



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

Wydział Chemiczny



Imię i nazwisko autora rozprawy: Agnieszka Mielcarek

Dyscyplina naukowa: Chemia

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Analiza oddziaływań w kryształach związków zawierających w strukturze pierścień pirydynowy.

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Analysis of interactions in crystals of compounds containing a pyridine ring in the structure.

Promotor
----------

dr hab. inż. Anna Dołęga, prof. nadzw. PG
---

Gdańsk, 2019 r.



### **Streszczenie rozprawy w języku polskim (Summary of PhD dissertation in Polish):**

Możliwość tworzenia się wiązań wodorowych jest kluczowym parametrem z punktu widzenia inżynierii kryształu, ponieważ wiązania wodorowe mają bezpośredni wpływ na strukturę oraz trwałość sieci krystalicznej.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza porównawcza wiązań wodorowych występujących w układach, zawierających w strukturze pierścieni pirydynowy. Badane układy podzielono na: (1) układy ze związkami krzemosiarkowymi oraz (2) zasady Schiffa. Zsyntezowanych zostało 14 związków, z czego 13 otrzymano w formie monokrystalicznej, co umożliwiło wyznaczenie struktury metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wszystkie związki scharakteryzowano spektroskopowo, a dla większości wykonano analizę metodami kwantowo-chemicznymi.

Udowodniono, że motywy wiązań wodorowych w pochodnych krzemosiarkowych silnie zależą od rodzaju zastosowanego akceptora protonu (związku karbonylowego, aminy alifatycznej, aminy aromatycznej) oraz od temperatury. Ze względu na znaczną kwasowość grupy tiolowej w silanotiolach, tworzeniu wiązania wodorowego na ogół towarzyszyło przeniesienie protonu. W przypadku zasad Schiffa zaobserwowano, że wraz z migracją atomu azotu w pierścieniu pirydylowym badanych imin następuje utrata planarności cząsteczki i zastąpienie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych przez wiązania międzycząsteczkowe. Towarzyszyła temu zmiana reaktywności tych związków.

### **Streszczenie rozprawy w języku angielskim (Summary of PhD dissertation in English):**

The ability to form hydrogen bonds in system is a pivotal parameter in crystal engineering, since hydrogen bonds have a direct influence on the structure and stability of the crystal lattice.

The main scope of this dissertation was analysis of the hydrogen bonds motifs present in systems featuring a pyridine ring. The studied systems were divided into: (1) silanethiolate systems and (2) Schiff bases. All obtained compounds: 14 in total and 13 as monocrystals, were characterized by FT-IR spectroscopy and quantum-chemical analysis was performed for majority of them.

It was proven that among the silanethiolate derivatives the motifs of the hydrogen bonds strongly depend on the type of proton acceptor (carbonyl compound, aliphatic amine, nitrogen heterocycle) used in reaction and on the temperature. Due to relatively high acidity of silanethiol group transfer of proton usually occurred in the studied systems. It was observed that migration of nitrogen atom in the pyridyl ring of the obtained imines resulted in a departure from planarity, which was connected with the replacement of the intramolecular hydrogen bond by the intermolecular one and had influence on the reactivity of these compounds.

## Podziękowania

Serdecznie dziękuję osobom, bez których realizacja tych badań byłaby niemożliwa:

promotor *dr hab. inż. Annie Dołędze*

za poświęcony czas oraz wszechstronną pomoc,

*dr hab. inż. Markowi Daszkiewiczowi*

za cierpliwość w przekazywaniu wiedzy z zakresu krystalografii i obliczeń teoretycznych,

*dr inż. Annie Ciborskiej*

za nauczanie technik syntezy i codzienną, nieocenioną pomoc,

*dr inż. Aleksandrze Wiśniewskiej*

za pomoc z zakresu spektroskopii NMR.

Koleżankom i kolegom z Katedry Chemii Nieorganicznej dziękuję

za przychylną atmosferę i twórcze naukowe dyskusje.

Mojej rodzinie chciałabym podziękować za bezcenne wsparcie i cierpliwość.

# Spis treści

1	Wstęp i cel pracy.....	1
2	Część teoretyczna .....	2
2.1	Wiązanie wodorowe jako czynnik determinujący strukturę cząsteczek chemicznych.....	2
2.2	Czynniki wpływające na siłę wiązania wodorowego .....	3
2.2.1	Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona a wiązanie wodorowe .....	7
2.2.2	Kooperatywność i antykooperatywność wiązań wodorowych .....	8
2.2.3	Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem.....	10
2.2.4	Wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem .....	14
2.2.5	Zjawisko tunelowania w wiązaniach wodorowych [95] .....	15
2.3	Wiązania wodorowe z udziałem atomów siarki .....	16
2.3.1	Wiązania wodorowe z atomami siarki w naturalnych strukturach .....	17
2.3.2	Silanotiole i silanotiolany amin.....	19
2.4	Wiązania wodorowe z udziałem pirydynowego atomu azotu .....	25
2.4.1	Aminopirydyny i aminometylopirydyny – właściwości fizykochemiczne .....	25
2.4.2	Wiązania wodorowe przy udziale kwasu nikotynowego (3-karboksypirydyny) i jego izomerów: kwasu pikolinowego (2-karboksypirydyny) i izonikotynowego (4-karboksypirydyny)..	28
2.4.3	Wiązania wodorowe w układach $N\cdots H\cdots S$ z pirydynowym atomem azotu w strukturach krystalicznych.....	31
2.5	Podsumowanie części teoretycznej .....	35
3	Część doświadczalna .....	36
3.1	Materiały.....	36
3.2	Otrzymywanie substratów do syntez.....	36
3.3	Syntezy.....	37
	<b>Związek 1.....</b>	<b>37</b>
	<b>Związek 2.....</b>	<b>37</b>
	<b>Związek 3.....</b>	<b>37</b>
	<b>Związek 4.....</b>	<b>38</b>
	<b>Związek 5.....</b>	<b>38</b>
	<b>Związek 6.....</b>	<b>38</b>
	<b>Związek 7.....</b>	<b>38</b>
	<b>Związek 8.....</b>	<b>38</b>
	<b>Związek 9.....</b>	<b>39</b>
	<b>Związek 10.....</b>	<b>39</b>

Związek 11.....	39
Związek 12.....	39
Związek 13.....	40
Związek 14.....	40
3.4 Pomiarzy fizykochemiczne.....	41
3.5 Obliczenia kwantowo-chemiczne .....	41
4 Wyniki i dyskusja.....	44
4.1 Układy ze związkami krzemosiarkowymi .....	44
4.1.1 Tlenowy a azotowy akceptor protonu grupy tiolowej.....	44
4.1.2 Pirydynowy a aminopirydynowy akceptor protonu grupy tiolowej .....	56
4.1.3 Analiza oddziaływań w układach z jednym rodzajem akceptora protonu grupy tiolowej różnych związków krzemosiarkowych .....	67
4.2 Zasady Schiffa .....	74
4.2.1 Synteza.....	74
4.2.2 Wyniki eksperymentalne i ich dyskusja.....	77
5 Podsumowanie .....	87
6 Uzupełnienie.....	89
7 Wykaz dorobku naukowego.....	124
8 Literatura .....	126

## Wykaz skrótów

**2-AP** – 2-aminopirydyna

**2-AMP** – 2-aminometylopirydyna

**3-AP** – 3-aminopirydyna

**3-AMP** – 3-aminometylopirydyna

**4-AP** – 4-aminopirydyna

**4-AMP** – 4-aminometylopirydyna

**A** – akceptor protonu

**analiza NBO** - analiza naturalnych orbitali wiązań (ang. *Natural Bond Orbitals*)

**ATP** – adenozyno-5'-trifosforan

**BD(1)** – dwucentrowy orbital wiążący typu s

**BD\*(1)** – dwucentrowy orbital antywiązący typu s

**CAHB** – wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem (ang. *charge-assisted hydrogen bonds*)

**cykloTBST** – tetra-(*tert*-butoksy)cyklodisiladitan

**cykloTDST** – tetra-(2,6-diizopropylofenoksy)cyklodisiladitan

**D** – donator protonu

**DFT** – teoria funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*)

**DMAP** – 4-(dimetyloamino)pirydyna

**DMSO** – dimetylosulfotlenek

**EtOH** – alkohol etylowy

**FT-IR** – spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

**HOMO** – najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

**LUMO** – najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

**LP** – wolna para elektronowa

**HSAB** – teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. *Hard and Soft Acids and Bases*) Pearsona

**MeOH** – alkohol metylowy

**NADH** – dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy

**NMR** – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*)

**NPA** – naturalna analiza populacyjna (ang. *Natural Population Analysis*)



**RAHB** – wiązania wodorowe wspomagane rezonansem (ang. *Resonance-Assisted Hydrogen Bonds*)

**RY** – antywiązący orbital Rydberga

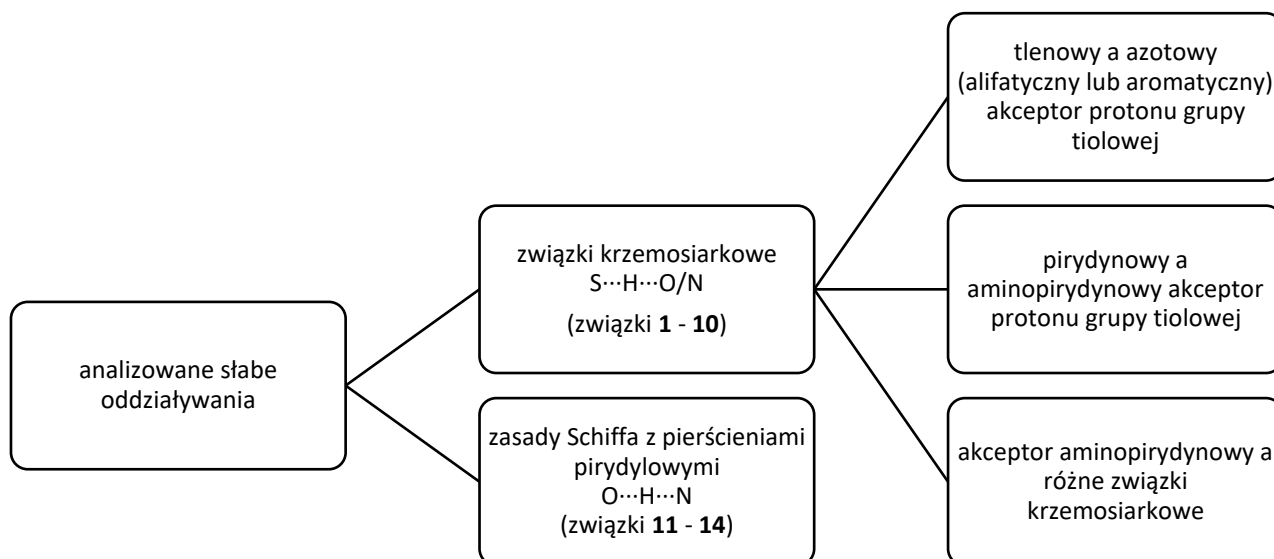
**TBST** – tri-(*tert*-butoksy)silanotiol

**TDST** – tris-(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiol

**TEA** - trietyloamina

# 1 Wstęp i cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza słabych oddziaływań w układach, które zawierają w strukturze pierścieni pirydynowy. Wybrane przeze mnie układy można podzielić na dwa rodzaje (Schemat A): na układy ze związkami krzemosiarkowymi (analiza struktur **1-10**, Schemat 22) oraz na układy z zasadami Schiffa (analiza struktur **11-14**, Schemat 22).



**Schemat A** Analiza układów wiązań wodorowych badanych w rozprawie z podziałem na rodzaj oddziaływania i charakter związków.

Analiza oddziaływań w układach ze związkami krzemosiarkowymi będzie składała się z trzech części. W pierwszej części porównam oddziaływania tworzone przez grupę tiolową silanotiole z tlenowym lub azotowym (alifatycznym i aromatycznym) akceptorem protonu. W drugiej części skupię się na analizie wiązań wodorowych z udziałem pirydyny oraz aminopirydyn, które w strukturze zawierają dodatkowo grupę aminową, mogącą oddziaływać z grupą tiolową silanotiole. W trzeciej części będę analizowała różnice w oddziaływaniu z różnych związków krzemosiarkowych z jednym rodzajem akceptora protonu.

Zasady Schiffa, w strukturach których będę badała występujące słabe oddziaływania, są pochodnymi *o*-waniliny oraz izomerycznych aminopirydyn: 2-amino-, 3-amino- lub 4-aminopirydyny. W przypadku reakcji pomiędzy *o*-waniliną a 4-aminopirydyną poza spodziewanym powstawaniem odpowiedniej iminy zaobserwowano tworzenie się produktu addycji metanolu do wiązania iminowego ( $\alpha$ -aminoeteru). Podjęta zostanie próba wyjaśnienia nietypowego przebiegu reakcji z udziałem 4-aminopirydyny.



## 2 Część teoretyczna

### 2.1 Wiązanie wodorowe jako czynnik determinujący strukturę cząsteczek chemicznych.

Koncepcja wiązania wodorowego po raz pierwszy pojawiła się w pracach niemieckich chemików Wernera (1902 r.) [1, 2], Hautzscha (1910 r.) [3] i Pfeiffera (1913 r.) [4] na początku XX wieku. Werner jako pierwszy użył przerywanej linii do graficznego przedstawienia wiązania między atomem wodoru (związanego z elektroujemnym atomem) a innym elektroujemnym atomem, nazywając to oddziaływanie słowem *Nebervalenzbindung*, co można przetłumaczyć jako „rozszerzona walencyjność” [1, 2]. Po raz pierwszy termin „wiązanie wodorowe” został użyty przez Moora i Winmilla w 1912r. [5] i był stosowany przez Paulinga od 1935 r. [6]. Pierwsza nowoczesna definicja wiązania wodorowego została stworzona przez Pimentela i McClellana w 1960 r. [7]. Zgodnie z tą definicją wiązanie wodorowe istnieje, jeżeli: (1) istnieje dowód na występowanie wiązania, (2) istnieje dowód na to, że w tworzenie tego wiązania zaangażowany jest atom wodoru już połączony wiązaniem z innym atomem [7].

Współczesna definicja wiązania wodorowego została zaproponowana przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) [8]. Zgodnie z nią jako wiązanie wodorowe rozumie przyciągające oddziaływanie między atomem wodoru z cząsteczki lub fragmentem cząsteczki D-H, w którym D jest atomem bardziej elektroujemnym niż wodór, a atomem lub grupą atomów tej samej lub innej cząsteczki, dla oddziaływania którego istnieje dowód na tworzenie się wiązania [8]. Typowe wiązanie wodorowe może być opisane jako D-H...A-Z, gdzie kropki oznaczają to wiązanie. Grupa D-H reprezentuje donor wiązania wodorowego, a akceptorem wiązania wodorowego może być atom A, anion A<sup>-</sup>, wolna para elektronowa atomu A lub cząsteczka A-Z, w której atom lub jon A jest związany z atomem Z. W niektórych przypadkach atomy D i A są atomami tego samego pierwiastka a odległości D-H i A-H są takie same, co prowadzi do utworzenia symetrycznych wiązań wodorowych. W każdym przypadku akceptor jest fragmentem bogatym w elektrony, w tym może być wolną parą elektronową atomu A lub wiązaniem wodorowymi typu π między atomami A i Z, choć nie tylko. Dowód na tworzenie się wiązania wodorowego może być eksperymentalny lub teoretyczny lub, w sytuacji idealnej, być kombinacją dowodów eksperymentalnych i teoretycznych [8].

Wiązanie wodorowe może być zarówno oddziaływaniem wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowym, odgrywającym kluczową rolę w tworzeniu fizykochemicznych właściwości części rozpuszczalników i roztworów substancji. Chociaż to wiązania kowalencyjne determinują rozmieszczenie atomów w cząsteczkach, to wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe mogą być odpowiedzialne za przestrzenną organizację cząsteczki oraz, częściowo, za jej właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną [9]. Utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego odpowiada często za stabilizację struktur izomerycznych i tautomerycznych oraz struktur produktów pośrednich tworzących się w reakcjach chemicznych z elektroujemnym atomem w cząsteczce [10].

Wiązanie wodorowe wraz z innymi niekowalencyjnymi oddziaływaniami jest głównym narzędziem chemicznej i biochemicznej kontroli procesów zachodzących w organizmach żywych [9].

Wiązania wodorowe mogą odgrywać podwójną rolę w układach biologicznych - z jednej strony jako stosunkowo silne oddziaływania mogą prowadzić do względnie stabilnych struktur supramolekularnych, z drugiej zaś strony być miejscem inicjacji reakcji chemicznych ze względu na łatwość przenoszenia protonu w reakcjach [11]. Bez występowania wiązań wodorowych niemożliwe byłoby funkcjonowanie enzymów, białek sygnalizacyjnych, kanałów jonowych i innych struktur biologicznych żywych organizmów. Obecność wiązań wodorowych w drugiej sferze koordynacyjnej centrów aktywnych metaloenzymów jest kluczowe dla odpowiedniego działania tych makrocząsteczek [9]. Wiązania wodorowe biorą udział również w molekularnym rozpoznawaniu się przez cząsteczki [6] oraz mogą pełnić rolę łącznika pomiędzy ugrupowaniami w sieci krystalicznej o zadanych właściwościach [12].

Możliwość tworzenia się wiązań wodorowych jest kluczowym parametrem z punktu widzenia inżynierii kryształu. Spośród wielu czynników, mających bezpośredni wpływ na strukturę i trwałość sieci krystalicznej, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe mogą odgrywać istotną lub dominującą rolę ze względu na okresową konfigurację układów oraz zjawisko kooperatywności wiązań wodorowych [13]. Kryształy molekularne, w których występują wiązania wodorowe, można podzielić na trzy klasy [13]:

(1) kryształy, w których wiązania wodorowe tworzą układy zamknięte, pierścieniowe (*przykłady: dimeryczne struktury kwasów karboksylowych czy amidów kwasów karboksylowych, Rysunek 1a*);

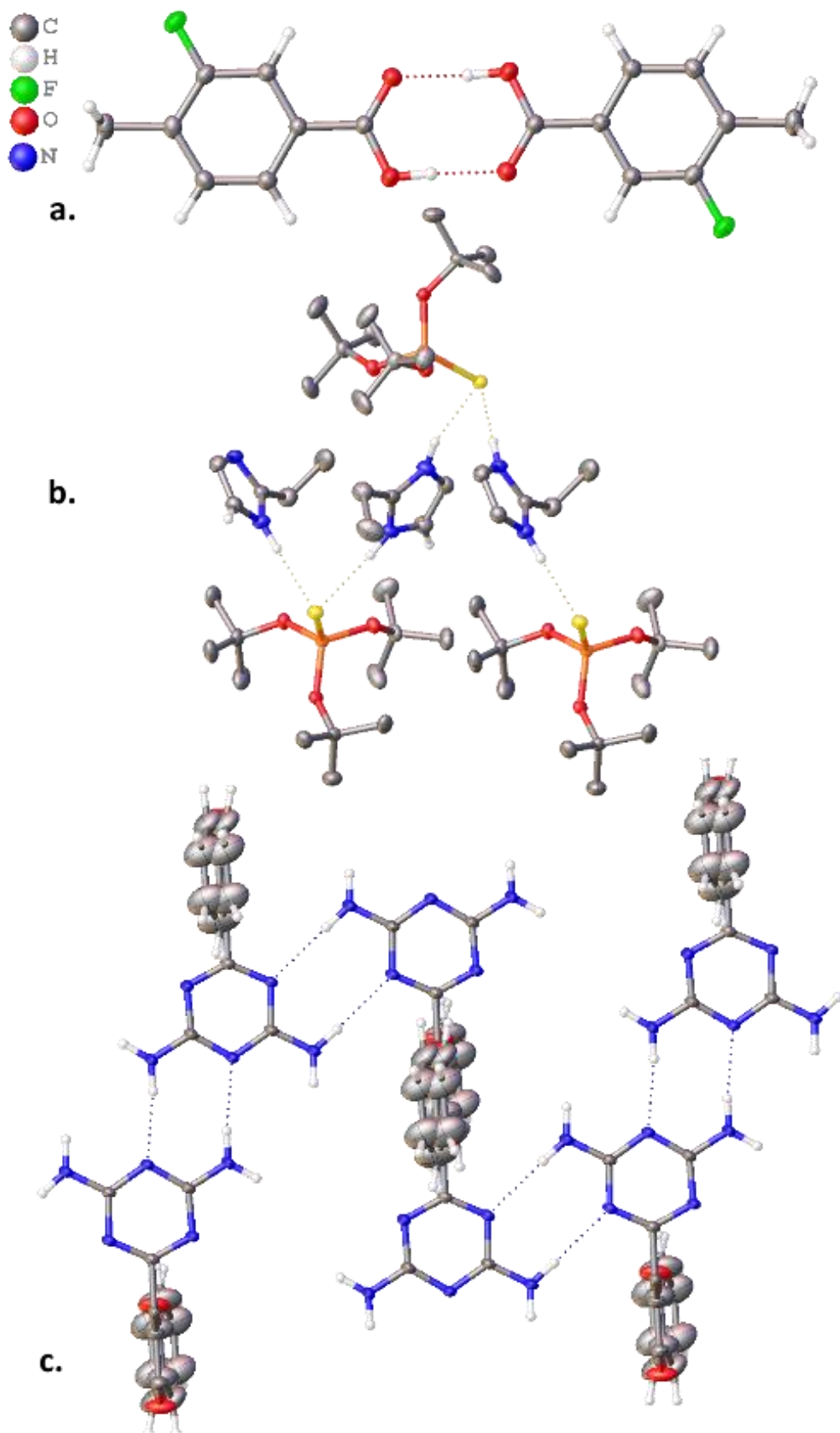
(2) kryształy, w których wiązania wodorowe tworzą otwarte układy, najczęściej zygzakowate łańcuchy wzdłuż określonego kierunku krystalograficznego (*przykład: tri-(tert-butoksy)silanotiolan 2-etyloimidazolu, Rysunek 1b*) lub rzadziej spiralne łańcuchy, biegnące dookoła prostych sieciowych;

(3) kryształy, w których wiązania wodorowe tworzą bardziej skomplikowaną, dwu- lub trójwymiarową sieć, najczęściej z dwoma lub więcej typami wiązań wodorowych (*przykład: tetraoksapentaceny diaminotriazolowe, Rysunek 1c*).

## 2.2 Czynniki wpływające na siłę wiązania wodorowego

Energia wiązań wodorowych może być zarówno tak duża, że może być porównywana energią wiązań kowalencyjnych, jak i tak niewielka, że jest zbliżona do energii oddziaływań van der Waalsa [14]. Pod względem energetycznym wiązania wodorowe dzieli się na słabe, średnie i silne. Energia słabych wiązań wodorowych zawiera się zazwyczaj w zakresie  $4,2-16,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1-4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), wiązań o średniej energii w zakresie  $16,8-62,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $4-15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), zaś silnych wiązań wodorowych w zakresie od  $62,8$  do nawet  $167,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $15-40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [10].

Tworzenie się wiązania wodorowego zwykle powoduje osłabienie wiązania D-H [15, 16]. Dla wielu układów, m.in.  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^{(-)}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}^{(-)}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ , zaobserwowano wydłużenie odległości pomiędzy donorem protonu a atomem wodoru pod wpływem tworzenia się wiązania wodorowego [14, 16, 17]. Jedną z technik eksperymentalnych, pozwalających na obserwację tego zjawiska, jest dyfrakcja neutronów [16, 17]. W niektórych układach  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  z niewielką odległością donor-akceptor zauważono, że atom wodoru usytuowany jest centralnie między akceptorem i donorem, z jednakową lub bliską temu odległością do obu atomów [18].



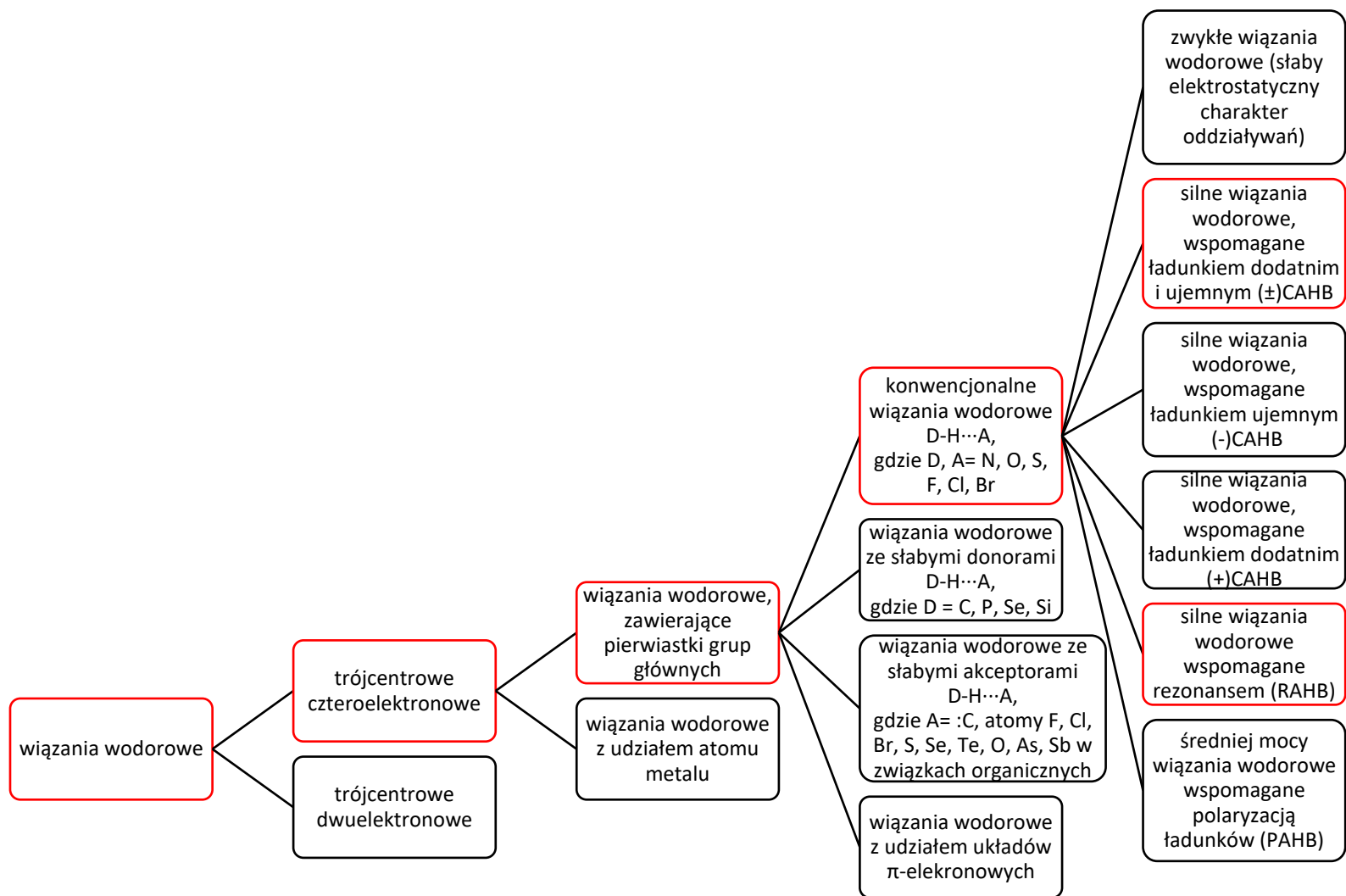
**Rysunek 1** Przykłady klas kryształów molekularnych, w których występują wiązania wodorowe: a. kryształy z układami zamkniętymi wiązań wodorowych [19], b. kryształy z układami otwartymi wiązań wodorowych [20], c. kryształy ze skomplikowaną siecią wiązań wodorowych [21].

Inną techniką, dzięki której możliwe jest zaobserwowanie wydłużenia się wiązania donor–proton pod wpływem utworzenia wiązania wodorowego, jest spektroskopia FT-IR. W przypadku niektórych wiązań wodorowych, w tym wiązań typu O–H...O, możliwe jest określenie ilościowej korelacji między długością wiązania donor–proton a położeniem pasma drgań rozciągających wiązania D–H  $\nu_{D-H}$  w podczerwieni [22]. Zazwyczaj położenie pasma drgań rozciągających  $\nu_{D-H}$  przesuwa się ku niższym wartościom liczb falowych (ang. *redshift*) wraz ze zwiększaniem się odległości donor–proton [23], choć znane są również układy, w których pasmo to ulega przesunięciu ku większym wartościom liczb falowych (ang. *blueshift*) [14].

Wybrane właściwości geometryczne i spektroskopowe trzech rodzajów wiązań wodorowych, wyodrębnionych ze względu na siłę oddziaływania, zostały podsumowane w Tabeli 1. Podział wiązań wodorowych zaproponowany przez Gilliego [24] został przedstawiony na Schemacie 1, przy czym omawiane w pracy wiązania wodorowe zostały zaznaczone kolorem czerwonym.

**Tabela 1** Wybrane własności geometryczne i spektroskopowe silnych, średnich oraz słabych wiązań wodorowych (na podstawie [10]).

	<b>Silne</b> wiązania wodorowe	<b>Średnie</b> wiązania wodorowe	<b>Słabe</b> wiązania wodorowe
odległość H...A (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,3
odległość D...A (Å)	2,2-2,5	2,5-3,2	>3,2
wydłużenie D–H (Å)	0,08-0,25	0,02-2,2	>2,2
D–H względem H...A	D–H $\approx$ H...A	D–H < H...A	D–H $\ll$ H...A
kąt wiązania (°)	170-180	>130	>90
energia wiązania (kJ·mol <sup>-1</sup> )	62,8–167,5	16,8–62,8	4,2-16,8
energia wiązania (kcal·mol <sup>-1</sup> )	15-40	4-15	1-4



**Schemat 1** Podział wiązań wodorowych zaproponowany przez P. Gilliego i G. Gilli [24]. Na czerwono zaznaczono wiązania wodorowe, na opis których położono nacisk w niniejszej rozprawie.



### 2.2.1 Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona a wiązanie wodorowe

Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. *hard and soft acids and bases*, HSAB) została stworzona przez Alpha Pearsona na początku lat 60. XX wieku [25]. Zgodnie z tą teorią miękkim kwasem Pearsona jest taki kwas Lewisa, który niesie niewielki ładunek dodatni, ma duży rozmiar i jest łatwo polaryzowalny. Twardym kwasem Pearsona określa się taki kwas Lewisa, który niesie duży ładunek dodatni, ma niewielki rozmiar oraz nie ulega polaryzacji. Za miękką zasadę Pearsona uznaje się taką zasadę Lewisa, która charakteryzuje się niską elektroujemnością, łatwo ulega utlenieniu, jest łatwo polaryzowalna oraz ma nisko położone puste orbitale atomowe/molekularne. Twardą zasadą Pearsona jest taka zasada Lewisa, która jest trudna do utlenienia i spolaryzowania oraz posiada wysokoenergetyczne puste orbitale atomowe/molekularne [26].

Podstawowe twierdzenie teorii twardych i miękkich kwasów i zasad jest empiryczne i zakłada, że twarde kwasy preferują koordynację do twardych zasad, zaś miękkie kwasy preferują koordynację do miękkich zasad [25, 26]. Z reguły tej wynika, że oddziaływania cząstek miękkich mają głównie charakter kowalencyjny, zaś wiązania pomiędzy partnerami „twardymi” mają duży udział jonowy. Reaktywność kwasów i zasad zależy również od środowiska reakcji: twarde kwasy i zasady są bardziej reaktywne w rozpuszczalnikach niepolarnych, zaś miękkie kwasy i zasady wykazują większą reaktywność w rozpuszczalnikach polarnych. Pierwotna teoria HSAB miała charakter raczej jakościowy niż ilościowy, nie pozwalała też na przewidzenie entalpii reakcji  $\Delta H$  między dwoma składnikami, a więc czy reakcja będzie miała przebieg egzo- czy endotermiczny [26].

W kolejnych dekadach Ralph Pearson poszukiwał ilościowego sposobu wyrażenia twardości danej cząstki. Wraz z Robertem Parrem zaproponowali wzór na obliczanie twardości kwasu lub zasady:

$$\eta = \frac{I-A}{2},$$

gdzie  $\eta$  jest twardością w elektronowoltach,  $I$  jest energią jonizacji, zaś  $A$  powinowactwem elektronowym [26]. Jednak nie dla wszystkich związków chemicznych powinowactwo elektronowe jest możliwe do wyznaczenia. Ponadto twardość powinna być rozpatrywana lokalnie, w przeciwieństwie na przykład do potencjału chemicznego  $\mu$ .

Rozwój technik obliczeniowych w chemii przyniósł możliwość stosunkowo prostej oceny twardości układów. Twardość zdefiniowano jako różnicę energii pomiędzy orbitalami frontalnymi w cząsteczce (przerwa HOMO-LUMO) [26]. Im większa przerwa energetyczna, tym dana cząsteczka jest twardsza. Miękkie cząsteczki mają małą przerwę energetyczną między HOMO a LUMO, co oznacza, że mają małe energie wzbudzenia prowadzące do różnych stanów wzbudzonych, dlatego też łatwiej zmieniają one gęstość elektronową i są łatwiej polaryzowalne niż twarde cząsteczki. Na tej podstawie można również wywnioskować, że miękkie cząsteczki są bardziej reaktywne w przemianach chemicznych, w których uczestniczą tylko one same, np. w reakcjach izomeryzacji, dysocjacji itd. [26]

Efektywność tworzenia się wiązania wodorowego zależy przede wszystkim od kwasowości donora protonu oraz od zasadowości akceptora protonu, choć także od zdolności donora protonu do polaryzacji oraz polaryzowalności akceptora protonu [6]. W ramach teorii twardych i miękkich kwasów i zasad Pearson stworzył również zasadę maksymalnej twardości, według której maksymalna stabilność w układzie chemicznym jest osiągnięta, gdy wszystkie wiążące orbitale molekularne są zapełnione, a wszystkie niewiążące i antywiążące orbitale molekularne są puste [26]. W metodach kwantowo-chemicznych zasada ta realizowana jest w ten sposób, że jako najbardziej stabilną strukturę uznaje się taką, w której jest największa przerwa energetyczna między orbitalami HOMO i LUMO, a więc strukturę najbardziej twardą [26]. Konsekwencją tej zasady jest również to, że twardsze (a więc stabilniejsze) są

cząsteczki, w przypadku których istnieje możliwość powstawania większej liczby struktur rezonansowych. W przypadku wiązań wodorowych twardsze będą więc układy, które są wspomagane rezonansem niż te, w których takiej stabilizacji nie ma.

Twarde kwasy i zasady Pearsona charakteryzują się zatem skoncentrowanym ładunkiem elektrycznym oraz małą zdolnością do polaryzowalności, podczas gdy miękkie kwasy i zasady łatwo ulegają polaryzacji oraz mają rozmyty ładunek elektryczny. Przykładem twardego donora protonu w wiązaniu wodorowym jest grupa OH, NH<sub>2</sub>, NHR, FH i ClH (Tabela 2) [6]. Twardymi akceptorami protonu w wiązaniu wodorowym są hydroksylowy lub fenolowy atom tlenu, aminowy atom azotu, grupa karbonylowa C=O, ugrupowanie C–F czy C–Cl [6]. Miękkim donorem protonu w wiązaniu wodorowym jest z kolei grupa C–H, P–H czy S–H [6]. Miękkimi i bardzo miękkimi akceptorami protonu są odpowiednio atomy siarki, selenu czy układy aromatyczne z chmurą elektronów π [6].

Zgodnie z teorią HSAB najbardziej prawdopodobne jest tworzenie się oddziaływań typu twardy-twardy oraz miękki-miękki (pogrubienie w Tabeli 2), lecz w przypadku wiązań wodorowych istnieją wyjątki [6]. Przykładem może być oddziaływanie O–H⋯π (twardy-miękki) o średniej energii około –6,3 kJ·mol<sup>-1</sup> (–1,5 kcal·mol<sup>-1</sup>), silniejsze niż oddziaływanie C–H⋯π (miękki-miękki) o średniej energii –4,2 kJ·mol<sup>-1</sup> (–1,0 kcal·mol<sup>-1</sup>) [6].

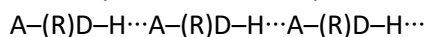
**Tabela 2** Przykłady twardych i miękkich donorów i akceptorów protonu w wiązaniach wodorowych. Pary miękki-miękki i twardy-twardy zostały zaznaczone pogrubieniem. Na podstawie [6].

Donor \ Akceptor		Donor		
		Twardy O, N	Miękki S, Se	Bardzo miękki π
Bardzo twardy	F–H	F–H⋯N		F–H⋯π
Twardy	O–H	<b>O–H⋯O</b>	O–H⋯S	O–H⋯π
		<b>O–H⋯N</b>		
Twardy	N–H	<b>N–H⋯O</b>	N–H⋯S	N–H⋯π
		<b>N–H⋯N</b>		
Miękki	S–H	S–H⋯N	<b>S–H⋯S</b>	S–H⋯π
Bardzo miękki	C–H	C–H⋯O	C–H⋯S	<b>C–H⋯π</b>

## 2.2.2 Kooperatywność i antykooperatywność wiązań wodorowych

Kooperatywność wiązań chemicznych jest zjawiskiem synergicznym, w którym kombinacja wiązań chemicznych ma wyższą bezwzględną wartość energii stabilizacji niż suma pojedynczych wiązań, będących składnikami takiego układu [27]. Taki efekt występuje, na przykład w łańcuchach lub pierścieniach, w których dochodzi do sprzężenia wiązań pojedynczych i podwójnych. Wtedy zjawisko to nosi nazwę rezonansu. Kooperatywność wiązań może dotyczyć również układów z wiązaniami wodorowymi.

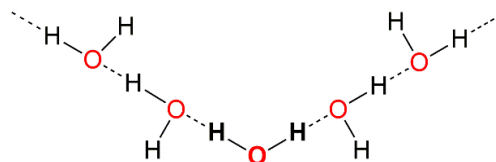
Zjawisko kooperatywności wiązań σ (nazywane niekiedy σ-kooperatywnością wiązań wodorowych) [14] ma miejsce, gdy w strukturze obecne są związki, które mogą być zarówno donorami, jak i akceptorami wiązań wodorowych, stanowiąc tym samym łączniki pomiędzy innymi grupami. Gdy grupa D<sup>σ</sup>–H<sup>σ+</sup> tworzy wiązanie wodorowe D<sup>σ</sup>–H<sup>σ+</sup>⋯A<sup>σ-</sup>, staje się bardziej polarna. To samo stanie się, gdy będzie ona akceptorem dla innego wiązania wodorowego. W wyniku takiego oddziaływania tworzą się łańcuchy lub pierścienie wiązań wodorowych, które można przedstawić schematycznie w postaci:





Wzrost siły oddziaływań w takim łańcuchu wiązań wodorowych może wynosić nawet 20% względem izolowanych wiązań [14]. Zjawisko  $\sigma$ -kooperatywności wiązań wodorowych jest szczególnie dobrze zbadane dla węglowodanów [14], amidów czy prostych alkoholi [28].  $\sigma$ -Kooperatywne łańcuchy cząsteczek wody, przewodzących protony, zostały znalezione w kanałach tworzonych przez gramicydynę A. Jest ona helikalnym pentadekapeptydem, naturalnym antybiotykiem o działaniu przeciwko bakteriom Gram dodatnim. Mechanizm działania tego antybiotyku polega na wstrzyknięciu protonów przez błonę komórkową do wnętrza bakterii [29, 30]. Badania nad  $\sigma$ -kooperatywnością w różnych układach (w tym polioli [28] czy hydroksyketonów [31]) metodami chemii kwantowej były wykonywane przez zespół Parra. Zachodzenie zjawiska  $\sigma$ -kooperatywności wiązań wodorowych zostało udowodnione również w przypadku kryształów imidazoliowych soli alkoksylanotoli [20].

Wiązania kooperatywne i antykooperatywne ze względu na swoją topologię dzielone są na homodromowe, antydromowe oraz heterodromowe [32]. Łańcuchy wiązań homodromowych bieżą w jednym kierunku, w przeciwieństwie do wiązań antydromowych, które bieżą w przeciwnych kierunkach, oraz wiązań heterodromowych, zorientowanych w różnych kierunkach [32]. Łańcuchy homodromowe wiązań wodorowych tworzą się często w sytuacji, gdy zarówno donor, jak i akceptor wiązania wodorowego są atomami tego samego pierwiastka [33]. Takie łańcuchy są korzystniejsze energetycznie niż układy z podwójnym donorem lub podwójnym akceptorem (wiązania rozwidłone) oraz charakteryzują się zazwyczaj  $\sigma$ -kooperatywnością [27]. Jednak takie łańcuchy mogą zostać zaburzone poprzez lokalne defekty, które mogą zmieniać polarność łańcucha [27]. Taka zmiana prowadzi do wystąpienia zjawiska  $\sigma$ -antykooperatywności [14, 34, 35]. Przykład takiego lokalnego zaburzenia został przedstawiony na Schemacie 2 [36]. Zjawisko  $\sigma$ -antykooperatywności odgrywa kluczową rolę w działaniu akwaporyn, klasy kanałów białkowych [27]. Akwaporyny przewodzą wodę oraz utrudniają transport protonów przez błony komórkowe u wszystkich organizmów żywych [27, 37].



**Schemat 2** Lokalny defekt (pogrubione) w homodromowym łańcuchu cząsteczek wody, prowadzący do powstania łańcucha heterodromowego [36]. Przerywaną linią zaznaczono wiązania wodorowe.

Oprócz zjawisk  $\sigma$ -kooperatywności oraz  $\sigma$ -antykooperatywności, możliwe są również zjawiska  $\pi$ -kooperatywności oraz  $\pi$ -antykooperatywności wiązań wodorowych. Zjawisko  $\pi$ -kooperatywności polega na synergizmie wzmacniającym siłę wiązania wodorowego, wynikającym z delokalizacji elektronów  $\pi$ , która zachodzi, gdy atomy donorowe i akceptorowe połączone są krótkim łańcuchem sprzężonych wiązań pojedynczych i podwójnych [27]. Wiązania wodorowe  $\pi$ -kooperatywne określane są jako wspomagane rezonansem [38-42], w odróżnieniu od  $\sigma$ -kooperatywnych, określanych czasem jako wspomagane indukcją [27]. Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem znacznie efektywniej zwiększają energię stabilizacji układu wiązań wodorowych niż wiązania  $\sigma$ -kooperatywne (względem wiązań niekooperatywnych): w wybranych przypadkach wzrost energii może być nawet około 3-4-krotny dla układów O-H...O oraz nawet 2,5-krotny dla układów N-H...O [27].

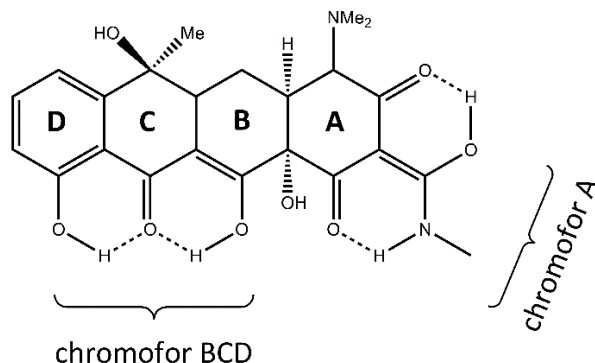
Wszystkie  $\pi$ -kooperatywne wiązania wodorowe mogą być schematycznie opisane jako  $\cdots A-R_n-D-H$ , gdzie atom A jest akceptorem protonu, atom D donorem protonu, zaś  $R_n$  jest krótkim łańcuchem, rozdzielającym akceptor i donor wiązania wodorowego, złożonym ze sprzężonych wiązań pojedynczych i podwójnych [27]. Indeks  $n$  oznacza liczbę atomów węgla w łańcuchu i przyjmuje zazwyczaj wartości 1, 3, 5 lub 7:



- n=1** dla kwasów karboksylowych ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ );  
dla amidów kwasów karboksylowych ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ );
- n=3** dla enoli  $\beta$ -diketonowych ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ );  
dla  $\beta$ -enaminonów ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ );  
dla ketohydrazonów ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{H}$ );
- n=5** dla enoli  $\delta$ -diketonowych ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ) (rzadkie);
- n=7** dla enoli  $\zeta$ -diketonowych ( $\cdots\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ) (rzadkie) [27].

Międzycząsteczkowe  $\pi$ -kooperatywne wiązania wodorowe prowadzą do otrzymywania łańcuchów lub dimerów, natomiast wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania tego typu odpowiedzialne są za tworzenie pierścieni, połączonych wiązaniem wodorowym [27].  $\pi$ -Kooperatywne wiązania wodorowe są istotne w biochemii w tworzeniu  $\alpha$ -helis i  $\beta$ -kartek, definiujących drugorzędową strukturę białek, a także w formowaniu wiązań wodorowych pomiędzy parami zasad w DNA i RNA [39, 43]. Szczegółowy opis  $\pi$ -kooperatywnych wiązań wodorowych (lub inaczej wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem) znajdzie się w dalszej części rozprawy.

Zjawisko  $\pi$ -antykooperatywności jest słabiej zbadane niż  $\pi$ -kooperatywności wiązań wodorowych [27]. Bartolasi i współpracownicy przeprowadzili analizę topologiczną układów, w których możliwe jest wystąpienie  $\pi$ -antykooperatywnych wiązań wodorowych [27].  $\pi$ -antykooperatywne wiązania wodorowe obserwowane są w naturze. Przykładem mogą być antybiotyki tetracyklinowe z różnymi podstawnikami. Sama cząsteczka tetracykliny zawiera dwa chromofory (Schemat 3): BCD oraz A. Tworzące się wiązania wodorowe w tetracyklinach mogą mieć zwiększoną lub zmniejszoną siłę w wyniku występowania  $\pi$ -kooperatywności oraz  $\pi$ -antykooperatywności wiązań wodorowych [27].



**Schemat 3** Przykładowa budowa antybiotyków tetracyklinowych z zaznaczonymi pierścieniami wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem oraz miejscami chromoforowymi w cząsteczce.

### 2.2.3 Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem

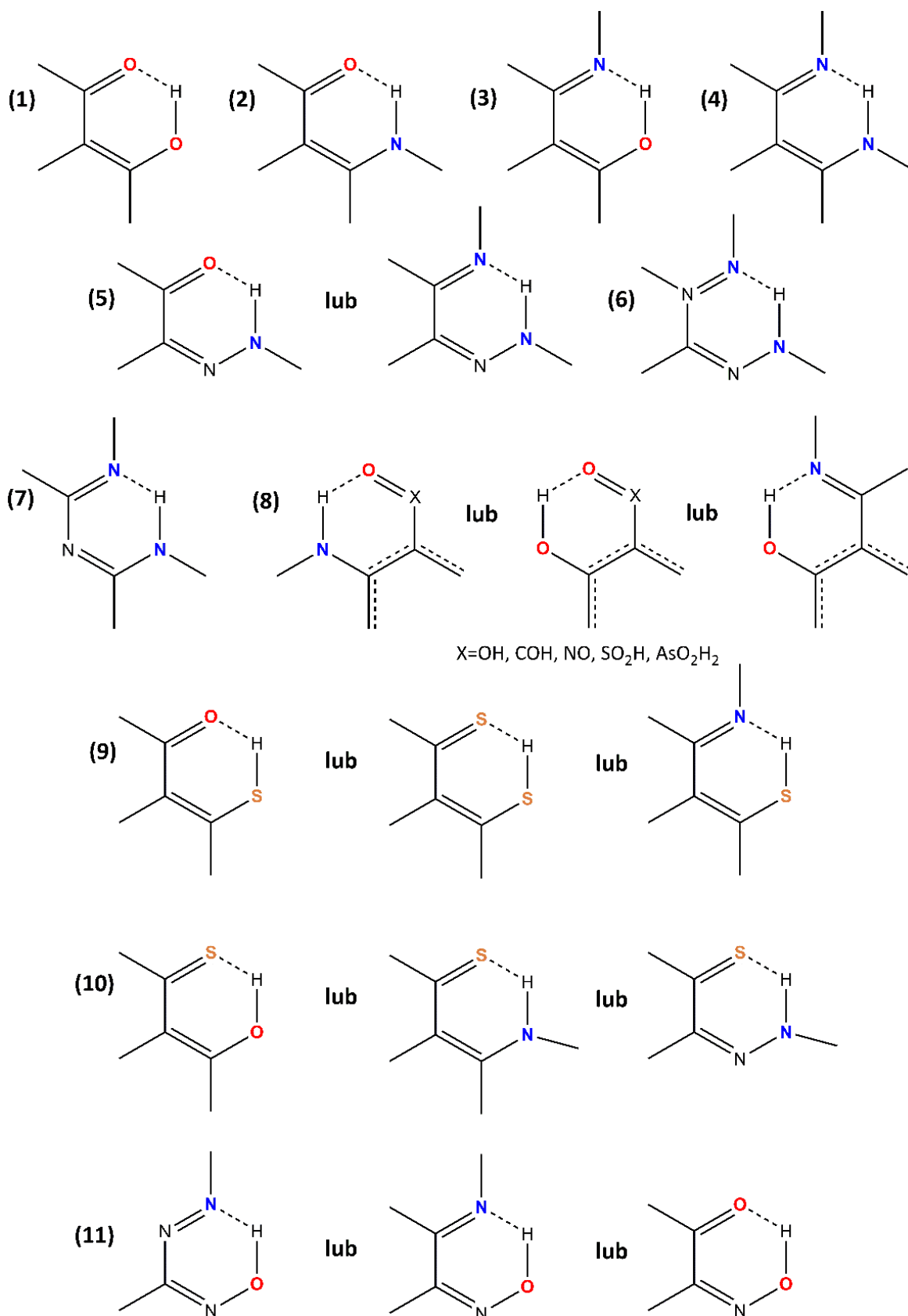
Po raz pierwszy istnienie wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem (ang. *resonance-assisted hydrogen bonds*, RAHBs) zostało udowodnione przez Gilliego i współpracowników w 1989 roku [39]. Zjawisko rezonansu może być istotne dla siły wiązania wodorowego ze względu na jego dyfuzyjną naturę oraz wysoką polaryzowalność wodoru i gęstości elektronowej, na przykład wolnej pary elektronowej atomu akceptorowego lub chmury elektronowej podwójnego wiązania [27, 39]. Dlatego wydaje się, że każdy parametr, który może wpływać na gęstość elektronową pierścienia, zmienia siłę wiązania wodorowego [10].

Utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego odpowiada często za stabilizację struktur izomerycznych i tautomerycznych cząsteczek oraz struktur produktów pośrednich w reakcjach chemicznych [10]. Powstające wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe tworzy na ogół *quasi*-aromatyczny pierścień, stabilizowany układem wiązań podwójnych (Schemat 4) [10]. Zazwyczaj pierścienie takie są sześć-, ośmio- lub (rzadziej) dziesięcioczłonowe [9, 10]. W pierścieniu dochodzi do delokalizacji chmury  $\pi$ -elektronowej, co wiąże się ze zmianami parametrów geometrycznych i topologicznych wiązania wodorowego [44]. Najczęściej badanymi grupami związków, w których obserwowane jest występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych wspomaganym rezonansem, są diketony,  $\beta$ -enaminy, zasady Schiffa,  $\beta$ -enaminoiminy, hydrazony, formazany, 1,3,5-triazapentadieny, związki aromatyczne podstawione w pozycji *orto*, tiole i tioketony oraz oksymy. Uproszczone struktury wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w wymienionych wyżej klasach związków przedstawiono na Schemacie 4. Układy te są istotne w wielu dziedzinach nauki, w tym w syntezie organicznej i nieorganicznej [45, 46], inżynierii kryształu [47-50], chemii supramolekularnej czy chemii materiałów [51-54].

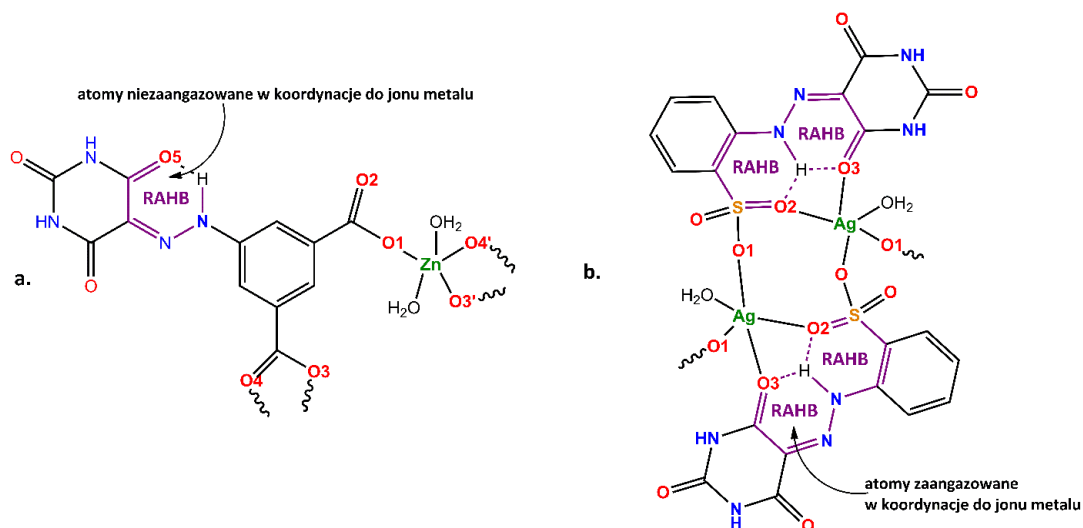
W syntezach chemicznych wiązania wodorowe wspomagane rezonansem mogą pełnić różne role [9], w tym stanowić:

- centrum protonodonorowe do aktywacji wiązań kowalencyjnych,
- ugrupowanie ochronne w regioselektywnej redukcji,
- centrum bogate w elektrony w regioselektywnej redukcji,
- siłę napędową do formowania sześcioczłonowych pierścieni,
- chelatującą kieszeń do koordynacji jonów metali,
- centrum generujące wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem,
- centrum generujące rodniki.

W wielu związkach koordynacyjnych kieszeń, utworzona przez wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem w cząsteczce liganda, jest stabilizowana przez jon metalu. Taki efekt został odnotowany w przypadku jonów  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i innych [55-58]. Atomy zaangażowane w tworzenie wewnątrzcząsteczkowego pierścienia wiązań wodorowych mogą koordynować do jonu metalu (Schemat 5b) lub zachowywać się jak donor lub akceptor protonu (Schemat 5a) [9]. W celu uzyskania pełnej koordynacji liganda z wiązaniem wodorowym wspomaganym rezonansem do jonu metalu zazwyczaj stosuje się odczynniki deprotonujące takie, jak zasady lub pomocnicze ligandy, które niszczą silny układ wiązań wodorowych i ułatwiają jonowi metalu wejście w chelatującą kieszeń [59]. Istnieją jednak jony metali, na przykład  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , które nawet w środowisku silnie kwaśnym (pH 2) mogą same deprotonować pierścień wiązań wodorowych wspomaganym rezonansem i tym samym zwiększać wydajność reakcji kompleksowania [60, 61].

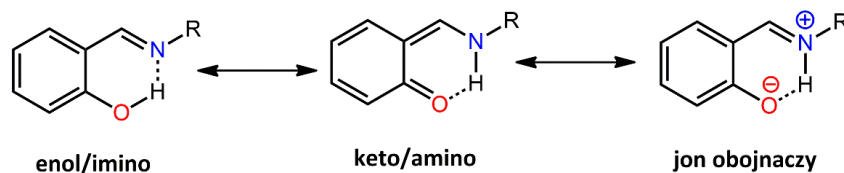


**Schemat 4** Najczęstsze motywy wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych wspomaganých rezonansem, znajduwane w: (1) diketonach, (2)  $\beta$ -enaminach, (3) zasadach Schiffa, (4)  $\beta$ -enaminoiminach, (5) hydrazonach, (6) formazanach, (7) 1,3,5-triazapentadienach, (8) związkach aromatycznych, podstawionych w pozycji *orto*, (9) tiolach, (10) tioketonach, (11) oksymach. Na podstawie [10].



**Schemat 5** Wiązania wodorowe wspomagane rezonansem w związkach koordynacyjnych: a. pierścień wiązań wodorowych, w którym atomy nie są zaangażowane w koordynację do jonu metalu [62]; b. pierścień wiązań wodorowych, w którym atomy są zaangażowane w koordynację do jonu metalu [63].

Zasady Schiffa, otrzymywane z aldehydu salicylowego lub innych *orto*-podstawionych pochodnych benzaldehydu oraz aromatycznych amin, w szczególności *o*-aminofenoli, są typowymi przykładami reakcji kondensacji wspomaganych  $\pi$ -kooperatywnymi wiązaniami wodorowym [64]. W wyniku utworzenia takiego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego powstaje sześciocząłkowy pierścień oddziaływań (Schemat 4). Występowanie wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania pomiędzy atomem azotu wiązania iminowego a grupą hydroksylową w pozycji *orto* sprawia, że w związkach tych możliwe jest pojawienie się tautomerycznych form (Schemat 6) [65, 66]. Zjawisko przenoszenia protonu w takich układach związane jest z całkowitą reorganizacją rozkładu ładunków na atomach takiej cząsteczki [11].



**Schemat 6** Możliwe struktury tautomeryczne iminowych pochodnych *orto*-podstawionego benzaldehydu. R=dowolna grupa organiczna.

Równowaga tautomeryczna  $O-H\cdots N \leftrightarrow O\cdots H-N$ , wspomagana różnicami w ładunku elektrostatycznym między atomami tlenu i azotu, zwiększa delokalizację elektronów  $\pi$  w układzie aromatycznym [9]. Im pierścień wiązań wodorowych jest w takim układzie stabilniejszy, tym mniejsza jest aromatyczność układu, czyli większa delokalizacja elektronów  $\pi$  [64]. Zmiana w aromatyczności układu może być ilościowo przedstawiona zmianą parametru HOMA (ang. *harmonic oscillator measure of aromaticity*) dla pierścieni [67-69].

Oprócz dwóch obojętnych elektrycznie form (enol/imino oraz keto/amino), możliwa jest również forma jonu obojętnego z ładunkiem ujemnym na atomie tlenu oraz ładunkiem dodatnim na sprotonowanym atomie azotu, wspomagana nie tylko rezonansem, ale i ładunkiem. Bariera

energetyczna transferu protonu z atomu tlenu na atom azotu i odwrotnie jest niska, a forma keto/amino niekiedy jest faworyzowana energetycznie [65, 66, 70, 71]. W większości przypadków stabilniejsza jest jednak forma enol/imino [72-77] ze względu na fakt, że w formach keto/amino i jonu obojnego dochodzi do utraty aromatyczności pochodnej benzaldehydu [9]. W niektórych przypadkach zauważono nieuporządkowanie protonu pomiędzy dwiema pozycjami: atomem tlenu oraz atomem azotu [78-81]. Rozstrzygnięcie, która forma dominuje w roztworze lub ciele stałym opiera się na pomiarach spektroskopowych (FT-IR, NMR) oraz rentgenostrukturalnych [65, 66].

Cohen i współpracownicy wykazali, że salicylidenoaniliny (zasady Schiffa będące pochodnymi aldehydu salicylowego i anilin) mogą być podzielone na dwa podtypy  $\alpha$  i  $\beta$ , różniące się właściwościami spektroskopowymi [82, 83]. W typie  $\alpha$  obserwowana jest niepłaska konformacja ze skręceniem pierścienia anilinowego o 40-45°. W nieliniowej cząsteczce zasadowość atomu azotu jest zredukowana poprzez utworzenie sprzężenia z elektronami  $\pi$  pierścienia aromatycznego aniliny. Bariera energetyczna przejścia między formami enol/imino i keto/amino jest wysoka, a przeniesienie protonu może przebiegać tylko w singletowym stanie wzbudzonym [84]. Dlatego też typ  $\alpha$  wykazuje właściwości fotochromowe. W typie  $\beta$  salicylidenoanilin cząsteczka zasady Schiffa jest płaska, z krótkimi kontaktami międzycząsteczkowymi. W liniowej cząsteczce wolna para elektronowa atomu azotu nie jest angażowana w sprzężenie  $\pi$ -elektronowe, dzięki czemu bariera energetyczna przejścia między formami enol/imino i keto/amino jest niska, a proces przeniesienia protonu może być aktywowany termicznie [84]. Płaska konformacja stabilizowana jest w wyniku międzycząsteczkowych oddziaływań typu asocjacji warstwowej (ang.  $\pi$ -stacking), oddziaływań van der Waalsa czy oddziaływań typu dipol-dipol [84].

Na formę tautomeryczną zasady Schiffa wpływ może mieć również zastosowany rozpuszczalnik. Wykazano, że rozpuszczalniki mogące być donorami protonu stabilizują formę keto/amino i zwiększają tym samym jej udział w ogólnej populacji cząsteczek [84].

#### 2.2.4 Wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem

Wiązania wodorowe, w których atom donora i atom akceptora protonu niosą ze sobą ładunek elektryczny, nazywane są wiązaniami wodorowymi wspomaganymi ładunkiem (ang. *charge-assisted hydrogen bonds*, CAHBs) [20, 85-87], jonowymi wiązaniami wodorowymi [88] lub wiązaniami wodorowymi z niską barierą energetyczną [89, 90]. To ostatnie określenie wynika z niskiej bariery potencjału procesu przeniesienia protonu między atomami donora i akceptora protonu [87].

W klasycznym wiązaniu wodorowym wiązanie jest wspomagane oddziaływaniami kulombowskimi, zaś w przypadku wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem siłę wiązania zwiększają oddziaływania między odmiennie naładowanymi fragmentami cząsteczki/cząsteczek [10]. Typowa energia stabilizacji układu, zawierającego wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem, jest prawie czterokrotnie większa (około 15 kcal·mol<sup>-1</sup>) niż klasycznego wiązania wodorowego (około 4 kcal·mol<sup>-1</sup>) [10]. Do powstawania wiązania wodorowego wspomaganego ładunkiem dochodzi dzięki wysokiej zasadowości jednego z atomów układu, który przyłącza proton z kwaśnego środowiska lub od partnera wiązania wodorowego [10].

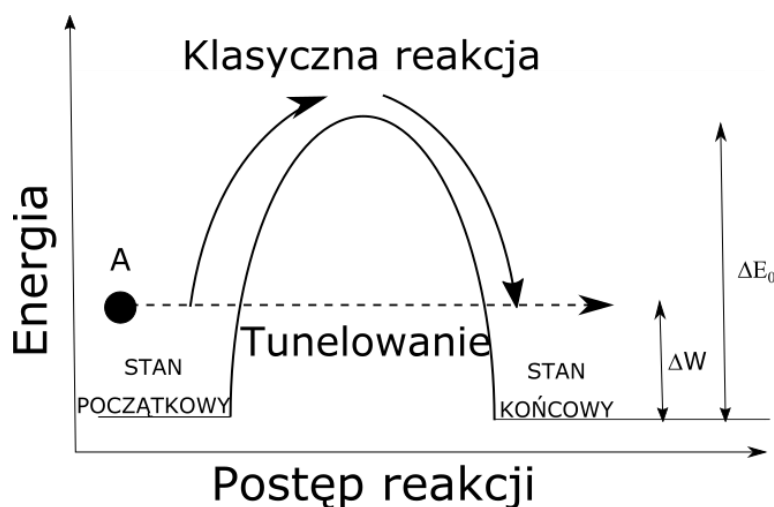
Wiązania takie są użytecznym narzędziem, stosowanym w projektowaniu i syntezie związków chemicznych [9]. Służą też do konstruowania predefiniowanych struktur krystalicznych [86]. Powszechność wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem jako narzędzia do projektowania struktur supramolekularnych wynika z faktu, że są one silniejsze niż klasyczne wiązania wodorowe, są bardziej kierunkowe w porównaniu do oddziaływań kulombowskich w klasycznych wiązaniami wodorowych oraz są proste do otrzymania w formie krystalicznej w syntezie przebiegającej według

kwasowo-zasadowego mechanizmu [86]. Możliwość zastosowania w syntezie jonów pozwala na duży wybór reagentów, a tym samym na możliwość zaprojektowania szerokiego wachlarza właściwości materiału [86]. Materiały, w których obecne są wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem, czasami uważane są za kokryształy różnych substancji, połączonych silnym, ale odtwarzalnym oddziaływaniem [86]. Bezpośrednia synteza struktury supramolekularnej z wiązaniami wodorowymi wspomaganymi ładunkiem przebiega zazwyczaj przy udziale zasad, zawierających atomy azotu, w tym amin, amidów, amidyn, które są w stanie przyjąć proton z drugiego składnika układu [86].

Układy wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem były badane w Katedrze Chemii Nieorganicznej WCh PG przez Kazimierczuk, Chojnackiego, Dołęgę i ich współpracowników [20, 23, 85, 91-93]. Zauważono, że w niektórych przypadkach zamiast par oddziałujących ze sobą odmiennie naładowanych fragmentów silanotiolanowych i amoniowych w kryształach tworzą się sieci jednowymiarowych wiązań wodorowych [20, 94]. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały, że takie łańcuchy oddziaływać mogą wykazywać  $\sigma$ -kooperatywność [20]. Badane przez Kazimierczuk reakcje między tiofenolem a alifatycznymi diaminiami prowadziły z kolei do otrzymania dwu- i trójwymiarowych sieci wiązań wodorowych, wspomaganych ładunkiem [91]. Wiązania wodorowe typu  $N^{(+)}-H \cdots S^{(-)}$  przy udziale silanotiolanów zostaną szczegółowo opisane w dalszej części pracy.

#### 2.2.5 Zjawisko tunelowania w wiązaniach wodorowych [95]

Zjawisko tunelowania jest jedną z najważniejszych właściwości mechaniki kwantowej, która drastycznie odróżnia ją od klasycznej mechaniki. Idea tego zjawiska została zilustrowana na Schemacie 7. Przedstawiona na nim cząstka A (atom lub cząsteczka) z wartością energii kinetycznej  $W$  zderza się z barierą energii potencjalnej, której wysokość ma wartość  $E_0$ . W przypadku, gdy wartość  $W$  jest większa niż wartość  $E_0$  cząstka może przejść ze stanu początkowego do stanu końcowego, pokonując barierę potencjału, co jest klasycznym procesem, zaznaczonym linią ciągłą na Schemacie 7. Kiedy wartość  $W$  jest mniejsza niż wartość  $E_0$ , to cząstka nie może przejść do stanu końcowego zgodnie z klasyczną mechaniką i codziennym doświadczeniem dla obiektów makroskopowych. W mikroświecie atomów i cząsteczek może jednak dochodzić do odmiennej sytuacji zgodnej z mechaniką kwantową ze względu na to, że wszystkie cząstki mają charakter falowy: nawet, gdy wartość energii kinetycznej  $W$  jest mniejsza niż wysokość bariery potencjału  $E_0$ , stan końcowy może zostać uzyskany, co zaznaczono przerywaną linią na Schemacie 7.



**Schemat 7** Model klasycznego przebiegu reakcji (linia ciągła) oraz przebiegu reakcji tunelowania (linia przerywana).  $W$  = energia kinetyczna cząstki A.  $E_0$  = wysokość bariery potencjału. Na podstawie [95].

Przeniesienie protonu jest jedną z najbardziej elementarnych reakcji chemicznych. Wykazano, że przeniesienie protonu nie może być w dostatecznie dobrze opisane przez jednowymiarowy model przechodzenia cząstki przez barierę potencjału (jak na Schemacie 7) dla cząsteczek wieloatomowych. W ich przypadku wydaje się, że proces przeniesienia protonu zachodzi na drodze tunelowania, a ze względu na to, że cała cząsteczka bierze udział w reakcji, to zjawisko to ma wielowymiarową naturę. Sprawia to też, że nasza wiedza o reakcjach przeniesienia protonu w dużych układach wciąż jest niekompletna.

Zjawisko tunelowania atomów w stanach stacjonarnych było dyskutowane od początków mechaniki kwantowej, a więc od lat 20. XX wieku. Krystalograficzne badania tego problemu są podejmowane od niedawna, ponieważ tunelujące atomy - najczęściej wodoru - w strukturach krystalicznych są tylko małą cząstką większej, klasycznie zachowującej się części.

Dyfrakcja rentgenowska od początków XX wieku jest techniką, która pozwala wnioskowanie o budowie cząsteczek ułożonych w kryształach na podstawie analizy gęstości elektronowej. Metoda ta ma jednak poważne ograniczenie: dostarcza niewielu informacji na temat pozycji i ruchu atomów wodoru ze względu na ich małą gęstość elektronową w stosunku do atomów innych pierwiastków [96]. Znacznie więcej informacji można uzyskać na podstawie pomiarów neutronograficznych. Udowodniono, że neutronografia daje bezpośredni dowód na zdelokalizowaną funkcję falową protonów w niektórych, uprzywilejowanych przypadkach [96].

Nieuporządkowanie atomów w kryształach związków chemicznych związane jest zazwyczaj z temperaturą, a zgodnie z III zasadą termodynamiki entropia substancji, które tworzą doskonałe kryształy, dąży do zera, gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego (0 K). W wyższych temperaturach nieuporządkowanie atomów w kryształach wynika z wkładu entropowego do energii całkowitej układu. W niskich temperaturach energia oddziaływania między sąsiadującymi atomami nie może jednak być zaniedbywana względem energii termicznej, a atomy dążą do minimalizacji energii oddziaływania układając się w odpowiednie pozycje w kryształach.

Jeśli uwzględnimy zjawisko tunelowania w zachowaniu się atomów w kryształach w niskiej temperaturze, to możemy zauważyć, że atom ulokowany jest w podwójnej studni potencjału, a w niskiej temperaturze bariera między jedną a drugą studnią jest niewielka, podobnie jak masa atomu wodoru [96]. Dlatego dwa stany atomu, które miały początkowo tę samą energię, teraz można rozdzielić na dwa nowe poziomy dzięki zjawisku rozdzielenia tunelowego (ang. *tunnel splitting*). W klasycznym podejściu istnienie dwóch stanów wiązałoby się z dwoma pozycjami, po jednej dla każdego ze stanów. W stanach kwantowych oba stany są zdelokalizowane na obie pozycje i rozróżnialne wyłącznie na podstawie znaku funkcji falowej. Im niższa jest temperatura, tym większa jest populacja tunelowych stanów podstawowych. Tunelowanie atomów pozwala kryształom osiągnąć niskoenergetyczny i niskoentropowy stan, spełniając tym samym III zasadę termodynamiki.

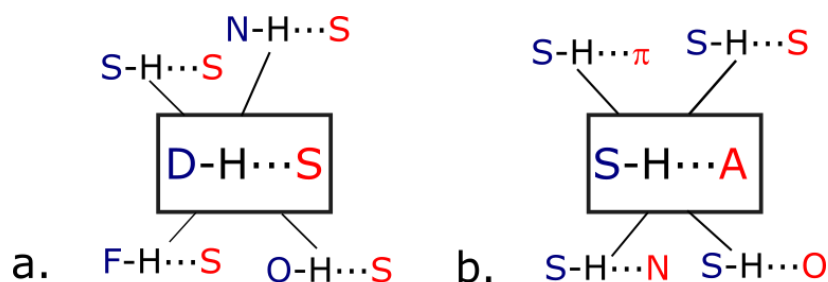
### 2.3 Wiązania wodorowe z udziałem atomów siarki

Wiązania wodorowe, tworzone przez atomy pierwiastków 3. okresu (fosforu, siarki, chloru) są obserwowane rzadziej niż wiązania wodorowe przy udziale atomów pierwiastków 2. okresu (azotu, tlenu czy fluoru) [97]. Pierwiastki 3. okresu wykazują mniejszą elektroujemność niż pierwiastki 2. okresu, a co za tym idzie tworzą wiązania wodorowe o mniejszej energii niż bardziej elektroujemne atomy. Różnica w elektroujemności między atomami siarki i wodoru jest niewielka: siarka wykazuje elektroujemność 2,58 według skali Paulinga, zaś elektroujemność wodoru to 2,20 według tej samej skali. Dla porównania elektroujemność tlenu to 3,44 a azotu 3,04 według skali Paulinga [97]. Dlatego



też dawniej dyskutowano, czy wiązanie wodorowe przy udziale atomów siarki jest w ogóle możliwe [98], a sam Pauling postulował, że oddziaływanie między dwoma cząsteczkami siarkowodoru nie występuje [99].

Dziś wiemy, że atomy siarki są zdolne do pełnienia roli zarówno atomów akceptorowych, jak i donorowych w wiązaniach wodorowych (Schemat 8). Grupa tiolowa S–H może oddziaływać jako donor protonu z atomem siarki [100-102], tlenu [101, 103, 104], azotu [104-106] lub chmurą elektronów  $\pi$  układów sprzężonych wiązań wielokrotnych [107-109] (Schemat 8b). Atomy siarki pełnią rolę akceptorów protonu w wiązaniach wodorowych z grupami N–H [104, 110, 111], S–H [100-102], O–H [112-116] oraz F–H [117] (Schemat 8a).



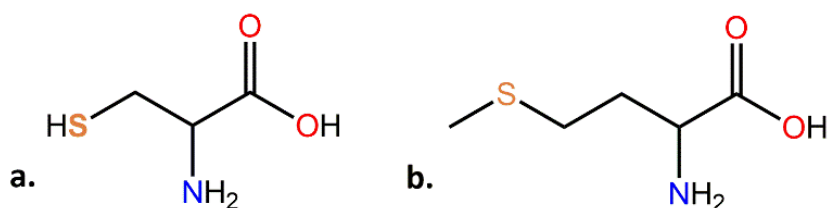
**Schemat 8** Wiązania wodorowe z udziałem atomów siarki w roli: a. akceptora, b. donora protonu.

Siarka jest zdecydowanie słabszym akceptorem i donorem protonu w wiązaniu wodorowym niż tlen, za wyjątkiem oddziaływań w niektórych tioeterach [14, 107, 112]. Mniejsza siła wiązań wodorowych z udziałem atomów siarki powoduje, że wiązania takie są dłuższe niż wiązania z udziałem atomów tlenu lub azotu, a kąt wiązania wodorowego ma mniejszą wartość (wiązanie jest mniej liniowe). Mniejsza liniowość wiązań wodorowych z udziałem atomów siarki może wynikać z różnic w orbitalach wolnych parach elektronowych w atomach siarki i tlenu, zaangażowanych w proces przeniesienia ładunku [115]. Metodami chemii obliczeniowej udowodniono, że w przypadku wiązań wodorowych z atomami siarki duży udział w dystrybucji energii mają oddziaływania dyspersyjne [101, 107, 118].

### 2.3.1 Wiązania wodorowe z atomami siarki w naturalnych strukturach

W naturze najbardziej rozpowszechnionym typem wiązań wodorowych z udziałem atomów siarki są wiązania typu N–H $\cdots$ S. Siarka obecna jest w dwóch aminokwasach: cysteinie i metioninie (Schemat 9), dlatego niekowalencyjne oddziaływania z udziałem atomów siarki mają duże znaczenie w przypadku struktur białkowych [107]. Cysteina (Schemat 9a) jest jedynym znanym aminokwasem, który w białkach enzymatycznych preferuje udział w katalizie kowalencyjnej (36% przypadków występowania cysteiny w kieszeniach enzymatycznych) i reakcjach przeniesienia protonu (32% przypadków) zamiast wyłącznie stabilizacji substratów i produktów przejściowych (12% przypadków) [119]. Za tendencją cysteiny do pełnienia roli przenośnika protonu i uczestnika reakcji katalitycznych odpowiada niezwiązana grupa tiolowa [119].





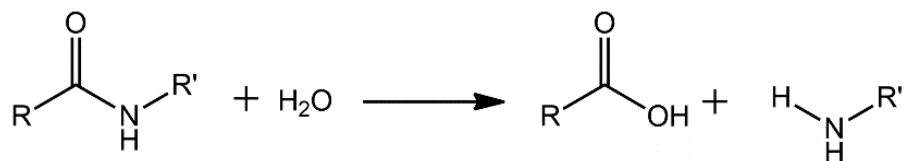
**Schemat 9** Struktura chemiczna aminokwasów, zawierających atomy siarki: a. cysteina, b. metionina.

Ureaza była pierwszym enzymem, dla którego w 1937 r. udowodniono występowanie grupy tiolowej w kieszeni katalitycznej [120]. Dekadę później dwa niezależne zespoły badawcze udowodniły, że wiele białek enzymatycznych posiada w centrum aktywnym grupę tiolową [121, 122]. Do dziś obecność wiązań wodorowych typu N-H...S potwierdzono w strukturach krystalicznych antybiotyków  $\beta$ -laktamowych, w tym penicylin [123], a także w centrach aktywnych białek, w tym cytochromu p450, syntetazy tlenu azotu [124-126] czy białek żelazo-siarkowych [127].

Długość wiązania wodorowego N-H...S i jego kąt zależą od upakowania w kryształach białka, a tym samym orientacji grupy amidowej N-H względem atomu siarki [107]. Na podstawie analizy struktur krystalicznych białek w wysokiej rozdzielczości Zhou i współpracownicy [111] wykazali, że:

- wiązania wodorowe przy udziale atomów siarki regulują II-rzędową strukturę białek;
- atomy siarki w resztach metioniny są słabymi akceptorami protonu;
- mostki disiarczkowe S-S mają zdolność do tworzenia wiązań wodorowych;
- grupa tiolowa S-H cysteiny może pełnić rolę donora protonu w oddziaływaniach S-H... $\pi$ ;
- wiązania wodorowe z udziałem atomów siarki w białkach są dłuższe niż analogiczne wiązania z atomami azotu lub tlenu;
- wiązania wodorowe z udziałem siarki mają mniejszą wartość kąta wiązania (są mniej liniowe) niż analogiczne wiązania z atomami azotu lub tlenu.

Bez wiązań wodorowych typu N-H...S niemożliwa byłaby praca proteaz cysteinowych, jednego z rodzajów obecnych w organizmach żywych enzymów odpowiedzialnych za hydrolizę wiązań peptydowych. Proteazy cysteinowe katalizują reakcję, którą można schematycznie zapisać jako:



Reakcja ta polega na nukleofilowym ataku grupy tiolowej cysteiny, obecnej w centrum aktywnym enzymu, na węgiel karbonylowy wiązania peptydowego. Aby taki atak był możliwy, w centrum aktywnym enzymu wymagana jest obecność nie tylko reszty cysteinowej, lecz także reszty histydynowej. Imidazolowa grupa histydyny polaryzuje tiolanową grupę cysteiny, dzięki czemu deprotonacja grupy tiolowej może zachodzić w środowisku od obojętnego do lekko kwaśnego. Polaryzacja ta sprawia, że grupa tiolowa cysteiny staje się dobrym nukleofilem, a także dobrą grupą odchodzącą podczas deacetylacji [20].

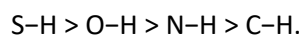
Enzymy, należące do proteaz cysteinowych, znajdują się w organizmach bakteryjnych (np. klostrypaina w *Clostridium histolyticum*, gingipaina w *Porphyromonas gingivalis*), grzybowych (katepsyna B w *Aspergillus flavus*, proteinaza ysc w drożdżach), a także u pierwotniaków (kruzypaina u *Trypanosoma cruzi* czy amebopaina z *Entamoeba histolytica*) [128]. Znajdowane w organizmach roślinnych proteazy cysteinowe należą do papain, legumain, cyklicznych kaspaz oraz kalpain. Ludzkie

proteazy cysteinowe należą do dwóch nadrodzin: rodziny enzymów związanych z przekształcaniem interleukiny 1-β (ICE) oraz do rodziny papain [129].

Grupa tiolowa często bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych typu S–H⋯π w białkach [130-132]. Takie wiązania wodorowe są istotne dla odpowiedniej konformacji i stabilizacji cząsteczek w układach biologicznych [107, 133]. Wiązania S–H⋯π mogą tworzyć się, na przykład pomiędzy resztami cysteinowymi i fenyloalaninowymi lub cysteinowymi i tryptofanowymi, wpływając nie tylko na stabilność białka, ale i odgrywając kluczową rolę w oddziaływaniach między dwiema białkami. Oddziaływania S–H⋯π w cząsteczkach biologicznych nie są jednak nadal dobrze zbadane ze względu na ograniczoną liczbę struktur białkowych, w których położenie atomów biorących udział w wiązaniu wodorowym jest jednoznaczne [133]. Zaledwie 3,8% struktur deponowanych w PDB (ang. *Protein Data Bank*) jest w rozdzielczości poniżej 1,000 Å [133], pozwalającej na analizę wiązań wodorowych. Przykładem międzycząsteczkowych oddziaływań, w których ważną rolę odgrywają wiązania wodorowe typu S–H⋯π, może być oddziaływanie między białkiem SUMO-1 a jednym z rodzajów receptorów transbłonowych [133-136].

Ograniczenia w badaniu naturalnych struktur z wiązaniami wodorowymi typu S–H⋯π sprawiają, że większość danych dotyczących takich oddziaływań pochodzi z analizy układów biomimetycznych [107, 108, 133]. Niektóre z badań wskazują, że oddziaływania S–H⋯π mogą mieć podobną lub nawet większą siłę niż wiązania wodorowe typu O–H⋯π czy N–H⋯π, choć zazwyczaj siarka uznawana jest za zdecydowanie słabszego uczestnika wiązania wodorowego niż tlen lub azot [107, 108, 133]. Podobnie do wiązań z udziałem ugrupowania C–H, w obrębie grupy tiolowej S–H cząstkowy ładunek dodatni δ<sup>+</sup> na atomie wodoru jest mniejszy w porównaniu do grupy hydroksylowej O–H lub amidowej N–H, tworzonych przez bardziej elektroujemne atomy tlenu i azotu [133].

Biswal i Wategaonkar badali układy typu X–H⋯π, gdzie jako układ aromatyczny wykorzystywany był indol (budujący szkielet jednego z aminokwasów – tryptofanu), zaś jako donory grup X–H stosowano H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> i CH<sub>4</sub> [108]. Na podstawie badań eksperymentalnych i teoretycznych wykazali, że siła oddziaływania w układzie X–H⋯π zmienia się następująco:



Jak wykazała analiza NBO (ang. *Natural Bond Orbital Analysis*), szczególną rolę w przypadku wiązań wodorowych typu S–H⋯π odgrywało oddziaływanie pomiędzy orbitalami π układu aromatycznego a orbitalem antywiążącym σ\* cząsteczki H<sub>2</sub>S, wzmacniające siłę wiązania.

### 2.3.2 Silanotiole i silanotiolany amin

Otrzymanie po raz pierwszy w 1824 roku przez Berzeliusa disiarczku krzemu (SiS<sub>2</sub>) oraz w 1847 roku przez Pierra trichlorosilanotiolu (Cl<sub>3</sub>SiSH) [137] zapoczątkowało chemię związków krzemosiarkowych. W 1960 roku Wojnowski zaproponował względnie łatwą metodę otrzymywania SiS<sub>2</sub>, co dało początek badaniom związków krzemoorganicznych z wiązaniem krzem-siarka na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej [138-140].

Silanotiole można podzielić ze względu na przyłączone do atomu krzemu podstawniki organiczne na:

- (1) alkilosilanotiole **R<sub>x</sub>SiSH**,
- (2) arylosilanotiole **Ar<sub>x</sub>SiSH**,
- (3) alkiloarylosilanotiole **R<sub>x</sub>Ar<sub>3-x</sub>SiSH**,
- (4) alkoksylanotiole **(RO)<sub>x</sub>SiSH**,
- (5) aryloksylanotiole **(ArO)<sub>x</sub>SiSH**.

Związki należące do grup (1), (3), (4) są bezbarwnymi lub żółtawymi cieczami, zaś związki z grup (2) i (5) są bezbarwnymi ciałami stałymi. Wśród literaturowych metod otrzymywania silanotiole można wyróżnić [141]:

- a) reakcję chlorosilanów z siarkowodorem w obecności akceptora chlorowodoru,
- b) reakcję chlorosilanów z wodorosiarczkami metali alkalicznych,
- c) reakcję silanów z siarką elementarną,
- d) reakcję alkoholizy/fenolizy disiarczku krzemu (główna metoda stosowana w KChN WCh PG).

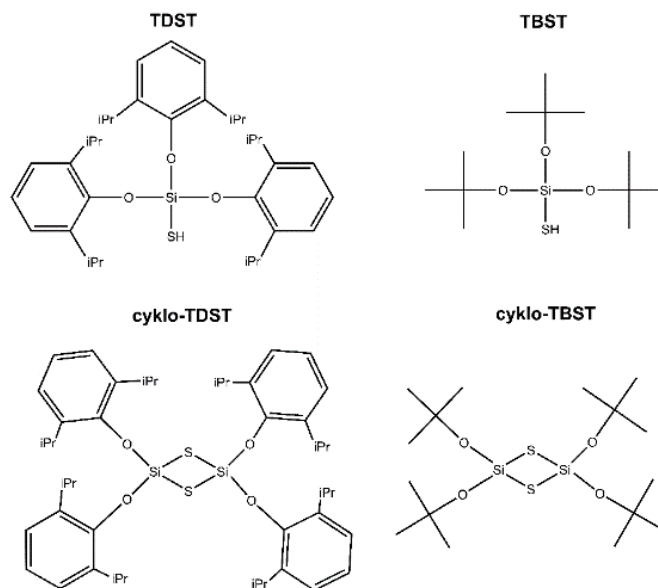
Pasmo drgań rozciągających grupy tiolowej silanotiole w podczerwieni ma niewielką intensywność i jest położone w zakresie 2530-2590  $\text{cm}^{-1}$ . Sygnał NMR protonu grupy tiolowej silanotiole jest singletem i ma przesunięcie chemiczne  $\delta_{\text{S-H}}$  w zakresie od -0,5 do 0,5 ppm [138].

Silanotiole ulegają reakcjom hydrolizy, z utworzeniem wiązania Si-OH i wydzieleniem siarkowodoru. Przykładowe produkty reakcji częściowej hydrolizy alkoksylsilanotiole (TBST) i aryloksylsilanotiole (TDST) zostały przedstawione na Schemacie 10 (odpowiednio cykloTBST i cykloTDST). Silanotiole ulegają również reakcjom alkoholizy i fenolizy, w wyniku czego wiązanie Si-S zostaje zastąpione wiązaniem Si-OR<sup>1</sup>, czemu towarzyszy wydzielenie siarkowodoru. W wyniku reakcji z metalami alkalicznymi silanotiole tworzą sole odpowiednich metali [142, 143]. Silanotiole w reakcji z metalami grup przejściowych tworzą związki kompleksowe, np. [92, 142, 144-147]. Reakcja silanotiole z aminami organicznymi prowadzi do otrzymania soli amoniowych, w sieci krystalicznej tworzących wiązania wodorowe [20, 85, 91, 94, 148-150]. Kwasowość silanotiole ma wpływ na tworzenie przez nie wiązań wodorowych. Na podstawie badań w podczerwieni oraz miareczkowania potencjometrycznego udowodniono, że silanotiole są silniejszymi kwasami niż ich analogi węglowe, zaś alkoksylsilanotiole są kwaśniejsze niż alkylsilanotiole [151].

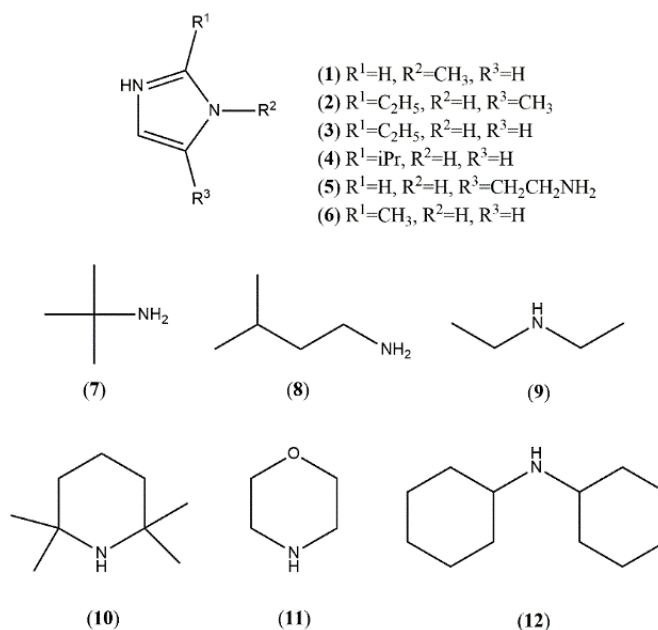
Sole amoniowe silanotiole z układami wspomaganych łańcuchem wiązań wodorowych typu <sup>(+)</sup>N-H...S<sup>(-)</sup> były badane przez Wojnowskiego, Becker, Kazimierczuk, Chojnackiego, Dołęgę i ich współpracowników [20, 85, 93, 94, 149, 150, 152]. Badano sole amoniowe tri-*tert*-butoksylsilanotiole (TBST, Schemat 10) [20, 85, 152], tris-(2,6-diizopropylfenoksy)-silanotiole (TDST, Schemat 10) [93, 94] oraz tri-*izo*-propylloksylsilanotiole ((*i*-PrO)<sub>3</sub>SiSH) [152]. Jako aminy stosowane były zarówno aminy pierwszorzędowe (struktury **7-9** na Schemacie 11), jak i aminy drugorzędowe (struktury **10-12** na Schemacie 11) oraz podstawione imidazole (struktury **1-6** na Schemacie 11). Wiązania wodorowe typu <sup>(+)</sup>N-H...S<sup>(-)</sup> znaleziono też w izomorficznych kompleksach Co(II) i Zn(II) z TBST i histaminą (struktura **5** na Schemacie 11) [92] i innych związkach kompleksowych zawierających anion TBST<sup>-</sup>.

Reakcja (*t*-BuO)<sub>3</sub>SiSH i (*i*-PrO)<sub>3</sub>SiSH z aminami pierwszorzędownymi (*t*-butyloaminą i 3-metylobutyloaminą, struktury **7** i **8** na Schemacie 11) prowadziła do otrzymania nietypowego przestrzennego układu wiązań wodorowych, przypominającego zniekształcony sześciąt (Schemat 12) [152]. W strukturze zamknięty układ wiązań wodorowych tworzą cztery podjednostki, składające się z par oddziałujących ze sobą silanotioleatów i kationów amoniowych. Odległość azot-siarka w tych strukturach zawierała się w zakresie 3,15-3,35 Å [152] (Tabela 3). Układy te przypominają w budowie odwrócone micelle z polarną częścią otoczoną przez hydrofobowe podstawniki [152].

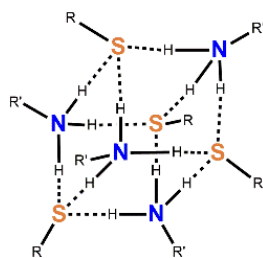
<sup>1</sup> Gdzie R=akil/aryl.



**Schemat 10** Struktura chemiczna: tris-(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolu (**TDST**), tri-tert-butoksylsilanotiolu (**TBST**), tetra-(2,6-diizopropylfenoksy)cyklodisiladitanu (**cyklo-TDST**), tetra-(tert-butoksy)cyklodisiladitanu (**cykloTBST**).

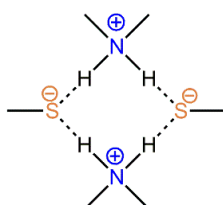


**Schemat 11** Struktura chemiczna amin zastosowanych w pracach Kazimierczuk, Chojnackiego i Dołęgi [20, 92, 94].



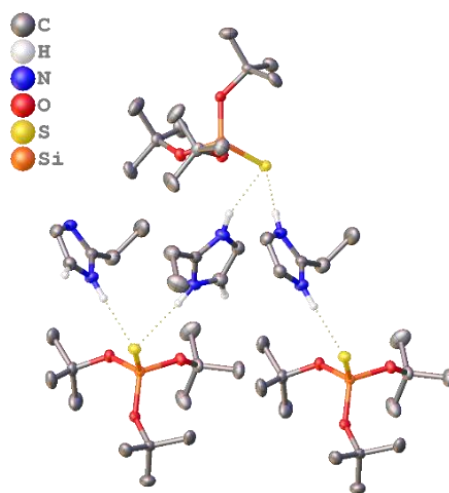
**Schemat 12** Struktura wiązań wodorowych między silanotriolanami a pierwszorzędowymi aminami.  $R=(i\text{-PrO})_3$  lub  $(t\text{-BuO})_3$ ;  $R' = t\text{-Bu}$  lub  $i\text{-Bu}$ .

Sole amoniowe drugorzędowych amin (**10-12**, Schemat 11) z TBST tworzą dimery, połączone pierścieniem wiązań wodorowych, który można opisać przy użyciu teorii grafów [153] jako  $R^2_4(8)$  (Schemat 13). Zapis ten oznacza, że ośmioczłonowy pierścień wiązań wodorowych tworzony jest przez dwa atomy akceptorowe (atomy siarki) oraz przez cztery atomy donorowe (atomy wodoru). W badanych solach drugorzędowych amin odległość azot-siarka zawierała się w zakresie 3,16-3,34 Å [85] (Tabela 3). Co interesujące, nie zauważono, aby atom tlenu morfoliny (struktura **11**, Schemat 11) brał udział w tworzeniu wiązań wodorowych [85].



**Schemat 13** Pierścień wiązań wodorowych  $R^2_4(8)$  (na podstawie [85]).

Zastosowanie w syntezie imidazoli podstawionych w pozycji 2 (struktury **3**, **4** i **6**, Schemat 11) nie prowadzi do otrzymania dimerów połączonych wiązaniami wodorowymi, lecz do tworzenia się jednowymiarowych sieci wiązań wodorowych [20] (Rysunek 2). Odległość azot-siarka w tych zygzakowatych łańcuchach zawiera się w zakresie 3,13-3,21 Å (Tabela 3). Obliczenia kwantowo-chemiczne, ograniczone do 5 jednostek silantioilanowo-imidazolowych, wykazały, że występujące w układzie wiązania wodorowe wykazują kooperatywny charakter [20].



**Rysunek 2** łańcuch wiązań wodorowych w strukturze  $(t\text{-BuO})_3\text{SiS}^{(-)(+)}\text{HN-2-Et-Im}$  [20]. Atomy wodoru, nie biorące udziału w tworzeniu wiązań wodorowych, zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

Tworzenie się łańcuchów wiązań wodorowych zaobserwowano również w kryształach soli z TDST (Schemat 10) z podstawionymi imidazolami (struktury **2** i **3**, Schemat 11) [94]. Odległość azot-siarka w tych jednowymiarowych sieciach oddziaływań zawierała się w zakresie 3,14-3,30 Å (Tabela 3). Gdy w syntezie zastosowano N-podstawiony imidazol (struktura **1**, Schemat 11), nie zaobserwowano, aby tworzyły się łańcuchy oddziaływań. Odległość azot-siarka była niemal identyczna, jak w pozostałych dwóch solach i wynosiła 3,138 Å [94] (Tabela 3).

**Tabela 3** Parametry geometryczne wiązań wodorowych z udziałem silanotiolanów i amin.

Związek	d <sub>N...S</sub>	d <sub>N-H</sub>	d <sub>S...H</sub>	<S-H-N	Literatura
(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>3</sub> N-t-Bu	3,213(3)	0,86(4)	2,46(4)	145(3)	
	3,239(4)	0,82(3)	2,43(3)	170(3)	
	3,260(3)	1,05(4)	2,21(4)	175(3)	
	3,273(3)	0,87(4)	2,42(4)	168(3)	
	3,220(3)	0,87(4)	2,46(4)	146(3)	
	3,238(3)	0,93(4)	2,33(4)	168(3)	
(i-PrO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>3</sub> N-t-Bu	3,249(4)	0,96(6)	2,32(7)	163(5)	
	3,170(3)	0,91	2,27	172,6	
(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(Me) <sub>2</sub>	3,287(3)	0,91	2,57	135,9	[152]
	3,305(3)	0,91	2,84	113,5	
	3,327(3)	0,91	2,9	110,2	
	3,189(3)	0,91	2,45	138,5	
	3,152(3)	0,91	2,25	173,5	
	3,229(3)	0,91	2,44	144,6	
	3,180(3)	0,91	2,28	171,8	
	3,319(3)	0,91	2,88	110,8	
	3,288(3)	0,91	2,85	111	
	3,174(3)	0,91	2,27	171,3	
	3,255(3)	0,91	2,47	144,7	
[(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3,189(2)	0,90(3)	2,30(3)	168(2)	
	3,155(2)	0,99(3)	2,17(3)	172(3)	
[(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>	3,217(2)	0,92(3)	2,34(3)	160(2)	
	3,176(2)	0,92(3)	2,27(4)	168(3)	[85]
[(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>2</sub> N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3,221(2)	0,97(3)	2,26(3)	171(2)	
	3,246(2)	0,94(3)	2,32(3)	170(2)	
[(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> H <sub>2</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>6</sub> Me <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	3,341(1)	0,91(2)	2,44(2)	173(2)	
	3,248(1)	0,93(2)	2,34(2)	167(2)	
(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> HN-2-Et-Im	3,171(3)	0,88	2,29	175,1	
	3,131(3)	0,88	2,29	160,8	
(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> HN-2-Me-Im	3,1337(12)	0,88	2,27	165,9	[20]
	3,1400(12)	0,88	2,26	175,6	
(t-BuO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> HN-2-iPr-Im	3,198(2)	0,89(3)	2,31(3)	171(2)	
	3,213(2)	0,91(3)	2,32(3)	166(2)	
(i-Pr <sub>2</sub> PhO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> HN-1-Me-Im	3,138(2)	0,88(2)	2,26(2)	172(3)	
(i-Pr <sub>2</sub> PhO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> HN-2-Et-4-Me-Im	3,168(3)	0,85(4)	2,42(3)	146(3)	
	3,143(3)	0,99(5)	2,16(5)	169(4)	
(i-Pr <sub>2</sub> PhO) <sub>3</sub> SiS <sup>(-)(+)</sup> HN-1-Et-Im	3,169(2)	0,85(3)	2,32(3)	178(2)	[94]
	3,263(2)	0,89(2)	2,43(2)	155(2)	
	3,269(2)	0,95(2)	2,35(2)	165(2)	
	3,296(2)	0,80(2)	2,52(2)	164(2)	

Tworzenie wiązania wodorowego przez silanotiolany wiąże się ze skróceniem wiązania Si-S, co jest zjawiskiem typowym dla tej grupy związków [85]. W przypadku wiązań wodorowych z udziałem TBST skrócenie wiązania Si-S w jonowych związkach wynosiło około 0,05 Å [85]. W przypadku pochodnych TDST skrócenie wiązania Si-S dla jonowych związków w porównaniu do samego silanotiolu wynosi około 0,1 Å (Tabela 4). Wiązanie Si-S w związkach jonowych w porównaniu do długości tego wiązania w związkach kompleksowych TDST jest około 0,05 Å krótsze (Tabela 4).

**Tabela 4** Długość wiązania Si–S ( $d_{\text{Si-S}}$ ) w zależności od charakteru wiązania S–X (gdzie X=S, H, C, Ag, Cd, Co, Cu, N, Na, Ni, Zn) dla tris-(2,6-dizopropylfenoksy)silanotiolu i jego pochodnych.

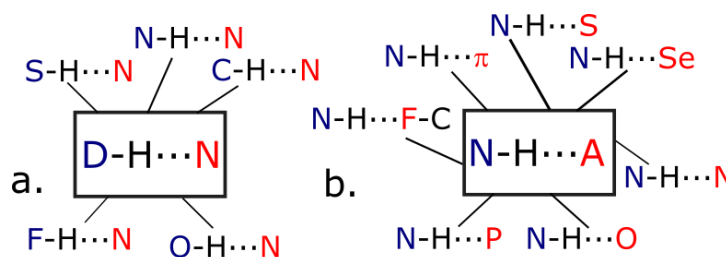
Związek	Charakter wiązania S–X	$d_{\text{Si-S}}$	Literatura
$(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiSH}$	kowalencyjny	2,129	[146]
$(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}_2\text{Si}(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3$		2,133	
$(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{Si}(\text{SH})\text{OSi}(\text{SH})(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3$		2,103	[154]
$(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiSCH}_3$		2,103	[155]
		2,106	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_3\text{Ag}_3$		2,106	[142]
		2,101	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Ag}_3(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$		2,099	[142]
		2,102	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Ag}\cdot\text{Na}[\text{H}_2\text{O}]_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$		2,072	[142]
		2,084	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Cd}$		2,087	[145]
		2,075	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{Si}(\text{S})\text{OSi}(\text{S})(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3]\text{Cd}[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_2$		2,071	[154]
		2,060	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Co}[\text{NH}_3]_2$		2,060	[144]
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Cu}$		2,058	[147]
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Ni}[\text{NH}_3]_2$		2,077	[144]
		2,069	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Zn}[\text{CH}_3\text{OH}]_2$		2,070	
		2,068	[145]
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_2$		2,066	
		2,059	[145]
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_4\text{Zn}_4[\mu\text{-CH}_3\text{OH}]_4$		2,064	
		2,065	[145]
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]\text{Zn}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$		2,067	
		2,074	[144]
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]\text{Zn}[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}]$	2,089	[144]	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Na}_2[\text{H}_2\text{O}]_2$	2,025	[143]	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]_2\text{Na}_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]_2$	2,031	[142]	
$[(i\text{-Pr}_2\text{PhO})_3\text{SiS}]\text{Na}[\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3]$	2,039	[147]	
	2,034	[94]	
2-Et-ImH <sup>(+)</sup> ( <sup>-</sup> )SSi( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> PhO) <sub>3</sub>	2,04	[94]	
2-Et-4Me-ImH <sup>(+)</sup> ( <sup>-</sup> )SSi( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> PhO) <sub>3</sub>	2,04	[94]	
N-Me-ImH <sup>(+)</sup> ( <sup>-</sup> )SSi( <i>i</i> -Pr <sub>2</sub> PhO) <sub>3</sub>	2,029	[94]	



## 2.4 Wiązania wodorowe z udziałem pirydynowego atomu azotu

Wiązania wodorowe, tworzone przez atomy pierwiastków 2. okresu (azotu, tlenu, fluoru) są dobrze poznane [14]. Atomy te charakteryzuje wysoka elektroujemność: od 4,0 dla fluoru, poprzez 3,44 dla tlenu, po 3,04 dla azotu według skali Paulinga. Zarówno atom azotu jako akceptor protonu, jak i grupy amidowa N–H oraz aminowa N–H<sub>2</sub>, są twardymi uczestnikami wiązań wodorowych i to z twardymi atomami/grupami tworzą najsilniejsze oddziaływania [6].

Atom azotu w grupach NH<sub>2</sub> oraz NHR<sup>2</sup> jako donor protonu zaangażowany jest w tworzenie wielu rodzajów wiązań wodorowych (Schemat 14b), z których najczęściej spotykanymi w strukturach krystalicznych są N–H...O, N–H...N i N–H...S [6]. Najczęstszymi wiązaniami wodorowymi z udziałem atomu azotu jako akceptora protonu są silne oddziaływania twardy-twardy typu O–H...N oraz N–H...N [6] (Schemat 14a). Zarówno w przypadku oddziaływań z udziałem grup NH<sub>2</sub> i NHR jako donorów protonu, jak również atomu azotu jako akceptora protonu, wiązania wodorowe tworzone przez nie mogą mieć charakter oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wewnątrzcząsteczkowych.



**Schemat 14** Wiązania wodorowe z udziałem atomów azotu w roli: a. akceptora, b. donora protonu.

Istnienie wiązań wodorowych z udziałem pirydynowego atomu azotu zostało udowodnione już w 1940 roku [13, 156]. Badanie dotyczyło wodnych roztworów pirydyny, a dowodem na istnienie oddziaływania o charakterze wiązania wodorowego między cząsteczkami pirydyny i rozpuszczalnika była zmiana położenia pasma drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$  wody [13, 156]. Pod koniec lat 40. i na początku lat 50. XX wieku badano roztwory pirydyny w etanolu i kwasie octowym przy użyciu spektroskopii Ramana. Zauważono wtedy, że obok pasma odpowiadającego pulsacji pierścienia pirydynowego, położonego przy 989 cm<sup>-1</sup>, pojawia się w widmie roztworów pirydyny dodatkowe pasmo, przesunięte ku wyższym częstościom [13]. Podobne zmiany w częstości pulsacji pierścienia pod wpływem oddziaływania z donorem protonu zauważono również w przypadku widm Ramana i widm w podczerwieni analogów pirydyny, przykładowo 2,6-lutydyny, pirydazyny czy pirymidyny [13]. Występowanie tego pasma dowodzi zmian w gęstości elektronowej w pierścieniu w wyniku oddziaływania azotu pirydynowego z donorami protonu [13].

### 2.4.1 Aminopirydyny i aminometylopirydyny – właściwości fizykochemiczne

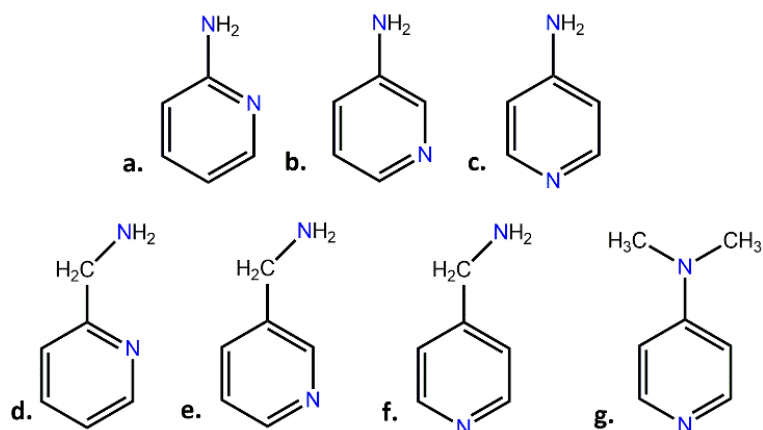
Związki, otrzymywane w ramach mojej pracy doktorskiej, były syntezowane przy użyciu aminowych pochodnych pirydyny (Schemat 15): aminopirydyn (2-, 3-, 4-aminopirydyny oraz 4-(dimetyloamino)pirydyny) oraz aminometylopirydyn (2-, 3- oraz 4-aminometylopirydyny). Różnorodność strukturalna, w tym aranżacja wiązań wodorowych, oraz zróżnicowanie właściwości

<sup>2</sup> Gdzie R=aryl/alkil.



fizykochemicznych otrzymanych przez mnie produktów wynikały z różnic we właściwościach fizykochemicznych stosowanych jako substraty pochodnych pirydyny.

Sama pirydyna jest heterocykliczną, aromatyczną zasadą azotową, należącą do grupy azyn. W wielu reakcjach chemicznych pirydyna zachowuje się jak trzeciorzędowa amina ze względu na fakt, że wolna para elektronowa zlokalizowana na azocie pirydynowym nie ulega delokalizacji w pierścieniu aromatycznym i tym samym może być akceptorem protonu. Zasadowość pirydyny jest jednak mniejsza niż alifatycznych amin (Tabela 5): eksperymentalna wartość  $pK_a$  jonu pirydyniowego wynosi 8,77 [157], zaś eksperymentalna wartość  $pK_a$  jonu trietyloamoniowego to 10,74 [158].



**Schemat 15** Struktura molekularna aminopirydyn, używanych w syntezach w ramach pracy doktorskiej: a. 2-aminopirydyna, b. 3-aminopirydyna, c. 4-aminopirydyna, d. 2-aminometylopirydyna, e. 3-aminometylopirydyna, f. 4-aminometylopirydyna, g. 4-(dimetyloamino)pirydyna.

Izomeryczne 2-, 3- i 4-aminopirydyna (struktury **a-c** na Schemacie 15) różnią się wyraźnie między sobą właściwościami fizykochemicznymi, stabilnością chemiczną oraz reaktywnością. Źródła tych różnic upatrywać można w ich strukturze chemicznej oraz właściwościach elektronowych. Związki te są zasadami z wartościami  $pK_a$  w zakresie 6-9 (Tabela 5), przy czym 4-aminopirydyna jest związkiem bardziej zasadowym od samej pirydyny. Elektrodonorowe zdolności aminopirydyn rosną w szeregu:



przy czym są zbliżone dla izomerów podstawionych w pozycjach *orto* i *meta*. Co jest nietypowe dla związków aminowych, 4-aminopirydyna jest uczestnikiem bardzo silnych wiązań wodorowych [159, 160].

Podstawienie atomów wodoru w grupie aminowej 4-aminopirydyny dwoma grupami metylowymi sprawia, że 4-(dimetyloamino)pirydyna (DMAP) jest bardziej zasadowa niż którakolwiek z aminopirydyn, a nawet sama pirydyna, jednak nadal nieco mniej zasadowa niż alifatyczne aminy (Tabela 5).

**Tabela 5** Eksperymentalne wartości  $pK_a$  jonów dla pirydyny (Py), 2-aminopirydyny (2-AP), 3-aminopirydyny (3-AP), 4-aminopirydyny (4-AP), 2-aminometylopirydyny (2-AMP), 3-aminometylopirydyny (3-AMP), 4-aminometylopirydyny (4-AMP) oraz 4-(dimetyloamino)pirydyny (DMAP) w porównaniu do wartości  $pK_a$  jonu trietyloamoniowego ( $Et_3N$ ) jako przykładu aminy alifatycznej, podane dla 25 °C.

Związek	$Et_3N$	Py	2-AP	3-AP	4-AP	2-AMP	3-AMP	4-AMP	DMAP
$pK_a$	10,74	8,77	6,82	6,04	9,12				
	[158]	[157]	[162]	[164]	[164]	8,30	8,63	8,60	9,6 [166]
		8,65	6,86	5,98	9,17	[165]	[165]	[165]	
		[161]	[163]	[163]	[163]				

Dla szeregu protonowanych aminopirydyn (struktury a-c na Schemacie 15) zostały wyliczone teoretycznie (DFT B3LYP/cc-pVDZ) ładunki na poszczególnych atomach [167]. Najbardziej ujemnie naładowanymi atomami w cząsteczkach wszystkich badanych aminopirydyn były atomy azotu, zaś największy dodatni ładunek zlokalizowany był na atomach wodoru grupy aminowej [167]. Sugeruje to potencjalnie lepsze właściwości donorowe w wiązaniu wodorowym grupy aminowej niż protonowanego, pirydyniowego atomu azotu [167]. Wyliczony potencjał elektrostatyczny (MEP, ang. *Molecular Electrostatic Potential*) dla cząsteczek aminopirydyn (izomerów *orto*, *meta* i *para*) wskazuje, że najbardziej elektrododatnim obszarem tych cząsteczek jest grupa aminowa, sprzężona z układem  $\pi$ -elektronowym [168].

W szeregu: 2-aminopirydyna, 3-aminopirydyna, 4-aminopirydyna największe różnice we właściwościach występują dla związku podstawionego w pozycji *para*. Może to wynikać z częściowej utraty sprzężenia  $\pi$ -elektronowego pomiędzy grupą aminową a układem aromatycznym w stanie wzbudzonym [169, 170]. Dla 4-aminopirydyny w stanie wzbudzonym zaobserwowane zostało wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku ze skręceniem (TICT, ang. *twisted intramolecular charge transfer state*) [169]. W przypadku grupy aminowej zlokalizowanej w pozycji *para* względem aromatycznego atomu azotu przeniesienie ładunku zachodzi ze skręceniem tej grupy o  $90^\circ$  względem płaszczyzny pierścienia [169]. Odpowiada to przeniesieniu elektronu z wolnej pary elektronowej zlokalizowanej na skręconej grupie aminowej na niewiążący orbital cząsteczkowy układu aromatycznego [169]. Zjawisko to jest obserwowane w roztworze dzięki dużej stabilizacji wynikającej z solwatacji oraz w niewielkich klastrach [169]. Do podobnych wniosków dotyczących 4-aminopirydyny na podstawie obliczeń *ab initio* doszedł Gatti i współpracownicy [170]. Badali oni pirydynę, 2-, 3-, 4-aminopirydynę oraz ich aniony. Wykazali, że grupa aminowa w przypadku 4-aminopirydyny znajduje się poza płaszczyzną (ang. *out-of-plane*) pierścienia, co sprawia, że sprzężenie elektronów  $\pi$  pomiędzy grupą aminową a układem aromatycznym jest częściowo „wyłączone” [170].

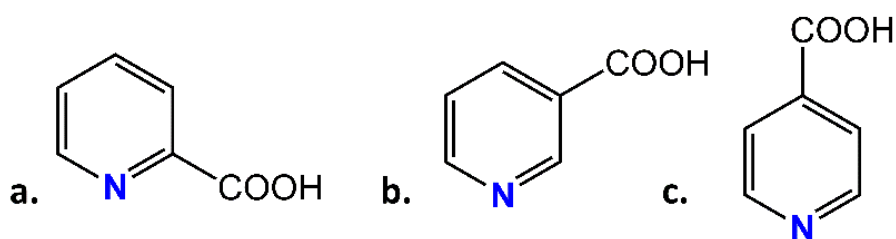
2-, 3- oraz 4-aminometylopirydyna są związkami bardziej zasadowymi niż analogiczne aminopirydyny, a eksperymentalne wartości  $pK_a$  dla ich jonów są zbliżone do wartości  $pK_a$  jonu pirydyniowego (Tabela 5). Związki te nie wykazują znacznych różnic między sobą we właściwościach fizykochemicznych oraz w reaktywności, jak było to obserwowane dla aminopirydyn.

Aminopirydyny i aminometylopirydyny są bioaktywnymi N-heterocyklicznymi aminami, poprawiającymi przewodzenie impulsów nerwowych w ośrodkowym układzie nerwowym [171, 172]. Efekt ten osiągnąć jest poprzez blokowanie kanału potasowego, który jest najpowszechniej występującym z kanałów jonowych w błonach komórkowych w żywych organizmach. Zablockowanie kanału potasowego powoduje hamowanie odpływu obecnych wewnątrz komórki jonów  $K^+$  oraz utrzymywanie presynaptycznego potencjału czynnościowego [171]. To z kolei sprawia, że napływ jonów wapnia do komórki jest zwiększony, co prowadzi do wzrostu uwalniania neurotransmiterów, zwiększając tym samym przewodnictwo nerwowe [171]. Mechanizm blokowania kanału potasowego przez aminopirydyny nie jest do końca poznany [167, 168, 171]. Badania eksperymentalne i teoretyczne sugerują, że aktywność biologiczną wykazują protonowane formy tych heterocyklicznych amin i to one odpowiadają za blokowanie kanału potasowego [171].

Zdolność poprawy przewodzenia impulsów nerwowych w ośrodkowym układzie nerwowym sprawiła, że aminopirydyny były badane jako potencjalne leki w leczeniu uszkodzeń rdzenia kręgowego [173], miastemii [174] oraz stwardnienia rozsianego [175]. Od 2011 roku 4-aminopirydyna pod nazwą handlową *Fampyra* stosowana jest w celu poprawy koordynacji ruchowej u chorych na stwardnienie rozsiane ze stwierdzoną niewydolnością chodu [176].

#### 2.4.2 Wiązania wodorowe przy udziale kwasu nikotynowego (3-karboksypirydyny) i jego izomerów: kwasu pikolinowego (2-karboksypirydyny) i izonikotynowego (4-karboksypirydyny)

Kwas nikotynowy (3-karboksypirydyna, Schemat 16 b), znany także jako niacyna, w organizmie ludzkim jest związkiem o charakterze witaminy, niezbędnym w przemianach kwasów tłuszczowych, aminokwasów, cukrów, wytwarzaniu energii, regulacji poziomu cholesterolu we krwi, pracy systemu nerwowego czy stanu skóry. Tylko w niewielkim stopniu jest syntezowany przez ludzkie ciało z egzogenego aminokwasu tryptofanu, a jego głównym źródłem powinno być pożywienie. Kwas nikotynowy jest czynnikiem obniżającym ogólne stężenie cholesterolu we krwi, zmniejszającym poziom lipoproteiny o niskiej gęstości (ang. *low-density lipoprotein*, LDL) i zwiększającym poziom lipoproteiny o dużej gęstości (ang. *high density lipoprotein*, HDL) [177]. Kwas nikotynowy może sprzyjać absorpcji bioaktywnych metali z pożywienia [178]. Amid kwasu nikotynowego jest prekursorem dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego (NADH), który bierze udział w syntezie ATP czy w reakcjach utleniania i redukcji.



**Schemat 16** Struktura molekularna izomerów kwasu nikotynowego: a. kwas pikolinowy (2-karboksypirydyna), b. kwas nikotynowy (3-karboksypirydyna), c. kwas izonikotynowy (4-karboksypirydyna).

Tworzenie soli z substancjami aktywnymi jest szeroko stosowaną metodą poprawiania właściwości fizykochemicznych produktów leczniczych w przemyśle farmaceutycznym [177]. W ten sposób możliwe jest sterowanie, m.in. rozpuszczalnością czy biodostępnością substancji aktywnej. Szczególnie intensywne badania skupiają się na inżynierii kryształów zawierających ugrupowanie pirydynowe, w tym z kwasem nikotynowym, nikotynamidem, izoniazidem czy izonikotynamidem, ze względu na szeroką biologiczną aktywność tych związków [177].

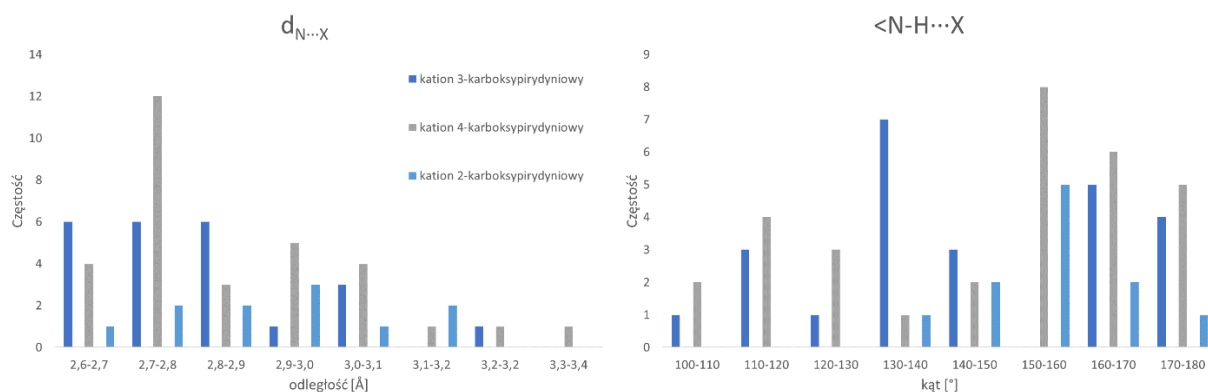
Sole kwasu nikotynowego i jego izomerów są również intensywnie badane ze względu na fakt, że związki pirydynowe wykazują nieliniowe właściwości optyczne, pożądane w nowoczesnej optyce, w tym wykazują zdolność do generowania drugiej harmonicznej światła [179]. Nowe materiały o nieliniowych właściwościach optycznych są w ostatnich latach szczególnie intensywnie badane ze względu na potencjalne zastosowanie w ultraszybkim przekazywaniu sygnałów elektronicznych, w komputerach optycznych, w telekomunikacji czy w dyskach optycznych [180]. Pożądany materiał powinien, obok zdolności generowania harmonicznych światła, wykazywać delokalizację chmury elektronowej w cząsteczce przy zachowaniu odpowiedniej stabilności termicznej i mechanicznej. W przypadku związków organicznych o interesujących właściwościach optycznych problemem często jest ich niska wytrzymałość. Rozwiązaniem tego problemu jest tworzenie soli nieorganiczno-organicznych, w tym z kwasem nikotynowym i jego izomerami: kwasem izonikotynowym (4-karboksypirydyną, Schemat 16 c) i kwasem pikolinowym (2-karboksypirydyną, Schemat 16 a), które wykazują lepsze właściwości mechanicznej [180].

Przykłady soli nieorganicznych i prostych soli organicznych, w tym winianów, trichlorooctanów czy pikrynianów, zawierających kationy karboksypirydyniowe zostały zebrane w Tabeli 6. W solach tych kwasów karboksypirydynowych dochodzi do protonowania pirydynowego atomu azotu, dzięki czemu możliwe jest utworzenie wiązań wodorowych typu N–H···X, przy czym X jest najczęściej atomem tlenu lub halogenu. Spośród trzech izomerów, najkrótsze wiązania wodorowe typu N–H···X tworzone są przy udziale kationu 3-karboksypirydyniowego a najdłuższe przy udziale kationu 2-karboksypirydyniowego. Na podstawie przeszukania bazy CCDC pod kątem soli karboksypirydyniowych, średnia odległość azot-akceptor protonu w solach kwasu nikotynowego wynosi 2,82 Å przy średnim kącie wiązania wodorowego wynoszącym 145°. Dla soli kwasu izonikotynowego średnia odległość donor-akceptor protonu wynosiła 2,86 Å przy średnim kącie wiązania 146°, zaś dla soli kwasu pikolinowego wielkości te wynosiły odpowiednio 2,89 Å i 154°.

**Tabela 6** Przykłady nieorganicznych i prostych organicznych soli kationu 2-karboksypirydyniowego (kwasu pikolinowego), 3-karboksypirydyniowego (kwasu nikotynowego) i 4-karboksypirydyniowego (izonikotynowego). Zastosowane w tabeli symbole są symbolami związków w bazie CCDC.

Anion \ Kation	2-karboksypirydyniowy	3-karboksypirydyniowy	4-karboksypirydyniowy
<b>chlerek</b>	PICACC [181] SECDUB [182] YUYTIV [183]	QAMSUS [184]	XECDUF [185]
<b>chloran(VII)</b>	EJUKIF [186]	TUWHEZ [187]	GAZXAI [188] KAHWEX [189]
<b>azotan(V)</b>	-	QEMGEV [190] XEBTEF [191]	WONZEF [192]
<b>siarczany(VI) i wodorosiarczany(VI)</b>	-	BUFROK [193] NERBAO [194] SATMOQ [195]	BUFKET [196] JAYJEB [197]
<b>diwodorofosforan(V)</b>	QULMOB [180]	SATMAC [198]	-
<b>heksafluorokrzemian</b>	DIKVAN [199]	-	BOCHUX [200]
<b>trichlorooctan</b>	VEFQEE [179]	SADYII [178]	GALHOT [201]
<b>winian</b>	DULGIB [202]	DULGEX [202]	
<b>pikrynian</b>	UBEHIU [203]	SATLUV [203]	UBEHOA [203]

Histogramy dla omawianych odległości donor-akceptor protonu oraz kątów wiązań wodorowych w strukturach krystalograficznych soli karboksypirydyniowych przedstawiono na Rys. 3. W przypadku kąta wiązania wodorowego w strukturach soli 4-karboksypirydyniowych zdeponowanych w bazie CCCD wyraźnie widać dwumodalność rozkładu danych. W przypadku pozostałych danych histogramy mają charakter jednomodalny.



**Rysunek 3** Histogramy odległości azot-akceptor protonu oraz kąta wiązania wodorowego w solach z udziałem kationów: 2-karboksypyrydyniowego (błękitny), 3-karboksypyrydyniowego (granatowy) oraz 4-karboksypyrydyniowego (szary) na podstawie przeszukania bazy CCDC.

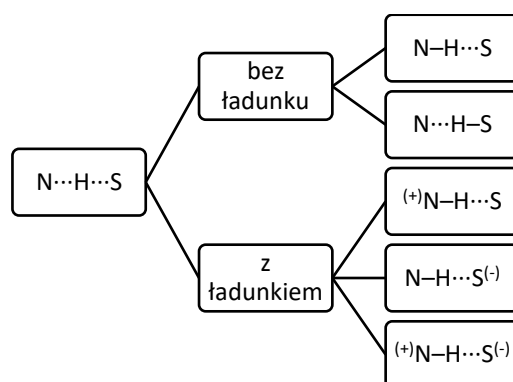
Struktury krystaliczne soli karboksypyrydyniowych stabilizowane są przez sieci wiązań wodorowych, które zarówno przyjmują postać łańcuchów, płaszczyzn, jak również trójwymiarowych struktur (Tabela 7). Pochodne kwasu nikotynowego tworzą chętnie dwuwymiarowe płaszczyzny wiązań wodorowych. W przypadku soli kwasu izonikotynowego i pikolinowego obserwowane jest raczej tworzenie się jednowymiarowych i trójwymiarowych sieci wiązań wodorowych.

**Tabela 7** Wymiarowość układów wiązań wodorowych w solach kationu 2-karboksypyrydyniowego (kwasu pikolinowego), 3-karboksypyrydyniowego (kwasu nikotynowego) i 4-karboksypyrydyniowego (izonikotynowego) na wybranych przykładach. Zastosowane w tabeli symbole są symbolami związków w bazie CCDC.

sieć wiązań wodorowych \ kation	2-karboksypyrydyniowy	3-karboksypyrydyniowy	4-karboksypyrydyniowy
<b>struktury 1D (łańcuchy)</b>	SECDUB [182] VEFQEE [179]	BUFROK [193] CAJTEP [177] XEBTEF [191]	QUYJOK [204] KAXWEX [189] GAZXAI [188]
<b>struktury 2D (płaszczyzny)</b>	EJUKIF [186]	CAKSIR [205] CICVIU [206] HEWWAI [207] NERBAO [194] QAMSUS [184] SATMOQ [195] TUWHEZ [187] QEMGEV [190]	XECDUF [185] WONCEF [192]
<b>struktury 3D</b>	DIKVAV [199] QULMOB [180] YUYTIV [183]	SATMAC [198] DULGEX [202]	YOCRIS [208] YERXUP [209] JAYJEB [197] AGAQQO [210]

### 2.4.3 Wiązania wodorowe w układach N...H...S z pirydynowym atomem azotu w strukturach krystalicznych

W układach N...H...S możliwe jest utworzenie kilku typów wiązań wodorowych (Schemat 17). Istnieją dwa rodzaje wiązań wodorowych, w których atomy siarki i azotu nie niosą ze sobą ładunku: N-H...S, N...H-S. W przypadku pozostałych typów, ładunek (dodatni lub ujemny) zlokalizowany jest na atomach azotu lub/i siarki:  $(^+)N-H...S$ ,  $N-H...S^{(-)}$  oraz  $(^+)N-H...S^{(-)}$  [85], przy czym ostatni typ powstaje w wyniku przeniesienia protonu z grupy S-H na atom azotu. Tworzenie wiązań wodorowych typu S-H...N w kryształach jest słabo udokumentowane w literaturze przedmiotu (przykłady takich wiązań [105, 106, 211-213]) ze względu na fakt, że grupa tiolowa -SH jest słabym donorem protonu [94]. Więcej doniesień literaturowych dotyczy wiązań wodorowych typu N-H...S oraz  $(^+)N-H...S^{(-)}$  (przykłady takich wiązań [214-235]).



**Schemat 17** Wiązania wodorowe w układach N...H...S.

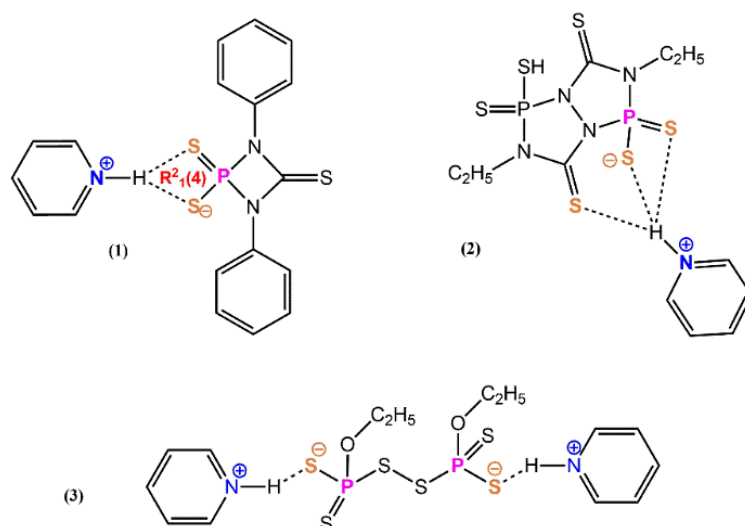
Wiązania wodorowe typu  $(^+)N-H...S$  oraz  $(^+)N-H...S^{(-)}$  z udziałem pirydynowego atomu azotu stosunkowo licznie występują w układach ze związkami należącymi do grupy pochodnych tiofosforanowych (Tabela 6) [217-219, 222, 224-227, 236]. W związkach tych tworzące wiązanie wodorowe atomy siarki związane są z atomem fosforu(V) (Schemat 18). W układach tiofosforan – pirydyna obserwuje się często tworzenie się pierścieni wiązań wodorowych, które można opisać według notacji Etter [153] jako  $R^2_1(4)$  (Tabela 7), z dwoma atomami siarki jako akceptorami protonu (Schemat 18, struktura 1). Oprócz pierścieni, w tych układach mogą tworzyć się również struktury z wiązaniami wodorowymi czterocentrowymi (Schemat 18, struktura 2) lub z prostymi parami jonowymi (Schemat 18, struktura 3). Odległość siarka-azot w układach tiofosforan-pirydyna waha się od 3,1 do 3,7 Å, przyjmując wartość średnią ok. 3,4 Å (Tabela 6). Kąt wiązania wodorowego w przypadku struktur z wiązaniem wodorowym między pierścieniem pirydynowym a pochodną tiofosforanową waha się od 109° do 170° (Tabela 6), wynosząc średnio 135°.

**Tabela 6** Parametry geometryczne wiązań wodorowych N...H...S z podziałem na charakter układu, w którym to wiązanie występuje. Zastosowane w tabeli symbole są symbolami związków w bazie CCDC.

Charakter układu	Symbol CCDC	$d_{N...S}$ [Å]	$d_{H...S}$ [Å]	$\langle S-H-N \rangle$ [°]	Literatura	
Związki tiofosforanowe	FAMJIO	3,245	2,386	168,49	[217]	
	FAMJOU	3,219	2,848	108,66	[217]	
	GETQEB	3,126	2,121	169,63	[222]	
	GOYGIM	3,456	2,927	120,32	[225]	
	GOYGOS	3,401	2,569	158,24	[225]	
		3,734	3,148	126,11		
	HOCQAT	3,264	2,436	156,85	[224]	
	HOXYOI	3,561	2,867	128,38	[236]	
		3,316	2,421	151,27		
		3,418	2,635	148,74	[227]	
	OBOCUG	3,585	3,101	116,76		
		3,585	3,101	116,76		
		3,319	2,566	144,15		
		OBODER	3,392	2,910	116,24	[227]
			3,471	2,922	122,16	[227]
			3,267	2,556	138,61	
		OBODIV	3,572	2,932	131,11	
			3,525	3,196	112,31	[227]
			3,207	2,420	149,04	
		OBODOB	3,563	3,056	118,69	
		3,688	3,095	126,63	[219]	
	YAWLEO	3,271	2,529	148,32		
		3,396	2,768	133,81	[218]	
	YILKOU	3,368	2,670	137,04		
		3,313	2,580	141,19		
Związki kompleksowe	BIWCOA <sup>a</sup>	3,312	2,494	175,00	[230]	
	XAKMED <sup>a</sup>	3,344	2,538	156,44	[233]	
		3,484	2,962	121,04		
	TELMEE <sup>a</sup>	3,333	2,472	166,16	[235]	
	HAPLOB <sup>b</sup>	3,230	2,421	152,92	[234]	
		3,205	2,472	141,00		
	SONYAW <sup>b</sup>	3,218	2,307	151,07	[231]	
	SONYEA <sup>b</sup>	3,426	2,614	138,21	[231]	
	QEHSUT <sup>c</sup>	3,263	2,456	158,47	[220]	
	VUJXII <sup>c</sup>	3,341	2,655	135,63	[237]	
	IPAHEM <sup>d</sup>	3,602	2,927	136,67	[238]	
	PUHWIA <sup>d</sup>	3,297	2,556	163,45	[232]	
	OKONIL <sup>f</sup>	3,219	2,380	159,87	[214]	
	NAQFEQ <sup>g</sup>	3,328	2,877	110,67	[239]	
GANSAP <sup>h</sup>	3,275	2,208	171,24	[216]		
	3,284	2,350	161,38			
PADYOJ <sup>i</sup>	3,192	2,321	170,28	[228]		
Dimery	DUPPIP	3,339	2,369	136,04	[105]	
	ULAYOX	3,267	2,093	164,91	[106]	
	QUDSOX	3,093	- <sup>j</sup>	- <sup>j</sup>	[221]	
	FAMJIO	3,245	2,386	168,49	[217]	
Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe	FAMJOU	3,219	2,848	108,66	[217]	

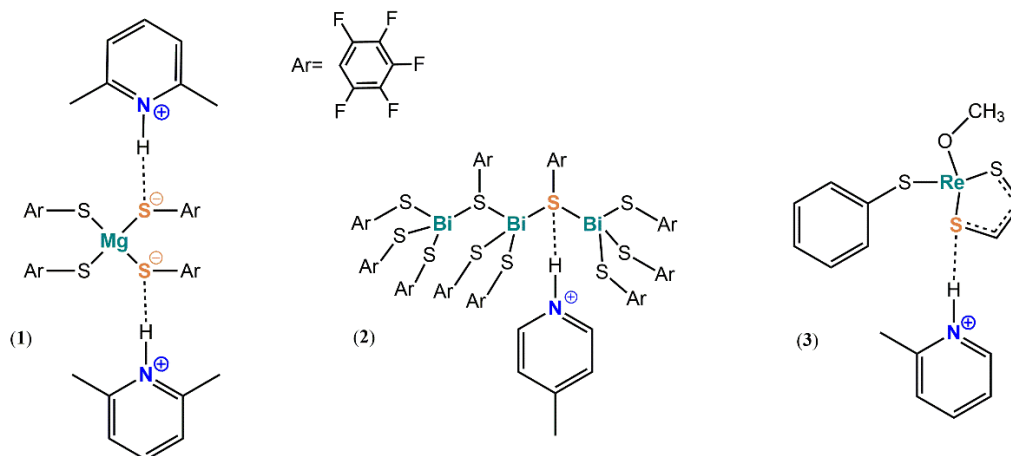
<sup>a</sup> związki z jonami żelaza; <sup>b</sup> związki z jonami galu; <sup>c</sup> związki z jonami miedzi; <sup>d</sup> związki z jonami kadmu; <sup>e</sup> związki z jonami srebra; <sup>f</sup> związki z jonami bizmutu; <sup>g</sup> związki z jonami indu; <sup>h</sup> związki z jonami magnezu; <sup>i</sup> związki z jonami renu; <sup>j</sup> brak wyznaczenia położenia atomu wodoru z wiązania wodorowego.





**Schemat 18** Przykłady wiązań wodorowych typu  $N\cdots H\cdots S$  z udziałem pirydynowego atomu azotu w związkach tiofosforanowych: (1) [236], (2) [227], (3) [224].

Wiązania wodorowe typu  $N\cdots H\cdots S$  z pirydynowym atomem azotu występują również licznie w związkach koordynacyjnych (Tabela 6) [213, 214, 216, 220, 228, 230-234, 237-240]. Wśród nich stosunkowo największą grupę stanowią związki kompleksowe żelaza i galu, choć wiązania wodorowe z udziałem pirydynowego atomu azotu i atomu siarki spotykane są również w związkach koordynacyjnych miedzi, kadmu, magnezu (Schemat 19, struktura 1), indu, bizmutu (Schemat 19, struktura 2), renu (Schemat 19, struktura 3) czy srebra (Tabela 6). W około jednej czwartej struktur związków kompleksowych z wiązaniami wodorowymi  $N\cdots H\cdots S$  atomy siarki wchodzą w skład anionów rodankowych  $SCN^-$ , koordynujących do jonów metali atomem azotu [220, 232, 233, 238]. Odległość siarka-azot dla wiązań wodorowych  $N\cdots H\cdots S$  z pirydyną w strukturach związków kompleksowych waha się od 3,2 Å do 3,6 Å, zazwyczaj przyjmując średnią wartość ok. 3,3 Å (Tabela 6). Kąt takiego wiązania przyjmuje wartości od 110° do 175°, podobnie jak w przypadku oddziaływań w układach tiofosforan-pirydyna, jednak jego wartość średnia dla związków koordynacyjnych jest większa (ok. 151° dla kompleksów w porównaniu do ok. 135° dla pochodnych tiofosforanowych).

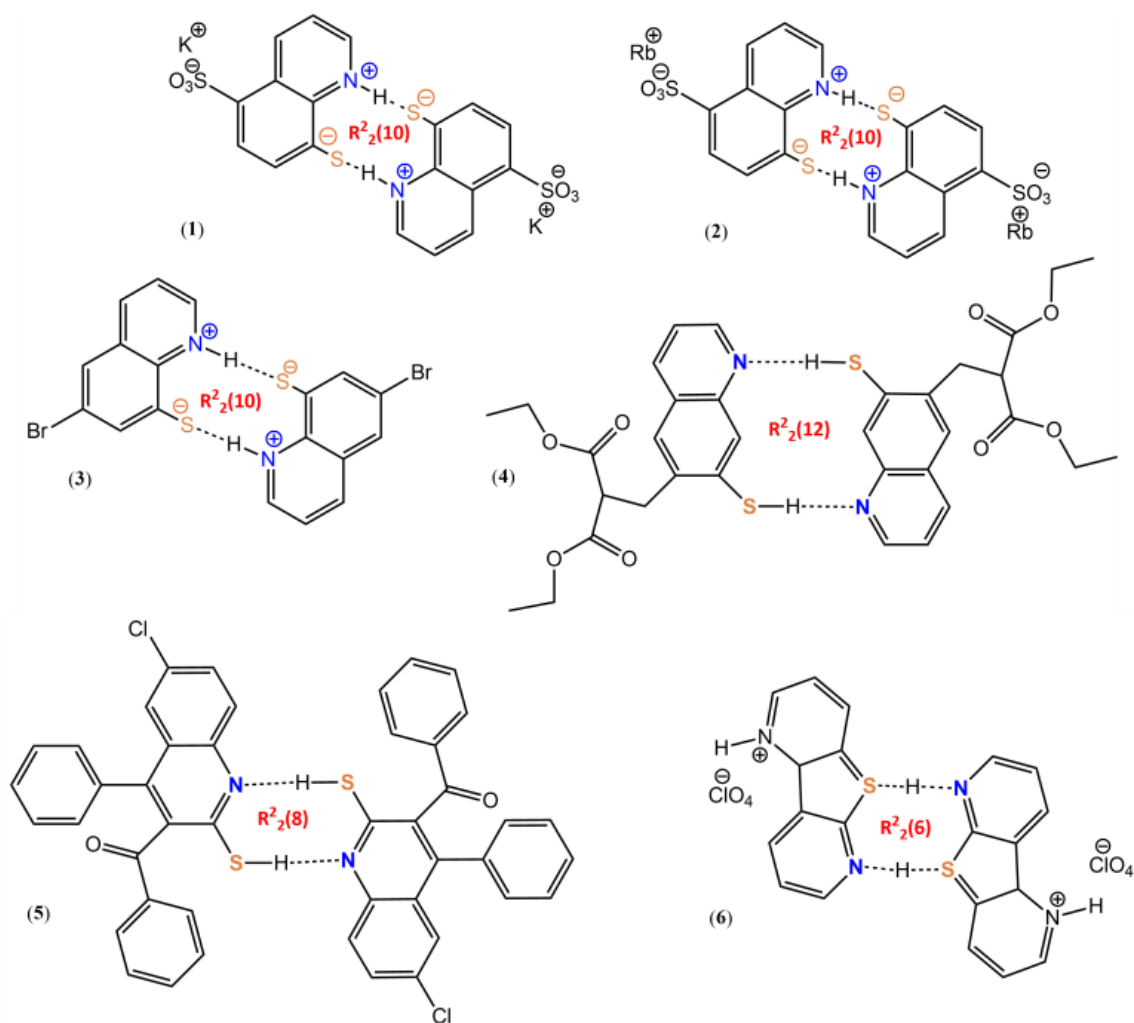


**Schemat 19** Przykłady wiązań wodorowych typu  $N\cdots H\cdots S$  z udziałem pirydynowego atomu azotu w związkach kompleksowych: (1) [216], (2) [214], (3) [228].



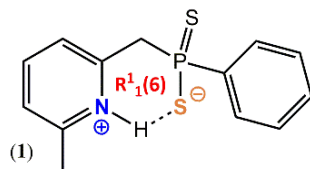
**Tabela 7** Przykłady pierścieni wiązań wodorowych N...H...S z podziałem na charakter układu, w którym to wiązanie występuje. Zastosowane w tabeli symbole są symbolami związków w bazie CCDC.

Charakter układu	Typ pierścienia	Symbol CCDC	Literatura	
Wewnętrzząsteczkowe wiązania wodorowe	$R^1_1(6)$	FAMJOU	[217]	
	$R^2_2(6)$	QUDSOX	[221]	
	$R^2_2(8)$	DUPPIP	[105]	
		ULAYOX	[106]	
	Dimery	$R^2_2(10)$	KMERQU	[241]
		$R^2_2(10)$	RBSMQU10	[242]
		$R^2_2(10)$	BRMEMQ	[243]
Związki tiofosforanowe	$R^2_1(4)$	FAMJIO	[217]	
		GOYGOS	[225]	
		HOYIOI	[236]	
		IPAHEM	[238]	
		YAWLEO	[219]	
		YILKOV	[218]	



**Schemat 20** Przykłady wiązań wodorowych typu N...H...S z udziałem pirydynowego atomu azotu w dimerach: (1) [241], (2) [244], (3) [243], (4) [105], (5) [106], (6) [221].

Wśród struktur krystalicznych z wiązaniami wodorowymi typu  $N\cdots H\cdots S$  z pirydynowym atomem azotu znaleźć można także związki, krystalizujące w formie dimerów (Schemat 20) [105, 106, 217, 221, 241, 243-245]. W strukturach tych występują dwa wiązania wodorowe z udziałem atomów siarki i azotu, w wyniku czego tworzą się pierścienie wiązań wodorowych (Tabela 7). Mogą mieć one różną wielkość: od sześciocząłowych  $R^2_2(6)$ , poprzez ośmiocząłowe  $R^2_2(8)$  i dziesięciocząłowe  $R^2_2(10)$ , aż po dwunastocząłowy  $R^2_2(12)$  pierścieni. Odległość siarka-azot w wiązaniu wodorowym, łączącym dimery, wynosi od 3,1 Å do 3,3 Å. Kąt wiązania wodorowego w dimerach wynosi od 136° do 168,5°, przyjmując średnią wartość ok. 156°, a więc większą niż dla układów ze związkami koordynacyjnymi lub pochodnymi tiofosforanowymi.



**Schemat 21** Przykłady wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu  $N\cdots H\cdots S$  z udziałem pirydynowego atomu azotu: (1) [217].

W bazie CCDC zdeponowana została również struktura pochodnej tiofosforanowej, w której obecne jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe [217] pomiędzy kationem pirydyniowym a grupą tiolanową (Schemat 21). To wiązanie wodorowe tworzy pierścień sześciocząłowy  $R^1_1(6)$  z odległością azot-siarka wynoszącą 3,2 Å i kątem wiązania wynoszącym 109° (Tabela 6).

## 2.5 Podsumowanie części teoretycznej

Choć sama koncepcja wiązania wodorowego liczy sobie ponad 100 lat, to nadal niektóre rodzaje wiązań wodorowych nie są oczywiste w opisie. Zalicza się do nich przede wszystkim wiązania w układach typu  $N\cdots H\cdots S$  [246], które pomimo powszechności występowania w naturze są rzadziej badane niż „klasyczne” wiązania wodorowe, np. przy udziale atomów tlenu.

Sz szczególnie nietypowy charakter zdają się mieć wiązania wodorowe w układach typu  $N\cdots H\cdots S$  z udziałem pirydyny i jej pochodnych. Analiza struktur krystalicznych zdeponowanych w bazie CCDC pokazuje, że wiązania w układach  $N_{py}\cdots H\cdots S$  nie tworzą się przy udziale typowych tioli organicznych, ale raczej przy udziale nietypowych związków fosforosiarkowych, krzemosiarkowych czy w związkach kompleksowych. Na tle różnych aminowych pochodnych pirydyny na szczególną uwagę zasługuje 4-aminopirydyna oraz jej pochodna DMAP, tworzące silne wiązania wodorowe – przeciwieństwie do pozostałych amino- i aminometylopirydyn. Prawdopodobnie duży wpływ na energię wiązań wodorowych tworzonych przy udziale 4-aminopirydyny ma częściowa utrata sprzężenia  $\pi$ -elektronowego między grupą aminową a układem aromatycznym, zaobserwowana w stanie wzbudzonym.

Na osobny komentarz zasługują też czynniki, wpływające na stabilność (energię) wiązań wodorowych: ze względu na ich ogromną liczbę w niniejszej rozprawie podsumowano jedynie te, które według autorki zdają się mieć największy wpływ na tworzenie się oddziaływań. Należy również pamiętać, że wiązania wodorowe w kryształach mogą być uchwyconym tylko jednym z etapów przeniesienia protonu z jednej cząsteczki na drugą, a opis dynamicznych zmian w układach z wiązaniami wodorowymi wciąż umyka dokładnemu opisowi. Wydaje się jednak, że w sposób jakościowy skomplikowanie problemu oddaje koncepcja tunelowania protonu w wiązaniami wodorowych.

## 3 Część doświadczalna

### 3.1 Materiały

Rozpuszczalniki (MeOH, EtOH, toluen, heksan, THF, eter dietylowy, DMSO, CCl<sub>4</sub>, aceton) pochodziły z komercyjnych źródeł i nie były osuszane przed syntezą, o ile nie zostało to zaznaczone w tekście. Toluen był osuszany poprzez destylację z nad sodu i benzofenonu.

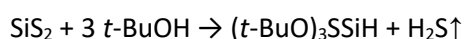
Substraty użyte w syntezach (TEA, pirydyna, *o*-wanilina, 2-aminopirydyna, 3-aminopirydyna, 3-aminometylopirydyna, 4-aminopirydyna, 4-aminometylopirydyna, DMAP) również pochodziły z komercyjnych źródeł. Pirydyna i TEA zostały przedestylowane przed użyciem, pozostałe odczynniki stosowano bez wcześniejszego oczyszczania.

### 3.2 Otrzymywanie substratów do syntez

Związki krzemosiarkowe, wykorzystywane jako substraty, zostały otrzymane w Katedrze Chemii Nieorganicznej WCh PG według procedur opisanych wcześniej w publikacjach:

#### *Tri-tert-butoksylanotiol (TBST) [139]*

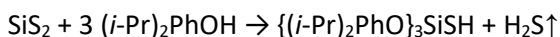
TBST (Schemat 10) otrzymano w reakcji disiarczku krzemu (SiS<sub>2</sub>) z *t*-butanolem:



Do reaktora wprowadzono SiS<sub>2</sub> (207 g) oraz 750 ml alkoholu *t*-butylowego. Mieszanina była stale mieszana. Układ ogrzewano do 70 °C przez 40 godzin, a wydzielający się w reakcji siarkowódz był spalany. Po tym czasie osadowi pozwolono opaść, a ciecz z nad osadu zdekantowano. Osad, zawierający nieprzereagowany SiS<sub>2</sub>, odrzucono. Pod ciśnieniem atmosferycznym oddestylowano nadmiar alkoholu. Ciekły TBST oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (113-115 °C /35 mmHg).

#### *Tris-(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiol (TDST) [143]*

TDST (Schemat 10) otrzymano w reakcji disiarczku krzemu (SiS<sub>2</sub>) z 2,6-diizopropylfenolem (propofolem):



Do 500 ml okrągłodennej kolby wprowadzono SiS<sub>2</sub> (~60%, 40 g) oraz 220 ml 2,6-diizopropylfenolu. Mieszanina była stale mieszana. Układ ogrzewano do 180 °C przez 40 godzin, a wydzielający się w reakcji siarkowódz był wychwytywany w płuczce z wodnym roztworem octanu kadmu. Po tym czasie układ ochłodzono do temperatury pokojowej i dodano 150 ml toluenu, rozlano do próbek wirówkowych i zwirowano. Osad, zawierający nieprzereagowany SiS<sub>2</sub>, odrzucono. Pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowano toluen (30 °C, 30 mmHg) oraz nadmiar 2,6-diizopropylfenolu (60-70 °C, 0,01 mmHg). Do pozostałości po destylacji dodano heksanu i pozostawiono do krystalizacji w 0 °C. Otrzymano 38,1 g (wydajność ~25% liczona względem disiarczku krzemu). Temperatura topnienia 105 °C.

#### *Tetra-(tert-butoksy)cyklodisiladitian (cykloTBST) [139]*

Cyklo-TBST (Schemat 10) otrzymywany jest jako jeden z produktów podczas syntezy TBST. Oleistą pozostałość po syntezie TBST ekstrahuje się benzenem, a ekstrakt zatęża pod próżnią. Po zatężeniu otrzymuje się oleistą, żółtawą ciecz, którą destyluje się. Frakcja o temperaturze wrzenia 140-205 °C pod ciśnieniem 35 mmHg jest frakcją, z której po miesiącu krystalizują bezbarwne kryształy cyklo-TBST o temperaturze topnienia 121,5-123 °C.

### *Tetra-(2,6-diizopropylfenoksy)cyklodisiladitan (cyklo-TDST) [146]*

Cyklo-TDST (Schemat 10) jest otrzymywany jako produkt uboczny podczas syntezy TDST. Niemal wszystkie warunki reakcji są takie same jak dla TDST, różnicą była obniżona temperatura reakcji (150-160 °C). Do 500 ml okrągłodennej kolby wprowadzono SiS<sub>2</sub> (40,8 g) oraz 2,6-diizopropylfenol (257 g), mieszaninę grzano przez około 30 godzin w 150-160 °C pod nadmuchem azotu. Następnie dodano 250 ml toluenu do mieszaniny poreakcyjnej, a nie przereagowany disiarczek krzemu usunięto poprzez odwirowanie. Toluen i nadmiar fenolu usunięto poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt został rozpuszczony w heksanie, jednak częściowo nie rozpuścił się w tym rozpuszczalniku. Osad (cyklo-TDST) odsączono i wysuszono. Temperatura topnienia 191–193 °C.

### 3.3 Syntezy

#### Związek 1

Układ TBST-aceton został przygotowany w kolbie miarowej. Do TBST (200 µl, 6,24·10<sup>-4</sup> mola) dodano acetonu (47 µl, 6,24·10<sup>-4</sup> mola) i uzupełniono czterochlorkiem węgla do 5 ml. Tak przygotowany roztwór zbadano spektroskopowo (FT-IR), a jego widmo znajduje się w Uzupełnieniu jako Rysunek I.

#### Związek 2

TDST (0,304 g, 0,5 mmol) rozpuszczono w mieszaninie 15 ml heksanu i 15 ml eteru dietylowego. Do roztworu wdroplono trietyloaminę (0,075 ml, 0,5 mmol). Sól TDST-TEA wykryła się po dobie w temperaturze 0 °C. C<sub>42</sub>H<sub>67</sub>NO<sub>3</sub>SSi (694,15 g/mol): T<sub>f</sub>= 155-156 °C.

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 72,67, H 9,73, N 2,02, S 4,62; wartości zmierzone: C 72,13, H 9,40, N 2,02, S 4,50%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) w C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>: 0,58 (*t*, 6H), 1,16 i 1,33 (*d*, 36H), 1,91 (*q*, 9H) 3,57 i 4,16 (*sept*, 6H), 6,95-7,20 (*m*, 9H) p.p.m.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) w C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>: 8,88 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23,6 i 24,1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26,9 i 27,2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 44,7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 122,0 i 123,3 (aromatyczne atomy węgla 4, TDST), 123,4 i 123,8 (aromatyczne atomy węgla 3 i 5, TDST), 139,1 i 140,0 (aromatyczne atomy węgla 2 i 6, TDST), 148,1 i 150,4 (aromatyczny atom węgla C–O–Si) p.p.m.

<sup>29</sup>Si NMR: -58,6 p.p.m.

Widmo FT-IR związku 2 (Rysunek II) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 3

TDST (0,252 g, 0,426 mmol) rozpuszczono w 15 ml heksanu. Do roztworu wdroplono pirydynę (0,075 ml, 0,93 mmol). Sól TDST-pirydyna wykryła się w postaci bezbarwnych kryształów po kilku godzinach w temperaturze 0 °C. C<sub>41</sub>H<sub>57</sub>NO<sub>3</sub>SSi (672,06 g/mol): T<sub>f</sub>= 109-112 °C.

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 73,27, H 8,55, N 2,08, S 4,77; wartości zmierzone: C 73,09, H 8,45, N 2,07, S 4,62%.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz) w C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>: 0,56 (*s*, 1H), 1,15 (*d*, 36H), 3,55 (*sept*, 6H), 6,64 (*m*, 2H), 6,98 (*m*, 3H), 7,02 (*s*, 4H), 7,05 (*d*, 2H), 8,50 (*s*, 2H) p.p.m.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz) w C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 23,6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27,4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123,1 (aromatyczny atom węgla 4, TDST), 124,0 (aromatyczne atomy węgla 2 i 4, Py), 134,9 (aromatyczny atomy węgla 3, Py), 139,1

(aromatyczne atomy węgla 2 i 6, TDST), 147,8 (aromatyczny atom węgla C–O–Si), 149,9 (aromatyczne atomy węgla 1 i 5, Py) p.p.m.

$^{29}\text{Si}$  NMR: -71.22 p.p.m.

Widmo FT-IR związku 3 (Rysunek III) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 4

TDST (0,296 g, 0,5 mmol) oraz 2-aminopirydyna (0,141 g, 1,5 mmol) zostały rozpuszczone w osobnych kolbach w 3 ml toluenu każda. Roztwory zostały zmieszane, a po chwili produkt wykrystalizował w postaci bardzo drobnych, bezbarwnych igieł.  $\text{C}_{41}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3\text{SSi}$  (687,06 g/mol):  $T_t=150-156\text{ }^\circ\text{C}$ .

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 71,67, H 8,51, N 4,08, S 4,67; wartości zmierzone: C 71,97, H 8,28, N 4,88, S 4,23%.

Widmo FT-IR związku 4 (Rysunek IV) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 5

TDST (0,296 g, 0,5 mmol) oraz 3-aminopirydyna (0,141 g, 1,5 mmol) zostały rozpuszczone w osobnych kolbach w 3 ml toluenu każda. Roztwory zostały zmieszane. Rozpuszczalnik został odparowany prawie do sucha, w wyniku czego w kolbie powstały bezbarwne, niewielkie płytki.  $\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_3\text{SSi}$  (871,34 g/mol):  $T_t=95-105\text{ }^\circ\text{C}$ .

Otrzymany związek został scharakteryzowany za pomocą widma FT-IR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Widmo FT-IR związku 5 (Rysunek V) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 6

TDST (0,2965 g, 0,5 mmol) został rozpuszczony w 3 ml toluenu. Do roztworu dodano płynnej 3-aminometylopirydyny (120  $\mu\text{l}$ , 0,127 g, 1,18 mmol) i razem wytrząsano ręcznie przez 5 minut. Po chwili uformowały się bezbarwne kryształy związku 6.  $\text{C}_{91}\text{H}_{120}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$  (1486.25 g/mol):  $T_t= 120-125\text{ }^\circ\text{C}$ .

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 73,54, H 8,14, N 3,77, S 4,31; wartości zmierzone: C 72,18, H 8,58, N 3,96, S 3,94%.

Widmo FT-IR związku 6 (Rysunek VI) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 7

TDST (0,2965 g, 0,5 mmol) zostało rozpuszczone w 3 ml toluenu. Do roztworu dodano 4-aminometylopirydyny (128  $\mu\text{l}$ , 0,136 g, 1,26 mmol) i razem wytrząsano ręcznie przez 5 minut. Po chwili uformowały się bezbarwne kryształy związku 7.  $\text{C}_{49}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_3\text{SSi}$  (793,23 g/mol):  $T_t= 116-121\text{ }^\circ\text{C}$ .

Otrzymany związek został scharakteryzowany za pomocą widma FT-IR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Widmo FT-IR związku 7 (Rysunek VII) znajduje się w Uzupełnieniu.

Związki 8-10 po raz pierwszy otrzymane zostały przez dr inż. Annę Ciborską a dane ich dotyczące nie zostały dotychczas opublikowane.

#### Związek 8

TDST (2,00 g, 3,3 mmol) rozpuszczono w 50 ml THF i dodano roztwór DMAP (0,13 g, 1,1 mmol) w toluenie. Mieszanina była ogrzewana w temperaturze  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , a wydzielający się w czasie reakcji siarkowódzór absorbowano w płuczce z wodnym roztworem octanu kadmu. Produkt reakcji

rekrytalizowano z mieszaniny heksan/toluen, otrzymując białe kryształy związku TDST-DMAP.  $C_{121}H_{156}N_4O_6S_2Si_2$  (1882,86 g/mol).

Otrzymany związek został scharakteryzowany za pomocą widma FT-IR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Widmo FT-IR związku 8 (Rysunek VIII) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 9

Cyklo-TDST (0,200 g, 0,20 mmol) rozpuszczono w 15 ml toluenu. Do roztworu cyklo-TDST wprowadzono roztwór 4-dimetyloaminopirydyny (0,0098 g, 0,08 mmol) w 15 ml toluenu. Następnie rozpuszczalnik został odparowany do sucha, a osad rekrytalizowano z heksanu.  $C_{76}H_{104}N_4O_5S_2Si_2$  (1273,96 g/mol):  $T_f = 165-168$  °C.

Otrzymany związek został scharakteryzowany za pomocą widma FT-IR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Widmo FT-IR związku 9 (Rysunek IX) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 10

Związek otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy cyklo-TBST (0,400 g, 1,0 mmol) a DMAP (0,01 g, 0,08 mmol) w 40 ml osuszonego toluenu. Mieszanina reakcyjna była ogrzewana do temperatury 100 °C a powstający w czasie reakcji siarkowodor był absorbowany w płuczce z wodnym roztworem octanu cynku. Rozpuszczalnik odparowano do sucha, a ciało stałe rekrytalizowano z heksanu, uzyskując bezbarwne kryształy.  $C_{69}H_{153}O_{22}N_6S_3Si_6$  (1683,69 g/mol).

Otrzymany związek został scharakteryzowany za pomocą widma FT-IR oraz analizy rentgenostrukturalnej. Widmo FT-IR związku 10 (Rysunek X) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 11

Otrzymywanie związku 11 było modyfikacją metody syntezy opisanej w literaturze [247]. *O*-wanilina (6,08 g, 40 mmol) została rozpuszczona w 100 ml MeOH a roztwór miał barwę jasnożółtą. 2-Aminopirydynę (3,76 g, 40 mmol) rozpuszczono w 50 ml MeOH, otrzymując bezbarwny roztwór. Metanolowe roztwory aldehydu i aminy zmieszano, a powstałą intensywnie pomarańczową mieszaninę grzano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 30 minut. Po wyłączeniu grzania roztwór pozostawiono na noc przy ciągłym mieszaniu. Następnie odparowano 2/3 rozpuszczalnika, a kolbkę z roztworem pozostawiono do krystalizacji w temperaturze około 4 °C. Po jednym dniu otrzymano czerwono-pomarańczowe igły.  $C_{13}H_{12}N_2O_2$  (228,25 g/mol):  $T_f = 97-100$  °C.

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 68,41, H 5,30, N 12,27; wartości zmierzone: C 68,39, H 5,31, N 12,22 %.

$^1H$  NMR (400 MHz) w DMSO- $d_6$ : 13,06 (*bs*, 1H, OH), 9,40 (*s*, 1H, C1H), 8,46 (*ddd*, 1H, C11H), 7,85 (*ddd*, 1H, C10H), 7,29 (*dt*, 1H, C13H), 7,28 (*ddd*, 1H, C12H), 7,27 (*dd*, 1H, C8H), 7,09 (*dd*, 1H, C7H), 6,84 (*t*, 1H, C6H), 3,75 (*s*, 3H, C5H<sub>3</sub>).

$^{13}C$  NMR (100 MHz) w DMSO- $d_6$ : 55,4 (C5), 116,6 (C7), 119,3 (C6), 119,4 (C3), 120,1 (C13), 123,4 (C12), 124,9 (C8), 139,6 (C10), 148,5 (C4), 149,5 (C11), 151,7 (C2), 157,8 (C9), 165,0 (C1).

Widmo FT-IR związku 11 (Rysunek XI) znajduje się w Uzupełnieniu.

#### Związek 12

Związek 12 został otrzymany po raz pierwszy Jinga [248], a wykonana przez mnie synteza jest modyfikacją tej metody. W 100 ml metanolu rozpuszczono *o*-wanilinę (6,06 g, 40 mmol). W osobnej kolbce w 50 ml metanolu rozpuszczona została 3-aminopirydyna (3,74 g, 40 mmol). Zmieszano oba jasnożółte roztwory, a powstająca mieszanina reakcyjna miała pomarańczową barwę. W czasie



ogrzewania do temperatury wrzenia rozpuszczalnika kolor mieszaniny nabierał intensywności. Po godzinie ogrzewania w temperaturze wrzenia roztwór ostudzono i pozostawiono na noc przy ciągłym mieszaniu. Cienkie, pomarańczowe igły pojawiły się natychmiast po zaprzestaniu mieszania. Po odsączeniu osadu, przesącz ponownie włożono do lodówki – po kilku dniach ponownie pojawiły się kryształy.  $C_{13}H_{12}N_2O_2$  (228,25 g/mol):  $T_f = 120-125\text{ }^\circ\text{C}$ .

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 68,41, H 5,30, N 12,27; wartości zmierzone: C 68,39, H 5,24, N 12,30%.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz) w DMSO- $d_6$ : 12,58 (*bs*, 1H, OH), 8,93 (*s*, 1H, C1H), 8,55 (*dd*, 1H, C13H), 8,42 (*dd*, 1H, C12H), 7,77 (*ddd*, 1H, C11H), 7,41 (*ddd*, 1H, C10H), 7,19 (*dd*, 1H, C8H), 7,08 (*dd*, 1H, C7H), 6,85 (*t*, 1H, C6H), 3,75 (*s*, 3H, C5H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) w DMSO- $d_6$ : 56,4 (C5), 116,4 (C7), 119,3 (C6), 119,8 (C3), 124,2 (C8), 124,6 (C10), 128,4 (C11), 143,9 (C13), 144,8 (C9), 148,2 (C12), 148,4 (C4), 150,8 (C2), 165,8 (C1).

Widmo FT-IR związku 12 (Rysunek XII) znajduje się w Uzupelnieniu.

### Związek 13

Przygotowano metanolowe roztwory *o*-waniliny (6,104 g, 40 mmol w 100 ml MeOH) i 4-aminopirydyny (3,76 g, 40 mmol w 50 ml MeOH). Roztwory zmieszano. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez godzinę. Po ochłodzeniu roztwór pozostawiono przy ciągłym mieszaniu na noc. Następnie zatężono go do połowy pierwotnej objętości i pozostawiono do krystalizacji w zamrażalniku. Po jednym dniu otrzymano żółte kryształy w formie płytek.  $C_{15}H_{19}N_2O_4$  (292,33 g/mol):  $T_f = 56-67\text{ }^\circ\text{C}$ .

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 61,63, H 6,90, N 9,58; wartości zmierzone: C 61,72, H 7,18, N 9,65 %.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz) w DMSO- $d_6$ : 12,42 (*bs*, 1H, OH), 9,04 (*s*, 1H, C1H), 8,67 (*dd*, 2H, C10H i C13H), 7,42 (*dd*, 2H, C11H i C12H), 7,36 (*dd*, 1H, C8H), 7,24 (*dd*, 1H, C7H), 7,00 (*t*, 1H, C6H), 4,19 (*bs*, 2H, OH), 3,89 (*s*, 3H, C5H<sub>3</sub>), 3,23 (*s*, 6H, C14H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) w DMSO- $d_6$ : 49,1 (C14), 56,4 (C5), 116,7 (C7), 116,8 (C11, C12), 119,4 (C6), 119,7 (C3), 124,1 (C8), 148,6 (C4), 150,9 (C2), 151,4 (C10, C13), 155,8 (C9), 166,6 (C1).

Widmo FT-IR związku 13 (Rysunek XIII) znajduje się w Uzupelnieniu.

### Związek 14

2-metoksy-6-[(4-pirydyloimino)metylo]fenol otrzymano w postaci pomarańczowego proszku w wyniku powolnego ogrzewania 1,00 g związku 13 pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 mmHg, 1 h). Wydajność reakcji wynosiła około 100%. Proszek był rekrytalizowany z osuszonego toluenu. Otrzymano w ten sposób bezbarwne kryształy (wydajność krystalizacji około 50%).  $C_{13}H_{12}N_2O_2$  (228,25 g/mol).

Analiza elementarna– wartości obliczone: C 68,41, H 5,30, N 12,27; wartości zmierzone: C 68,39, H 5,24, N 12,30.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz) w DMSO- $d_6$ : 12,24 (*bs*, 1H, OH), 8,89 (*s*, 1H, C1H), 8,53 (*dd*, 2H, C10H i C13H), 7,27 (*dd*, 2H, C11H i C12H), 7,22 (*dd*, 1H, C8H), 7,10 (*dd*, 1H, C7H), 6,86 (*t*, 1H, C6H), 3,75 (*s*, 3H, C5H<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz) w DMSO- $d_6$ : 56,4 (C5), 116,7 (C7), 116,8 (C11, C12), 119,4 (C6), 119,7 (C3), 124,1 (C8), 148,5 (C4), 150,9 (C2), 151,4 (C10, C13), 155,8 (C9), 166,6 (C1).

### 3.4 Pomiary fizykochemiczne

#### Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów

Monokryształy zsyntezowanych związków (oprócz związku **9**) były mierzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej przy użyciu dwukołowego dyfraktometru Stoe IPDS-II z molibdenowym źródłem promieniowania. Zbieranie i redukcja danych krystalograficznych odbywała się pod kontrolą oprogramowania X-Area 1.75 [249], zaś programy Olex [250] i Wingx [251] zostały użyte do udokładnienia struktur oraz stworzenia plików cif. Dyfrakcja kryształów wszystkich związków mierzona była w temperaturze 120 K, w przypadku soli **2** i **3** dyfrakcja została zmierzona ponadto w 90 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K i 270 K. Kryształy chłodzone były przy użyciu kriostatu Cryostream 800 (Oxford Cryosystems) z otwartym przepływem ciekłego azotu. Monokryształy związku **9** zostały mierzone przy użyciu czterołowego dyfraktometru Oxford Diffraction Xcalibur z dwuwymiarowym detektorem CCD i molibdenowym źródłem promieniowania. Zbieranie i redukcja danych odbywało się pod kontrolą oprogramowania CrysAlis [252]. Kryształy chłodzone były przy użyciu kriostatu Cryostream 800 (Oxford Cryosystems) z otwartym przepływem ciekłego azotu.

#### Spektroskopia w podczerwieni

Widma w podczerwieni związków **2-14** zostały wykonane w Katedrze Chemii Nieorganicznej WCh PG przy użyciu spektrometru Nicolet iS50 FT-IR metodą ATR w zakresie  $500-4000\text{ cm}^{-1}$ , działającego pod kontrolą oprogramowania OMNIC. Szereg widm związku **1** w rozpuszczalniku (różniących się stężeniem) wykonano w Katedrze Chemii Nieorganicznej WCh PG przy użyciu spektrometru Nicolet iS50 FT-IR. Zastosowanym rozpuszczalnikiem był czterochlorek węgla ( $\text{CCl}_4$ ). Kuwety były wykonane z fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) o grubości 0,154 cm.

#### Spektroskopia NMR

Widma NMR wykonywano w Katedrze Chemii Nieorganicznej WCh PG przy użyciu spektrometru Bruker Avance III HD 400 MHz, stosując standardowe sekwencje impulsów. Jako rozpuszczalnik zastosowano deuterowany benzen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ), toluen ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) lub dimetylosulfotlenek ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ).

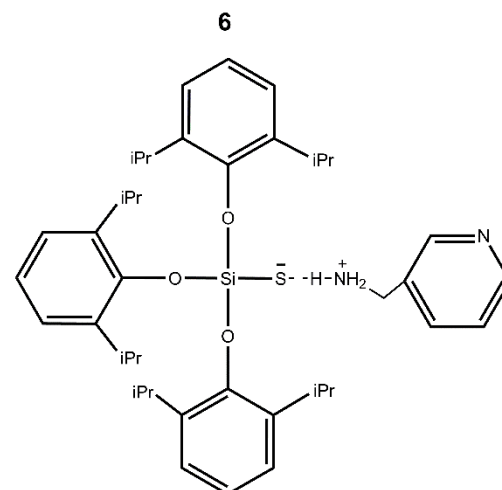
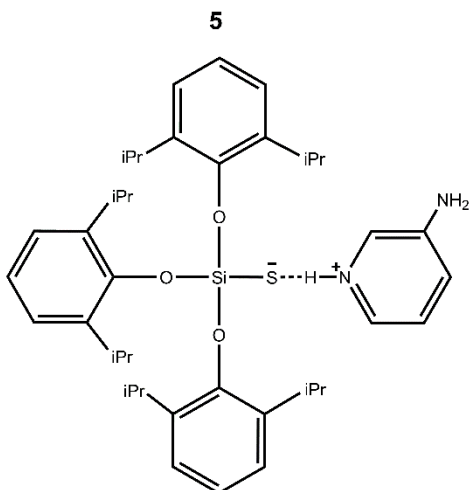
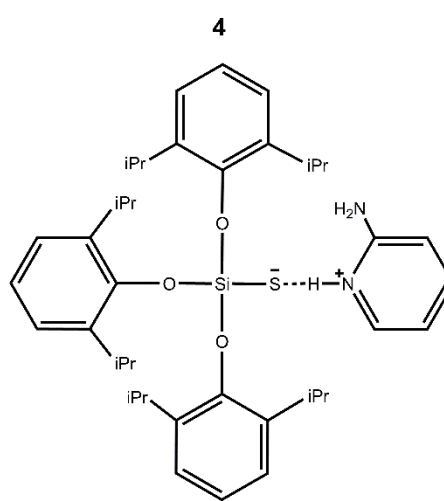
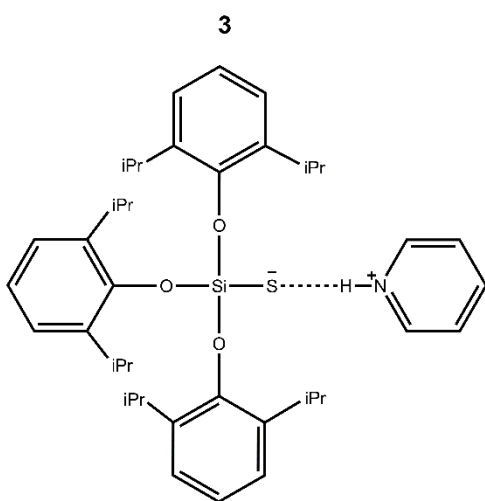
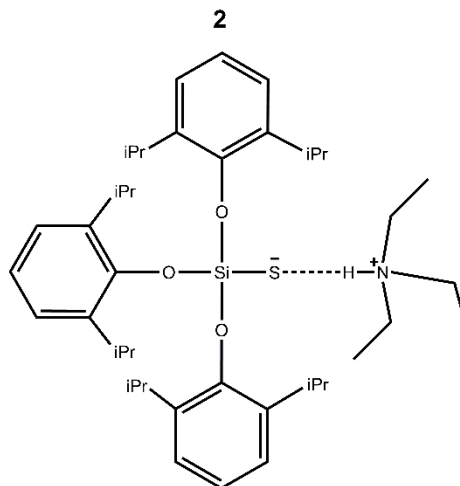
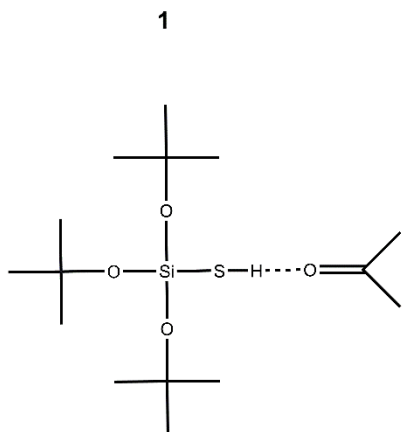
### 3.5 Obliczenia kwantowo-chemiczne

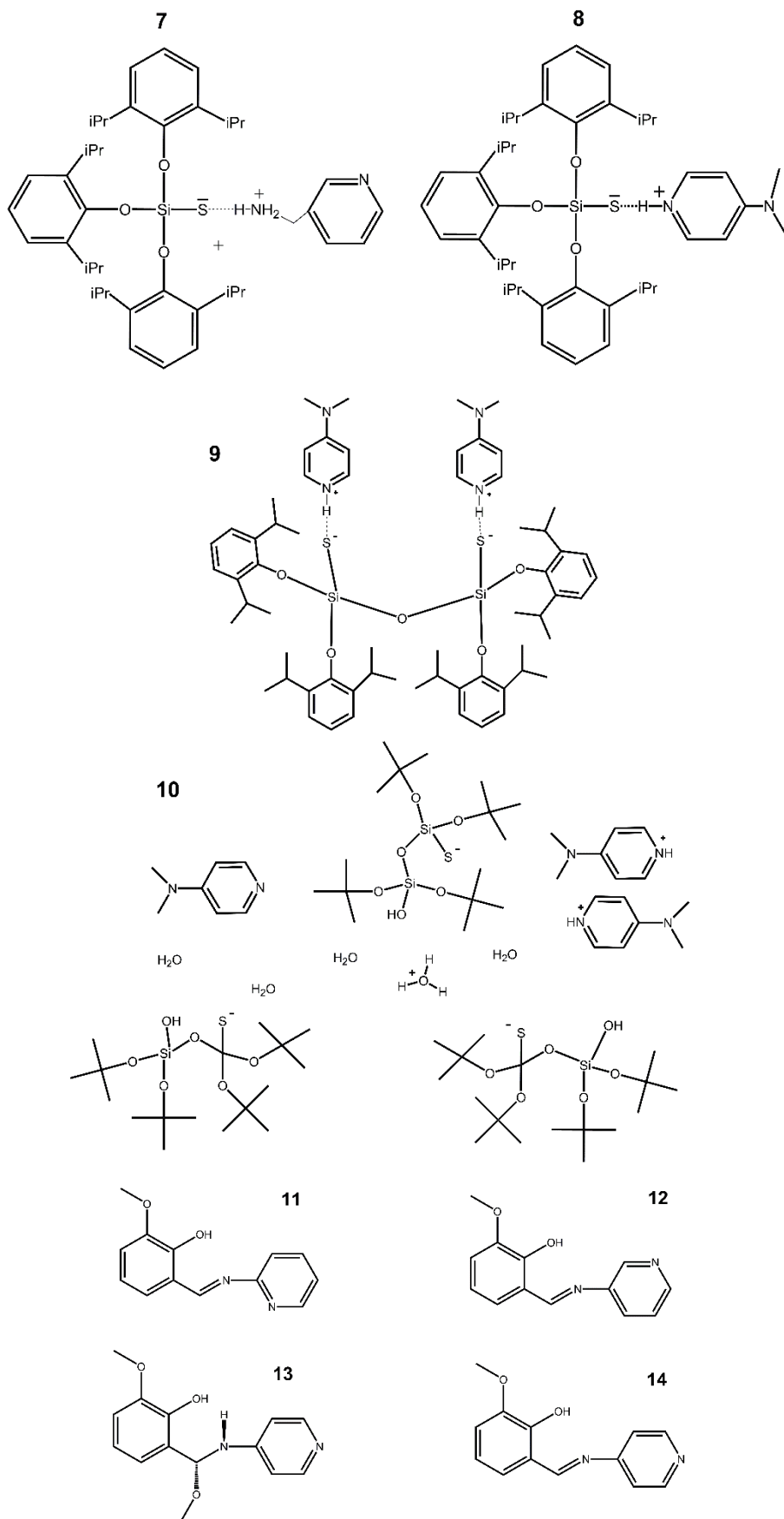
Optymalizacja struktur oraz pozostałe obliczenia DFT dla większości związków (z wyjątkiem układu TBST-aceton) wykonano w programie ADF (wersje 2014 i 2016) [253-255] przy użyciu potencjału GGA BLYP-D XC [256, 257] w bazie TZP w modelu SCF, zaimplementowanym w programie ADF. Analiza NBO układu TBST-aceton została wykonana w programie Gaussian98 [258] przy użyciu potencjału BLYP w bazie 6-31G(d,p) [259-262].

Struktury soli TDST-TEA i TDST-py zostały zoptymalizowane ponadto w programie Gaussian09 przy użyciu potencjału B3LYP w bazie 6-31G(d,p) [259-262] z korekcją Grimme'a dla dyspersji z tłumieniem Becke-Johnsona [263]. Skany zrelaksowanej powierzchni energii potencjalnej w podanych wyżej układach soli TDST wykonano w programie Gaussian09 przy podanych wyżej parametrach. Obliczenia w programie Gaussian09 zostały wykonane przez dr hab. inż. Marka Daszkiewicza z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Powierzchnie Hirshfelda zostały wyliczone w programie CrystalExplorer (wersja 3.1) [264, 265].







Schemat 22 Wzory strukturalne opisywanych w rozprawie związków (1-14).

## 4 Wyniki i dyskusja

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza słabych oddziaływań w układach, które zawierają w strukturze pierścien pirydynowy (Rozdział I). Analizowane przeze mnie układy podzieliłam na dwa rodzaje: na układy ze związkami krzemosiarkowymi (analiza struktur **1-10**, Schemat 22) oraz na układy z zasadami Schiffa (analiza struktur **11-14**, Schemat 22).

Analiza oddziaływań w układach ze związkami krzemosiarkowymi składała się z trzech części. W pierwszej części porównywałam oddziaływania tworzone przez grupę tiolową silanotoli (TBST i TDST, Schemat 10) z tlenowym (aceton) lub azotowym (trietyloamina, pirydyna) akceptorem protonu. W drugiej części skupiłam się na analizie wiązań wodorowych z udziałem pirydyny oraz aminopirydyn, które w strukturze zawierają dodatkowo grupę aminową, mogącą oddziaływać z grupą tiolową silanotoliu TDST. W trzeciej części analizowałam różnice w oddziaływaniu różnych związków krzemosiarkowych (TDST, cykloTDST, cykloTBST) z jednym rodzajem akceptora protonu: 4-(dimetyloamino)pirydyną (DMAP).

Zasady Schiffa, w strukturach których badałam występujące słabe oddziaływania, są pochodnymi *o*-waniliny oraz izomerycznych aminopirydyn: 2-amino-, 3-amino- lub 4-aminopirydyny. W przypadku reakcji pomiędzy *o*-waniliną a 4-aminopirydyną poza spodziewanym powstawaniem odpowiedniej iminy zaobserwowano tworzenie się produktu addycji metanolu do wiązania iminowego ( $\alpha$ -aminoeteru).

### 4.1 Układy ze związkami krzemosiarkowymi

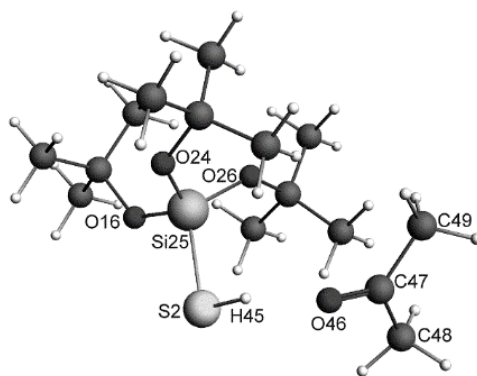
#### 4.1.1 Tlenowy a azotowy akceptor protonu grupy tiolowej

Wiązania wodorowe, tworzone przez grupy funkcyjne zawierające siarkę, są rzadziej badane niż te, które zawierają tlen czy azot. Do analizy zachowania cząsteczek zawierających atomy siarki wykorzystywane są zazwyczaj dyfrakcja rentgenowska [20, 85, 94, 149, 150, 152], spektroskopia w podczerwieni [266-270], spektroskopia Ramana [271-273], jak również metody teoretyczne DFT i *ab initio* [266, 267, 270-272], a także analizy populacyjne, w tym analiza NBO [274, 275].

W rozdziale tym zostaną zaprezentowane wyniki dotyczące analizy naturalnych orbitali wiązań w przypadku oddziaływania między silanotiolem (TBST) a tlenowym akceptorem protonu (acetonem). Wnioski wynikające z tej analizy zostaną porównane z konkluzjami wynikającymi z danych eksperymentalnych (krystalograficznych i spektroskopowych) oraz obliczeniowych dla oddziaływań silanotoliu (TDST) z azotowym akceptorem protonu (trietyloaminą lub pirydyną).

##### 4.1.1.1 Analiza naturalnych orbitali wiązań w układzie TBST-aceton

W czasie realizacji mojej pracy magisterskiej badałam spektroskopowo (FT-IR) oraz teoretycznie (DFT) wiązanie wodorowe, jakie tworzy się w układzie TBST-aceton (związek **1**) w roztworze w czterochlorku węgla jako rozpuszczalniku (Rysunek 4). W ramach badań związanych z realizacją projektu doktorskiego analizę teoretyczną wzbogaciłam o badania NBO. Analiza naturalnych orbitali wiązań jest bowiem efektywną i intuicyjną chemicznie metodą badania oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych [276].



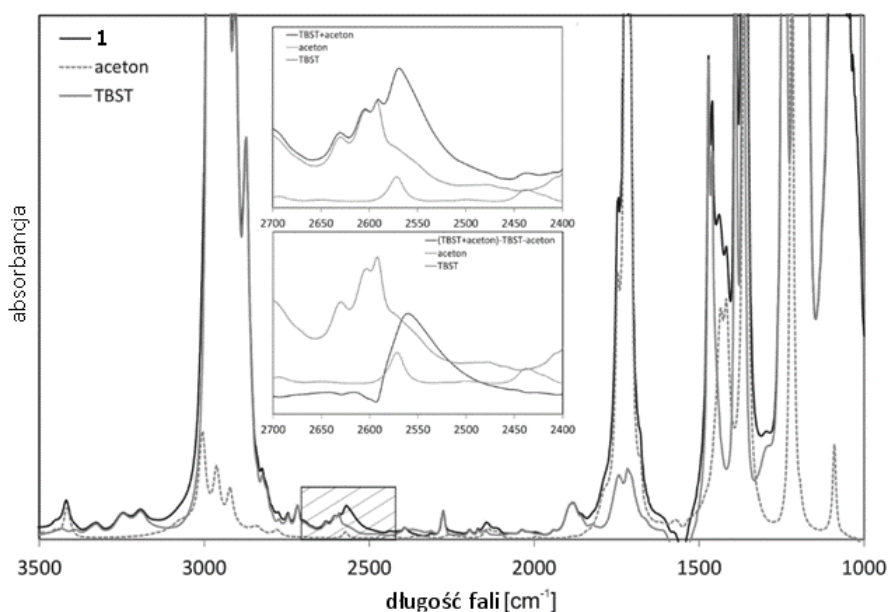
**Rysunek 4** Zoptymalizowana (ADF: GGA BLYP-D/TZP) geometria układu TBST-aceton.

Wcześniejszy eksperyment spektroskopowy wykazał istnienie słabego oddziaływania pomiędzy cząsteczką silanotiolu a związkiem karbonylowym. Świadczyła o tym wartość przesunięcia pasma drgań grupy tiolowej TBST, która wynosiła  $21\text{ cm}^{-1}$  (Rysunek 5, powiększenie). Wartość tego samego przesunięcia, uzyskana w wyniku obliczeń DFT przy użyciu programu ADF (wersja 2013.01) [277, 278], wyniosła  $25\text{ cm}^{-1}$ . Pozwalało to wysnuć wniosek, że obliczenia w dobrym stopniu odzwierciedlały zachowanie cząsteczek w badanym układzie.

Obliczona (ADF:GGA BLYP-D/TZP) długość wiązania wodorowego wynosiła  $2,205\text{ \AA}$  przy jednoczesnej długości wiązania siarka-wodór wynoszącej  $1,362\text{ \AA}$ . Odległość siarka-tlen dla zoptymalizowanej struktury wynosiła  $3,551\text{ \AA}$  a kąt wiązania wodorowego miał  $168,7^\circ$ . Obliczona według równania:

$$\Delta E_1 = E_{\text{TBST}} + E_{\text{aceton}} - E_1$$

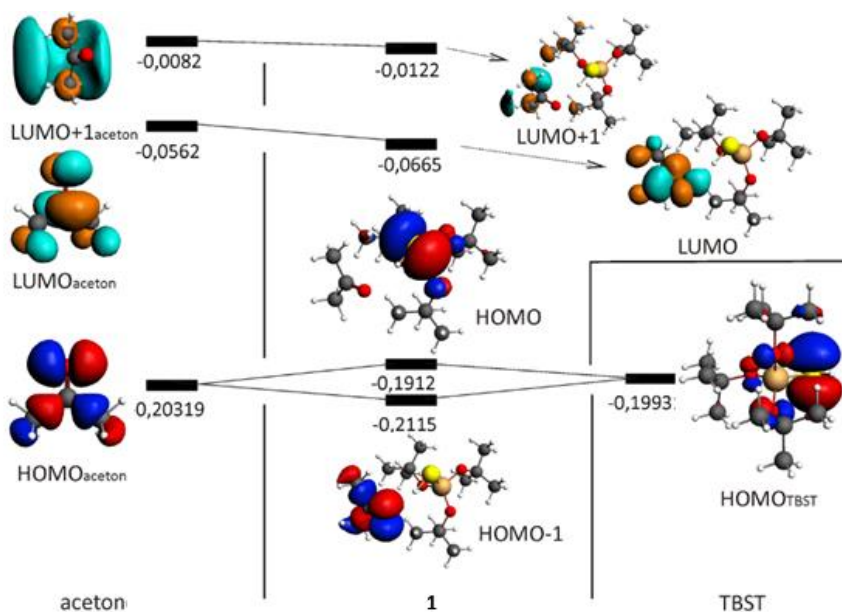
energia oddziaływania w układzie TBST-aceton wynosiła  $5,03\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Jest ona porównywalna do energii wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań  $\text{SH}\cdots\pi$  w aryloksysilanotiolach [143, 146].



**Rysunek 5** Eksperymentalne widmo FT-IR TBST, acetonu oraz związku **1** w czterochlorku węgla ( $\text{CCl}_4$ ) w zakresie  $3500 - 1000\text{ cm}^{-1}$ . Na powiększeniach przedstawiono pasma drgań grupy tiolowej SH (zakreślony obszar głównego rysunku,  $2400 - 2700\text{ cm}^{-1}$ ).

Tworzenie się jakiegokolwiek wiązania wodorowego między dwiema cząsteczkami można uznać za oddziaływanie najwyższego obsadzonego orbitalu molekularnego (HOMO) donora pary elektronowej (akceptora protonu) z najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO) akceptora tej pary (donora protonu). W wyniku takiego oddziaływania powstają nowe orbitale molekularne, będące pochodną orbitali HOMO donora i LUMO akceptora pary elektronowej. Im bardziej zbliżone są energie orbitali LUMO i HOMO odpowiednio kwasu i zasady Lewisa, tym silniejsze oddziaływanie pomiędzy nimi się tworzy. W większości przypadków orbital HOMO jest wolną parą elektronową elektroujemnego atomu, np. tlenu, azotu czy siarki, podczas gdy orbital LUMO jest często orbitalem antywiążącym wiązania D-H. Jest tak również w przypadku oddziaływania pomiędzy silanotiolem TBST a acetonem (Rysunek 6). Orbital HOMO związku **1** jest głównie zlokalizowany na atomie siarki TBST, podczas gdy orbital LUMO obejmuje całą cząsteczkę acetonu.

Metoda naturalnej analizy populacyjnej (NPA, ang. *natural population analysis*), opracowana w 1984 r. [279] jako alternatywa dla konwencjonalnej analizy populacyjnej Mullikena, została wykorzystana do opisu rozkładu elektronów w związku **1**. Ładunki Mullikena oraz ładunki obliczone metodą NPA na poszczególnych atomach w układzie TBST-aceton zostały wyznaczone przy użyciu potencjału BLYP z bazą 6-31G(d,p) w programie GAUSSIAN98. Wszystkie wartości liczbowe zebrane zostały w Tabeli V w Uzupełnieniu, zaś wybrane wartości prezentowane są poniżej w Tabeli 8. Atom krzemu Si23, niezależnie od wybranej metody wyznaczania ładunku atomowego (NPA lub Mulliken), ma duży ładunek dodatni. Dodatni ładunek zlokalizowany jest również na atomie węgla C47, tworzącym grupę karbonylową acetonu. Pozostałe atomy węgla w cząsteczce acetonu mają nieznaczne ładunki ujemne. Na atomie siarki S2 zlokalizowany jest ładunek ujemny.



**Rysunek 6** Orbitale frontalne acetonu, TBST oraz związku **1**. Pominięto orbital LUMO silanotiołu TBST ze względu na przejrzystość rysunku. Energia podana w Hartree.

Tworzenie słabego oddziaływania pomiędzy TBST i acetonem prowadzi do zwiększenia polaryzacji obu grup: grupy tiolowej TBST i grupy karbonylowej acetonu. Choć efekt polaryzacji obu grup nie jest wyraźny, to zwiększa on ich reaktywność, prowadząc do zwiększonej nukleofilowości atomu siarki i elektrofilowości atomu węgla w grupie karbonylowej.

**Tabela 8** Wybrane ładunki obliczone metodą naturalnej analizy populacyjnej (NPA) oraz ładunki Mullikena obliczone dla acetonu, TBST i związku **1** w programie GAUSSIAN98 (BLYP/6-31G(d,p)). Numeracja atomów jak na Rysunku 4.

atom	aceton		TBST		1	
	NPA	Mulliken	NPA	Mulliken	NPA	Mulliken
<b>S2</b>			-0,504	-0,147	-0,549	-0,185
<b>H45</b>			0,156	-0,118	0,178	-0,034
<b>Si23</b>			2,119	1,645	2,127	1,612
<b>O46</b>	-0,513	-0,530			-0,531	-0,571
<b>C47</b>	0,559	0,552			0,576	0,580
<b>C48</b>	-0,777	0,317			-0,777	0,343
<b>C49</b>	-0,777	0,317			-0,776	0,354

Analiza NBO została użyta do opisu oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w związku **1** oraz TBST i acetonie. W Tabeli VI w Uzupełnieniu przedstawione zostały wszystkie orbitale wiązań i wolnych par elektronowych, ich obsadzenie oraz udział w ich budowie hybryd atomowych, z których powstały. Orbital wiązania S2-Si23 złożony jest głównie z orbitali atomowych siarki (72,99%). Orbitale atomowe krzemu mają także niski udział w tworzeniu orbitali naturalnych wiązań z atomami tlenu (około 13,5%). Analiza NBO wykazała również, że orbitale grupy karbonylowej złożone są głównie z orbitali *p* atomu tlenu (66,65%) i orbitali *p* atomu węgla (33,35%).

Analiza macierzy Focka dla związku **1** przy użyciu teorii rachunku zaburzeń drugiego rzędu w analizie NBO wykazała, że w układzie tym występuje szereg dość silnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych. Wszystkie oddziaływania zebrano w Tabeli VII w Uzupełnieniu, wybrane oddziaływania zestawiono zaś w Tabeli 9.

Stwierdzono obecność bardzo silnych oddziaływań pomiędzy wolną parą elektronową (LP) karbonylowego atomu tlenu a dwucentrowymi orbitalami antywiązącymi (BD\*) wiązań węgiel-węgiel C47-C48 oraz C47-C49 w cząsteczce acetonu. Energie tych oddziaływań wynoszą odpowiednio 15,37 kcal·mol<sup>-1</sup> oraz 18,29 kcal·mol<sup>-1</sup> w związku **1** w porównaniu do 18,55 kcal·mol<sup>-1</sup> w strukturze wolnego acetonu. Zmiany te wynikające z tworzenia wiązania wodorowego widoczne są także w obliczonych długościach wiązań: wiązania węgiel-węgiel w oddziałującym acetonie są krótsze, a wiązanie węgiel-tlen jest dłuższe niż w wolnej cząsteczce (Tabela 10).

Obserwowane jest też silne oddziaływanie pomiędzy wolną parą elektronową karbonylowego atomu tlenu a antywiązącym orbitalem Rydberga, zlokalizowanym na karbonylowym atomie węgla (Tabela 9). W wolnym acetonie oddziaływanie to ma jednak większą energię (15,63 kcal·mol<sup>-1</sup>) niż w związku **1** (6,25 kcal·mol<sup>-1</sup>). Jego obecność wskazuje na dość silną delokalizację gęstości elektronowej w cząsteczce acetonu.

Wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania w cząsteczce TBST były już wcześniej analizowane przez Chojnackiego [280]. Wyznaczone przeze mnie (Tabela 9) oddziaływania wewnątrz cząsteczki tiolu występują przede wszystkim pomiędzy wiązaniami krzem-tlen z wiązaniami węgiel-wodór i tlen-węgiel. Elektrony z dwucentrowego orbitalu wiążącego (BD) wiązania siarka-krzem (S2-Si23) oddziałują z dwucentrowymi orbitalami antywiązącymi wiązań krzem-tlen. Energie tych oddziaływań wynoszą od 3,11 do 4,76 kcal·mol<sup>-1</sup> (Tabela VII w Uzupełnieniu). Podobną energię mają oddziaływania pomiędzy wiążącymi orbitalami wiązań węgiel-wodór z ugrupowań *tert*-butoksylowych a orbitalami antywiązącymi (BD\*) wiązań tlen-czwartorzędowy atom węgla. Wolne pary atomu siarki oddziałują z antywiązącymi orbitalami wiązań krzem-tlen, a ich energie wynoszą od 5,14 do 6,96 kcal·mol<sup>-1</sup>

(Tabela 9). Zaobserwować można również oddziaływania wolnych par elektronowych atomów tlenu z orbitalami antywiązącymi wiązań pomiędzy atomem krzemu a innym atomem tlenu.

**Tabela 9** Analiza macierzy Focka dla acetonu, TBST oraz związku **1** przy użyciu teorii rachunku zaburzeń drugiego rzędu w metodzie NBO. LP – wolne pary elektronowe, BD(1) – orbitale wiążące typu s, BD\*(1) – orbitale antywiązące typu s, RY\* – orbitale Rydberga.

Oddziaływanie donor (i) - akceptor (j)	charakter oddziaływania	$E^{(2)}$ [kcal/mol]
<b>Związek 1</b>		
92.LP(1) O46 → 445.BD*(1) S2-H45	międzycząsteczkowe	1,98
93.LP(2) O46 → 445.BD*(1) S2-H45	międzycząsteczkowe	4,10
85.LP(2) S2 → 467.BD*(1) Si23-O24	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	6,96
85.LP(2) S2 → 468.BD*(1) Si23-O26	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	5,14
86.LP(2) O16 → 467.BD*(1) Si23-O24	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	5,83
87.LP(2) O16 → 468.BD*(1) Si23-O26	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	4,40
88.LP(2) O24 → 456.BD*(1) O16-Si23	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	4,06
90.LP(1) O26 → 467.BD*(1) Si23-O24	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	5,59
91.LP(2) O26 → 444.BD*(1) S2-Si23	wewnątrzcząsteczkowe/TBST	6,25
93.LP(2) O46 → 486.BD*(1) C47-C48	wewnątrzcząsteczkowe/aceton	15,37
93.LP(2) O46 → 487.BD*(1) C47-C49	wewnątrzcząsteczkowe/aceton	18,29
92.LP(1) O46 → 386.RY*(1) C47	wewnątrzcząsteczkowe/aceton	14,50
<b>Aceton</b>		
16.LP(2) O4 → 81.BD*(1) C1-C2	wewnątrzcząsteczkowe	18,55
16.LP(2) O4 → 85.BD*(1) C2-C3	wewnątrzcząsteczkowe	18,55
15.LP(1) S2 → 27.RY*(1) C2	wewnątrzcząsteczkowe	15,63
<b>TBST</b>		
85.LP(2) S2 → 467.BD*(1) Si23-O24	wewnątrzcząsteczkowe	6,96
85.LP(2) S2 → 468.BD*(1) Si23-O26	wewnątrzcząsteczkowe	5,02
86.LP(1) O16 → 467.BD*(1) Si23-O24	wewnątrzcząsteczkowe	5,61
87.LP(2) O16 → 468.BD*(1) Si23-O26	wewnątrzcząsteczkowe	9,34
88.LP(1) O24 → 456.BD*(1) O16-Si23	wewnątrzcząsteczkowe	3,95
90.LP(1) O26 → 467.BD*(1) Si23-O24	wewnątrzcząsteczkowe	5,42
91.LP(2) O26 → 444.BD*(1) S2-Si23	wewnątrzcząsteczkowe	5,98

**Tabela 10** Wybrane obliczone (DFT/ BLYP/6- 31G(d,p)) odległości międzyatomowe w acetonie, TBST oraz związku **1**. Numeracja atomów jak na Rysunku 4.

wiązanie	aceton [Å]	TBST [Å]	<b>1</b> [Å]
<b>S2-H45</b>		1,360	1,363
<b>Si23-S2</b>		2,185	2,177
<b>Si23-O16</b>		1,647	1,651
<b>Si23-O24</b>		1,653	1,650
<b>Si23-O26</b>		1,655	1,661
<b>C47-O46</b>	1,226		1,229
<b>C47-C48</b>	1,529		1,524
<b>C47-C49</b>	1,529		1,524



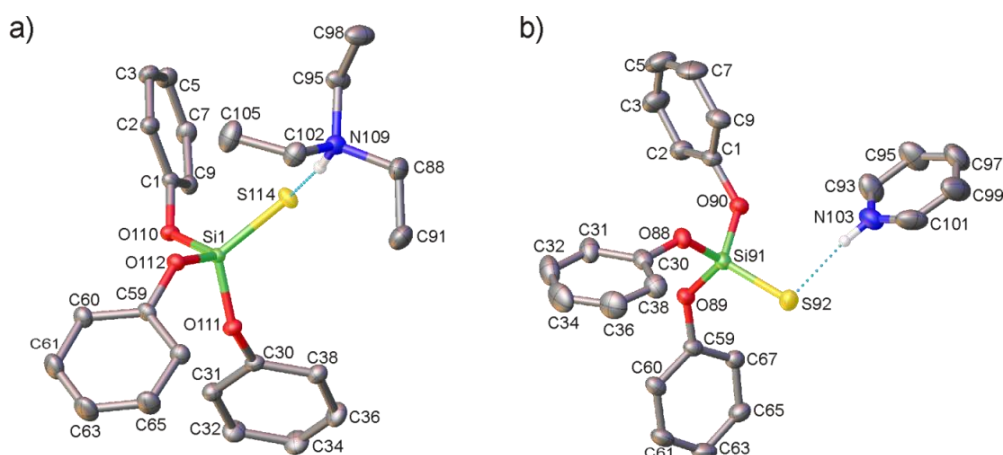
Na podstawie analizy macierzy Focka dla związku **1** przy użyciu teorii rachunku zaburzeń drugiego rzędu w metodzie NBO można powiedzieć, że słabe wiązanie wodorowe pomiędzy cząsteczkami TBST i acetonu wynika z oddziaływania wolnych par elektronowych karbonylowego atomu tlenu z orbitalami BD\* wiązania siarka-wodór (Tabela 9). Sumaryczna energia tych oddziaływań wynosi 6,08 kcal·mol<sup>-1</sup>. Obliczenia wskazują również na występowanie bardzo słabych oddziaływań (0,15–0,19 kcal·mol<sup>-1</sup>) pomiędzy elektronami orbitalu BD wiązania S2–H45 i jednocentrowego orbitalu Rydberga (RY\*) karbonylowego atomu tlenu (Tabela VII w Uzupełnieniu).

Badania omówione w tym podrozdziale stały się podstawą publikacji: A. Mielcarek, A. Dołęga, *Weak hydrogen bonding interaction S–H···O=C studied by FT-IR spectroscopy and DFT calculations*. J. Mol. Struct., 1103 (2016) 217–223.

#### 4.1.1.2 Krystalograficzna, spektroskopowa i teoretyczna analiza oddziaływań w solach TDST z trietyloaminą i pirydyną

Reakcja TDST z trietyloaminą oraz pirydyną prowadzi do otrzymania w formie stałej soli silanotiolanowych, w których dochodzi do przeniesienia protonu z grupy tiolowej na atom azotu – czy to aminy trzeciorzędowej, czy też pierścienia aromatycznego pirydyny. Przeniesienie takie nie było obserwowane w przypadku tlenowego akceptora protonu, jakim był aceton w związku **1**.

Obie sole TDST: **2** (z trietyloaminą) oraz **3** (z pirydyną) krystalizują z roztworu substratów w toluenie w niskiej temperaturze. Pomiar rentgenostrukturalne dla kryształów związku **2** były wykonywane w 90, 120, 150, 165, 180, 210 oraz 240 K. Podczas pomiaru w 270 K monokryształ związku **2** uległ dekompozycji i zsunął się z kapilary, do której był przymocowany. Kryształy związku **3** były badane w zakresie 90–270 K z krokiem temperaturowym 30 K. Podstawowe dane krystalograficzne dla obu związków zostały zebrane w Tabelach I i II w Uzupełnieniu. Struktury molekularne związków na podstawie pomiarów krystalograficznych wraz z numeracją atomów zostały zaprezentowane na Rysunku 7.



**Rysunek 7** Struktury molekularne związków: a. **2**, b. **3**. Grupy izopropylowe TDST oraz atomy wodoru niebiorące udziału w tworzeniu wiązań wodorowych zostały pominięte dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań na poziomie 50%.



Nie obserwowano przejść fazowych w kryształach związków **2** i **3** w zastosowanym zakresie temperatur pomiaru. Wszystkie cząsteczki w obu rodzajach kryształów leżą w pozycjach ogólnych. Objętości komórek elementarnych są podobne dla obu związków (ok. 4000 Å<sup>3</sup>), co jest związane z taką samą liczbą cząsteczek soli w komórce ( $Z = 4$ ). Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się objętość komórek elementarnych dla obu związków (Tabele I i II w Uzupełnieniu).

W związku **2** oba rodzaje połączonych wiązaniem wodorowym cząsteczek (silanotiolan oraz trietyloamina) wykazują helikalną chiralność [155]. Choć oba helikalne enancjomery TDST<sup>-</sup> obserwowane są w kryształach **2**, to kation trietyloamoniowy występuje w nich tylko w jednej helikalnej formie. To z kolei wymusza rozwiązanie struktury w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej  $C_c$ . W kryształach związku **3** anion TDST<sup>-</sup> również obecny jest w postaci obu helikalnych enancjomerów, które związane są z niechiralnymi kationami pirydyniowym, co sprawia, że sól **3** krystalizuje w centrosymetrycznej grupie  $P2_1/c$ .

Parametry wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem (CAHB) w zależności od temperatury pomiaru dla obu soli zostały zebrane w Tabeli 11. Odległości pomiędzy atomem azotu (donorem protonu) a atomem siarki (akceptorem protonu) D<sup>+</sup>⋯A są różne dla obu związków. Odległość N<sup>+</sup>⋯S<sup>-</sup> jest krótsza o około 0,06 Å we wszystkich temperaturach dla związku **3**. W obu związkach odległość D<sup>+</sup>⋯A zmienia się wraz z temperaturą (Tabela 11 i Rysunek 8). Dla związku **2** zmiana ta oznacza ona mały, choć regularny wzrost odległości D<sup>+</sup>⋯A wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Odległości N<sup>+</sup>–H oraz H<sup>+</sup>⋯S<sup>-</sup> wskazują, że w związku **2** proton jest związany z atomem azotu trietyloaminy (Rysunek 8a i 8b). Obliczone powierzchnie Hirshfelda (Rysunek 9a i 9b) również potwierdzają, że najważniejszym oddziaływaniem międzycząsteczkowym w solach **2** i **3** są wiązania wodorowe pomiędzy atomami siarki i azotu.

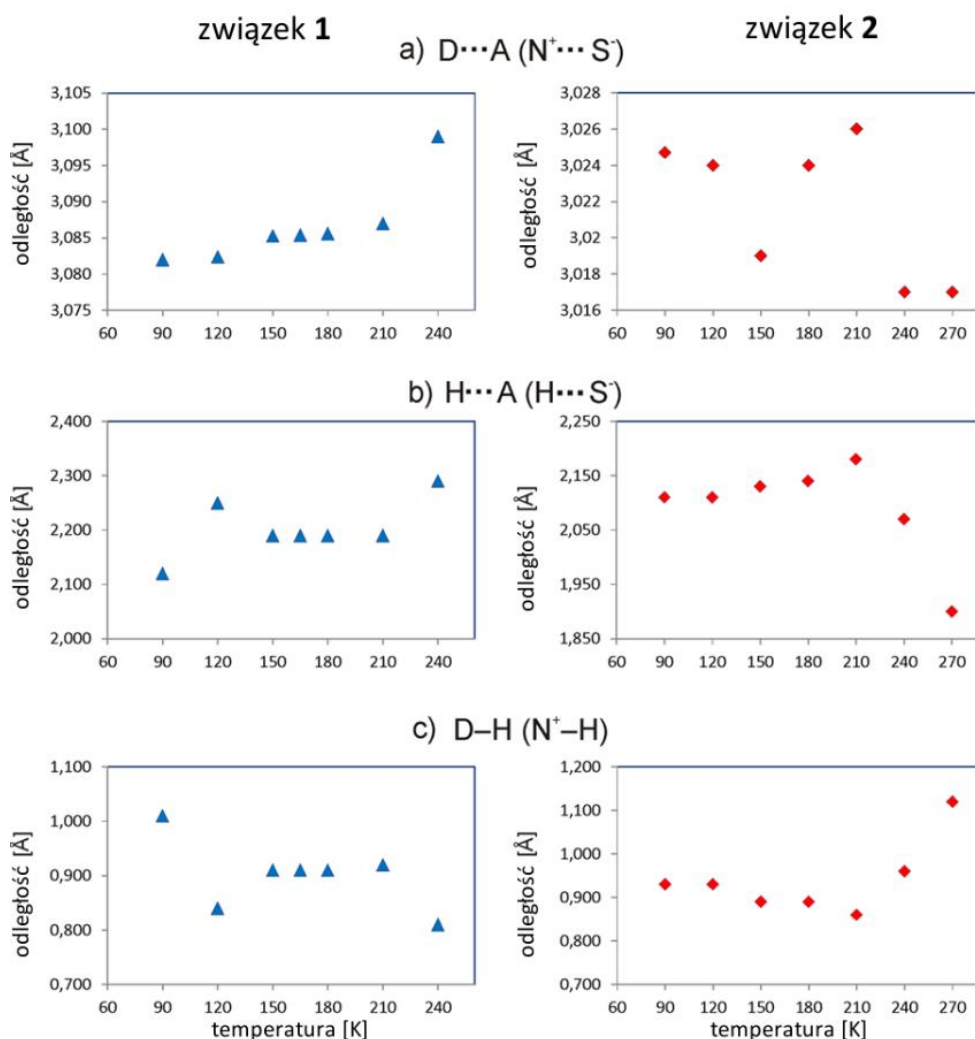
W przypadku związku **3** do 210 K odległość donor-akceptor D<sup>+</sup>⋯A rośnie podobnie jak dla związku **2** z wyjątkiem temperatury 150 K (pomiar, którego wyniki odbiegają od pozostałych). W 240 K i 270 K obserwowane jest nagłe zmniejszenie odległości D<sup>+</sup>⋯A, któremu wydaje się towarzyszyć przeniesienie protonu z atomu azotu na atom siarki. Wynik ten jest zgodny z tym, co zaobserwowano w widmie NMR związku **3**. W widmie tym, wykonanym w temperaturze pokojowej w benzenie-d<sub>6</sub>, stwierdzono obecność sygnałów od protonu grupy tiolowej S–H, co może świadczyć o braku przeniesienia protonu z grupy tiolowej na pirydynowy atom azotu w wyższych temperaturach.

Widmo NMR związku **2** w toluenie-d<sub>8</sub> jest bardziej skomplikowane niż widmo pochodnej pirydyniowej. Na podstawie przesunięć chemicznych można odnotować obecność dwóch form związku krzemosiarkowego w widmie <sup>1</sup>H NMR związku **2**: jako silanotiolu TDST (w mniejszości) oraz jako silanotiolanu TDST<sup>-</sup> (w większości). Wzajemny stosunek obu form zależy od stężenia roztworu pomiarowego (Tabela VIII w Uzupełnieniu). W przeciwieństwie do widma <sup>1</sup>H NMR związku **3**, proton biorący udział w wiązaniu wodorowym (czy to S–H, czy N<sup>+</sup>–H) w widmie <sup>1</sup>H NMR związku **2** jest trudny do zidentyfikowania. Występuje bardzo poszerzone pasmo przy 10,27 ppm, które prawdopodobnie jest generowane w wyniku wymiany protonu pomiędzy trietyloaminą i TDST. Co ciekawe, w widmach NMR związku **2** jest obserwowana tylko jedna forma trietyloaminy (na podstawie przesunięć chemicznych można przypuszczać, że jest to forma nieprotonowana). Wyniki te sugerują występowanie równowagi chemicznej w reakcji tworzenia się pary jonowej pomiędzy silanotiolem a trietyloaminą w roztworze toluenowym, która inicjowana jest w temperaturze pokojowej.

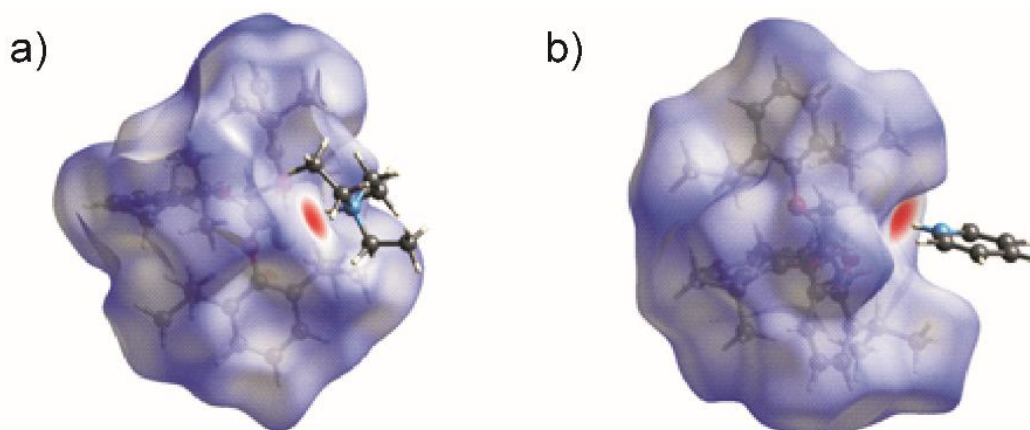
W celu lepszego wyjaśnienia obserwowanych eksperymentalnie zjawisk związanych z występowaniem wspomagane go ładunkiem wiązania wodorowego między siarkowym akceptorem protonu a azotowym alifatycznym lub aromatycznym donorem protonu zostały wykonane obliczenia DFT przy użyciu programów ADF oraz Gaussian09.

**Tabela 11** Parametry wiązań wodorowych typu  $N^+—H\cdots S^-$  w strukturach związków **2** i **3** w zależności od temperatury pomiaru krystalograficznego.

Temperatura [K]	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
<b>związek 2</b>				
90	1,01(4)	2,12(4)	3,082(3)	158(3)
120	0,84(3)	2,25(3)	3,0824(19)	171(2)
150	0,91(2)	2,19(2)	3,0853(16)	167.7(18)
165	0,91(3)	2,19(3)	3,0854(18)	169(2)
180	0,91(3)	2,19(3)	3,0856(19)	168(2)
210	0,92(3)	2,19(4)	3,087(2)	167(3)
240	0,81(7)	2,29(7)	3,099(4)	176(6)
<b>związek 3</b>				
90	0,93(3)	2,11(3)	3,0247(19)	168(3)
120	0,93(3)	2,11(3)	3,024(2)	167(3)
150	0,89(3)	2,13(3)	3,019(2)	172(3)
180	0,89(3)	2,14(3)	3,024(2)	172(3)
210	0,86(4)	2,18(4)	3,026(3)	170(3)
240	0,96(4)	2,07(4)	3,017(3)	167(3)
270	1,12(3)	1,90(5)	3,017(3)	172(4)



**Rysunek 8** Korelacja pomiędzy temperaturą pomiaru a odległościami międzycząsteczkowymi: a. D $\cdots$ A [Å]; b. H $\cdots$ A [Å]; c. D—H [Å] w związku **2** (lewa część rysunku) oraz w związku **3** (prawa część rysunku).



**Rysunek 9** Powierzchnie Hirshfelda dla związków: a. **2**, b. **3**. Czerwony kolor: normalizowane kontakty  $d_{\text{norm}}$  krótsze niż suma promieni van der Waalsa (**2**  $d_{\text{norm}} = -0,499$ ; **3**  $d_{\text{norm}} = -0,557$ ). Biały kolor: kontakty van der Waalsa (**2**  $d_{\text{norm}} = 0,639$ ; **3**  $d_{\text{norm}} = 0,666$ ). Niebieski kolor: normalizowane kontakty  $d_{\text{norm}}$  dłuższe niż suma promieni van der Waalsa (**2**  $d_{\text{norm}} = 1,580$ ; **3**  $d_{\text{norm}} = 1,818$ ).

Energia wiązania wodorowego  $\Delta E$  została obliczona jako różnica pomiędzy sumą energii izolowanych cząsteczek substratów a energią zoptymalizowanych struktur **2** lub **3**:

$$\Delta E_2 = E_{\text{TDST}} + E_{\text{TEA}} - E_2$$

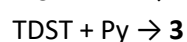
$$\Delta E_3 = E_{\text{TDST}} + E_{\text{Py}} - E_3$$

Wartości tych energii zostały zebrane w Tabeli 12. Można zauważyć, że wartości energii obliczone przy użyciu funkcjonału BLYP-D w programie ADF są niższe. Dla związku **2** różnice te są nieznaczne, jednak w przypadku związku **3**, znacznie bardziej miękkiego w rozumieniu teorii Pearsona, różnica wynosi niemal 50%. Korekcja dyspersji w programie Gaussian09 wskazuje na większe energie wiązania między anionem TDST a protonowanymi związkami azotowymi. Obie metody wskazują jednak, że oddziaływanie jest słabsze dla soli **3**, co było również widoczne podczas pomiarów rentgenowskich, NMR i FT-IR.

**Tabela 12** Obliczone energie wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem (CAHBs) w strukturach związków **2** i **3** w zależności od użytego do optymalizacji programu komputerowego (ADF lub Gaussian09).

	jednostki	$\Delta E_2$ (zw. <b>2</b> )	$\Delta E_3$ (zw. <b>3</b> )
ADF	[Hartree]	-0,0359	-0,0146
GGA BLYP-D XC/TZP	[kcal·mol <sup>-1</sup> ]	-22,6	-9,2
	[kJ/mol]	-94,6	-38,5
Gaussian09	[Hartree]	-0,0378	-0,0223
B3LYP/6-31G(d,p) counterpoise	[kcal·mol <sup>-1</sup> ]	-23,7	-14,0
	[kJ/mol]	-99,3	-58,6

Tabela 13 zawiera dane termodynamiczne dla substratów i produktów reakcji tworzenia związków **2** i **3**, które można podsumować równaniami:



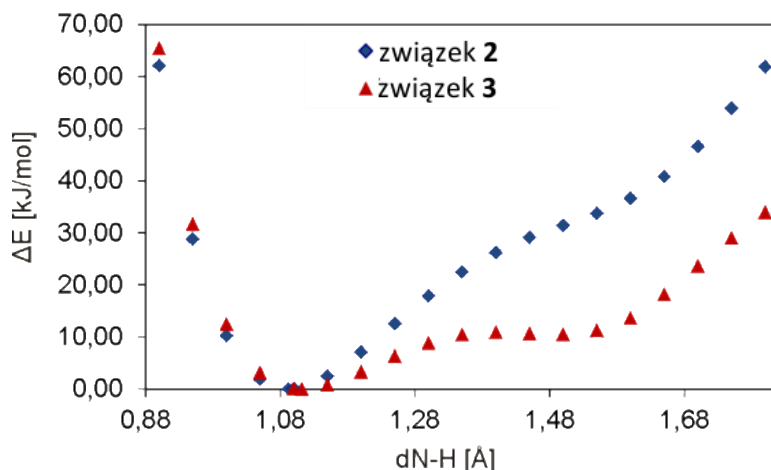
Ponieważ produkty w ich postaci krystalicznej zostały wyizolowane z roztworu, przyjęto, że niektóre jony powstawały przed krystalizacją. Zdeprotonowana forma TDST<sup>-</sup>, jak również protonowane TEAH<sup>+</sup> oraz PyH<sup>+</sup>, występują w roztworze w równowadze z odpowiednimi neutralnymi cząsteczkami. Zatem entalpia protonowania może zostać obliczona na podstawie danych termodynamicznych.

Największa zmiana entalpii protonowania ( $\Delta H_{\text{prot}}$ ) obserwowana jest dla reakcji powstawania cząsteczki TDST ( $\Delta H_{\text{protTDST}} = -319,87 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), która jest substratem w obu reakcjach powstawania soli. Zysk energetyczny z powstawania jonów trietyloamoniowego (TEAH<sup>+</sup>) i pirydyniowego (PyH<sup>+</sup>) wynosi odpowiednio  $\Delta H_{\text{protTEAH}^+} = -239,96 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  oraz  $\Delta H_{\text{protPyH}^+} = -228,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Wykorzystując prawo Hessa okazuje się, że utworzenie mieszaniny poszczególnych jonów znajdujących się w strukturach krystalicznych, TDST<sup>-</sup> + TEAH<sup>+</sup> lub TDST<sup>-</sup> + PyH<sup>+</sup>, skutkuje dodatnimi wartościami  $\Delta H$ . Jednak energia Gibbsa ( $\Delta G^{298,15}$ ) dla reakcji tworzenia związków **2** i **3** jest już bardzo zbliżona do zera i wynosi  $\Delta G^{298,15} = -3,70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla reakcji tworzenia **2** oraz  $\Delta G^{298,15} = +1,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  dla reakcji tworzenia soli **3**.

**Tabela 13** Energia całkowita (E), energia punktu zerowego (ZPE), entropia (S) oraz entalpie skorygowane o czynniki temperaturowe ( $H_{\text{term}}$  i  $G_{\text{term}}$ ) w 289,15 K dla związków **2** i **3**.

	E [a.u.]	ZPE [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	S [cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	H <sub>term</sub> [a.u.]	G <sub>term</sub> [a.u.]
TDST	-2316,5081855	529,431	255,78	-2315,66354	-2315,78507
TDST	-2317,0257646	535,829	261,887	-2316,170923	-2316,295354
TEA	-292,4659821	135,516	93,264	-292,24908	-292,293392
TEAH <sup>+</sup>	-292,8617052	145,358	93,136	-292,629118	-292,67337
Py	-248,3097369	58,496	68,647	-248,215574	-248,24819
PyH <sup>+</sup>	-248,6863164	67,482	69,068	-248,577832	-248,610649
<b>2</b>	-2609,5295662	676,512	303,309	-2608,450532	-2608,594644
<b>3</b>	-2565,357818	597,594	286,499	-2564,404548	-2564,540673

Zarówno pomiary rentgenostrukturalne w zadanym zakresie temperatur, jak i zmierzone w temperaturze pokojowej widma NMR w benzenie-d<sub>6</sub> związków **2** i **3** wskazywały na to, że w badanych układach prawdopodobnie współistnieć mogą dwie formy związku krzemosiarkowego: silanotiol TDST (w mniejszości) oraz silanotiolan TDST<sup>-</sup> (w większości). Aby sprawdzić, która z form jest bardziej stabilna, a więc niżej energetyczna, wykonany został skan hiperpowierzchni zrelaksowanej energii potencjalnej wraz ze zmieniającą się odległością między atomami azotu i wodoru ( $d_{\text{N-H}}$ ) w zakresie 0,9 – 1,8 Å z krokiem wynoszącym 0,05 Å. Dla związku **3** wykazano obecność dwóch minimów na wykresie zmian energii potencjalnej w funkcji zmieniającej się odległości azot-wodór (Rysunek 10, czerwone trójkąty). Pierwsze, głębsze minimum osiągnięte jest przez układ przy odległości  $d_{\text{N-H}} = 1,11 \text{ Å}$ . Odpowiada to strukturze soli, w której atom wodoru z grupy tiolowej TDST zostaje przeniesiony na pirydynowy atom azotu. Drugie minimum obserwowane jest przy  $d_{\text{N-H}} = 1,50 \text{ Å}$ . Odległość ta jest niemal połową odległości między atomami azotu i siarki w związku **3**. Energia tego drugiego minimum jest tylko o 2,52 kcal·mol<sup>-1</sup> wyższa niż dla minimum przy  $d_{\text{N-H}} = 1,11 \text{ Å}$ , a bariera energetyczna pomiędzy minimami wynosi 0,09 kcal·mol<sup>-1</sup>. Oznacza to, że proton w związku **3** może zajmować również pozycję w odległości 1,5 Å od atomu azotu, co sugeruje występowanie dwóch rodzajów wiązań wodorowych w tym układzie: wiązania wodorowego wspomaganego ładunkiem ( $\text{N}^+\text{-H} \cdots \text{S}^-$ ) oraz wiązania bez takiego wspomaganie ( $\text{N} \cdots \text{H-S}$ ). W przypadku związku **2** skan hiperpowierzchni energii potencjalnej wykazuje wyraźne minimum przy  $d_{\text{N-H}} = 1,06 \text{ Å}$ , a krzywa ulega następnie wypłaszczeniu przy odległości  $d_{\text{N-H}} = 1,50 \text{ Å}$  bez wyraźnego drugiego minimum (Rysunek 10, niebieskie romby).



**Rysunek 10** Skan hiperpowierzchni zrelaksowanej energii potencjalnej wraz ze zmieniającą się odległością pomiędzy atomami azotu i wodoru w zakresie 0,9 – 1,8 Å z krokiem wynoszącym 0,05 Å dla związku **2** (romby) oraz związku **3** (trójkąty). DFT/B3LYP/6-31G(d,p)/GD3BJ.

Obecność dwóch form związku **3** (soli oraz kompleksu składającego się z połączonych wiązaniem wodorowym obojętnych cząsteczek) w kryształach w temperaturze pokojowej potwierdza również widmo FT-IR wykonane metodą ATR (Rysunek III w Uzupełnieniu). W widmie tym obserwowane jest bardzo szerokie pasmo drgań w zakresie 2120–2700  $\text{cm}^{-1}$ , osiągające maksimum przy 2270–2230  $\text{cm}^{-1}$ , które odpowiada prawdopodobnie drganiom grupy tiolowej, spolaryzowanej poprzez utworzenie adduktu z pirydyną. W substracie (TDST) pasmo drgań SH obserwowane jest przy 2556  $\text{cm}^{-1}$ . W widmie FT-IR związku **3** obecne są również dwa intensywne pasma drgań przy 2038 i 1929  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom grupy NH. Obecność tych dwóch pasm może implikować ułatwione przenoszenie protonu między atomami siarki i azotu z powodu niskiej bariery energetycznej, co sugerowały wyniki skanu powierzchni energii potencjalnej od odległości N-H (Rysunek 10, niebieskie romby). Taki kształt eksperymentalnych widm potwierdza tworzenie dwóch typów wiązań wodorowych:  $^*\text{N-H}\cdots\text{S}$  i  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{S}$  w badanych kryształach.

W widmie FT-IR związku **2** (Rysunek II w Uzupełnieniu) drganie grupy tiolowej staje się bardziej intensywne niż w wyjściowym silanotiolu i ulega przesunięciu do 2557 oraz 2521  $\text{cm}^{-1}$ . Obecne w widmie jest również szerokie pasmo z dwoma maksimami przy 2392 oraz 2343  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadające drganiom N-H. Obecność podwójnych maksimów w obu pasmach (grupy tiolowej i aminowej), podobnie jak miało to miejsce dla związku **3**, może sugerować ułatwiony transport protonu pomiędzy atomami siarki i azotu w przypadku związku **2**. Efekt ten może być dodatkowo wzmacniany przez stosunkowo wysoką temperaturę pomiaru widm IR (temperatura pokojowa, około 293 K).

Wykonanie analizy NBO dla związków **2** i **3** było niemożliwe ze względu na ograniczenia oprogramowania, które dotyczyły liczby atomów w badanych strukturach.

Badania omówione w tym podrozdziale stały się podstawą publikacji: A. Mielcarek, M. Daszkiewicz, K. Kazimierzczuk, A. Ciborska, A. Dołęga, *Variable-temperature X-ray diffraction study of structural parameters of NH---S hydrogen bonds in triethylammonium and pyridinium silanethiolates*. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci, 72 (2016) 763-770.

4.1.1.3 Porównanie tlenowego i azotowego (alifatycznego i aromatycznego) akceptora protonu w wiązaniach wodorowych tworzonych przez silanotiole

Analizowane związki krzemosiarkowe (TDST oraz TBST) w obecności tlenowego i azotowego akceptora protonu wykazują odmienne zachowanie. W Tabeli 14 podsumowano właściwości trzech rodzajów układów: z tlenowym, alifatycznym azotowym oraz aromatycznym azotowym akceptorem protonu oraz krzemosiarkowym donorem protonu. Zebrane w Tabeli 14 dane dotyczą zachodzenia zjawiska przeniesienia protonu w układzie, parametrów geometrycznych i energetycznych wiązań wodorowych oraz wpływu wiązania wodorowego na widmo w podczerwieni układu.

**Tabela 14** Porównanie wiązań wodorowych tworzonych przy udziale tlenowego i azotowego (alifatycznego oraz aromatycznego) akceptora protonu oraz silanotiole.

<i>Rodzaj akceptora</i>		
<b>Tlenowy (aceton)</b>	<b>Azotowy alifatyczny (TEA)</b>	<b>Azotowy aromatyczny (Py)</b>
<u><i>Przeniesienie protonu</i></u>		
<b>brak</b> wiązanie: S–H···O=C	<i>w niższych temperaturach:</i> <b>tak</b> wiązanie: $\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}^+$  <i>w wyższych temperaturach:</i> <b>równowagowa mieszanina</b> wiązania: $\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}^+$ oraz S–H···N	<i>w niższych temperaturach:</i> <b>tak</b> wiązanie: $\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}^+$  <i>w wyższych temperaturach:</i> <b>równowagowa mieszanina</b> wiązania: $\text{S}\cdots\text{H}-\text{N}^+$ oraz S–H···N
<u><i>Parametry wiązania wodorowego</i></u>		
$d_{\text{O}\cdots\text{S}} = 3,551 \text{ \AA}^a$ $d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 1,362 \text{ \AA}^a$ $d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2,205 \text{ \AA}^a$ $\angle \text{S}-\text{H}\cdots\text{O} = 168,7^\circ^a$	$d_{\text{N}\cdots\text{S}} = 3,082 - 3,099 \text{ \AA}^b$ $d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 2,12 - 2,29 \text{ \AA}^b$ $d_{\text{N}\cdots\text{H}} = 0,81 - 1,01 \text{ \AA}^b$ $\angle \text{S}-\text{H}\cdots\text{O} = 158 - 176^\circ^b$	$d_{\text{N}\cdots\text{S}} = 3,017 - 3,0247 \text{ \AA}^b$ $d_{\text{S}\cdots\text{H}} = 1,90 - 2,18 \text{ \AA}^b$ $d_{\text{N}\cdots\text{H}} = 0,86 - 1,12 \text{ \AA}^b$ $\angle \text{S}-\text{H}\cdots\text{O} = 167 - 172^\circ^b$
<u><i>Podczerwień</i></u>		
$\nu_{\text{SH TBST}} = 2592 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{SH 1}} = 2561 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\nu_{\text{SH}} = 21 \text{ cm}^{-1}$  $\nu^1_{\text{X=O 1}} = 1717 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{SH TDST}} = 2556 \text{ cm}^{-1}$ $\nu^1_{\text{SH 1}} = 2557 \text{ cm}^{-1}$ $\nu^2_{\text{SH 1}} = 2521 \text{ cm}^{-1}$ $\Delta\nu_{\text{SH}} = 35 \text{ cm}^{-1}$  $\nu^1_{\text{NH 1}} = 2392 \text{ cm}^{-1}$ $\nu^2_{\text{NH 1}} = 2343 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{SH TDST}} = 2556 \text{ cm}^{-1}$ $\nu^1_{\text{SH 2}} = 2120 - 2700 \text{ cm}^{-1}$  $\nu^1_{\text{NH 1}} = 2038 \text{ cm}^{-1}$ $\nu^2_{\text{NH 1}} = 1929 \text{ cm}^{-1}$
<u><i>Energia oddziaływania</i></u>		
$\Delta E_1 = -5,03 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1a}$	$\Delta E_1 = -22,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1a}$ $\Delta E_1 = -23,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1c}$	$\Delta E_1 = -9,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1a}$ $\Delta E_1 = -14,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1c}$
<i>słabe wiązanie wodorowe</i>	<i>wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem</i>	<i>słabe wiązanie wodorowe wspomagane ładunkiem</i>

<sup>a</sup> obliczone (ADF GGA: BLYP-D/TZP); <sup>b</sup> różne temperatury pomiaru; <sup>c</sup> obliczone (Gaussian98 B3LYP/6-31G(d,p))



Oddziaływanie pomiędzy silanotiolem a acetonem (tlenowym akceptorem protonu) w roztworze nie jest związane z wystąpieniem zjawiska przeniesienia protonu z grupy tiolowej TBST na karbonylowy atom tlenu cząsteczki acetonu. Z kolei obecność w otoczeniu silanotiolu azotowego akceptora protonu wiąże się w niższych temperaturach z przeniesieniem protonu z grupy tiolowej TDST na atom azotu (alifatycznych lub aromatyczny). Prowadzi to do utworzenia kryształów soli, w której kation i anion połączone są wiązaniem wodorowym wspomaganym ładunkiem ( $^{-}S\cdots H-N^{+}$ ). Dane spektroskopowe wskazują zaś, że układ silanotiol – azotowy akceptor protonu w wyższej temperaturze ma tendencję do występowania w postaci równowagowej mieszaniny, w której obecne są zarówno jony (silanotiolan i kation amoniowy/pirydyniowy), jak i neutralne cząsteczki (silanotiol i amina). W mieszaninie takiej wiązania wodorowe opisywane mogą być zatem zarówno jako wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem ( $^{-}S\cdots H-N^{+}$ ), jak i jako słabe wiązania wodorowe ( $S-H\cdots N$ ).

Wiązania wodorowe tworzone przy udziale azotowych akceptorów protonu są nieznacznie krótsze niż te z tlenowym akceptorem. Odległości między donorem protonu a jego akceptorem w solach **2** (z trietyloaminą) i **3** (z pirydyną) są jednak aż o ok. 0,5 Å krótsze niż analogiczna odległość w układzie **1** (z acetonem). Z kolei kąt wiązania wodorowego we wszystkich rodzajach układów jest porównywalny i zbliżony wartością do kątów wiązań wodorowych typu  $N\cdots H\cdots S$  w związkach kompleksowych (*vide* Tabela 6).

Występowanie zjawiska wspomaganego ładunkiem w wiązaniach wodorowych z udziałem azotowych akceptorów zwiększa siłę takiego oddziaływania. Energia wiązania wodorowego z udziałem atomu tlenu jest prawie dwukrotnie mniejsza niż analogicznego oddziaływania z aromatycznym atomem azotu i ponad czterokrotnie mniejsza niż dla wiązania z alifatycznym atomem azotu.

#### 4.1.2 Pirydynowy a aminopirydynowy akceptor protonu grupy tiolowej

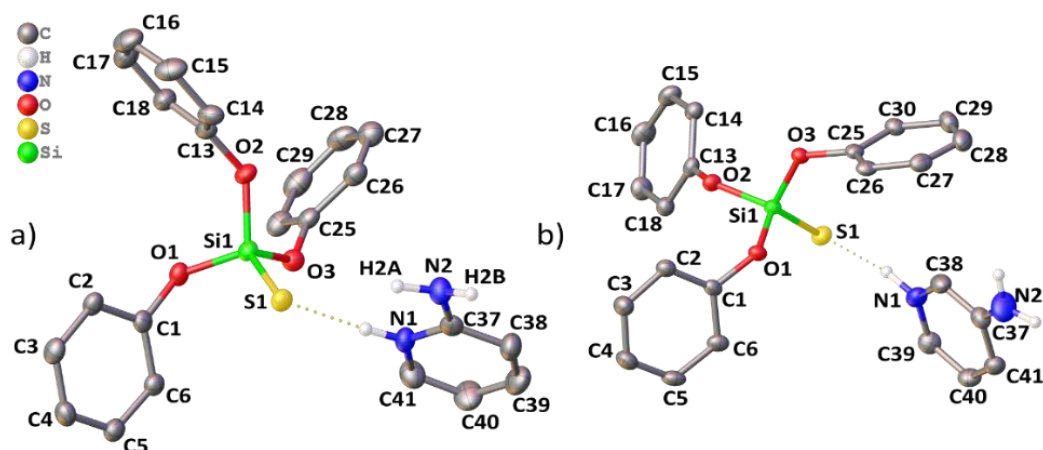
W tej części pracy zostaną przedstawione wyniki badań rentgenostrukturalnych, spektroskopowych i teoretycznych nad wiązaniami wodorowymi tworzonymi przez silanotiol TDST z aminopirydynami (2-aminopirydyną – związek **4**, 3-aminopirydyną – związek **5**) oraz z aminometylopirydynami (3-aminometylopirydyną – związek **6**, 4-aminometylopirydyną – związek **7**). Dla serii syntez z aminopirydynami nie otrzymano w formie monokrystalicznej związku z 4-aminopirydyną. Z kolei w przypadku syntez z aminometylopirydynami nie powstawała w formie krystalicznej pochodna 2-aminometylopirydynowa. Dane dla amino- i aminometylopirydynowych soli TDST zostaną porównane z wynikami otrzymanymi dla soli TDST z pirydyną (związek **3**).

##### 4.1.2.1 Krystalograficzna, spektroskopowa i teoretyczna analiza oddziaływań w aminopirydyniowych solach TDST

Reakcja silanotiolu TDST z 2-aminopirydyną (związek **4**) i 3-aminopirydyną (związek **5**) prowadzi do otrzymania związków w postaci monokrystalicznej. Są one solami, w których podobnie jak dla związku pirydyniowego **3** doszło do przeniesienia protonu z grupy tiolowej TDST na aromatyczny atom azotu (Rysunek 11). Z czasem dochodzi do dekompozycji związków **4** i **5** do przypominającej uwodniony żel krzemionkowy bezpostaciowej masy i to niezależnie od temperatury przechowywania. Prawdopodobnie zjawisko to wynika z katalizowania przez aminopirydyny (jako zasady azotowe) reakcji hydrolizy aryloksysilanotiolanu, co zostało już wcześniej odnotowane [154].

Zarówno związek **4**, jak i **5** krystalizują w układzie jednoskośnym w centrosymetrycznych grupach, odpowiednio  $C2/c$  oraz  $P2_1/c$  (Tabela III w Uzupełnieniu). W kryształach tych anion TDST obecny jest w postaci obu helikalnych enancjomerów, które podobnie jak w związku **3** oddziałują z

niechiralnymi kationami. Wszystkie atomy leżą w pozycjach ogólnych. W komórce elementarnej związku **4** obecnych jest 8 cząsteczek soli, zaś związku **5** są to 4 cząsteczki. Struktury molekularne obu związków wraz z numeracją atomów zostały przedstawione na Rysunku 11 (grupy diizopropylowe oraz niebiorące udziału w wiązaniu wodorowym atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku).



**Rysunek 11** Struktury molekularne związków: a. **4**, b. **5**. Grupy izopropylowe TDST oraz atomy wodoru niebiorące udziału w tworzeniu wiązań wodorowych zostały pominięte dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań na poziomie 50%. Wiązania wodorowe pomiędzy parą oddziałujących jonów zaznaczono przerywaną linią.

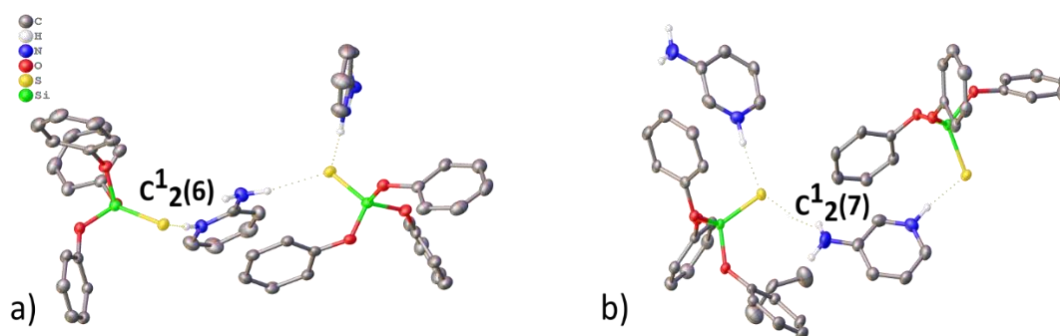
**Tabela 15** Parametry geometryczne wiązań wodorowych typu  $N^+—H\cdots S^-$  oraz  $N—H\cdots S^-$  w strukturach związków **4** i **5**.

	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
<b>związek 4</b>				
N1—H1 $\cdots$ S1	0,94 (5)	2,27 (5)	3,181 (5)	165 (4)
N2—H2A $\cdots$ S1	0,99 (5)	2,64 (5)	3,492 (5)	145 (4)
N2—H2B $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,97 (5)	2,42 (6)	3,363 (5)	167 (4)
<b>związek 5</b>				
N2—H2A $\cdots$ S1	0,84 (4)	2,74 (4)	3,426 (3)	140 (3)
N1—H1 $\cdots$ S1 <sup>ii</sup>	1,03 (3)	2,10 (4)	3,113 (2)	168 (3)

Operacje symetrii: (i)  $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ .

Kationy i aniony w związkach **4** i **5** oddziałują ze sobą poprzez wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem  $N^+—H\cdots S^-$ , tworzące się pomiędzy tiolanowym atomem siarki a pirydyniowym atomem azotu (Rysunek 11, przerywana linia). Sąsiednie pary jonowe łączą się w łańcuchy dzięki słabym wiązaniom pomiędzy tiolanowym atomem siarki jako akceptorem protonu a aminowym atomem azotu jako donorem protonu ( $^+N—H\cdots S^-$ , Rysunek 12). W notacji zaproponowanej przez Etter [153] łańcuchy te mogą być opisane jako  $C^1_2(6)$  dla związku **4** oraz  $C^1_2(7)$  dla związku **5**. Tworzenie się analogicznych łańcuchów wiązań wodorowych zostało zauważono wcześniej dla silanotiolanowych soli imidazoli podstawionych w pozycji 2 grupami metylowymi, etylowymi lub izopropylowymi [20]. Odległość siarka-azot w solach imidazoliowych wynosiła 3,13-3,21 Å, a zatem była porównywalna do odległości w kryształach związków **4** i **5**. Odnotowano, że łańcuchy wiązań wodorowych z podstawionymi imidazolami wykazywały  $\sigma$ -kooperatywność [20].

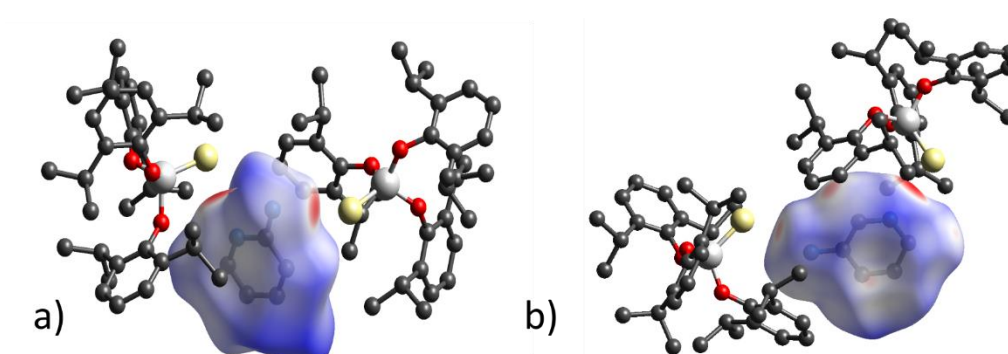




**Rysunek 12** łańcuchy wiązań wodorowych w strukturach związków: a. **4** (łańcuch  $C^{12}(6)$ ); b. **5** (łańcuch  $C^{12}(7)$ ).

W związku **4** tworzy się dodatkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupą aminową a atomem tiolanowej siarki w tej samej parze jonowej (Tabela 15). Jednak jest ono słabsze niż wiązanie spajające dwie pary jonowe ze sobą, o czym świadczą parametry geometryczne: większa odległość proton–akceptor, donor–akceptor oraz mniejszy kąt wiązania niż dla pozostałych dwóch wiązań wodorowych w cząsteczce soli **4**.

Obliczone powierzchnie Hirshfelda dla obu związków potwierdzają, że najważniejszymi oddziaływaniami w analizowanych związkach są wiązania wodorowe z udziałem tiolanowych atomów siarki (Rysunek 13), prowadzące do tworzenia łańcuchów. Zaznaczono je na ilustracji kolorem czerwonym. W strukturze związku **5** obecne są dodatkowo słabe oddziaływania typu C–H $\cdots$  $\pi$  pomiędzy grupą C38–H38 budującą pierścień aminopirydynowy a pierścieniem aromatycznym C25–C30 anionu TDST<sup>-</sup> (Rysunek 13b).



**Rysunek 13** Powierzchnie Hirshfelda dla związków: a. **4**, b. **5**. Czerwony kolor: normalizowane kontakty  $d_{norm}$  krótsze niż suma promieni van der Waalsa (**4**  $d_{norm} = -0,493$ ; **5**  $d_{norm} = -0,548$ ). Biały kolor: kontakty van der Waalsa (**4**  $d_{norm} = 0,525$ ; **5**  $d_{norm} = 0,463$ ). Niebieski kolor: normalizowane kontakty  $d_{norm}$  dłuższe niż suma promieni van der Waalsa (**4**  $d_{norm} = 1,616$ ; **5**  $d_{norm} = 1,469$ ).

W widmie FT-IR związku **4** obecne jest bardzo szerokie pasmo drgań w zakresie 2160–2815  $cm^{-1}$ , którego maksimum przypada na 2552  $cm^{-1}$  (Rysunek IV w Uzupelnieniu). Odpowiada ono prawdopodobnie zarówno drganiom rozciągającym grupy tiolowej  $\nu_{S-H}$ , jak drganiom rozciągającym  $\nu_{N-H}$  sprotonowanego, aromatycznego atomu azotu 2-aminopirydyny. Dla przypomnienia, w substracie TDST pasmo drgań rozciągających grupy tiolowej obserwowane jest przy 2556  $cm^{-1}$  [143]. Obliczenia DFT (ADF GGA:BLYP-D/TZP) sugerują zaś, że drgania rozciągające  $N_{py}-H$

powinny w widmie związku **4** być obserwowane przy  $2454\text{ cm}^{-1}$ . Obecność szerokiego pasma  $2160\text{--}2815\text{ cm}^{-1}$  może być interpretowana dwojako. Po pierwsze, podobnie jak w przypadku soli TDST z pirydyną (związek **3**) w temperaturze pomiaru widma w kryształach obecne mogą być obie formy związku: sól (z wiązaniem wodorowym  $^+\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{S}$ ) oraz kompleks połączony wiązaniem wodorowym obojętnych cząsteczek (z wiązaniem typu  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{S}$ ). Po drugie, obecność takiego szerokiego pasma może wskazywać na zachodzenie zjawiska tunelowania protonu, tworzącego wiązanie wodorowe pomiędzy związkiem krzemosiarkowym a aminopirydyną ( $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{S}$ ) [281].

Oprócz szerokiego pasma w zakresie  $2160\text{--}2815\text{ cm}^{-1}$ , w widmie związku **4** obserwowane są dwa pasma drgań z trzema wierzchołkami w zakresie  $3021\text{--}3124\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3233\text{--}3347\text{ cm}^{-1}$ . Odpowiadają one drganiom rozciągającym  $\nu_{\text{N-H}}$  grupy aminowej, zaangażowanej w tworzenie wiązania wodorowego, łączącego poszczególne pary jonowe w łańcuchy.

Szerokie pasmo drgań w zakresie  $2120\text{--}2760\text{ cm}^{-1}$  obserwowane jest także w widmie związku **5** (Rysunek V w Uzupelnieniu). Maksimum tego pasma przypada na  $2462\text{ cm}^{-1}$ . Interpretacja pochodzenia tego pasma jest analogiczna do tej dla związku **4**. W widmie FT-IR związku **5** obecne jest również jedno pasmo drgań z trzema wierzchołkami ( $3376\text{ cm}^{-1}$ ,  $3297\text{ cm}^{-1}$ ,  $3184\text{ cm}^{-1}$ ), które odpowiada drganiom rozciągającym  $\nu_{\text{N-H}}$  grupy aminowej, zaangażowanej w tworzenie łańcuchów wiązań wodorowych.

Struktury związków **4** i **5** zostały zoptymalizowane w programie ADF (BLYP-D/TZP). Obliczenia wykonano zarówno dla par jonowych związków, jak również dla niewielkiego łańcucha (dwóch par jonowych). Wartości energii struktur po optymalizacji zostały zebrane w Tabeli 16. Zysk energetyczny, wynikający z utworzenia się każdej z soli ( $\Delta E$ ) obliczono jako różnicę między energią produktu i sumaryczną energią substratów:

$$\Delta E_4 = E_4 - (E_{\text{TDST}} + E_{2\text{AP}})$$

$$\Delta E_5 = E_5 - (E_{\text{TDST}} + E_{3\text{AP}})$$

W Tabeli 16 przedstawiono też zysk energetyczny w przeliczeniu na tworzenie się jednego wiązania wodorowego ( $\Delta E'$ ).

**Tabela 16** Obliczone (ADF GGA:BLYP-D/TZP) energie zoptymalizowanych struktur TDST ( $E_{\text{TDST}}$ ), 2-aminopirydyny i 3-aminopirydyny ( $E_{\text{aminopirydyna}}$ ), związku **4** i **5** ( $E_{\text{układ}}$ ) oraz całkowity zysk energetyczny z utworzenia się tych związków ( $\Delta E$ ) i zysk w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe ( $\Delta E'$ ).

	$E_{\text{TDST}}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{aminopirydyna}}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{układ}}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	Liczba wiązań wodorowych	$\Delta E'$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]
związek <b>4</b>	-12124,49	-1828,68	-13968,13	-14,96	2	-7,48
związek <b>4</b> – łańcuch	-12124,49	-1828,68	-27963,09	-56,75	5	-11,35
związek <b>5</b>	-12124,49	-1822,86	-13962,26	-14,91	1	-14,91
związek <b>5</b> - łańcuch	-12124,49	-1822,86	-27947,99	-53,29	3	-17,76

Obliczone energie tworzenia się związków **4** i **5** są porównywalne i wynoszą około  $15\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Występowanie dodatkowego wiązania wodorowego pomiędzy anionem  $\text{TDST}^-$  a grupą aminową kationu 2-aminopirydyniowego ma bardzo nieznaczny wpływ na dodatkową stabilizację układu względem związku **5**, w którym brak oddziaływania tiolanowej siarki z grupą aminową kationu 3-aminopirydyniowego.

Już w przypadku tak krótkiego łańcucha wiązań wodorowych jak połączone ze sobą dwie pary jonowe dla obu analizowanych związków widać, że łańcuchy te charakteryzują się  $\sigma$ -kooperatywnością

(Tabela 16). W przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe energia stabilizacji układu **4** dla pary jonowej wynosi prawie  $7,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , podczas gdy w łańcuchu jest to już ponad  $11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a więc 1,5 razy więcej. Dla układu **5** różnica pomiędzy energią przeliczoną na jedno wiązanie wodorowe dla pary jonowej i krótkiego łańcucha nie jest aż tak duża. Pojedyncze wiązanie wodorowe w łańcuchu ma energię 1,2 razy większą niż wiązanie w parze jonowej.

Dla obu związków orbital HOMO składa się głównie z orbitali wolnej pary elektronowej atomu siarki, zaś w skład orbitalu LUMO w obu związkach wchodzi zdelokalizowane orbitale molekularne typu  $\pi$  aminopirydyn (Rysunek 14).

#### 4.1.2.2 Krystalograficzna, spektroskopowa i teoretyczna analiza oddziaływań w amoniometylopirydynowych solach TDST

Analogicznie do wcześniejszych reakcji TDST z pirydyną i aminopirydynami (związki **3-5**) reakcja tego silanotolu z 3-aminometylopirydyną (związek **6**) i 4-aminometylopirydyną (związek **7**) prowadzi do otrzymania odpowiednich soli. Jednak w przeciwieństwie do wcześniej omawianych związków protonowaniu ulega nie pirydynowy atom azotu, lecz grupa aminowa, co ma wpływ na motywy wiązań wodorowych tworzących się w związkach **6** i **7** (Rysunek 15).

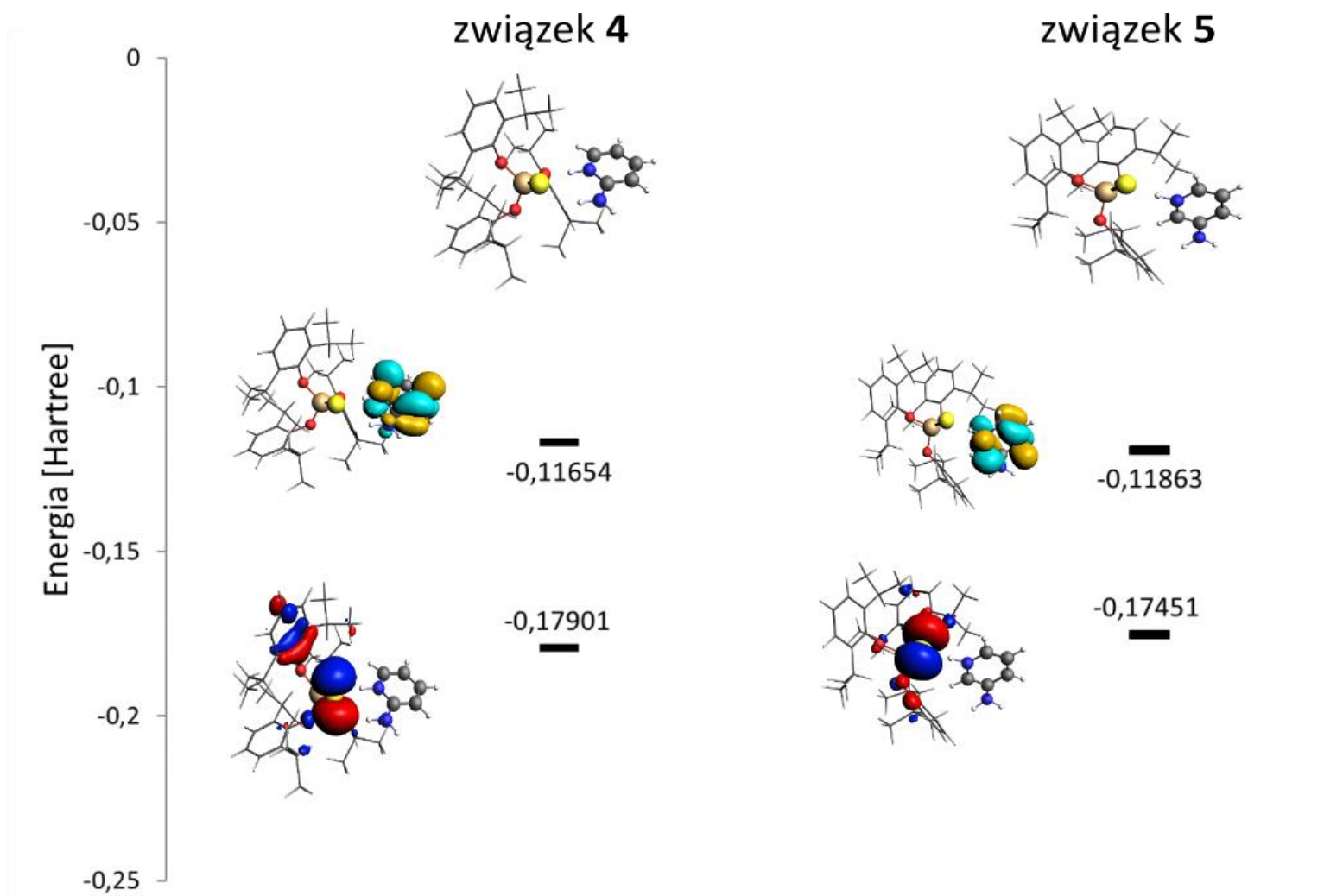
Związki **6** i **7** krystalizują w układzie trójskośnym w centrosymetrycznej grupie przestrzennej  $P\bar{1}$  (Tabela III w Uzupelnieniu). W obu związkach w komórce elementarnej obecne są dwa kationy amoniometylopirydynowe i dwa aniony silanotiolanowe. Oprócz nich w kryształach występują cząsteczki rozpuszczalnika (toluenu), które wykazują nieuporządkowanie strukturalne. W przypadku soli 3-amoniometylopirydynowej (związek **6**) cząsteczki toluenu leżą w pozycjach szczególnych. W związku **7** wszystkie atomy, w tym należące do nieuporządkowanego rozpuszczalnika, leżą w pozycjach ogólnych.

Dwa kationy i dwa aniony w związkach **6** i **7** tworzą pierścień wiązań wodorowych, w którym druga para jonów odtwarzana jest w przestrzeni w wyniku operacji odbicia przez środek symetrii (Rysunek 15). Wiązania wodorowe tworzą pierścień, który zgodnie z notacją stworzoną przez Etter [153] może być opisany jako  $R^2_4(8)$ . Analogiczne pierścienie wiązań wodorowych zostały zauważone w strukturach soli amoniowych drugorzędowych amin (2,6-tetrametylopiperydyny, morfoliny i dicykloheksyloaminy) z TBST [85]. W układach tych odległości siarka-azot wynosiły  $3,16\text{-}3,34 \text{ \AA}$ , a więc były nieco dłuższe niż w przypadku związków **6** i **7** (Tabela 17).

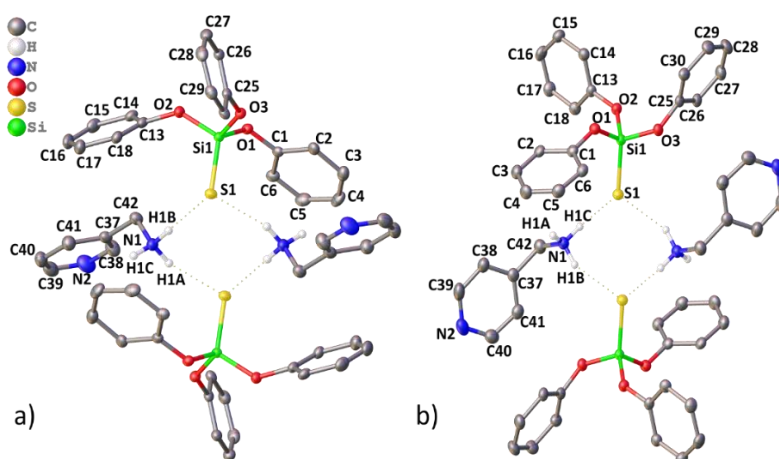
**Tabela 17** Parametry geometryczne wiązań wodorowych typu  $N^+—H\cdots S^-$  i  $N—H\cdots\pi$  w strukturach związków **6** i **7**.

	D—H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D—H $\cdots$ A [°]
<b>związek 6</b>				
N1—H1A $\cdots$ S1	0,93 (2)	2,28 (3)	3,166 (2)	158 (2)
N1—H1B $\cdots$ S1	0,94 (2)	2,23 (2)	3,159 (2)	171 (2)
N1—H1C $\cdots\pi$	0,89 (3)	2,459	3,156	135,35
<b>związek 7</b>				
N1—H1B $\cdots$ S1	0,94 (3)	2,21 (3)	3,144 (2)	170 (3)
N1—H1C $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,90 (3)	2,36 (3)	3,193 (2)	153 (3)
N1—H1C $\cdots$ C4	0,91 (4)	2,519	3,388 (4)	159 (3)

Operacje symetrii: (i)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

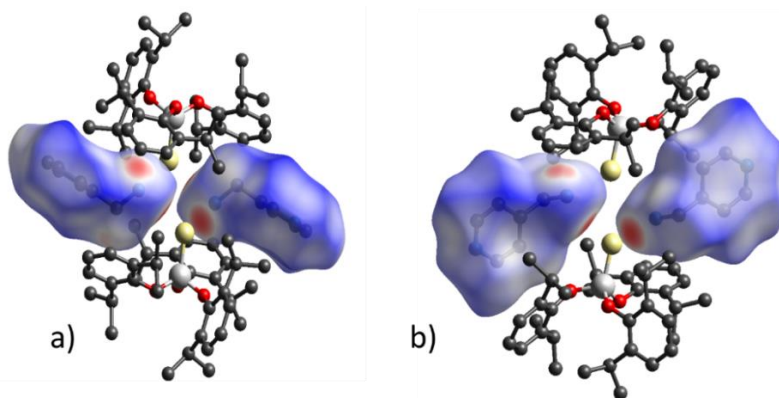


Rysunek 14 Orbitale frontalne cząsteczek związku 4 i 5 (ADF GGA:BLYP-D/TZP).



**Rysunek 15** Struktury molekularne związków: a. **6**, b. **7**. Grupy izopropylowe TDST<sup>-</sup> oraz atomy wodoru niebiorące udziału w tworzeniu wiązań wodorowych zostały pominięte dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań na poziomie 50%. Wiązania wodorowe typu <sup>+</sup>N–H···S<sup>-</sup> zaznaczono przerywaną linią.

Analiza obliczonych powierzchni Hirshfelda (Rysunek 16a) w przypadku związku **6** wskazuje na obecność dodatkowego wiązania wodorowego typu N–H···π, w które zaangażowana jest sprotonowana grupa aminowa 3-aminometylopirydyny. W wiązaniu tym akceptorem protonu jest chmura elektronów π jednego z pierścieni 2,6-diizopropylfenoksylowych TDST<sup>-</sup> (Tabela 17). Analogiczne wiązanie typu N–H···π obecne jest w strukturze związku **7** (Tabela 17), a akceptorem protonu jest jeden z atomów węgla aromatycznego pierścienia TDST<sup>-</sup>.



**Rysunek 16** Powierzchnie Hirshfelda dla związków: a. **6**, b. **7**. Czerwony kolor: normalizowane kontakty  $d_{\text{norm}}$  krótsze niż suma promieni van der Waalsa (**6**  $d_{\text{norm}} = -0,520$ ; **7**  $d_{\text{norm}} = -0,528$ ). Biały kolor: kontakty van der Waalsa (**6**  $d_{\text{norm}} = 0,486$ ; **7**  $d_{\text{norm}} = 0,496$ ). Niebieski kolor: normalizowane kontakty  $d_{\text{norm}}$  dłuższe niż suma promieni van der Waalsa (**6**  $d_{\text{norm}} = 1,250$ ; **7**  $d_{\text{norm}} = 1,459$ ).

Podobnie jak dla związków **3-5** w widmie FT-IR związku **6** (Rysunek VI w Uzupełnieniu) obserwowane jest szerokie pasmo drgań w zakresie 2430–2825  $\text{cm}^{-1}$ . Jednak w przeciwieństwie do wcześniejszych widm w paśmie tym są wyraźnie wyodrębnione dwa maksima: przy 2552  $\text{cm}^{-1}$  oraz przy 2752  $\text{cm}^{-1}$ . Wykonane w celu ułatwienia interpretacji widm FT-IR obliczenia DFT (ADF GGA: BLYP-D/TZP) wskazują na to, że pasmo przy 2752  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym  $\nu_{\text{N-H}}$  wiązania N-H z protonem zaangażowanym w tworzenie wiązania wodorowego (<sup>+</sup>N–H···S<sup>-</sup>). Pasmo przy 2552  $\text{cm}^{-1}$



prawdopodobnie odpowiada drganiom rozciągającym wiązania S-H (w TDST pasmo to obserwowane jest przy 2556 cm<sup>-1</sup> [143]). Obecność tego pasma może sugerować ułatwione przenoszenie protonu z powrotem z amoniowego atomu azotu na atom siarki w wyższych temperaturach. Pasma drgań rozciągających dla wiązania N1-H1C (z protonem niezaangażowanym w tworzenie pierścienia wiązań wodorowych R<sup>2</sup><sub>4</sub>(8)) widoczne jest w widmie FT-IR związku **6** przy 3200 cm<sup>-1</sup>.

Widmo FT-IR pochodnej 4-amoniometylopirydynowej (Rysunek VII w Uzupełnieniu) jest bardzo zbliżone do widma soli 3-amoniometylopirydynowej. Ponownie obserwowane jest szerokie pasmo w zakresie 2212–2736 cm<sup>-1</sup> z wyraźnie wyodrębnionym maksimum przy 2507 cm<sup>-1</sup> oraz maksimum z dwoma „ząbkami” przy 2615 cm<sup>-1</sup> i 2665 cm<sup>-1</sup>. Obecność tych dwóch maksimumów może sugerować nierównocенność protonów grupy aminowej, zaangażowanych w tworzenie pierścienia wiązań wodorowych. Ostre pasmo drgań ν<sub>N-H</sub> wiązania N1-H1A (z protonem niebiorącym udziału w tworzeniu pierścienia R<sup>2</sup><sub>4</sub>(8)) obserwowane jest w widmie związku **7** przy 3215 cm<sup>-1</sup>.

Podobnie jak dla pochodnych aminopirydynowych, struktury pochodnych amoniometylopirydynowych (związki **6** i **7**) zostały zoptymalizowane w programie ADF (BLYP-D/TZP). Do optymalizacji zostały przygotowane układy z pierścieniem wiązań wodorowych, a więc zoptymalizowano oddziałujące ze sobą dwa kationy i dwa aniony. Wartości energii struktur po optymalizacji zostały zebrane w Tabeli 17. Ponownie zysk energetyczny, wynikający z utworzenia się każdej z soli (ΔE) obliczono jako różnicę między energią produktu i sumaryczną energią substratów:

$$\Delta E_6 = E_6 - 2 \cdot (E_{\text{TDST}} + E_{3\text{AMP}})$$

$$\Delta E_7 = E_7 - 2 \cdot (E_{\text{TDST}} + E_{4\text{AMP}})$$

Wartość tę przeliczono, podobnie jak dla soli **4** i **5**, na zysk energetyczny jednego wiązania wodorowego (ΔE').

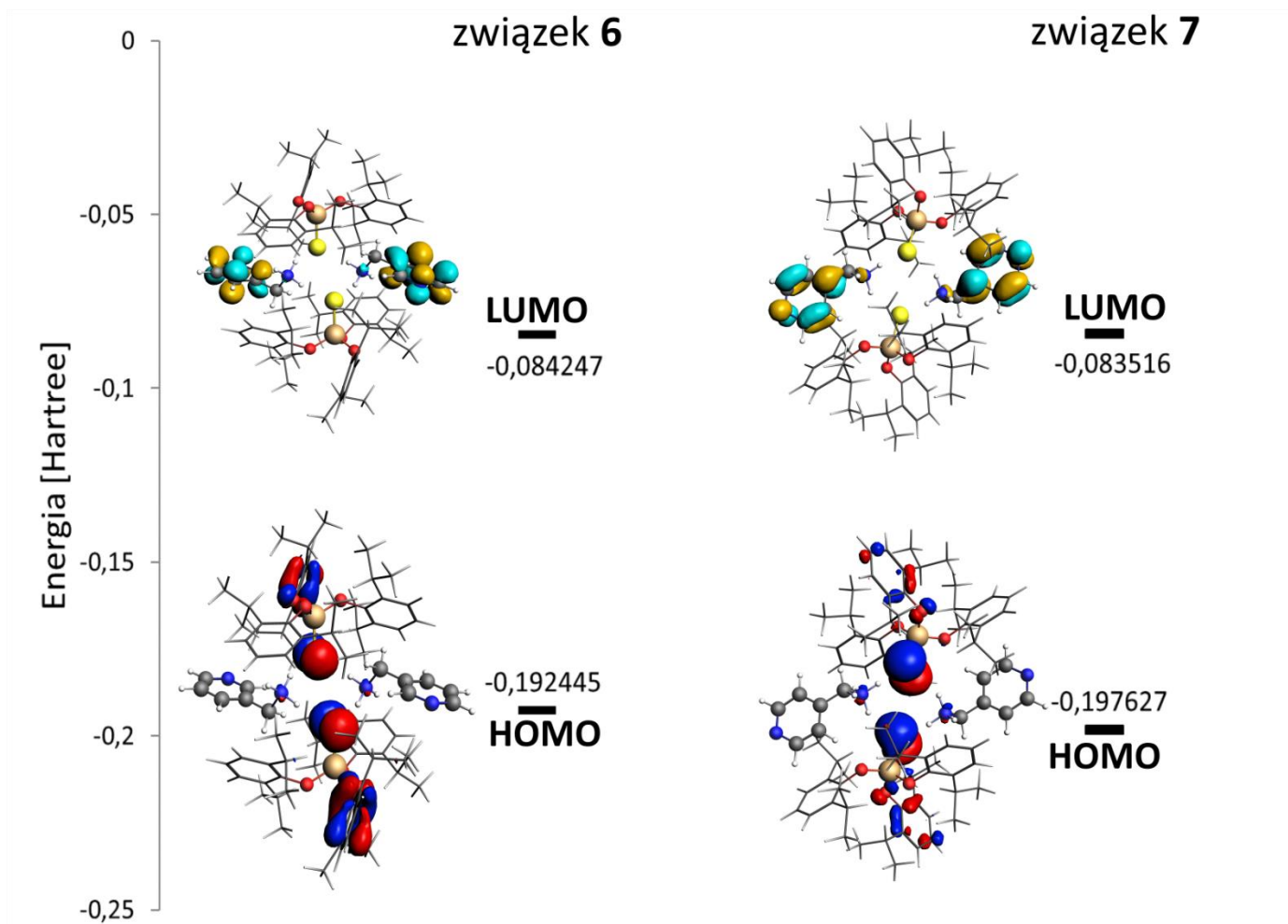
**Tabela 18** Obliczone (ADF GGA:BLYP-D/TZP) energie zoptymalizowanych struktur TDST (E<sub>TDST</sub>), 3-aminometylopirydyny i 4-aminometylopirydyny (E<sub>aminometylopirydyna</sub>), związku **6** i **7** (E<sub>układ</sub>) oraz całkowity zysk energetyczny z utworzenia się tych związków (ΔE) i zysk w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe (ΔE').

	E <sub>TDST</sub> [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	E <sub>aminometylopirydyna</sub> [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	E <sub>układ</sub> [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	ΔE [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	Liczba wiązań wodorowych	ΔE' [kcal·mol <sup>-1</sup> ]
związek <b>6</b>	-12124,5	-2181,18	-28687,80	-76,43	4	19,11
związek <b>7</b>	-12124,5	-2181,64	-28687,84	-75,58	4	18,89

Energie tworzenia dla związków **6** i **7** są bardzo zbliżone i wynoszą około 76 kcal·mol<sup>-1</sup>. W przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe zysk ten wynosi około 19 kcal·mol<sup>-1</sup>. Jest zatem większy niż dla układu soli TDST z parą jonową połączoną wiązaniem wodorowym wspomaganym ładunkiem (związek **3**) czy dla układu soli TDST z łańcuchem wiązań wodorowych wspomaganym ładunkiem (związki **4** i **5**).

Podobnie jak dla związków **4** i **5**, orbitale HOMO w strukturach soli amoniometylopirydynowych tworzone są głównie przez wolne pary elektronowe atomów siarki anionu silanotiolanowego (Rysunek 17). Niewielki udział w tworzeniu orbitali HOMO w związkach **6** i **7** mają również pierścienie 2,6-diizopropylfenolowe, leżące prostopadle względem płaszczyzny pierścieni amoniometylopirydynowych. Orbitale LUMO obu związków budowane są głównie przez zdelokalizowane orbitale π aromatycznych pierścieni aminometylopirydyn. Mniejszy udział w tworzeniu orbitali LUMO mają orbitale protonowanej grupy aminowej.



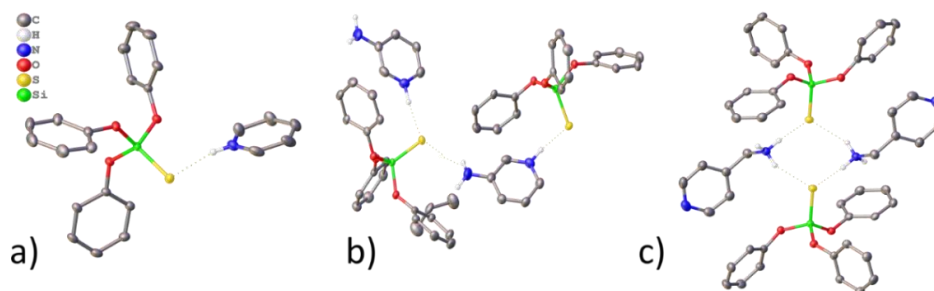


Rysunek 17 Orbitale frontalne cząsteczek związku 6 i 7 (ADF GGA:BLYP-D/TZP).

#### 4.1.2.3 Porównanie pirydyniowego, aminopirydyniowego i amoniometylopirydynowego donora protonu w wiązaniach wodorowych tworzonych przez silanotiolan TDST<sup>-</sup>

Reakcje TDST z pirydyną, 2-aminopirydyną, 3-aminopirydyną, 3-aminometylopirydyną oraz 4-aminometylopirydyną prowadzą do otrzymania soli, w których dochodzi do przeniesienia protonu z grupy tiolowej TDST na atom azotu. W przypadku reakcji z pirydyną i aminopirydynami protonacji ulega atom azotu w pierścieniu aromatycznym. Z kolei w solach TDST<sup>-</sup> z aminometylopirydynami dochodzi do protonacji grupy aminowej (Tabela 19).

Oddziaływanie anionu silanotiolanowego z kationem pirydyniowym prowadzi do utworzenia wiązania wodorowego wspomaganego ładunkiem (Rysunek 18a). Dla soli aminopirydyniowych obserwowane jest tworzenie się łańcuchów oddziaływań (Rysunek 18b) z dwoma rodzajami wiązań wodorowych: (1) wspomaganych ładunkiem (siarka – protonowany, pirydyniowy atom azotu) oraz (2) niewspomaganych ładunkiem (siarka – grupa aminowa). W pochodnych amoniometylopirydynowych obserwowane jest tworzenie się pierścieni wiązań wodorowych wspomaganych ładunkiem, w skład których wchodzi atomy pochodzące z dwóch anionów silanotiolanowych i dwóch kationów amoniometylopirydynowych (Rysunek 18c).



**Rysunek 18** Motywy wiązań wodorowych w strukturach soli TDST z: a. pirydyną, b. aminopirydynami, b. aminometylopirydynami.

Na podstawie danych rentgenostrukturalnych można stwierdzić, że wiązania wodorowe typu  ${}^+N-H\cdots S^-$  tworzone przy udziale kationów aminopirydyniowych są nieco dłuższe niż podobne oddziaływania, tworzone w układach z pochodnymi pirydynową oraz aminometylopirydynowymi (Tabela 19). Wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem w solach aminopirydynowych (**4** i **5**) są zdecydowanie krótsze niż oddziaływania bez takiego wspomaganie. Świadczy to o tym, że wspomagane ładunkiem wiązania wodorowe w związkach **4** i **5** są silniejsze niż pozostałe oddziaływania w tych układach. Kąty wiązań wodorowych typu  ${}^+N-H\cdots S^-$  we wszystkich solach (związki **3-7**) są za to porównywalne.

Bardzo szerokie pasma drgań rozciągających grupy tiolowej S–H  $\nu_{S-H}$  oraz N–H z udziałem pirydyniowego atomu azotu  $\nu_{N-H}$  w związkach **3-5** obserwowane są w zbliżonym zakresie liczb falowych 2100–2800  $cm^{-1}$  w temperaturze pokojowej. Nieco przesunięte ku wyższym liczbom falowym (2200–2825  $cm^{-1}$ ) szerokie pasmo drgań grupy tiolowej obserwowane jest również w solach amoniometylopirydynowych, co może wskazywać albo na ułatwione przeniesienie protonu w układach w wyższych temperaturach, albo na zachodzenie zjawiska tunelowania protonu w utworzonych strukturach. W widmach FT-IR soli aminopirydyniowych i amoniometylopirydynowych widoczne są również pasma drgań grup aminowych, przy czym drgania wiązań N–H niebiorących udziału w tworzeniu wiązań wodorowych obserwowane są przy około 3200  $cm^{-1}$  (Tabela 19).



Tworzenie się w solach TDST łańcuchów lub pierścieni wiązań wodorowych prowadzi do stabilizacji ich struktur (Tabela 19). Energia oddziaływania przeliczona na pojedyncze wiązanie wodorowe w przypadku soli z pirydyną (związek **3**), w której tworzy się tylko para oddziałujących ze sobą jonów, jest najwyższa spośród analizowanych związków. Najstabilniejsze układy obserwowane są, gdy w strukturze tworzą się pierścienie wiązań wodorowych.

**Tabela 19** Porównanie wiązań wodorowych tworzonych przy udziale anionu TDST<sup>-</sup> oraz kationów pirydyniowego, aminopirydyniowego i aminometylopirydyniowego.

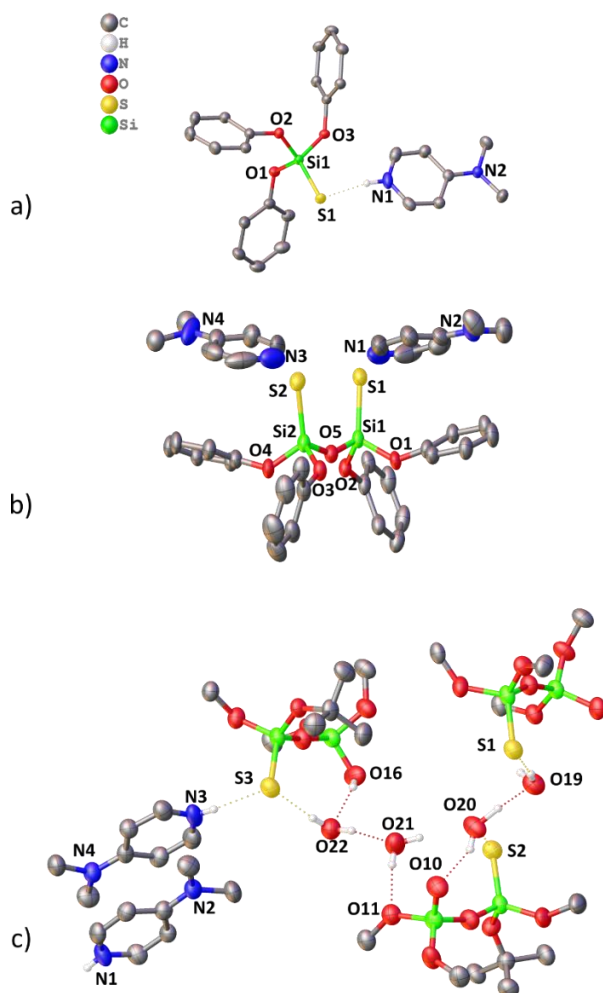
<i>Rodzaj kationu</i>		
<b>pirydyniowy</b>	<b>aminopirydyniowy</b>	<b>amoniometylopirydyniowy</b>
<i>Przeniesienie protonu</i>		
Tak <i>na pirydynowy atom azotu</i>	Tak <i>na pirydynowy atom azotu</i>	Tak <i>na aminowy atom azotu</i>
<i>Układ wiązań wodorowych</i>		
para jonowa	łańcuch wiązań wodorowych C <sup>1</sup> <sub>2</sub> (6) lub C <sup>1</sup> <sub>2</sub> (7)	pierścień wiązań wodorowych R <sup>2</sup> <sub>4</sub> (8)
<i>Parametry geometryczne wiązań wodorowych</i>		
<i>z pirydynowym atomem azotu</i>		
d <sub>N...S</sub> = 3,017 – 3,0247 Å <sup>a</sup> d <sub>S...H</sub> = 1,90 – 2,18 Å <sup>a</sup> d <sub>N-H</sub> = 0,86 – 1,12 Å <sup>a</sup> <S-H...O = 167 – 172° <sup>a</sup>	d <sub>N...S</sub> = 3,113 – 3,181 Å d <sub>S...H</sub> = 2,10 – 2,27 Å d <sub>N-H</sub> = 0,94 – 1,03 Å <S-H...O = 165 – 168°	brak
<i>z aminowym atomem azotu</i>		
brak	d <sub>N...S</sub> = 3,363 – 3,426 Å d <sub>S...H</sub> = 2,42 – 2,74 Å d <sub>N-H</sub> = 0,84 – 0,97 Å <S-H...O = 140 – 167°	d <sub>N...S</sub> = 3,144 – 3,193 Å d <sub>S...H</sub> = 2,21 – 2,36 Å d <sub>N-H</sub> = 0,90 – 0,94 Å <S-H...O = 153 – 171°
<i>Podczervenień</i>		
v <sub>SH</sub> = 2120 – 2700 cm <sup>-1</sup>	(4) v <sub>SH</sub> + v <sub>NH Py</sub> = 2160 – 2815 cm <sup>-1</sup> (5) v <sub>SH</sub> + v <sub>NH Py</sub> = 2120 – 2760 cm <sup>-1</sup>	(6) v <sub>SH</sub> = 2430 – 2825 cm <sup>-1</sup> (7) v <sub>SH</sub> = 2212 – 2736 cm <sup>-1</sup>
v <sup>1</sup> <sub>NH 1</sub> = 2038 cm <sup>-1</sup> v <sup>2</sup> <sub>NH 1</sub> = 1929 cm <sup>-1</sup>	(4) v <sup>1</sup> <sub>NH (aminowy)</sub> = 3021 – 3124 cm <sup>-1</sup> (4) v <sup>2</sup> <sub>NH (aminowy)</sub> = 3233 – 3347 cm <sup>-1</sup> (5) v <sup>1</sup> <sub>NH (aminowy)</sub> = 3184 – 3376 cm <sup>-1</sup>	(6) v <sup>1</sup> <sub>NH (aminowy)</sub> = 3200 cm <sup>-1</sup> (7) v <sup>1</sup> <sub>NH (aminowy)</sub> = 3215 cm <sup>-1</sup>
<i>Energia oddziaływania w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe</i>		
<i>para jonowa</i>		
ΔE' <sub>3</sub> = -9,2 kcal·mol <sup>-1b</sup> ΔE' <sub>3</sub> = -14,0 kcal·mol <sup>-1c</sup>	(4) ΔE' <sub>4</sub> = -7,48 kcal·mol <sup>-1b</sup> (5) ΔE' <sub>5</sub> = -14,91 kcal·mol <sup>-1b</sup>	brak danych
<i>łańcuch / pierścień oddziaływań</i>		
brak	(4) ΔE' <sub>4</sub> = -11,35 kcal·mol <sup>-1b</sup> (5) ΔE' <sub>5</sub> = -17,76 kcal·mol <sup>-1b</sup>	(6) ΔE' <sub>6</sub> = -19,11 kcal·mol <sup>-1b</sup> (7) ΔE' <sub>7</sub> = -18,89 kcal·mol <sup>-1b</sup>

<sup>a</sup> różne temperatury pomiaru; <sup>b</sup> obliczone (ADF GGA:BLYP-D/TZP); <sup>c</sup> obliczone (Gaussian98 B3LYP/6-31G(d,p))

#### 4.1.3 Analiza oddziaływań w układach z jednym rodzajem akceptora protonu grupy tiolowej różnych związków krzemosiarkowych

Wcześniejsze analizy wiązań wodorowych w strukturach soli tworzonych przez amino- i aminometylopirydyny dotyczyły związków, w których proton z grupy tiolowej silanotiolu mógł ulec przeniesieniu na jeden z dwóch atomów azotu: pirydynowy lub aminowy. W przypadku 4-(dimetyloamino)pirydyny (DMAP), podobnie jak dla samej pirydyny, zdecydowanie bardziej prawdopodobne jest protonowanie aromatycznego atomu azotu. Celem przeprowadzonych reakcji DMAP z TDST, cykloTDST oraz cykloTBST była analiza wiązań wodorowych, jakie tworzone są w układach z jednym rodzajem akceptora protonu z grupy tiolowej różnych związków krzemosiarkowych.

DMAP jest najsilniejszą zasadą azotową spośród badanych aminopirydyn. Wcześniejsze badania [154] udowodniły, że ze względu na swoją zasadowość, niewiele ustępującą trietyloaminie, DMAP może być katalizatorem reakcji hydrolizy wiązania krzem–siarka w silanotiolanach. Reakcja DMAP z TDST nie prowadziła jednak do utworzenia produktu hydrolizy, lecz (przynajmniej w pierwszym etapie reakcji) do powstania pary jonowej (związek **8**, Rysunek 19a), analogicznej do produktu reakcji TDST z pirydyną (związek **3**). Podczas reakcji DMAP z cykloTDST oraz cykloTBST zachodziła częściowa hydroliza tych związków.



**Rysunek 19** Struktury molekularne związków: a. **8**, b. **9**, c. **10**. Grupy izopropylowe TDST i cykloTDST, grupy *tert*-butylowe cykloTBST oraz atomy wodoru niebiorące udziału w tworzeniu wiązań wodorowych zostały pominięte dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań na poziomie 50%. Wiązania wodorowe zaznaczono linią przerywaną.

Produktem reakcji dwóch moli DMAP z jednym molem cykloTDST (tetrakis(2,6-diizopropylfenoksy)cyklodisilatianu) jest  $\mu$ -oksydisiladitiolan (opisany wcześniej w pracy Ciborskiej [154]) oddziałujący poprzez wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem z dwoma kationami DMAPH<sup>+</sup> (związek **9**, Rysunek 19b). Do częściowej hydrolizy związku krzemosiarkowego doszło również w przypadku reakcji DMAP z cykloTBST (tetrakis-(*tert*-butoksy)cyklodisiladitiolanem). Reakcję przeprowadzono w osuszonym toluenie, lecz powstający w reakcji siarkowodor był wyłapywany w pułapce z wodnym roztworem octanu kadmu – który był niezamierzonym źródłem wody w układzie. Produktem tej reakcji jest skomplikowany układ (związek **10**, Rysunek 19c), w którym cykloTBST ulega częściowej hydrolizie do  $\mu$ -oksydisiladitiolanu, a poza nim w strukturze obecne są kationy DMAPH<sup>+</sup>, cząsteczki DMAP, jon oksoniowy oraz cząsteczki wody.

We wszystkich układach (związki **8-10**) doszło prawdopodobnie do przeniesienia protonu z grupy tiolowej związku krzemosiarkowego na pirydynowy atom azotu DMAP. Wszystkie związki krystalizowały w centrosymetrycznych grupach:  $P\bar{1}$  (związki **8 i 9**) lub  $P2_1/c$  (związek **10**).

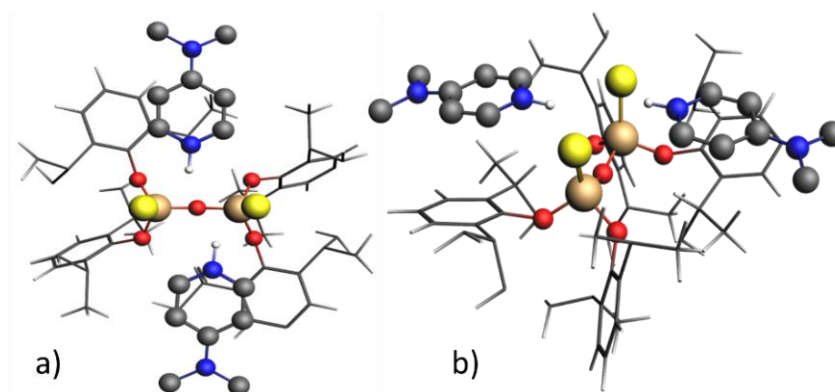
W komórce elementarnej związku **8** obecne są dwie pary jonowe (po dwa kationy DMAPH<sup>+</sup> i aniony TDST) oraz 5 cząsteczek rozpuszczalnika (toluenu). Poza atomami jednej, nieuporządkowanej cząsteczki toluenu, pozostałe atomy są w pozycjach ogólnych. Jedynym wiązaniem wodorowym, jakie tworzy się w tym układzie, jest oddziaływanie typu <sup>+</sup>N–H $\cdots$ S<sup>-</sup> (Tabela 20).

**Tabela 20** Parametry geometryczne wiązań wodorowych w strukturach związków **8 - 10**.

	D–H [Å]	H $\cdots$ A [Å]	D $\cdots$ A [Å]	D–H $\cdots$ A [°]
<b>związek 8</b>				
N1–H1 $\cdots$ S1	0,96 (3)	2,19 (3)	3,140 (2)	170 (3)
<b>związek 9</b>				
N1 $\cdots$ S1	-	-	3,565 (9)	-
N1 $\cdots$ S2	-	-	3,283 (8)	-
N2 $\cdots$ S1	-	-	3,452 (9)	-
N2 $\cdots$ S2	-	-	3,332 (8)	-
<b>związek 10</b>				
O19–H19E $\cdots$ S1	0,850	2,389	3,223 (4)	172,1
O20–H20D $\cdots$ O19	1,11 (9)	1,62 (9)	2,728 (6)	176 (7)
O20–H20E $\cdots$ S2	0,851	2,501	3,182 (4)	137,7
O20–H20F $\cdots$ O10	0,849	1,850	2,625 (6)	151
O21–H21A $\cdots$ O11	0,850	2,042	2,888 (6)	173,3
O22–H22D $\cdots$ S3	0,851	2,358	3,200 (4)	170,9
O22–H22E $\cdots$ O21	0,849	1,947	2,786 (6)	169,3
O16–H16 $\cdots$ O22	0,821	1,976	2,703 (6)	147,2
N3–H3 $\cdots$ S3	0,78 (6)	2,30 (6)	3,080 (6)	176 (7)
N1–H1 $\cdots$ O2	0,76 (6)	2,30 (7)	2,987 (7)	151 (7)
O19–H19D $\cdots$ O6	0,849	2,352	2,939 (6)	126,6

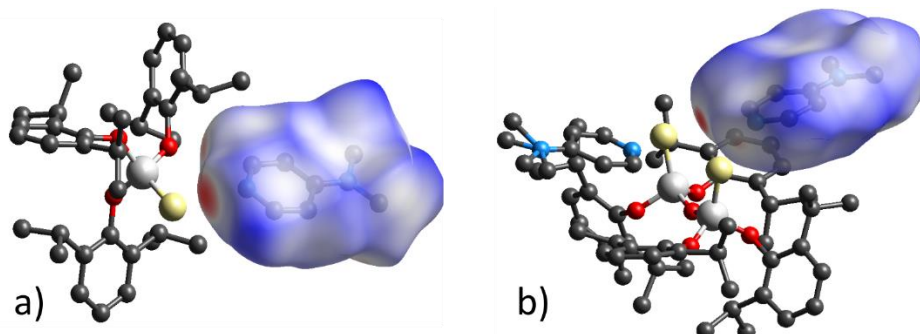
W przypadku związku **9** na podstawie mapy różnicowej gęstości elektronowej z pomiaru dyfrakcyjnego nie udało się jednoznacznie określić położenia atomów wodoru, potencjalnie zaangażowanych w tworzenie wiązania wodorowego między zasadą azotową a związkiem krzemosiarkowym. Jednak zawartość komórki elementarnej oraz wykonane obliczenia teoretyczne metodą DFT (ADF GGA:BLYP-D/TZP, Rysunek 20) pozwalają przypuszczać, że również w tym przypadku doszło do przeniesienia protonu z grup tiolowych  $\mu$ -oksydisiladitiolu na pirydynowe atomy azotu DMAP. W komórce elementarnej związku **9** obecne są dwie cząsteczki związku krzemosiarkowego (prawdopodobnie  $\mu$ -oksydisiladitiolanu ze zdeprotonowanymi obiema grupami tiolanowymi), cztery

cząsteczki zasady azotowej (prawdopodobnie kationy DMAPH<sup>+</sup>) oraz dwie cząsteczki rozpuszczalnika (toluenu). Odległości siarka-azot w związku **9** zostały zebrane w Tabeli 20.



**Rysunek 20** Zoptymalizowana (ADF GGA:BLYP-D/TZP) geometria związku **9** z atomami wodoru przyłączonymi do kationów DMAPH<sup>+</sup> w dwóch rzutach.

Obliczone dla związków **8** i **9** powierzchnie Hirshfelda potwierdzają, że najważniejsze wiązania wodorowe obecne w tych układach tworzone są przez atomy siarki (jako akceptory protonu) oraz sprotonowany aromatyczny atom azotu kationu DMAPH<sup>+</sup> (Rysunek 21). Ze względu na liczbę atomów w części niezależnej komórki związku **10** wykonanie obliczeń powierzchni Hirshfelda dla tego układu nie było możliwe.



**Rysunek 21** Powierzchnie Hirshfelda dla związków: a. **8**, b. **9**. Czerwony kolor: normalizowane kontakty  $d_{\text{norm}}$  krótsze niż suma promieni van der Waalsa (**8**  $d_{\text{norm}} = -0,533$ ; **9**  $d_{\text{norm}} = -0,232$ ). Biały kolor: kontakty van der Waalsa (**8**  $d_{\text{norm}} = 0,458$ ; **9**  $d_{\text{norm}} = 0,536$ ). Niebieski kolor: normalizowane kontakty  $d_{\text{norm}}$  dłuższe niż suma promieni van der Waalsa (**8**  $d_{\text{norm}} = 1,396$ ; **9**  $d_{\text{norm}} = 1,398$ ).

W części niezależnej komórki elementarnej związku **10** obecne są:

- trzy aniony  $\mu$ -oksydisilatiololowe: we wszystkich deprotonacji uległa grupa tiolowa, a w jednym dodatkowo zdeprotonowana została grupa hydroksylowa;
- dwa kationy DMAPH<sup>+</sup>;
- jedna cząsteczka DMAP;
- dwa jony oksoniowe;
- trzy cząsteczki wody.

W każdej komórce elementarnej obecne są cztery wyżej wymienione układy, a wszystkie atomy są w pozycjach ogólnych. W związku ze skomplikowaniem strukturalnym związku **10** liczba rodzajów wiązań wodorowych jest duża. W strukturze obecne są wiązania wodorowe następujących typów (Tabela 20):

- $\text{O-H}_{(\text{woda})} \cdots \text{S}^{-}_{(\text{tiolol})}$ ;
- $\text{N-H}_{(\text{DMAP})} \cdots \text{S}^{-}_{(\text{tiolol})}$ ;
- $\text{O-H}_{(\text{tiolol})} \cdots \text{O}_{(\text{woda})}$ ;
- $\text{O-H}_{(\text{woda})} \cdots \text{O}_{(\text{woda})}$ ;
- $\text{N-H}_{(\text{DMAP})} \cdots \text{O}_{(\text{woda})}$ .

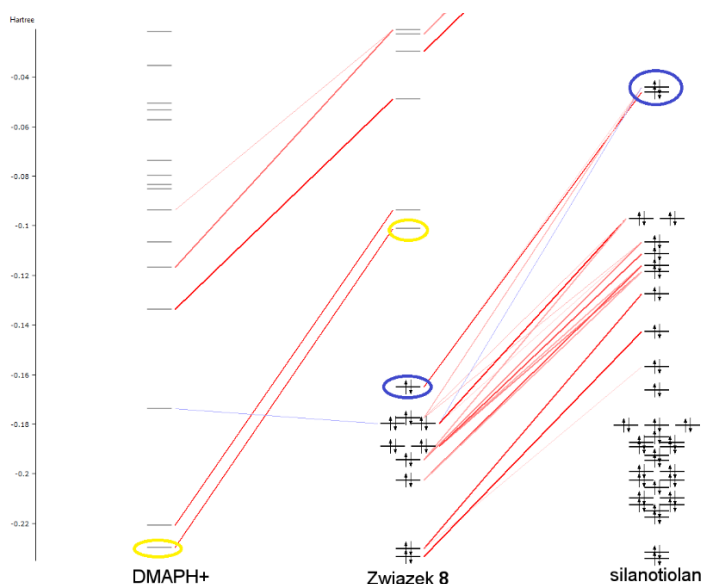
Podobnie jak dla wcześniejszych soli TDST z pirydynami (związki **3-7**), również w widmie FT-IR związku **8** (Rysunek VIII w Uzupełnieniu) widoczne jest szerokie pasmo drgań w zakresie  $2200\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$  z niewyraźnie zaznaczonymi trzema maksimumami przy  $2494\text{ cm}^{-1}$ ,  $2557\text{ cm}^{-1}$  oraz  $2712\text{ cm}^{-1}$ . Obecność tego szerokiego pasma może świadczyć o tym, że w związku **8** (podobnie jak w kryształach soli pirydyniowej) w temperaturze pokojowej przenoszenie protonu pomiędzy atomami siarki i azotu może być ułatwione. Drugim możliwym wyjaśnieniem obecności poszerzonego pasma w zakresie  $2200\text{--}2810\text{ cm}^{-1}$  może być występowanie w układzie zjawiska tunelowania protonu zaangażowanego w tworzenie wiązania wodorowego. Ze względu na przyłączone do aminowego atomu azotu dwie grupy metylowe w widmie niewidoczne jest pasmo drgań  $\nu_{\text{N-H}}$ , obserwowane dla wcześniej opisywanych związków przy ok.  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

Pomiar rentgenostrukturalny nie rozstrzygnął położenia atomów wodoru, potencjalnie zaangażowanych w wiązanie wodorowe w związku **9**. Analiza widma FT-IR tego związku (Rysunek IX w Uzupełnieniu) również nie pozwala na jednoznacznie przypisanie protonu do atomu siarki lub aromatycznego atomu azotu. Widmo FT-IR związku **9** (soli z  $\mu$ -okso-disiladitiolanem) jest bardzo podobne do widma związku **8** (soli z TDST). Tu również obecne jest szerokie pasmo drgań w zakresie  $2200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  z maksimumem przy  $2588\text{ cm}^{-1}$ , lecz ma ono mniejszą intensywność niż analogiczne pasmo dla związku **8**. Maksimum to odpowiada prawdopodobnie drganiom rozciągającym grupy S-H  $\nu_{\text{S-H}}$ , które w samym  $\mu$ -okso-disiladitiolu obserwowane są przy  $2578\text{ cm}^{-1}$  [154]. Jednak w skład szerokiego pasma w zakresie  $2200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  wchodzić mogą, podobnie jak dla wcześniej omawianych związków, również drgania rozciągające  $\nu_{\text{N-H}}$  w kationie DMAPH<sup>+</sup>.

W widmie związku **10** (Rysunek X w Uzupełnieniu) uwagę przykuwa szerokie i dość intensywne pasmo drgań przy  $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ . Odpowiada ono drganiom rozciągającym  $\nu_{\text{O-H}}$  zarówno w cząsteczkach wody, jonach oksoniowych, jak i w  $\mu$ -okso-disiladitiolanie. Niewielką intensywność ma szerokie pasmo drgań w zakresie  $2200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ , w którym zawierają się prawdopodobnie drgania rozciągające  $\nu_{\text{N-H}}$  w kationie DMAPH<sup>+</sup>.

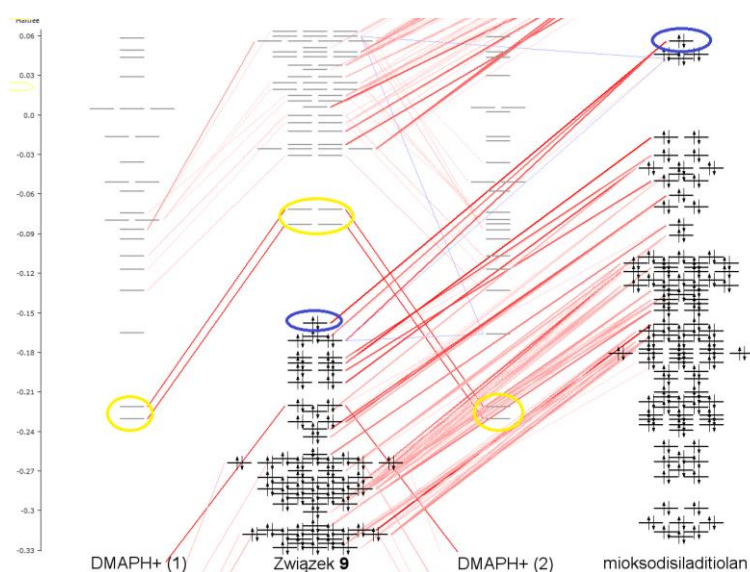
Obliczenia kwantowo-chemiczne metodą DFT (ADF BLYP-D/TZP) zostały wykonane wyłącznie dla związków **8** i **9**. Próby optymalizacji geometrii układu **10** zakończyły się fiaskiem, nawet przy zastosowaniu do obliczeń prostszych funkcjonałów i baz. Obliczenia dla związków **8** i **9** wykonane zostały z analizą fragmentów, występujących w tych cząsteczkach. Geometria związku **8** została podzielona na dwa fragmenty: silanotiolan TDST<sup>-</sup> oraz kation DMAPH<sup>+</sup>. Struktura związku **9** została z kolei podzielona na trzy części: dwa niezależnie analizowane kationy DMAPH<sup>+</sup> oraz dianion  $\mu$ -okso-disiladitiolowy.





**Rysunek 22** Pochodzenie orbitali frontalnych związku **8** na podstawie analizy fragmentów (ADF GGA:BLYP-D/TZP). Orbitale HOMO zaznaczono kolorem niebieskim, orbitale LUMO kolorem żółtym.

Zastosowanie analizy fragmentów pozwoliło na prześledzenie tworzenia orbitali molekularnych cząsteczek odpowiednich soli DMAP. W obu przypadkach orbitalami macierzystymi dla orbitalu HOMO soli są orbitale wolnych par elektronowych na atomach siarki odpowiedniego silanotiolanu (Rysunki 22 i 23, niebieskie owale). Orbitale te ulegają stabilizacji po utworzeniu oddziaływania z kationem  $\text{DMAPH}^+$ , o czym świadczy znaczne obniżenie ich energii. Z kolei orbitalami macierzystymi dla orbitalu LUMO soli w obu związkach są orbitale LUMO i LUMO+1 kationów  $\text{DMAPH}^+$  (Rysunki 22 i 23, żółte owale). Po utworzeniu wiązania wodorowego z anionem silanotiolanowym energia tych wirtualnych poziomów energetycznych znacznie wzrasta. Przerwa energetyczna HOMO-LUMO dla związku **9** (0,075 Hartree) jest większa niż dla związku **8** (0,064 Hartree), pomimo lepszej stabilizacji orbitali frontalnych w cząsteczce **8** (Rysunek 24).



**Rysunek 23** Pochodzenie orbitali frontalnych związku **9** na podstawie analizy fragmentów (ADF GGA:BLYP-D/TZP). Orbitale HOMO zaznaczono kolorem niebieskim, orbitale LUMO kolorem żółtym.



Wartości energii struktur związków **8** i **9** po optymalizacji zostały zebrane w Tabeli 21. Ponownie zysk energetyczny, wynikający z utworzenia się każdej z soli ( $\Delta E$ ) obliczono jako różnicę między energią produktu i sumaryczną energią substratów:

$$\Delta E_8 = E_8 - (E_{\text{TDST}} + E_{\text{DMAP}})$$

$$\Delta E_9 = E_9 - (E_{\text{disiladitiol}} + 2 \cdot E_{\text{DMAP}})$$

Wartość tę przeliczono na zysk energetyczny jednego wiązania wodorowego ( $\Delta E'$ ).

**Tabela 21** Obliczone (ADF GGA:BLYP-D/TZP) energie zoptymalizowanych struktur TDST oraz  $\mu$ -okso-disiladitiolu ( $E_{\text{tiol}}$ ), DMAP ( $E_{\text{DMAP}}$ ), związku **8** i **9** ( $E_{\text{układ}}$ ) oraz całkowity zysk energetyczny z utworzenia się tych związków ( $\Delta E$ ) i zysk w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe ( $\Delta E'$ ).

	$E_{\text{tiol}}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{DMAP}}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$E_{\text{układ}}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	Liczba wiązań wodorowych	$\Delta E'$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]
związek <b>8</b>	-12124,50	-2542,43	-14681,67	-13,90	1	-13,90
związek <b>9</b>	-16564,87	-2542,43	-21695,60	-45,87	4	-11,47

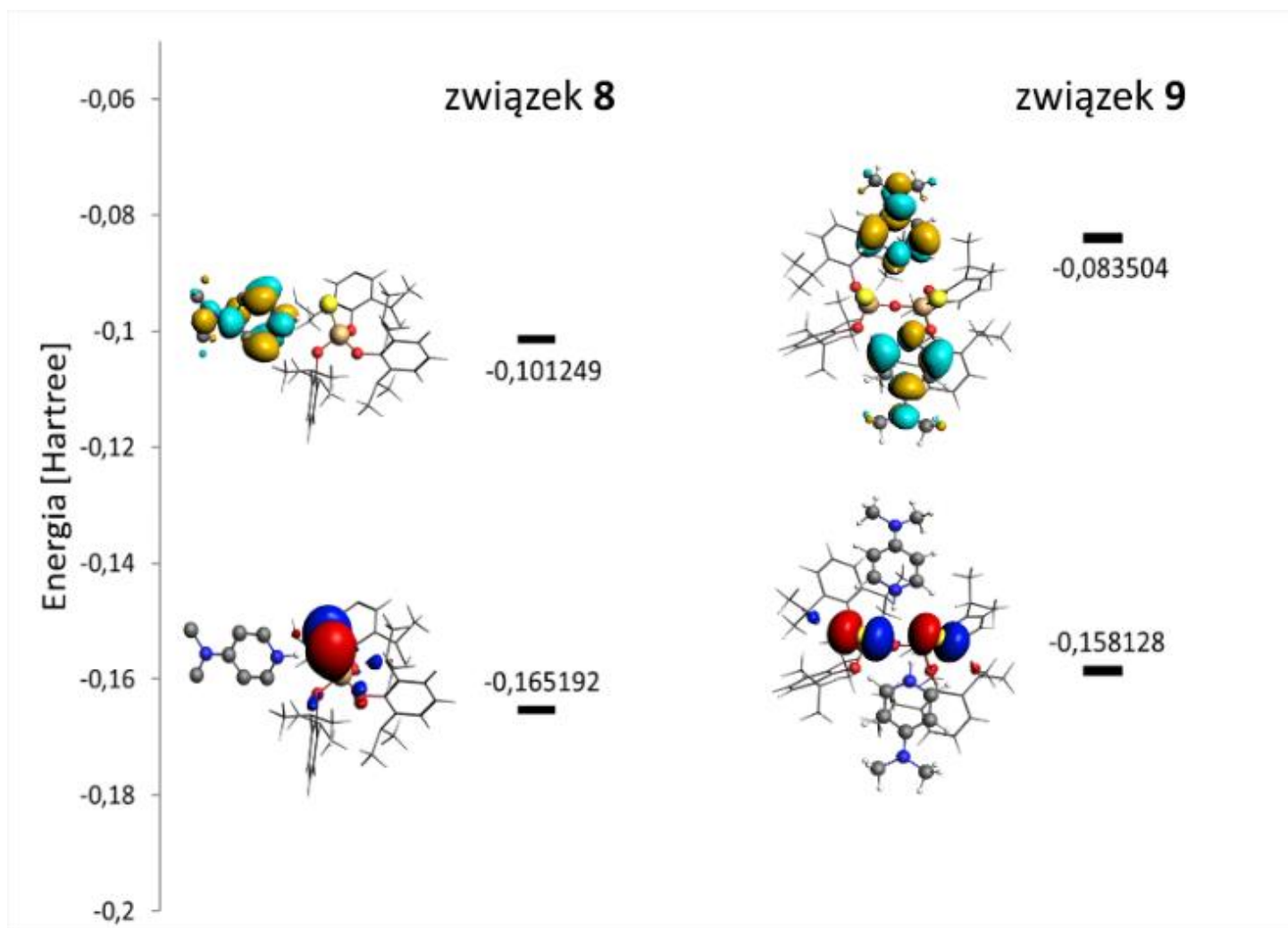
Zysk energetyczny wynikający z tworzenia się soli **8** (Tabela 21) jest porównywalny do tego, obliczonego dla soli 3-aminopirydyniowej bez uwzględniania wpływu łańcucha wiązań wodorowych (Tabela 16, związek **5**). Z kolei zysk energetyczny z tworzenia się soli **9** (Tabela 21) jest ponad 1,5-krotnie niższy niż dla soli z aminometylopirydynami (Tabela 18), w których podobnie jak w związku **9** tworzą się pierścienie oddziaływań złożone z czterech wiązań wodorowych.

Wszystkie, wcześniej omówione informacje dotyczące związków **8-10** zostały podsumowane w Tabeli 22.

**Tabela 22** Porównanie wiązań wodorowych tworzonych przy udziale kationu DMAPH<sup>+</sup> oraz różnych anionów krzemosiarkowych.

<i>Związek krzemosiarkowy</i>		
<b>TDST</b>	<b>cykloTDST</b>	<b>cykloTBST</b>
<u><i>Hydroliza związku krzemosiarkowego</i></u>		
Nie	Tak <i>powstanie <math>\mu</math>-okso-disiladitiolanu</i>	Tak <i>powstanie <math>\mu</math>-okso-disilatiolanu</i>
<u><i>Układ wiązań wodorowych</i></u>		
para jonowa	pierścień R <sub>2</sub> (4) wiązań wodorowych typu *N—H...S <sup>-</sup>	skomplikowany układ wiązań wodorowych (O—H...S <sup>-</sup> ; N—H...S <sup>-</sup> ; O—H...O; N—H...O)
<u><i>Podczerwień</i></u>		
$\nu_{\text{SH}} + \nu_{\text{NH Py}} = 2200\text{--}2810 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{SH}} + \nu_{\text{NH Py}} = 2200\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{SH}} = 2200\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$  $\nu_{\text{OH}}^1 = 3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$
<u><i>Energia oddziaływania w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe</i></u>		
$\Delta E'_8 = -13,90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta E'_9 = -11,47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	brak danych

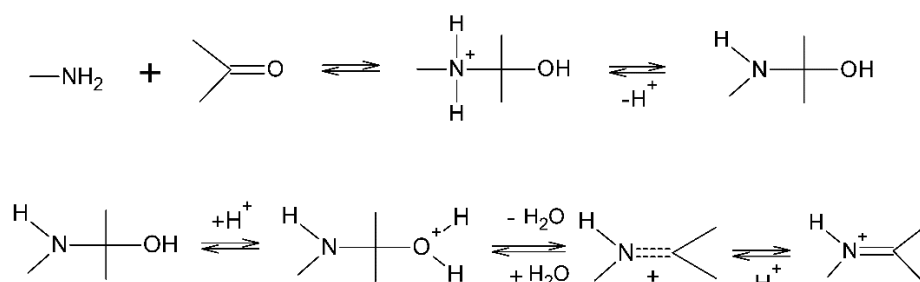




Rysunek 24 Orbitale frontalne cząsteczek związku 8 i 9 (ADF GGA:BLYP-D/TZP).

## 4.2 Zasady Schiffa

Kolejnym rodzajem układu, w którym analizowałam wiązania wodorowe tworzone przy udziale pierścienia pirydynowego, były zasady Schiffa. Zasady Schiffa, inaczej nazywane iminami, powstają w wyniku reakcji związku karbonylowego z pierwszorzędową aminą (Schemat 23) [282]. W trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej badałam wpływ zmiany położenia atomu azotu w pierścieniu pirydynowym na strukturę chemiczną (w tym na tworzenie się wiązań wodorowych w układzie) oraz właściwości fizykochemiczne imin powstających w reakcji *o*-waniliny (2-hydroksy-3-metoksybenzaldehydu, znanej też jako aldehyd 3-metoksyalicylowy) z 2-, 3- lub 4-aminopirydyną.

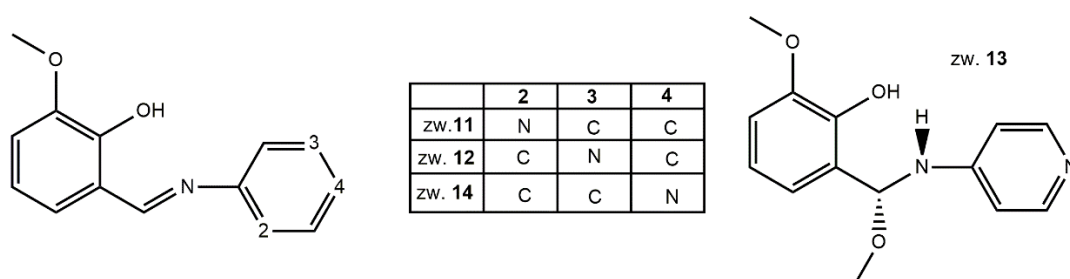


**Schemat 23** Mechanizm reakcji Schiffa (na podstawie [283]).

Zastosowanie w syntezie *orto*-hydroksylowej pochodnej benzaldehydu prowadzi zazwyczaj do tworzenia się w strukturach odpowiednich zasad Schiffa wewnątrzcząsteczkowych pierścieni wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem (RAHB) pomiędzy iminowym atomem azotu a grupą hydroksylową [65, 66]. W przypadku analizowanych przeze mnie związków możliwe było również tworzenie się łańcuchów wiązań wodorowych z pirydynowym atomem azotu jako akceptorem protonu oraz grupą hydroksylową pierścienia *o*-wanilinowego jako donorem protonu.

### 4.2.1 Synteza

Syntezy związku **11** (Schemat 24), powstającego w reakcji *o*-waniliny z 2-aminopirydyną, oraz związku **12** (Schemat 24), powstającego w reakcji *o*-waniliny z 3-aminopirydyną, były powtórzeniem syntez wykonanych przez Kumara [247] i Jinga [248], jednak w przypadku związku **11** nie wyznaczono wcześniej struktury krystalograficznej, zaś w przypadku związku **12** tylko struktura krystaliczna była znana. Zastosowaną przeze mnie modyfikacją wcześniejszych metod syntezy tych związków było użycie metanolu zamiast etanolu jako rozpuszczalnika, co jednak nie wpłynęło na strukturę chemiczną otrzymanych produktów.



**Schemat 24** Struktura chemiczna syntezowanych zasad Schiffa (związki **11**, **12**, **14**) i  $\alpha$ -aminoeteru (związek **13**).

Reakcja pomiędzy *o*-waniliną a 4-aminopirydyną w analogicznych warunkach zamiast prowadzić dobrze poznanym mechanizmem reakcji Schiffa do powstania iminy (Schemat 23), doprowadziła do utworzenia się innego, krystalicznego, jasnożółtego produktu:  $\alpha$ -aminoeteru (związek **13**, Schemat 24). Jest on produktem addycji metanolu (pełniącego rolę rozpuszczalnika w reakcji) do wiązania podwójnego C=N zasady Schiffa (związek **14**, Schemat 24). O obecności w roztworze iminy (związku **14**) świadczy intensywnie pomarańczowy kolor mieszaniny reakcyjnej, charakterystyczny dla alkoholowych roztworów imin, oraz obecność w widmie  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR sygnałów specyficznych dla związków z wiązaniem iminowym (Tabela IX w Uzupelnieniu).

Początkowo przypuszczałam, że odparowanie metanolu z mieszaniny reakcyjnej może doprowadzić do powstania związku **14** w formie stałej. Usunięcie pod zmniejszonym ciśnieniem (0,01 mmHg) rozpuszczalnika spowodowało powstanie ciemnopomarańczowego, bardzo lepkiego oleju, który z czasem zastygał w amorficzne, przypominające szkło ciało stałe. Pozostający po odparowaniu rozpuszczalnika olej zawiera prawdopodobnie iminę **14**, która prawdopodobnie absorbuje wodę lub z nią reaguje, jednak jego dokładne zbadanie metodami eksperymentalnymi było niemożliwe. Olej zastygał na powietrzu, nie był rozpuszczalny w dostępnych w laboratorium rozpuszczalnikach organicznych. Jedynie pomiar widma FT-IR w ciele stałym wskazywał na obecność silnych pasm drgań grupy hydroksylowej, prawdopodobnie pochodzącej z cząsteczek wody.

Innym pomysłem było wykorzystanie jasnożółtych kryształów związku **13** i usunięcie ze struktury  $\alpha$ -aminoeteru przyłączonego metanolu w warunkach wysokiej próżni. W ten sposób uzyskano żółtawo-szarawy proszek, który rekrystalizowano z osuszonego toluenu. Po rekrystalizacji uzyskano bezbarwne kryształy czystej iminy **14**, której obecność w ciele stałym udowodniono na podstawie pomiarów rentgenostrukturalnych, analizy elementarnej oraz spektroskopii NMR. Bez ochronnej atmosfery argonowej związek **14** reagował z wodą obecną w powietrzu i przekształcał się we wcześniej opisane amorficzne ciało stałe.

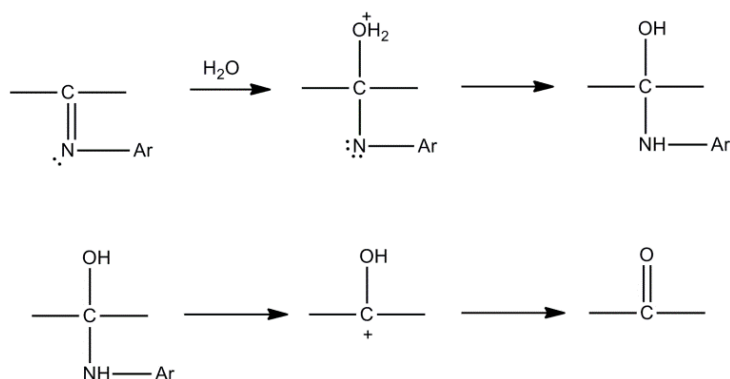
Zastosowanie etanolu jako rozpuszczalnika w reakcji między *o*-waniliną i 4-aminopirydyną nie prowadziło do uzyskania krystalicznego produktu – ani iminy, ani  $\alpha$ -aminoeteru. Jednak prawdopodobnie zasada Schiffa tworzy się w tym roztworze, o czym świadczy zmiana koloru mieszaniny reakcyjnej od jasnożółtej do pomarańczowej w miarę postępu reakcji.

#### 4.2.1.1 Addycja do wiązania iminowego

Ugrupowanie iminowe, obecne między innymi w zasadach Schiffa, jest izoelektronowe względem grupy karbonylowej a iminy, zasady Schiffa, oksymy czy hydrazyny ulegają analogicznym reakcjom co aldehydy czy ketony. Wiązanie C=N jest silnie spolaryzowane, przy czym na atomie węgla obecny jest częściowo dodatni ładunek [284].

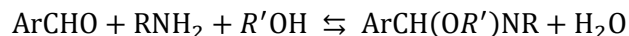
Hydroliza wiązania iminowego, czyli przyłączenie cząsteczki wody do tego wiązania, prowadzi do odtworzenia wyjściowego aldehydu lub ketonu [284]. Dla imin bez podstawników aromatycznych reakcja hydrolizy przebiega prosto i może być przeprowadzona w wodzie. Hydroliza zasad Schiffa z aromatycznymi pierścieniami jest trudniejsza i wymaga kwasowej lub zasadowej katalizy. W przypadku związków, które nie są podatne na hydrolizę kwasową lub zasadową oraz związków z innymi grupami funkcyjnymi, które również mogłyby w tych warunkach przereagować, używane są także inne sposoby przecięcia wiązania C=N, w tym ozonoliza, reakcja z  $\text{CuCl}_2$  w acetonitrylu, z  $\text{NaHSO}_3$  w wodzie oraz z zasadowym roztworem  $\text{H}_2\text{O}_2$  [284].

Reakcja hydrolizy inicjowana jest przez przyłączenie cząsteczki wody do wiązania iminowego. W efekcie następuje eliminacja aminy i odtworzenie wyjściowego aldehydu (Schemat 25).



**Schemat 25** Mechanizm reakcji hydrolizy zasad Schiffa (na podstawie [284]).

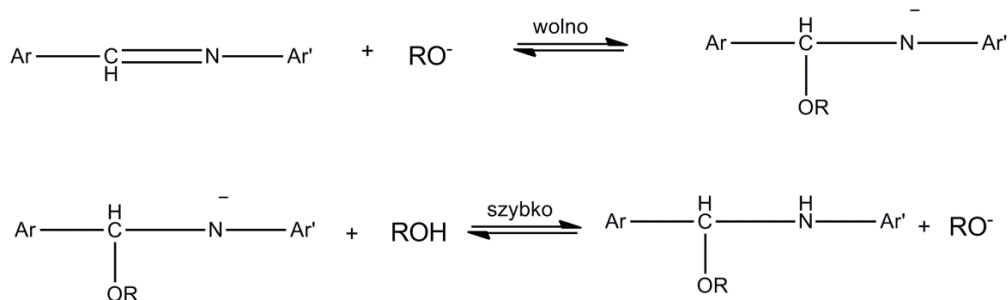
Oprócz prac dotyczących mechanizmów powstawania zasad Schiffa (m.in. [285-290]) i ich hydrolizy (m.in. [291-297]), literatura dotycząca mechanizmów innych reakcji zasad Schiffa, w tym nukleofilowego przyłączenia alkoholi do wiązania iminowego, jest stosunkowo uboga [285]. O ile kowalencyjna addycja alkoholu do ugrupowania karbonylowego, prowadząca do powstawania hemiacetali i acetalu, jest szeroko opisana, to na temat analogicznych reakcji z grupą iminową jest zaskakująco niewiele danych, np. [285, 298-302]. Kowalencyjna addycja metanolu do wiązania iminowego, prowadząca do otrzymania  $\alpha$ -aminoeterów, jest reakcją odwracalną. Zależy ona od kwasowości środowiska reakcji, jak również od budowy chemicznej substratów i produktów [302]. Udowodniono, że stała równowagi  $K_{add}$  dla reakcji



$$K_{add} = \frac{[\text{ArCH}(\text{OR}')\text{NR}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ArCHO}] \cdot [\text{RNH}_2]} \quad [299]$$

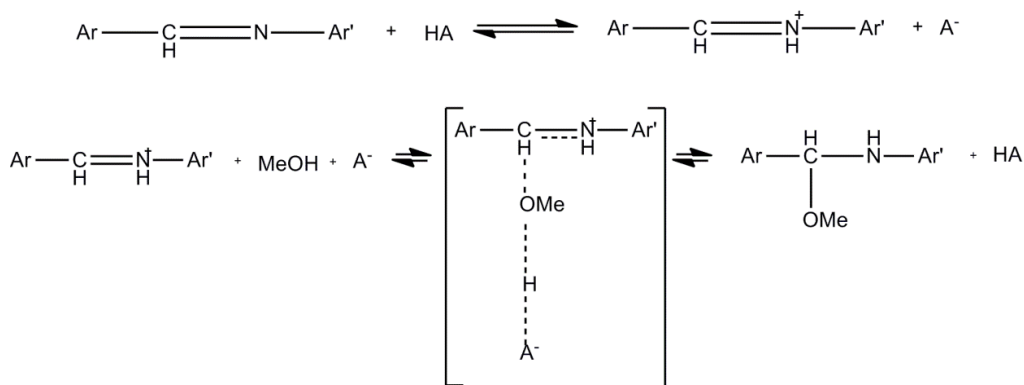
rośnie wraz ze zdolnością podstawników w pierścieniu aromatycznym (benzenowym czy heterocyklicznym) do wyciągania elektronów [299], co jest związane z występowaniem sprzężenia pomiędzy orbitalami  $\pi$  wiązania C=N i elektronami  $\pi$  układu aromatycznego [285].

Jako jeden z mechanizmów, tłumaczących powstawanie  $\alpha$ -aminoeterów w wyniku kowalencyjnej addycji alkoholu do wiązania iminowego, zaproponowano mechanizm zaprezentowany na Schemacie 26 [301]. Pierwszy etap, w którym anion alkoksylowy przyłącza się do wiązania podwójnego C=N, jest etapem limitującym. Ustalenie się równowagi addycji metanolu w przypadku benzylidenoanilin w środowisku obojętnym trwało nawet kilka dni [301]. W obecności zasadowego katalizatora równowaga osiągnięta była znacznie szybciej [301]. Zakwaszenie mieszaniny reakcyjnej prowadziło z kolei do hydrolizy iminy do wyjściowego aldehydu i aniliny [301]. Drugi etap, w którym proton z cząsteczki alkoholu zostaje przeniesiony na atom azotu adduktu, jest znacznie szybszy.



**Schemat 26** Mechanizm reakcji addycji kowalencyjnej do wiązania iminowego (na podstawie [285, 301]).

Poprzez analogię do mechanizmów reakcji grupy karbonylowej z alkoholami w środowisku kwasowym, zaproponowany został też mechanizm możliwej katalizy kwasowej dla powstawania  $\alpha$ -aminoeterów (Schemat 27) [285]. Autorzy wykazali przy użyciu różnych metod, w tym przy pomocy badania eksperymentalnych stałych równowagi reakcji addycji metanolu w środowisku kwaśnym do iminy oraz analizy wykresów More O'Ferralla–Jencksa<sup>3</sup>, że mechanizm ten jest prawdopodobny i może być korzystny energetycznie [285].



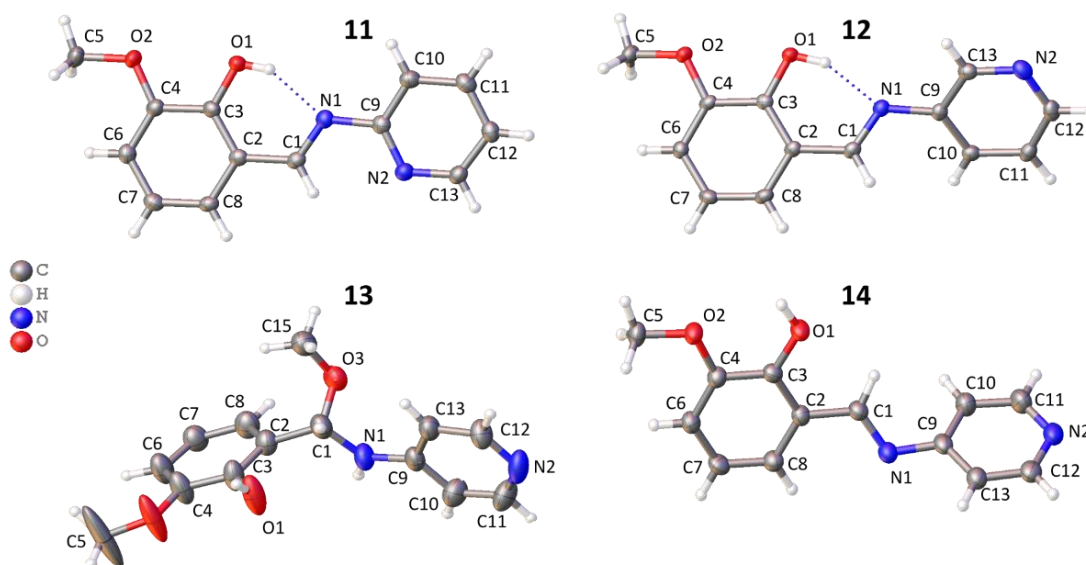
**Schemat 27** Mechanizm reakcji addycji kowalencyjnej do wiązania iminowego (na podstawie [285]).

#### 4.2.2 Wyniki eksperymentalne i ich dyskusja

Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów zsyntezowanych zasad Schiffa (związki **11**, **12**, **14**) oraz  $\alpha$ -aminoeteru (związek **13**) zostały zebrane w Tabeli IV w Uzupełnieniu. Struktury molekularne tych związków wraz z numeracją zostały przedstawione na Rysunku 25. Struktura krystaliczna związku **12** jest niskotemperaturowym powtórzeniem pomiaru opisanego wcześniej przez Jinga [248], a obniżenie temperatury pomiaru nie powoduje zmiany grupy przestrzennej.

Związki **11** i **15** krystalizują w centrosymetrycznych grupach (odpowiednio  $P2_1/n$  oraz  $Pbca$ ), zaś związki **12** i **13** krystalizują w niecentrosymetrycznej grupie  $P2_12_12_1$ . Pierścienie zarówno 2-aminopirydynowy, jak i 3-aminopirydynowy mogą kondensować z *o*-waniliną tworząc dwa różne izomery: *Z* i *E*. W wyniku reakcji kondensacji uzyskano izomer *E* związku **11** oraz izomer *Z* iminy **12**. W przypadku związku **13**, który ma centrum chiralności na atomie węgla C1, otrzymano w formie krystalicznej wyłącznie enancjomer *R*.

<sup>3</sup> Dwuwymiarowe wykresy powierzchni energii potencjalnej w funkcji postępu reakcji dla reakcji, w których zmieniają się jednocześnie dwa wiązania chemiczne.



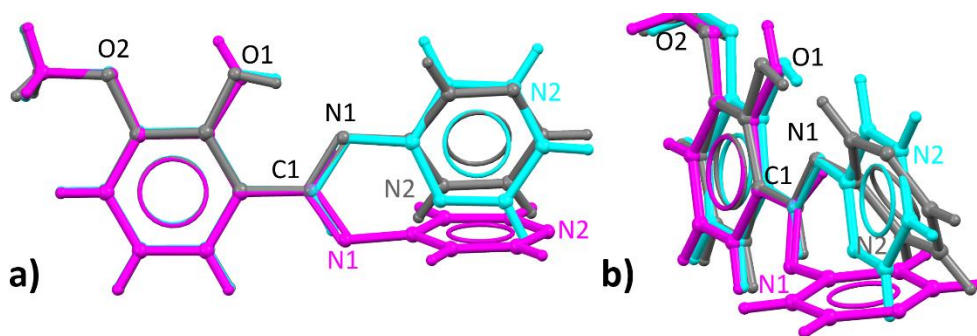
**Rysunek 25** Struktura molekularna związków **11–14** wraz z numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Struktury molekularne związków **11** i **12** zostały rozwiązane jako tautomery enol/imino (*vide* Schemat 6). Podstawą takiego rozwiązania była obecność stosunkowo krótkiego wiązania iminowego C1=N1 ( $\approx 1,286$  Å) oraz stosunkowo długiego wiązania C3-O1 (1,348(3) – 1,353(2) Å). Ze względu na szczególne ułożenie atomów w iminie **14**, utworzenie formy keto/amino nie było możliwe a wiązanie iminowe w związku **14** jest o 0,1 Å krótsze (1,276(3) Å) od analogicznych wiązań w związkach **11** i **12**. Wiązanie C-N w  $\alpha$ -aminoeterze **13** ma długość 1,408(6) Å, co odpowiada długości pojedynczego wiązania.

Wraz z migracją atomu azotu w pierścieniu pirydylowym związków **11**, **12** i **14** obserwuje się odejście od planarności cząsteczki iminy, co jest spowodowane rotacją aminopirydynowego pierścienia wokół wiązania iminowego C1-N1 względem pierścienia *o*-wanilinowego. Kąt wychylenia pierścienia aminopirydynowego dla związku **11** wynosi 6° (Rysunek 26, kolor turkusowy), dla związku **12** jest to 31,5° (Rysunek 26, kolor szary), zaś dla związku **14** jest już to 74° (Rysunek 26, kolor różowy). Pierścienie aromatyczne w  $\alpha$ -aminoeterze **13** są ułożone względem siebie niemal prostopadłe (86°, Rysunek 25).

Dla szeregu podobnych związków we wcześniejszych badaniach sugerowano, że siłą napędową zniekształcenia kąta między płaszczyznami pierścieni aromatycznych może być zawada steryczna między atomem wodoru grupy hydroksylowej w pozycji *orto* pierścienia aniliny a atomem wodoru wiązania iminowego [303]. Nie jest to prawdopodobnie jedyna przyczyna tego zjawiska w przypadku otrzymanych przez mnie związków, ponieważ zawada steryczna w iminach **12** i **14** jest podobna, a jednak kąt rotacji dla obu związków jest bardzo różny. Z powodu dużego skrzywienia pierścienia pirydynowego w związku **14** układy  $\pi$  pierścieni aromatycznych nie są już prawdopodobnie sprzężone poprzez wiązanie iminowe, w związku z czym kryształy iminy **14** są bezbarwne, podczas gdy związków **11** i **12** były pomarańczowe.





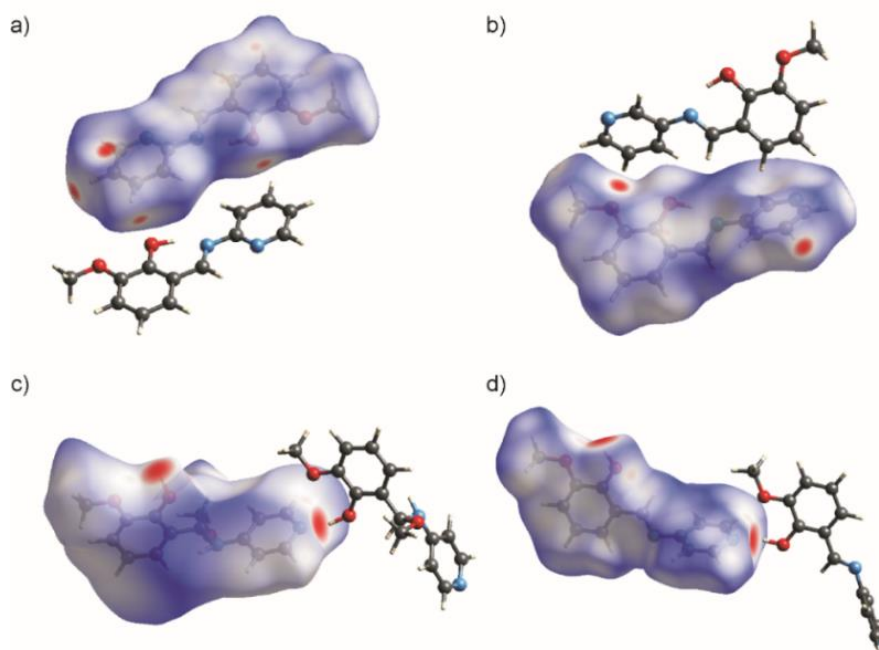
**Rysunek 26** Nałożenie struktur związków **11** (turkusowy), **12** (szary) oraz **14** (różowy) w dwóch rzutach.

Wszystkie związki (**11-14**) tworzą wiązania wodorowe, a ich parametry zebrano w Tabeli 23. Wewnątrzcząsteczkowe wiązania typu O—H...N=C w iminach **11** i **12** zaznaczono na Rysunku 25 przerywaną linią. Ten typ wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego nie występuje w strukturze iminy **14** a jego brak może wpływać na wzrost reaktywności tej zasady Schiffa względem związków **11** i **12**. W kryształach związków **13** i **14** obecne są za to międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. W obu związkach wiązania te powstają pomiędzy grupą hydroksylową pierścienia *o*-wanilinowego a heterocyclicznym atomem azotu sąsiadujących ze sobą w kryształach cząsteczek. Wiązania te zobrazowano jako czerwone punkty na powierzchniach Hirshfelda dla związków będących pochodnymi 4-aminopirydyny (Rysunek 27c i 27d). Dzięki tym oddziaływaniom w kryształach **13** i **14** tworzą się jednowymiarowe łańcuchy wiązań wodorowych (Rysunek 28), nieobecne w strukturach związków **11** oraz **12**. Międzycząsteczkowe oddziaływania w związkach **11** i **12** są tworzone poprzez słabe wiązania wodorowe typu C—H...O pomiędzy aromatycznymi atomami wodoru C—H jednej cząsteczki a atomami tlenu grupy hydroksylowej (dla **11**) lub metoksylowej (dla **12**) drugiej cząsteczki. Oddziaływania te zaznaczono na Rysunku 27a i 27b jako czerwone punkty. Sąsiadujące cząsteczki imin **11**, **12** i **14** oddziałują ze sobą również poprzez asocjację warstwową (oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$ ) oraz wiązania wodorowe typu C—H... $\pi$  (Rysunek 29).

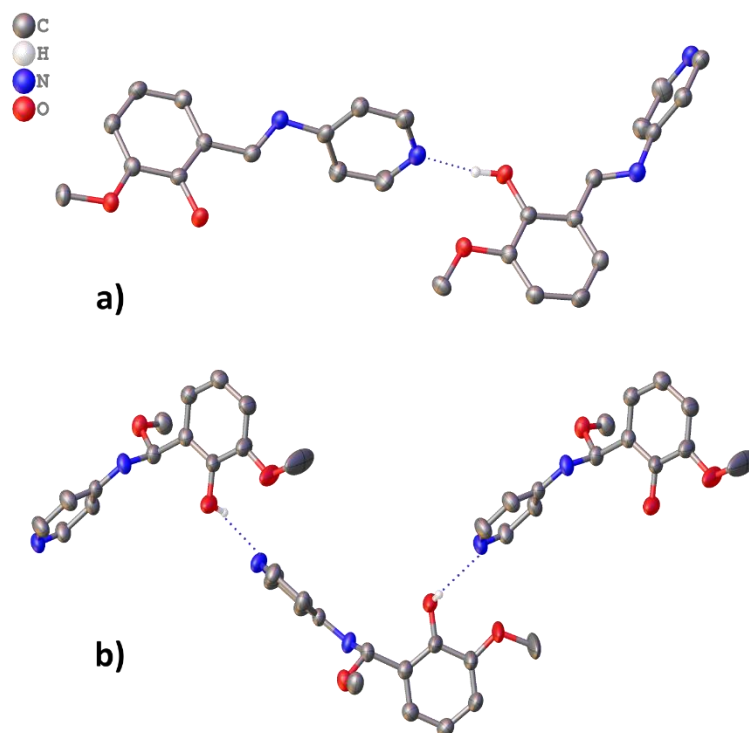
**Tabela 23** Parametry geometryczne wiązań wodorowych typu O—H...N w kryształach związków **11-14**.

Związek	O—H [Å]	H...N [Å]	O...N [Å]	O—H...N [°]	Operacje symetrii (komentarz)
<b>11</b>	0,94(3)	1,74(3)	2,596(3)	151(2)	brak (wiązanie wewnątrzcząsteczkowe)
<b>12</b>	0,91(3)	1,77(3)	2,612(2)	152(3)	brak (wiązanie wewnątrzcząsteczkowe)
<b>13</b>	1,05(9)	1,65(9)	2,649(5)	156(8)	N(1,5-x, -y, -0,5+z) (wiązanie międzycząsteczkowe z akceptorowym, pirydylowym atomem azotu)
<b>14</b>	0,90(3)	1,78(3)	2,660(3)	165(3)	N(x, 0,5-y, 0,5+z) (wiązanie międzycząsteczkowe z akceptorowym, pirydylowym atomem azotu)

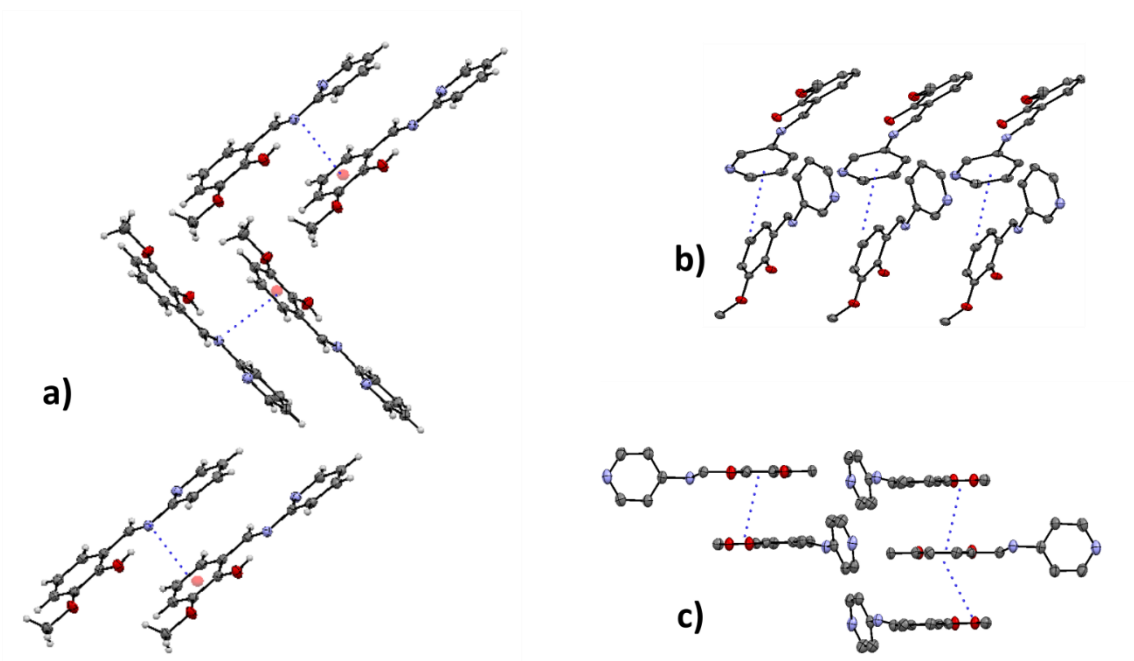




**Rysunek 27** Powierzchnie Hirshfelda dla: a. związku **11**; b. związku **12**, c. związku **13**, d. związku **14**. Oznaczenia kolorów na rysunku – **czerwony**: normalizowane odległości kontaktów  $d_{\text{norm}}$  krótsze niż suma promieni van der Waalsa (dla związku 11  $d_{\text{norm}} = -0,157$ , dla związku 12  $d_{\text{norm}} = -0,171$ , dla związku 13  $d_{\text{norm}} = -0,328$ , dla związku 14  $d_{\text{norm}} = -0,725$ ), **biały**: kontakty typu oddziaływań van der Waalsa (dla związku 11  $d_{\text{norm}} = 0,413$ , dla związku 12  $d_{\text{norm}} = 0,418$ , dla związku 13  $d_{\text{norm}} = 0,789$ , dla związku 14  $d_{\text{norm}} = 0,442$ ), **niebieski**: normalizowane odległości kontaktów dłuższych niż suma promieni van der Waalsa (dla związku 11  $d_{\text{norm}} = 1,048$ , dla związku 12  $d_{\text{norm}} = 1,071$ , dla związku 13  $d_{\text{norm}} = 2,740$ , dla związku 14  $d_{\text{norm}} = 1,125$ ).

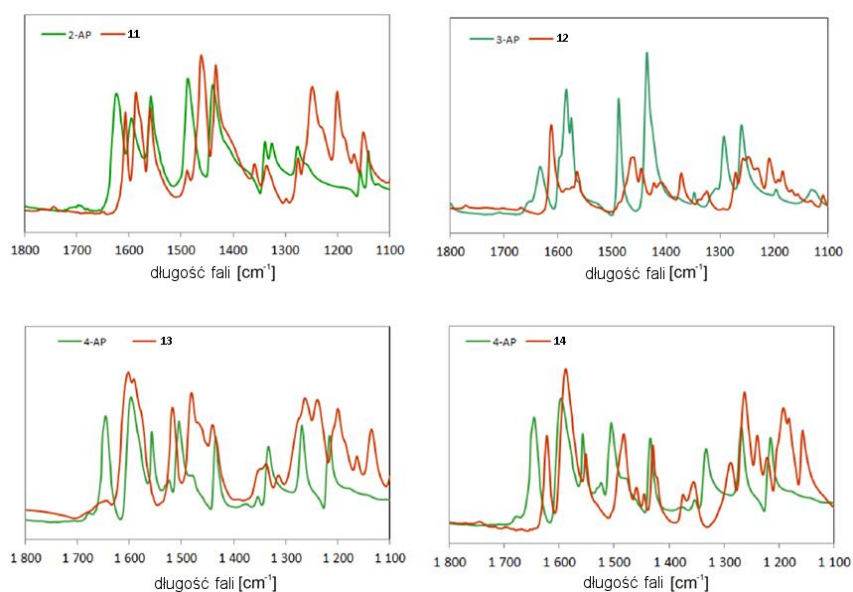


**Rysunek 28** Łańcuchy wiązań wodorowych w strukturach związków: a. **14**, b. **13**. Atomy wodoru, nieuczestniczące w wiązaniach wodorowych pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 30%.



**Rysunek 29** Asocjacja warstwowa (oddziaływania typu  $\pi \cdots \pi$ ) oraz wiązania wodorowe typu  $C-H \cdots \pi$  w związkach: a. **11**, b. **12**, c. **14**.

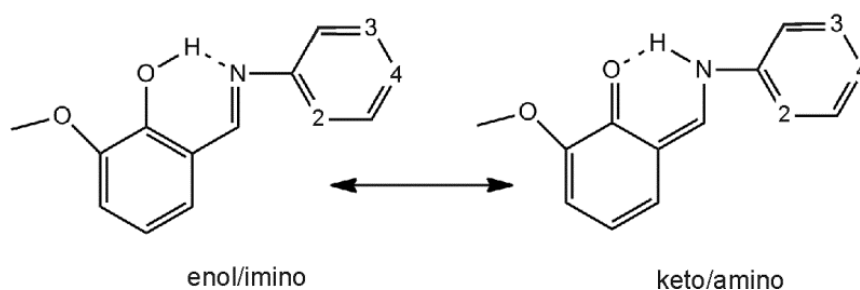
W widmie FT-IR badanych związków **11-14** (Rysunki XI-XIV w Uzupelnieniu) widoczne są pasma o średniej lub dużej intensywności w zakresie  $1607-1639\text{ cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla drgań wiązań iminowych  $>C=N$  oraz pierścieni pirydylowych [304]. Pasma te są przesunięte względem widm macierzystych aminopirydyn (Rysunek 30). Pasma w widmach FT-IR aminopirydyn we wspomnianym wcześniej zakresie wynikają z drgań rozciągających wiązania  $C-NH_2$ , które nie jest już obecne w ich pochodnych **11-14**. Pasma drgań rozciągających wiązania  $C-O$  ( $\nu_{C-O}$ ) obserwowane jest w widmach wszystkich omawianych związków w zakresie  $1265-1294\text{ cm}^{-1}$  (Rysunki XI-XIV w Uzupelnieniu). To samo pasmo w widmie *o*-waniliny występuje przy  $1249\text{ cm}^{-1}$ .



**Rysunek 30** Widma FT-IR macierzystych aminopirydyn oraz związków **11-14**.

Drgania rozciągające wiązań O–H nie są widoczne w widmach FT-IR zarówno substratu (*o*-waniliny), jak i imin **11** oraz **12**. Zjawisko to ma często miejsce, gdy grupa hydroksylowa jest zaangażowana w tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych [66]. Obecność pasma drgań  $\nu_{\text{O-H}}$  w widmie związku **13** wynika z obecności w jego strukturze krystalicznej cząsteczek metanolu. W widmach związków **13** i **14** występują bardzo szerokie pasma przy 2800-2400  $\text{cm}^{-1}$ . Podobny efekt szerokich pasm drgań obserwowany był już wcześniej w widmach związków, w strukturach których tworzą się łańcuchy wiązań wodorowych [20, 94].

Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane w celu wyjaśnienia ułatwionej addycji cząsteczki metanolu do iminowego wiązania związku **14**, będącego pochodną 4-aminopirydyny. Zbadano różnice w energii swobodnej Gibbsa ( $\Delta G_f$ ), w rzędach wiązań obliczonych metodą Mayera, w momentach dipolowych, w ładunkach Badera na poszczególnych atomach oraz energiach orbitali frontalnych dla imin **11**, **12**, **14** oraz ich tautomerów ketoaminowych: **oxo11**, **oxo12**, **oxo15** (Schemat 28). W przypadku związku **14** przeprowadzono optymalizację zarówno dla konformacji, która została znaleziona w strukturze krystalicznej (forma **14a**), jak i dla konformacji podobnej do struktur **11** i **12**, która prawdopodobnie istnieje w roztworze (forma **14b**) (Schemat 28).



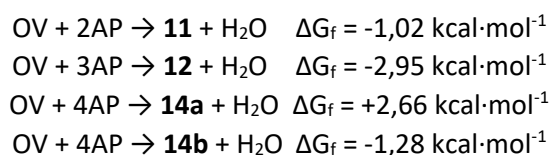
**Schemat 28** Tautomeryczne formy związków: **11** (oxo11), **12** (oxo12) oraz **14** (oxo14b). Numeracja atomów jest identyczna jak na Schemacie 24.

Wartości  $\Delta G$  tworzenia zasad Schiffa w obu postaciach tautomerycznych (zebrane w Tabeli 24) obliczono jako różnice między sumą energii swobodnych produktów i sumą energii swobodnych substratów za pomocą równania:

$$\Delta G_f = \sum G_{\text{produkty}} - \sum G_{\text{substraty}}$$

Szczegółowe wartości energii, energii swobodnych oraz ich komponentów (w tym ZPE) dla wszystkich badanych struktur można znaleźć w Uzupełnieniu w Tabeli X.

Tworzenie się imin **11**, **12** i **14** rozpatrywano jako reakcje, które można zapisać w następujący sposób:



Biorąc pod uwagę wartości  $\Delta G_f$ , związek **12** jest najbardziej stabilną termodynamicznie iminą spośród zsyntezowanych zasad Schiffa, analizując jednak całkowite wartości energii swobodnej  $G_f$  to spośród trzech izomerycznych imin **11**, **12** oraz **14a/14b** najniższą wartość energii Gibbsa ma struktura związku **11**.

**Tabela 24** Obliczone (ADF GGA:BLYP/QZ4P) energie swobodne Gibbsa  $G_f$  oraz standardowe energie swobodne tworzenia  $\Delta G_f$  związków **11-14** i ich odpowiednich form keto/amino **oxo11**, **oxo12** and **oxo14b**.

	<b>11</b>	<b>oxo11</b>	<b>12</b>	<b>oxo12</b>	<b>13</b>	<b>14a<sup>a</sup></b>	<b>14b<sup>b</sup></b>	<b>oxo14b</b>
$G_f$ [kcal/mol]	-4061,07	-4061,16	-4056,99	-4053,49	-4696,39	-4053,96	-4057,9	-4053,49
$\Delta G_f$ [kcal/mol]	-1,02	-1,11	-2,95	+0,55	+12,52 <sup>c</sup> +16,46 <sup>d</sup> +15,18 <sup>e</sup>	+2,66	-1,28	+3,13

<sup>a</sup> Zoptymalizowana struktura z kryształu

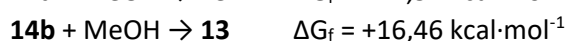
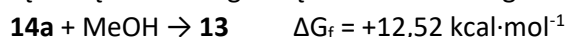
<sup>b</sup> Zoptymalizowana struktura iminy 12 z atomem azotu przeniesionym w pierścieniu aromatycznym do pozycji 4

<sup>c</sup>  $\Delta G = G_f13 - (G_f14a + G_fMeOH)$

<sup>d</sup>  $\Delta G = G_f13 - (G_f14b + G_fMeOH)$

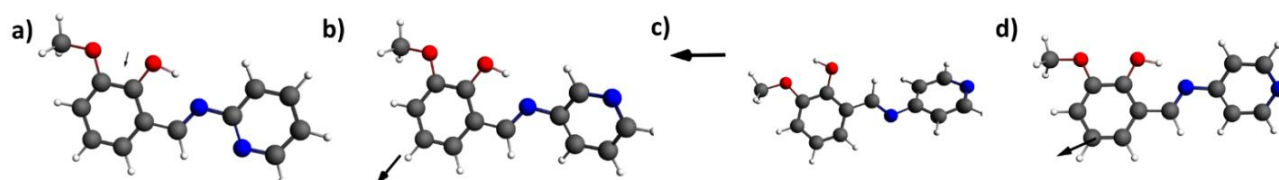
<sup>e</sup>  $\Delta G = (G_f13 + G_fH_2O) - (G_f4AP + G_fOV + G_fMeOH)$

Porównując wartości  $\Delta G_f$  imin **14a** i **14b**, można zauważyć, że dla struktury z kryształu (**14a**) wartość  $\Delta G_f$  jest dodatnia, zaś dla syntetycznie stworzonej struktury (**14b**), prawdopodobnie obecnej w roztworze, wartość  $\Delta G_f$  jest ujemna. Różnica ta prawdopodobnie wynika z braku wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w strukturze **14a**, a jego tworzenie się w strukturze determinuje samorzutność reakcji syntezy iminy **14**. Innymi słowy, tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego jest siłą napędową tworzenia się iminy **14**. Jednocześnie dane eksperymentalne sugerują, że wiązanie w strukturze **14b** musi być stosunkowo łatwe do zerwania i zastąpienia przez oddziaływania międzycząsteczkowe, o czym świadczy wyznaczona rentgenograficznie struktura **14a**. Na podstawie różnicy w wartościach energii swobodnej Gibbsa dla struktur **14a** i **14b** wartość energii wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego może być oszacowana na 3,94 kcal·mol<sup>-1</sup>. Energia swobodna reakcji tworzenia  $\alpha$ -aminoeteru **13** ma za to zawsze wartość dodatnią – nieco mniej dodatnia jest w przypadku reakcji, w której nie występuje konieczność zerwania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego:



Kolejna ważna obserwacja związana jest z energią swobodną tautomerów keto/amino, czyli form **oxo11**, **oxo12** i **oxo14b**. Wraz z migracją atomu azotu w pierścieniu pirydylowym energia tych tautomerów rośnie i tylko w przypadku związku **11** energie obu form tautomerycznych (enol/imino oraz keto/amino) są do siebie zbliżone. Wzmacnia to argumentację, że imina **11** jest stabilizowana przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem (RAHB), podczas gdy w przypadku iminy **14** stabilizacja taka nie ma znaczenia lub jej znaczenie jest zdecydowanie mniejsze dla energii układu. Postać keto/amino **oxo14b** ma zdecydowanie wyższą energię swobodną tworzenia (+4,41 kcal·mol<sup>-1</sup>) w stosunku postaci enol/imino **14b**. Jest to prawdopodobnie najważniejszy czynnik leżący u podstaw zwiększonej reaktywności iminy **14**. W związku **11** oraz (choć w mniejszym stopniu) w związku **12**, w przypadku których energia form tautomerycznych keto/amino jest pośrednia, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem chroni wiązanie iminowe przed atakami cząsteczek o charakterze nukleofilowym. Reaktywność tych trzech pochodnych izomerycznych aminopirydyn dobrze ilustruje znaczenie i wpływ słabych oddziaływań na przebieg reakcji, co zostało już wcześniej opisane w wielu pracach [11, 305-307].

Dodatkowych informacji na temat różnic w reaktywności badanych imin dostarczają inne obliczeniowe właściwości otrzymanych związków: moment dipolowy oraz ładunki Badera na poszczególnych atomach (Tabela 25 i 26). Najważniejszą właściwością w odniesieniu do reaktywności badanych imin jest ich moment dipolowy, który jest największy dla związku **14** zarówno w formie **14a**, jak i **14b**. Ponadto skręt pierścieni, który przekształca **14b** w **14a** generuje duży wzrost momentu dipolowego - z 4,38 D do 7,38 D. Różnica w polarności cząsteczek jest zaś szczególnie duża pomiędzy iminą **1** a pozostałymi dwoma izomerami (Rysunek 32).



**Rysunek 32** Obliczone (ADF GGA:BLYP-D/TZP) momenty dipolowe otrzymanych imin: a. **11** (powiększony 10x dla ilustracji), b. **12**; c. **14b**, d. **14a**.

**Tabela 25** Obliczone (ADF GGA:BLYP/QZ4P) rzędy wiązań metodą Meyera (MBO) wiązania C1-N1 oraz wielkość wektora momentu dipolowego dla związków **11-14** (związek **14** analizowano jako formy **14a** i **14b**) i ich odpowiednich form keto/amino **oxo11**, **oxo12** i **oxo14b**.

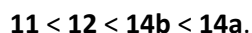
	<b>11</b>	<b>oxo11</b>	<b>12</b>	<b>oxo12</b>	<b>14a</b>	<b>14b</b>	<b>oxo14b</b>	<b>13</b>
MBO wiązania C1-N1	1,832	1,391	1,823	1,412	1,827	1,815	1,391	0,927
Moment dipolowy [D]	0,369	1,713	4,253	4,089	7,383	4,385	3,307	7,759

Obliczone metodą Meyera rzędy wiązania C1-N1 dla związków **11**, **12** i **14** (w formach **14a** i **14b**) są porównywalne. Wartości mniejsze od 2 sugerują, że dochodzi do delokalizacji elektronów w sprzężonych układach wiązań podwójnych. Delokalizacją elektronów można tłumaczyć również rzędy wiązań C1-N1 w serii form keto/amino, które są bliskie wartości 1, zamiast spodziewanej wartości 1. Rząd wiązania C1-N1 w  $\alpha$ -aminoeterze **13** wynosi około 1.

**Tabela 26** Wybrane obliczone (ADF GGA:BLYP/QZ4P) ładunki Badera dla związków **11-14** (związek **14** analizowano jako formy **14a** i **14b**) oraz ich odpowiednich form keto/amino **oxo11**, **oxo12** i **oxo5**.

	<b>11</b>	<b>oxo11</b>	<b>12</b>	<b>oxo12</b>	<b>14a</b>	<b>14b</b>	<b>oxo14b</b>	<b>13</b>
N1 <sub>imina</sub>	-1,064	-1,092	-1,068	-1,090	-1,033	-1,070	-1,092	-0,996
C1 <sub>imina</sub>	0,569	0,472	0,580	0,478	0,619	0,581	0,475	0,790
$\Delta q$	1,633	1,564	1,648	1,568	1,652	1,651	1,567	1,786
N2 <sub>Py</sub>	-1,005	-1,002	-0,993	-0,992	-0,986	-0,983	-0,982	-0,995
O1 <sub>OH</sub>	-1,046	-1,064	-1,040	-1,060	-1,026	-1,041	-1,058	-1,026
O2 <sub>OCH3</sub>	-0,983	-0,982	-0,980	-0,986	-1,011	-0,979	-0,981	-1,016

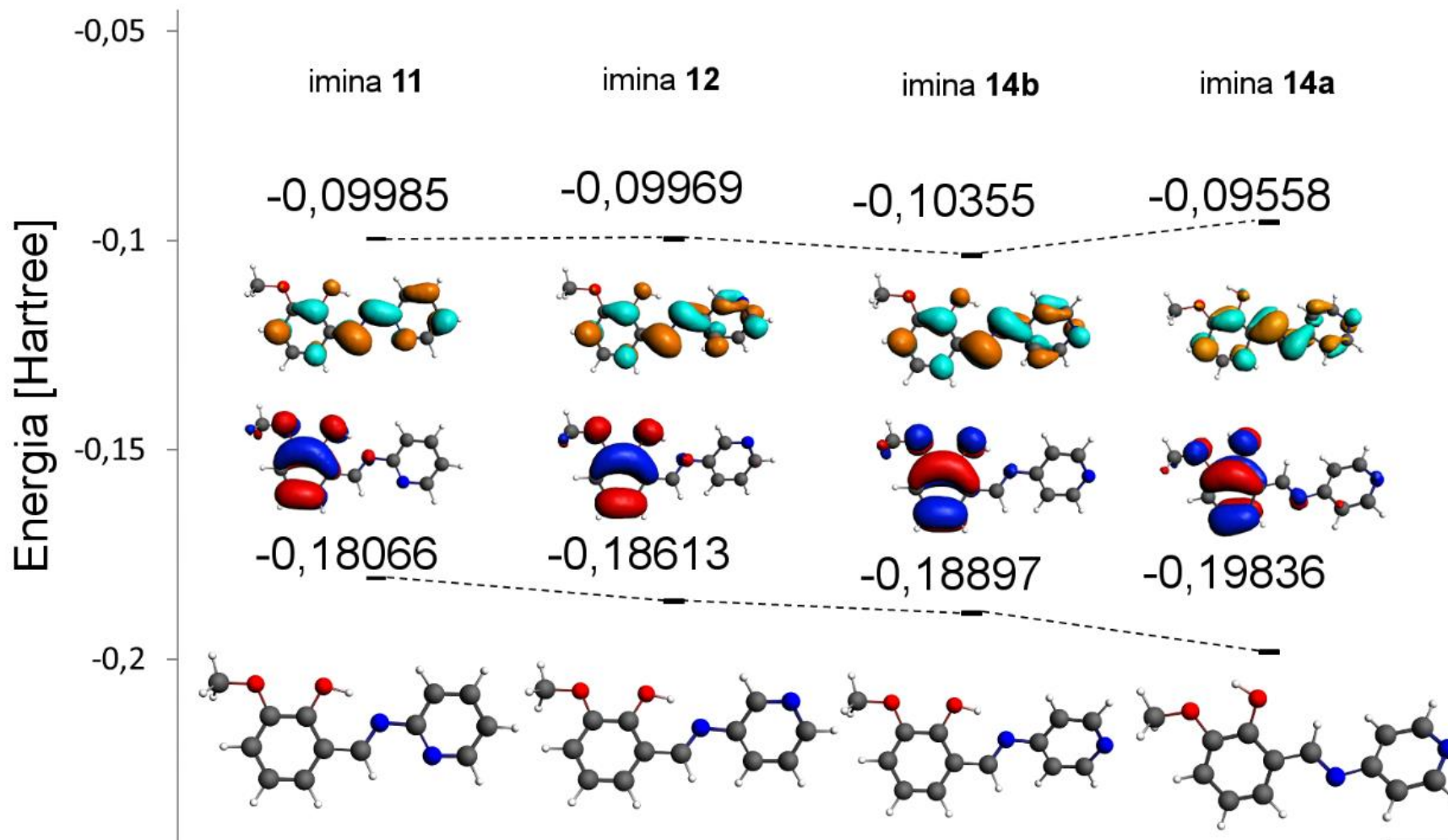
Nukleofilowa addycja metanolu do wiązania iminowego rozpoczyna się od ataku atomu tlenu metanolu na niosący dodatni ładunek atom węgla C1 wiązania iminowego. Obliczenia wskazują na to, że iminowy atom węgla C1 zasady Schiffa **14** (niezależnie od formy **14a** czy **14b**) ma największy ładunek dodatni obliczony metodą Badera. Różnice pomiędzy ładunkami na atomach węgla C1 oraz azotu N1 w wiązaniu iminowym, oznaczone w Tabeli 26 jako  $\Delta q$ , są zbliżone do siebie (1,633-1,652) dla wszystkich badanych zasad Schiffa. Niewielki wzrost polaryzacji tego wiązania obserwowany jest w sekwencji:



Kształt oraz energie orbitali frontalnych HOMO i LUMO dla związków **11**, **12** i **14** zostały przedstawione na Rysunku 33. Orbital LUMO w strukturze **14a** ma wyższą energię niż orbitale LUMO analogicznych związków **11** i **12**. Jednocześnie przerwa energetyczna HOMO-LUMO dla iminy **14a** jest największa spośród analizowanych struktur (co stoi w zgodzie z brakiem koloru tych kryształów). Większa przerwa HOMO-LUMO oznacza, że cząsteczka ta jest z punktu widzenia teorii Pearsona bardziej miękka niż pozostałe iminy. Metanol, z którym reaguje iminowa pochodna 4-aminopirydyny, jest twardą zasadą, co może sugerować, że ze względu na mniejszą twardość iminy **14a** nie będzie on wykazywał zwiększonej reaktywności wobec tej formy. Odwrotnie sytuacja wygląda dla struktury **14b**. Orbital LUMO dla tej iminy ma najniższą energię spośród orbitali rozważanych izomerów, co zwiększa prawdopodobieństwo ataku nukleofilowego na tę cząsteczkę. Obie te informacje dla struktur **14a** i **14b** pozwalają przypuszczać, że forma **14b** będzie występowała w roztworze, będzie odpowiadała za jego pomarańczową barwę oraz to ona będzie tą reaktywną formą, która łatwo ulega reakcjom addycji – zarówno metanolu, jak i wody.

Badania omówione w tym rozdziale stały się podstawą publikacji: A. Mielcarek, A. Wiśniewska, A. Dołęga: *Unassisted formation of hemiaminal ether from 4-aminopyridine and o-vanillin - experimental and theoretical study*. *Structural Chemistry*, 29 (2018) 1189-1200.





Rysunek 33 Energie oraz kształt orbitali HOMO i LUMO imin 11, 12 oraz 14 w formach 14a i 14b.



## 5 Podsumowanie

Wiązanie wodorowe może być zarówno oddziaływaniem wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowym, odgrywającym kluczową rolę w tworzeniu fizykochemicznych właściwości części rozpuszczalników i roztworów substancji. Chociaż to wiązania kowalencyjne determinują rozmieszczenie atomów w cząsteczkach, to wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe mogą być odpowiedzialne za przestrzenną organizację cząsteczki oraz, częściowo, za jej właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną. Możliwość tworzenia się wiązań wodorowych jest kluczowym parametrem z punktu widzenia inżynierii kryształu. Spośród wielu czynników, mających bezpośredni wpływ na strukturę i trwałość sieci krystalicznej, międzycząsteczkowe wiązania wodorowe mogą odgrywać istotną lub dominującą rolę ze względu na periodyczną konfigurację układów oraz zjawisko kooperatywności wiązań wodorowych.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była analiza porównawcza słabych oddziaływań, głównie wiązań wodorowych, występujących w układach, które zawierały w strukturze pierścieni pirydynowy. Badane układy można podzielić na dwa rodzaje: (1) układy ze związkami krzemosiarkowymi (silanotiolanami) oraz (2) układy z zasadami Schiffa. W wyniku moich prac nad projektem doktorskim zsyntezowanych zostało 14 związków, z czego 13 z nich (związki **2-14**) otrzymano w formie monokrystalicznej. Wszystkie związki zostały scharakteryzowane spektroskopowo, a dla większości z nich (związki **1-9** oraz **11-14**) wykonano ponadto analizę metodami kwantowo-chemicznymi.

Najważniejszymi wynikami otrzymanymi w czasie realizacji pracy są:

1. Udowodnienie, że w niskiej temperaturze w obecności azotowego akceptora protonu dochodzi do przeniesienia atomu wodoru z grupy tiolowej związku krzemosiarkowego na atom azotu akceptora, w wyniku czego dochodzi do utworzenia odpowiedniej soli silanotiolanowej. W obecności tlenowego akceptora protonu zjawisko takie nie ma miejsca.
2. Motywy wiązań wodorowych w silanotiolanach amin silnie zależą od zastosowanych w syntezie związków azotowych:
  - a) trietyloamina i pirydyna tworzą z silanotiolanami pary jonowe, w których wiązanie wodorowe wspomagane jest ładunkiem;
  - b) aminopirydyny tworzą z silanotiolanami pary jonowe z wiązaniem wodorowym między kationem a anionem, wzajemnie połączone w łańcuchy wiązań wodorowych dzięki obecności grup aminowych; łańcuchy budowane są z jonów aminopirydynowych;
  - c) aminometylopirydyny z silanotiolanami tworzą dimery z dwoma parami jonowymi, połączonymi wiązaniami wodorowymi w charakterystyczny pierścień  $R^2_4(8)$ ; w dimerach występują jony amoniometylopirydynowe;
  - d) DMAP może powodować częściową hydrolizę związków krzemosiarkowych, co skutkuje utworzeniem różnorodnych układów wiązań wodorowych.
3. Reakcja *o*-waniliny z 2-aminopirydyną i 3-aminopirydyną w metanolu prowadzi do otrzymania w formie krystalicznej klasycznych zasad Schiffa, podczas gdy prowadzona w tych samych warunkach reakcja z 4-aminopirydyną prowadzi do otrzymania w postaci monokrystalicznej  $\alpha$ -aminoeteru, będącego produktem przyłączenia rozpuszczalnika do wiązania iminowego. Imina będąca pochodną *o*-waniliny i 4-aminopirydyny otrzymana została w warunkach obniżonego ciśnienia z  $\alpha$ -aminoeteru.
4. Wraz z migracją atomu azotu w pierścieniu pirydynowym badanych imin obserwuje się odejście od planarności cząsteczki, co jest spowodowane rotacją aminopirydynowego pierścienia wokół

wiązania iminowego względem pierścienia *o*-wanilinowego. Rzuca to na motywy wiązań wodorowych tworzonych w kryształach zasad Schiffa:

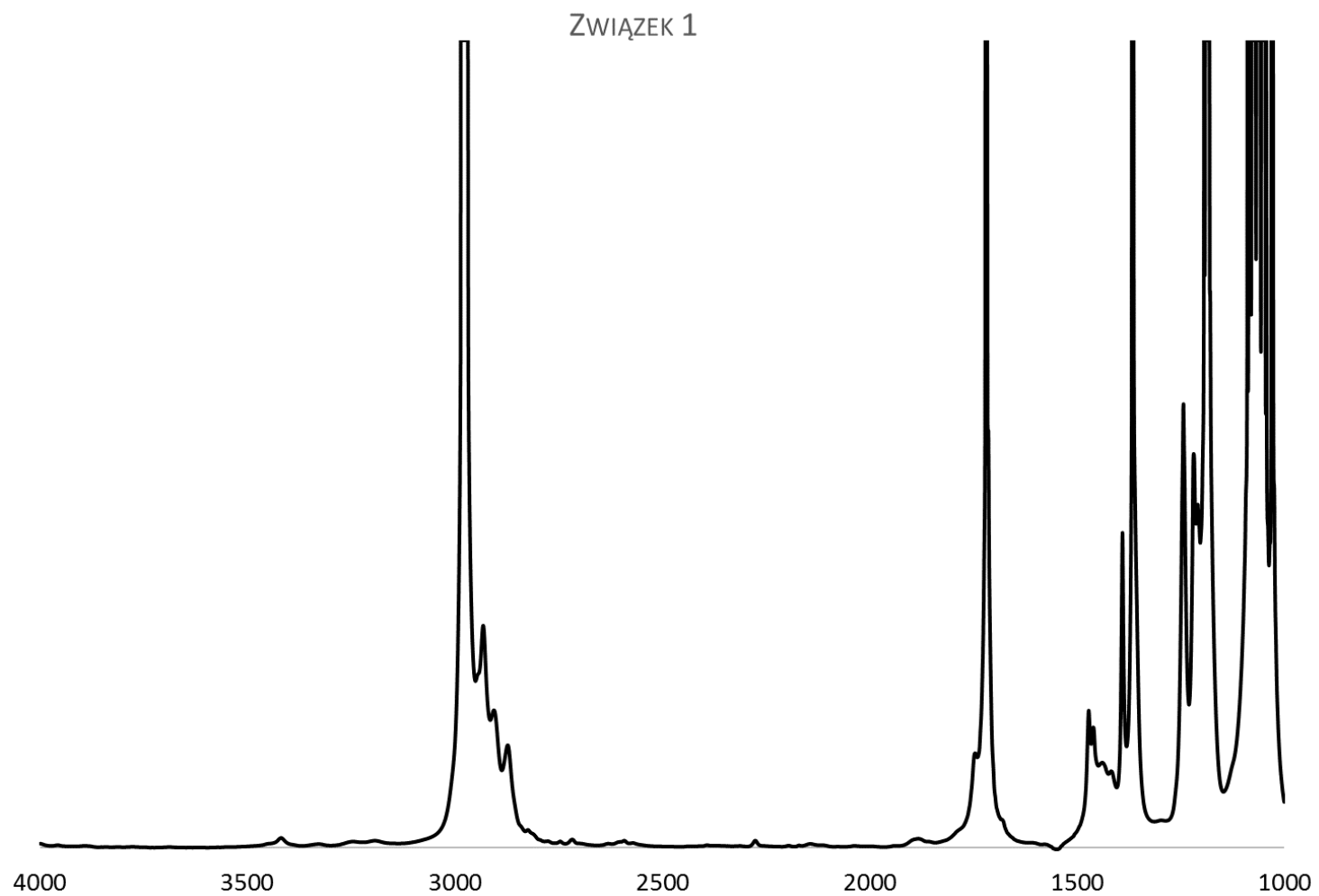
- a) pochodne 2-aminopirydyny i 3-aminopirydyny tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu N-H...O oraz słabe wiązania wodorowe typu C-H...O;
- b) pochodna 4-aminopirydyny tworzy wyłącznie łańcuchy międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H...O.

Zdestabilizowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w związku **14** ma bardzo duży wpływ na reaktywność tego izomeru. Związek **14** łatwo ulega reakcjom addycji wody i metanolu do wiązania iminowego – w odróżnieniu od pozostałych izomerów.

## 6 Uzupełnienie

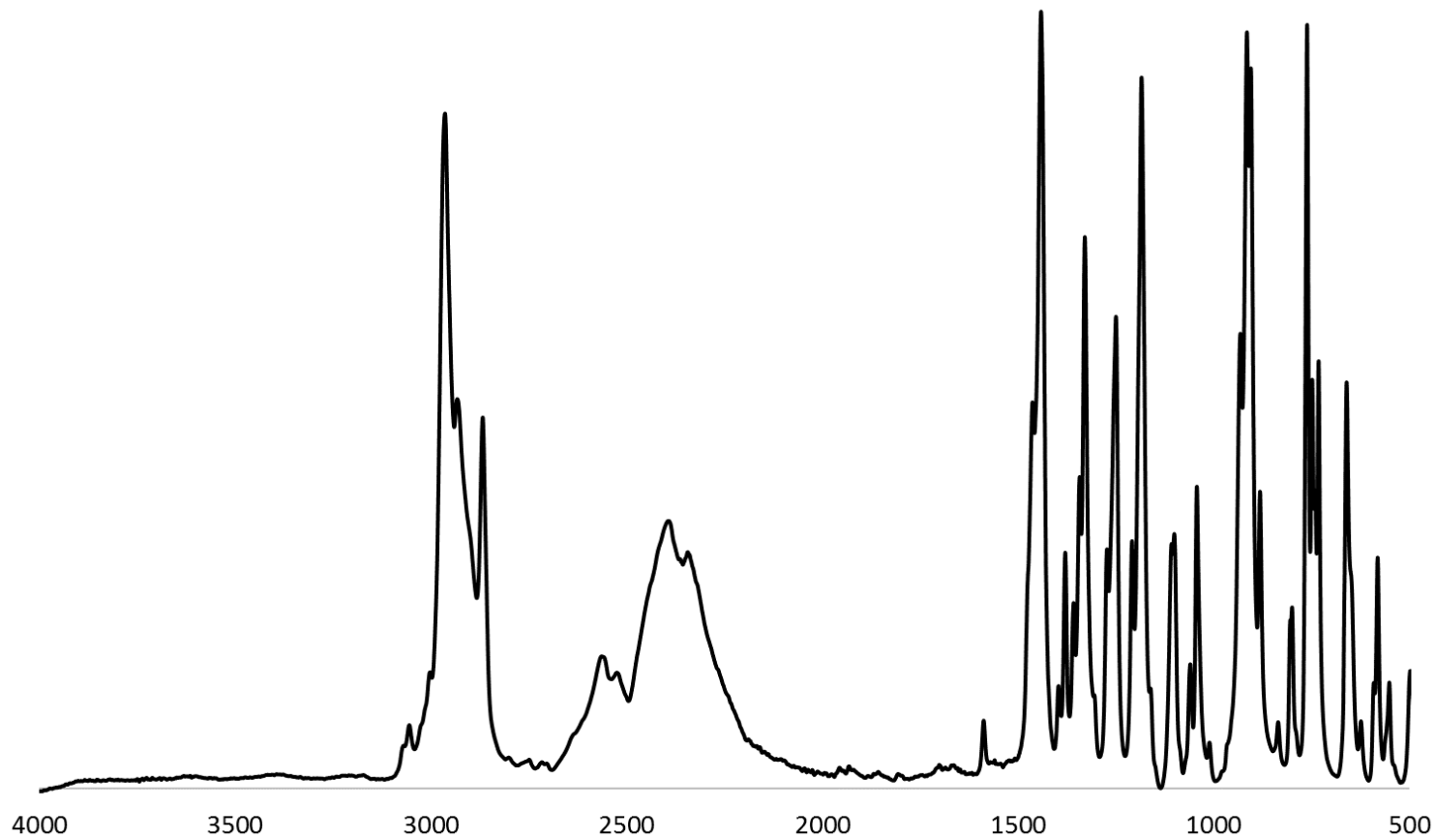
- Rysunki I-XIV zawierają widma FT-IR związków **1-14**.
- Tabele I-IV zawierają podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów związków **2-14**.
- Tabele V-VII zawierają szczegóły obliczeniowe metody NBO dla związku **1**.
- Tabela VIII i IX zawierają informacje związane z widmami NMR odpowiednio związków **2** oraz **11-14**.
- Tabela X zawiera szczegóły energetyczne dla związków **11-14**.

Rysunek I. Widmo FT-IR związku **1** w  $\text{CCl}_4$  jako rozpuszczalniku w zakresie  $1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



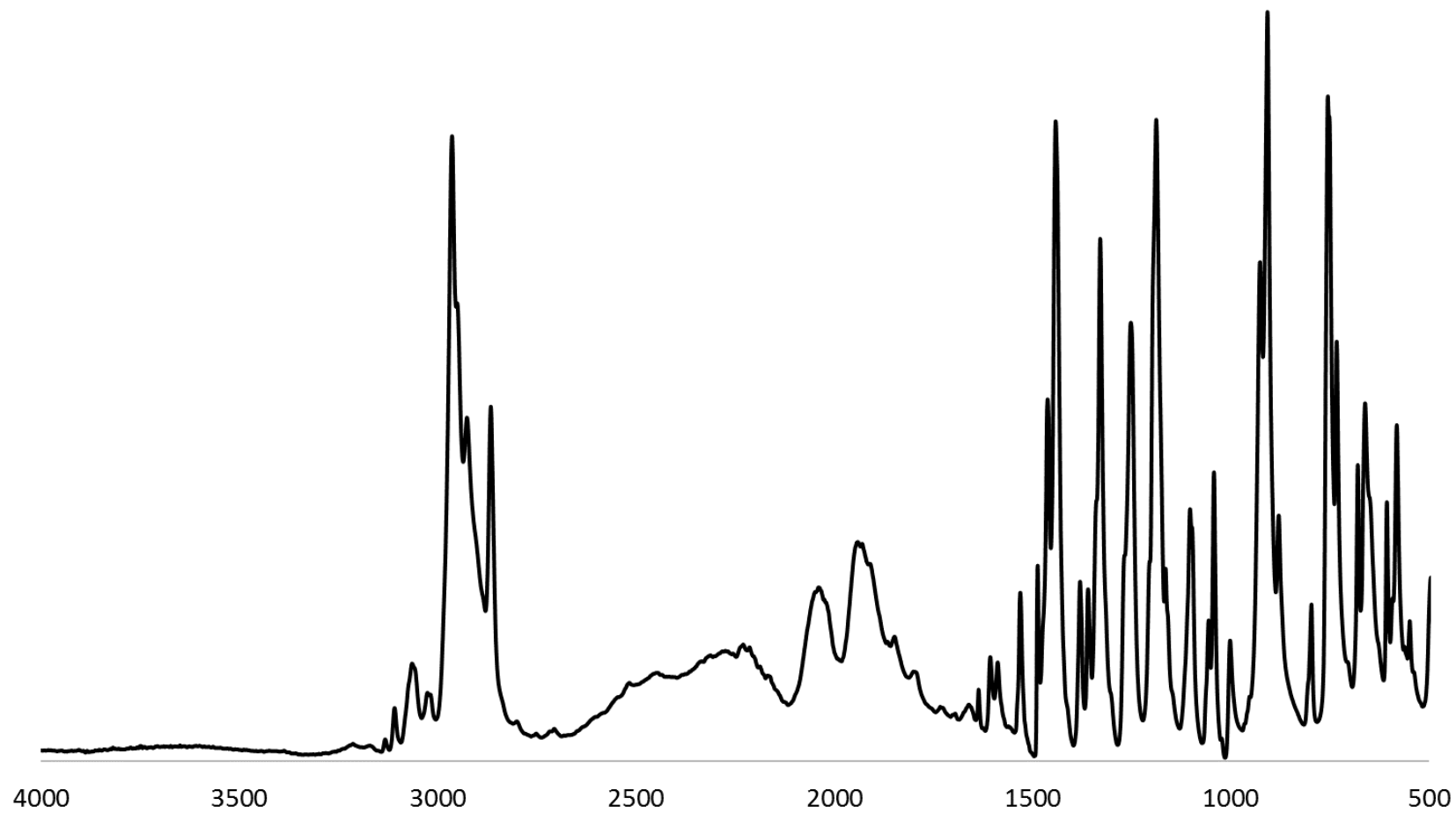
Rysunek II. Widmo FT-IR związku **2** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 2



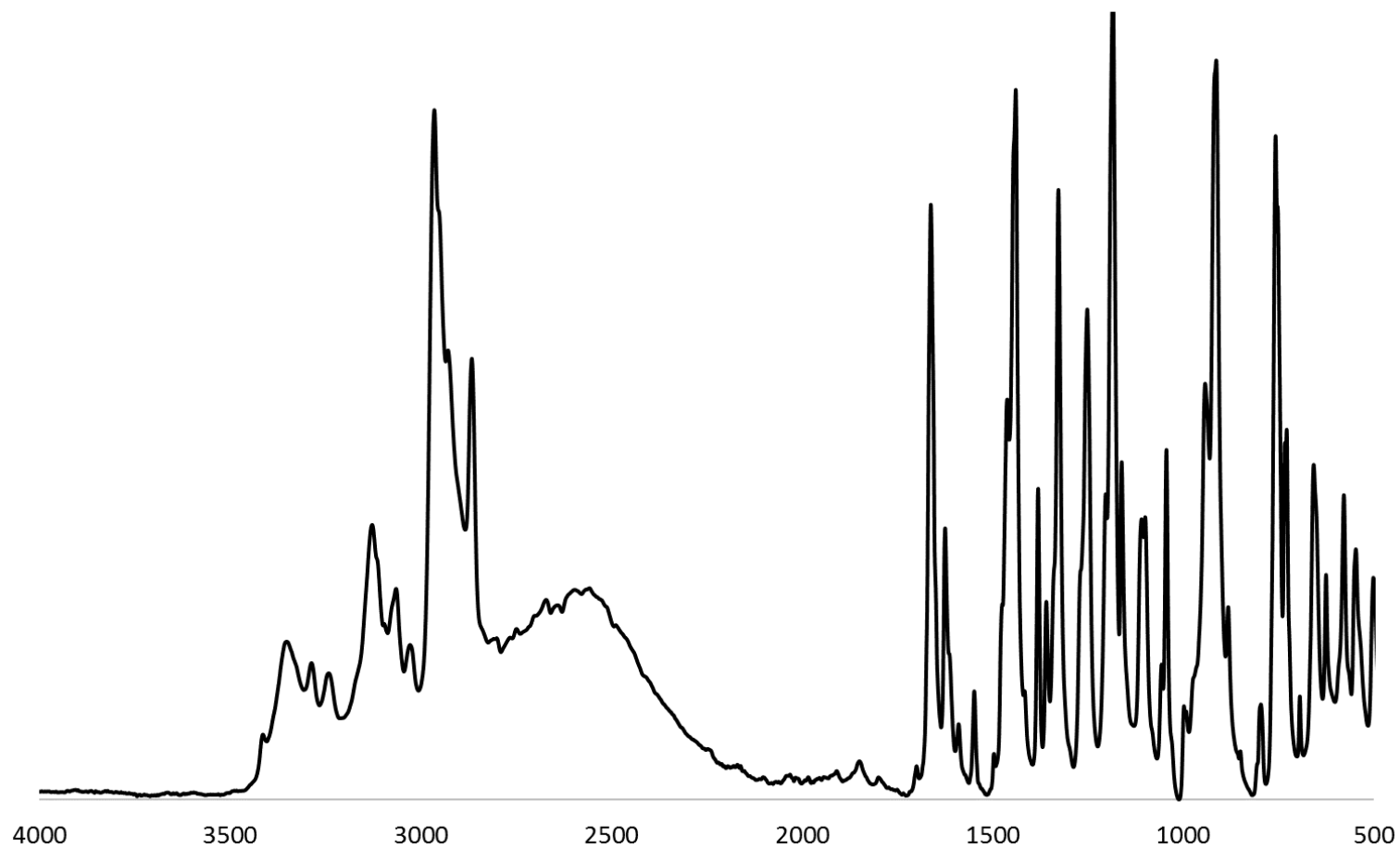
Rysunek III. Widmo FT-IR związku **3** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 3



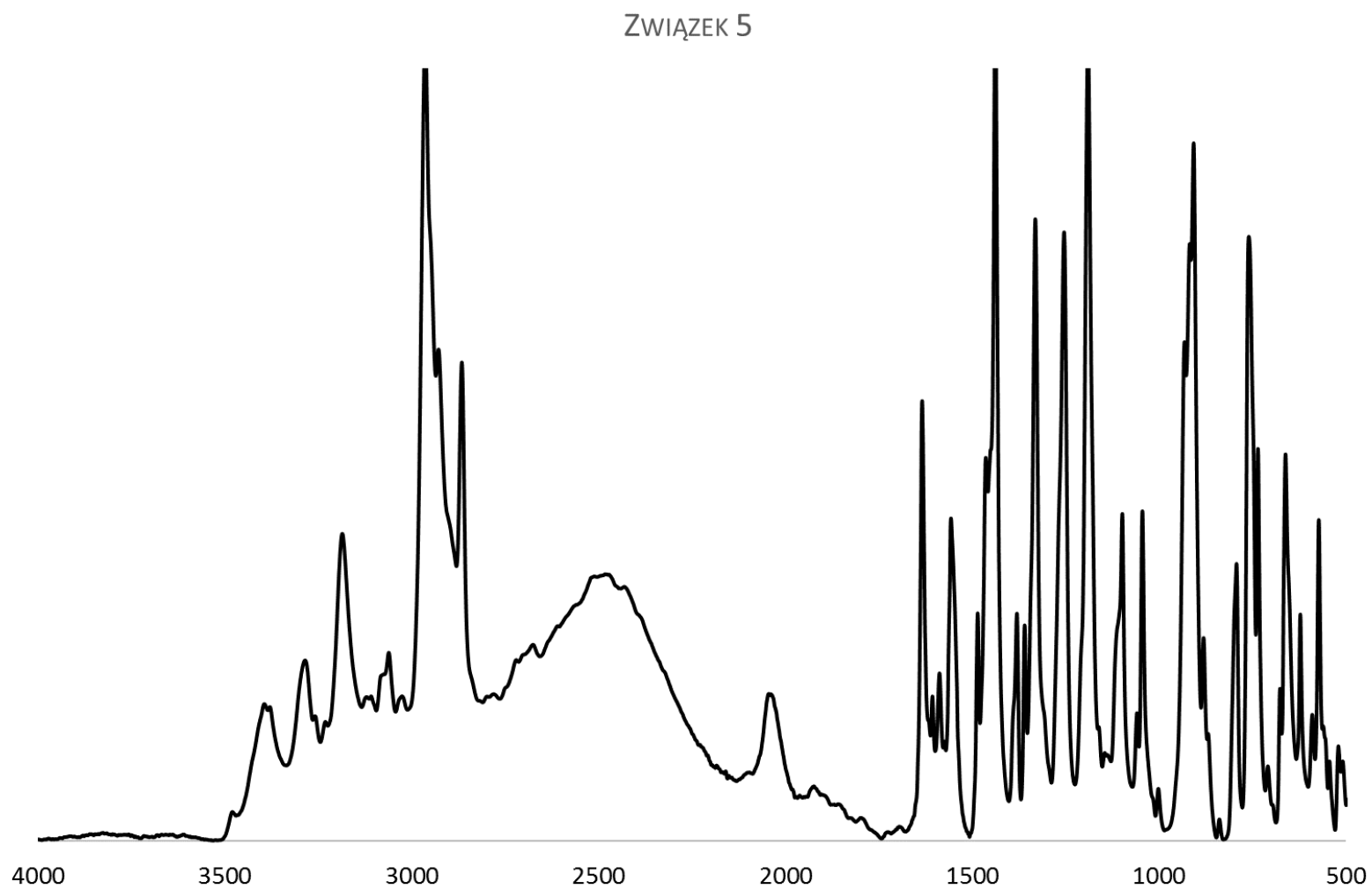
Rysunek IV. Widmo FT-IR związku **4** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 4



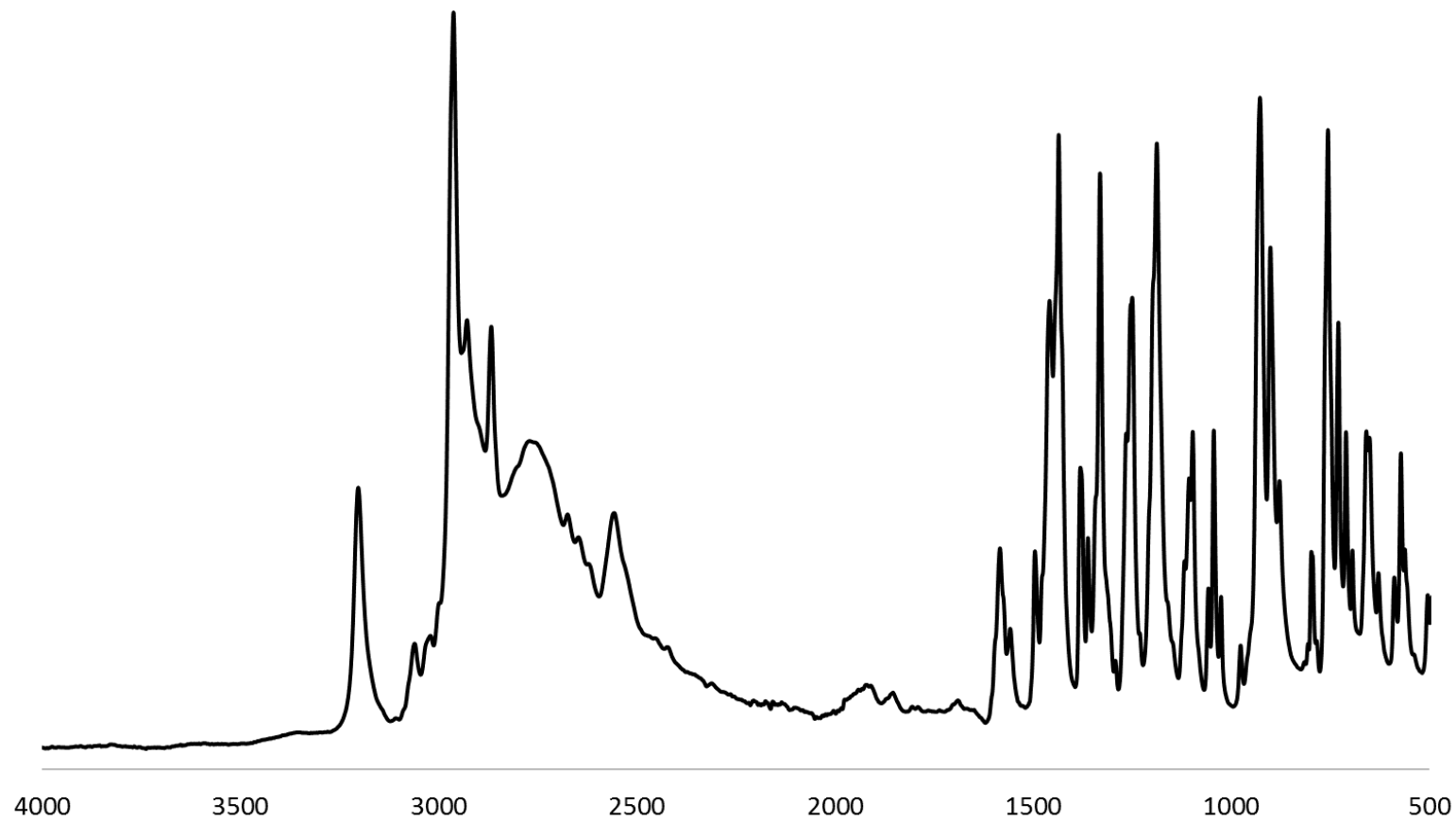


Rysunek V. Widmo FT-IR związku 5 wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .



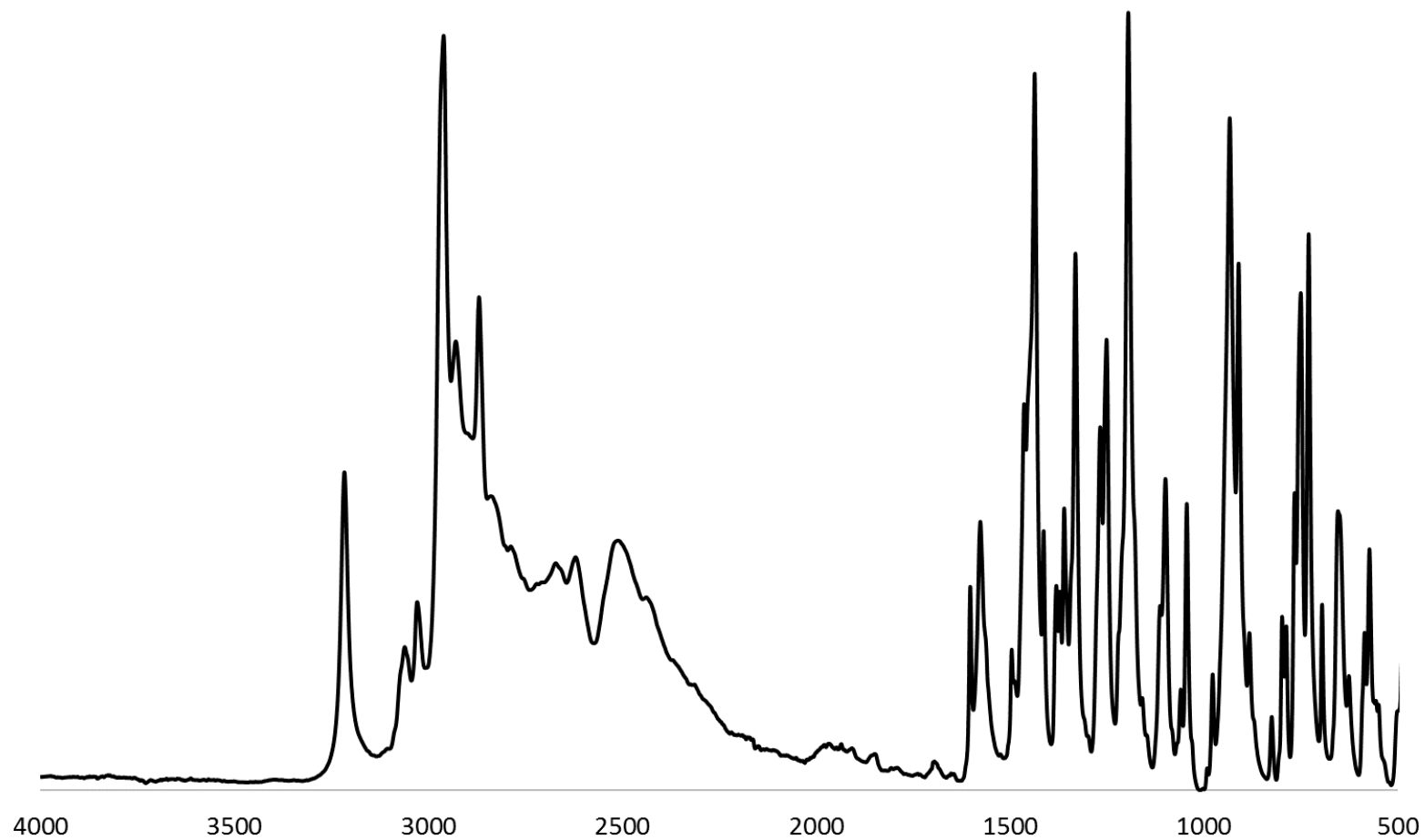
Rysunek VI. Widmo FT-IR związku **6** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 6



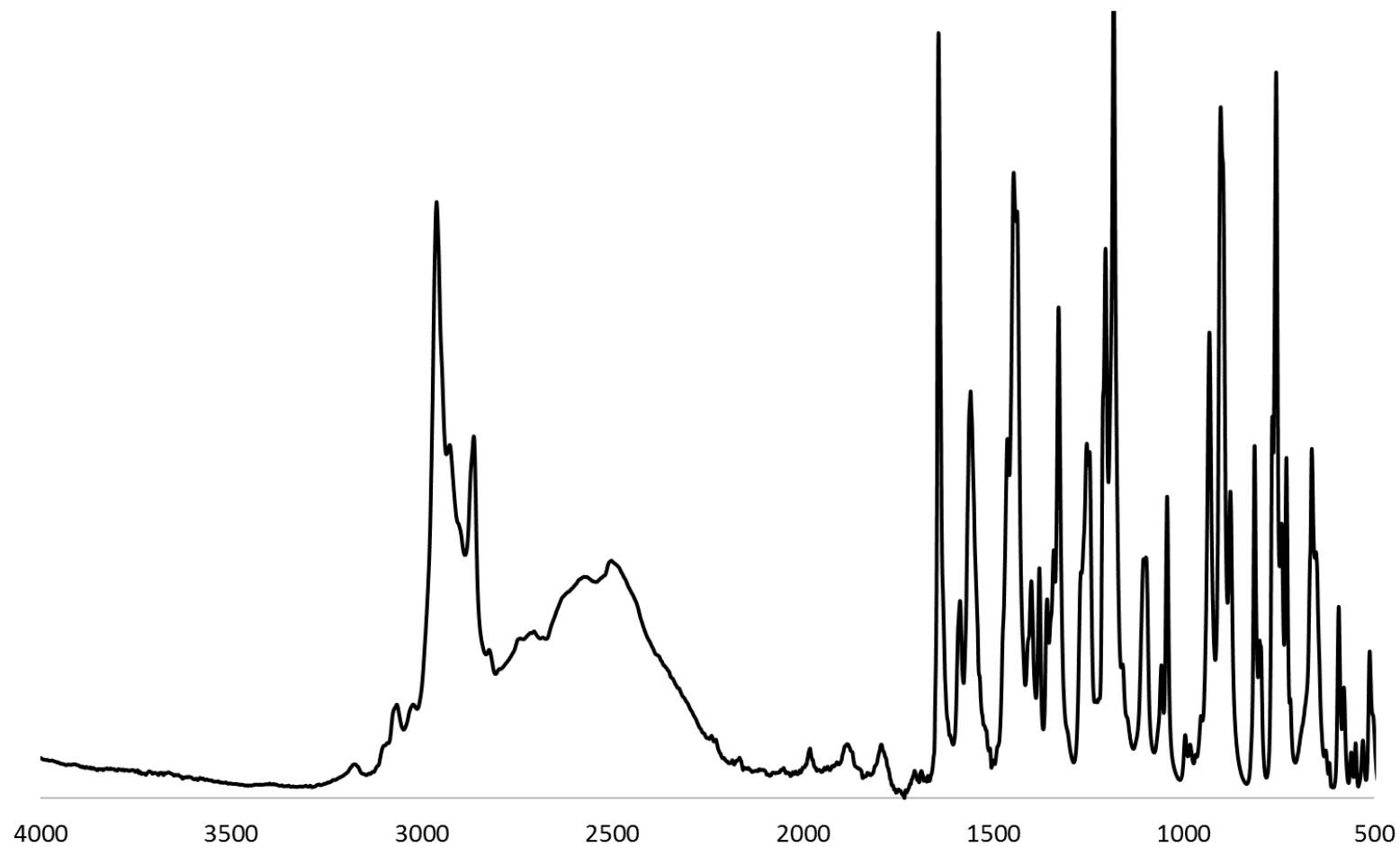
Rysunek VII. Widmo FT-IR związku **7** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 7



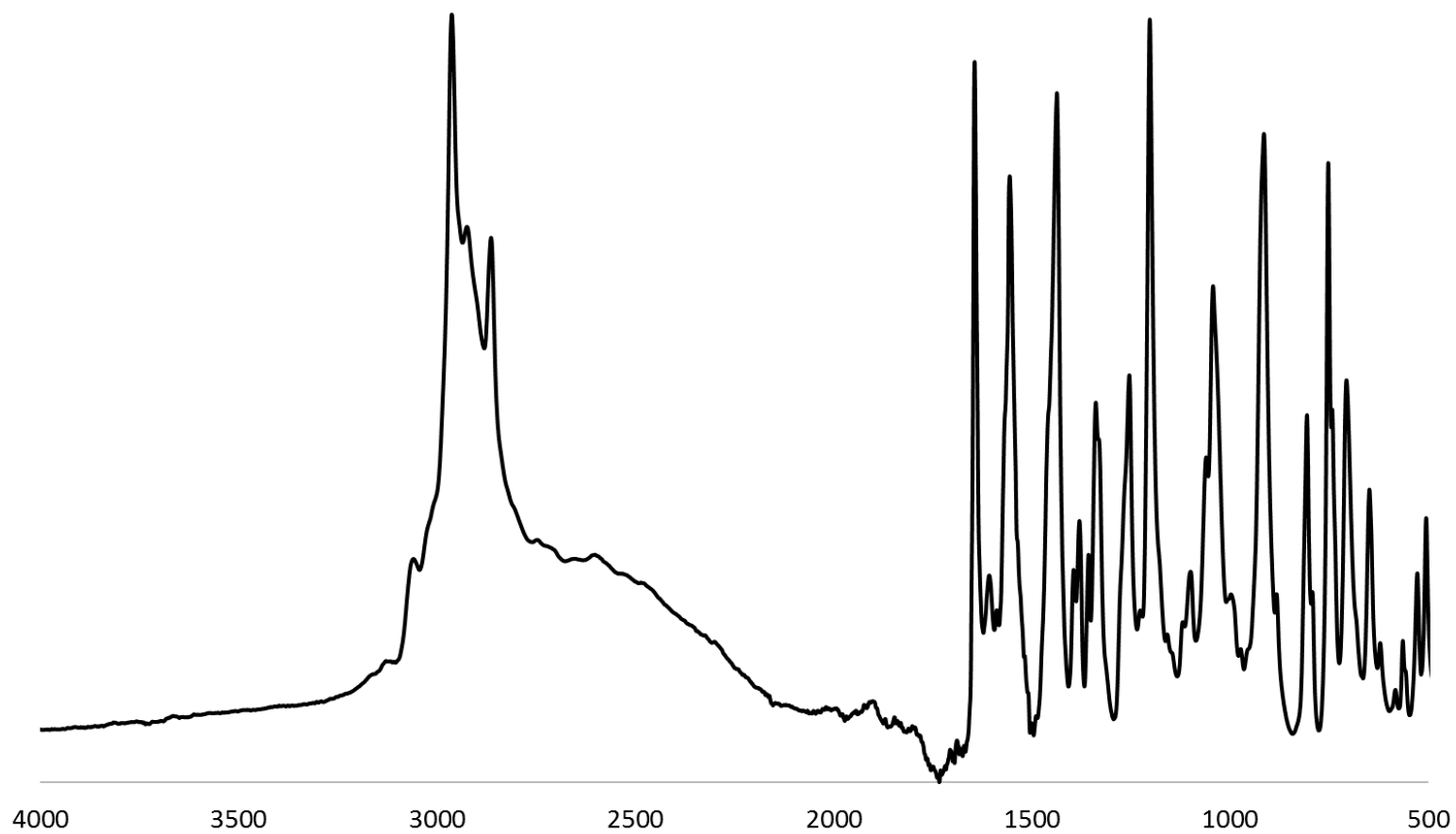
Rysunek VIII. Widmo FT-IR związku **8** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 8



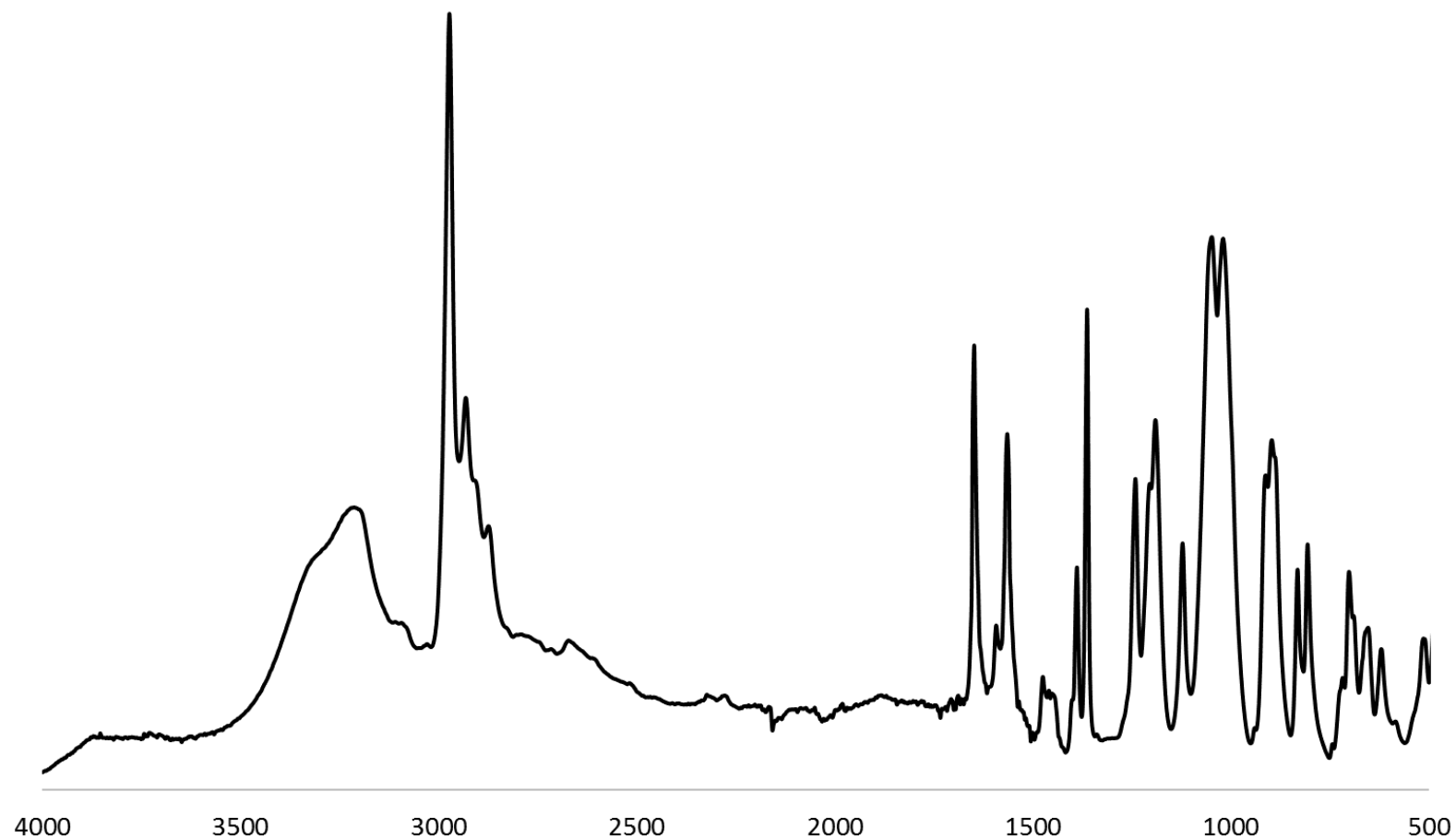
Rysunek IX. Widmo FT-IR związku **9** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 9



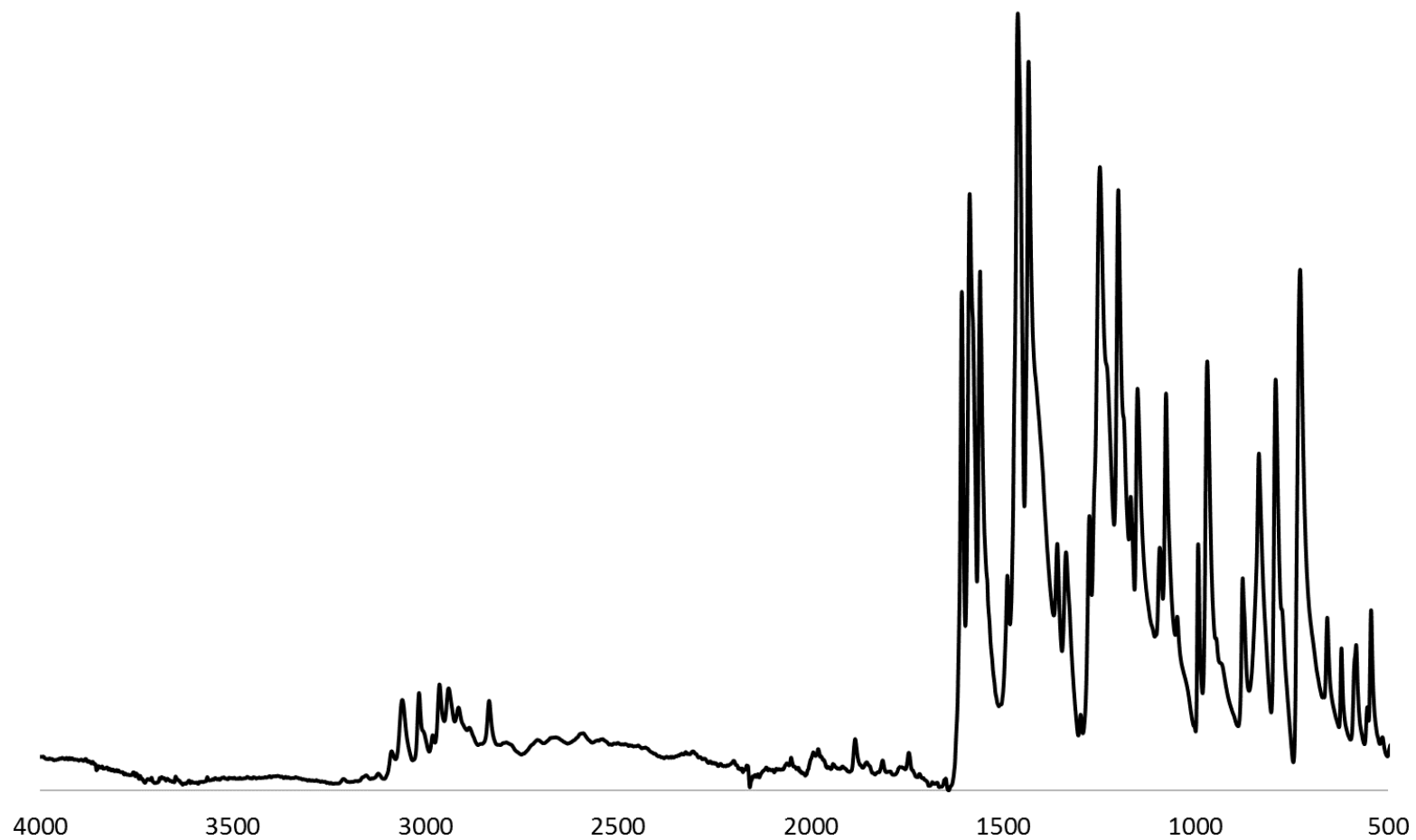
Rysunek X. Widmo FT-IR związku **10** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 10



Rysunek XI. Widmo FT-IR związku **11** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

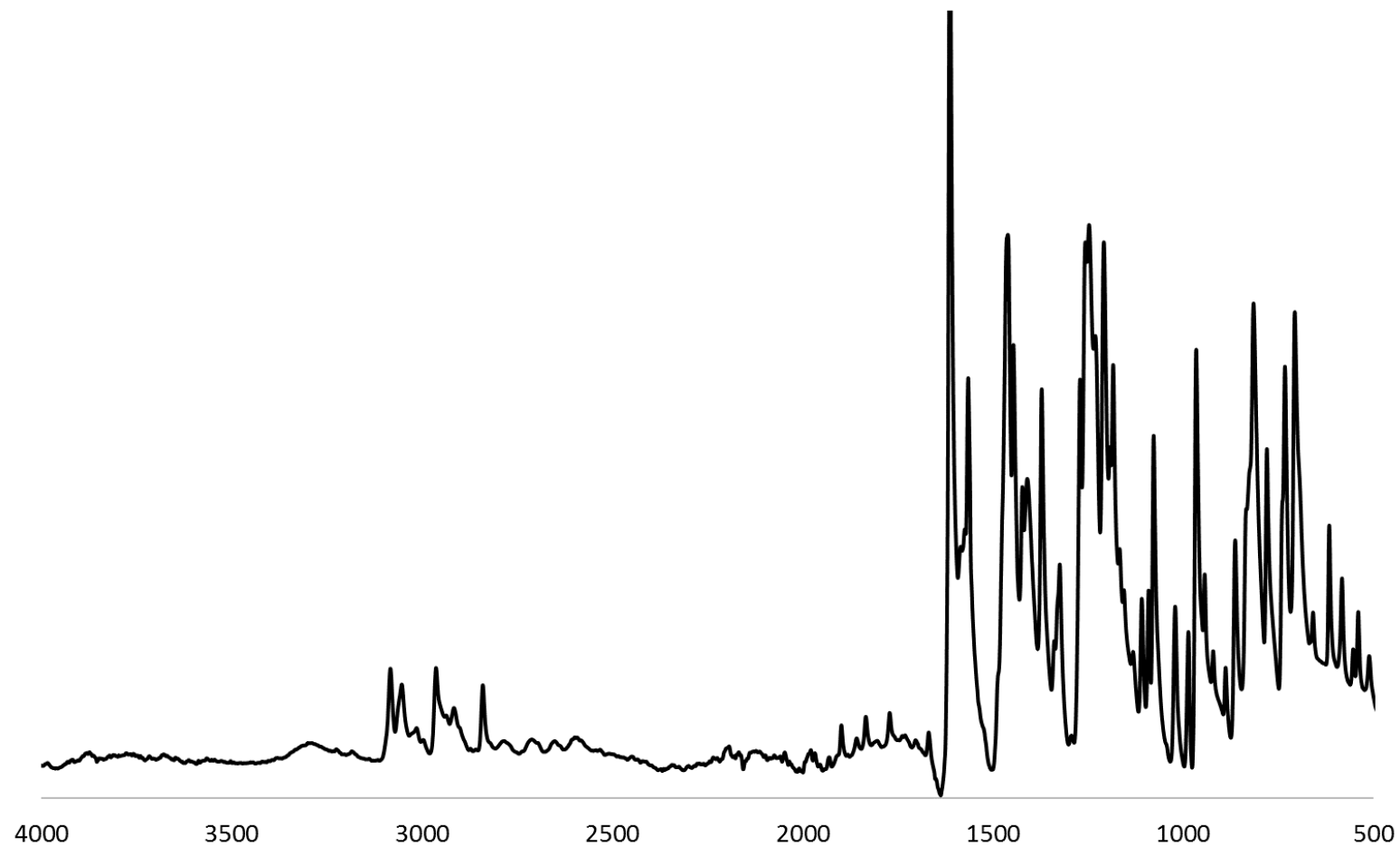
ZWIĄZEK 11





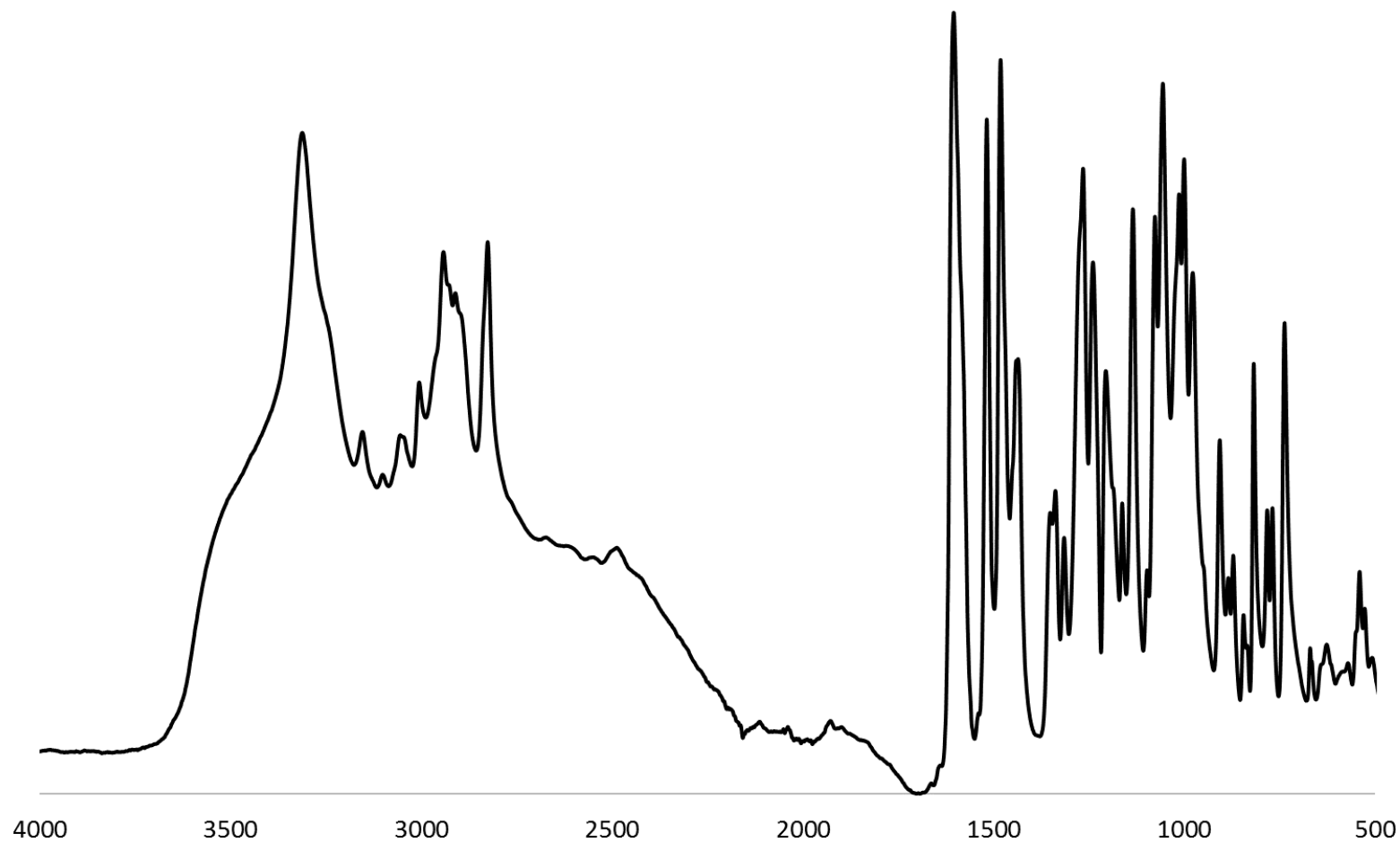
Rysunek XII. Widmo FT-IR związku **12** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 12



Rysunek XIII. Widmo FT-IR związku **13** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 13



Rysunek XIV. Widmo FT-IR związku **14** wykonane metodą ATR w zakresie 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

ZWIĄZEK 14

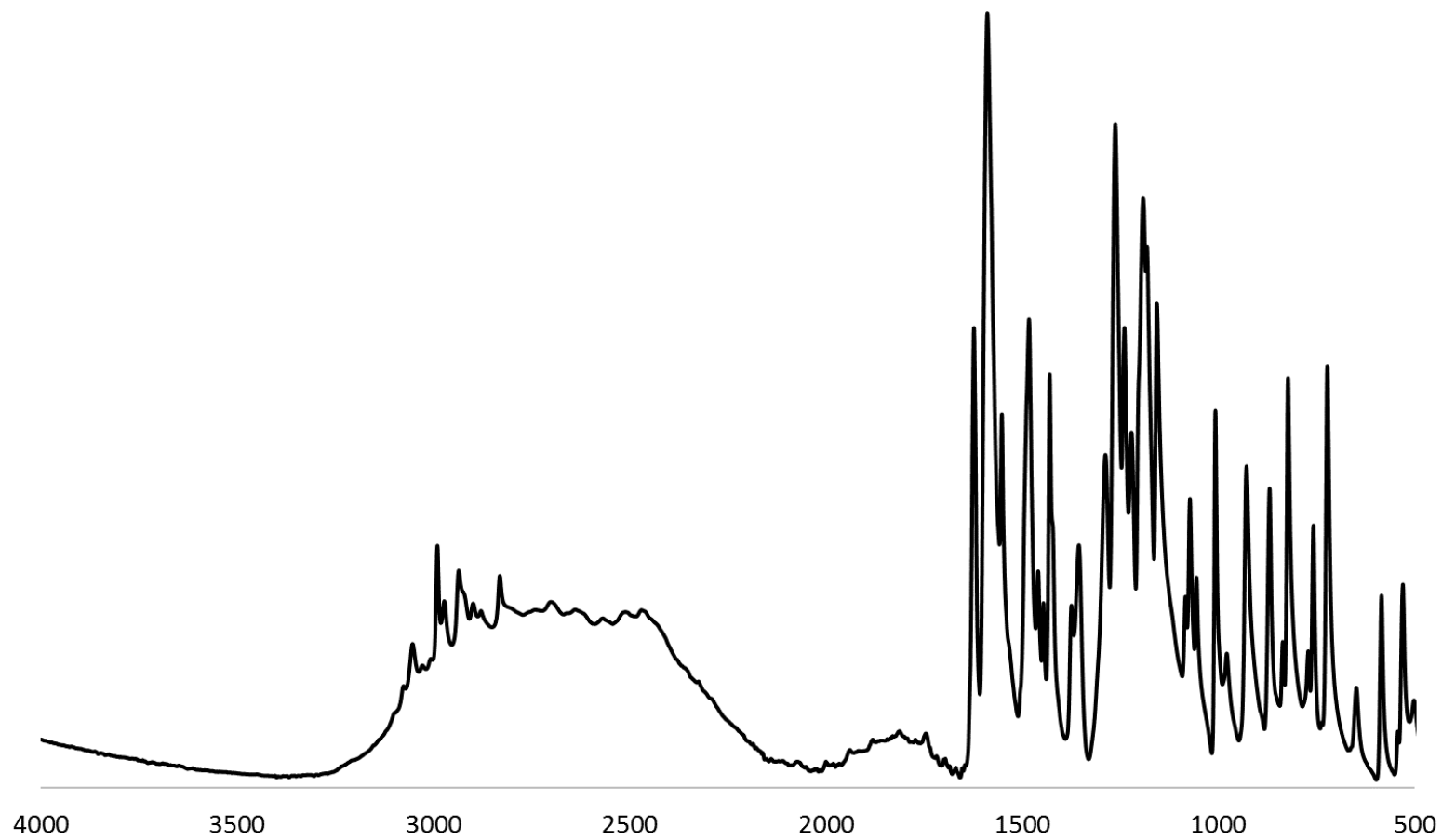


Tabela I. Podstawowe dane krystalograficzne dla związku **2** w zakresie temperatur 90-240 K.

	90 K	120 K	150 K	165 K	180 K	210 K	240 K
Wzór sumaryczny	C <sub>36</sub> H <sub>51</sub> O <sub>3</sub> SSi·C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N						
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	694,11						
Układ krystalograficzny	jednoskośny						
Grupa przestrzenna	Cc						
<i>a</i> (Å)	11,6341(17),	11,6463(11),	11,6801(9),	11,6874(11),	11,7030(12),	11,7471(14),	11,801(2),
<i>b</i> (Å)	17,8996(16),	17,9257(12),	17,9212(10),	17,9345(12),	17,9455(13),	17,9659(15),	18,019(2),
<i>c</i> (Å)	20,096(3)	20,110(3)	20,1555(15)	20,1975(18)	20,2104(19)	20,250(2)	20,201(4)
β (°)	101,098(12)	101,060(9)	100,954(6)	100,976(7)	101,001(8)	100,904(9)	100,958(15)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4106,7(9)	4120,3(7)	4142,1(5)	4156,1(6)	4166,5(7)	4196,6(7)	4217,1(13)
<i>Z</i>	4						
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,14						
<i>N</i> <sub>ref</sub>	13602	17343	19022	21609	20391	20955	7448
<i>N</i> <sub>ref</sub> (niezależne)	7538	7408	7810	8083	7996	8106	5960
<i>N</i> <sub>ref</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5341	6269	7216	7217	7008	6652	4927
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,084	0,057	0,039	0,051	0,053	0,070	0,045
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )] <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,050	0,037	0,03	0,035	0,036	0,044	0,059
	0,105	0,078	0,071	0,079	0,079	0,097	0,181
<i>N</i> <sub>parametrów</sub>	452	452	452	452	452	452	452
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,33, -0,25	0,19, -0,19	0,23, -0,17	0,34, -0,20	0,28, -0,18	0,38, -0,20	0,36, -0,45



Tabela II. Podstawowe dane krystalograficzne dla związku **3** w zakresie temperatur 90-270 K.

	90 K	120 K	150 K	180 K	210 K	240 K	270 K
Wzór sumaryczny	C <sub>36</sub> H <sub>51</sub> O <sub>3</sub> SSi·C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N						
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	672.02						
Układ	jednoskośny						
krystalograficzny							
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>						
<i>a</i> (Å)	13,4301(11),	13,4487(12),	13,4625(6),	13,4813(14),	13,5052(13),	13,5221(18),	13,5393(17),
<i>b</i> (Å)	16,2937(8),	16,3096(9),	16,3181(5),	16,3521(10),	16,382(1),	16,3924(13),	16,4475(16),
<i>c</i> (Å)	18,8001(14)	18,8302(16)	18,8624(8)	18,8926(18)	18,9409(18)	18,982(2)	19,021(2)
β (°)	106,835(6)	106,902(6)	106,983(3)	107,073(8)	107,106(7)	107,079(10)	107,159(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3937,6(5)	3951,9(5)	3963,0(3)	3981,3(6)	4005,1(6)	4022,0(8)	4047,2(8)
<i>Z</i>	4						
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,15						
<i>N</i> <sub>ref</sub>	21931	21998	22240	22334	22528	22221	23099
<i>N</i> <sub>ref</sub> (niezależne)	7717	7735	7758	7795	7841	7876	7927
<i>N</i> <sub>ref</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5724	5636	5331	5344	4399	4513	3787
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,039	0,043	0,049	0,049	0,066	0,063	0,071
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,044	0,046	0,046	0,046	0,051	0,051	0,049
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,111	0,115	0,122	0,122	0,131	0,141	0,138
<i>N</i> <sub>parametrów</sub>	440	440	440	440	440	440	440
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,64, -0,51	0,47, -0,50	0,50, -0,33	0,49, -0,34	0,31, -0,31	0,33, -0,28	0,22, -0,29



Tabela III. Podstawowe dane krystalograficzne dla związków 4-10.

	4	5	6	7	8	9	10
Wzór sumaryczny	C <sub>41</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>55</sub> H <sub>74</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>91</sub> H <sub>120</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSi	C <sub>121</sub> H <sub>156</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>68</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> · 2(C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> )· 2(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	2(C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> O <sub>6</sub> SSi <sub>2</sub> )· ·C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> SSi <sub>2</sub> · ·H <sub>3</sub> O·4(H <sub>2</sub> O)· 2(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> )·C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	687,04	871,31	1486,2	793,2	1882,79	1273,93	1699,68
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P</i> <sup>-1</sup>	<i>P</i> <sup>-1</sup>	<i>P</i> <sup>-1</sup>	<i>P</i> <sup>-1</sup>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	23,3741 (11)	16,517 (2)	12,5412 (4)	11,4925 (6)	11,0012 (19)	13,9022 (11)	16,0549 (18)
<i>b</i> (Å)	11,3031 (3)	15,6400 (12)	13,3613 (5)	12,3233 (7)	15,853 (2)	14,1119 (11)	29,587 (3)
<i>c</i> (Å)	32,1376 (12)	21,321 (2)	14,4151 (5)	16,5792 (9)	16,036 (3)	19,8633 (12)	20,903 (3)
$\alpha$ (°)	90	90	104,851 (3)	97,802 (4)	84,498 (12)	80,118 (6)	90
$\beta$ (°)	92,531 (3)	111,834 (9)	113,315 (3)	100,497 (4)	88,815 (14)	75,169 (6)	101,265 (9)
$\gamma$ (°)	90	90	91,568 (3)	97,270 (4)	87,634 (12)	81,824 (7)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	8482,5 (6)	5112,9 (10)	2121,46 (14)	2259,6 (2)	2781,1 (8)	3691,4 (5)	9738,1 (18)
<i>Z</i>	8	4	1	2	1	2	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,14	0,13	0,14	0,14	0,12	0,16	0,21
<i>N</i> <sub>ref</sub>	20604	25565	16177	25700	21874	21635	47059
<i>N</i> <sub>ref</sub> (niezależne)	8278	10012	8196	8875	10883	13711	18604
<i>N</i> <sub>ref</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	4268	6943	6034	6990	7826	7642	9820
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,135	0,056	0,045	0,057	0,045	0,084	0,092
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2s( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,089	0,058	0,051	0,065	0,053,	0,099	0,089
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,213	0,144	0,131	0,171	0,133	0,328	0,279
<i>N</i> <sub>parametrów</sub>	455	573	508	514	625	825	1039
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,34, -0,36	0,93, -0,67	0,39, -0,29	0,77, -0,43	0,63, -0,35	0,83, -0,71	0,84, -0,81

Tabela IV. Podstawowe dane krystalograficzne dla związków **11-14**.

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Wzór sumaryczny	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<i>M</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	228,25	228,25	260,29	228,25
Układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny	rombowy	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	5,5401 (5)	12,316 (10)	9,720 (4)	6,8565 (19)
<i>b</i> (Å)	9,2005 (11)	4,923 (3)	9,818 (6)	17,698 (3)
<i>c</i> (Å)	21,6097 (18)	18,387 (15)	16,310 (9)	18,472 (5)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	102,03 (7)	90	90
γ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1101,48 (19)	1090,3 (14)	1556,5 (14)	2241,5 (9)
<i>Z</i>	4	4	4	8
μ (mm <sup>-1</sup> )	0,10	0,10	0,08	0,09
<i>N</i> <sub>ref</sub>	8359	4501	7162	14742
<i>N</i> <sub>ref</sub> (niezależne)	2157	2076	3013	2216
<i>N</i> <sub>ref</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	1946	1512	2643	1386
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,042	0,072	0,045	0,088
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 <i>s</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,031	0,056	0,076	0,052
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,080	0,171	0,219	0,138
<i>N</i> <sub>parametrów</sub>	159	159	183	158
Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,15, -0,22	0,27, -0,29	0,51, -0,27	0,19, -0,26



Tabela V. Ładunki naturalne (NBO) oraz ładunki Mullikena obliczone dla związku 1 w programie GAUSSIAN98 (BLYP/6-31G(d,p)).

	Mulliken	NBO		Mulliken	NBO		Mulliken	NBO
<b>C1</b>	-0,297208	-0,7092	<b>H12</b>	0,081207	0,2321	<b>Si23</b>	0,991411	2,12746
<b>S2</b>	-0,339065	-0,5489	<b>H13</b>	0,096862	0,24036	<b>O24</b>	-0,558803	-0,94216
<b>H3</b>	0,075751	0,23387	<b>H14</b>	0,112415	0,24684	<b>C25</b>	-0,273589	-0,69117
<b>H4</b>	0,118461	0,25069	<b>H15</b>	0,077195	0,23173	<b>O26</b>	-0,546054	-0,94007
<b>H5</b>	0,103281	0,24165	<b>O16</b>	-0,557345	-0,9426	<b>H27</b>	0,115439	0,2486
<b>H6</b>	0,07667	0,23414	<b>H17</b>	0,081251	0,23247	<b>C28</b>	0,28236	0,29373
<b>C7</b>	-0,283685	-0,7018	<b>C18</b>	0,292526	0,29398	<b>H29</b>	0,089747	0,23506
<b>H8</b>	0,090394	0,23615	<b>H19</b>	0,125181	0,25119	<b>C30</b>	-0,301633	-0,71007
<b>H9</b>	0,10119	0,24265	<b>C20</b>	-0,283856	-0,7012	<b>H31</b>	0,100739	0,24124
<b>H10</b>	0,076063	0,23494	<b>H21</b>	0,117941	0,25136	<b>H32</b>	0,093539	0,23831
<b>H11</b>	0,092792	0,23773	<b>H22</b>	0,076271	0,2304	<b>C33</b>	-0,288016	-0,70457
	Mulliken	NBO		Mulliken	NBO			
<b>C34</b>	-0,27246	-0,6919	<b>H45</b>	0,081428	0,17774			
<b>H35</b>	0,102053	0,24269	<b>O46</b>	-0,395997	-0,531			
<b>C36</b>	-0,282219	-0,7052	<b>C47</b>	0,408486	0,57579			
<b>H37</b>	0,076337	0,23031	<b>C48</b>	-0,355484	-0,7773			
<b>H38</b>	0,094967	0,23942	<b>C49</b>	-0,348811	-0,7757			
<b>H39</b>	0,110365	0,24582	<b>H50</b>	0,122289	0,25606			
<b>C40</b>	0,292771	0,29509	<b>H51</b>	0,119235	0,25374			
<b>C41</b>	-0,270055	-0,6903	<b>H52</b>	0,140235	0,26231			
<b>H42</b>	0,080613	0,23162	<b>H53</b>	0,127073	0,25875			
<b>H43</b>	0,096725	0,24078	<b>H54</b>	0,12189	0,25515			
<b>H44</b>	0,092394	0,23817	<b>H55</b>	0,118732	0,25295			



Tabela VI Naturalne orbitale wiązań, ich obsadzenie, udział macierzystego naturalnego orbitalu molekularnego danego atomu oraz procentowy udział hybrid atomowych w tworzeniu naturalnych orbitali wiązań na podstawie metody NBO w związku 1.

Orbital wiązania	Obsadzenie	Atom	Udział z macierzystego NBO (%)	Współczynnik	Udział hybrid atomowych (%)
C1-H4	(1,98578)	C1	62,64%	0,7915	$s(24,51\%)+p^{3,08}(74,43\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H4	37,36%	0,6112	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C1-H5	(1,98770)	C1	62,14%	0,7883	$s(23,93\%)+p^{3,18}(76,00\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H5	37,86%	0,6153	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C1-H6	(1,98251)	C1	61,66%	0,7853	$s(23,65\%)+p^{3,22}(76,28\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
		H6	38,34%	0,6192	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C1-C40	(1,98274)	C1	49,43%	0,7030	$s(27,85\%)+p^{2,59}(72,11\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
		C40	50,57%	0,7112	$s(27,73\%)+p^{2,60}(72,23\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
S2-Si23	(1,94559)	S2	72,99%	0,8543	$s(19,35\%)+p^{4,15}(80,28\%)+d^{0,02}(0,37\%)$
		Si23	27,01%	0,5197	$s(22,68\%)+p^{3,31}(75,02\%)+d^{0,10}(2,30\%)$
S2-H45	(1,98526)	S2	59,76%	0,7731	$s(15,90\%)+p^{5,25}(83,42\%)+d^{0,04}(0,68\%)$
		H45	40,24%	0,6343	$s(99,82\%)+p^{0,00}(0,18\%)$
H3-C36	(1,98211)	H3	38,35%	0,6193	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C36	61,65%	0,7852	$s(23,60\%)+p^{3,23}(76,33\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
C7-H8	(1,98816)	C7	61,87%	0,7866	$s(23,83\%)+p^{3,19}(76,11\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H8	38,13%	0,6175	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C7-H14	(1,98675)	C7	62,49%	0,7905	$s(24,46\%)+p^{3,09}(75,47\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H14	37,51%	0,6124	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C7-H15	(1,98299)	C7	61,56%	0,7846	$s(23,63\%)+p^{3,23}(76,31\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
		H15	38,44%	0,6200	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C7-C40	(1,98179)	C7	49,50%	0,7036	$s(28,03\%)+p^{2,57}(71,92\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
		C40	50,50%	0,7106	$s(27,56\%)+p^{2,63}(72,40\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
H9-C36	(1,98764)	H9	37,80%	0,6148	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C36	62,20%	0,7887	$s(24,06\%)+p^{3,15}(75,88\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
H10-C30	(1,98216)	H10	38,30%	0,6189	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C30	61,70%	0,7855	$s(23,52\%)+p^{3,25}(76,41\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
H11-C25	(1,98861)	H11	38,05%	0,6168	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C25	61,95%	0,7871	$s(23,95\%)+p^{3,17}(75,98\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
H12-C25	(1,98376)	H12	38,47%	0,6202	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C25	61,53%	0,7844	$s(23,53\%)+p^{3,25}(76,40\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
H13-C25	(1,98872)	H13	37,92%	0,6158	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C25	62,08%	0,7879	$s(24,01\%)+p^{3,16}(75,93\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
O16-Si23	(1,97386)	O16	86,49%	0,9300	$s(36,88\%)+p^{1,71}(63,02\%)+d^{0,00}(0,10\%)$



		Si23	13,51%	0,3675	$s(25,79\%)+p^{2,79}(72,02\%)+d^{0,08}(2,19\%)$
O16-C40	(1,98483)	O16	69,62%	0,8344	$s(34,84\%)+p^{1,87}(65,10\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		C40	30,38%	0,5512	$s(17,63\%)+p^{4,66}(82,20\%)+d^{0,01}(0,17\%)$
H17-C34	(1,98382)	H17	38,44%	0,6200	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C34	61,56%	0,7846	$s(23,57\%)+p^{3,24}(76,37\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
C18-C20	(1,98160)	C18	50,58%	0,7112	$s(27,53\%)+p^{2,63}(72,43\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C20	49,42%	0,7030	$s(27,98\%)+p^{2,57}(71,97\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C18-O24	(1,98507)	C18	30,37%	0,5511	$s(17,64\%)+p^{4,66}(82,19\%)+d^{0,01}(0,17\%)$
		O24	69,63%	0,8344	$s(34,61\%)+p^{1,89}(65,32\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
C18-C25	(1,97989)	C18	50,57%	0,7111	$s(27,07\%)+p^{2,69}(72,89\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C25	49,43%	0,7031	$s(28,47\%)+p^{2,51}(71,49\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C18-C30	(1,98268)	C18	50,58%	0,7112	$s(27,77\%)+p^{2,60}(72,20\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C30	49,42%	0,7030	$s(27,90\%)+p^{2,58}(72,05\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
H19-C30	(1,98519)	H19	37,33%	0,6110	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C30	62,67%	0,7916	$s(24,55\%)+p^{3,07}(75,39\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
C20-H21	(1,98683)	C20	62,69%	0,7918	$s(24,57\%)+p^{3,07}(75,37\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H21	37,31%	0,6108	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C20-H22	(1,98301)	C20	61,48%	0,7841	$s(23,59\%)+p^{3,24}(76,34\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
		H22	38,52%	0,6206	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C20-H29	(1,98819)	C20	61,81%	0,7862	$s(23,80\%)+p^{3,20}(76,13\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H29	38,19%	0,6180	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
Si23-O24	(1,97186)	Si23	13,50%	0,3674	$s(25,70\%)+p^{2,81}(72,10\%)+d^{0,09}(2,21\%)$
		O24	86,50%	0,9300	$s(35,80\%)+p^{1,79}(64,10\%)+d^{0,00}(0,10\%)$
Si23-O26	(1,97192)	Si23	13,45%	0,3668	$s(25,81\%)+p^{2,79}(71,92\%)+d^{0,09}(2,27\%)$
		O26	86,55%	0,9303	$s(35,43\%)+p^{1,82}(64,74\%)+d^{0,00}(0,10\%)$
O26-C28	(1,98536)	O26	69,65%	0,8346	$s(34,60\%)+p^{1,89}(65,34\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
		C28	30,35%	0,5509	$s(17,65\%)+p^{4,66}(82,18\%)+d^{0,01}(0,17\%)$
H27-C36	(1,98580)	H27	37,54%	0,6127	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
		C36	62,46%	0,7903	$s(24,37\%)+p^{3,10}(75,57\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
C28-C33	(1,98185)	C28	50,62%	0,7115	$s(27,62\%)+p^{2,61}(72,34\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C33	49,38%	0,7027	$s(27,97\%)+p^{2,57}(71,98\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C28-C34	(1,97912)	C28	50,54%	0,7109	$s(26,99\%)+p^{2,70}(72,97\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C34	49,46%	0,7033	$s(28,43\%)+p^{2,52}(71,53\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C28-C36	(1,98271)	C28	50,59%	0,7113	$s(27,74\%)+p^{2,60}(72,22\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C36	49,41%	0,7029	$s(27,91\%)+p^{2,58}(72,05\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C30-H31	(1,98799)	C30	62,13%	0,7882	$s(23,97\%)+p^{3,17}(75,96\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H31	37,87%	0,6154	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
H32-C34	(1,98866)	H32	38,02%	0,6166	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$

		C34	61,98%	0,7873	$s(23,96\%)+p^{3,17}(75,98\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
C33-H35	(1,98777)	C33	62,24%	0,7889	$s(24,09\%)+p^{3,15}(75,85\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H35	37,76%	0,6145	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C33-H37	(1,98266)	C33	61,46%	0,7840	$s(23,48\%)+p^{3,26}(76,45\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
		H37	38,54%	0,6208	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C33-H39	(1,98788)	C33	62,45%	0,7903	$s(24,41\%)+p^{3,09}(75,53\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H39	37,55%	0,6127	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C34-H38	(1,98875)	C34	62,04%	0,7876	$s(23,99\%)+p^{3,16}(75,94\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H38	37,96%	0,6162	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C40-C41	(1,97992)	C40	50,61%	0,7114	$s(27,09\%)+p^{2,69}(72,87\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C41	49,39%	0,7028	$s(28,44\%)+p^{2,52}(71,52\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C41-H42	(1,98381)	C41	61,51%	0,7843	$s(23,55\%)+p^{3,24}(76,39\%)+d^{0,00}(0,07\%)$
		H42	38,49%	0,6204	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C41-H43	(1,98860)	C41	62,10%	0,7880	$s(24,01\%)+p^{3,16}(75,93\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H43	37,90%	0,6157	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C41-H44	(1,98864)	C41	61,97%	0,7872	$s(23,96\%)+p^{3,17}(75,98\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H44	38,03%	0,6167	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
O46-C47	(1,99656)	O46	66,45%	0,8152	$s(41,64\%)+p^{1,39}(58,08\%)+d^{0,01}(0,28\%)$
		C47	33,55%	0,5792	$s(30,11\%)+p^{2,32}(69,75\%)+d^{0,00}(0,14\%)$
O46-C47	(1,98235)	O46	66,65%	0,8164	$s(0,01\%)+p^{99,99}(99,76\%)+d^{23,36}(0,23\%)$
		C47	33,35%	0,5775	$s(0,01\%)+p^{1,00}(99,80\%)+d^{0,00}(0,20\%)$
C47-C48	(1,99228)	C47	48,66%	0,6976	$s(35,08\%)+p^{1,85}(64,88\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C48	51,34%	0,7165	$s(26,84\%)+p^{2,72}(73,11\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
C47-C49	(1,99117)	C47	48,53%	0,6967	$s(34,68\%)+p^{1,88}(65,28\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
		C49	51,47%	0,7174	$s(26,93\%)+p^{2,71}(73,02\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
C48-H50	(1,96916)	C48	62,46%	0,7903	$s(23,66\%)+p^{3,22}(76,27\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H50	37,54%	0,6127	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C48-H51	(1,97250)	C48	62,42%	0,7900	$s(23,94\%)+p^{3,17}(76,00\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H51	37,58%	0,6130	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C48-H52	(1,98902)	C48	63,18%	0,7949	$s(25,53\%)+p^{2,91}(74,41\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
		H52	36,82%	0,6068	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C49-H53	(1,98945)	C49	63,01%	0,7938	$s(25,32\%)+p^{2,95}(74,63\%)+d^{0,00}(0,05\%)$
		H53	36,99%	0,6082	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C49-H54	(1,97042)	C49	62,45%	0,7902	$s(23,80\%)+p^{3,20}(76,13\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H54	37,55%	0,6128	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C49-H55	(1,97255)	C49	62,38%	0,7898	$s(23,93\%)+p^{3,18}(76,00\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
		H55	37,62%	0,6133	$s(99,97\%)+p^{0,00}(0,03\%)$
C1	(1,99934)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
S2	(2,00000)				$s(100,00\%)$

S2	(1,99932)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
S2	(1,99985)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
S2	(1,99998)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
S2	(1,99990)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C7	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
O16	(1,99977)				$s(100,00\%)$
C18	(1,99903)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C20	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
Si23	(2,00000)				$s(100,00\%)$
Si23	(1,99883)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
Si23	(1,99970)				$s(0,00\%)+p(100,00\%)$
Si23	(1,99960)				$s(0,00\%)+p(100,00\%)$
Si23	(1,99969)				$s(0,00\%)+p(100,00\%)$
O24	(1,99976)				$s(100,00\%)$
C25	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
O26	(1,99976)				$s(100,00\%)$
C28	(1,99903)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C30	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C33	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C34	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C36	(1,99934)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C40	(1,99903)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C41	(1,99933)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
O46	(1,99976)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C47	(1,99939)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C48	(1,99935)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
C49	(1,99935)				$s(100,00\%)+p^{0,00}(0,00\%)$
S2	(1,97397)				$s(64,71\%)+p^{0,54}(35,26\%)+d^{0,00}(0,03\%)$
S2	(1,91418)				$s(0,03\%)+p^{99,99}(99,90\%)+d^{2,71}(0,07\%)$
O16	(1,92181)				$s(28,17\%)+p^{2,55}(71,76\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
O16	(1,89239)				$s(0,04\%)+p^{99,99}(99,90\%)+d^{1,50}(0,60\%)$
O24	(1,92006)				$s(29,01\%)+p^{2,45}(70,93\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
O24	(1,89136)				$s(0,51\%)+p^{99,99}(99,44\%)+d^{0,11}(0,06\%)$
O26	(1,91936)				$s(29,88\%)+p^{2,34}(70,06\%)+d^{0,00}(0,06\%)$
O26	(1,88629)				$s(0,02\%)+p^{99,99}(99,93\%)+d^{3,12}(0,05\%)$
O46	(1,96740)				$s(57,63\%)+p^{0,73}(42,33\%)+d^{0,00}(0,04\%)$
O46	(1,87531)				$s(0,74\%)+p^{99,99}(99,12\%)+d^{0,19}(0,14\%)$

Tabela VII Analiza macierzy Focka dla związku **1** przy pomocy teorii rachunku zaburzeń drugiego rzędu w metodzie NBO.

Oddziaływanie donor (i) - akceptor (j)				E <sup>(2)</sup>	E(j)-E(i)	F(ij)
				[kcal/mol]	a.u.	a.u.
1.BD(1)	C1-H4	→	341.RY*(2) C40	0,73	1,22	0,027
1.BD(1)	C1-H4	→	480.BD*(1) C40-C41	2,53	0,75	0,039
2.BD(1)	C1-H5	→	340.RY*(1) C40	0.68	1.25	0.026
2.BD(1)	C1-H5	→	450.BD*(1) C7-C40	2.70	0.75	0.040
3.BD(1)	C1-H6	→	342.RY*(3) C40	0.71	1.33	0.028
3.BD(1)	C1-H6	→	457.BD*(1) O16-C40	4.21	0.64	0.047
4.BD(1)	C1-C40	→	130.RY*(1) C7	0.62	1.41	0.027
4.BD(1)	C1-C40	→	350.RY*(1) C41	0.57	1.42	0.025
4.BD(1)	C1-C40	→	447.BD*(1) C7-H8	1.38	0.93	0.032
4.BD(1)	C1-C40	→	450.BD*(1) C7-C40	0.50	0.85	0.018
4.BD(1)	C1-C40	→	456.BD*(1) O16-Si23	0.84	0.76	0.023
4.BD(1)	C1-C40	→	480.BD*(1) C40-C41	0.60	0.85	0.020
4.BD(1)	C1-C40	→	483.BD*(1) C41-H44	1.44	0.93	0.033
5.BD(1)	S2-Si23	→	218.RY*(1) Si23	3.09	1.15	0.054
5.BD(1)	S2-Si23	→	248.RY*(1) O26	0.63	1.94	0.032
5.BD(1)	S2-Si23	→	456.BD*(1) O16-Si23	4.03	0.70	0.048
5.BD(1)	S2-Si23	→	467.BD*(1) Si23-O24	3.11	0.69	0.042
5.BD(1)	S2-Si23	→	468.BD*(1) Si23-O26	4.76	0.69	0.052
6.BD(1)	S2-H45	→	218.RY*(1) Si23	0.85	1.17	0.028
6.BD(1)	S2-H45	→	456.BD*(1) O16-Si23	1.67	0.71	0.032
7.BD(1)	H3-C36	→	264.RY*(3) C28	0.73	1.34	0.028
7.BD(1)	H3-C36	→	469.BD*(1) O26-C28	4.32	0.64	0.047
8.BD(1)	C7-H8	→	340.RY*(1) C40	0.56	1.25	0.024
8.BD(1)	C7-H8	→	443.BD*(1) C1-C40	2.69	0.75	0.040
9.BD(1)	C7-H14	→	480.BD*(1) C40-C41	2.56	0.75	0.039
10.BD(1)	C7-H15	→	341.RY*(2) C40	1.00	1.23	0.031
10.BD(1)	C7-H15	→	457.BD*(1) O16-C40	4.01	0.64	0.046
11.BD(1)	C7-C40	→	94.RY*(1) C1	0.63	1.42	0.027
11.BD(1)	C7-C40	→	350.RY*(1) C41	0.55	1.42	0.025
11.BD(1)	C7-C40	→	441.BD*(1) C1-H5	1.37	0.93	0.032
11.BD(1)	C7-C40	→	448.BD*(1) C7-H14	0.53	0.94	0.020
11.BD(1)	C7-C40	→	456.BD*(1) O16-Si23	1.06	0.76	0.026
11.BD(1)	C7-C40	→	480.BD*(1) C40-C41	0.58	0.85	0.020
11.BD(1)	C7-C40	→	482.BD*(1) C41-H43	1.43	0.93	0.033
12.BD(1)	H9-C36	→	262.RY*(1) C28	0.66	1.25	0.026
12.BD(1)	H9-C36	→	471.BD*(1) C28-C33	2.67	0.75	0.040
13.BD(1)	H10-C30	→	188.RY*(3) C18	0.66	1.33	0.027
13.BD(1)	H10-C30	→	460.BD*(1) C18-O24	4.34	0.64	0.048
14.BD(1)	H11-C25	→	187.RY*(2) C18	0.62	1.22	0.025
14.BD(1)	H11-C25	→	462.BD*(1) C18-C30	2.59	0.75	0.040

15.BD(1)	H12-C25	→	186.RY*(1)	C18	0.51	1.26	0.023
15.BD(1)	H12-C25	→	460.BD*(1)	C18-O24	3.68	0.64	0.044
16.BD(1)	H13-C25	→	188.RY*(3)	C18	0.76	1.33	0.028
16.BD(1)	H13-C25	→	459.BD*(1)	C18-C20	2.61	0.75	0.040
17.BD(1)	O16-Si23	→	340.RY*(1)	C40	3.01	1.52	0.061
17.BD(1)	O16-Si23	→	444.BD*(1)	S2-Si23	1.37	0.84	0.031
17.BD(1)	O16-Si23	→	460.BD*(1)	C18-O24	0.59	0.91	0.021
17.BD(1)	O16-Si23	→	467.BD*(1)	Si23-O24	0.97	0.92	0.028
17.BD(1)	O16-Si23	→	468.BD*(1)	Si23-O26	3.29	0.92	0.051
17.BD(1)	O16-Si23	→	480.BD*(1)	C40-C41	0.89	1.02	0.027
18.BD(1)	O16-C40	→	442.BD*(1)	C1-H6	0.94	1.12	0.029
18.BD(1)	O16-C40	→	449.BD*(1)	C7-H15	0.98	1.12	0.030
18.BD(1)	O16-C40	→	456.BD*(1)	O16-Si23	0.53	0.96	0.021
18.BD(1)	O16-C40	→	481.BD*(1)	C41-H42	1.11	1.12	0.032
19.BD(1)	H17-C34	→	469.BD*(1)	O26-C28	3.64	0.64	0.044
20.BD(1)	C18-C20	→	276.RY*(1)	C30	0.59	1.43	0.026
20.BD(1)	C18-C20	→	455.BD*(1)	H13-C25	1.44	0.93	0.033
20.BD(1)	C18-C20	→	461.BD*(1)	C18-C25	0.58	0.84	0.020
20.BD(1)	C18-C20	→	462.BD*(1)	C18-C30	0.51	0.85	0.019
20.BD(1)	C18-C20	→	464.BD*(1)	C20-H21	0.52	0.95	0.020
20.BD(1)	C18-C20	→	467.BD*(1)	Si23-O24	1.14	0.75	0.027
20.BD(1)	C18-C20	→	474.BD*(1)	C30-H31	1.42	0.93	0.033
21.BD(1)	C18-O24	→	452.BD*(1)	H10-C30	0.92	1.12	0.029
21.BD(1)	C18-O24	→	454.BD*(1)	H12-C25	1.11	1.12	0.031
21.BD(1)	C18-O24	→	465.BD*(1)	C20-H22	1.00	1.12	0.030
21.BD(1)	C18-O24	→	467.BD*(1)	Si23-O24	0.56	0.95	0.021
22.BD(1)	C18-C25	→	276.RY*(1)	C30	0.52	1.43	0.025
22.BD(1)	C18-C25	→	459.BD*(1)	C18-C20	0.56	0.85	0.019
22.BD(1)	C18-C25	→	462.BD*(1)	C18-C30	0.58	0.85	0.020
22.BD(1)	C18-C25	→	463.BD*(1)	H19-C30	1.41	0.95	0.033
22.BD(1)	C18-C25	→	464.BD*(1)	C20-H21	1.35	0.95	0.032
22.BD(1)	C18-C25	→	467.BD*(1)	Si23-O24	2.37	0.75	0.039
23.BD(1)	C18-C30	→	200.RY*(1)	C20	0.63	1.41	0.027
23.BD(1)	C18-C30	→	238.RY*(1)	C25	0.63	1.42	0.027
23.BD(1)	C18-C30	→	453.BD*(1)	H11-C25	1.44	0.93	0.033
23.BD(1)	C18-C30	→	459.BD*(1)	C18-C20	0.51	0.85	0.019
23.BD(1)	C18-C30	→	461.BD*(1)	C18-C25	0.60	0.85	0.020
23.BD(1)	C18-C30	→	466.BD*(1)	C20-H29	1.38	0.93	0.032
23.BD(1)	C18-C30	→	467.BD*(1)	Si23-O24	0.75	0.76	0.022
24.BD(1)	H19-C30	→	187.RY*(2)	C18	0.67	1.22	0.026
24.BD(1)	H19-C30	→	456.BD*(1)	O16-Si23	0.52	0.66	0.017
24.BD(1)	H19-C30	→	461.BD*(1)	C18-C25	2.51	0.75	0.039
25.BD(1)	C20-H21	→	461.BD*(1)	C18-C25	2.58	0.74	0.039
26.BD(1)	C20-H22	→	187.RY*(2)	C18	1.01	1.22	0.031

26.BD(1)	C20-H22	→	460.BD*(1)	C18-O24	3.98	0.64	0.046
27.BD(1)	C20-H29	→	462.BD*(1)	C18-C30	2.68	0.75	0.040
28.BD(1)	Si23-O24	→	186.RY*(1)	C18	3.12	1.52	0.062
28.BD(1)	Si23-O24	→	219.RY*(2)	Si23	0.70	1.73	0.031
28.BD(1)	Si23-O24	→	444.BD*(1)	S2-Si23	1.10	0.83	0.028
28.BD(1)	Si23-O24	→	456.BD*(1)	O16-Si23	4.94	0.92	0.062
28.BD(1)	Si23-O24	→	461.BD*(1)	C18-C25	0.89	1.01	0.027
28.BD(1)	Si23-O24	→	468.BD*(1)	Si23-O26	1.06	0.91	0.029
28.BD(1)	Si23-O24	→	469.BD*(1)	O26-C28	0.70	0.90	0.023
29.BD(1)	Si23-O26	→	262.RY*(1)	C28	2.99	1.51	0.060
29.BD(1)	Si23-O26	→	444.BD*(1)	S2-Si23	1.21	0.83	0.029
29.BD(1)	Si23-O26	→	456.BD*(1)	O16-Si23	1.09	0.92	0.029
29.BD(1)	Si23-O26	→	467.BD*(1)	Si23-O24	4.89	0.91	0.061
29.BD(1)	Si23-O26	→	472.BD*(1)	C28-C34	0.92	1.00	0.027
30.BD(1)	O26-C28	→	446.BD*(1)	H3-C36	0.94	1.12	0.029
30.BD(1)	O26-C28	→	458.BD*(1)	H17-C34	1.11	1.12	0.031
30.BD(1)	O26-C28	→	468.BD*(1)	Si23-O26	0.57	0.95	0.021
30.BD(1)	O26-C28	→	477.BD*(1)	C33-H37	0.96	1.12	0.029
31.BD(1)	H27-C36	→	263.RY*(2)	C28	0.61	1.22	0.025
31.BD(1)	H27-C36	→	472.BD*(1)	C28-C34	2.52	0.74	0.039
32.BD(1)	C28-C33	→	304.RY*(1)	C34	0.71	1.42	0.028
32.BD(1)	C28-C33	→	318.RY*(1)	C36	0.58	1.42	0.026
32.BD(1)	C28-C33	→	451.BD*(1)	H9-C36	1.40	0.93	0.032
32.BD(1)	C28-C33	→	468.BD*(1)	Si23-O26	1.03	0.75	0.026
32.BD(1)	C28-C33	→	472.BD*(1)	C28-C34	0.58	0.84	0.020
32.BD(1)	C28-C33	→	473.BD*(1)	C28-C36	0.51	0.85	0.019
32.BD(1)	C28-C33	→	478.BD*(1)	C33-H39	0.51	0.94	0.020
32.BD(1)	C28-C33	→	479.BD*(1)	C34-H38	1.44	0.93	0.033
33.BD(1)	C28-C34	→	249.RY*(2)	O26	0.85	1.89	0.036
33.BD(1)	C28-C34	→	294.RY*(1)	C33	0.51	1.42	0.024
33.BD(1)	C28-C34	→	318.RY*(1)	C36	0.53	1.42	0.025
33.BD(1)	C28-C34	→	468.BD*(1)	Si23-O26	2.42	0.75	0.039
33.BD(1)	C28-C34	→	470.BD*(1)	H27-C36	1.42	0.94	0.033
33.BD(1)	C28-C34	→	471.BD*(1)	C28-C33	0.56	0.85	0.020
33.BD(1)	C28-C34	→	473.BD*(1)	C28-C36	0.57	0.85	0.020
33.BD(1)	C28-C34	→	478.BD*(1)	C33-H39	1.42	0.94	0.033
34.BD(1)	C28-C36	→	294.RY*(1)	C33	0.60	1.42	0.026
34.BD(1)	C28-C36	→	305.RY*(2)	C34	0.51	1.35	0.023
34.BD(1)	C28-C36	→	468.BD*(1)	Si23-O26	0.77	0.75	0.022
34.BD(1)	C28-C36	→	471.BD*(1)	C28-C33	0.51	0.85	0.019
34.BD(1)	C28-C36	→	472.BD*(1)	C28-C34	0.59	0.85	0.020
34.BD(1)	C28-C36	→	475.BD*(1)	H32-C34	1.43	0.93	0.033
34.BD(1)	C28-C36	→	476.BD*(1)	C33-H35	1.38	0.94	0.032
35.BD(1)	C30-H31	→	186.RY*(1)	C18	0.67	1.25	0.026



35.BD(1)	C30-H31	→ 459.BD*(1)	C18-C20	2.66	0.75	0.040
36.BD(1)	H32-C34	→ 263.RY*(2)	C28	0.70	1.23	0.026
36.BD(1)	H32-C34	→ 473.BD*(1)	C28-C36	2.59	0.75	0.039
37.BD(1)	C33-H35	→ 473.BD*(1)	C28-C36	2.66	0.74	0.040
38.BD(1)	C33-H37	→ 263.RY*(2)	C28	1.04	1.23	0.032
38.BD(1)	C33-H37	→ 469.BD*(1)	O26-C28	4.13	0.64	0.046
39.BD(1)	C33-H39	→ 264.RY*(3)	C28	0.52	1.33	0.024
39.BD(1)	C33-H39	→ 472.BD*(1)	C28-C34	2.54	0.74	0.039
40.BD(1)	C34-H38	→ 264.RY*(3)	C28	0.78	1.33	0.029
40.BD(1)	C34-H38	→ 471.BD*(1)	C28-C33	2.57	0.75	0.039
41.BD(1)	C40-C41	→ 440.BD*(1)	C1-H4	1.38	0.94	0.032
41.BD(1)	C40-C41	→ 443.BD*(1)	C1-C40	0.57	0.85	0.020
41.BD(1)	C40-C41	→ 448.BD*(1)	C7-H14	1.37	0.94	0.032
41.BD(1)	C40-C41	→ 450.BD*(1)	C7-C40	0.56	0.85	0.020
41.BD(1)	C40-C41	→ 456.BD*(1)	O16-Si23	2.44	0.76	0.039
42.BD(1)	C41-H42	→ 340.RY*(1)	C40	0.59	1.25	0.024
42.BD(1)	C41-H42	→ 457.BD*(1)	O16-C40	3.66	0.64	0.044
43.BD(1)	C41-H43	→ 342.RY*(3)	C40	0.75	1.33	0.028
43.BD(1)	C41-H43	→ 450.BD*(1)	C7-C40	2.63	0.75	0.040
44.BD(1)	C41-H44	→ 341.RY*(2)	C40	0.65	1.22	0.025
44.BD(1)	C41-H44	→ 443.BD*(1)	C1-C40	2.61	0.75	0.040
55.CR(1)	C1	→ 340.RY*(1)	C40	0.62	10.60	0.072
55.CR(1)	C1	→ 341.RY*(2)	C40	0.77	10.57	0.081
55.CR(1)	C1	→ 342.RY*(3)	C40	0.83	10.68	0.084
57.CR(2)	S2	→ 218.RY*(1)	Si23	2.34	9.00	0.131
57.CR(2)	S2	→ 372.RY*(1)	H45	1.39	9.27	0.101
61.CR(1)	C7	→ 341.RY*(2)	C40	1.94	10.57	0.128
62.CR(1)	O16	→ 340.RY*(1)	C40	1.86	19.40	0.170
62.CR(1)	O16	→ 342.RY*(3)	C40	0.59	19.48	0.096
63.CR(1)	C18	→ 202.RY*(3)	C20	0.80	10.74	0.083
63.CR(1)	C18	→ 240.RY*(3)	C25	0.79	10.82	0.083
63.CR(1)	C18	→ 278.RY*(3)	C30	0.84	10.56	0.084
63.CR(1)	C18	→ 460.BD*(1)	C18-O24	1.16	10.07	0.098
63.CR(1)	C18	→ 467.BD*(1)	Si23-O24	1.36	10.09	0.109
64.CR(1)	C20	→ 187.RY*(2)	C18	2.05	10.57	0.131
66.CR(2)	Si23	→ 456.BD*(1)	O16-Si23	0.81	5.90	0.064
66.CR(2)	Si23	→ 457.BD*(1)	O16-C40	1.69	5.88	0.090
66.CR(2)	Si23	→ 460.BD*(1)	C18-O24	1.65	5.88	0.089
66.CR(2)	Si23	→ 467.BD*(1)	Si23-O24	0.90	5.90	0.067
66.CR(2)	Si23	→ 468.BD*(1)	Si23-O26	0.97	5.89	0.070
66.CR(2)	Si23	→ 469.BD*(1)	O26-C28	1.68	5.88	0.090
70.CR(1)	O24	→ 186.RY*(1)	C18	2.00	19.41	0.176
70.CR(1)	O24	→ 188.RY*(3)	C18	0.53	19.49	0.091
70.CR(1)	O24	→ 219.RY*(2)	Si23	0.74	19.63	0.108



71.CR(1)	C25	→	188.RY*(3)	C18	1.19	10.68	0.101
72.CR(1)	O26	→	218.RY*(1)	Si23	0.55	19.27	0.093
72.CR(1)	O26	→	262.RY*(1)	C28	2.02	19.41	0.177
73.CR(1)	C28	→	296.RY*(3)	C33	0.83	10.72	0.084
73.CR(1)	C28	→	306.RY*(3)	C34	0.76	10.84	0.081
73.CR(1)	C28	→	320.RY*(3)	C36	0.78	10.72	0.082
73.CR(1)	C28	→	468.BD*(1)	Si23-O26	1.34	10.09	0.108
73.CR(1)	C28	→	469.BD*(1)	O26-C28	1.18	10.07	0.099
74.CR(1)	C30	→	186.RY*(1)	C18	0.70	10.61	0.077
74.CR(1)	C30	→	187.RY*(2)	C18	0.75	10.57	0.080
74.CR(1)	C30	→	188.RY*(3)	C18	0.78	10.68	0.082
75.CR(1)	C33	→	263.RY*(2)	C28	2.00	10.57	0.130
76.CR(1)	C34	→	263.RY*(2)	C28	0.68	10.58	0.076
76.CR(1)	C34	→	264.RY*(3)	C28	0.97	10.69	0.091
77.CR(1)	C36	→	262.RY*(1)	C28	0.71	10.61	0.077
77.CR(1)	C36	→	264.RY*(3)	C28	1.01	10.68	0.093
78.CR(1)	C40	→	96.RY*(3)	C1	0.80	10.67	0.082
78.CR(1)	C40	→	132.RY*(3)	C7	0.83	10.71	0.084
78.CR(1)	C40	→	352.RY*(3)	C41	0.76	10.83	0.081
78.CR(1)	C40	→	456.BD*(1)	O16-Si23	1.42	10.09	0.110
78.CR(1)	C40	→	457.BD*(1)	O16-C40	1.15	10.08	0.097
79.CR(1)	C41	→	340.RY*(1)	C40	0.63	10.60	0.073
79.CR(1)	C41	→	342.RY*(3)	C40	1.05	10.68	0.095
84.LP(1)	S2	→	218.RY*(1)	Si23	1.58	1.23	0.039
84.LP(1)	S2	→	372.RY*(1)	H45	0.77	1.49	0.030
84.LP(1)	S2	→	456.BD*(1)	O16-Si23	0.63	0.77	0.020
84.LP(1)	S2	→	467.BD*(1)	Si23-O24	1.16	0.77	0.027
84.LP(1)	S2	→	468.BD*(1)	Si23-O26	1.32	0.76	0.029
85.LP(2)	S2	→	373.RY*(2)	H45	0.61	2.19	0.033
85.LP(2)	S2	→	467.BD*(1)	Si23-O24	6.96	0.42	0.049
85.LP(2)	S2	→	468.BD*(1)	Si23-O26	5.14	0.41	0.042
85.LP(2)	S2	→	478.BD*(1)	C33-H39	0.83	0.60	0.020
86.LP(1)	O16	→	219.RY*(2)	Si23	1.18	1.43	0.037
86.LP(1)	O16	→	220.RY*(3)	Si23	0.54	1.40	0.025
86.LP(1)	O16	→	221.RY*(4)	Si23	0.60	1.32	0.026
86.LP(1)	O16	→	340.RY*(1)	C40	2.22	1.21	0.047
86.LP(1)	O16	→	342.RY*(3)	C40	0.81	1.29	0.029
86.LP(1)	O16	→	443.BD*(1)	C1-C40	1.89	0.71	0.033
86.LP(1)	O16	→	450.BD*(1)	C7-C40	0.73	0.71	0.021
86.LP(1)	O16	→	467.BD*(1)	Si23-O24	5.83	0.62	0.054
86.LP(1)	O16	→	468.BD*(1)	Si23-O26	2.11	0.61	0.033
86.LP(1)	O16	→	480.BD*(1)	C40-C41	1.79	0.71	0.032
86.LP(1)	O16	→	481.BD*(1)	C41-H42	0.64	0.79	0.020
87.LP(2)	O16	→	218.RY*(1)	Si23	1.18	0.92	0.030

87.LP(2)	O16	→	221.RY*(4)	Si23	1.06	1.16	0.032
87.LP(2)	O16	→	222.RY*(5)	Si23	0.97	1.14	0.030
87.LP(2)	O16	→	343.RY*(4)	C40	0.75	2.32	0.038
87.LP(2)	O16	→	443.BD*(1)	C1-C40	3.40	0.55	0.039
87.LP(2)	O16	→	444.BD*(1)	S2-Si23	7.50	0.37	0.047
87.LP(2)	O16	→	449.BD*(1)	C7-H15	0.63	0.63	0.018
87.LP(2)	O16	→	450.BD*(1)	C7-C40	4.72	0.55	0.046
87.LP(2)	O16	→	467.BD*(1)	Si23-O24	0.82	0.46	0.017
87.LP(2)	O16	→	468.BD*(1)	Si23-O26	4.40	0.45	0.040
88.LP(1)	O24	→	186.RY*(1)	C18	2.41	1.23	0.049
88.LP(1)	O24	→	188.RY*(3)	C18	0.73	1.30	0.028
88.LP(1)	O24	→	219.RY*(2)	Si23	0.89	1.44	0.032
88.LP(1)	O24	→	222.RY*(5)	Si23	1.24	1.31	0.037
88.LP(1)	O24	→	454.BD*(1)	H12-C25	0.61	0.79	0.020
88.LP(1)	O24	→	456.BD*(1)	O16-Si23	4.06	0.63	0.046
88.LP(1)	O24	→	459.BD*(1)	C18-C20	0.60	0.72	0.019
88.LP(1)	O24	→	461.BD*(1)	C18-C25	1.71	0.72	0.032
88.LP(1)	O24	→	462.BD*(1)	C18-C30	2.05	0.72	0.035
88.LP(1)	O24	→	468.BD*(1)	Si23-O26	4.41	0.62	0.048
89.LP(2)	O24	→	189.RY*(4)	C18	0.75	2.32	0.038
89.LP(2)	O24	→	218.RY*(1)	Si23	1.68	0.92	0.036
89.LP(2)	O24	→	221.RY*(4)	Si23	1.65	1.17	0.040
89.LP(2)	O24	→	444.BD*(1)	S2-Si23	8.67	0.38	0.051
89.LP(2)	O24	→	456.BD*(1)	O16-Si23	2.30	0.47	0.029
89.LP(2)	O24	→	459.BD*(1)	C18-C20	4.62	0.56	0.046
89.LP(2)	O24	→	462.BD*(1)	C18-C30	3.11	0.56	0.038
89.LP(2)	O24	→	465.BD*(1)	C20-H22	0.66	0.63	0.019
89.LP(2)	O24	→	468.BD*(1)	Si23-O26	2.25	0.46	0.029
90.LP(1)	O26	→	218.RY*(1)	Si23	0.82	1.09	0.027
90.LP(1)	O26	→	220.RY*(3)	Si23	0.56	1.42	0.026
90.LP(1)	O26	→	222.RY*(5)	Si23	1.38	1.31	0.039
90.LP(1)	O26	→	262.RY*(1)	C28	2.52	1.23	0.051
90.LP(1)	O26	→	264.RY*(3)	C28	0.66	1.31	0.027
90.LP(1)	O26	→	444.BD*(1)	S2-Si23	2.30	0.55	0.032
90.LP(1)	O26	→	456.BD*(1)	O16-Si23	1.93	0.64	0.032
90.LP(1)	O26	→	458.BD*(1)	H17-C34	0.58	0.80	0.020
90.LP(1)	O26	→	464.BD*(1)	C20-H21	0.57	0.83	0.020
90.LP(1)	O26	→	467.BD*(1)	Si23-O24	5.59	0.63	0.054
90.LP(1)	O26	→	468.BD*(1)	Si23-O26	0.55	0.63	0.017
90.LP(1)	O26	→	472.BD*(1)	C28-C34	1.61	0.72	0.031
90.LP(1)	O26	→	473.BD*(1)	C28-C36	2.34	0.72	0.037
91.LP(2)	O26	→	218.RY*(1)	Si23	1.03	0.92	0.028
91.LP(2)	O26	→	220.RY*(3)	Si23	1.73	1.25	0.042
91.LP(2)	O26	→	265.RY*(4)	C28	0.74	2.32	0.038

91.LP(2)	O26	→	444.BD*(1)	S2-Si23	6.25	0.38	0.044
91.LP(2)	O26	→	456.BD*(1)	O16-Si23	7.26	0.47	0.052
91.LP(2)	O26	→	471.BD*(1)	C28-C33	5.01	0.55	0.048
91.LP(2)	O26	→	473.BD*(1)	C28-C36	2.72	0.55	0.035
91.LP(2)	O26	→	477.BD*(1)	C33-H37	0.68	0.63	0.019
444.BD*(1)	S2-Si23	→	105.RY*(2)	S2	1.88	0.60	0.113
444.BD*(1)	S2-Si23	→	109.RY*(6)	S2	1.18	0.48	0.081
444.BD*(1)	S2-Si23	→	218.RY*(1)	Si23	4.76	0.55	0.154
444.BD*(1)	S2-Si23	→	456.BD*(1)	O16-Si23	0.72	0.09	0.020
444.BD*(1)	S2-Si23	→	467.BD*(1)	Si23-O24	4.61	0.09	0.048
444.BD*(1)	S2-Si23	→	468.BD*(1)	Si23-O26	5.91	0.08	0.052
456.BD*(1)	O16-Si23	→	218.RY*(1)	Si23	0.91	0.45	0.066
456.BD*(1)	O16-Si23	→	220.RY*(3)	Si23	5.62	0.78	0.228
456.BD*(1)	O16-Si23	→	221.RY*(4)	Si23	1.41	0.70	0.111
467.BD*(1)	Si23-O24	→	219.RY*(2)	Si23	7.57	0.81	0.248
467.BD*(1)	Si23-O24	→	222.RY*(5)	Si23	0.58	0.68	0.065
467.BD*(1)	Si23-O24	→	226.RY*(9)	Si23	0.69	0.45	0.059
468.BD*(1)	Si23-O26	→	218.RY*(1)	Si23	4.46	0.46	0.134
468.BD*(1)	Si23-O26	→	219.RY*(2)	Si23	3.14	0.82	0.156
468.BD*(1)	Si23-O26	→	220.RY*(3)	Si23	2.23	0.79	0.130
468.BD*(1)	Si23-O26	→	221.RY*(4)	Si23	1.33	0.71	0.097
468.BD*(1)	Si23-O26	→	224.RY*(7)	Si23	0.59	0.38	0.048
468.BD*(1)	Si23-O26	→	249.RY*(2)	O26	0.52	1.14	0.080
5.BD(1)	S2-Si23	→	424.RY*(1)	H52	0.06	1.12	0.007
5.BD(1)	S2-Si23	→	490.BD*(1)	C48-H52	0.08	0.86	0.007
6.BD(1)	S2-H45	→	376.RY*(1)	O46	0.15	1.63	0.014
6.BD(1)	S2-H45	→	377.RY*(2)	O46	0.19	1.51	0.015
6.BD(1)	S2-H45	→	424.RY*(1)	H52	0.19	1.13	0.013
6.BD(1)	S2-H45	→	490.BD*(1)	C48-H52	0.08	0.87	0.008
84.LP(1)	S2	→	484.BD*(1)	O46-C47	0.05	1.04	0.007
444.BD*(1)	S2-Si23	→	490.BD*(1)	C48-H52	0.07	0.25	0.014
46.BD(2)	O46-C47	→	476.BD*(1)	C33-H35	0.11	0.75	0.008
48.BD(1)	C47-C49	→	445.BD*(1)	S2-H45	0.06	0.79	0.006
92.LP(1)	O46	→	445.BD*(1)	S2-H45	1.98	0.83	0.036
92.LP(1)	O46	→	463.BD*(1)	H19-C30	0.21	1.05	0.013
92.LP(1)	O46	→	476.BD*(1)	C33-H35	0.12	1.04	0.010
93.LP(2)	O46	→	104.RY*(1)	S2	0.09	0.87	0.008
93.LP(2)	O46	→	445.BD*(1)	S2-H45	4.10	0.43	0.039
45.BD(1)	O46-C47	→	386.RY*(1)	C47	1.48	1.66	0.044
46.BD(2)	O46-C47	→	488.BD*(1)	C48-H50	1.34	0.70	0.027
46.BD(2)	O46-C47	→	489.BD*(1)	C48-H51	1.23	0.70	0.026
46.BD(2)	O46-C47	→	492.BD*(1)	C49-H54	1.39	0.70	0.028
46.BD(2)	O46-C47	→	493.BD*(1)	C49-H55	1.23	0.70	0.026
47.BD(1)	C47-C48	→	376.RY*(1)	O46	0.88	1.73	0.035

47.BD(1)	C47-C48	→	406.RY*(1)	C49	0.79	1.34	0.029
47.BD(1)	C47-C48	→	491.BD*(1)	C49-H53	1.06	0.97	0.029
48.BD(1)	C47-C49	→	376.RY*(1)	O46	0.86	1.73	0.035
48.BD(1)	C47-C49	→	396.RY*(1)	C48	0.81	1.34	0.029
48.BD(1)	C47-C49	→	490.BD*(1)	C48-H52	1.04	0.98	0.029
49.BD(1)	C48-H50	→	484.BD*(1)	O46-C47	1.52	0.96	0.034
49.BD(1)	C48-H50	→	485.BD*(2)	O46-C47	4.31	0.43	0.039
50.BD(1)	C48-H51	→	484.BD*(1)	O46-C47	1.86	0.96	0.038
50.BD(1)	C48-H51	→	485.BD*(2)	O46-C47	3.74	0.43	0.036
51.BD(1)	C48-H52	→	386.RY*(1)	C47	0.56	1.14	0.023
51.BD(1)	C48-H52	→	484.BD*(1)	O46-C47	0.62	0.96	0.022
51.BD(1)	C48-H52	→	487.BD*(1)	C47-C49	3.16	0.77	0.045
52.BD(1)	C49-H53	→	386.RY*(1)	C47	0.56	1.14	0.023
52.BD(1)	C49-H53	→	484.BD*(1)	O46-C47	0.69	0.96	0.023
52.BD(1)	C49-H53	→	486.BD*(1)	C47-C48	3.17	0.77	0.045
53.BD(1)	C49-H54	→	484.BD*(1)	O46-C47	1.39	0.97	0.033
53.BD(1)	C49-H54	→	485.BD*(2)	O46-C47	4.34	0.43	0.039
54.BD(1)	C49-H55	→	484.BD*(1)	O46-C47	1.80	0.97	0.037
54.BD(1)	C49-H55	→	485.BD*(2)	O46-C47	3.58	0.43	0.036
80.CR(1)	O46	→	386.RY*(1)	C47	6.25	19.23	0.311
81.CR(1)	C47	→	397.RY*(2)	C48	0.88	10.81	0.087
81.CR(1)	C47	→	407.RY*(2)	C49	0.88	10.80	0.087
82.CR(1)	C48	→	387.RY*(2)	C47	1.00	11.16	0.094
82.CR(1)	C48	→	424.RY*(1)	H52	0.51	10.48	0.065
83.CR(1)	C49	→	387.RY*(2)	C47	1.05	11.16	0.097
92.LP(1)	O46	→	380.RY*(5)	O46	0.56	3.53	0.040
92.LP(1)	O46	→	386.RY*(1)	C47	14.50	1.31	0.123
92.LP(1)	O46	→	486.BD*(1)	C47-C48	2.67	0.93	0.045
92.LP(1)	O46	→	487.BD*(1)	C47-C49	0.76	0.93	0.024
93.LP(2)	O46	→	387.RY*(2)	C47	1.69	1.56	0.047
93.LP(2)	O46	→	389.RY*(4)	C47	1.76	2.02	0.055
93.LP(2)	O46	→	486.BD*(1)	C47-C48	15.37	0.53	0.082
93.LP(2)	O46	→	487.BD*(1)	C47-C49	18.29	0.53	0.090

Tabela VIII Wybrane przesunięcia chemiczne w widmie NMR związku 2.

Stężenie [mg/ 0,7 ml C7D8]	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Przypisanie	Integracja	Komentarz	stosunek poboczna/główna forma
10	3,58		1,00	poboczna forma (silanotiol)	≈7
	1,19		6,19	poboczna forma (silanotiol)	
	4,12		7,11	główna forma (silanotiolan)	
	1,32		43,18	główna forma (silanotiolan)	
20	3,58		1,00	poboczna forma (silanotiol)	≈7,6
	1,19		6,20	poboczna forma (silanotiol)	
	4,12		7,67	główna forma (silanotiolan)	
	1,32		46,57	główna forma (silanotiolan)	
30	3,58		1,00	poboczna forma (silanotiol)	≈8,5
	1,19		6,03	poboczna forma (silanotiol)	
	4,12		8,50	główna forma (silanotiolan)	
	1,32		5,87	główna forma (silanotiolan)	

Tabela IX Sygnały obecne w widmach  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR dla związków **11-14**, wykonanych w DMSO-d<sub>6</sub>. Numeracja atomów zgodna z rysunkiem 4.

	Związek <b>11</b>		Związek <b>12</b>		Związek <b>13</b>		Związek <b>14</b>	
	$\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]	$\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]	$\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]	$\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}$ [ppm]
C1H	9,40	165,0	8,93	165,8	9,04	166,6	8,89	166,6
C2		151,7		150,8		150,9		150,9
C3		119,4		119,8		119,7		119,7
C4		148,5		148,4		148,6		148,5
C5H <sub>3</sub>	3,75	55,4	3,75	56,4	3,89	56,4	3,75	56,4
C6H	6,84	119,3	6,85	119,3	7,00	119,4	6,86	119,4
C7H	7,09	116,6	7,08	116,4	7,24	116,7	7,10	116,7
C8H	7,27	124,9	7,19	124,2	7,36	124,1	7,22	124,1
C9		157,8		144,8		155,8		155,8
C10H	7,85	139,6	7,41	124,6	8,67	151,4	8,53	151,4
C11H	8,46	149,5	7,77	128,4	7,42	116,8	7,27	116,8
C12H	7,28	123,4	8,42	148,2	7,42	116,8	7,27	116,8
C13H	7,29	120,1	8,55	143,9	8,67	151,4	8,53	151,4
C14H <sub>3</sub>					3,23	49,1		
O1H	13,06		12,58		12,42		12,24	
OH <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>					4,19			

Tabela X. Szczegółowe wartości energii, energii swobodnych oraz ich komponentów dla związków **11**, **12**, **14a** oraz **14b** i ich odpowiednich form keto/amino. Obliczenia DFT w funkcjale GGA-BLYP w bazie QZ4P.

	OV	2AP	3AP	4AP	MeOH	H <sub>2</sub> O	11	oxo11	12	oxo12	13	14a	14b	oxo14b
Energia punktu zerowego [kcal/mol]	88,86	63,99	63,81	63,93	31,05	12,9	138,31	138,41	138,29	138,17	172,16	138,17	138,36	138,17
T [K]	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15	298,15
Energia wiązania [kcal/mol]	-2653,03	-1836,42	-1830,18	-1832,91	-671,67	-319,08	-4173,86	-4172,97	-4168,6	-4166,01	-4838,34	-4164,84	-4169,59	-4166,01
Energia wewnętrzna [kcal/mol]	95,29	67,61	67,48	67,58	33,18	14,68	146,83	147,52	147,42	146,75	183,71	147,61	147,48	146,75
pV/n=RT [kcal/mol]	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Entalpia H [kcal/mol]	-2557,15	-1768,22	-1762,11	-1764,73	-637,9	-303,8	-4026,43	-4024,86	-4020,59	-4018,67	-4654,04	-4016,63	-4021,52	-4018,67
-(T·S) [kcal/mol]	-29,45	-22,49	-22,59	-22,55	-17,05	-13,46	-34,63	-36,3	-36,4	-34,82	-42,35	-37,33	-36,38	-34,82
Energia swobodna Gibbsa [kcal/mol]	-2586,6	-1790,71	-1784,7	-1787,28	-654,95	-317,26	-4061,07	-4061,16	-4056,99	-4053,49	-4696,39	-4053,96	-4057,9	-4053,49
ΔG [kcal/mol]							-1,02	-1,11	-2,95	+0,55	+12,52 ( <b>14a</b> ) +16,46 ( <b>14b</b> )	+2,66	-1,28	+3,13

## 7 Wykaz dorobku naukowego

### Publikacje:

1. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga: Weak hydrogen bonding interaction S–H···O=C studied by FT-IR spectroscopy and DFT calculations. *J. Mol. Struct.* **1103** (2016) 217–223
2. **Agnieszka Mielcarek**, Marek Daszkiewicz, Katarzyna Kazimierczuk, Anna Ciborska, Anna Dołęga: Variable-temperature X-ray diffraction study of structural parameters of NH---S hydrogen bonds in triethylammonium and pyridinium silanethiolates. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **72** (2016) 763-770
3. Marek Daszkiewicz, **Agnieszka Mielcarek**: Comparison of hydrogen bonds and diverse weak interactions of the nitro group in 2-methyl-4-nitroanilinium nitrate, bisulfate and two hexafluorosilicates: elementary graph-set approach. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **72** (2016) 916-926
4. Anna Ciborska, Zbigniew Hnatejko, Katarzyna Kazimierczuk, **Agnieszka Mielcarek**, Aleksandra Wiśniewska, Anna Dołęga: Silver complexes stabilized by large silanethiolate ligands - crystal structures and luminescence properties. *Dalton Trans.* **46** (2017) 11097-11107
5. **Agnieszka Mielcarek**, Aleksandra Wiśniewska, Anna Dołęga: Unassisted formation of hemiaminal ether from 4-aminopyridine and o-vanillin - experimental and theoretical study. *Struct. Chem.* **29** (2018) 1189

### Materiały Konferencyjne:

1. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Analiza oddziaływań grupy tiolanowej z grupą karbonylową i azotem pierścienia imidazolowego w CCl<sub>4</sub> jako rozpuszczalniku z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni i obliczeń DFT.* 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa 14-18 września 2014, poster.
2. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, Katarzyna Kazimierczuk, *Badanie zależności geometrii słabego wiązania wodorowego od temperatury w kryształach tris(2,6-diizopropylfenoksy)silanotiolanu trietyloaminy.* 57 Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 24-26 czerwca 2015, poster.
3. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Analiza NBO układu tri(tert-butoksy)silanotiol – aceton.* 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 21-25 września 2015, poster.
4. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, Katarzyna Kazimierczuk, *Tris(2,6-dizopropylfenoksy)silanotiolany trietyloaminy i pirydyny – analiza rentgenostrukturalna, spektroskopowa i teoretyczna.* 58. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 21-25 września 2015, komunikat sekcyjny.
5. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Wpływ warunków syntezy na strukturę molekularną kompleksów cynku na przykładzie o-waniliny i 3-aminopirydyny jako substratów.* 58 Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 22-24 czerwca 2016, poster.



6. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Strukturalna, spektroskopowa i teoretyczna analiza porównawcza zasad Schiffa z o-waniliną oraz aminopirydynami*. 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 19-23 września 2016, komunikat sekcijny.
7. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Kompleksy cynku z zasadami Schiffa zawierającymi pierścień o-wanilinowy*. 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 19-23 września 2016, plakat.
8. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Zn and Cu complexes derived from o-vanillin and 3-aminopyridine*. XXth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 5-9 grudnia 2016, komunikat ustny.
9. **Agnieszka Mielcarek**, Aleksandra Pawełek, Anna Dołęga, *Struktura krystaliczna miedziowego i miedziowo-cynkowego związku koordynacyjnego z zasadami Schiffa z pierścieniami o-wanilinowym i 3-aminopirydynowym*. 59. Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 28-30 czerwca 2017, poster.
10. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Struktura krystaliczna związków kompleksowych miedzi(II) z iminowymi pochodnymi 2- i 3-aminopirydyny*. 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17-21 września 2017, plakat.
11. **Agnieszka Mielcarek**, Anna Dołęga, *Nietypowy przebieg reakcji o-waniliny z 4-aminopirydyną*. 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17-21 września 2017, plakat.
12. **Agnieszka Mielcarek**, Paulina Saramak, Anna Dołęga, *Struktura i ocena właściwości katalitycznych biomimetycznego kompleksu eukariotycznej dysmutazy ponadtlenkowej (CuZn-SOD)*. 60. Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 27-29 czerwca 2018, poster.
13. **Agnieszka Mielcarek**, Karol Jacek, Anna Dołęga, *The comparison between the molecular structures of amino- and aminomethylpyridinium tris-(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiolates*. 60. Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 27-29 czerwca 2018, poster.
14. **Agnieszka Mielcarek**, Paulina Saramak, Anna Dołęga, *Schiff bases derived from o-vanillin and isomeric aminopyridines and their copper(II) and zinc(II) complexes*. 61. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Kraków, 17-21 września 2018, komunikat sekcijny.

#### Materiały Dydaktyczne:

1. Andrzej Okuniewski, **Agnieszka Mielcarek**, Aleksander Herman, *Wstępny projekt nanołożyska w rozdzielczości atomowej*. Instrukcja projektowa do przedmiotu Nanotechnologia na kierunku Technologia chemiczna II st. sem. 1, rok akademicki 2016/2017
2. Andrzej Okuniewski, **Agnieszka Mielcarek**, Aleksander Herman, *Wstępny projekt termometru gazowego o stałym ciśnieniu w skali atomowej w oparciu o MW-CNT*. Instrukcja projektowa do przedmiotu Nanotechnologia na kierunku Technologia chemiczna II st. sem. 1, rok akademicki 2017/2018

#### Staż naukowy:

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, Oddział Badań Strukturalnych, opiekun stażu: dr hab. inż. Marek Daszkiewicz, 1.09.-30.11.2016

#### Nagrody i wyróżnienia:

Złota Odznaka Absolwenta Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014.



## 8 Literatura

1. A. Werner, *Leibig's Annalen der Chemie*, **322** (1902) 261.
2. A. Werner, *Ber.*, **36** (1903) 147.
3. A. Hautzsch, *Chemische Berichte*, **43** (1910) 3049.
4. P. Pfeiffer, P. Fischer, J. Kunter, P. Monti i Z. Pros, *Leibig's Annalen der Chemie*, **398** (1913) 137.
5. T.S. Moore i T.F. Winmill, *J. Chem. Soc.*, **101** (1912) 1635.
6. G. Desiraju i T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. OUP, Chichester, 1999.
7. G.C. Pimentel i A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*. W. H. Freeman, San Francisco, 1960.
8. E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci i D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, **83** (2011) 1637–1641.
9. K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C.G.d. Silva i A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **345** (2017) 54-72.
10. K.T. Mahmudov i A.J.L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.*, **22** (2016) 16356-16398.
11. L. Sobczyk, S.J. Grabowski i T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 3513.
12. G. Desiraju, *Chem. Commun.*, **16** (1997) 1475-1482.
13. *Wiązanie wodorowe*, pod redakcją L. Sobczyka, PWN, Warszawa, 1969.
14. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 48-76.
15. H.B. Bürgi i J.D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.*, **16** (1983) 153-161.
16. S.J. Grabowski, *Chem. Rev.*, **111** (2011) 2597–2625.
17. T. Steiner, *J. Phys. Chem.*, **102** (1998) 7041–7052.
18. S.J. Grabowski i J.M. Ugalde, *Chem. Phys. Lett.*, **493** (2010) 37-44.
19. P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, (1964) 6036.
20. K. Baranowska, N. Piwowarska, A. Herman i A. Dołęga, *New J. Chem.*, **36** (2012) 1574–1582.
21. K.E. Maly, W. Buck i L.N. Dawe, *CrystEngComm*, **19** (2017) 6401.
22. A. Novak, *Struct. Bonding*, **18** (1974) 177-216.
23. A. Mielcarek i A. Dołęga, *J. Mol. Struct.*, **1103** (2016) 217–223.
24. G. Gilli i P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*. Oxford University Press, New York, 2009.
25. R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533.
26. R. Pearson, *J. Chem. Sci.*, **117** (2005) 369.
27. V. Bertolasi, L. Pretto, G. Gilli i P. Gilli, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **62** (2006) 850-863.
28. R.D. Parra i K. Streu, *Comput. Theor. Chem.*, **967** (2011) 12.
29. R. Pomes i B. Roux, *Biophys. J.*, **82** (2002) 2304–2316.
30. W.L. Duax, V. Pletnev i B.M. Burkhardt, *J. Mol. Struct.*, **647** (2003) 97–111.
31. R.D. Parra i K. Streu, *Computational and Theoretical Chemistry*, **977** (2011) 181-187.
32. E. Bartoszak-Adamska, *Rozprawa habilitacyjna*. Poznań, Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (2012).
33. *Słownik terminów krystalograficznych*, pod redakcją Z. Bojarskiego, M. Głównki, M. Jaskólskiego, K. Ławniczak-Jabłońskiej, K. Łukaszewicza i B. Oleksynaeds. Polskie Twórcystwo Krystalograficzne, Łódź, 2003.
34. W. Saenger, *Nature (London)* **279** (1979) 343–344.
35. W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty i G.M. Brown, *Nature (London)*, **296** (1982) 581-583.

36. J.M. Guevara-Vela, E. Romero-Montalvo, V.A.M. Gomez, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, E. Francisco, A.M. Pendasas i T. Rocha-Rinza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 19557-19566.
37. P. Agre, M.D. Lee, S. Devidas i W.B. Guggino, *Science*, **275** (1997) 1490-1492.
38. V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti i G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 4917-4925.
39. G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti i V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 1023-1028.
40. G. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti i P. Gilli, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **49** (1993) 564-576.
41. P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti i G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 909-915.
42. P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, V. Ferretti i G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 3845-3855.
43. P. Gilli, V. Ferretti i G. Gilli, *Fundamental Principles of Molecular Modeling*. Plenum Press, New York, 1996.
44. G. Gilli i P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*. Oxford University Press, Oxford, 2009.
45. M.N. Kopylovich, K.T. Mahmudov, A. Mizar i A.J.L. Pombeiro, *Chem. Commun.*, **47** (2011) 7248.
46. R. Solhnejad, F.S. Aliyeva, A.M. Maharramov, R.A. Aliyeva, F. M. Chyragov, A.V. Gurbanov, K.T. Mahmudov i M.N. Kopylovich, *J. Mol. Struct.*, **1050** (2013) 180.
47. V. Bertolasi, P. Gilli i G. Gilli, *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011) 2724.
48. V. Bertolasi, P. Gilli i G. Gilli, *Cryst. Growth Des.*, **12** (2012) 4758.
49. G. Gilli, V. Bertolasi i P. Gilli, *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013) 3308.
50. S. Lie, T. Maris, C. Malveau, D. Beaudoin, F. Helzy i J.D. Wuest, *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013) 1872.
51. C. Bilton, F.H. Allen, G.P. Shields i J.A.K. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **56** (2000) 849.
52. G. Gilli, V. Bertolasi, P. Gilli i V. Ferretti, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **57** (2001) 859.
53. J. Zhang i W. Guo, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 4214.
54. X. Zhao i Z.-T. Li, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 1601.
55. A. Karmakar, A. Paul, K.T. Mahmudov, M.F.C.G.d. Silva i A.J.L. Pombeiro, *New J. Chem.*, **40** (2016) 1535.
56. K.T. Mahmudov, M.F.C.G.d. Silva, A. Mizar, M.N. Kopylovich, A.R. Fernandes, A. Silva i A.J.L. Pombeiro, *J. Organomet. Chem.*, **760** (2014) 67.
57. J. Palmucci, K.T. Mahmudov, M.F.C.G.d. Silva, F. Marchetti, C. Pettinari, D. Petrelli, L.A. Vitali, L. Quassinti, M. Bramucci, G. Lupidi i A.J.L. Pombeiro, *RSC Adv.*, **6** (2016) 4237.
58. R. Solhnejad, F.N. Bahmanova, A.M. Maharramov, R.A. Aliyeva, F.M. Chyragov, A.V. Gurbanov, G.S. Mahmudova, K.T. Mahmudov i M.N. Kopylovich, *Inorg. Chem. Commun.*, **35** (2013) 13.
59. K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich i A.J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **257** (2013) 1244.
60. K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M.F.C.G.d. Silva, P.J. Figiel, Y.Y. Karabach i A.J.L. Pombeiro, *J. Mol. Cat. A Chem.*, **318** (2010) 44.
61. K.T. Mahmudov, M.N. Kopylovich, M. Haukka, G.S. Mahmudova, E.F. Esmaeila, F.M. Chyragov i A.J.L. Pombeiro, *J. Mol. Struct.*, **1048** (2013) 108.
62. A. Karmakar, A. Paul, K.T. Mahmudov, M.F.C. Guedes da Silva i A.J.L. Pombeiro, *New J. Chem.*, **40** (2016) 1535-1546.
63. J. Palmucci, K.T. Mahmudov, M.F.C. Guedes da Silva, F. Marchetti, C. Pettinari, D. Petrelli, L.A. Vitali, L. Quassinti, M. Bramucci, G. Lupidi i A.J.L. Pombeiro, *RSC Advances*, **6** (2016) 4237-4249.
64. T.M. Krygowski i J.E. Zachara, *Molecular geometry - distant consequences of H-Bonding, w Hydrogen Bonding—New Insights*, pod redakcją S. Grabowski, Springer, 2006.
65. K. Pyta, P. Przybylski, K. Klich, W. Schilf, B. Kamieński, E. Grech, B. Kołodziej, A. Szady-Chelmieńska i B. Brzezinski, *Struct. Chem.*, **25** (2014) 1733-1746.

66. K. Pyta, P. Przybylski, W. Schilf, B. Kołodziej, A. Szady-Chełmieniecka, E. Grech i B. Brzezinski, *J. Mol. Struct.*, **967** (2010) 140-146.
67. T.M. Krygowski, K. Ejsmont, B. Stepien, M.K. Cyrański, J. Poater i M. Sola, *J. Org. Chem.*, **69** (2004) 6634-6640.
68. M. Palusiak, S. Simon i M. Sola, *J. Org. Chem.*, **71** (2006) 5241-5248.
69. A. Jezierska-Mazzarello, J.J. Panek, H. Szatyłowicz i T.M. Krygowski, *J Phys Chem A*, **116** (2012) 460-475.
70. P. Przybylski, K. Pyta, M. Ratajczak-Sitarz, A. Katrusiak i B. Brzezinski, *Struct. Chem.*, **19** (2008) 983-995.
71. P. Przybylski, B. Brzeziński i F. Bartl, *J. Mol. Struct.*, **794** (2006) 237-243.
72. O. Dominguez, B. Rodriguez-Molina, M. Rodriguez, A. Ariza, N. Farfanc i R. Santillan, *New J. Chem.*, **35** (2011) 156.
73. H. Fukuda, K. Amimoto, H. Koyama i T. Kawato, *Org. Biomol. Chem.*, **1** (2003) 1578.
74. L. Giordano, T.M. Jovin, M. Irie i E.A. Jares-Erijman, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 7481.
75. S.J. Lim, J.W. Seo i S.Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 14542.
76. J.L. Maldonado, Y. Ponce-de-Leon, G. Ramos-Ortiz, M. Rodriguez, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-Garcia, R. Santillan i N. Farfan, *J. Phys. D*, **42** (2009) 075102.
77. V. Paredes-Garcia, D. Venegas-Yazigi, A.J. Lough i R. Latorre, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56** (2000) 283.
78. T. Inabe, T. Luneau, T. Mitani, Y. Maruyama i S. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67** (1994) 612.
79. G.P. Moloney, R.W. Gable, M.N. Iskander, D.J. Craik i M.F. Mackay, *Aust. J. Chem.*, **43** (1990) 99.
80. K. Woźniak, H. He, J. Klinowski, W. Jones, T. Dziembowska i E. Grech, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **91** (1995) 77.
81. A. Filarowski, *J. Phys. Org. Chem.*, **18** (2005) 686-698.
82. M.D. Cohen, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 373.
83. M.D. Cohen i G.M.J. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, **66** (1962) 2442.
84. T. Dziembowska, *Polish J. Chem.*, **72** (1998) 193-209.
85. K. Baranowska, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski i B. Becker, *Polyhedron*, **25** (2006) 1555-1560.
86. D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, A.D. Cian, O. Felix, J. Fischer i M.W. Hosseini, *New J. Chem.*, **24** (2000) 547.
87. A.J.L. Jesus i J.S. Redinha, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 14069-14077.
88. M. Meot-Ner, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 213.
89. W. Cleland i M. Kreevoy, *Science*, **264** (1994) 1887.
90. W. Cleland, P.A. Frey i J. Gerlt, *J. Biol. Chem.*, **273** (1998) 25529.
91. K. Kazimierczuk, *Struct. Chem.*, **27** (2016) 1005-1016.
92. A. Dołęga, K. Baranowska, A. Pladzyk i K. Majcher, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **64** (2008) m259-m263.
93. A. Mielcarek, M. Daszkiewicz, K. Kazimierczuk, A. Ciborska i A. Dołęga, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **72** (2016) 763-770.
94. K. Kazimierczuk, A. Dołęga i J. Wierzbička, *Polyhedron*, **115** (2016) 9-16.
95. *Atom Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology.*, pod redakcją T. Miyazaki, Springer, Berlin, 2004.
96. L. Sobczyk, S.J. Grabowski i T.M. Krygowski, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 3513-3560.
97. H.S. Biswal i S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 12763.
98. R.A. Spurr i H.F. Byers, *J. Phys. Chem.*, **62** (1958) 425.
99. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, Ithaca, 1940.
100. T. Steiner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **56** (2000) 876-877.
101. A. Bhattacharjee, Y. Matsuda, A. Fujii i S. Wategaonkar, *Chem. Phys. Chem.*, **14** (2013) 905.

102. B.A. Kolesov, V.S. Minkov, E.V. Boldyreva i T.N. Drebuschchak, *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 12827-12839.
103. L. Skrzypek i K. Suwińska, *Heterocycles*, **57** (2002) 2035.
104. L.M. Gregoret, S.D. Rader, R.J. Fletterick i F.E. Cohen, *Proteins: Struct., Funct., Genet.*, **9** (1991) 99-107.
105. Rihanabanu, B.R. Anitha, T.G. Meenakshi, K.M. Kumar i H.C. Devarajegowda, *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.*, **71** (2015) o594.
106. S. Koley, T. Chanda, B.J. Ramulu, S. Chowdhury i M.S. Singh, *Adv. Synth. Catal.*, **358** (2016) 1195.
107. H.S. Biswal, S. Bhattacharyya, A. Bhattacharjee i S. Wategaonkar, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **34** (2015) 99-160.
108. H.S. Biswal i S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 12774.
109. M.S. Rozenberg, T. Nishio i T. Steiner, *New J. Chem.*, **23** (1999) 585-586.
110. S. Francois, M.M. Rohmer, M. Benard, A.C. Moreland i T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 12743.
111. P. Zhou, F.F. Tian, F.L. Lu i Z.C. Shang, *Proteins Struct. Funct. Bioinf.*, **76** (2009) 151.
112. F.H. Allen, C.M. Bird, R.S. Rowland i P.R. Raithby, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*, **53** (1997) 696-701.
113. D.L. Howard i H.G. Kjaergaard, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 4113-4118.
114. T. Steiner, *Chem. Commun.*, (1998) 411-412.
115. M. Wierzejewska i M. Sałdyka, *Chem. Phys. Lett.*, **391** (2004) 143-147.
116. H.S. Biswal, *Hydrogen Bonds Involving Sulfur: New Insights from ab Initio Calculations and Gas Phase Laser Spectroscopy*, w *Noncovalent Forces*, pod redakcją S. Scheiner, Springer International Publishing, 2015.
117. J. A. Platts, S.T. Howard i B.R.F. Bracke, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 2726.
118. H.S. Biswal i S. Wategaonkar, *J. Chem. Phys.*, **135** (2011) 134306.
119. G.L. Holliday, J.B.O. Mitchell i J.M. Thornton, *J. Mol. Biol.*, **390** (2009) 560.
120. L. Hellerman, *Physiol. Rev.*, **17** (1937) 454.
121. T.P. Singer, *J. Biol. Chem.*, **174** (1948) 11.
122. E.S.G. Barron, *Adv. Enzymol.*, **11** (1951) 201.
123. A. Nangia i G.R. Desiraju, *J. Mol. Struct.*, (1999) 65.
124. B.R. Crane, A. Arvai, R. Gachhui, C.Q. Wu, D.K. Ghosh, E.D. Getzoff, D.J. Stuehr i J.A. Tainer, *Science*, **278** (1997) 425.
125. J.R. Cuppvickery i T.L. Poulos, *Nat. Struct. Biol.*, **2** (1995) 144.
126. T.L. Poulos, B. Finzel i A.J. Howard, *J. Mol. Biol.*, **195** (1987) 687.
127. N. Ueyama, N. Nishikawa, Y. Yamada, T. Okamura i A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 12826.
128. Z. Grzonka, E.Jankowska, F.Kasprzykowski, R.Kasprzykowska, L. Łankiewicz, W. Wiczak, E.Wieczerek, J.Ciarkowski, P. Drabik, R. Janowski, M. Kozak, M. Jaskólski i A. Grubb, *Acta Biochim. Pol.*, **48** (2001) 1-20.
129. H.A. Chapman, R.J. Riese i G.-P. Shi, *Annu. Rev. Physiol.*, **59** (1997) 63-88.
130. T. Steiner i G. Koellner, *J. Mol. Biol.*, **305** (2001) 535.
131. M. Iwaoka, S. Takemoto, M. Okada i S. Tamoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75** (2002) 1611.
132. A.L. Ringer, A. Semenko i C.D. Sherrill, *Protein Sci.*, **16** (2007) 2246.
133. C.R. Forbes, S.K. Sinha, H.K. Ganguly, S. Bai, G.P.A. Yap, S. Patel i N.J. Zondlo, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 1842.
134. M. Sencanski, L. Dosen-Micovic, V. Sukalovic i S. Kostic-Rajacic, *Struct. Chem.*, **26** (2015) 1139.
135. H. Drobecq, E. Boll, M. Senechal, R. Desmet, J.M. Saliou, J.J. Lacapere, A. Mougél, J. Vicogne i O. Melnyk, *Bioconjugate Chem.*, **27** (2016) 1540.
136. J.C. Gomez-Tamayo, A. Cordini, M. Olivella, E. Mayol, D. Fourmy i L. Pardo, *Protein Sci.*, **25** (2016) 1517.



137. I. Pierre, *J. Prakt. Chem.*, **41** (1847) 342.
138. W. Wojnowski, *Rozprawa habilitacyjna. Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej. Chemia XXII*. Gdańsk, Politechnika Gdańska (1971).
139. R. Piękoś i W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318** (1962) 212-216.
140. W. Wojnowski i R. Piękoś, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **314** (1962) 189-197.
141. A. Ciborska, *Rozprawa doktorska*. Gdańsk, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej (2008).
142. A. Ciborska, Z. Hnatejko, K. Kazimierczuk, A. Mielcarek, A. Wisniewska i A. Dolega, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 11097.
143. A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski i J. Stangret, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 836-843.
144. A. Dołęga, A. Jabłońska, A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, W. Ferenc, J. Sarzyński i A. Herman, *Dalton Trans.*, **43** (2014) 12766.
145. A. Jabłońska, J. Bender, D. Gudat, Ł. Ponikiewski i A. Dołęga, *Polyhedron*, **115** (2016) 219.
146. A. Jabłońska, Ł. Ponikiewski, K. Ejsmont, A. Herman i A. Dołęga, *J. Mol. Struct.*, **1054-1055** (2013) 359-366.
147. S. Godlewska, K. Baranowska i A. Dołęga, *Inorg. Chem. Commun.*, **40** (2014) 69.
148. J. Pikies i W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **489** (1982) 211.
149. K. Baranowska, J. Chojnacki, B. Becker i W. Wojnowski, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **59** (2003) o765.
150. K. Baranowska, J. Chojnacki, W. Wojnowski i B. Becker, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **59** (2003) o2022.
151. W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **395** (1973) 122.
152. B. Becker, K. Baranowska, J. Chojnacki i W. Wojnowski, *Chem. Commun.*, (2004) 620.
153. M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 120.
154. A. Ciborska, E. Conterosito, M. Milanese, K. Kazimierczuk, K. Rzymowska, K. Brzozowski i A. Dołęga, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19** (2015) 3059-3065.
155. A. Herman, S. Godlewska, Ł. Ponikiewski, T. Kruczyński i A. Dołęga, *Silicon*, **8** (2016) 105.
156. J. Errera, A. Gaspart i H. Sack, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 63.
157. A. Gero i J.J. Markham, *J. Org. Chem.*, **16** (1951) 1835.
158. A.G. Grechin, H.-J. Buschmann i E. Schollmeyer, *Thermochimica Acta*, **449** (2006) 67.
159. J. Rozière, J.M. Williams, E. Grech, Z. Malarski i L.A. Sobczyk, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 6117.
160. P. Teulon, R.G. Delaplane i I. Olovsson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **41** (1985) 479.
161. E.S. Guzman-Barron, *J. Biol. Chem.*, **121** (1937) 313.
162. *Handbook of chemistry and physics*, pod redakcją E.C. Weast, CRC Press, Cleveland, 1976-1977.
163. J. Molgo, M. Lemeignan i P. Lechat, *J Pharmacol Exp Ther.*, **203** (1977) 653-663.
164. A. Fisher, W.J. Galloway i J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3591-3596.
165. F. Milletti, L. Storchi, L. Goracci, S. Bendels, B. Wagner, M. Kansy i G. Cruciani, *Eur. J. Med. Chem.*, **45** (2010) 4270.
166. I. Kaljurand, A. Kutt, L. Soovali, T. Rodima, V. Maemets, I. Leito i I.A. Koppel, *J. Org. Chem.*, **70** (2005) 1019.
167. N.A. Caballero, F.J. Meléndez, A. Niño i C. Muñoz-Caro, *J Mol Model*, **13** (2007) 579-586.
168. C. Muñoz-Caro i A. Niño, *Biophys. Chem.*, **96** (2002) 1-14.
169. M. Broquier, S. Soorkia, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvét, P. Theulé i G. Grégoire, *J. Phys. Chem. A*, **120** (2016) 3797-3809.
170. C. Gatti, A. Ponti, A. Camba i G. Paganis, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 8634-8644.
171. N.A. Caballero, F.J. Melendez, C. Muñoz-Caro i A. Niño, *Biophys. Chem.*, **124** (2006) 155-160.
172. A. Johns, D.S. Golko, P.A. Lauzon i D.M. Paton, *Eur. J. Pharmacol.*, **38** (1976) 71.
173. J.L. Segal i B.S. Brunnemann, *Pharmacotherapy*, **17** (1997) 415-423.

174. K.M. McEvoy, A.J. Windebank, N.J.R. Daube i P.A. Low, *N. Engl. J. Med.*, **321** (1989) 1567–1571.
175. S.R. Schwid, M.D. Petrie, M.P. McDermott, D.D. Tierney, D.H. Manson i A.D. Goodman, *Neurology*, **48** (1997) 817–821.
176. *Nowe rejestracje – UE – lipiec 2011. Aptekarz Polski.* (2011).
177. K.A. Solomon, O. Blacque i R. Venkatnarayan, *J. Mol. Struct.*, **1134** (2017) 190-198.
178. K. Boopathi i P. Ramasamy, *Optik*, **127** (2016) 3253-3258.
179. S. Gowri, K. Anitha, A. Suresh, T. Uma Devi, S. Selvanayagam, D. Sajan, A. Chandramohan i N. Lawrence, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **95** (2012) 73-9.
180. P. Nagapandiselvi, C. Baby i R. Gopalakrishnan, *Opt. Mater.*, **47** (2015) 398-405.
181. P.A. Laurent, *Acta Cryst.*, **18** (1965) 799.
182. M.R.J. Elsegood, D.A. Hussain i N.M. Sanchez-Ballester, *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.*, **63** (2007) o4044-o4044.
183. G. Smith, *Acta Crystallogr C*, **51** (1995) 1425-1427.
184. M. Slouf, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **57** (2001) o61-o62.
185. C.J. Adams, A. Angeloni, A.G. Orpen, T.J. Podesta i B. Shore, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 411-422.
186. A. Arunkumar, V. Mohankumar, R. Jagan i P. Ramasamy, *Optik*, **127** (2016) 5466-5471.
187. H.Y. Ye, L.Z. Chen i R.G. Xiong, *Acta Crystallogr B*, **66** (2010) 387-95.
188. P.P. Shi, L. Zhang i Q. Ye, *Acta Crystallogr C*, **68** (2012) o266-9.
189. H.-Y. Ye, H.-L. Cai, J.-Z. Ge i R.-G. Xiong, *J. Appl. Crystallogr.*, **43** (2010) 1031-1035.
190. S.R. Jebas, T. Balasubramanian i M.E. Light, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **62** (2006) o3481-o3482.
191. K. Al-Farhan, M. Khair i M. Ghazzali, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **68** (2012) o2246.
192. W. Yang, X. Lin, A.J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, N.R. Champness i M. Schroder, *CrystEngComm*, **2009** (2009) 67–81.
193. L.Z. Chen, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **65** (2009) o2350.
194. S. Athimoolam i S. Natarajan, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **62** (2006) o4219-o4221.
195. S. Athimoolam i R.K. Rajaram, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **61** (2005) o2764-o2767.
196. L.Z. Chen, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **65** (2009) o2349.
197. K.N. Truong, N. Lothmann i U. Englert, *Acta Crystallogr C Struct Chem*, **73** (2017) 525-530.
198. S. Athimoolam, K. Anitha i R.K. Rajaram, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **61** (2005) o2553-o2555.
199. V.O. Gelmboldt, E.V. Ganin i K.V. Domasevitch, *Acta Crystallogr C*, **63** (2007) o530-4.
200. V.O. Gelmboldt, L.V. Koroeva, E.V. Ganin, M.S. Fonari, M.M. Botoshansky i A.A. Ennan, *J. Fluorine Chem.*, **129** (2008) 632-636.
201. A.F. Crespi, D. Vega, A.K. Chattah, G.A. Monti, G.Y. Buldain i J.M. Lazaro-Martinez, *J Phys Chem A*, **120** (2016) 7778-7785.
202. G. Smith i U.D. Wermuth, *Acta Crystallogr C*, **66** (2010) o5-10.
203. V. Stilić i B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.*, **11** (2011) 4110-4119.
204. Y. Wang, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **66** (2010) o1553.
205. J.Y. Lu, Y. Zhang i J.E. Cmaidalka, *CrystEngComm*, **4** (2002).
206. S. Athimoolam i S. Natarajan, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **63** (2007) o2656-o2656.
207. S. Athimoolam i S. Natarajan, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **63** (2007) o963-o965.
208. Z.L. Wang, K.L. Yao, Z.L. Liu i H.J. Xu, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **64** (2008) o1192.

209. K. Gotoh, Y. Tabuchi, H. Akashi i H. Ishida, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **62** (2006) o4420-o4421.
210. H.D. Arman i E.R. Tiekink, *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **69** (2013) o1122-3.
211. A.S. Batsanov, M.A. Fox, T.G. Hibbert, J.A.K. Howard, R. Kivekas, A. Laromaine, R. Sillanpaa, C. Vinas i K. Wade, *Dalton Trans.*, **22** (2004) 3822-3828.
212. P. Ambalavanan, K. Palani, M.N. Ponnuswamy, R.A. Thirumuruhan, H.S. Yathirajan, B. Prabhuswamy, C.R. Raju, P. Nagaraja i K.N. Mohana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **393** (2003) 67-73.
213. J. Zhang, Y.-S. Xue, L.-L. Liang, S.-B. Reh, Y.-Z. Li, H.-B. Du i X.-Z. You, *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 7685.
214. K.M. Anderson, C.J. Baylies, A.H.M.M. Jahan, N.C. Norman, A.G. Orpen i J. Starbuck, *Dalton Trans.*, **32** (2003) 70.
215. C.G. Barry, E.C. Turney, C.S. Day, G. Saluta, G.L. Kucera i U. Bierbach, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 7159.
216. S. Chadwick, U. Englich, M.O. Senge, B.C. Noll i K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics*, **17** (1998) 3077.
217. M. Chakravarty, S. Pailloux, S. Ouizem, K.A. Smith, E.N. Duesler, R.T. Paine, N.J. Williams i R.D. Hancock, *Polyhedron*, **33** (2012) 327.
218. L. Dastychova, M. Sotolarova, D. Dastych, J. Taraba, M. Necas i J. Prihoda, *Polyhedron*, **26** (2007) 4250.
219. A. Dimitrov, I. Hartwick, B. Ziemer, D. Heidemann i M. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631** (2005) 2439.
220. V. Jevtovic, D. Vidovic i S. Ivkovic, *Cont. Mat.*, **2** (2011) 55.
221. L.H. Klemm, T.J.R. Weakley, M. Yoon i R.S. Clegg, *J. Heterocycl. Chem.*, **37** (2000) 763.
222. J. Marek i J. Prihoda, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, **212** (1997) 399.
223. S.P. Petrosyants, A.B. Ilyukhin, Z.h.V. Dobrokhotor, N.N. Efimov i V.M. Novotortsev, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)*, **43** (2017) 352.
224. S. Schoenberger, S. Kroehauer, T.M. Klapoetke i K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640** (2014) 898.
225. R. Sevcik i J. Prihoda, *Polyhedron*, **85** (2015) 161.
226. R. Sevcik, J. Prihoda i M. Necas, *Polyhedron*, **24** (2005) 1855.
227. R. Sevcik, J. Prihoda i M. Necas, *Polyhedron*, **124** (2017) 96.
228. X. Shan, A. Ellern, I.A. Guzei i J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 3854.
229. W. Su, M. Hong, J. Weng, Y. Liang, Y. Zhao, R. Cao, Z. Zhou i A.S.C. Chan, *Inorg. Chim. Acta*, **331** (2002) 8.
230. E.W.Y. Tido, G.O.R.A.v. Ekenstein, A. Meetsma i P.J.v. Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **47** (2008) 143.
231. P. Vaqueiro i M.L. Romero, *Inorg. Chem.*, **48** (2009) 810.
232. H.-T. Wang i X.-L. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **71** (2015) 318.
233. S. Wohlert, M. Wriedt, I. Jess i C. Nather, *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.*, **66** (2010) m1256.
234. T. Wu, X. Bu, P. Liao, L. Wang, S.-T. Zheng, R. Ma i P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 3619.
235. E. Galardon, T. Roger, P. Deschamps, P. Roussel, A. Tomas i I. Artaud, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 10068.
236. V. Novomestska, J. Marek i J. Prihoda, *Polyhedron*, **18** (1999) 2723.
237. S. Bianketti, A.J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, N.R. Champness i M. Schroder, *CrystEngComm*, **11** (2009) 763.
238. S. Sain, T.K. Maji, G. Mostafa, T.-H. Lu i N.R. Chaudhuri, *J. Coord. Chem.*, **56** (2003) 1157.
239. S. Abram, C. Maichle-Mossmer i U. Abram, *Polyhedron*, **17** (1998) 131.
240. E. Galardon, T. Roger, P. Deschamps, P. Roussel, A. Tomas i I. Artaud, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 10068-10070.



241. A. Ozola, J. Ozols i J. Asaks, *J. Struct. Chem.*, **21** (1980) 790-793.
242. A.D. Ozola, Y.K. Ozols i Y.V. Ashaks, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, (1979) 287.
243. A.D. Ozola, Y.K. Ozols, Y.V. Ashaks i A.F. Ievins, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, (1976) 486.
244. A.D. Ozola, Y.K. Ozols, A.F. Mishnev, Y.Y. Bleidelis, Y.V. Ashaks i Y.A. Bankovskii, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, (1986) 291.
245. A.D. Ozola, Y.K. Ozols, Y.A. Tsirule i A.F. Ievins, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.*, (1976) 484.
246. S. Wategaonkar i A. Bhattacharjee, *J Phys Chem A*, **122** (2018) 4313-4321.
247. K.N. Kumar i R. Ramesh, *Spectrochim. Acta, Part A*, **60** (2004) 2913–2918.
248. Z.-L. Jing, R.-N. Li i N. Yang, *Acta Cryst. E*, **63** (2007) o3001.
249. STOE i C. GmbH, *X-Area Darmstadt*, (2015).
250. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard i H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, **42** (2009) 339-341.
251. L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **45** (2012) 849–854.
252. O. Diffraction, *CrysAlis CCD i CrysAlis RED*. Abingdon, Anglia, Oxford Diffraction Ltd. (2008).
253. E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M.v. Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C.F. Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A.v. Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P.v.d. Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G.v. Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E.v. Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G.t. Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M.v. Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo i A.L. Yakovlev, *SCM*. Amsterdam, (2013).
254. C.F. Guerra, J.G. Snijders, G.t. Velde i E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **99** (1998) 391-403.
255. A.P. Scott i L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16502-16513.
256. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1998) 3098-3100.
257. C. Lee, W. Yang i R.G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **37** (1988) 785-789.
258. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A.M. Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle i J.A. Pople, *Gaussian98*. Pittsburgh, PA, (1998).
259. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1998) 3098–3100.
260. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R.

- Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman i D.J. Fox, *Gaussian09*. Wallingford CT, (2016).
261. B. Miehlisch, A. Savin, H. Stoll i H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157** (1989) 200–206.
262. S.H. Vosko, L. Wilk i M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200–1211.
263. S. Grimme, S. Ehrlich i L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, **32** (2011) 1456–1465.
264. M.A. Spackman i D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **11** (2009) 19–32.
265. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka i M.A. Spackman, *CrystalExplorer (Version 3.1)*. University of Western Australia (2012).
266. M. Kieninger i O.N. Ventura, *International Journal of Quantum Chemistry*, **111** (2011) 1843–1857.
267. H.S. Biswal, P.R. Shirhatti i S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 6944–6955.
268. R.A. Spurr i H.F. Byer, *J. Phys. Chem.*, **62** (1958) 425–428.
269. O.P. Yablonskii, N.M. Rodionova i L.F. Lapuka, *Zhurnal prikladnoi Spektroskopii*, **19** (1973) 654–657.
270. Dołęga, Marynowski, Baranowska, Śmiechowski i Stangret, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 836–843.
271. G.E. Cami, E.E. Chufan, J.C. Pedregosa i E.L. Varetta, *J. Mol. Struct.*, **570** (2001) 119–127.
272. A.V. Szeghalmi, L. Leopold, S. Pinzaru, V. Chis, I. Silaghi-Dumitrescu, M. Schmitt, J. Popp i W. Kiefer, *Biopolymers*, **78** (2005) 298.
273. M. Wandas, J. Lorenc, E. Kucharska, M. Mączka i J. Hanuza, *J. Raman. Spectrosc.*, **39** (2008) 832.
274. E. Romano, N.A.J. Soria, R. Rudyk i S.A. Brandán, *Molecular Simulation*, **38** (2012) 561–566.
275. Z.A. Tehrani, Z. Jamshidi, M.J. Javan i A. Fattahi, *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 4338–4347.
276. V. Arjunan, R. Santhanam, M.K. Marchewka i S. Mohan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **122** (2014) 315–330.
277. E.J. Baerends, T. Ziegler, J. Autschbach, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, L. Cavallo, D.P. Chong, L. Deng, R.M. Dickson, D.E. Ellis, M.v. Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, C.F. Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A.v. Gisbergen, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P.v.d. Hoek, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, J.W. Kaminski, G.v. Kessel, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, E.v. Lenthe, D.A. McCormack, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, W. Ravenek, J.I. Rodríguez, P. Ros, P.R.T. Schipper, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G.t. Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M.v. Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo i A.L. Yakovlev, *SCM*. Amsterdam, (2013).
278. C.F. Guerra, J.G. Snijders, G.t. Velde i E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc*, **99** (1998) 391.
279. A.E. Reed, L.A. Curtiss i F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88** (1988) 899.
280. J. Chojnacki, *Polyhedron*, **27** (2008) 969–976.
281. G. Zundel i B. Brzezinski, *Polish J. Chem.*, **72** (1998) 172–192.
282. A.D. McNaught i A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology. Gold Book*. International Union of Pure and Applied Chemistry (2014).
283. N.E. Borisova, M.D. Reshetova i Y.A. Ustynyuk, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 46–79.
284. M.B. Smith i J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, Fifth Edition*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2001.
285. S. Bennour i J. Toullec, *Can. J. Chem.*, **77** (1999) 760–773.
286. J. Hine i C.Y. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 2669–2676.
287. C.Y. Yeh i F.C. Schmalstieg, *J. Org. Chem.*, **35** (1970) 340–344.
288. A. Williams i M.L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2502–2508.
289. J.M. Sayer, B. Pinsky, A. Schonbrunn i W. Washtien, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 7998–8009.
290. J. Hine, J.P. Zeigler i M. Johnston, *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 3540–3545.
291. E.H. Cordes i W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2843–2848.

292. R.H. Kayser i R.M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3379–3387.
293. T. Okuyama, H. Shibuya i T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1982) 730-736.
294. A. Kwiecień i Z. Ciunik, *Molecules*, **20** (2015) 14365–14376.
295. K. Wajda-Hermanowicz, D. Pieniążczak, R. Wróbel, A. Zatajska, Z. Ciunik i S. Berski, *J. Mol. Struct.*, **1114** (2016) 108-122.
296. S. Berski, A.J. Gordon i Z. Ciunik, *J. Mol. Model.*, **21** (2015) 1-17.
297. K. Wajda-Hermanowicz, D. Pieniążczak, A. Zatajska, R. Wróbel, K. Drabent i Z. Ciunik, *Molecules*, **20** (2015) 17109–17131.
298. W.v. Miller, *J. Ploehl. Ber.*, **31** (1896) 2699.
299. T. Crowell, D.H. O'Brien i M. Neveu, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 2043-2044.
300. R.L. Reeves, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 3129-3135.
301. Y. Ogata i A. Kawasaki, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 1058-1061.
302. P. Zuman, *ARKIVOC*, **(i)** (2002) 85-140.
303. M.D. Cohen, *J. Chem. Soc. B*, **0** (1968) 373.
304. B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford i K. Wade, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2019.
305. H. Szatyłowicz i N. Sadlej-Sosnowska, *J. Chem. Inf. Model.*, **50** (2010) 2151.
306. K.T. Mahmudov i A.J.L. Pombeiro, *Chem. Eur. J.*, **22** (2016) 16356-16398.
307. M. Islam, M. Razzak, M. Karim i A.H. Mirza, *Tetrahedron Lett.*, **58** (2017) 1429-1432.