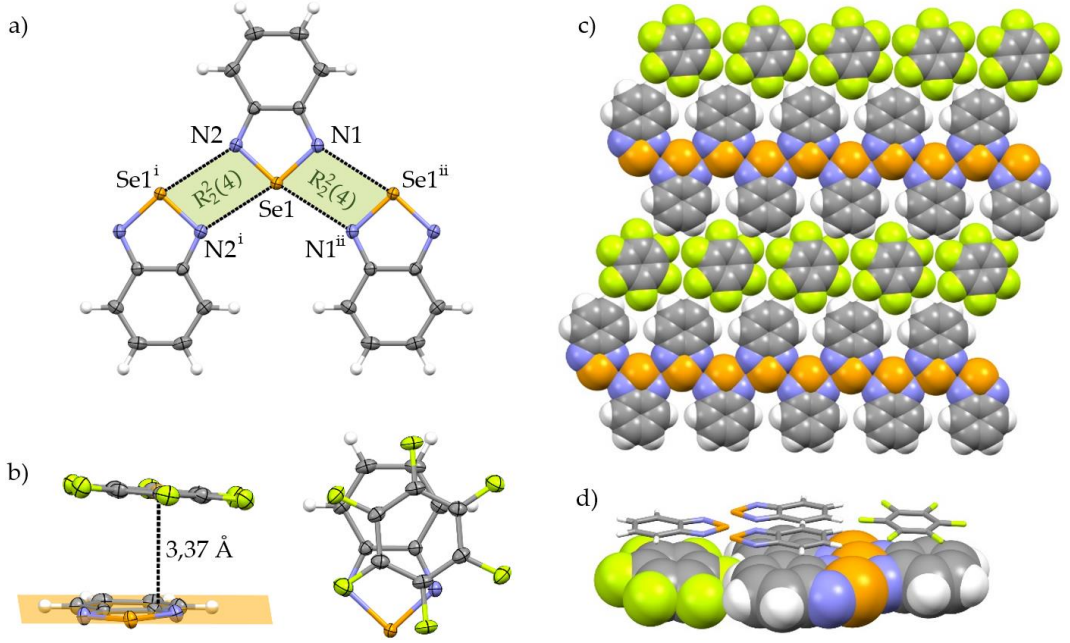
Cząsteczki 2,1,3-benzoselenadiazolu (**[Se]**) są płaskie, w pełni aromatyczne, powinny więc łatwo tworzyć oddziaływania π···π. Na podstawie tych informacji wytypowałem dwa koformery: heksafluorobenzen (perfluorobenzen, **pfb**) oraz oktafluoronaftalen (perfluoronaftalen, **pfn**). Ich cząsteczki również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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

w porównaniu z cząsteczką benzenu (dla **pfb** +31,7·10^{-40} C·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 krysztale.

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 koformer dla aromatycznych węglowodorów policyklicznych,[192] etynylofenylobenzamidów[193] 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 czteroczłonowe syntony [Se···N]$_2$, wykorzystując tym samym w pełni donory i akceptory wiązań chalkogenowych (Rys. 3.35a). W ten sposób tworzą się układy polimeryczne rozchodzące się wzdłuż osi *a* (Rys. 3.35c). Występujące wiązania chalkogenowe mają długość 2,922(2) Å (Se1···N1) oraz 2,975(2) Å (Se1···N2), więc są krótsze od sumy promieni van der Waalsa tych atomów o odpowiednio 15% i 16% (Tabela 3.6, str. 92).



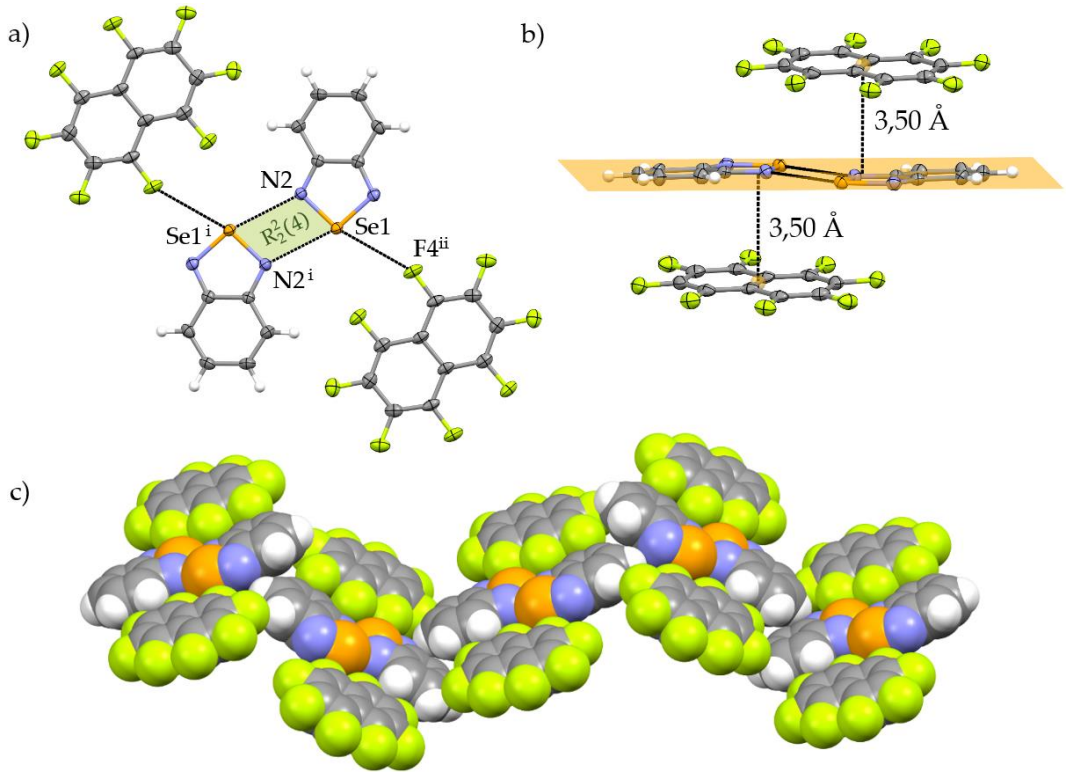
Rysunek 3.35. Struktura krystaliczna **[Se]**$_2$**·pfb**: a) fragment polimeru **[Se]**$_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalkogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływania $\pi\cdots\pi$ pomiędzy **[Se]** i **pfb**; c) fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki; d) widok wzdłuż dwóch sąsiadujących 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 tworzonymi 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 C_{Ar}–H···F (d = 2,51 Å,

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

$\delta_{\%}$ = 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 koformeru również doprowadziło do uzyskania kokryształu o stechiometrii 2:1 – **[Se]**$_2$**·pfn** (układ jednoskośny, $P2_1/n$). 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 [Se···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).

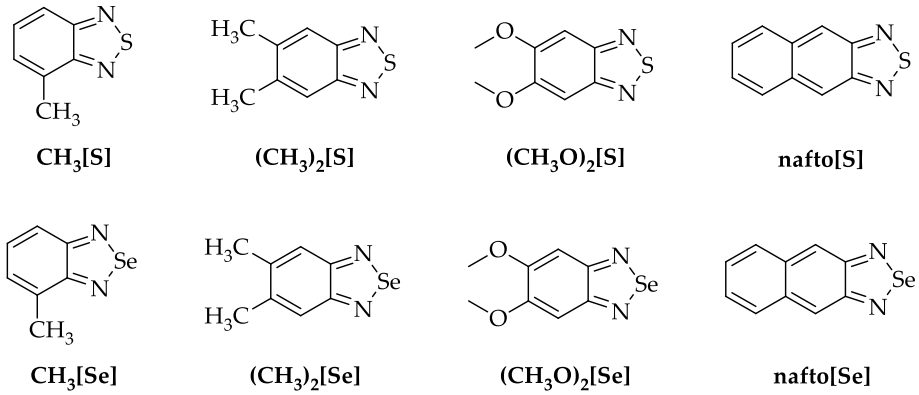


Rysunek 3.36. Struktura krystaliczna **[Se]**$_2$**·pfn**: a) widok heterotetrameru **[Se]**$_2$**·pfn**$_2$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalkogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływania π···π pomiędzy **[Se]** i **pfn**; c) fragment pofałdowanej warstwy. Kody symetrii: (i) 1 – *x*, 1 – *y*, –*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]**$_2$**·pfn**$_2$, w których długość wiązań chalkogenowych wynosi $d_{Se\cdots N}$ = 2,900(3) Å ($\delta_{\%}$ = 84%) oraz $d_{Se\cdots F}$ = 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 koformeru 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 C_{Ar}–H···F oraz C_{Ar}–H···N, prowadząc do powstania pofalowanych warstw (Rys. 3.36c).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Zachęcony powyższymi wynikami postanowiłem sprawdzić potencjał wykorzystania **pfb** oraz **pfn** jako koformerów w kokrystalizacji 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 metoksylowe) 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.



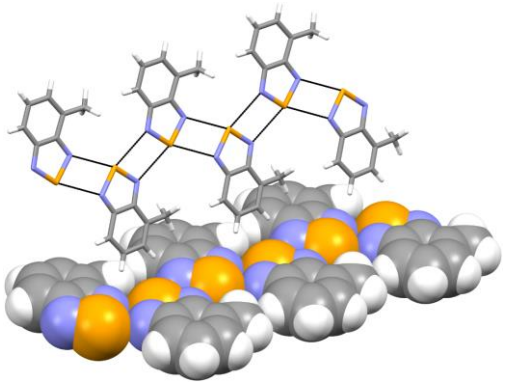
Rysunek 3.37. Wzory strukturalne wybranych do badań 1,2,5-chalkogenadiazoli.

Struktury pięciu z wybranych przeze mnie związków są znane. Tak jak wspomniałem, **[S]**[191] jest izostrukturalny z **[Se]** i jego cząsteczki łączą się za pomocą kontaktów S···N. Z kolei sieć krystaliczna **$(CH_3)_2$[S]**[129] i **nafto[S]**[195] zawiera dimery stabilizowane syntonem $[E\cdots N]_2$, natomiast każda z molekuł **nafto[Se]**[195] łączy się z dwiema sąsiednimi za pomocą takich syntonów, prowadząc do otrzymania struktury polimerycznej. Co ciekawe, pochodna **$(CH_3O)_2$[S]**[196] nie tworzy żadnych wiązań E···N.

W bazie krystalograficznej CSD jak dotąd nie zostały zdeponowane struktury **CH_3[S]**, **CH_3[Se]**, **$(CH_3)_2$[Se]** i **$(CH_3O)_2$[Se]**, tak więc zsyntezowałem te brakujące chalkogenadiazole, otrzymałem ich kryształy, a następnie zostały dla nich wykonane pomiary dyfrakcyjne. 4-Metylo-2,1,3-benzotiadiazol (**CH_3[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 **CH_3[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 $[Se\cdots N]_2$ 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 **$(CH_3$[Se]$)_n$** układają się obok siebie pod kątem ok. 64°.

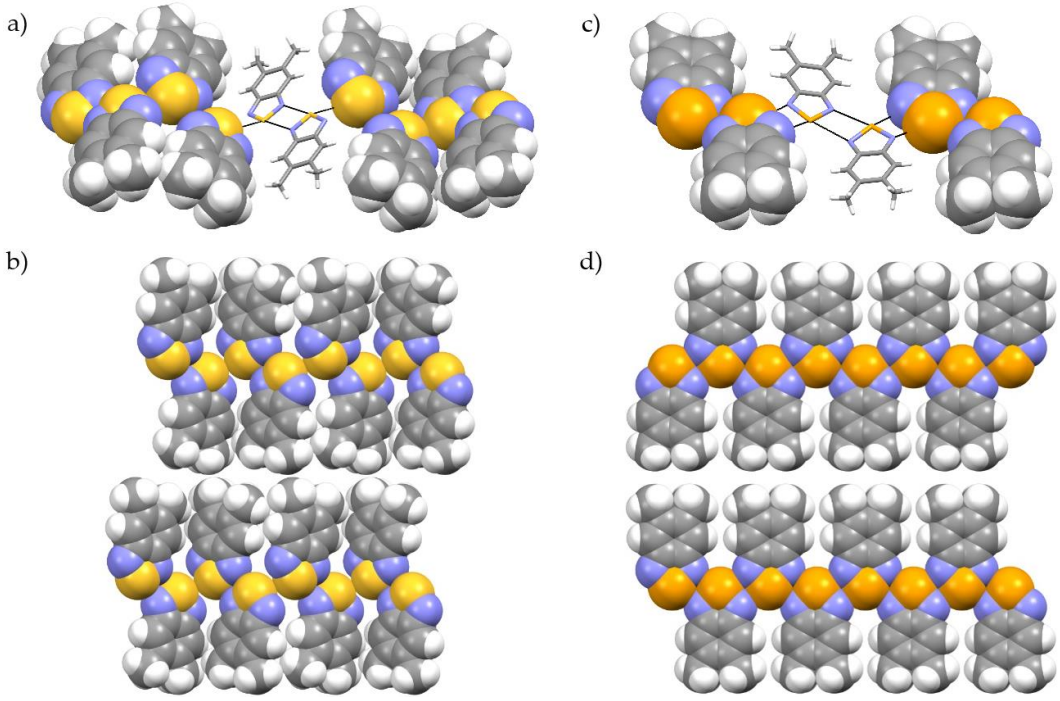
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.38. Struktura krystaliczna **CH_3[Se]** – fragment dwóch sąsiadujących ze sobą łańcuchów (**CH_3[Se]**)$_n$. Wiązania chalkogenowe przedstawiono za pomocą czarnych linii.

W strukturze **$(CH_3)_2$[S]** (Rys. 3.39a-b) występują centrosymetryczne dimery stabilizowane syntonem $[S\cdots N]_2$, 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 równolegle do siebie, prowadząc do powstania warstw.

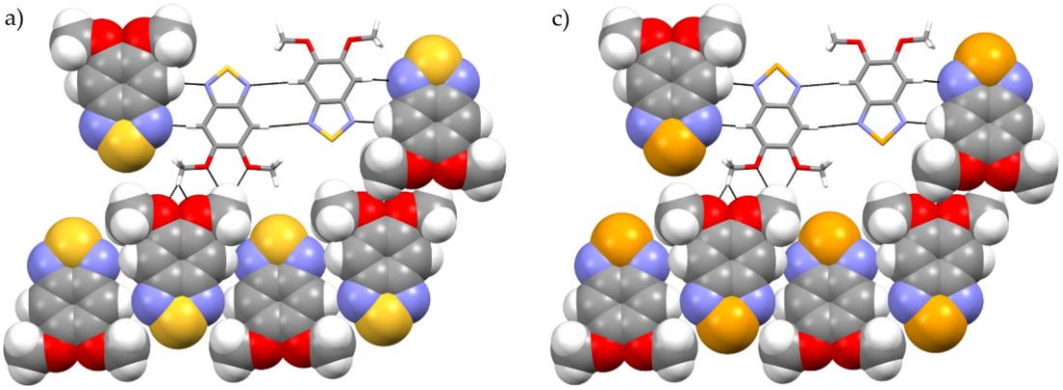
Dzięki temu, że atomy selenu tworzą silniejsze oddziaływania chalkogenowe od siarki, w sieci krystalicznej pochodnej **$(CH_3)_2$[Se]** (Rys. 3.39c-d) obserwujemy układy polimeryczne w pełni stabilizowane syntonami $[Se\cdots N]_2$ ($d_{Se\cdots N}$ = 2,935(2) Å, $\delta_{\%}$ = 85%). Wprawdzie sąsiednie 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 **$(CH_3)_2$[S]** i **$(CH_3)_2$[Se]**: a) fragment polimeru **$(CH_3)_2$[S]**$_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami drugorzędowymi (czarna linia); b) fragment pofałdowanej płaszczyzny tworzonej przez cząsteczki **$(CH_3)_2$[S]**; c) fragment polimeru **$(CH_3)_2$[Se]**$_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami drugorzędowymi (czarna linia przerywana); d) fragment pofałdowanej płaszczyzny tworzonej przez cząsteczki **$(CH_3)_2$[Se]**.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Związki **$(CH_3O)_2$[S]** i **$(CH_3O)_2$[Se]** są izostrukturalne. Co ciekawe, w żadnym z nich nie występują wiązania chalkogenowe – ani zwykłe E···N, ani syntony $[E···N]_2$. W obu przypadkach cząsteczki układają się obok siebie w taki sposób, że oddziałują ze sobą za pomocą dwóch wiązań wodorowych typu C_{Ar}–H···N (d = 2,55–2,74 Å) (Rys. 3.40). Powstają w ten sposób układy polimeryczne rozchodzące się wzdłuż osi b. Są one połączone ze sobą przez rozwidlone wiązania C(sp^3)–H···O pomiędzy grupami metoksylowymi sąsiadujących molekuł. Oznacza to, że w strukturach krystalicznych tych związków wiązania wodorowe dominują nad chalkogenowymi, nawet w przypadku pochodnej selenowej, która stanowi pewnego rodzaju wyjątek wśród selenadiazoli.

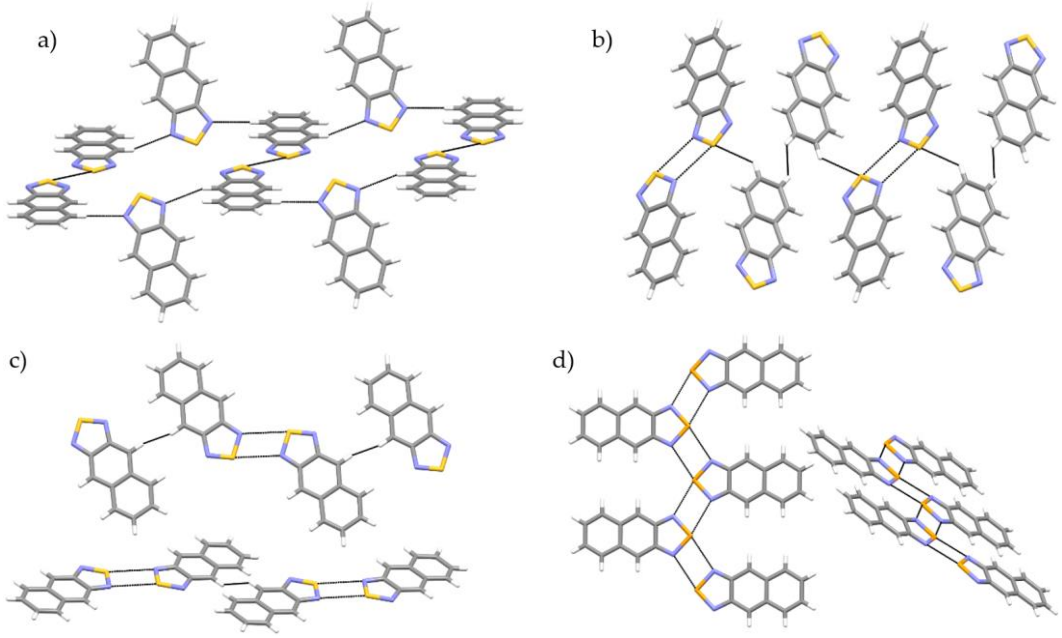


Rysunek 3.40. Struktura krystaliczna **$(CH_3O)_2$[S]** i **$(CH_3O)_2$[Se]**: a) warstwy tworzonej przez cząsteczki **$(CH_3O)_2$[S]**; b) fragment warstwy tworzonej przez cząsteczki **$(CH_3O)_2$[Se]**. Wiązania wodorowe zaznaczono czarną linią.

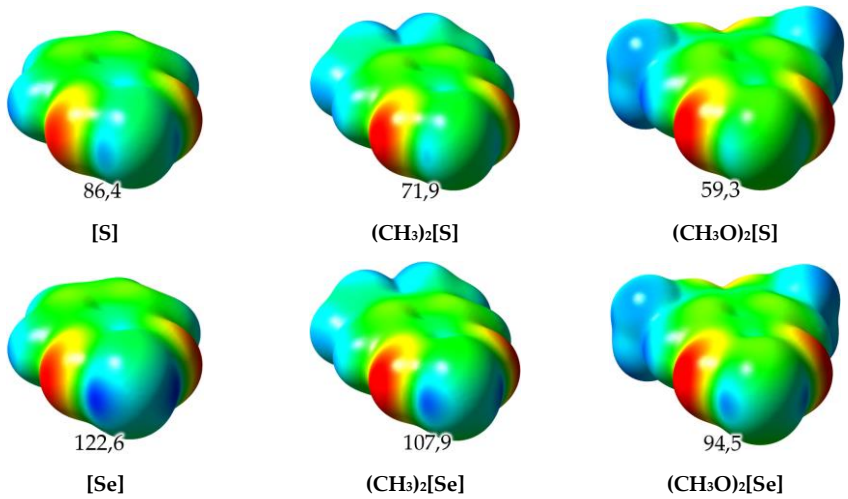
Pochodna **nafto[S]** krystalizuje w trzech odmianach polimorficznych. W jednej z nich cząsteczki łączą się tylko za pomocą kontaktów S···S oraz słabych wiązań C_{Ar}–H···N i są one ułożone względem siebie pod kątem ok. 59° (Rys. 3.41a). W dwóch pozostałych strukturach występują dimery stabilizowane syntonem $[S···N]_2$, jednak długości wiązań chalkogenowych są tylko nieznacznie krótsze od sumy promieni vdW atomów S i N: 3,193(2) Å ($\delta_{\%}$ = 95%) oraz 3,247(2) Å ($\delta_{\%}$ = 97%). Pomiędzy dimerami występują kontakty S···H oraz H···H. W strukturach tych dwóch polimorfów również molekuły nie są koplanarne (Rys. 3.41b-c). Cząsteczki pochodnej selenowej (**nafto[Se]**) zgodnie z oczekiwaniami tworzą silniejsze wiązania chalkogenowe i dzięki temu agregują się poprzez syntony $[Se···N]_2$, 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]chalkogenadiazoli zawierają pofałdowane lub zygzakowate (a nie płaskie) warstwy.

Zaskakujący brak wiązań chalkogenowych w **$(CH_3O)_2$[S]** i **$(CH_3O)_2$[Se]** (w szczególności pochodnej selenowej) postanowiłem wytłumaczyć na podstawie ich map potencjału elektrostatycznego w porównaniu z pochodnymi nieposiadającymi podstawników (**[S]** i **[Se]**) oraz **$(CH_3)_2$[S]** i **$(CH_3)_2$[Se]** (Rys. 3.42). Okazało się, że podstawniki metoksylowe znacznie obniżają wartość $V_{S,max}$ dziur σ atomów siarki i selenu, a co za tym idzie czynią je gorszymi donorami wiązań chalkogenowych. 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 chalkogenowych, a kontakty C_{Ar}–H···N.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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

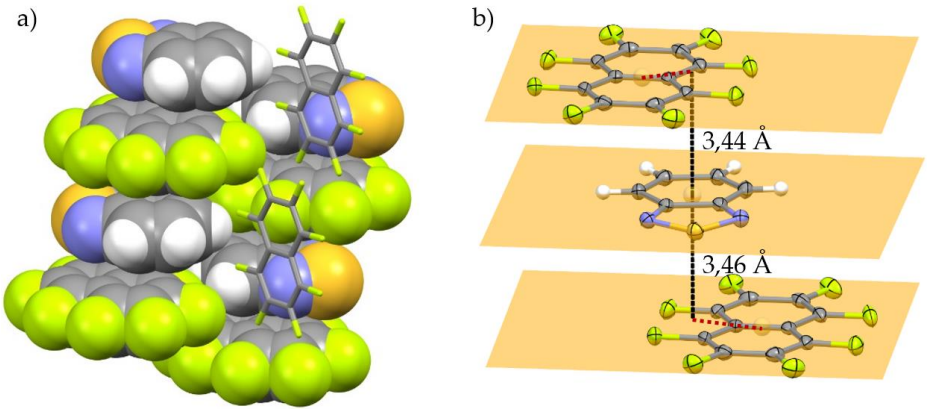


Rysunek 3.42. Porównanie map ESP wybranych cząsteczek 2,1,3-benzochalkogenadiazoli. Potencjał został zmapowany na warstwicy o izopowierzchni równej 0,002 au. Skala barw odpowiada wartościom z zakresu od −0,05 au (kolor czerwony) do +0,05 au (kolor niebieski). Podano najwyższe ($V_{S,max}$) wartości potencjału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

Wiedząc już, że w strukturach **[S]**, **$(CH_3O)_2$[S]** i **$(CH_3O)_2$[Se]** nie występują dimery ani polimery stabilizowane syntonami $[E\cdots N]_2$, postanowiłem sprawdzić, czy kokrystalizacja tych związków z **pfb** i **pfn** poprzez dodatkowe oddziaływania stackingowe spowoduje utworzenie tych motywów. Natomiast dla pozostałych chalkogenadiazoli chciałem zbadać wpływ wybranych koformerów na sposób agregacji cząsteczek w ciele stałym. W przypadku **CH_3[S]** dodatkowo chciałem sprawdzić, czy oddziaływania π-elektronowe spowodują utworzenie ciała stałego (tak jak w przypadku zmieszania benzenu i perfluorobenzenu).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 kokrystalizacji 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 molekuły koformeru, które ustawione są prostopadle. W ten sposób cząsteczki **[S]** są całkowicie odseparowane od siebie, zapobiegając tworzeniu kontaktów S···N.

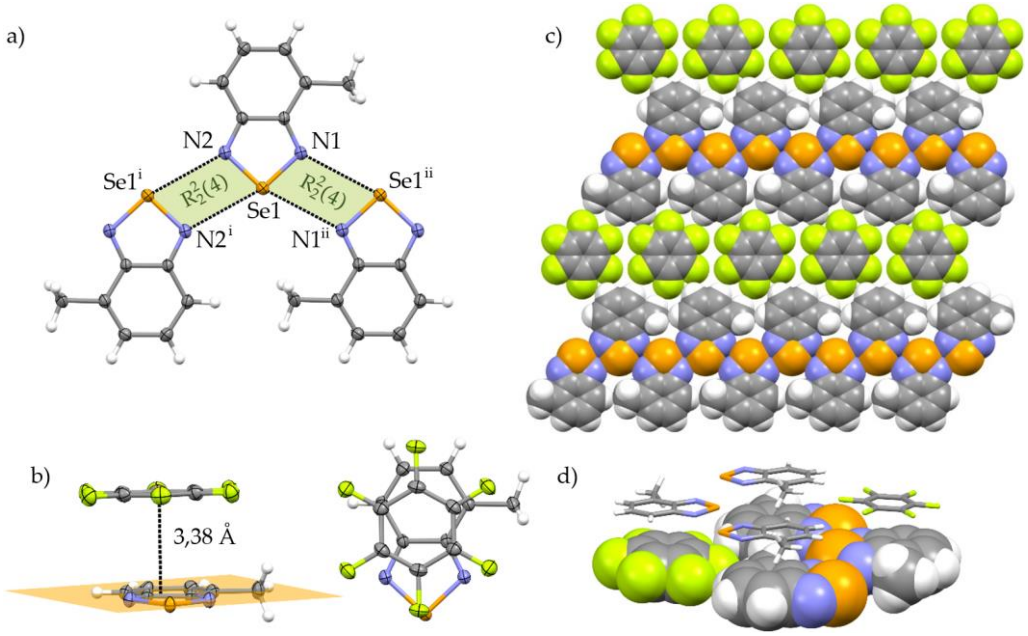


Rysunek 3.43. Struktura krystaliczna **[S]·pfn**$_2$: a) fragment upakowania przestrzennego ukazujący stosy (**[S]·pfn**)$_n$ oraz przylegające do nich cząsteczki **pfn**; b) oddziaływania π···π pomiędzy komponentami (czerwoną linią przerywaną zaznaczono *slippage*).

Zmieszanie **CH$_3$[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 **CH$_3$[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, wprawdzie układy polimeryczne stabilizowane syntonami [Se···N]$_2$ zachowały się, ale orientacja cząsteczek **CH$_3$[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 chalkogenowych wynoszą: $d_{Se1\cdots N2}$ = 3,058(2) Å ($\delta_{\%}$ = 87%) oraz $d_{Se1\cdots N1}$ = 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 **CH$_3$[Se]** do siebie. Odległość centroidy cząsteczki **pfb** od płaszczyzny ustanowionej przez **CH$_3$[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 równolegle do siebie, a pomiędzy nimi układają się molekuły **pfb**, prowadząc do powstania płaskich warstw stabilizowanych przez wiązania wodorowe C_{Ar}–H···F oraz C(sp^3)–H···F (d = 2,55–2,65 Å) (Rys. 3.44c). Sąsiednie warstwy oddziałują ze sobą dzięki oddziaływaniom π-stackingowymi i są względem siebie odbiciami przez środek symetrii znajdujący się między nimi (Rys. 3.44d).

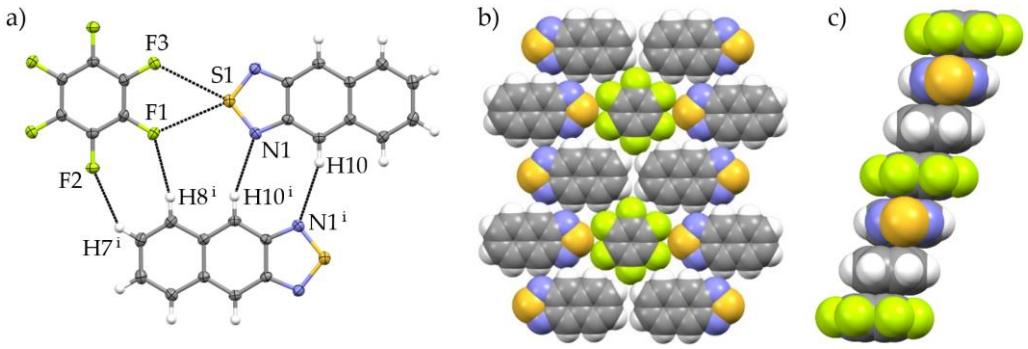
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.44. Struktura krystaliczna **CH₃[Se]₂·pfb**: a) fragment polimeru (**CH₃[Se]**)ₙ wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalkogenowymi (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) $1 - x, 1 - y, 2 - z$; (ii) $1 - x, 2 - y, 2 - z$.

Podczas próby kokrystalizacji **CH₃[Se]** z **pfn** nie otrzymałem kompleksu, a mieszaninę kryształów czystych substratów. Ku mojemu rozczarowaniu nie powiodły się również kokrystalizacje z udziałem symetrycznych pochodnych zawierających grupy metylowe lub metoksylowe w pozycji 5 i 6 (**(CH₃)₂[S]**, **(CH₃)₂[Se]**, **(CH₃O)₂[S]** oraz **(CH₃O)₂[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 **nafto[S]** z **pfb** oraz **nafto[Se]** z **pfn**. Po poddaniu pomarańczowych kryształów **nafto[S]₂·pfb** analizie rentgenostrukturalnej okazało się, że koformer spowodował powstanie prawie płaskich warstw, których nie zaobserwowałem w krysztale żadnej z odmian polimorficznych czystego związku. Co więcej, w tym przypadku cząsteczki **nafto[S]** odseparowały się od siebie na tyle, że nie występują już wiązania S···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 (S1···F1) oraz 3,236(2) Å (S1···F3).

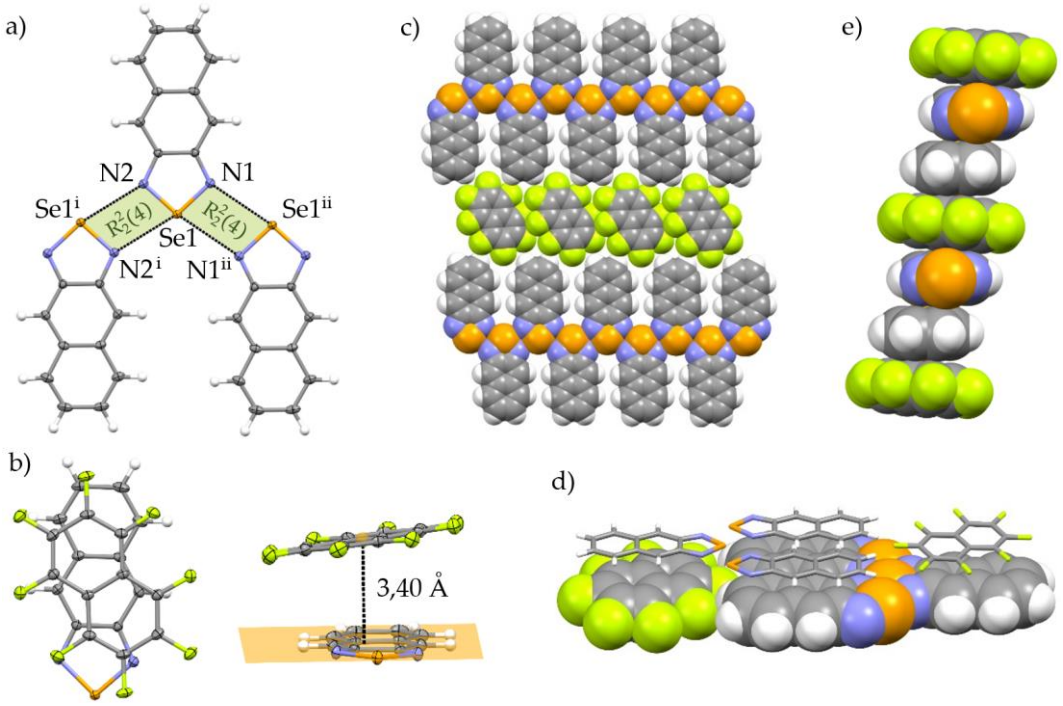


Rysunek 3.45. Struktura krystaliczna **nafto[S]₂·pfb**: a) fragment warstwy wraz z zaznaczonymi wiązaniami drugorzędowymi (czarna linia przerywana); b) wycinek warstwy cząsteczek; c) fragment stosu tworzonego przez oba komponenty. Kody symetrii: (i) $-x, 1 - y, 1 - z$.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

W sieci krystalicznej występują również wiązania wodorowe C_{Ar}–H···N oraz C_{Ar}–H···F (d = 2,62–2,68 Å) stabilizujące ułożenie warstwowe. Warto wspomnieć, że cząsteczki obu komponentów układają się w stosy typu ABBA (A odpowiada **pfb**, a B – **nafto[S]**), gdzie molekuły 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[S]**).[195]

Struktura czerwonych kryształów **nafto[Se]**$_2$**·pfn** zawiera układy polimeryczne rozchodzące się wzdłuż osi a i stabilizowane przez syntony [Se···N]$_2$ zaobserwowane już w krysztale formy nieskompleksowanej (Rys. 3.46). Tym razem jednak cząsteczki **pfn** spowodowały powstanie płaskich warstw równoległych do (0$\bar{1}$3). Podobnie jak w **[Se]**$_2$**·pfb** i **CH**$_3$**[Se]**$_2$**·pfb** wstęgi (**nafto[Se]**)$_n$ oddzielone są od siebie cząsteczkami perfluoroarenu, które kontaktują się z nimi poprzez słabe oddziaływania C_{Ar}–H···F (d = 2,45 Å, $\delta_{\%}$ = 92%) (Rys. 3.46c). Rozmiary cząsteczek obu komponentów są zbliżone i w krysztale układają się one prawie dokładnie nad sobą, chociaż są skręcone 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 chalkogenowe posiadają parametry standardowe dla syntonu [Se···N]$_2$: 2,936(2) Å (Se1···N2) i 2,976(1) Å (Se1···N1), a więc są krótsze od sumy promieni van der Waalsa o odpowiednio 15% i 14%. Podobnie jak w **nafto[S]**$_2$**·pfb** w tym przypadku również obserwujemy występowanie stosów o sekwencji ABBA, w których cząsteczki skierowane są antyrównolegle do siebie i oddzielone molekułami koformeru (Rys. 3.46e). Taka orientacja nie została zaobserwowana w sieci krystalicznej czystego selenadiazolu[195] i potencjalnie może sprzyjać zajściu reakcji fotodimeryzacji.



Rysunek 3.46. Struktura krystaliczna **nafto[Se]**$_2$**·pfn**: a) fragment polimeru (**nafto[Se]**)$_n$ wraz z zaznaczonymi wiązaniami chalkogenowymi (czarna linia przerywana); b) oddziaływania π···π 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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

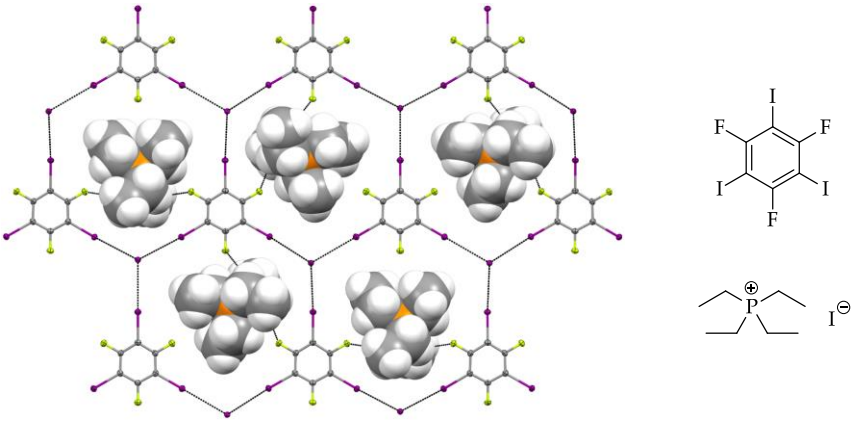
	N–Se···N	$d_{Se\cdots N}$ **[Å]**	$\theta_{N-Se\cdots N}$ **[°]**	$\delta_{\%}$ **[%]**	**kody symetrii (i)**
[Se]$_2$·pfb	N1–Se1···N2^{i}	2,975(2)	164,83(6)	86	$2-x, 1-y, 2-z$
	N2–Se1···N1^{i}	2,922(2)	166,96(6)	85	$1+x, 1+y, 2-z$
[Se]$_2$·pfn	N1–Se1···N2^{i}	2,900(3)	164,6(1)	84	$1-x, 1-y, -z$
CH$_3$[Se]$_2$·pfb	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 chalkogenadiazoli z **pfb** lub **pfn** nie udało się zsyntezować. Z 20 zakładanych kombinacji komponentów otrzymałem 6, stąd wniosek, 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 koformeru 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 **CH$_3$[Se]** kokrystalizacja 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 organizacje cząsteczek chalkogenadiazoli w taki sposób, aby powstały motywy charakterystyczne dla tej klasy związków. W przypadku **[S]·pfn$_2$** i **nafto[S]$_2$·pfb** zastosowanie koformeru spowodowało wręcz odseparowanie cząsteczek chalkogenadiazoli i uniemożliwiło im utworzenie wiązań chalkogenowych. 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]·pfn$_2$**). Wprawdzie nie obserwujemy płaszczyzn, ponieważ cząsteczki są skręcone 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 chalkogenowe, więc trudniej jest wpłynąć na tworzone przez nie motywy strukturalne przy pomocy koformeru, który tak silnych oddziaływań drugorzędowych nie tworzy.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

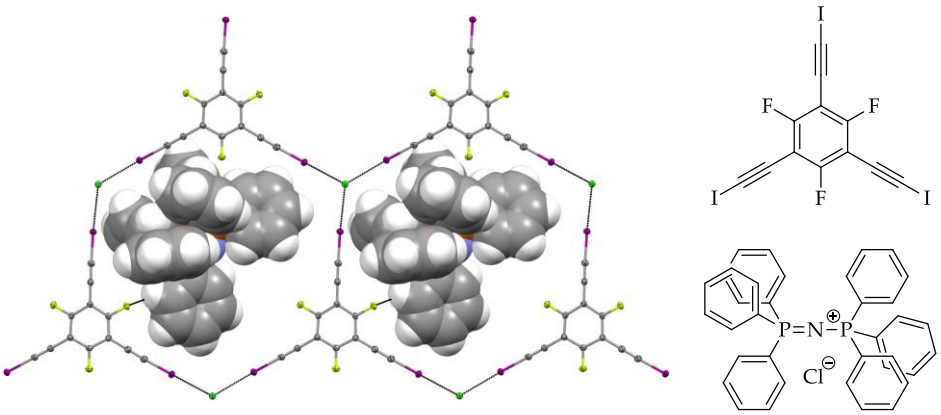
3.3. ZASTOSOWANIE TRITOPOWYCH AKCEPTORÓW WIĄZAŃ WODOROWYCH I HALOGENOWYCH

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 ($Et_4P^+I^-$).[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(trifenylofosforanylideno)amoniowego $(Ph_3P{=})_2N^+Cl^-$.[200]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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).

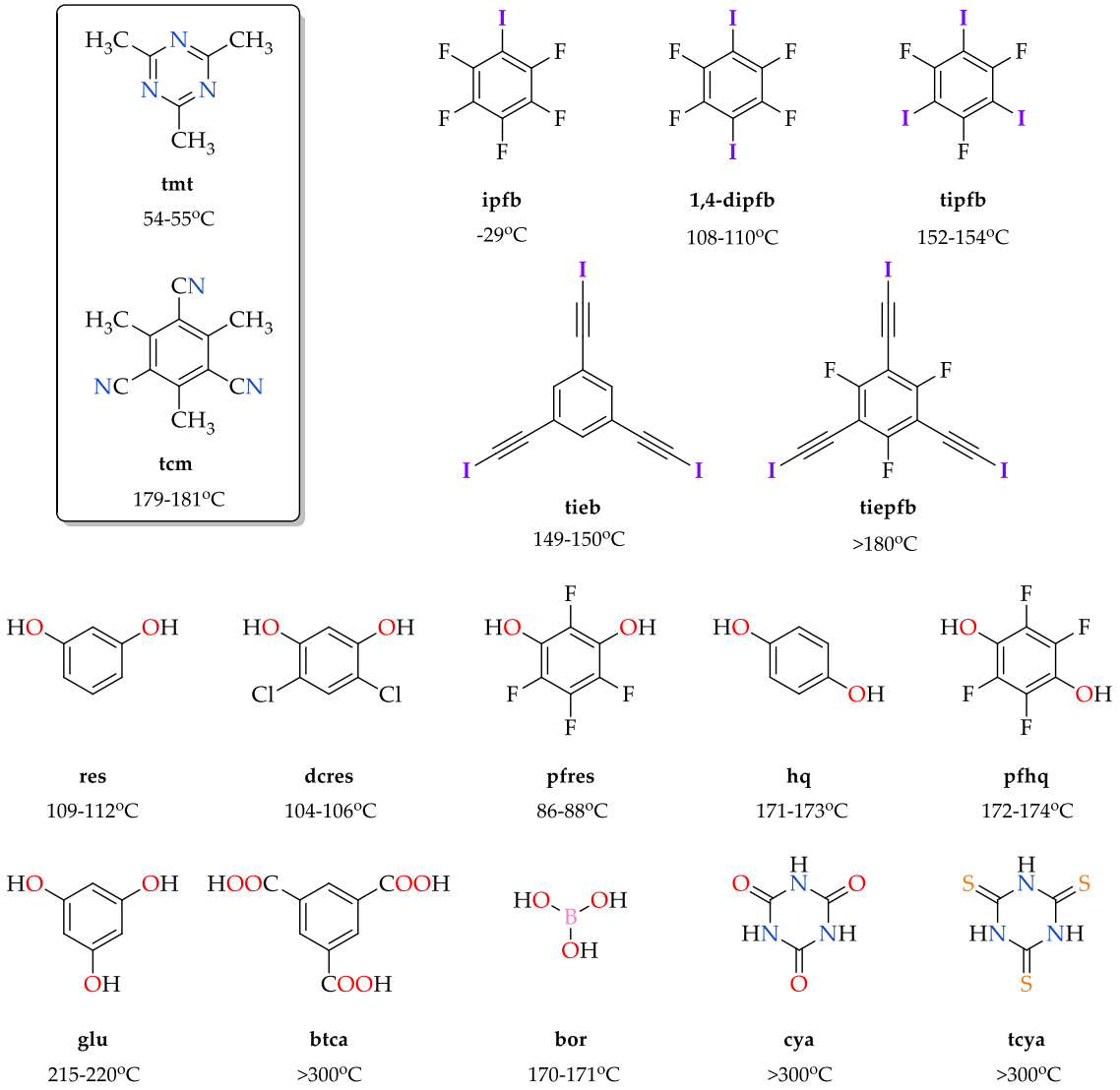
Wzory strukturalne cząsteczek użytych przeze mnie donorów i akceptorów wiązań drugorzędowych wraz z ich temperaturami topnienia zostały przedstawione na Rys. 3.49.

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 koformerów zwiększa szanse otrzymania pożądanych 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.

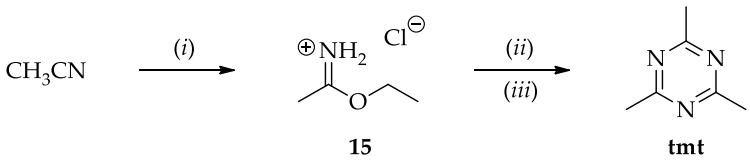
Kokrystalizacja każdego z akceptorów (**tmt** i **tcm**) z przedstawionymi piętnastoma donorami powinna dać odpowiedź, na ile możliwe jest uzyskanie wysoko uporządkowanych struktur supramolekularnych o symetrii plastra miodu stabilizowanych wiązaniami drugiego rzędu.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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

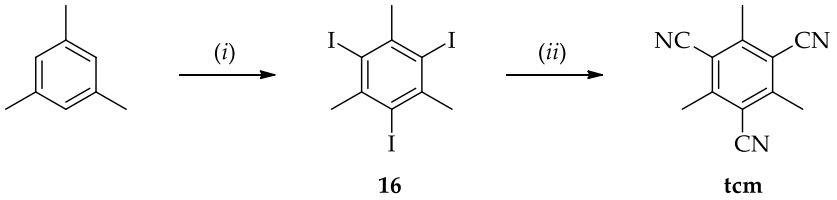
Swoje badania zacząłem od syntezy obu akceptorów. 2,4,6-Trimetylo-1,3,5-triazynę (**tmt**) otrzymałem w reakcji acetonitrylu z bezwodnym etanolem w obecności gazowego chlorowodoru, która doprowadziła do uzyskania chlorowodorku iminoeteru (**15**) (Schemat 3.5). W kolejnym etapie półprodukt **15** zneutralizowałem 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*) K_2CO_3, H_2O, DCM; (*iii*) AcOH.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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*) I_2, HNO_3, H_2SO_4, AcOH; (*ii*) CuCN, bezw. DMF.

Otrzymane w ten sposób akceptory wiązań drugorzędowych wykorzystałem do kokrystalizacji. 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 protycznych, które mogłyby zaburzyć proces powstawania wiązań drugorzędowych Jednak ze względu na bardzo niską rozpuszczalność kwasu tritiocyjanurowego w większości testowanych rozpuszczalników, do kokrystalizacji 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 kokrystalizacji, temperatury topnienia uzyskanych układów dwuskładnikowych oraz użyte do krystalizacji rozpuszczalniki.

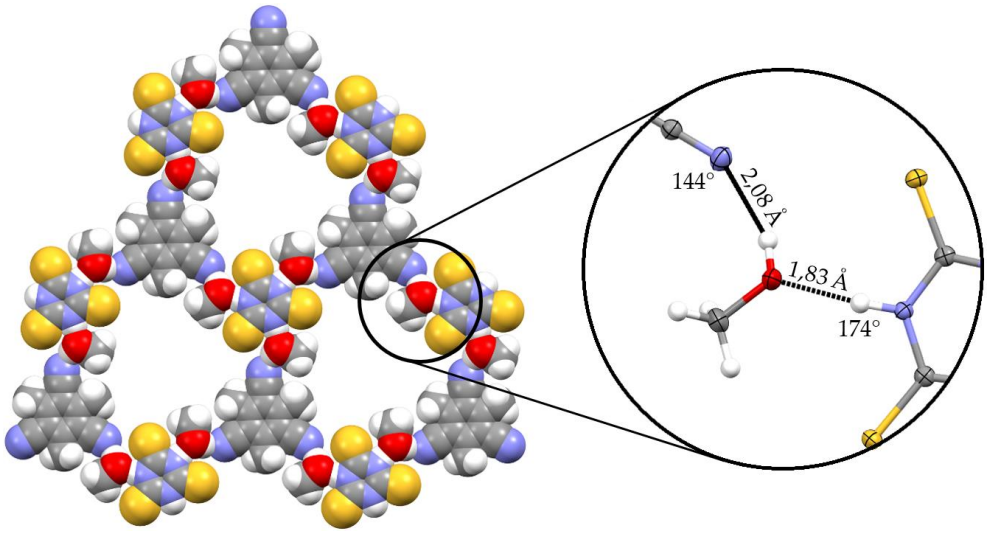
Przeprowadzone badania wykazały, że 3 spośród 13 uzyskanych kokryształów posiadają strukturę o symetrii heksagonalnej. Co ciekawe, dwa z nich stanowią połączenia z **tcm** i są to jedyne kokryształy tego akceptora. Trzeci jest połączeniem **tmt** z **bor**. Spośród tych trzech struktur jedna należy do trygonalnego układu krystalograficznego (**tcm·tcya**·$MeOH_3$), 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 3.7. Wyniki kokrystalizacji 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

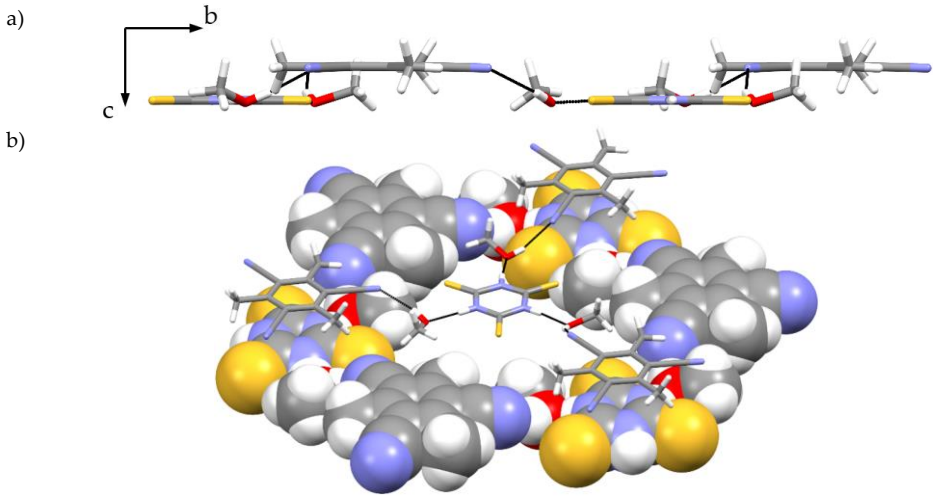
W przypadku kokrystalizacji **tcm** i **tcya** uzyskałem strukturę należącą do trygonalnej grupy przestrzennej *R*3*c*, co jest bardzo rzadkie dla układów w pełni organicznych (<0,3% struktur zdeponowanych w krystalograficznej bazie CSD[161]). Składniki nie łączą się ze sobą bezpośrednio poprzez wiązania 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.

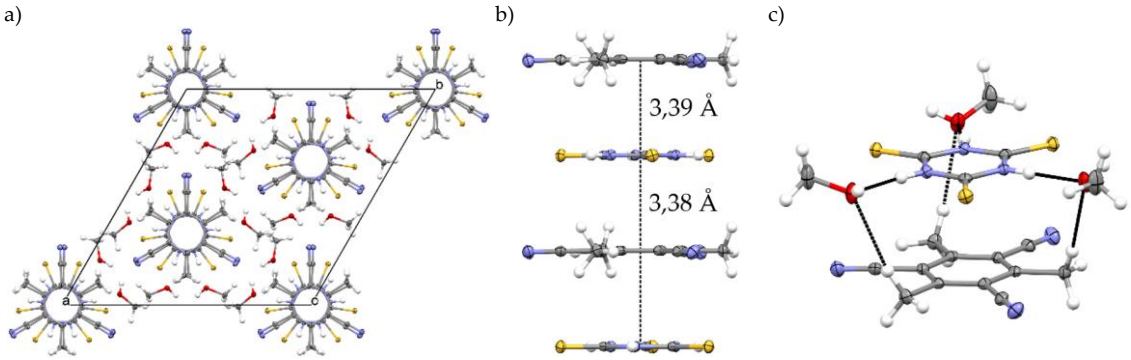
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Warto dodać, że struktura **tcm·tcya**·$MeOH_3$ 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**·$MeOH_3$: a) widok wzdłuż płaszczyzny (osi *a*); b) widok ukazujący fragmenty dwóch zazębiających się warstw (dół).

Cząsteczki **tcm** i **tcya** układają się w krysztale 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···O tworzonych przez trzy sąsiadujące cząsteczki metanolu ($d_{H\cdots O}$ = 2,66 Å, $\delta_{\%}$ = 98%) (Rys. 3.52c).

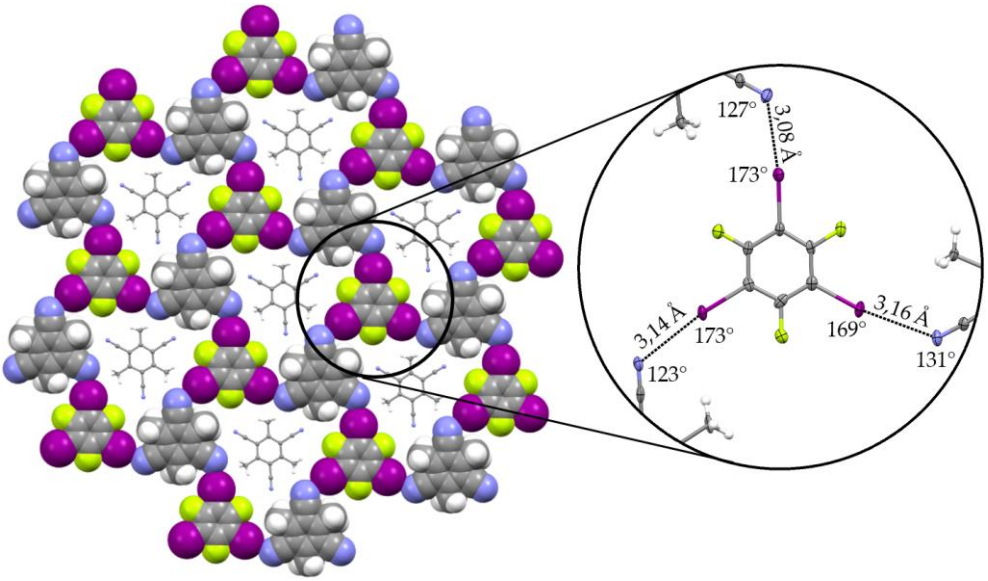


Rysunek 3.52. Upakowanie cząsteczek w krysztale **tcm·tcya**·$MeOH_3$: a) widok wzdłuż osi *a*; b) odległości pomiędzy cząsteczkami w stosie; c) widok ukazujący połączenie **tcm** i **tcya** poprzez wiązania C–H···O.

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 $P2_1/c$. 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**$_2$**·tipfb**).

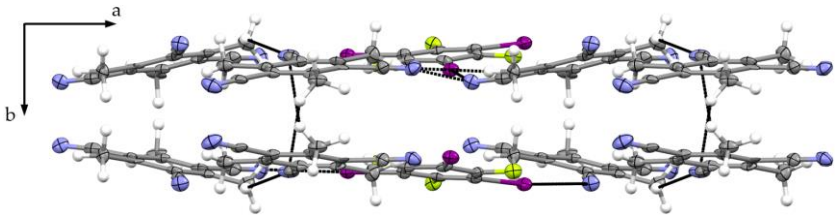
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 $\theta_{C-I\cdots N}$ są zbliżone do kąta półpełnego, ale wartości $\theta_{C\equiv N\cdots I}$ 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**$_2$**·tipfb** (widok wzdłuż osi *b*) oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań halogenowych oraz ich kątami walencyjnymi.

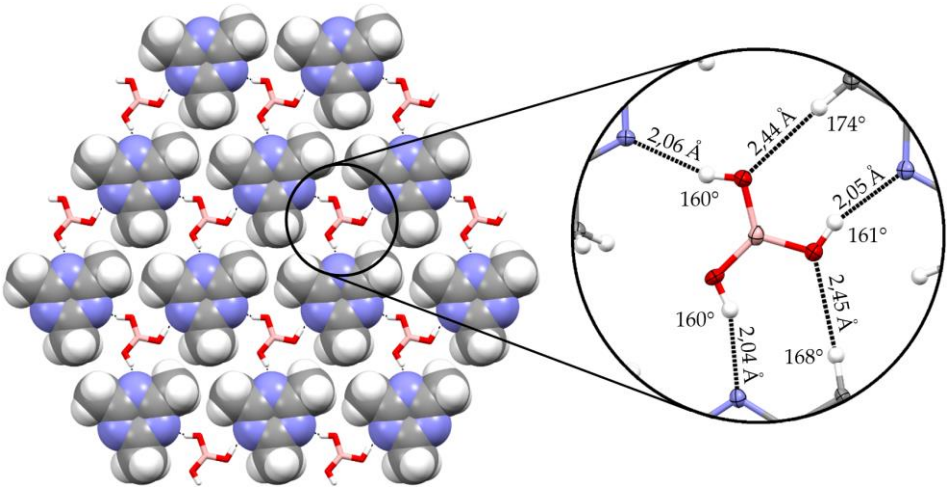
Przestrzenie pomiędzy koformerami tworzącymi sześciokąty są wypełnione cząsteczkami **tcm**, co tłumaczy stechiometrię kryształu. Oddziałują one z okalającymi je molekułami tricyjanomezytylenu tylko poprzez stosunkowo słabe wiązania wodorowe typu C(sp^3)–H···N. Taki sam typ oddziaływań występuje również 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**$_2$**·tipfb**: widok wzdłuż płaszczyzn (osi *c*) ukazujący wiązania wodorowe pomiędzy nimi.

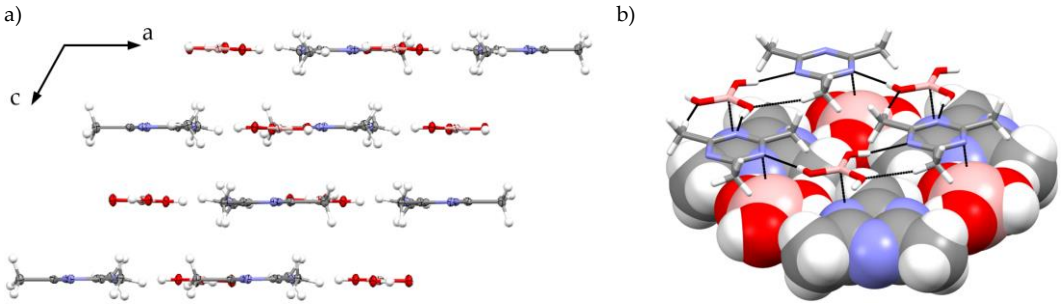
Ostatnim kokryształem, który posiada architekturę plastra miodu, jest **tmt·bor** należący do jednoskośnej grupy przestrzennej *C*2/*c* (β = 116,8°). W jego sieci krystalicznej każda cząsteczka kwasu borowego wiąże się z trzema sąsiadującymi molekułami **tmt** za pomocą dwóch typów oddziaływań wodorowych: 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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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).

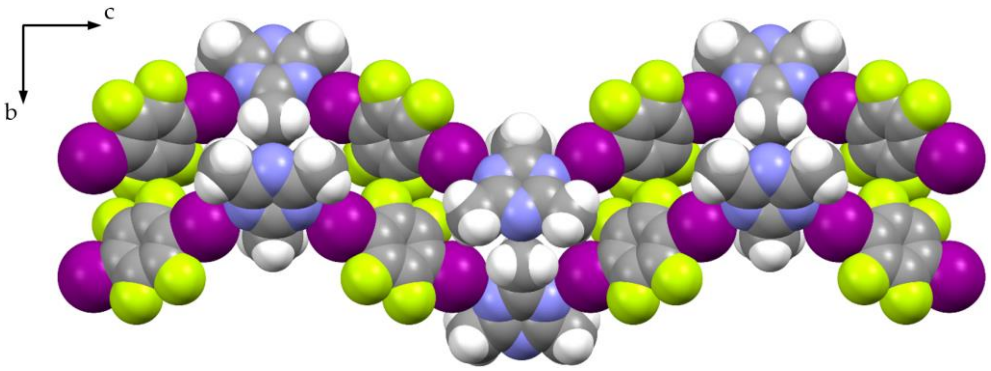


Rysunek 3.56. Upakowanie cząsteczek w **tmt·bor**: a) widok wzdłuż osi *b*; b) widok ukazujący fragmenty dwóch oddziałujących ze sobą warstw.

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.

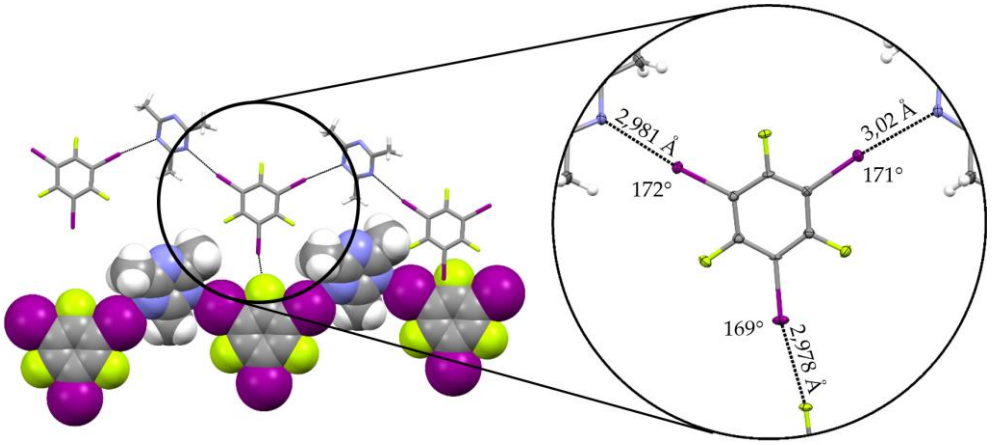
Powolne odparowanie roztworu triazyny i **1,4-dipfb** w mieszaninie heptan/DCM doprowadziło do utworzenia bezbarwnych słupków o stechiometrii 1:1 (**tmt·1,4-dipfb**). W krysztale występują dwa rodzaje łańcuchów rozchodzących się wzdłuż osi *c*, różniących się nieco ułożeniem w przestrzeni – kąt pomiędzy 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 $d_{I\cdots N}$ = 3,02 Å ($\delta_{\%}$ = 86%) oraz $\theta_{C-I\cdots N}$ = 177°. 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 ($d_{F\cdots F}$ = 2,85 Å i 2,94 Å).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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

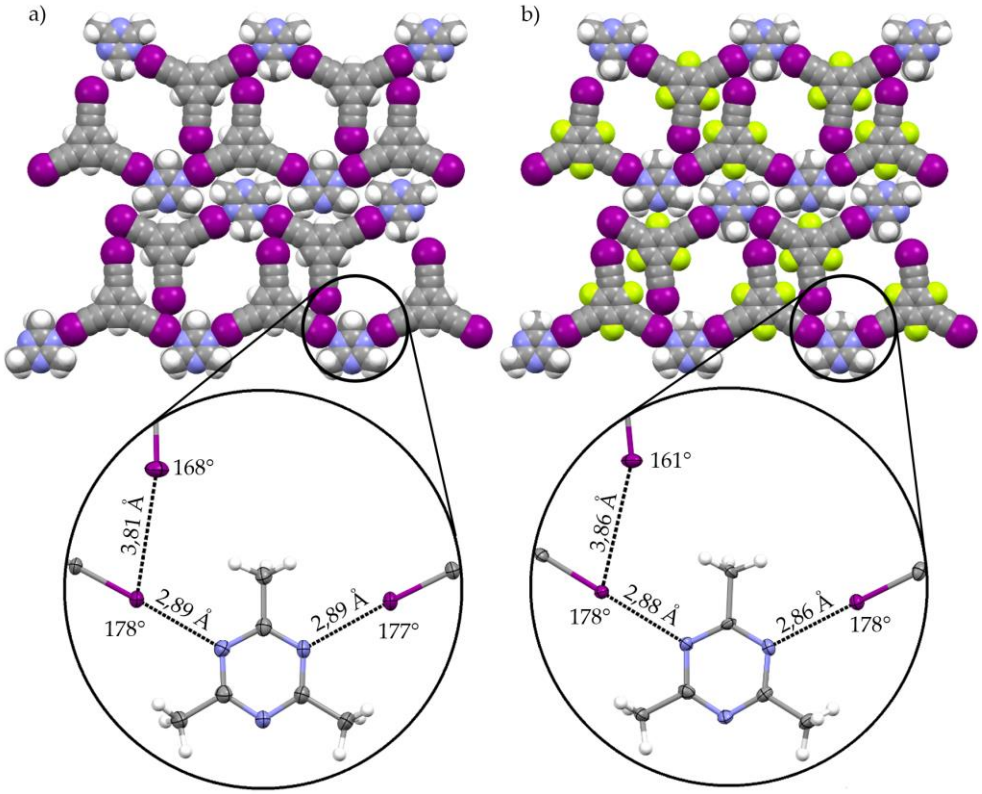
Sieć krystaliczna **tmt·tipfb** również zbudowana jest z łańcuchów, których komponenty łączą się wiązaniami C–I···N (Rys. 3.58). W strukturze nie występują płaskie warstwy, ponieważ co drugi łańcuch wychylony jest pod kątem około 15°. Elementem łączącym poszczególne układy polimeryczne są oddziaływania C–I···F, które są najkrótszymi wiązaniami halogenowymi w tym kokrysztale (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**$_2$**·tieb**$_2$·PhCH$_3$ i **tmt**$_2$**·tiepfb**$_2$·PhCH$_3$ 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 elektronowej 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**$_2$**·tieb**$_2$·PhCH$_3$ i ($\bar{1}$04) w **tmt**$_2$**·tiepfb**$_2$·PhCH$_3$, natomiast odległość międzypłaszczyznowa zawiera się w przedziale 3,37–3,58 Å.

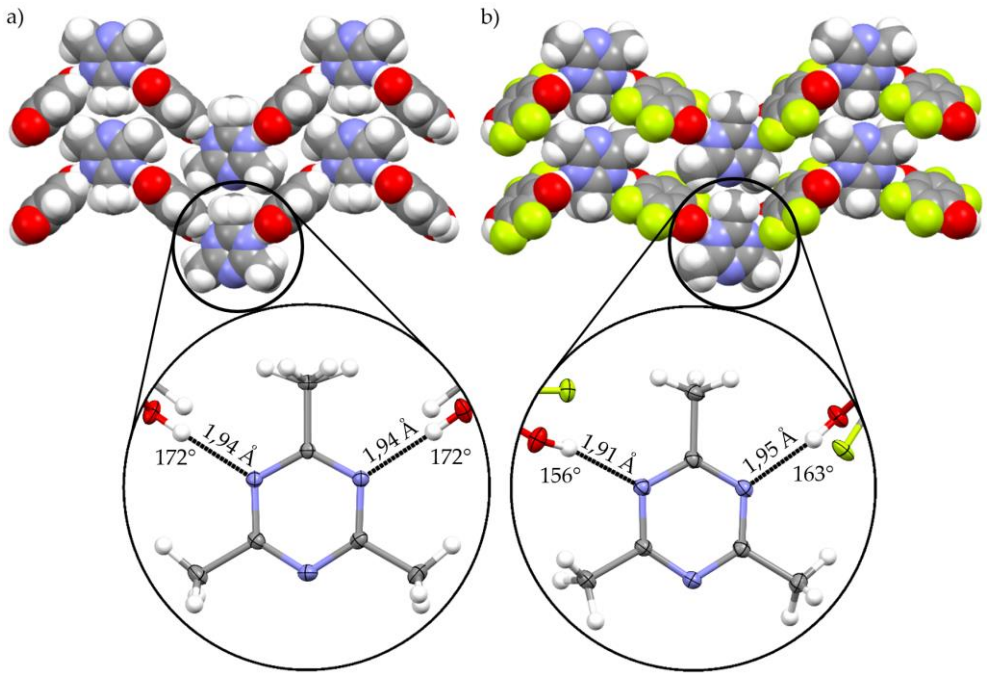
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.59. Struktury krystaliczne kokryształów **tmt**$_2$·**tieb**$_2$·PhCH$_3$ (a) i **tmt**$_2$·**tiepfb**$_2$·PhCH$_3$ (b) oraz powiększenia ich fragmentów wraz z zaznaczonymi długościami wiązań halogenowych oraz ich kątami walencyjnymi.

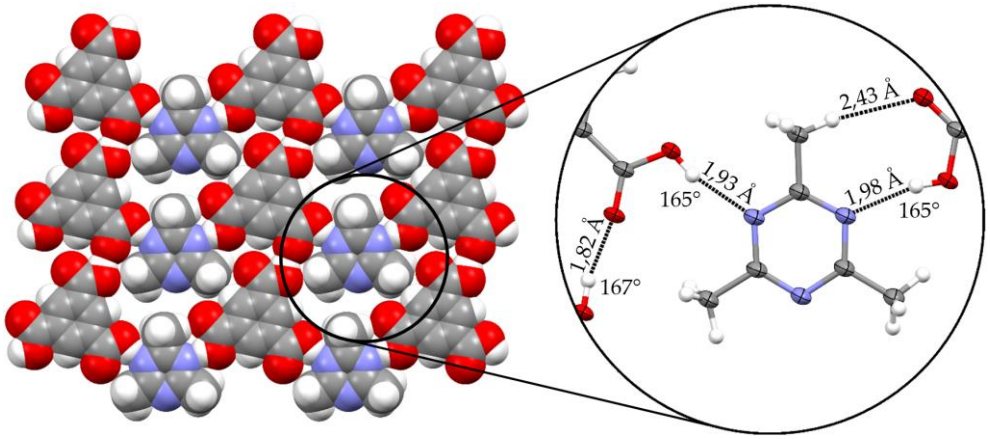
Kokryształy hydrochinonu (**hq**) i jego perfluorowanej pochodnej (**pfhq**) z trimetylotriazyną (odpowiednio **tmt·hq** i **tmt·pfhq**) stanowią kolejną grupę podobnych do siebie struktur krystalicznych. W obu przypadkach komponenty układają się w nieskończenie długie stabilizowane wiązaniami wodorowymi 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 kokrysztale **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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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 równolegle do płaszczyzny (101) i oddalonych od siebie o ok. 3,45 Å.

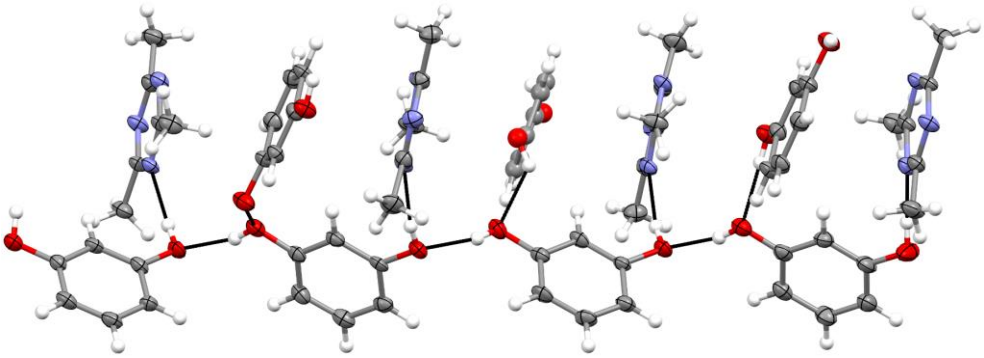


Rysunek 3.61. Struktura krystaliczna kokryształów **tmt·btca** oraz powiększenie jej fragmentu wraz z zaznaczonymi długościami wiązań wodorowych oraz ich kątami walencyjnymi.

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

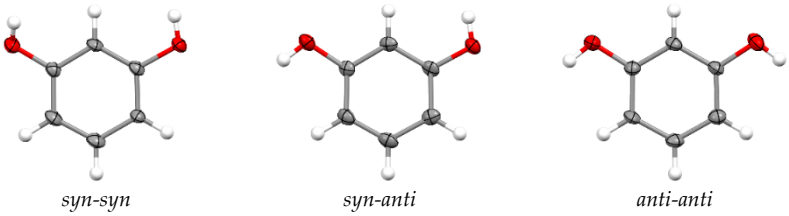
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Kokryształ **tmt**$_2$·**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).



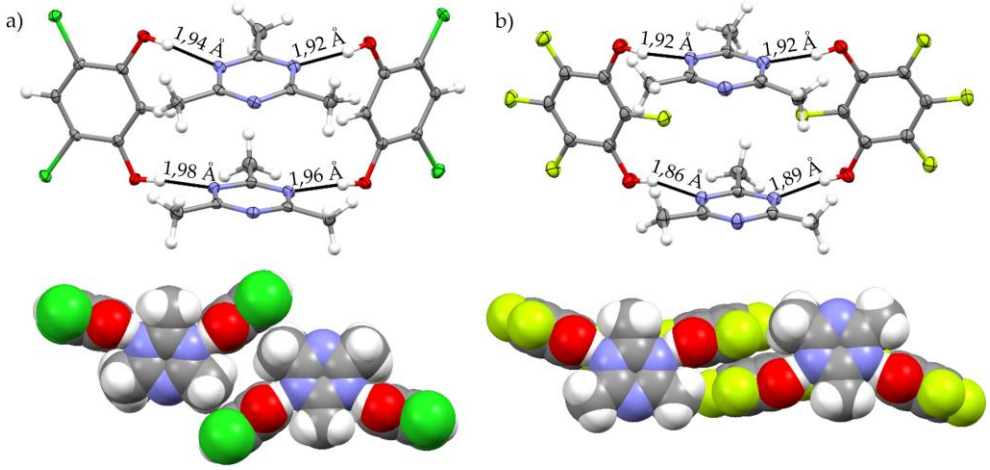
Rysunek 3.62. Fragment struktury krystalicznej **tmt**$_2$·**res**$_{5,5}$.

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**$_2$·**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).

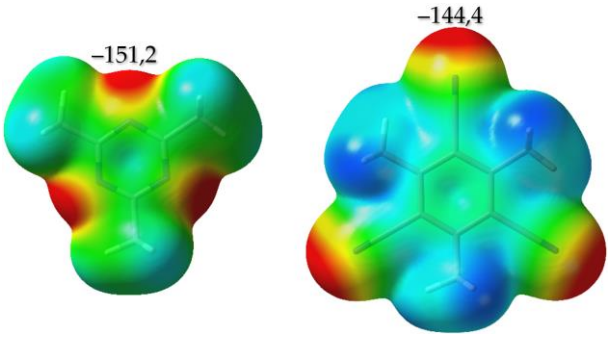


Rysunek 3.64. Widoki heterotetramerów (góra) oraz sposób ich agregacji (dół) dla **tmt·dcres** (a) oraz **tmt·pfres** (b).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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).

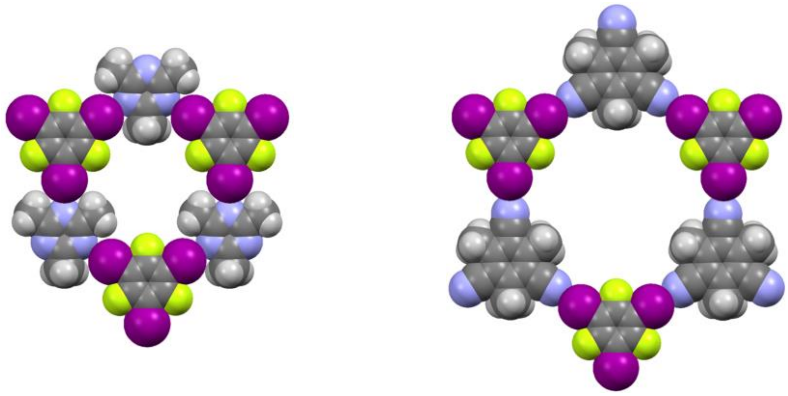


Rysunek 3.65. Mapy potencjału elektrostatycznego (EPS) **tmt** (po lewej) i **tcm** (po prawej) wygenerowane za pomocą programu Gaussian16 z zastosowaniem B3LYP/3-21G i zwizualizowane programem GaussView 6.1.1. Potencjał został ustawiony w granicach od −0,04 au (kolor czerwony) do +0,04 au (kolor niebieski)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

Wartości te wskazują na to, że pierwszy z nich jest lepszym akceptorem wiązań wodorowych i halogenowych i stąd zrozumiały staje się fakt, że dla **tmt** otrzymałem o wiele więcej kokryształów. Z drugiej jednak strony różnica w potencjale elektrostatycznym (ΔE = 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.

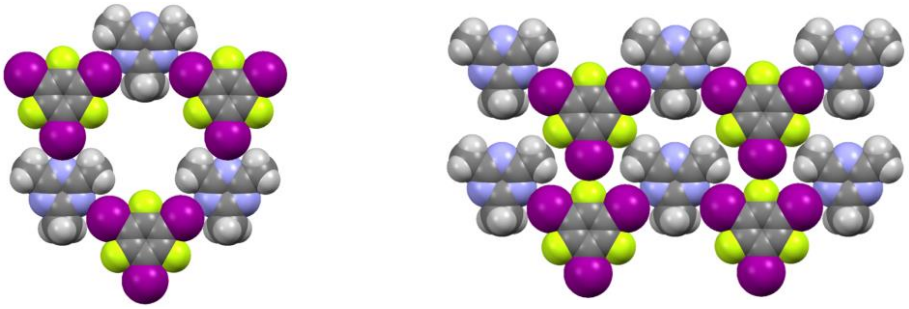
Natura nie lubi próżni. Dobrze odzwierciedla to proces powstawania kryształów, w którym cząsteczki podczas przechodzenia z fazy ciekłej (roztworu) do fazy stałej układają się tak, aby wolnych przestrzeni było jak najmniej (zasada najgęstszego upakowania). Na etapie wstępnych przewidywań sposobów połączeń 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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.

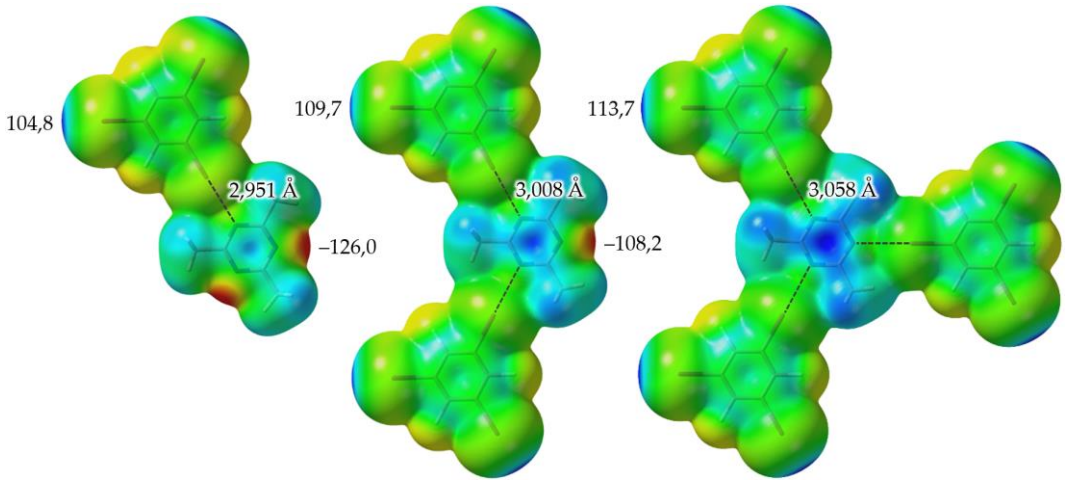
Porównując obie struktury, z łatwością można zauważyć, że struktura plastra miodu posiada stosunkowo duże puste przestrzenie, natomiast w ułożeniu łańcuchowym wolnych przestrzeni jest o wiele mniej. Analiza rentgenostrukturalna kokryształu **tmt·tipfb** w części potwierdziła stawianą hipotezę − w jego 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 najgęstszego 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 warstwicy 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 kokrystalizacji **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 fakcie matowienia kryształów silnie świadczącym o tym, że cząsteczki rzeczywiście wbudowały się w sieć krystaliczną, spodziewałem się, że otrzymałem strukturę o topologii

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 wielkości 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

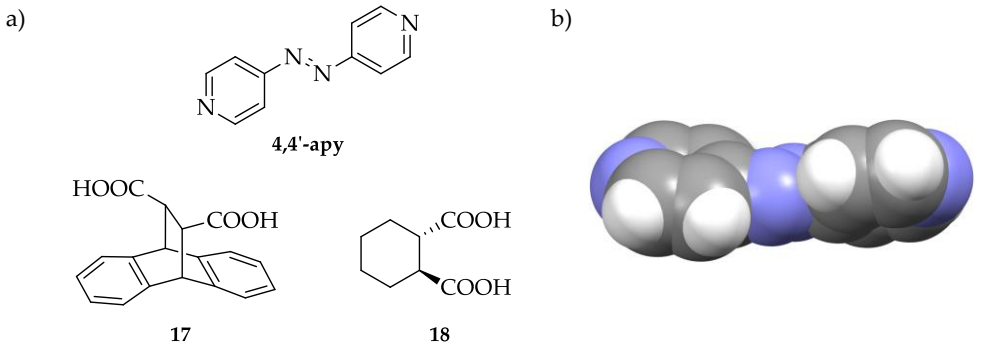
3.4. INDUKOWANIE CHIRALNOŚCI Z WYKORZYSTANIEM WIĄZAŃ HALOGENOWYCH

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 osiągane 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 kokrystalizacja z chiralnym koformerem, która z powodzeniem została zastosowana do badań nad czynnością optyczną m.in. ketonów aromatycznych,[209,210] nitrozoamin,[211,212] dichalkogenidów diarylowych[213] 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.

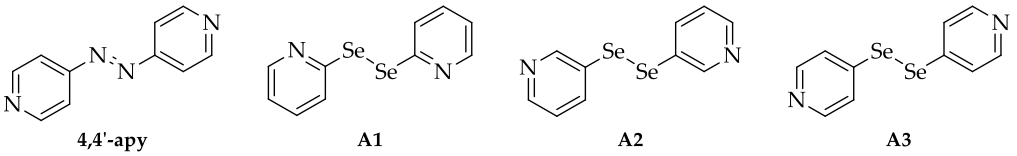
Przesłanką do rozpoczęcia eksperymentów była praca opisująca badania czynności optycznej wspomnianej *trans*-4,4′-azopirydyny (**4,4′-apy**). Chiralność tego związku została wygenerowana poprzez kokrystalizacje z kwasami dikarboksylowymi **17**–**18** (Rys. 3.69).[214]



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 kokrysztale **4,4′-apy·17**.

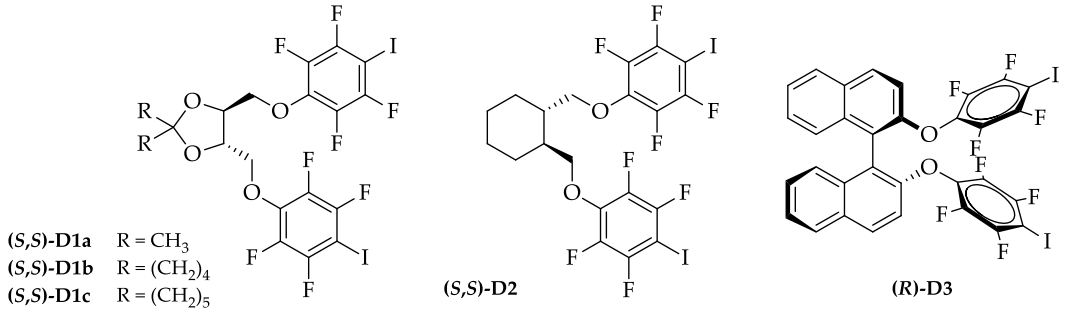
Ze względu na to, że w cząsteczce **4,4′-apy** obecne są dwa heterocykliczne atomy azotu będące silnymi akceptorami wiązań halogenowych wydawało się wysoce prawdopodobne że będzie możliwe znalezienie odpowiedniego chiralnego donora pozwalającego zrealizować zakładany cel pracy. Oprócz **4,4′-apy** do 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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 3.70. Struktury akceptorów wiązania halogenowego użytych do badań generowania chiralności.

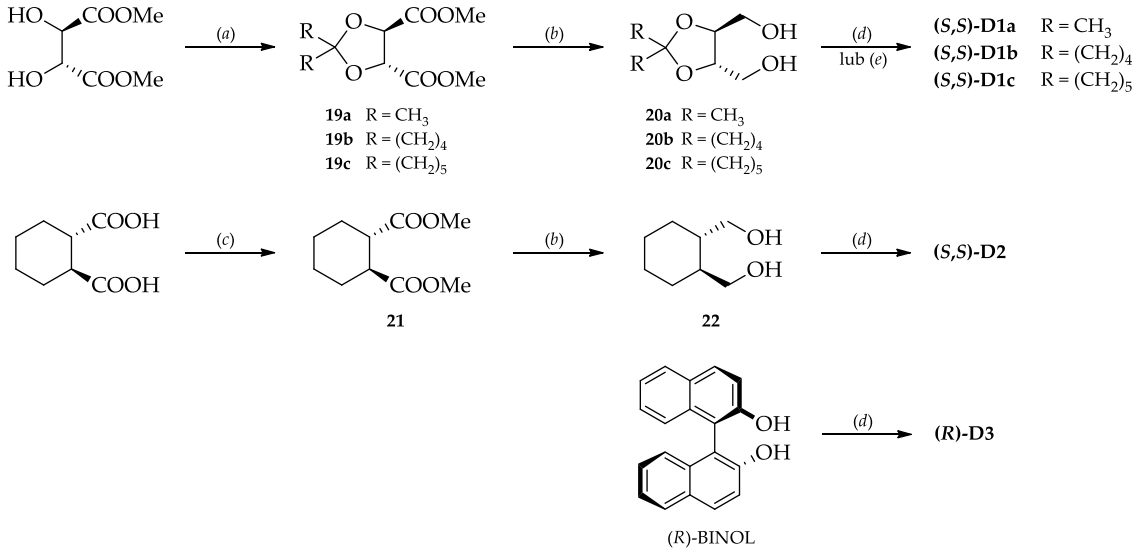
Jako chiralne donory wiązań halogenowych, które miały wygenerować chiralność powyższych cząsteczek, wykorzystałem związki **D1–D3** (Rys. 3.71). Przy ich projektowaniu pod uwagę wzięte zostały trzy czynniki. Pierwszym z nich jest to, że posiadają one ugrupowania 4-jodotetrafluorofenylowe, których atom jodu stanowi silny donor wiązania halogenowego, a poza tym są one w stanie tworzyć oddziaływania $\pi\cdots\pi$ z pierścieniami pirydynowymi. Po drugie, do ich syntezy mogły zostać użyte substraty pochodzące z tzw. grupy *chiral pool* (zbioru prostych, stosunkowo łatwo dostępnych i enancjomerycznie czystych związków organicznych), co pozwoliło na otrzymanie optycznie czystych produktów. Poza tym, ditopowość tych donorów potencjalnie zwiększa szanse na powstanie kokryształu (a co za tym idzie indukcję chiralności) ze względu na większą liczbę motywów supramolekularnych mogących utworzyć się w krysztale. Możliwe jest bowiem powstanie cyklicznych heterotetramerów (**D**$_2$**A**$_2$) bądź polimerycznych łańcuchów składających się z połączonych na przemian cząsteczek donorów i akceptorów (co jest najbardziej prawdopodobne, ponieważ takie układy są stabilniejsze termodynamicznie).



Rysunek 3.71. Struktury donorów wiązania halogenowego użytych do badań generowania chiralności.

Synteza związków **D1–D3** sprowadzała się do otrzymania chiralnych dioli, a następnie wymiany hydroksylowych atomów wodoru fragmentem 4-jodotetrafluoroarylowym w reakcji z pentafluorojodobenzenem (jodoperfluorobenzenem, **ipfb**) (Schemat 3.7). Syntezę donorów **D1a-c** zacząłem od otrzymania ketali **19a–19c** z optycznie czystego L-(+)-winianu dimetylu, a następnie dokonałem redukcji ugrupowań estrowych, otrzymując **20a–20c**. W przypadku **D2** substratem był optycznie czysty kwas (1*S*,2*S*)-(+)-cykloheksano-1,2-dikarboksylowy **21**, który najpierw przekształciłem w ester metylowy, a następnie poddałem analogicznej reakcji redukcji (diol **22**). Z kolei do syntezy **D3** użyłem komercyjnie dostępnego (*R*)-BINOLu. Otrzymane diole przekształciłem w **D1–D3** na drodze substytucji nukleofilowej w pierścieniu aromatycznym polegającej na ich reakcji z pentafluorojodobenzenem w obecności zasady. Dla donora **D1a** zastosowałem metodę, w której diol ogrzewałem z **ipfb** (spełniającego rolę zarówno reagenta, jak i rozpuszczalnika) w obecności Cs_2CO_3 jako zasady.[215] Pozostałe związki (**D1b-c**, **D2**, **D3**) zsyntezowałem według innej procedury: najpierw przeprowadziłem deprotonowanie dioli za pomocą NaH w bezwodnym DMF, a następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawałem czterokrotny nadmiar **ipfb** (w postaci roztworu w bezwodnym DMF).[216] Podstawienie atomu fluoru w pierścieniu aromatycznym zachodzi prawie wyłącznie w pozycji para w stosunku do atomu jodu. *trans*-4,4′-Azopirydyna (**4,4′-apy**) oraz diselany **A1–A3** zostały otrzymane zgodnie ze znanymi procedurami opisanymi w literaturze.[217,218]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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) $LiAlH_4$, bezw. THF, potem H_2O; (c) MeOH, H_2SO_4, (d) C_6F_5I, Cs_2CO_3; (e) NaH, DMF, potem C_6F_5I.

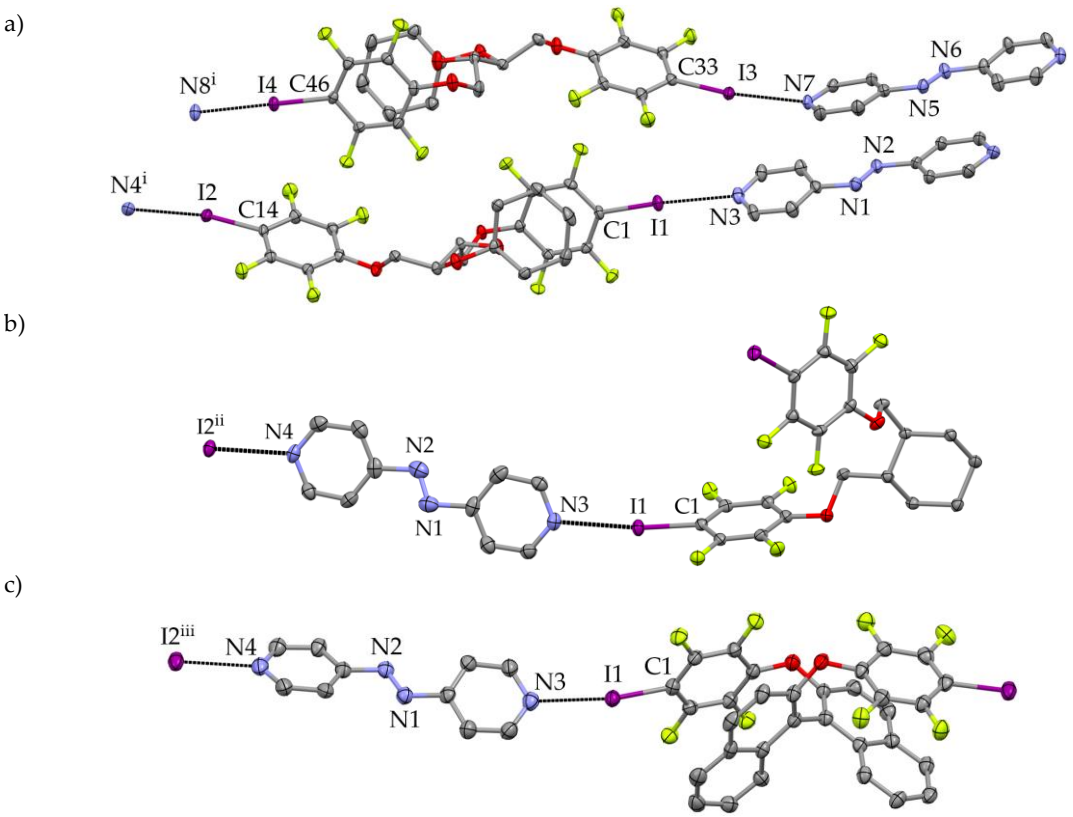
Otrzymane związki **D1–D3** poddałem kokrystalizacji z akceptorami poprzez rozpuszczenie równomolowych ilości odpowiedniego donora i akceptora w mieszaninie chlorku metylenu i heptanu, a następnie pozostawienie roztworu do powolnego samoistnego odparowania rozpuszczalnika o wyższej lotności. Monokryształy 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 dichalkogenidów nie udało mi się uzyskać układów dwuskładnikowych.

Każdy z otrzymanych kokryształów posiada stechiometrię 1:1 i należy do niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej (*P*1 lub $P2_12_12_1$). Cząsteczki donorów i akceptorów łączą się naprzemiennie za pomocą wiązań halogenowych, prowadząc do utworzenia przewidywanych układów polimerycznych (Rys. 3.72).

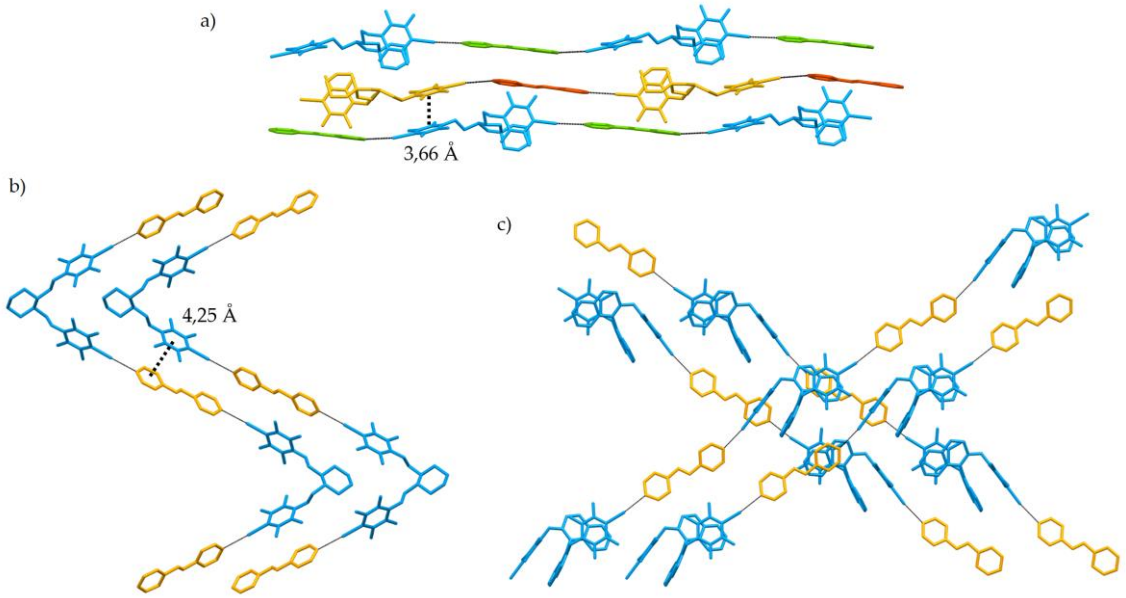
Cząsteczka **D1c** przyjmuje zwiniętą konformację, w której ugrupowania 4-jodotetrafluorofenylowe układają się tak, że jeden z nich znajduje się nad centralnym pierścieniem cykloheksanowym (występującym w charakterystycznej dla siebie konformacji krzesłowej), a drugi jest skierowany na zewnątrz. Stwarza 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 perfluoroarylowymi i naftylowymi (odległości pomiędzy centroidami sąsiadujących pierścieni sześcioczłonowych 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 kokrysztale. 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···F oraz oddziaływania π-stackingowe pomiędzy pierścieniami 4-jodotetrafluoroarylowymi 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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



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 krysztale **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.

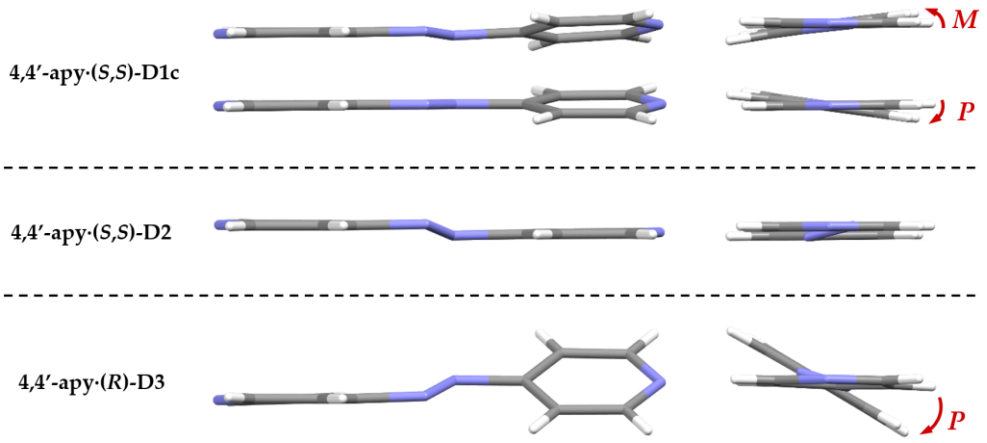
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 znajduje 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	$d_{I\cdots N}$ **[Å]**	$\theta_{C-I\cdots N}$ **[°]**	$\delta_{\%}$ **[%]**	**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 skręcenie 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).

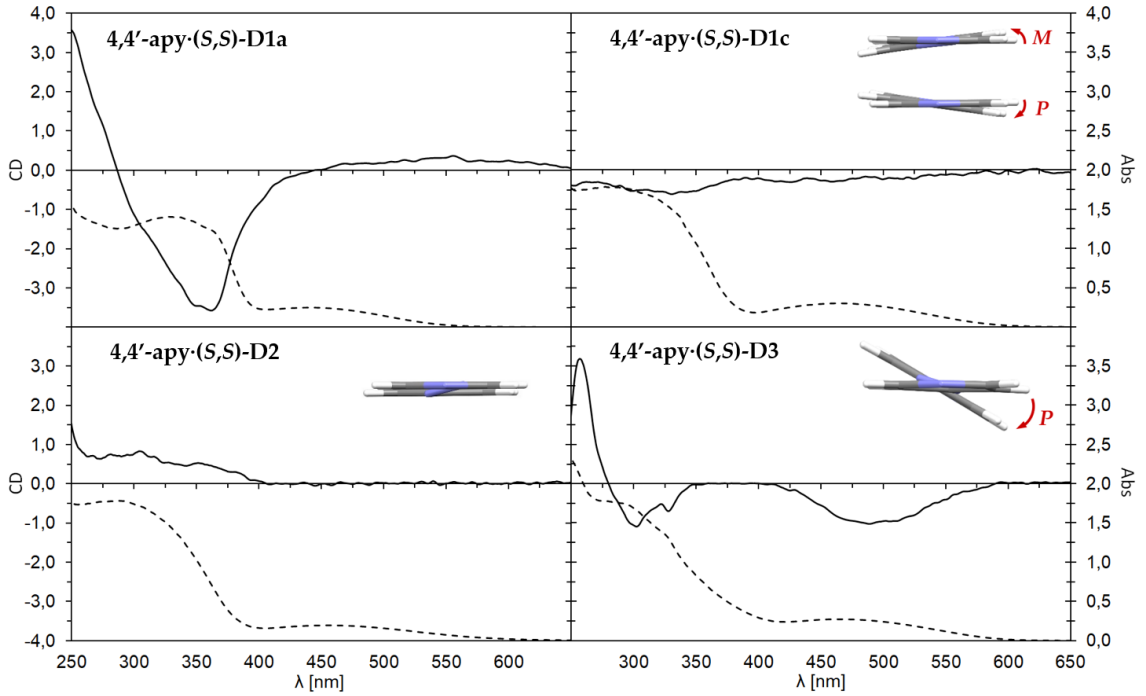
Co ciekawe, w przypadku **4,4′-apy·(*S*,*S*)-D2** cząsteczka azopirydyny przyjmuje niemal achiralną konformację $C_i(\bar{1})$ (posiadającą środek symetrii), co jest spowodowane tym, że pierścienie pirydynowe skręcone są względem ugrupowania azowego o ten sam kąt 13°, ale w przeciwnych kierunkach, natomiast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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

C=C−N=N wynoszą 13,1° oraz 14,0°, 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 ciele stałym. Te ostanie 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 kokrysztale cząsteczki azopirydyny przyjmują chiralną konformację typu *M*. Ponadto niewielka intensywność tego pasma wskazuje na nieznaczne skręcenie 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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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≡C–I····N) i chalkogenowe Se····N o podobnej mocy, w kryształach obecne są oba oddziaływania. Natomiast niższa wartość energii kontaktów S···N w tiadiazolach w porównaniu do Se····N skutkuje obecnością tylko wiązań halogenowych (C≡C–I····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 jodoetynylowe 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···N na cykliczne czteroczłonowe syntony $[E\cdots N]_2$ przy użyciu odpowiedniego koformeru – perfluorobenzenu (**pfb**) oraz perfluoronaftalenu (**pfn**). Co więcej, kokrystalizacja **[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 $\mathbf{[Se]}_2$. Współkrystalizacja **pfb** lub **pfn** z badanymi 1,2,5-chalkogenadiazolami prowadzi do uzyskania struktur, w których dominują oddziaływania aryl···perfluoroaryl i to one głównie odpowiadają za reorganizację syntonów.

Strategia zastosowania koformeru jako sposobu na reorganizację struktury krystalicznej zawierającej z góry określony motyw sprawdziła się także w przypadku perfluorofenolu (**pfp**). Jego trimery ($\mathbf{pfp}_3$) otrzymałem w wyniku kokrystalizacji z sześcioma komponentami (**K1–K6**) zawierającymi pierścienie aromatyczne bogate w elektrony oraz których rozmiar i kształt cząsteczki jest zbliżony do $\mathbf{pfp}_3$, co pozwala na to, by oddziaływania obejmowały cały trimer. W uzyskanych kryształach geometria koformeru 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 krystali-

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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·tipfb**$_2$ oraz **tmt·tipfb**$_3$ 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 kokrystalizację z optycznie czynnymi ditopowymi donorami wiązania halogenowego. Utworzone między komponentami połączenia powodują skręcenie 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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(trifenylofosfino)palladu(II) ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$),[220] jodowodorek *N*-jodomorfoliny[221] 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 cieczowej produktu reakcji wykorzystywałem cienkowarstwową chromatografię cieczową (TLC). Jako detektor do płytek TLC używałem lampę UV Benda Typ NU-4 KL generującą promieniowanie o długości fali λ = 254 i 366 nm. Składy mieszanin rozpuszczalników używanych jako eluenty (zarówno do płytek TLC, jak i do oczyszczania za pomocą chromatografii cieczowej) 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 kokrystalizacji 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. Próbki zostały rozpuszczone w deuterowanym chloroformie ($CDCl_3$) lub deuterowanym dimetylosulfotlenku (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. Pastylki do pomiarów

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 MoKα (50 kV, 1,0 mA, λ = 0,71069 Å). Pomiary były wykonywane w temperaturze 120,0(2) K osiąganej 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 CuKα (λ = 1,5418 Å). 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 Zadykowicz z Pracowni Badań Luminescencyjnych Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego z zastosowaniem programów Gaussian 09,[223] GaussView 5.0.8[224] 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 16[229] 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 δ%

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 Å):

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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 ($d_{A\cdots Z}$) 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 $d_{A\cdots Z}$ do sumy promieni van der Waalsa atomów A i Z, ale jest wyrażony w procentach:

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

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]

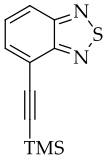
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Związki **[S]Br**, **[S]Br$_2$** i **CH$_3$[S]Br** zsyntezowałem zgodnie z opublikowanymi procedurami.[236,237]

Ogólna procedura otrzymywania [S]CC-TMS, [S](CC-TMS)$_2$ i CH$_3$[S]CC-TMS

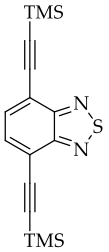
Związek **[S]Br**, **[S]Br$_2$** lub **CH$_3$[S]Br** (1 mmol), Pd(PPh$_3$)$_2$Cl$_2$ (35 mg, 0,05 mmol) i CuI (9,5 mg, 0,05 mmol) umieściłem w kolbie dwuszyjnej i wlałem bezwodne THF (10 ml) i Et$_3$N (3 ml). Mieszaninę odgazowałem strumieniem argonu przez 5 minut i dodałem w jednej porcji trimetylosililoacetylen (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, przesączyłem przez celit i pozostałość przemyłem AcOEt. Przesącz odparowałem za pomocą wyparki obrotowej i pozostałość oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, eluując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 25:1. W ten sposób otrzymałem czyste **[S]CC-TMS**, **[S](CC-TMS)$_2$** i **CH$_3$[S]CC-TMS**.

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



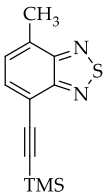
Wydajność: 96%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 45–47°C (lit.[132] 48°C). **^{1}H NMR** (400 MHz, CDCl$_3$): δ 8,00 (dd, *J* = 8,8; 1,0 Hz, 1H), 7,78 (dd, *J* = 7,0; 1,0 Hz, 1H), 7,56 (dd, *J* = 8,8; 7,0 Hz, 1H), 0,36 (s, 9H). **TLC R$_f$** = 0,40 (Hex:AcOEt = 15:1).

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). **^{1}H NMR** (400 MHz, CDCl$_3$): 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 (CH$_3$[S]CC-TMS)



Wydajność: 96%. Żółty olej, który po ochłodzeniu w lodówce zestalił się, **t.top.** 34–35°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, CDCl$_3$): 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). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl$_3$): 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).

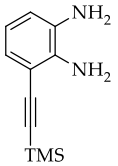
Ogólna procedura otrzymywania [Se]CC-TMS, [Se](CC-TMS)$_2$ i CH$_3$[Se]CC-TMS

Związek **[S]CC-TMS**, **[S](CC-TMS)$_2$** lub **CH$_3$[S]CC-TMS** (1 mmol) rozpuściłem w bezwodnym Et$_2$O (25 ml) i roztwór odgazowałem strumieniem argonu przez 5 minut. Następnie ochłodziłem go w łaźni lodowej i wlałem zawiesinę LiAlH$_4$ (99 mg, 2,6 mmol) w bezwodnym Et$_2$O (12 ml) w kilku porcjach. Zawartość kolby mieszałem przez 30 minut w temp. pokojowej, a potem wlałem nasycony wodny roztwór NH$_4$Cl. Osady odsączyłem i przesącz przeniosłem do rozdzielacza. Warstwę organiczną oddzieliłem, a wodną ekstrahowałem Et$_2$O (2x 10 ml). Warstwy organiczne połączyłem, wysuszyłem bezwodnym MgSO$_4$ i odparowałem rozpuszczalnik, używając wyparki obrotowej. Otrzymane diaminy **1**, **2** i **3** użyłem w następnym etapie bez dodatkowego oczyszczania.

Diaminę **1**, **2** lub **3** (1 mmol) rozpuściłem w bezwodnym MeOH (30 ml) i roztwór odgazowałem argonem przez 5 minut. Następnie wlałem roztwór SeO$_2$ (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 żelem krzemionkowym, eluując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 15:1. W ten sposób otrzymałem czyste **[Se]CC-TMS**, **[Se](CC-TMS)$_2$** i **CH$_3$[Se]CC-TMS**.

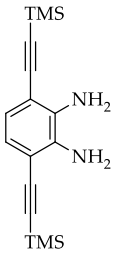
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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



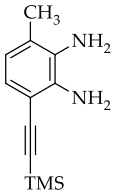
Wydajność: 96%. Bezbarwne ciało stałe. **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 6,54 (dd, *J* = 7,6; 1,4 Hz, 1H), 6,51 (dd, *J* = 7,7; 1,4 Hz, 1H), 6,37 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H), 4,68 (s, 4H), 0,24 (s, 9H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ 137,22, 135,21, 120,33, 117,43, 115,32, 106,25, 104,18, 98,39,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

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



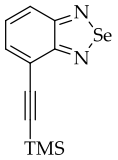
Wydajność: 86%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 130–133°C (lit.[238] 140–144°C). **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 6,47 (s, 2H), 4,96 (bs, 4H), 0,24 (s, 18H). **TLC R$_f$** = 0,26 (Hex:AcOEt = 15:1).

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



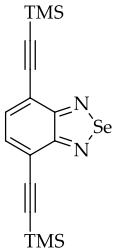
Wydajność: 89%. Żółty olej. **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 6,48 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 6,31 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 4,69 (bs, 2H), 4,42 (bs, 2H), 2,06 (s, 3H), 0,24 (s, 9H). **^{13}C NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ 136,66, 132,77, 122,73, 119,91, 119,49, 104,56, 97,83, 18,49, 0,71. **TLC R$_f$** =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

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



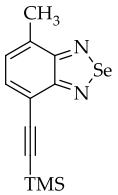
Wydajność: 86%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 95–97°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,84 (dd, *J* = 9,0; 0,8 Hz, 1H), 7,68 (dd, *J* = 6,8; 0,8 Hz, 1H), 7,45 (dd, *J* = 9,0; 6,8 Hz, 1H), 0,35 (s, 9H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ 159,99, 159,57, 133,91, 129,20, 124,21, 118,57, 101,43, 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}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,64 (s, 2H), 0,35 (s, 18H). **^{13}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 (CH_3[Se]CC-TMS)



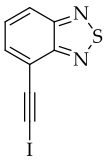
Wydajność: 97%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 122–125°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,60 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H), 7,20 (dq, *J* = 7,0; 1,3 Hz, 1H), 2,71 (d, *J* = 1,2 Hz, 3H), 0,34 (s, 9H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ 160,50, 159,60, 134,40, 134,38, 127,71, 116,15, 100,93, 100,26, 18,48,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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 monoetynylowych lub 634 mg, 2,50 mmol dla pochodnych dietynylowych). 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**.

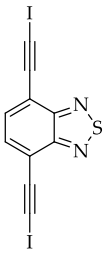
4-jodoetynylo-2,1,3-benzotiadiazol ([S]CC-I)



Wydajność: 75%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 178–180°C. **^{1}H 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 $C_8H_3IN_2S$: 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).

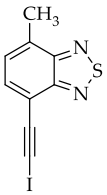
4,7-bis(jodoetynylo)-2,1,3-benzotiadiazol ([S](CC-I)$_2$)



Wydajność: 78%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 180°C (rozkład). **^{1}H 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 $C_{10}H_3I_2N_2S$ $[M+H]^+$: 436,811, znalezione 436,839. **Anal. Elem.** obliczone dla ($C_{10}H_2N_2SI_2 \cdot$ ¼ 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).

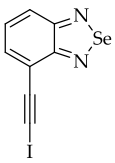
4-jodoetynylo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (CH$_3$[S]CC-I)



Wydajność: 77%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 159–161°C. **^{1}H 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 ($C_9H_5IN_2S \cdot {}^1/_{10}$ 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)

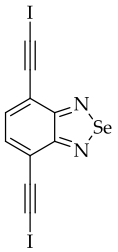


Wydajność: 89%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 180°C (rozkład). **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7,87 (dd, J = 9,0; 0,7 Hz, 1H), 7,68 (dd, J = 6,8; 0,7 Hz, 1H), 7,51 (dd, J = 9,0; 6,8 Hz, 1H). **^{13}C NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ 159,73, 159,62, 133,96, 129,42, 124,85, 118,47, 89,93, 25,07. **MALDI-TOF MS** (matryca CCA) m/z obliczone dla $C_8H_4IN_2{}^{80}Se$ $[M+H]^+$: 334,858, znalezione 334,889. **Anal. Elem.** obliczone dla ($C_8H_3IN_2S \cdot$ ¼ 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).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

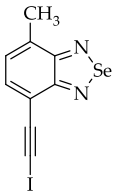
4,7-bis(jodoetynylo)-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se](CC-I)$_2$)



Wydajność: 82%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 160°C (rozkład). **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7,62 (s, 2H). **^{13}C 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 $C_{10}H_3I_2N_2{}^{80}Se$ $[M+H]^+$: 484,755, znalezione 484,779. **Anal. Elem.** obliczone dla ($C_{10}H_2N_2SeI_2 \cdot {}^1/_5$ 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 (CH_3[Se]CC-I)



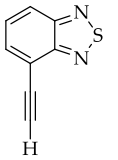
Wydajność: 83%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 168°C (rozkład). **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7,60 (d, *J* = 6,9 Hz, 1H), 7,28 (dd, *J* = 7,0; 1,2 Hz, 1H), 2,61 (d, *J* = 0,6 Hz, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, DMSO-d_6): δ 160,03, 159,68, 134,60, 134,26, 127,69, 116,14, 90,11, 23,61, 18,61. **MALDI-TOF MS** (matryca CCA) *m*/*z* obliczone dla $C_9H_6IN_2{}^{80}Se$ $[M+H]^+$: 348,874, znalezione 348,900. **Anal. Elem.** obliczone dla ($C_9H_5IN_2S \cdot ¼$ 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 $PhCH_3$ i THF (żółte igły).

Ogólna procedura reakcji usuwania grupy TMS

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 mieszaninie THF i MeOH w stosunku objętościowym 1:1 (15 ml) i roztwór odgazowałem strumieniem argonu. Następnie w jednej porcji dodałem roztwór K_2CO_3 (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 $MgSO_4$ i rozpuszczalnik odparowałem za pomocą wyparki obrotowej. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, eluując mieszaniną Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 15:1 lub użyłem do krystalizacji bez oczyszczania.

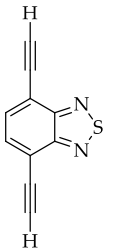
4-etynylo-2,1,3-benzotiadiazol ([S]CC-H)



Wydajność: 95%. Jasnożółte ciało stałe, **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): 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)$_2$)

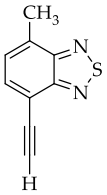


Wydajność: 98%. Jasnożółte ciało stałe. **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7,88 (s, 2H), 4,88 (s, 2H). **TLC R_f** = 0,23 (Hex:AcOEt = 9:1).

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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

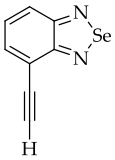
4-etynylo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (CH_3[S]CC-H)



Wydajność: 97%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 112−114°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): 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). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): 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).

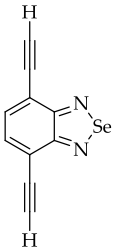
4-etynylo-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se]CC-H)



Wydajność: 65%. Brązowe ciało stałe, **t.top.** 157−158°C. **^{1}H 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). **^{1}H 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 Et_2O.

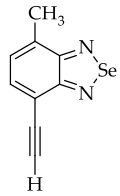
4,7-dietynylo-2,1,3-benzoselenadiazol ([Se](CC-H)$_2$)



Wydajność: 54%. Ciemnobrązowe ciało stałe, **t.top.** >300°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, DMSO-d_6) δ 7.72 (s, 2H), 4.77 (s, 2H). **^{1}H 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).

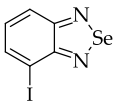
4-etynylo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (CH_3[Se]CC-H)



Wydajność: 68%. Brązowe ciało stałe, **t.top.** 154-159°C. **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$) 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). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) 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 przeniosłem 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 $MgSO_4$, 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.

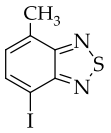
Otrzymany półprodukt rozpuściłem w bezwodnym Et_2O i ochłodziłem w łaźni lodowej. Następnie w atmosferze argonu dodałem porcjami zawiesinę $LiAlH_4$ (138 mg, 3,63 mmol, 2,5 eq) w bezwodnym Et_2O (10 ml). Zawartość kolby mieszałem w temperaturze łaźni przez 15 min, a potem w temperaturze pokojowej przez 30 min. Do kolby wlałem ostrożnie nasycony wodny roztwór NH_4Cl (ok. 50 ml), całość przelałem do rozdzielacza i ekstrahowałem Et_2O (3x 25 ml). Ekstrakty połączyłem, wysuszyłem bezwodnym $MgSO_4$, 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

W kolbie sporządziłem roztwór otrzymanej diaminy w bezwodnym MeOH (5 ml), do którego w jednej porcji wlałem roztwór SeO_2 (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 (**[Se]I**) 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. **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): 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). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ 160,00, 158,06, 139,25, 130,69, 123,90, 90,89.

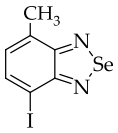
4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (CH_3[S]I)



W kolbie umieściłem 4-bromo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (**CH_3[S]Br**) (260 mg, 1,13 mmol), jodek potasu (3,38 g, 20,34 mmol, 18 eq), jodek miedzi(I) (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 przeniosłem 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 $MgSO_4$, przesączyłem i odparowałem rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem 268 mg (0,97 mmol) 4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzotiadiazolu (**CH_3[S]I**) w postaci żółtego ciała stałego, co odpowiada wydajności 86%. Produkt krystalizowałem z AcOEt, otrzymując żółte słupki.

t.top. 114−115°C. **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): 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). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ 155,54, 153,69, 139,00, 132,17, 129,37, 83,30, 17,64.

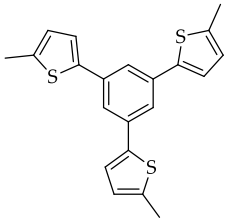
4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (CH_3[Se]I)



W kolbie umieściłem 4-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (**CH_3[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 $MgSO_4$, przesączyłem i odparowałem rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, eluując mieszaniną Hex:$CHCl_3$ w stosunku objętościowym 9:1. Otrzymałem 35 mg (0,11 mmol) 4-jodo-7-metylo-2,1,3-benzoselenadiazolu (**CH_3[Se]I**) w postaci żółtego proszku, co odpowiada wydajności 11%. Produkt krystalizowałem z AcOEt, otrzymując żółte słupki.

t.top. 198−199°C. **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): 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). **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$): δ 159,94, 158,81, 139,38, 133,82, 129,09, 87,21, 17,97.

1,3,5-tris(5-metylotiofen-2-ylo)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 $SOCl_2$ (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 Na_2CO_3 do momentu aż przestał wydzielać się gaz. Mieszałem energicznie przez 15 min. Powstałe w kolbie ciało stałe rozpuściłem w AcOEt i przelałem do rozdzielacza. Wytrząsnąłem, oddzieliłem warstwę wodną, a warstwę organiczną wysuszyłem bezwodnym $MgSO_4$, przesączyłem i odparowałem z żelem krzemionkowym. Produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, eluując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem, odparowałem rozpuszczalniki i pozostałość krystalizowałem z mieszaniny heksanu i DCM. Powstałe długie pomarańczowe igły

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

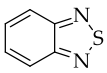
odsączyłem (0,67 g), a przesącz odparowałem, używając wyparki obrotowej (1,04 g). W sumie otrzymałem 1,61 g (4,39 mmol) produktu, co odpowiada wydajności 40%.

t.top. 137–138°C (lit.[239] 137–139°C). **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): 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

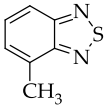
Odpowiednią pochodną *o*-fenylenodiaminy (10 mmol) rozpuściłem w bezwodnym DCM (50 ml), a następnie dodałem Et_3N (5,6 ml, 4,05 g, 40 mmol, 4 eq). Powstały roztwór zabezpieczyłem przed dostępem wilgoci i ochłodziłem w łaźni lodowej. Następnie wkropliłem roztwór $SOCl_2$ (1,5 ml, 2,38 g, 20 mmol, 2 eq) w bezwodnym DCM (17 ml) w takim tempie, aby nie wzrosła temperatura. Łaźnię 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]**, **CH_3[S]**, **$(CH_3)_2$[S]** oraz **$(CH_3O)_2$[S]**.

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



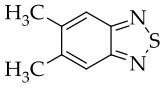
Wydajność: 88%. Bezbarwne ciało stałe, **t.top.** 43–44°C (lit.[236] 44°C). **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8,06–8,01 (m, 2H), 7,64–7,59 (m, 2H). **TLC R_f** = 0,50 (Hex:AcOEt = 9:1).

4-metylo-2,1,3-benzotiadiazol (CH_3[S])



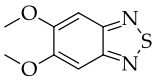
Wydajność: 84%. Żółty olej. **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,85 (dt, *J* = 8,9; 0,9 Hz, 1H), 7,51 (dd, *J* = 8,8; 6,7 Hz, 1H), 7,37 (dp, *J* = 6,7; 1,2 Hz, 1H), 2,77 (s, 3H). **TLC R_f** = 0,40 (Hex:AcOEt = 9:1).

5,6-dimetylo-2,1,3-benzotiadiazol ($(CH_3)_2$[S])



Wydajność: 84%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 84–86°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): 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 ($(CH_3O)_2$[S])

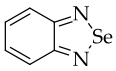


Wydajność: 54%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 154–156°C. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,21 (s, 2H), 4,03 (s, 6H). **TLC R_f** = 0,18 (Hex:AcOEt = 9:1).

Ogólna procedura otrzymywania 2,1,3-benzoselenadiazoli

Odpowiednią pochodną *o*-fenylenodiaminy (10 mmol) rozpuściłem w bezwodnym MeOH (35 ml), a następnie dodałem roztwór SeO_2 (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]**, **CH_3[Se]**, **$(CH_3)_2$[Se]** oraz **$(CH_3O)_2$[Se]**.

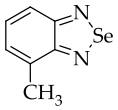
2,1,3-benzoselenadiazol ([Se])



Wydajność: 87%. Bezbarwne ciało stałe, **t.top.** 68–71°C (lit.[240] 74–75°C). **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,88–7,83 (m, 2H), 7,51–7,45 (m, 2H). **TLC R_f** = 0,30 (Hex:AcOEt = 9:1).

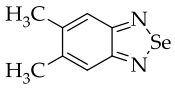
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

4-metylo-2,1,3-benzoselenadiazol (CH_3[Se])



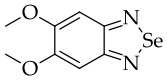
Wydajność: 91%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 108–110°C. **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,69 (d, *J* = 9,1 Hz, 1H), 7,39 (dd, *J* = 9,1; 6,5 Hz, 1H), 7,22 (dt, *J* = 6,5; 1,2 Hz, 1H), 2,72 (s, 3H). **TLC R_f** = 0,40 (Hex:AcOEt = 9:1).

5,6-dimetylo-2,1,3-benzoselenadiazol ($(CH_3)_2$[Se])



Wydajność: 89%. Żółte ciało stałe, **t.top.** 139–141°C (lit.[240] 139°C). **^{1}H NMR** (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7,58 (s, 2H), 2,40 (s, 6H). **TLC R_f** = 0,30 (Hex:AcOEt = 9:1).

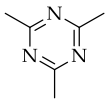
5,6-dimetoksy-2,1,3-benzoselenadiazol ($(CH_3O)_2$[Se])



Wydajność: 77%. Jasnożółte ciało stałe, **t.top.** 151–152°C (lit.[241] 142°C). **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7,01 (s, 2H), 4,00 (s, 6H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): 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)

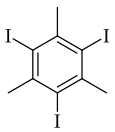


W kolbie umieściłem acetonitryl (20,5 g, 0,5 mol), bezwodny EtOH (23,0 g, 0,5 mol) i benzen (40 ml) i przez powstały roztwór przepuszczałem gazowy HCl przez około 1,5h. Kolbę reakcyjną umieściłem w łaźni z wodą, aby temperatura nie przekroczyła 25°C (czasem dodawałem lód). Po nasyceniu HCl zawartość 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 K_2CO_3 (57,87 g, 0,42 mol) w H_2O (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 $MgSO_4$ 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%.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2,61 (s, 9H). **TLC R_f** = 0,15 (Hex:AcOEt = 8:2).

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

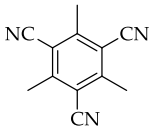


Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę i wkraplacz wsypałem jod (38,1 g, 150 mmol), a potem wlałem mezytylen (7 ml, 6,05 g, 50 mmol)) i AcOH (100 ml). Mieszałem, ogrzewając do temperatury 70°C. Po jej osiągnięciu zacząłem wkraplać mieszaninę kwasów (11 ml HNO_3, 9 ml H_2SO_4 i 200 ml AcOH). Po dodaniu całości zawartość kolby mieszałem w temperaturze ok. 70°C przez noc. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną 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). **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 3,04 (s, 9H).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

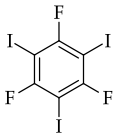
1,3,5-tricyjano-2,4,6-trimetylobenzen (tcm)



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, eluując 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). **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 2,84 (s, 9H). **TLC R_f** = 0,19 (Hex:AcOEt = 9:1).

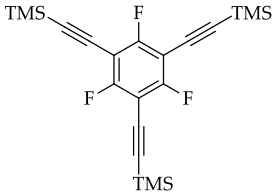
1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzen (tipfb)



W dwuszyjnej kolbie umieściłem stężony H_2SO_4 (70 ml), po czym wsypałem H_5IO_6 (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. H_2SO_4 i zawartość kolby ogrzewałem w temperaturze około 75°C przez 3h. Po tym czasie mieszaninę ochłodziłem, wylałem ostrożnie do zlewki zawierającej 700 g lodu (przemywając dokładnie wodą i Et_2O) i mieszałem do roztopienia lodu. Następnie całość przelałem do rozdzielacza, wstrząsnąłem i oddzieliłem warstwę organiczną. Warstwę wodną ekstrahowałem dwukrotnie Et_2O. Warstwy organiczne połączyłem, przemyłem wodnym roztworem $Na_2S_2O_3$ i wysuszyłem bezwodnym $MgSO_4$. 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). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) 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). **^{19}F NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ −68,86. **TLC R_f** = 0,75 (Hex).

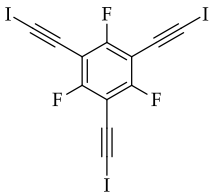
1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(trimetylosililoetynylo)benzen



W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trijodobenzenu (3,00 g, 5,89 mmol) w Et_3N (90 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie dodałem $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (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, eluując 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%.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 0,28 (s, 27H). **^{19}F NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ −99,37. **TLC R_f** = 0,70 (heksan).

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



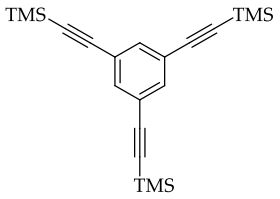
W kolbie umieściłem $AgNO_3$ (1,13 g, 6,65 mmol, 3 eq) oraz *N*-jodosukcynoimid (2,99 g, 13,27 mmol, 6 eq), a następnie dodałem bezwodny THF (80 ml) i aceton (80 ml). Mieszaninę odgazowałem, przepuszczając strumień argonu przez kilka minut. Następnie w atmosferze Ar wkropliłem powoli roztwór 1,3,5-trifluoro-2,4,6-tris(trimetylosililoetynylo)benzenu (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, eluując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) 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). **^{19}F NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ −99,43. **TLC R_f** = 0,22 (Hex).

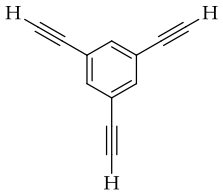
1,3,5-tris(trimetylosililoetynylo)benzen



W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-tribromobenzenu (2,00 g, 6,35 mmol) w Et_3N (36 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie dodałem $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (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 żelem krzemionkowym i tak przygotowany produkt oczyściłem na szerokiej kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, eluując heksanem. Frakcje zawierające produkt połączyłem i odparowałem rozpuszczalnik. Produkt otrzymałem z praktycznie ilościową wydajnością i bez dodatkowego oczyszczania użyłem w następnym etapie.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,51 (s, 3H), 0,25 (s, 27H). **TLC R_f** = 0,74 (Hex).

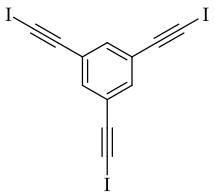
1,3,5-trietynylobenzen



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 K_2CO_3 (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 $MgSO_4$ i rozpuszczalnik odparowałem. Otrzymałem jasnobrązowe częściowo krystaliczne ciało stałe, które oczyściłem na szerokiej kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem 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)

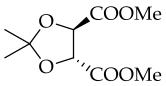


W kolbie sporządziłem roztwór 1,3,5-trietynylobenzenu (856 mg, 5,70 mmol) w THF (30 ml) i odgazowałem go strumieniem argonu. Następnie wsypałem CuI (218 mg, 1,14 mmol, 0,2 eq), a potem jodowodorek *N*-jodomorfoliny (6,40 g, 18,77 mmol, 3,3 eq). Zawartość kolby mieszałem w atmosferze Ar, w temperaturze pokojowej i w ciemności przez noc (ok. 18h). Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną przesączyłem przez celit i osad przemyłem dużą ilością DCM (ok. 100 ml). Przesącz przemyłem roztworem $Na_2S_2O_3$, warstwę wodną oddzieliłem i ekstrahowałem niewielką ilością świeżego DCM. Warstwy organiczne połączyłem, wysuszyłem bezwodnym $MgSO_4$ i odparowałem rozpuszczalniki za pomocą wyparki obrotowej. Otrzymałem żółty olej, który po kilku minutach zestalił się. Surowy produkt oczyściłem na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem 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. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,44 (s, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ 135,99, 123,95, 92,14, 9,10. **TLC R_f** = 0,26 (Hex).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

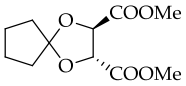
(4*R*,5*R*)-(–)-*trans*-2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4,5-dikarboksylan dimetylu (14a)



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 $NaHCO_3$ (2x 25 ml), a potem wodą destylowaną (2x 25 ml), a potem nasyconym wodnym roztworem NaCl (2x 20 ml) i wysuszyłem bezwodnym $MgSO_4$. Rozpuszczalnik usunąłem, używając wyparki obrotowej. Uzyskałem 11,65 g (53,4 mmol) czystego diestru **14a** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 92%.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,83 (s, 2H), 3,85 (s, 6H), 1,52 (s, 6H). **$[\alpha]^{22}_D$** = −53° (*c* = 1 w $CHCl_3$). **TLC R$_f$** = 0,20 (Hex:AcOEt = 8:2).

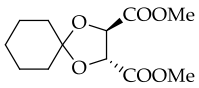
(2*R*,3*R*)-(–)-*trans*-1,4-dioksaspiro[4.4]nonano-2,3-dikarboksylan dimetylu (14b)



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 żelem 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%.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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). **$[\alpha]^{22}_D$** = −39° (*c* = 1 w $CHCl_3$). **TLC R$_f$** = 0,40 (Hex:AcOEt = 8:2).

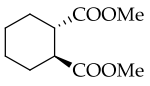
(2*R*,3*R*)-(–)-*trans*-1,4-dioksaspiro[4.5]dekano-2,3-dikarboksylan dimetylu (14c)



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%.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,84 (s, 2H), 3,84 (s, 6H), 1,77–1,61 (m, 8H), 1,48–1,39 (m, 2H). **$[\alpha]^{22}_D$** = −26° (*c* = 1 w $CHCl_3$). **TLC R$_f$** = 0,37 (Hex:AcOEt = 8:2).

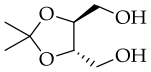
(1*S*,2*S*)-(+)-cykloheksano-1,2-dikarboksylan dimetylu (16)



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

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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). **$[\alpha]^{22}_D$** = +20,5° (*c* = 1,08 w $CHCl_3$).

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

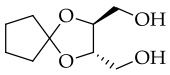


W kolbie dwuszyjnej umieściłem bezwodny THF (10 ml) i $LiAlH_4$ (260 mg, 6,85 mmol, 1,5 eq). Całość ochłodziłem za pomocą łaźni lodowej, a następnie w ciągu 5 min wkropliłem roztwór estru **14a** (1,00 g, 4,58 mmol) w bezwodnym THF (5 ml). Łaźnię usunąłem i mieszanie kontynuowałem w temperaturze pokojowej przez 48 h. Po tym czasie nadmiar $LiAlH_4$ rozłożyłem, dodając mieszaninę THF:H_2O (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 $MgSO_4$. Rozpuszczalniki usunąłem, używając wyparki obrotowej. Otrzymałem 0,657 g (4,05 mmol) diolu **15a** w postaci jasnożółtego oleju, co odpowiada wydajności 88%.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 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). **$[\alpha]^{22}_D$** = −2° (*c* = 1 w $CHCl_3$).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

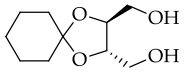
(2*S*,3*S*)-(–)-*trans*-2,3-di(hydroksymetylo)-1,4-dioksaspiro[4.4]nonan (15b)



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). Łaźnię usunąłem i mieszanie kontynuowałem w temperaturze pokojowej przez 72 h. Po tym czasie nadmiar $LiAlH_4$ rozłożyłem, dodając mieszaninę THF:H_2O (4:1 v/v). Powstały osad odsączyłem i przemyłem małą ilością THF i DCM. Przesącz przelałem do kolby kulistej i zatężyłem 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}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). **$[\alpha]^{22}_D$** = –5° (*c* = 1 w $CHCl_3$).

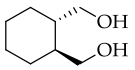
(2*S*,3*S*)-(–)-*trans*-2,3-di(hydroksymetylo)-1,4-dioksaspiro[4.5]dekan (15c)



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}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). **$[\alpha]^{22}_D$** = –8° (*c* = 1 w $CHCl_3$).

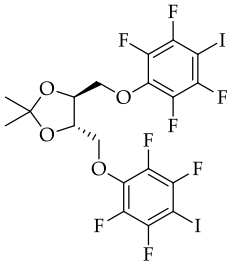
(1*S*,2*S*)-(–)-1,2-di(hydroksymetylo)cykloheksan (17)



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). Łaźnię usunąłem i mieszanie kontynuowałem w temperaturze pokojowej przez 2,5 h. Po tym czasie nadmiar $LiAlH_4$ rozłożyłem, dodając mieszaninę THF:H_2O (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 zatężyłem przy pomocy wyparki obrotowej. Następnie dodałem solankę (10 ml) i ekstrahowałem Et_2O (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}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). **$[\alpha]^{22}_D$** = –14° (*c* = 0,5 w $CHCl_3$). **TLC R_f** = 0,10 (Hex:AcOEt = 8:2).

(4*S*,5*S*)-(–)-*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 żelem 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}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,57–4,43 (m, 4H), 4,43–4,37 (m, 2H), 1,47 (s, 6H). **^{13}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_{C-F} = 28,1 Hz), 26,74. **^{19}F NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ –120,87 (m),

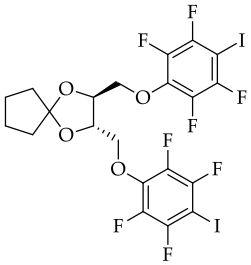
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

−154,16 (m). **HRMS** (ESI): *m/z* znalezione 710,8755; obliczone dla $C_{19}H_{13}F_8I_2O_4$ $[M+H]^+$ 710,8775. $[\alpha]^{22}_D$ = −20° (*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

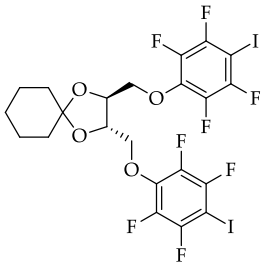
W kolbie kulistej przygotowałem zawiesinę NaH (5 eq) w suchym DMF, którą schłodziłem w łaźni lodowej, a następnie wkropliłem roztwór odpowiedniego diolu (**15b-c**, **17** lub (*R*)-BINOLu) (1 eq) w bezwodnym DMF w ciągu 15 min. Mieszaninę mieszałem przez 45 min w temperaturze pokojowej, po czym dodałem roztwór pentafluorojodobenzenu (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 żelem krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę Hex:AcOEt w stosunku objętościowym 15:1.

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



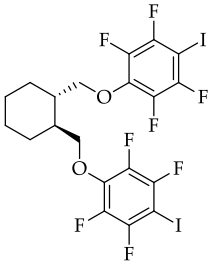
Wydajność: 33%. Bezbarwny olej. **^{1}H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 4,53−4,39 (m, 4H), 4,39−4,32 (m, 2H), 1,96−1,76 (m, 4H), 1,76−1,60 (m, 4H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ 148,49, 146,07, 141,78, 139,29, 137,85, 120,57, 76,18, 74,21, 64,52 (t, J_{C-F} = 28,1 Hz), 37,15, 23,48. **^{19}F NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ −120,92 (m), −154,07 (m). $[\alpha]^{22}_D$ = −12° (*c* = 1 w $CHCl_3$). **TLC R***f* = 0,41 (Hex).

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



Wydajność: 71%. Bezbarwny olej. **^{1}H 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. $[\alpha]^{22}_D$ = −12° (*c* = 0,5 w $CHCl_3$). **TLC R***f* = 0,68 (Hex:AcOEt = 9:1).

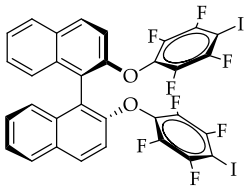
(1*S*,2*S*)-(+)-1,2-di(2,3,5,6-tetrafluoro-4-jodofenoksymetylo)cykloheksan ((*S*,*S*)-D2)



Wydajność: 71%. Bezbarwne ciało stałe, **t.top.** 49−56°C. **^{1}H 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. $[\alpha]^{22}_D$ = +18° (*c* = 1 w $CHCl_3$). **TLC R***f* = 0,44 (Hex).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

(*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}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}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_{C-F} = 28,0 Hz). **^{19}F NMR** (376 MHz, $CDCl_3$): δ −121,13 (m), −150,87 (m). **FTIR** $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 1478, 1208, 1081, 962, 824, 763. **HRMS** (ESI): *m*/*z* znalezione 872,8411; obliczone dla $C_{32}H_{12}F_8I_2O_2K$ $[M+K]^+$ 872,8436. **[α]^{22}$_D$** = −57,5° (*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)

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 fur 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., Shimoni 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., Friščić 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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. Tahli A., Köc Ü., Elshaarawy R., Kautz A., Janiak C., *Crystals*, **2016**, *6*, 23.
63. Janiak C., *J. Chem. Soc. Dalt. 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., Schauperl 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., Kloo 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–

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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., Koblish 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., Michalczyk 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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., Zagha 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., Taşçi 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. Lieffrig 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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., Stilinović 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., Szyrszyng 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. Szyrszyng 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. Lieffrig 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., Sauders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M., *Crystal09*, Universita 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., Meinnel 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

ZAŁĄCZNIK NR 1: PARAMETRY KRYSTALOGRAFICZNE

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

	[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	$C_8H_3IN_2S$	$C_9H_5IN_2S$	$C_{10}H_2I_2N_2S$	$C_8H_3IN_2Se$	$C_9H_5IN_2Se$	$C_8H_4N_2S$	$C_9H_6N_2S$	$C_{10}H_4N_2S$
M [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	$P2_1/m$	$C2/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
λ [Å]	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184	0,71073	0,71073	0,71073
T [K]	130	130	130	130	130	120(2)	120(2)	120(2)
a [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)
b [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)
c [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
V [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)
Z	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
N_{ref}	5984	17001	8345	5700	42888	3675	7926	8972
N_{ref} (niezależne)	948	1999	2181	1671	3925	1279	1496	1556
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	934	1889	1896	1659	3724	1242	1308	1435
R_{int}	0,090	0,075	0,075	0,028	0,104	0,026	0,025	0,041
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,042	0,029	0,049	0,024	0,040	0,031	0,054	0,035
$wR(F^2)$	0,106	0,077	0,136	0,066	0,111	0,084	0,147	0,097
S	1,096	1,069	1,041	1,133	1,058	1,081	1,081	1,072

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

	[Se]CC-H	**CH_3[Se]CC-H**	**[Se](CC-H)$_2$**	**[Se]I**	**CH_3[S]I**	**CH_3[Se]I**	**K1·pfp$_3$**	**K2·pfp$_3$**
wzór sumaryczny	$C_8H_4N_2Se$	$C_9H_6N_2Se$	$C_{10}H_4N_2Se$	$C_6H_3IN_2Se$	$C_7H_5IN_2S$	$C_7H_5IN_2Se$	$C_{42}H_{21}F_{15}O_3$	$C_{45}H_{27}F_{15}O_3$
M [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	$P2_1$	$P21/c$	$P21/c$	$P\bar{1}$	$P21/c$	$P21/c$	$P\bar{1}$	$P2/n$
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T [K]	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	293(2)	120	120
a [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)
b [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)
c [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
V [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)
Z	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
N_{ref}	4087	17112	13278	4687	24355	24535	14470	3758
N_{ref} (niezależne)	1623	4315	2255	1539	4391	4492	6021	3758
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	1612	3886	1728	1342	4028	4185	3355	2914
R_{int}	0,028	0,030	0,082	0,045	0,051	0,069	0,092	0,039
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,025	0,032	0,057	0,041	0,035	0,063	0,147	0,045
$wR(F^2)$	0,067	0,095	0,166	0,112	0,101	0,186	0,421	0,131
S	1,061	1,110	1,081	1,058	1,064	1,071	1,452	1,158

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

	K3·pfp$_3$	**K4·pfp$_3$**	**K5·pfp$_3$**	**K6·pfp$_3$**	**[Se]$_2$·pfb**	**[Se]$_2$·pfn**	**CH$_3$[Se]**	**(CH$_3$)$_2$[Se]**
wzór sumaryczny	$C_{39}H_{21}F_{15}O_3S_3$	$C_{36}H_{18}B_3F_{15}O_6$	$C_{42}H_{24}F_{15}N_3O_3$	$C_{48}H_{21}F_{15}O_3$	$C_{18}H_8F_6N_4Se_2$	$C_{22}H_8F_8N_4Se_2$	$C_7H_6N_2Se$	$C_8H_8N_2Se$
M [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	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P3_2$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$Fddd$
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	1,54186	0,71073	0,71073
T [K]	120	120	120	120	120	120	120(2)	120
a [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)
b [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)
c [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
V [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)
Z	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
N_{ref}	7035	5608	6676	102835	7210	5688	12415	12285
N_{ref} (niezależne)	7035	5608	6676	21296	2491	1832	3721	1108
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	6103	3440	2708	16793	2414	1766	3085	932
R_{int}				0,044	0,023	0,033	0,046	0,033
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,079	0,064	0,260	0,036	0,026	0,044	0,115	0,022
$wR(F^2)$	0,290	0,231	0,610	0,081	0,070	0,133	0,124	0,061
S	1,155	1,155	1,832	0,990	1,082	1,152	1,046	1,095

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

	$(CH_3O)_2$[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	$C_8H_8N_2O_2Se$	$C_{26}H_4F_{16}N_2S$	$C_{20}H_{12}F_6N_4Se_2$	$C_{26}H_{12}F_6N_4S_2$	$C_{30}H_{12}F_8N_4Se_2$	$C_{18}H_{24}N_6O_3S_3$	$C_{30}H_{18}F_3I_3N_6$	$C_6H_{12}BN_3O_3$
M [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	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$R3c$	$P2_1/c$	$C2/c$
λ [Å]	0,71073	1,54186	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	1,54186	0,71073
T [K]	120	120	120	120	120	120	293	120
a [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)
b [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)
c [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
V [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)
Z	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
N_{ref}	8949	11747	7792	7596	10174	16815	9293	8541
N_{ref} (niezależne)	1626	3922	2720	3011	3448	2045	5204	1677
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	1558	3529	2613	2462	3355	1941	4878	1481
R_{int}	0,038	0,021	0,030	0,027	0,026	0,030	0,078	0,062
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,029	0,032	0,032	0,052	0,024	0,024	0,105	0,118
$wR(F^2)$	0,084	0,090	0,086	0,162	0,064	0,063	0,291	0,310
S	1,085	1,068	1,050	1,131	1,049	1,041	1,380	1,210

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

	tmt·1,4-dipfb	**tmt·tipfb**	**tmt$_2$·tieb$_2$**·PhCH$_3$	**tmt$_2$·tiepfb$_2$**·PhCH$_3$	**tmt·hq**	**tmt·pfhq**	**tmt·btca**	**tmt$_2$·res$_{5,5}$**
wzór sumaryczny	$C_{12}H_9F_4I_2N_3$	$C_{12}H_9F_3I_3N_3$	$C_{43}H_{32}I_6N_6$	$C_{43}H_{26}F_6I_6N_6$	$C_{12}H_{15}N_3O_2$	$C_{12}H_{11}F_4N_3O_2$	$C_{15}H_{15}N_3O_6$	$C_{45}H_{51}N_6O_{11}$
M [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	$P2_1/n$	Cc	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
λ [Å]	1,54186	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T [K]	120	293	120	120	120	120	120	120
a [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)
b [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)
c [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)
V [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)
Z	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
N_{ref}	12903	9818	33827	22742	8918	6764	8051	11597
N_{ref} (niezależne)	2399	3933	6234	4197	1663	3382	4017	11597
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	2134	3837	4881	3226	1496	2733	3140	5703
R_{int}	0,079	0,041	0,056	0,094	0,020	0,050	0,053	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,108	0,026	0,059	0,063	0,036	0,046	0,078	0,093
$wR(F^2)$	0,318	0,073	0,161	0,177	0,103	0,136	0,229	0,281
S	1,508	1,086	0,994	1,031	1,086	1,088	1,043	1,063

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

	tmt·dcres	**tmt·pfres**	**4,4′-apy·(*S*,*S*)-D1c**	**4,4′-apy·(*S*,*S*)-D2**	**4,4′-apy·(*R*)-D3**
wzór sumaryczny	$C_{12}H_{13}Cl_2N_3O_2$	$C_{12}H_{11}F_4N_3O_2$	$C_{32}H_{24}F_8I_2N_4O_4$	$C_{30}H_{22}F_8I_2N_4O_2$	$C_{42}H_{20}F_8I_2N_4O_2$
M [g·mol^{-1}]	302,15	305,24	934,35	876,31	1018,42
układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	rombowy	rombowy
grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
λ [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
T [K]	120	120	120	120	120
a [Å]	11,2065(17)	7,2733(3)	10,4002(10)	5,2031(2)	11,5438(5)
b [Å]	11,2971(11)	9,1772(4)	13,3883(13)	17,8566(4)	14,8242(7)
c [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
V [Å^3]	1373,9(3)	1300,44(10)	1679,3(3)	3056,22(15)	3735,5(4)
Z	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
N_{ref}	11029	13917	44176	38579	54653
N_{ref} (niezależne)	5239	6925	17217	8255	10101
N_{ref} [$I > 2\sigma(I)$]	4372	5519	16177	6979	8360
R_{int}	0,055	0,043	0,054	0,047	0,052
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,045	0,058	0,046	0,036	0,046
$wR(F^2)$	0,129	0,174	0,137	0,091	0,123
S	1,047	1,066	1,067	1,080	1,087

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 (10.1002/ange.202206249)

IF_{2020} = 15,34 (Q1), $MEiN_{2021}$ = 200

2) **J. Alfuth**, J. Chojnacki, T. Połoński, 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

IF_{2020} = 4,076 (Q2), $MEiN_{2021}$ = 100

3) **J. Alfuth**, B. Zadykowicz, B. Wicher, K. Kazimierczuk, T. Połoński, 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

IF_{2020} = 4,076 (Q2), $MEiN_{2021}$ = 100

4) **J. Alfuth**, B. Zadykowicz, A. Sikorski, T. Połoński, 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

IF_{2019} = 3,057 (Q2), $MNiSW_{2019}$ = 140 (lista A)

IF_{2019} = 3,057 (Q2), $MEiN_{2021}$ = 140

5) **J. Alfuth**, J. Chojnacki, T. Połoński, 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

IF_{2017} = 3,201 (Q2), $MNiSW_{2017}$ = 30 (lista A)

IF_{2019} = 3,288 (Q2), $MNiSW_{2019}$ = 70 (lista A)

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

KSIĄŻKI 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.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

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 tlenku grafenu – monowarstwa, hydrożele, membrana" na 10. Targach Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON-INNOWACJE 2014.
13) Udział w 10. Targach Technik Przemysłowej, Nauki i Innowacji TECHNICON-INNOWACJE 2014, Gdańsk, 23-24 października 2014.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Na dołączonej płycie CD znajdują się:

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

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl