



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: Damian Rosiak

Dyscyplina naukowa: Chemia

## ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Synteza, właściwości i struktura wybranych pochodnych tiomocznika oraz ich związków kompleksowych z kationami metali o konfiguracji  $d^{10}$

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Synthesis, properties and structure of selected thiourea derivatives and their complexes with  $d^{10}$ -metal cations

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
prof. dr hab. inż. Jarosław Chojnacki	dr inż. Andrzej Okuniewski

Gdańsk, rok 2020





## OŚWIADCZENIE

Autor rozprawy doktorskiej: Damian Rosiak

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~\* na bezpłatne korzystanie z mojej rozprawy doktorskiej zatytułowanej:

Synteza, właściwości i struktura wybranych pochodnych tiomocznika oraz ich związków kompleksowych z kationami metali o konfiguracji  $d^{10}$  do celów naukowych lub dydaktycznych.<sup>1</sup>

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

Świadomy odpowiedzialności karnej z tytułu naruszenia przepisów ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2006 r., nr 90, poz. 631) i konsekwencji dyscyplinarnych określonych w ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. z 2012 r., poz. 572 z późn. zm.),<sup>2</sup> a także odpowiedzialności cywilno-prawnej oświadczam, że przedkładana rozprawa doktorska została napisana przeze mnie samodzielnie.

Oświadczam, że treść rozprawy opracowana została na podstawie wyników badań prowadzonych pod kierunkiem i w ścisłej współpracy z promotorem prof. dr. hab. inż. Jarosławem Chojnackim, ~~drugim promotorem <drugi promotor>~~, promotorem pomocniczym dr. inż. Andrzejem Okuniewskim, ~~ko-promotorem <ko-promotor>~~\*.

Niniejsza rozprawa doktorska nie była wcześniej podstawą żadnej innej urzędowej procedury związanej z nadaniem stopnia doktora.

Wszystkie informacje umieszczone w ww. rozprawie uzyskane ze źródeł pisanych i elektronicznych, zostały udokumentowane w wykazie literatury odpowiednimi odnośnikami zgodnie z art. 34 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych.

Potwierdzam zgodność niniejszej wersji pracy doktorskiej z załączoną wersją elektroniczną.

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

Ja, niżej podpisany, wyrażam zgodę/~~nie wyrażam zgody~~\* na umieszczenie ww. rozprawy doktorskiej w wersji elektronicznej w otwartym, cyfrowym repozytorium instytucjonalnym Politechniki Gdańskiej, Pomorskiej Bibliotece Cyfrowej oraz poddawania jej procesom weryfikacji i ochrony przed przywłaszczeniem jej autorstwa.

Gdańsk, dnia .....

.....  
*podpis doktoranta*

\*) niepotrzebne skreślić

<sup>1</sup> Zarządzenie Rektora Politechniki Gdańskiej nr 34/2009 z 9 listopada 2009 r., załącznik nr 8 do instrukcji archiwalnej PG.

<sup>2</sup> Ustawa z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym: Rozdział 7 Odpowiedzialność dyscyplinarna doktorantów, Art. 226.



# Podziękowania

Chciałbym podziękować tym wszystkim, bez pomocy i wsparcia których praca ta nie mogłaby powstać.

- Prof. dr. hab. inż. Jarosławowi Chojnackiemu za opiekę merytoryczną, cenne uwagi i sugestie, za zaangażowanie, dzięki któremu możliwe było napisanie tej pracy.
- Dr. inż. Andrzejowi Okuniewskiemu za przygotowanie do samodzielnego prowadzenia badań i nieocenioną pomoc udzielaną w trakcie przygotowywania pracy doktorskiej, za cierpliwość i wyrozumiałość oraz motywację do krytycznego spojrzenia na problematykę badawczą.
- Prof. dr hab. inż. Barbarze Becker za wieloletnią opiekę mentorską i rozpalenie ciekawości naukowej.
- Prof. dr hab. inż. Marii Milewskiej za skrupulatne sprawdzanie moich sprawozdań rocznych, za konsultacje i cenne uwagi.
- Pracownikom Katedry Chemii Nieorganicznej za przekazaną wiedzę, pomoc w zakresie technik eksperymentalnych oraz naukową lecz prawdziwie przyjacielską atmosferę pracy.

Chciałbym także złożyć specjalne podziękowania moim rodzicom Krystynie i Ryszardowi, rodzeństwu i przyjaciołom za nieustanne wsparcie oraz motywację.

Dziękuję



# Wykaz skrótów i oznaczeń

(→ . . .)	patrz . . .
○	środek symetrii
1-ac-3-ditu	1-acylo-3-(dipodstawiony)tiomocznik (→ 2.1.1)
1-ac-3-monotu	1-acylo-3-(monopodstawiony)tiomocznik (→ 2.1.1)
$a, b, c$	długości boków komórki elementarnej
$\alpha, \beta, \gamma$	kąty pomiędzy krawędziami komórki elementarnej
<b>a, b, c</b>	wektory sieciowe
<b>A</b>	pierścień fenyłowy grupy benzoilowej w ligandzie benzoilotiomocznikowym (→ 3.2)
$Ag^n$	związek kompleksowy srebra(I) o numerze $n$ (→ 4.8)
<b>B</b>	pierścień w ligandzie benzoilotiomocznikowym powstały w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H···O (→ 3.2)
<b>B'</b>	pierścień w ligandzie benzoilotiomocznikowym powstały w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H···N (→ 4.2.2)
<sup>t</sup> Bu	grupa <i>tert</i> -butylowa (1,1-dimetyloetylowa)
[BW]	badania własne
Bz(X)PhTu	1-benzoilo-3-(fenylo-pochodne)tiomocznika (→ 4)
Bz(X)PyTu	1-benzoilo-3-(pirydino-pochodne)tiomocznika (→ 4)
Bz(X)PyrTu	1-benzoilo-3-(pirymidyno-pochodne)tiomocznika (→ 4)
<b>C</b>	pierścień w ligandzie benzoilotiomocznikowym pochodzący z użytej aminy (→ 3.2)
$Cd^n$	związek kompleksowy kadmu(II) o numerze $n$ (→ 4.9)
<b>Cg</b>	środek geometryczny pierścienia
CSD	Cambridge Structural Database (wersja 5.40, aktualizacja listopad 2018)
$Cu^n$	związek kompleksowy miedzi(I) o numerze $n$ (→ 4.7)
$d$	odległość pomiędzy środkami geometrycznymi pierścieni (→ 2.4.2)
$d_{calc}$	gęstość wyznaczona na podstawie eksperymentu dyfrakcyjnego
DMSO	dimetylosulfotlenek
$F(000)$	czynnik struktury dla $h = k = l = 0$ , wyrażający liczbę elektronów w komórce elementarnej
$Hg^n$	związek kompleksowy rtęci(II) o numerze $n$ (→ 4.10)
$\mathcal{H}^n$	utleniona, heterocykliczna pochodna tiomocznika o numerze $n$ (→ 4.6)
$I'$	parametr identyczności struktur (→ 2.5.2)

$\kappa$	oznaczenie donorowego atomu liganda
$\mathcal{K}^n$	produkt kondensacji pochodnej benzoilotiomocznika o numerze $n$ ( $\rightarrow$ 4.6.5)
L	dowolny ligand
LK	liczba koordynacyjna ( $\rightarrow$ 2.5)
$\mathcal{L}^n$	nieutleniony ligand benzoilotiomocznikowy o numerze $n$ ( $\rightarrow$ 4)
$M$	masa molowa
$\mathcal{M}^n$	pochodna benzoilomocznika o numerze $n$ ( $\rightarrow$ 4.6.4)
Me	grupa metylowa
$\mu$	współczynnik absorpcji
$\mu_n$	oznaczenie liganda mostkującego $n$ centrów metalicznych
$n$	liczba naturalna
$N_{\text{ref}}$	liczba zmierzonych refleksów
[O]	Utleniacz
Ph	grupa fenylowa
Py	grupa pirydynowa
Pyr	grupa pirymidynowa
$\Pi$	parametr identyczności komórek elementarnych ( $\rightarrow$ 2.5.2)
R	dowolny podstawnik alkilowy lub aryłowy, chyba że w tekście zaznaczono inaczej
$R_{\text{int}}, R_1, wR_2$	współczynniki rozbieżności
RMSD	odchylenie średnie kwadratowe
$T_{\text{exp}}$	temperatura pomiaru
THF	tetrahydrofuran
$\tau_n$	parametr strukturalny, gdzie $n$ określa liczbę koordynacyjną ( $\rightarrow$ 2.5)
tu	tiomocznik
ur	mocznik
$V$	objętość komórki elementarnej
$Z$	liczba wystąpień indywiduów opisanych wzorem sumarycznym w komórce elementarnej

Kolory użyte przy wizualizacji cząsteczek są zestandaryzowane i odpowiadają następującym atomom:



Wartości indeksów geometrycznych  $\tau_4'$  zostały obliczone przy pomocy skryptu autorstwa dr. inż. Andrzeja Okuniewskiego, który jest dostępny pod adresem:

<http://kchn.pg.gda.pl/geom/>



Parametry identyczności komórek elementarnych II zostały obliczone przy pomocy skryptu autorstwa dr. inż. Andrzeja Okuniewskiego, który jest dostępny pod adresem:

<http://kchn.pg.gda.pl/simpi/>

Powierzchnie Hirshfelda wygenerowane zostały przy pomocy pakietu CrystalExplorer [1] (wersja 17.5), który jest dostępny pod adresem:

<http://crystalexplorer.scb.uwa.edu.au/>

Rysunki zamieszczone w pracy zostały wykonane z użyciem programów: Olex<sup>2</sup> (wersja 1.2) [2] i Mercury (wersja 4.1.0) [3]. Elipsoidy drgań termicznych wyrysowane zostały na poziomie prawdopodobieństwa 50%. Wiązania koordynacyjne zostały pogrubione. Fragmenty cząsteczek narysowane przerywanymi wiązaniami oznaczają część nieuporządkowaną. Oddziaływania niekowalencyjne zaznaczono przerywanymi kreskami.

Sześcioliterowe oznaczenia w nawiasach kwadratowych są kodami odpowiednich struktur zdeponowanych w bazie Cambridge Structural Database (CSD). Dostęp do bazy jest możliwy poprzez stronę:

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>

Wykaz wszystkich zsyntezowanych i omówionych związków znajduje się na stronach dołączonych do pracy. Dysertacja w formie pliku .pdf oraz pliki .cif ze strukturami omawianych związków nagrane są na dołączonym do pracy nośniku pamięci typu pendrive.

# Streszczenie

Przedstawiona rozprawa doktorska poświęcona jest 1-benzoilotiomicznikom i produktom ich reakcji z halogenkami metali o konfiguracji elektronowej  $d^{10}$  (miedziowce na +1 stopniu utlenienia i cynkowce na +2 stopniu utlenienia) ze szczególnym nastawieniem na ich związki kompleksowe. Istota i cel takich badań przedstawione są we wstępie pracy.

Na początku części teoretyczno-literaturowej opisane zostały pochodne tiomicznika ze szczególnym uwzględnieniem 1-acylotiomiczników. Następnie scharakteryzowane zostały metale tworzące kationy o konfiguracji elektronowej  $d^{10}$ , które wykorzystano do syntezy połączeń kompleksowych. W dalszej części opisano, czym są związki kompleksowe oraz przedstawiono ich podział ze względu na wymiarowość oddziaływań oraz geometrię ich centrów koordynacyjnych. Omówiono także motywy strukturalne tworzone przez związki kompleksowe 1-acylotiomiczników z miedziowcami i cynkowcami. Zakończeniem tej części jest opis oddziaływań występujących w przedstawianych w dalszej części strukturach krystalicznych i zestawienie stosowanych parametrów.

Następnym rozdziałem jest część eksperymentalna, w której przedstawiono techniki badawcze, oraz opisy syntez 1-benzoilotiomiczników i ich związków kompleksowych z halogenkami miedziowców i cynkowców. Kolejny rozdział zawiera opis otrzymanych 1-benzoilotiomiczników, związków kompleksowych oraz produktów reakcji pobocznych. Zsyntezowanie dużej liczby ligandów o różnym rozmieszczeniu podstawników oraz użycie różnych halogenków metali pozwoliło na otrzymanie szerokiej gamy związków kompleksowych, co z kolei dało możliwość prowadzenia dyskusji na temat wpływu części organicznej oraz nieorganicznej na ich finalną strukturę. Na zakończenie podjęta została dyskusja wyników i analiza porównawcza otrzymanych związków. Najważniejsze wnioski płynące z zaprezentowanego materiału badawczego zebrane zostały w odrębnym rozdziale.

Do pracy dołączone są trzy załączniki – pierwszy stanowią parametry krystalograficzne omawianych związków, drugi – parametry wiązań wodorowych, a trzeci – podsumowanie działalności naukowej i dydaktycznej. Pracę kończy bibliografia. Ponadto na nośniku pamięci dołączone są dane strukturalne w postaci plików .cif oraz elektroniczna wersja pracy w postaci pliku .pdf. Wykaz wszystkich zsyntezowanych i omówionych związków znajduje się na stronach dołączonych do pracy.

# Abstract

The presented doctoral dissertation is devoted to 1-benzoylthioureas and products of their reaction with halides of metals with the  $d^{10}$  electron configuration (group 11 elements on +1 oxidation state and group 12 elements on +2 oxidation state) with a special focus on their complex compounds. The essence and purpose of such research are presented in the introduction to the work.

At the beginning of the theoretical and literature part, thiourea derivatives were described with particular emphasis on 1-acylthiourea. Next, the metals forming cations with  $d^{10}$  electron configuration, which were used for the synthesis of complexes were characterized. In the following, one finds definition of complex compounds, their division due to the dimensionality of interactions and the geometry of their coordination centres are described. Structural motifs created by complex compounds of 1-acylthioureas with group 11 and 12 elements are also discussed. The end of this part is a description of the interactions occurring in the presented crystal structures and a list of parameters used for their description.

The next chapter is the experimental part, in which research techniques, syntheses of 1-benzoylthioureas and their complexes with group 11 and 12 halides are presented. The next chapter describes the obtained 1-benzoylthioureas, complexes and side reaction products. The synthesis of a large number of ligands with different substituent arrangement and the use of various metal halides allowed me to obtain a wide range of complexes, which in turn gave the opportunity to discuss the impact of organic and inorganic parts on their final structure. Finally, a discussion of the results and a comparative analysis of the obtained compounds were undertaken. The most important conclusions from the presented research material were collected in a separate chapter.

Three appendices are added to the thesis – the first contains the crystallographic parameters of the compounds, the second – the parameters of hydrogen bonds, and the third – a summary of my scientific and didactic activities. Bibliography ends the work. In addition, structural data in the form of .cif files and an electronic version of the work in the form of a .pdf file are included on USB flash drive. The list of all synthesized and discussed compounds can be found on the pages attached to the work.

# Spis treści

Wykaz skrótów i oznaczeń .....	6
Streszczenie .....	10
Abstract.....	11
Spis treści.....	12
1. Wprowadzenie .....	15
1.1. Wstęp.....	15
1.2. Założenia i cel pracy.....	16
2. Część teoretyczno-literaturowa .....	19
2.1. Tiomoczniki.....	19
2.1.1. 1-Acylotiomoczniki .....	20
2.2. Metale tworzące kationy o konfiguracji elektronowej $d^{10}$ .....	25
2.2.1. Miedziowce.....	26
2.2.2. Cynkowce .....	29
2.3. Związki kompleksowe.....	32
2.3.1. Hybrydowe związki organiczno-nieorganiczne .....	33
2.3.2. Związki kompleksowe pochodnych 1-acylotiomocznika z miedziowcami i cynkowcami.....	36
2.4. Wybrane oddziaływania międzycząsteczkowe stabilizujące struktury krystaliczne..	43
2.4.1. Wiązania wodorowe .....	43
2.4.2. Asocjacja warstwowa .....	47
2.4.3. Wiązania halogenowe i chalcogenowe.....	49
2.5. Pomocnicze parametry strukturalne .....	51
2.5.1. Indeksy geometryczne .....	51
2.5.2. Parametr identyczności komórek elementarnych .....	53
2.5.3. Parametr izostrukturalności .....	53
3. Część eksperymentalna.....	55
3.1. Techniki eksperymentalne.....	55
3.1.1. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów .....	55
3.1.2. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR).....	55

3.1.3.	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).....	55
3.1.4.	Pomiar temperatur topnienia.....	55
3.1.5.	Obliczenia teoretyczne.....	56
3.2.	Syntezy .....	56
3.2.1.	Synteza pochodnych 1-benzoilotiomocznika .....	57
3.2.2.	Synteza związków kompleksowych .....	57
4.	Wyniki .....	59
4.1.	1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu aniliny i jej monopodstawionych pochodnych.....	61
4.1.1.	1-Benzoilo-3-fenylotiomocznik.....	61
4.1.2.	1-Benzoilo-3-(metylofenylo)tiomoczniki.....	63
4.1.3.	1-Benzoilo-3-(chlorofenylo)tiomoczniki.....	65
4.1.4.	1-Benzoilo-3-(bromofenylo)tiomoczniki.....	67
4.1.5.	1-Benzoilo-3-(jodofenylo)tiomoczniki.....	70
4.1.6.	1-Benzoilo-3-(hydroksyfenylo)tiomoczniki .....	74
4.1.7.	1-Benzoilo-3-(metoksyfenylo)tiomoczniki .....	77
4.2.	1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu 2-aminopirydyny i jej pochodnych .80	
4.2.1.	1-Benzoilo-3-(2-pirydylo)tiomocznik .....	80
4.2.2.	1-Benzoilo-3-(metylopiryd-2-ylo)tiomoczniki.....	82
4.3.	1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu 2-aminopirymidyny i jej metylowej pochodnej.....	86
4.3.1.	1-Benzoilo-3-(2-pirymidynylo)tiomocznik .....	86
4.3.2.	1-Benzoilo-3-(4-metylo-2-pirymidynylo)tiomocznik i jego solwaty .....	86
4.4.	1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu innych amin pierwszorzędowych....	92
4.4.1.	1-Benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik .....	92
4.4.2.	1-Benzoilo-3- <i>tert</i> -butylotiomocznik.....	93
4.5.	1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu amin drugorzędowych.....	95
4.5.1.	1-Benzoilo-3,3-difenylotiomocznik.....	95
4.5.2.	1-Benzoilo-3-fenylo-3-(2-naftylo)tiomocznik.....	95
4.6.	Produkty reakcji pobocznych .....	96
4.6.1.	Produkty oksydacyjnej heterocyklizacji pochodnych 1-ac-3-ditu.....	96
4.6.2.	Produkty oksydacyjnej heterocyklizacji pochodnych Bz(X)PyTu.....	102

4.6.3.	Produkty oksydacyjnej heterocyklizacji pochodnych Bz(X)PyrTu .....	107
4.6.4.	Pochodne benzoilomocznika .....	109
4.6.5.	Produkty kondensacji.....	112
4.7.	Związki kompleksowe miedzi(I) .....	114
4.8.	Związki kompleksowe srebra(I) .....	146
4.9.	Związki kompleksowe kadmu(II) .....	148
4.10.	Związki kompleksowe rtęci(II) .....	150
5.	Podsumowanie i dyskusja.....	199
	Wnioski.....	217
	Załącznik A. Parametry krystalograficzne omawianych związków .....	219
	Załącznik B. Parametry wiązań wodorowych .....	235
	Załącznik C. Działalność naukowa i dydaktyczna .....	255
	Bibliografia.....	263

# 1. Wprowadzenie

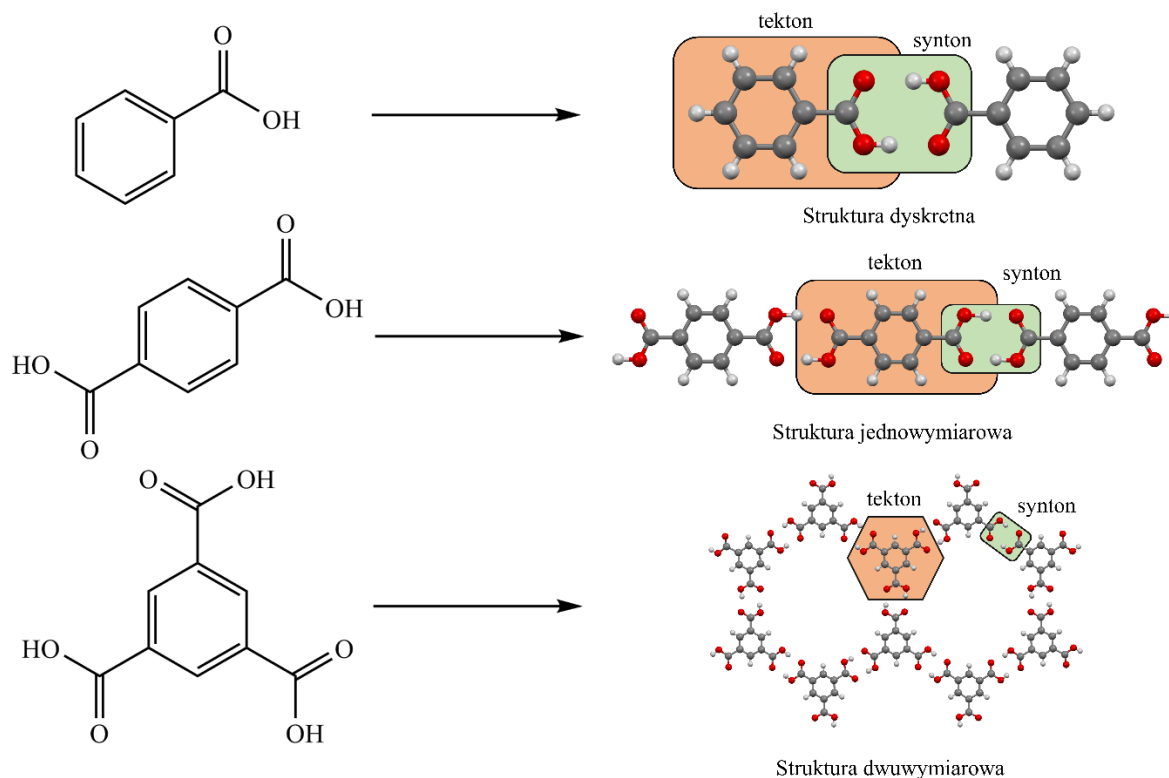
## 1.1. Wstęp

Inżynieria krystaliczna to dynamicznie rozwijający się obszar nauki, łączący w sobie chemię organiczną i nieorganiczną, krystalografię oraz chemię fizyczną, teoretyczną i supramolekularną. Jednym z głównych założeń inżynierii krystalicznej jest poznanie oddziaływań międzycząsteczkowych w celu projektowania i otrzymywania kryształów o określonej strukturze i właściwościach [4]. Dotyczy to przede wszystkim kryształów związków, które mogą znaleźć zastosowanie w praktyce, np. jako materiały wykazujące konkretne właściwości optyczne [5], [6] magnetyczne, [7], katalityczne [8] lub mechaniczne [9], oraz takich, które wykazują działanie lecznicze [10-11].

Realizacja powyższych celów jest możliwa poprzez poznanie i zrozumienie oddziaływań międzycząsteczkowych, głównie takich jak: silne i słabe wiązania wodorowe, oddziaływania z udziałem atomów halogenów, chalcogenów, elektronów  $\pi$  układów aromatycznych i *quasi*-aromatycznych, czy też oddziaływania van der Waalsa [12-16]. Większość z powyższych interakcji cechuje kierunkowość, co prowadzi do agregacji cząsteczek/jonów w kryształach i utworzenia charakterystycznych motywów strukturalnych (tektonów i syntonów supramolekularnych) [17]. W ujęciu inżynierii krystalicznej, syntonem nazywany jest fragment cząsteczki, zawierający grupę atomów zdolnych do tworzenia charakterystycznych i przewidywalnych motywów oddziaływań niekowalencyjnych łączących cząsteczki w kryształach. Tektony zaś są cząsteczkowymi blokami budulcowymi, posiadającymi w swojej strukturze peryferyjnie ustawione grupy funkcyjne, zdolne do tworzenia wiązań wodorowych lub halogenowych. Ich rozmieszczenie i liczba decyduje o topologii sieci krystalicznej [12] (Rys. 1).

W związku z tym, że zachowanie grup funkcyjnych w cząsteczce podczas krystalizacji zależy od charakteru i położenia wszystkich grup funkcyjnych, struktury krystaliczne rzadko wynikają w sposób prosty z budowy tworzących je cząsteczek. Ponadto, podczas krystalizacji, może dojść do włączenia cząsteczek rozpuszczalnika do sieci krystalicznej, co następuje w celu zminimalizowania pustej przestrzeni w sieci, albo w celu skompensowania braku równowagi pomiędzy liczbą donorów i akceptorów wiązań wodorowych. Pomimo wielu badań ukierunkowanych na otrzymywanie konkretnych kryształów, przewidywanie ich dokładnej budowy i właściwości jest nadal dużym wyzwaniem dla naukowców [18-20].

Aby zrealizować główny cel inżynierii krystalicznej, jakim jest umiejętność dokładnego przewidywania struktur krystalicznych, niezbędne jest przebadanie jak największej liczby związków o podobnej budowie. Dzięki temu poszerzana jest wiedza na temat oddziaływań międzycząsteczkowych.



Rys. 1. Przykład „kontrolowania” sieci supramolekularnej przy użyciu podejścia tektonowego i syntonowego. Syntonem we wszystkich strukturach są symetryczne wiązania wodorowe między grupami karboksylowymi, tektonem jest pierścień aromatyczny z odpowiednią liczbą i rozmieszczeniem syntonów. Na podstawie [12], [BENZAC01],[TEPHTH] [LERSAD].

## 1.2. Założenia i cel pracy

Jednym z praktycznych podejść pozwalających na realizację celów inżynierii krystalicznej jest badanie budowy wewnętrznej kryształów zbudowanych z cząsteczek o podobnych motywach strukturalnych, posiadających małą liczbę grup funkcyjnych. Metodę tę stosuje się aby ograniczyć liczbę niekwalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Zmniejsza to liczbę możliwości rozmieszczenia cząsteczek w kryształach, ale także umożliwia określenie wpływu modyfikacji strukturalnych na występowanie oraz powtarzalność typów oddziaływań i syntonów.

Celem przeprowadzonych badań było zdobycie wiedzy na temat oligo- oraz polimerycznych związków kompleksowych halogenków metali z pochodnymi benzoilotiomicznika i ustalenie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na upakowanie cząsteczek w ciałach stałych. W szczególności skupiłem się na tym, jak wielkość atomu chlorowca wpływa na strukturę krystaliczną połączeń kompleksowych metali o konfiguracji elektronowej  $d^{10}$  (miedziowce na +1 stopniu utlenienia i cynkowce na +2) ze związkami zawierającymi jednocześnie grupę karbonylową i grupę tiokarbonylową.



Główne etapy pracy objęły:

- Dobór i syntezę wybranych 1-benzoiłotiomoczników, ze względu na ich aspekty topologiczne.
- Badanie chemizmu reakcji 1-benzoiłotiomoczników z halogenkami miedziowców i cynkowców z uwzględnieniem podatności na reakcje poboczne, np. cyklizację.
- Otrzymanie hybrydowych struktur organiczno-nieorganicznych (nowe materiały).
- Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych ze szczególnym naciskiem na badanie wpływu słabych oddziaływań (halogenowych, chalkogenowych, metalofilowych,  $\pi \cdots \pi$  itp.) na upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej.
- Określenie wpływu podstawnika w cząsteczce liganda (jego rodzaj i położenie w pierścieniu) na oddziaływania międzycząsteczkowe.
- Określenie wpływu rozpuszczalnika na przebieg reakcji i krystalizacji (potencjalne otrzymanie form polimorficznych lub solwatów).
- Identyfikacja oraz charakterystyka stałych syntonów i motywów supramolekularnych, tworzonych przez serie pochodnych 1-benzoiłotiomocznika i ich związków kompleksowych.
- Analiza otrzymanych związków przy pomocy metod inżynierii krystalicznej (wyznaczanie energii oddziaływań, analiza kontaktów, powierzchnie Hirshfelda itp.).

Przeprowadzone badania, ze względu na modyfikację, zarówno liganda, jak i użytych soli, mają charakter wielowymiarowy. W obrębie soli zmianie ulegał, zarówno kation mający konfigurację  $d^{10}$ , jak i anion halogenkowy. Użyte ligandy organiczne były tak dobrane, aby sprawdzić, jak różne rodzaje podstawników przyłączonych do rdzenia 1-benzoiłotiomocznika i ich położenie w cząsteczce, wpłynę na strukturę otrzymanych związków. Ponadto, badałem, jak na przebieg krystalizacji wpływa zmiana rozpuszczalnika. Powyższe zmienne są przedstawione na diagramie poniżej (Rys. 2).



Rys. 2. Główne czynniki ulegające zmianie, wpływające na strukturę krystaliczną otrzymanych związków kompleksowych.

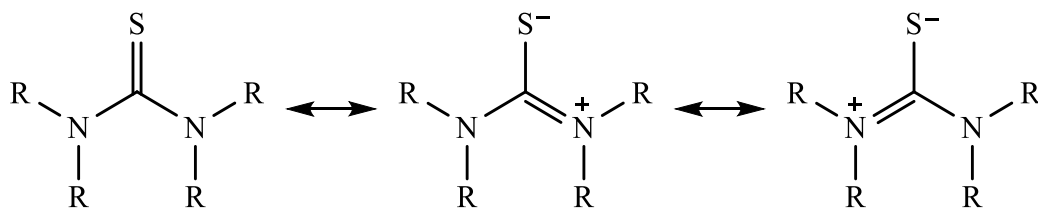


## 2. Część teoretyczno-literaturowa

Na początku części teoretycznej opiszę pochodne tiomocznika ze szczególnym uwzględnieniem 1-acylotiomoczników. Następnie opiszę metale tworzące kationy o konfiguracji elektronowej  $d^{10}$ , które wykorzystałem do syntezy połączeń kompleksowych. W kolejnych rozdziałach opiszę czym są związki kompleksowe oraz przedstawię ich podział ze względu na wymiarowość oddziaływań oraz geometrię ich centrów koordynacyjnych. Ponadto wskażę typy związków kompleksowych tworzonych przez 1-acylotiomoczniki z miedziowcami i cynkowcami. Na zakończenie opiszę rodzaje oddziaływań, które występują w przebadanych strukturach krystalicznych.

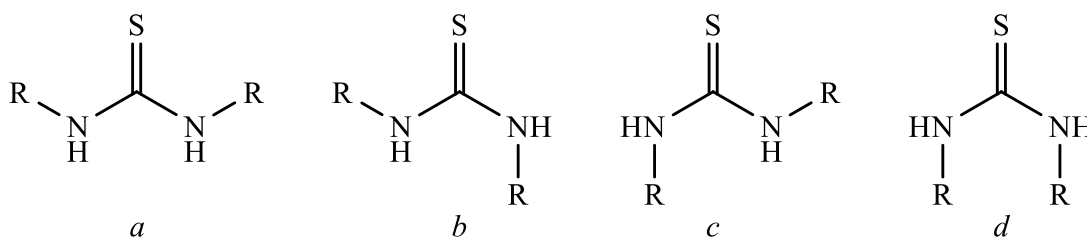
### 2.1. Tiomoczniki

Tiomoczniki są siarkowymi analogami moczników. Podobnie, jak u tlenowych analogów, w zależności od liczby podstawników na atomach azotu, tiomoczniki mogą być mono-, di-, tri- lub tetrapodstawione. W obrębie ugrupowania  $NC(S)N$  gęstość elektronowa jest zdelokalizowana, co skutkuje tym, że związki te są płaskie, a wiązania pomiędzy atomem węgla grupy tiokarbonylowej a atomami azotu mają częściowy charakter wiązania podwójnego (Rys. 3).



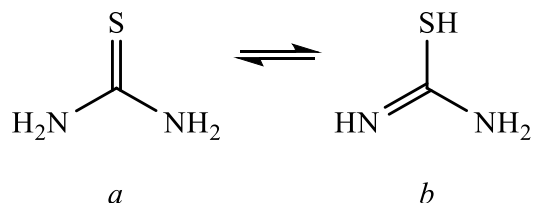
Rys. 3. Tiomocznik i jego graniczne struktury rezonansowe.

Występowanie rezonansu silnie hamuje rotację wokół wiązania C–N, co skutkuje tym, że teoretycznie możliwe jest wyizolowanie spośród 1,3-dipodstawionych tiomoczników czterech rotamerów: *syn-syn*, *syn-anti*, *anti-syn* i *anti-anti* [21, 22] (Rys. 4). Zaznaczyć należy, że izomery *anti-anti* są nietrwałe i obserwuje się je wyłącznie w przypadku tiomoczników cyklicznych [23], a przy symetrycznie podstawionych tiomocznikach izomery *syn-anti* i *anti-syn* są tożsame.



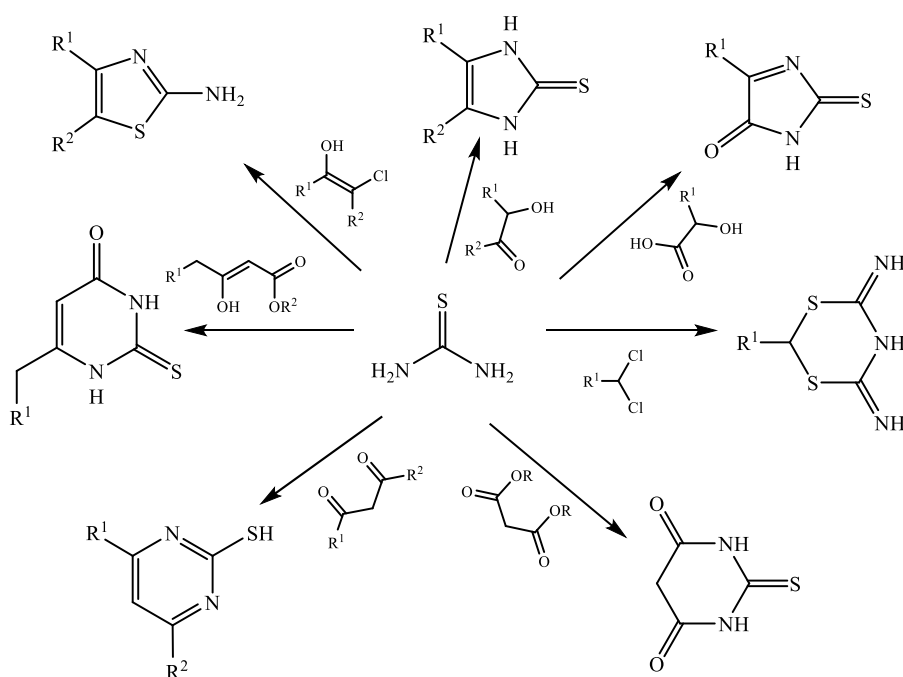
Rys. 4. Rotamery 1,3-dipodstawionego tiomocznika: *a* – *syn-syn*, *b* – *syn-anti*, *c* – *anti-syn*, *d* – *anti-anti*.

W omawianej grupie związków obserwuje się równowagę amino-iminową w związku z czym można wyróżnić dwa tautomery (Rys. 5).



Rys. 5. Równowaga amino-iminowa: *a* – tiomocznik, *b* – izotiomocznik

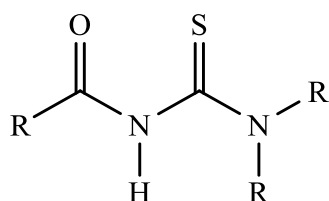
Tiomocznik stosuje się na szeroką skalę, między innymi w syntezie heterocyklicznych związków organicznych (Rys. 6):



Rys. 6. Najczęściej stosowane reakcje z udziałem tiomocznika prowadzące do otrzymania związków heterocyklicznych. Na podstawie [24].

### 2.1.1. 1-Acylotiomoczniki

W strukturze 1-acylotiomoczników wyróżnić można grupę acylową powiązaną z atomem azotu rdzenia tiomocznikowego (Rys. 7).



Rys. 7. Ogólna struktura 1-acylo-3-(podstawionych) tiomoczników.

Pierwsze wzmianki świadczące o otrzymaniu 1-acylotiomoczników pochodzą z 1873 roku [25]. Od tego czasu wiedza o tej grupie związków i ich zastosowaniu gwałtownie wzrosła, a dzięki swoim pożądanym właściwościom, nadal wzbudzają powszechne zainteresowanie w świecie nauki [26, 27]. W ostatnich latach udokumentowano, że 1-acylotiomoczniki wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznych, takich jak:

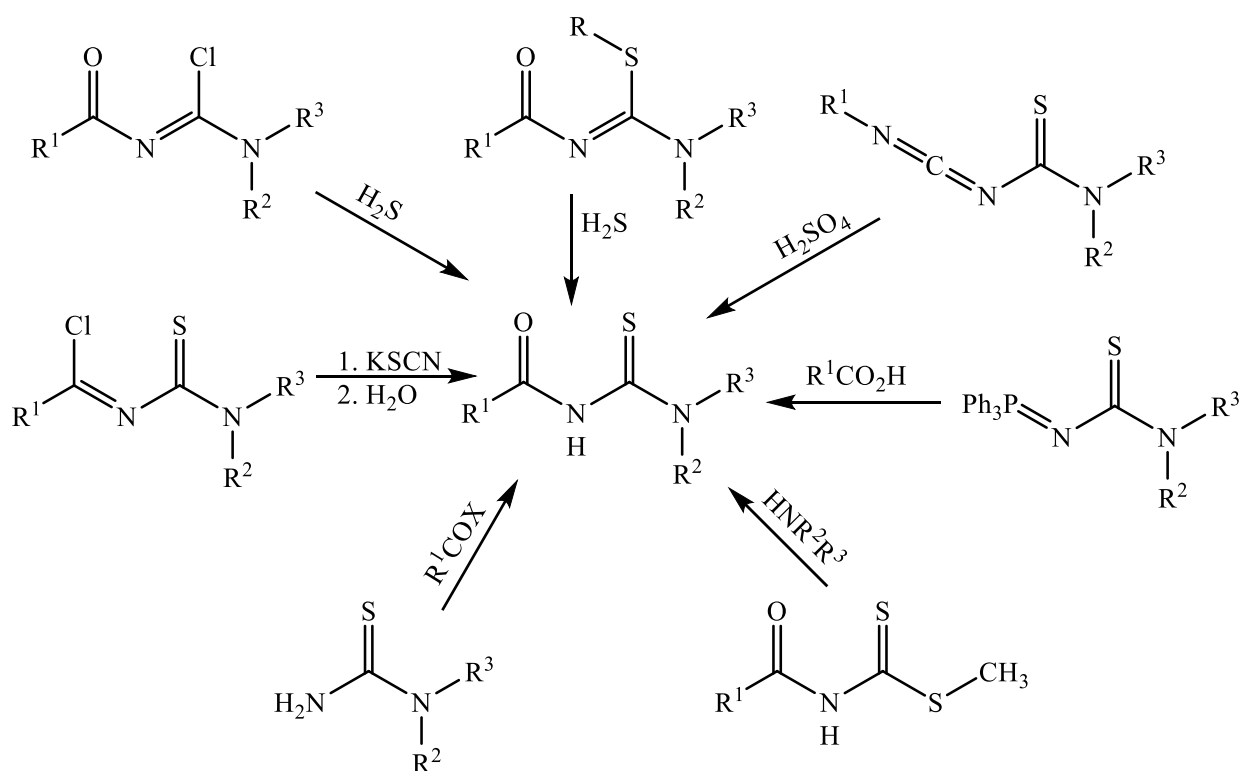
- przeciwnowotworowe [28, 29],
- przeciwcukrzycowe [30],
- przeciwdrgawkowe [31],
- przeciwmalaryczne [32],
- przeciwdrobnoustrojowe [33, 34],
- chwastobójcze [35]
- owadobójcze [36].

Ponadto, 1-acylotiomoczniki znalazły zastosowanie jako prekursorzy w syntezie szerokiej gamy związków heterocyklicznych [37-39]. Stosuje się je również jako receptory anionów [40, 41], czy w procesach flotacyjnych do usuwania metali ciężkich [42] oraz jako modyfikatory żelu krzemionkowego – do absorpcji metali ciężkich z roztworów wodnych [43, 44].

1-Acylotiomoczniki są ponadto wyjątkowo uniwersalnymi ligandami stosowanymi na szeroką skalę w chemii koordynacyjnej [45-50].

Utlenione, heterocykliczne pochodne 1-acylo-3-(2-pirydylo)tiomocznika wykazują zdolność do inhibicji neuraminidazy wirusa grypy, blokując rozprzestrzenianie się wirusa w zarażonym organizmie. Związki te wykazują także właściwości cytotoksyczne (nieutlenione pochodne nie posiadają właściwości cytotoksycznych, natomiast związki kompleksowe chlorku miedzi(II) z heterocykliczną pochodną wykazują zwiększoną bioaktywność) [51, 52].

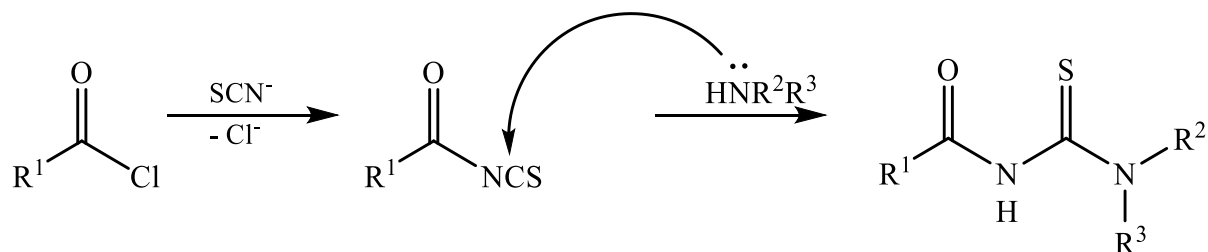
Znanych jest wiele metod otrzymania 1-acylotiomoczników (Rys. 8):



Rys. 8. Zestawienie metod otrzymywania 3-podstawionych 1-acylotiomoczników. Opracowano na podstawie [53].

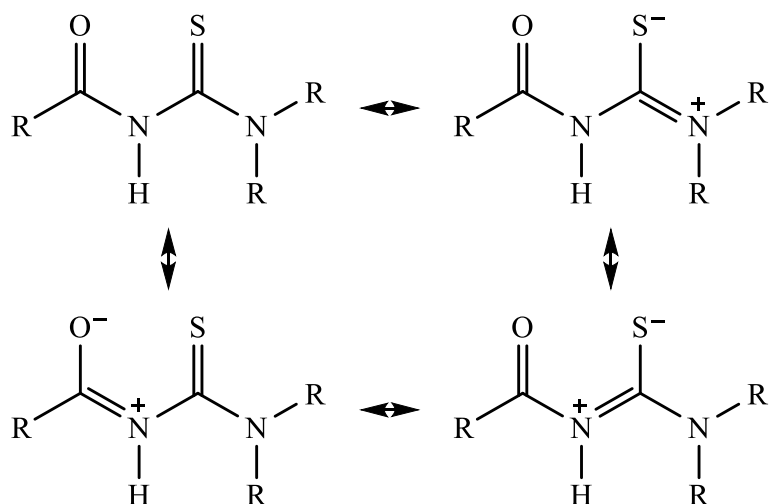
Metoda zaproponowana przez Douglasa i Dainsa jest stosowana najczęściej [54]. Synteza ta dzieli się na dwa etapy. W pierwszym etapie, w wyniku reakcji chlorku kwasowego z jonami rodankowymi, powstaje izotiocyanian acylu. W kolejnym etapie, w wyniku reakcji addycji aminy pierwszo- lub drugorzędowej ( $1^\circ$  lub  $2^\circ$ ), otrzymuje się pożądaný produkt (Rys. 9). Metoda ta znalazła tak szerokie zastosowanie, ponieważ bazuje na tanich odczynnikach i jest to synteza jednonaczyniowa (ang. *one-pot*).

Jeśli do syntezy stosuje się aminę  $1^\circ$ , to produktem reakcji jest 1-acylo-3-(monopodstawiony)tiomocznik (1-ac-3-monotu), jeśli zaś użyje się aminy  $2^\circ$ , to otrzymuje się 1-acylo-3,3-(dipodstawiony)tiomocznik (1-ac-3-ditu).



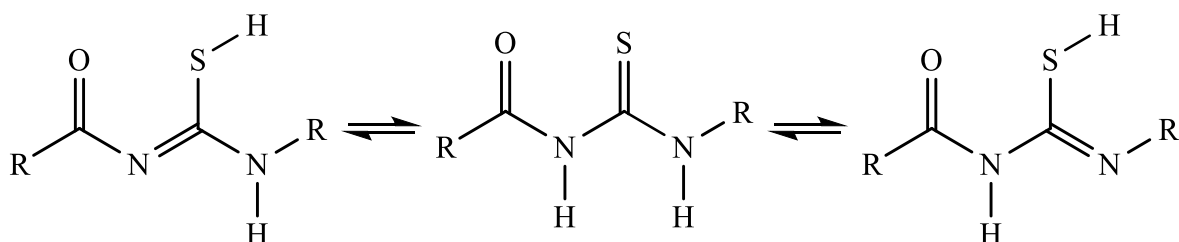
Rys. 9. Schemat syntezy 1-acylo-3-(podstawionych)tiomoczników wg [54].

W omawianej grupie związków można wyróżnić kilka granicznych form rezonansowych, przez co wiązanie węgiel-azot ma częściowy charakter wiązania podwójnego (Rys. 10).



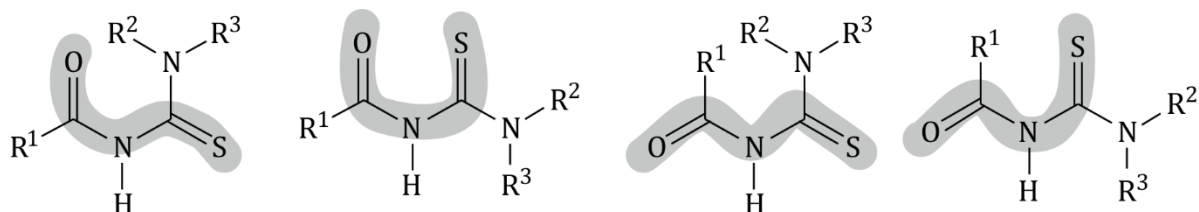
Rys. 10. Graniczne struktury rezonansowe 1-acylotiomoczników. Na podstawie [55].

Podobnie jak tiomoczniki, 1-acylotiomoczniki mogą występować w kilku formach tautomerycznych (Rys. 11). Forma tionu jest bardziej preferowana niż formy tiolu. Jak dotychczas nie ma doniesień odnośnie wyizolowania stabilnej formy tiolowej 1-acylotiomoczników [27] [56].



Rys. 11. Możliwe tautomery tion-tiol dla 1-acylo-3-(monopodstawionych)tiomoczników.

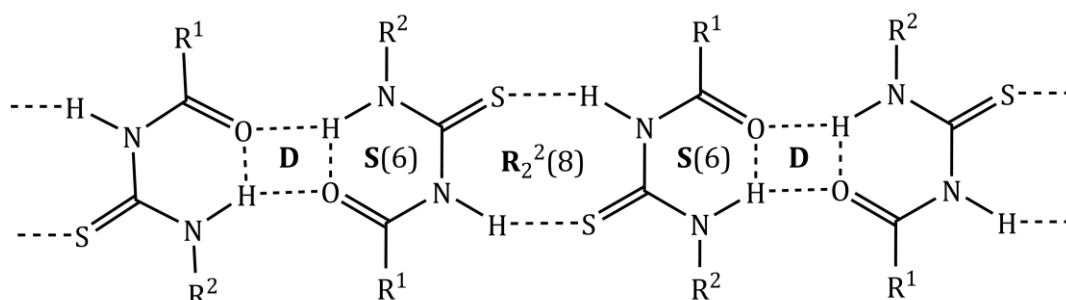
W zależności od wzajemnego położenia grupy karbonylowej i tiokarbonylowej można wyróżnić cztery główne konformacje, oznaczane jako S, U, M i Z [57], gdzie litera odpowiada wzajemnej orientacji grup C=O i C=S względem pionowo narysowanego wiązania N-H (Rys. 12). Zdecydowana większość omawianych związków występuje w konformacji S [58].



Rys. 12. Wybrane konformacje 1-acylotiomoczników, wg [57].

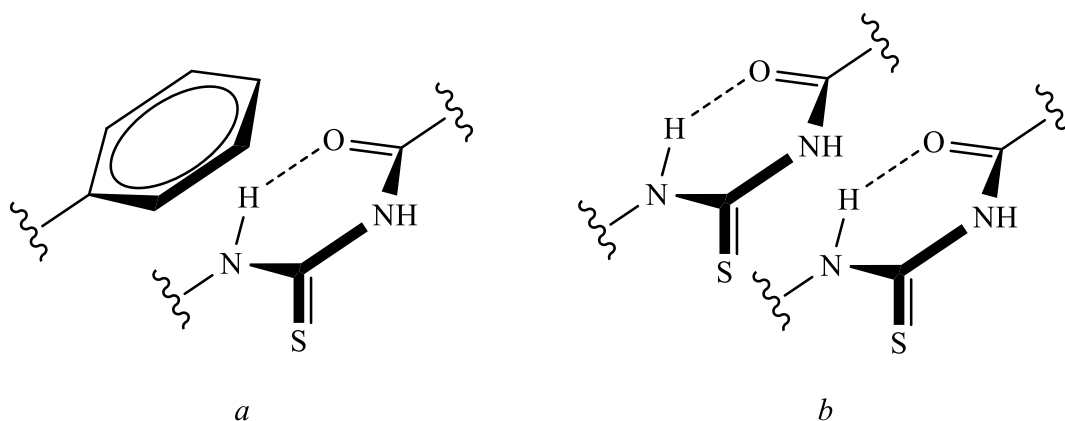
1-Acylotiomoczniki tworzą szeroką gamę układów wiązań wodorowych. W przypadku 1-acylo-3-(monopodstawionych)tiomoczników charakterystycznym układem jest płaski, pierścień S(6) powstały w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania N-H...O [59] ( $\rightarrow$  2.4.1). Związki te często tworzą międzycząsteczkowe, centrosymetryczne układy R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8). Analiza danych krystalograficznych pokazuje, że takie układy nigdy nie są płaskie.

Ponadto, w niektórych strukturach krystalicznych 1-acylotiomoczników lub ich związków kompleksowych, odnaleźć można centrosymetryczne dimery występujące między pierścieniami **S(6)**, które charakteryzują się obecnością rozwidlonych wiązań wodorowych. Układ ten zapisywany jest w notacji Etter jako **D** (Rys. 13)



Rys. 13. Najczęściej występujące motywy wiązań wodorowych występujące w strukturach 1-acylo-3-(monopodstawionych)tiomoczników.

Wewnątrzcząsteczkowy pierścień **S(6)** jest szczególnie ciekawy. Przy pomocy analizy NBO (ang. *Natural Bond Orbital*), wykazano, że gęstość elektronowa jest w jego obrębie zdelokalizowana [55]. Ponadto, wykazuje on pewne podobieństwa do pierścieni aromatycznych – jest płaski i może brać udział w oddziaływaniach warstwowych, zarówno z innymi pierścieniami **S(6)**, jak i klasycznymi pierścieniami aromatycznymi [60] (Rys. 14).



Rys. 14. Schemat oddziaływań warstwowych tworzonych przez pierścień **S(6)**: *a* – z pierścieniem fenylovym; *b* – z innym pierścieniem **S(6)**.

Pomimo wyjątkowej stabilności opisanego powyżej motywu, dla pochodnych 1-acylo-3-(2-pirydylo)tiomocznika, obserwuje się powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H···N, co skutkuje przybraniem przez cząsteczkę konformacji U [51].



## 2.2. Metale tworzące kationy o konfiguracji elektronowej $d^{10}$

W warunkach normalnych metale stanowią ok. 80% układu okresowego pierwiastków. Przy wyższych ciśnieniach pierwiastków metalicznych jest jeszcze więcej. Są one obecne w każdym bloku układu (s, p, d, f).

1																		18																	
1,01 <b>1H</b> wodór (2,20)																		4,00 <b>2He</b> hel																	
6,94 <b>3Li</b> lit (0,98)		9,01 <b>4Be</b> beryl (1,57)		przybliżona masa atomowa, u liczba atomowa (elektroujemność wg Paulinga)												63,55 <b>29Cu</b> miedź (1,90)		symbol nazwa		10,81 <b>5B</b> bor (2,04)		12,01 <b>6C</b> węgiel (2,55)		14,01 <b>7N</b> azot (3,04)		16,00 <b>8O</b> tlen (3,44)		19,00 <b>9F</b> fluor (3,98)		20,18 <b>10Ne</b> neon					
22,99 <b>11Na</b> sód (0,93)		24,30 <b>12Mg</b> magnez (1,31)																		26,98 <b>13Al</b> glin (1,61)		28,09 <b>14Si</b> krzem (1,90)		30,97 <b>15P</b> fosfor (2,19)		32,06 <b>16S</b> siarka (2,58)		35,45 <b>17Cl</b> chlor (3,16)		39,95 <b>18Ar</b> argon					
39,10 <b>19K</b> potas (0,82)		40,08 <b>20Ca</b> wapń (1,00)		44,96 <b>21Sc</b> skand (1,36)		47,87 <b>22Ti</b> tytan (1,54)		50,94 <b>23V</b> wanad (1,63)		52,00 <b>24Cr</b> chrom (1,66)		54,94 <b>25Mn</b> mangan (1,55)		55,84 <b>26Fe</b> żelazo (1,83)		58,93 <b>27Co</b> kobalt (1,88)		58,69 <b>28Ni</b> nikiel (1,91)		63,55 <b>29Cu</b> miedź (1,90)		65,41 <b>30Zn</b> cynk (1,65)		69,72 <b>31Ga</b> gal (1,81)		72,64 <b>32Ge</b> german (2,01)		74,92 <b>33As</b> arsen (2,18)		78,96 <b>34Se</b> selen (2,55)		79,90 <b>35Br</b> brom (2,96)		83,80 <b>36Kr</b> krypton (3,00)	
85,47 <b>37Rb</b> rubid (0,82)		87,62 <b>38Sr</b> stront (0,95)		88,91 <b>39Y</b> itr (1,22)		91,22 <b>40Zr</b> cyrkon (1,33)		92,91 <b>41Nb</b> niob (1,60)		95,94 <b>42Mo</b> molibden (2,16)		[98] <b>43Tc</b> technet (1,90)		101,07 <b>44Ru</b> ruten (2,20)		102,91 <b>45Rh</b> rod (2,28)		106,42 <b>46Pd</b> pallad (2,20)		107,87 <b>47Ag</b> srebro (1,93)		112,41 <b>48Cd</b> kadm (1,69)		114,82 <b>49In</b> ind (1,78)		118,71 <b>50Sn</b> cyna (1,96)		121,76 <b>51Sb</b> antymon (2,05)		127,60 <b>52Te</b> tellur (2,10)		126,90 <b>53I</b> jod (2,66)		131,29 <b>54Xe</b> ksenon (2,60)	
132,91 <b>55Cs</b> cez (0,79)		137,33 <b>56Ba</b> bar (0,89)		*		178,49 <b>72Hf</b> hafn (1,30)		180,95 <b>73Ta</b> tantal (1,50)		183,84 <b>74W</b> wolfram (2,36)		186,21 <b>75Re</b> ren (1,90)		190,23 <b>76Os</b> osm (2,20)		192,22 <b>77Ir</b> iryd (2,20)		195,08 <b>78Pt</b> platyna (2,28)		196,97 <b>79Au</b> złoto (2,54)		200,59 <b>80Hg</b> rtęć (2,00)		204,38 <b>81Tl</b> tal (1,62)		207,2 <b>82Pb</b> ołów (2,33)		208,98 <b>83Bi</b> bizmut (2,02)		[209] <b>84Po</b> polon (2,00)		[210] <b>85At</b> astat (2,20)		[222] <b>86Rn</b> radon	
[223] <b>87Fr</b> frans (0,70)		[226] <b>88Ra</b> rad (0,89)		**		[267] <b>104Rf</b> rutherford		[268] <b>105Db</b> dubn		[271] <b>106Sg</b> seaborg		[270] <b>107Bh</b> bohr		[269] <b>108Hs</b> has		[278] <b>109Mt</b> meitner		[281] <b>110Ds</b> darmstadt		[281] <b>111Rg</b> roentgen		[285] <b>112Cn</b> kopernik		[286] <b>113Nh</b> nihon		[289] <b>114Fl</b> flerow		[289] <b>115Mc</b> moskow		[293] <b>116Lv</b> liwermor		[294] <b>117Ts</b> tenes		[294] <b>118Og</b> oganeson	
138,91 <b>57La</b> lantan (1,10)		140,12 <b>58Ce</b> cer (1,12)		140,91 <b>59Pr</b> prazeodym (1,13)		144,24 <b>61Nd</b> neodym (1,14)		[145] <b>62Pm</b> promet (1,13)		150,36 <b>63Sm</b> samar (1,17)		151,96 <b>64Eu</b> europ (1,20)		157,25 <b>65Gd</b> gadolin (1,20)		158,93 <b>67Tb</b> terb (1,10)		165,50 <b>68Dy</b> dysproz (1,22)		164,93 <b>69Ho</b> holm (1,23)		167,26 <b>70Er</b> erb (1,24)		168,93 <b>71Tm</b> tul (1,25)		173,04 <b>72Yb</b> iterb (1,10)		174,97 <b>73Lu</b> lutet (1,27)							
[227] <b>89Ac</b> aktyn (1,10)		232,04 <b>90Th</b> tor (1,30)		231,04 <b>91Pa</b> protaktyn (1,50)		238,03 <b>92U</b> uran (1,38)		[237] <b>93Np</b> neptun (1,36)		[244] <b>94Pu</b> pluton (1,28)		[243] <b>95Am</b> ameryk (1,13)		[247] <b>96Cm</b> kiur (1,28)		[247] <b>97Bk</b> berkel (1,30)		[251] <b>98Cf</b> kaliforn (1,30)		[252] <b>99Es</b> einstein (1,30)		[257] <b>100Fm</b> ferm (1,30)		[258] <b>101Md</b> mendelew (1,30)		[259] <b>102No</b> nobel (1,30)		[262] <b>103Lr</b> lorens (1,30)							

Rys. 15. Układ okresowy pierwiastków. Źródło: [61].

Wśród metali zdecydowanie największą grupę stanowią te z bloku d. Prawie wszystkie pierwiastki tego bloku tworzą kationy o zmiennej wartościowości, które chętnie biorą udział w tworzeniu połączeń kompleksowych. Powstałe związki bardzo często wykazują intensywne zabarwienie.

Większość pierwiastków bloku d tworzy kationy posiadające niecałkowicie wypełnioną podpowłokę d – nazwane są one pierwiastkami przejściowymi [62]. W przeprowadzonych badaniach wykorzystalem metale bloku d, które tworzą kationy o konfiguracji  $d^{10}$ , czyli posiadają całkowicie zapełnioną podpowłokę d. Należą do nich między innymi jony miedziowców na +1 stopniu utlenienia i cynkowców na +2 stopniu utlenienia.

Atrakcyjność jonów metali o konfiguracji  $d^{10}$ , jako centrów w strukturach związków koordynacyjnych, wynika zasadniczo z dwóch faktów. Pierwszy dotyczy pełnego zapełnienia podpowłoki d, co zapobiega występowaniu dodatkowych efektów stabilizujących (np. efekt Jaha-Tellera). Drugi natomiast wiąże się z dużą plastycznością sfery koordynacyjnej, co

pozwała na otrzymywanie centrów koordynacyjnych o różnych geometriach i umożliwia syntezę różnorodnych topologicznie związków kompleksowych.

Zapełniona podpowłoka  $d^{10}$  może być wykorzystana jako donator w przeniesieniu elektronów na orbital antywiązący innego reagenta, rozluźniając to wiązanie, co daje ciekawe właściwości katalityczne kompleksów metali  $d^{10}$ . Ponadto pierwiastki 11 grupy wykazują dużą tendencję do tworzenia wiązań metal-metal:

- $Au^1 \cdots Au^1$  – aurofilowość, ang. *aurophilicity*,
- $Ag^1 \cdots Ag^1$  – argentofilowość, ang. *argentophilicity*,
- $Cu^1 \cdots Cu^1$  – kuprofilowość, ang. *cuprophilicity* [63]

Wiązania te dodatkowo wpływają na oddziaływania międzycząsteczkowe, właściwości i na atrakcyjność nowo otrzymanych połączeń [64].

Ponieważ atomy oraz jony pierwiastków 12 grupy układu okresowego pierwiastków posiadają w pełni wypełnioną podpowłokę  $d$ , to nie można ich zaliczyć do metali przejściowych zgodnie z definicją IUPAC. Okazuje się jednak, że w ekstremalnych warunkach można uzyskać jony z nie w pełni wypełnioną podpowłoką  $d$  [65].

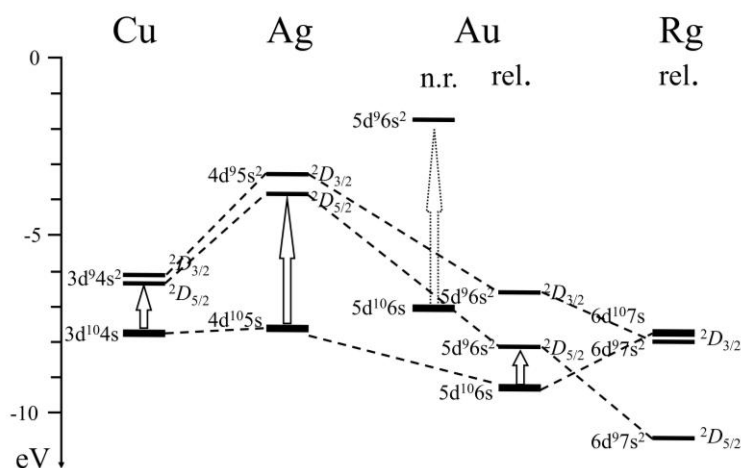
## 2.2.1. Miedziowce

11
63,55 29 <b>Cu</b> miedź (1,90)
107,87 47 <b>Ag</b> srebro (1,93)
196,97 79 <b>Au</b> złoto (2,54)
[281] 111 <b>Rg</b> roentgen

Miedziowce to pierwiastki chemiczne znajdujące się w grupie 11 układu okresowego, którą tworzą kolejno: miedź, srebro, złoto i roentgen. Pierwsze trzy pierwiastki znane są już od starożytności i odegrały znaczącą rolę w rozwoju cywilizacji, zarówno jako źródło stopów stosowanych w codziennym życiu (np. brąz) oraz ze względu na swoją stabilność i rzadkość występowania, jako metale monetarne i stosowane w jubilerstwie. Ostatni pierwiastek tej grupy (roentgen, Rg) jest nietrwały i nie występuje naturalnie na Ziemi. Po raz pierwszy został on otrzymany w 1994 roku w instytucie Badań Ciężkich Jonów w Darmstadt. Pozostałe pierwiastki grupy 11 charakteryzuje stosunkowo niska aktywność chemiczna oraz wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne. Czyste srebro jest najlepszym przewodnikiem ciepła i prądu, jednak w związku z jego mniejszą odpornością chemiczną, w elektronice częściej stosowane jest złoto, które w dodatku jest bardziej kowalne i można wykonać z niego złącza, zużywając mniej materiału.

Stabilne pierwiastki grupy 11 mają w stanie podstawowym konfigurację elektronową  $nd^{10}(n+1)s^1$ . Konfiguracja najniższej energetycznego stanu wzbudzonego dla tych pierwiastków to  $nd^9(n+1)s^2$ . W związku z występowaniem sprzężenia spinowo-orbitalnego pomiędzy elektronami znajdującymi się na podpowłoce  $d$  (wzajemne magnetyczne oddziaływanie pomiędzy orbitalnym a spinowym momentem magnetycznym), stan ten podzielony jest na dwa poziomy energetyczne. Ponieważ dla miedzi różnica energii pomiędzy stanem podstawowym a najniższym stanem wzbudzonym jest stosunkowo niewielka (absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu niebieskiej części widma) to obserwowany jest jej charakterystyczny pomarańczowoczerwony kolor. W przypadku srebra,

przerwa energetyczna jest poszerzona i energia wymagana do wzbudzenia elektronu z wypełnionego pasma d do pasma przewodnictwa s-p jest tak duża, że nie odpowiada już absorpcji w widzialnym obszarze widma, tylko w zakresie ultrafioletu. Z tego powodu srebro nie jest metalem barwnym lecz szarobiałym. W miarę wzrostu liczby atomowej, efekty relatywistyczne zaczynają odgrywać większą rolę. Wpływają one na stabilizację, zarówno stanu podstawowego, jak i wzbudzonego. W wyniku tej stabilizacji, różnica między stanem podstawowym i wzbudzonym jest na tyle mała, że przybiera ono żółte zabarwienie [66]. Z obliczeń kwantowych wynika, że przerwa energetyczna dla roentgeny jest na tyle duża że, podobnie jak srebro, nie powinien on mieć wyraźnego koloru (Rys. 16) [67].



Rys. 16. Poziomy energetyczne pierwiastków grupy 11. W przypadku złota pokazany jest również obliczony, nierelatywistyczny schemat poziomów energetycznych (n.r.). Źródło: [67].

Miedź tworzy związki głównie na +1 i +2 stopniu utlenienia, niemniej jednak, znane są związki, w których pierwiastek ten występuje na +3 stopniu utlenienia [68, 69]. W większości przypadków, związki miedzi(II) są barwne i dobrze rozpuszczalne w wodzie (w przeciwieństwie do związków na +1 stopniu utlenienia, które są białe i bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie). Jony miedzi(II) są utleniaczami i łatwo jest je zredukować do jonów miedzi na +1 stopniu utlenienia, które w warunkach tlenowych i przy braku czynnika stabilizującego, mogą utleniać się z powrotem do jonów  $\text{Cu}^{2+}$ . W związku z powyższym, związki miedzi(II) znalazły szerokie zastosowanie w syntezie związków heterocyklicznych jako katalizatory [70]. Ponadto wykazano, że jodek miedzi(I) ma właściwości półprzewodnikowe i, naniesiony na warstwę polimeru, może być stosowany jako przezroczysty, elastyczny półprzewodnik typu p [71].

W przeciwieństwie do miedzi, srebro w roztworach wodnych występuje w postaci stabilnych jonów  $\text{Ag}^+$ , i to +1 stopień utlenienia jest w jego przypadku najstabilniejszy. Ponadto może ono występować formalnie na +2 stopniu utlenienia, np.  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ( $\text{Ag}^I\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ) stosowany w chemii analitycznej. Znane są także związki, w których srebro występuje wyłącznie na +3 stopniu utlenienia, jednak są one bardzo rzadkie, i do powstania wymagają bardzo silnych środków utleniających, np. takich jak gazowy fluor [72]. Związki srebra na wyższych niż +1 stopniach utlenienia są silnymi utleniaczami. Większość związków tego metalu łatwo ulega rozpadowi podczas wystawienia na działanie światła słonecznego, lub innego promieniowania

wysokoenergetycznego. Dzięki tym właściwościom, możliwy był rozwój fotografii w XX wieku, zarówno artystycznej, jak i technicznej. Klisze fotograficzne zawierające halogenki srebra, wykorzystał Wilhelm Röntgen do detekcji promieniowania rentgenowskiego, co ułatwiło lekarzom diagnozowanie chorych i było milowym krokiem w rozwoju medycyny.

Chemizm złota wynika głównie z jego konfiguracji elektronowej, ale także z ogromnej masy atomowej, a co za tym idzie, zauważalnych efektów relatywistycznych [66]. Konfiguracja elektronowa stanu podstawowego złota to  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$  i z tego powodu często spotykane są związki złota na +1 stopniu utlenienia o zamkniętej konfiguracji  $5d^{10}$ . Analogicznie dla kationu miedzi(I) mamy konfigurację  $3d^{10}$  i dla srebra(I)  $4d^{10}$ .

Pierwszy potencjał jonizacji izolowanego atomu złota w fazie gazowej, wynosi 9,225 eV (dla srebra 7,575 eV). W ogólności, potencjały oksydacyjne metalicznego złota, tj. dla przejścia  $\text{Au}^0\text{-Au}^{+1}$  w pewnym medium (w standardowym przypadku w roztworze wodnym) są niezwykle wysokie, co sprawia, że złoto jest niekorodującym, szlachetnym metalem, a miedź i srebro śniedzieją [73]. Przedmioty wykonane z miedzi pozostawione na działanie powietrza pokrywają się cienką warstwą patyny, która głównie składa się z tlenku miedzi(II) i węgla hydroksomiedzi(II). Pokrycie się patyną zapobiega korozji głębszych warstw materiału. Pomimo że srebro jest odporne na działanie tlenu, to wystawione na powietrze, matowieje i czernieje, z powodu obecności w nim śladowych ilości siarkowodoru. Tę czarną warstwę stanowi  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Miedziowce są pierwiastkami dość odpornymi chemicznie i nie ulegają działaniu kwasów nieutleniających. W przypadku miedzi i srebra, przy obecności utleniacza, metale te reagują z kwasami bez wydzielenia wodoru. Pomimo analogicznej do Cu i Ag konfiguracji elektronowej, złoto w reakcji z silnymi utleniaczami (np. woda królewska, chlor, brom) nie daje związków złota(I), lecz związki złota(III). W reakcji z fluorem mogą powstawać związki złota nawet na +5 stopniu utlenienia. Tak wysoki stopień utlenienia jest jednak niezwykle rzadki dla miedziowców i niedostępny dla miedzi oraz srebra. Co dodatkowo odróżnia złoto od reszty pierwiastków tej grupy, to fakt, że jest ono zdolne do tworzenia anionów  $\text{Au}^-$ . Fakt ten zaobserwowano już w latach 30 XX wieku, podczas reakcji złota z cezem [74, 75]. Ponadto udowodniono, że aniony złotkowe mogą zastępować jony jodkowe w sieci krystalicznej soli, nie zmieniając ich w stopy, ani nie powodując reakcji redoks [76, 77].

Związki kompleksowe złota(I) wykazują dużą tendencję do agregacji w taki sposób, aby umożliwić powstawanie oddziaływań między zamkniętopowłokowymi kationami ( $\text{Au}^1\cdots\text{Au}^1$ ). Oddziaływania aurofilowe mają swoje źródło w efektach relatywistycznych, i przypisuje się im energię od 7 do 12 kcal/mol. Wartość ta jest porównywalna z energią wiązań wodorowych [78], [64]. Wraz ze zmniejszającym się ładunkiem jądrowym, ze względu na malejące znaczenie efektów relatywistycznych, wiązanie argentofilowe ( $\text{Ag}^1\cdots\text{Ag}^1$ ) jest słabsze, a oddziaływania  $\text{Cu}^1\cdots\text{Cu}^1$  są często uważane za nieistotne [79]. Poza pojedynczymi przypadkami struktur, w których występują niewspomagane oddziaływania  $\text{Cu}^1\cdots\text{Cu}^1$  [80-82], wielordzeniowe kompleksy miedzi(I), wykazujące oddziaływania kuprofilowe, zwykle wymagają odpowiedniej struktury ligandów, która zapewni bliskie kontakty  $\text{Cu}^1\cdots\text{Cu}^1$  [83, 84]. Łatwość tworzenia klastrów przez związki miedziowców, bardzo wyraźnie wskazuje na znaczenie preparatywne

zjawiska metalofilności. Podobne oddziaływania metalofilowe zauważalne są także wśród innych metali ciężkich, np. takich jak pallad czy rtęć, jednak żadne z tych interakcji nie są tak silne, jak oddziaływania aurofilowe.

### 2.2.2. Cynkowce

Cynkowce to pierwiastki chemiczne znajdujące się w grupie 12 układu okresowego, którą tworzą kolejno: cynk, kadm, rtęć i kopernik. W związku z występowaniem słabych oddziaływań metalicznych cynk i kadm są niskotopliwymi metalami, stałymi w warunkach standardowych. Ma to swoje skutki w przewodnictwie elektrycznym – ze względu na słabe przewodnictwo, cynk jest na pograniczu między metalami a metaloidami. Rtęć zaś, dzięki efektom relatywistycznym, jest jedynym metalem, który jest cieczą w temperaturze pokojowej. Ostatni pierwiastek tej grupy nie jest dobrze poznany, jednak przypuszcza się, że w związku z dużym znaczeniem efektów relatywistycznych będzie on wykazywał właściwości metali szlachetnych, a jego wiązania metaliczne będą na tyle słabe, że prawdopodobnie będzie on gazem w temperaturze pokojowej [85, 86]. Pierwsze trzy pierwiastki grupy 12 tworzą związki występujące naturalnie w minerałach skorupy ziemskiej i znalazły szerokie zastosowanie, zarówno w życiu codziennym, jak i w praktyce laboratoryjnej.

12
65,41 30 <b>Zn</b> cynk (1,65)
112,41 48 <b>Cd</b> kadm (1,69)
200,59 80 <b>Hg</b> rtęć (2,00)
[285] 112 <b>Cn</b> kopernik

W związku z tym, że potencjał standardowy cynku jest znacznie niższy niż potencjał żelaza, stosowany jest on powszechnie w celu ochrony przed korozją elementów żelaznych (tzw. ochrona protektorowa). Poza cynkowaniem, czy produkcją stopów (np. mosiądzu), metaliczny cynk wykorzystywany jest także do produkcji baterii zaś jego tlenek zyskał szerokie zastosowanie w produkcji farb (jako biały barwnik), w przemyśle gumowym lub przy produkcji wyrobów medycznych. Ponadto pirytionian cynku jest powszechnie dodawany do szamponów przeciwłupieżowych. Związki cynku znalazły także zastosowanie w chemii organicznej, np. jako tania i łatwo dostępna alternatywa dla katalizatorów na bazie metali szlachetnych. Co istotne, wydajności i nadmiary enancjomeryczne osiągnęte przy pomocy związków cynku są porównywalne do katalizatorów zawierających pallad, iryd czy ruten [87]. Ponadto metaliczny cynk jest bardzo często wykorzystywany w reakcjach chemicznych jako środek redukujący (np. przy otrzymywaniu aniliny). Kadm, podobnie jak cynk, przez długi okres stosowany był jako powłoka galwaniczna chroniąca stal przed korozją. Ponadto jego związki (głównie siarczek) używane były do produkcji żółtych, pomarańczowych i czerwonych pigmentów. Pierwiastek ten znalazł także szerokie zastosowanie w produkcji akumulatorów i baterii, te jednak z powodu toksyczności związków tego metalu są wycofywane z użytku. Jednym z niewielu pozostałych zastosowań są fotowoltaiczne panele słoneczne, które zawierają tellurek kadmu CdTe [88]. Związek ten jest też używany w detektorach twardych promieni X (np. dla lampy Ag w krystalografii). Metaliczna rtęć znana była już od starożytności, i używana była powszechnie, między innymi, do wykonywania luster. Ponadto już starożytni Rzymianie używali jej do ługowania piasku rzecznoego w celu pozyskania srebra i złota. Płynna rtęć była trzymana w domach zamożnych jako ciekawostka – dla rozrywki, a jej tlenek był głównym składnikiem czerwonej szminki. Rtęć była również wykorzystywana do wypełnienia termometrów,

barometrów i manometrów. Ponadto jej zdolność do tworzenia stopów, zwanych amalgamatami, ze srebrem, cyną, kadmem czy cynkiem, wykorzystywali stomatolodzy jako wypełnienia, lecząc ubytki w zębach. Podobnie jak w przypadku kadmu, obecnie odchodzi się od stosowania tego pierwiastka (np. zastępując termometry rtęciowe termometrami elektronicznymi lub rtęć stopem „gallinstan” zawierającym Ga, In i Sn,  $t_f = -20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Udowodniono jednak, że stosowanie wypełnień amalgamatowych nie jest szkodliwe dla zdrowia [89]. Przykładem obecnego wykorzystania rtęci w życiu codziennym mogą być świetlówki, które są wypełnione niewielką ilością jej oparów. Metal ten wykorzystywany jest obecnie głównie przez przemysł i laboratoria (np. elektroda kalomelowa stosowana jako elektroda odniesienia). Ostatni pierwiastek tej grupy (kopernik, Cn) jest nietrwały i nie występuje naturalnie na Ziemi. Po raz pierwszy został otrzymany w 1996 roku w instytucie Badań Ciężkich Jonów w Darmstadt.

Pierwiastki grupy 12 są mniej szlachetne od pierwiastków grupy 11, jednak podobnie jak u miedziowców, ich aktywność chemiczna spada wraz ze wzrostem masy atomowej. Metaliczny cynk, wystawiony na działanie wilgotnego powietrza, pokrywa się warstwą patyny, składającej się głównie z zasadowych węglanów. Wykazuje on właściwości amfoteryczne, reagując z kwasami i zasadami z jednoczesnym wydzieleniem wodoru. Metaliczny kadm, wystawiony na działanie wilgotnego powietrza, pokrywa się cienką warstwą tlenku CdO, co chroni resztę metalu przed utlenieniem. Ogrzany z rozcieńczonym kwasem solnym lub siarkowym(VI) roztwarza się powoli, wydzielając wodór. Najłatwiej jednak roztwarza się w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), z wydzieleniem tlenku azotu(II). Kadm, w przeciwieństwie do cynku, nie wykazuje właściwości amfoterycznych i nie reaguje z zasadami. Metaliczna rtęć nie reaguje z tlenem atmosferycznym i większością nieutleniających kwasów na zimno, chociaż ogrzewana powyżej  $300\text{ }^\circ\text{C}$  na powietrzu stopniowo przechodzi w tlenek HgO. Związek ten jednak rozpada się ponownie na pierwiastki w wyższych temperaturach. Kwasy utleniające roztwarzają rtęć bez wydzielenia wodoru.

Stabilne pierwiastki grupy 12 mają konfigurację elektronową  $nd^{10}(n+1)s^2$ . Mogą one występować na +1 i +2 stopniu utlenienia, jednak zdecydowanie bardziej preferowane jest tworzenie jonów dwudodatnich, a stabilność niższego stopnia utlenienia rośnie wraz ze wzrostem masy atomowej pierwiastka. W związkach cynkowców na +1 stopniu utlenienia tworzony jest diamagnetyczny kation, w którym jony  $M^{2+}$  formalnie związane są przez izolowane wiązania metaliczne z atomami metalu na zerowym stopniu utlenienia (co zapisuje się jako:  $M_2^{2+}$ ,  $M^{2+}-M^0$  lub  $[M-M]^{2+}$ ) [90]. Dla kadmu i cynku znane są tylko pojedyncze związki, w których występują one na niższym stopniu utlenienia, np.  $[Cd_2Cl_6]^{2-}$  [91],  $Zn_2Cl_2$  [92]. Ten ostatni jest analogiem kalomelu ( $Hg_2Cl_2$ ) i występuje tylko w fazie gazowej. Kationy  $M_2^{2+}$  mogą spontanicznie dysproporcjonować na kation dwudodatni i atom metalu na zerowym stopniu utlenienia. Związki rtęci(I) są o wiele stabilniejsze od związków cynku(I) i kadmu(I). Jon  $Hg_2^{2+}$  jest stabilny w roztworze wodnym, gdzie występuje w równowadze z jonami  $Hg^{2+}$  i atomami  $Hg^0$ . Równowagę tę jest łatwo przesunąć, np. przez dodanie anionu, który tworzy nierozpuszczalne sole rtęci(II), np.  $S^{2-}$ , lub przez dodanie anionu, który tworzy nierozpuszczalne sole rtęci(I), np.  $Cl^-$ . Co więcej, rtęć chętnie tworzy liniowe polikationy np.

$\text{Hg}_3^{2+}$  [93],  $\text{Hg}_4^{2+}$  [94] lub trójkątne, np.  $\text{Hg}_3^{4+}$  [95]. Doniesienia naukowe dotyczące występowania związków, w których rtęć przyjmuje +3 lub +4 stopień utlenienia nie są spójne [96] i [97], [72].

W związku z występowaniem dwóch elektronów w powłoce walencyjnej cynkowców, nie jest zaskoczeniem częste tworzenie przez nie jonów  $\text{M}^{2+}$  o stabilnej, zamkniętopowłokowej konfiguracji elektronowej  $d^{10}$ . W związku z powyższym, proste sole cynku(II) i kadmu(II) są zazwyczaj bezbarwne i diamagnetyczne (wyjątkiem jest np. żółty siarczek kadmu  $\text{CdS}$ ). Wiele jest soli cynku(II) izostrukuralnych z analogicznymi solami magnezu(II). Zależność ta wynika z faktu, że jon  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  mają prawie identyczne promienie jonowe, co jest związane z kontrakcją metali bloku d. Związki cynku(I) posiadają wiązanie Zn–Zn, co jest także analogiczne do związków magnezu tej wartościowości ( $[\text{Mg–Mg}]^{2+}$ ) [98].

Podobnie jak w przypadku cynku i kadmu, najtrwalszym stopniem utlenienia rtęci jest stopień +2. Dwudodatnie jony rtęci mają konfigurację  $d^{10}$  i wykazują dużą polaryzowalność, co klasyfikuje je jako miękkie kwasy Lewisa [99]. Powoduje to, że obserwuje się tendencję do tworzenia związków kompleksowych z miękkimi zasadami Lewisa, jakimi są np. związki S-donorowe. Symetryczna konfiguracja  $d^{10}$  oraz wysoka polaryzowalność jonu centralnego powoduje, że wśród związków kompleksowych rtęci obserwuje się często znaczne odkształcenia od idealnych geometrii.

Metale 12 grupy układu okresowego mogą dwojako oddziaływać na organizmy żywe. Cynk jest mikroelementem i odgrywa kluczową rolę w metabolizmie. Kadm i rtęć są zwykle silnie toksyczne. Większość kompleksów cynku(II) jest kinetycznie labilna i przykoordynowane ligandy ulegają wymianie z dużą łatwością. W związku z powyższym, jony cynku znajdują się w centrach katalitycznych wielu enzymów, m.in. anhidraz węglanowych, dehydrogenazy alkoholowej, karboksypeptydazy oraz tak zwanych palców cynkowych. Na uwagę zasługuje fakt, że anhidraza węglanowa jest enzymem, którego szybkość reakcji jest zwykle ograniczona przez dyfuzję substratów. Enzym ten potrafi przeprowadzić od  $10^4$  do  $10^6$  reakcji na sekundę! [100].

Toksyczność kadmu i rtęci wynika z ich właściwości tiofilowych, a co się z tym wiąże z łatwości wiązania się ich do białek. Wpływa to na zmianę natywnej konformacji białek, co skutkuje upośledzeniem ich funkcji lub nawet denaturacją. Najbardziej niebezpieczne są rozpuszczalne w wodzie formy tych metali oraz ich pochodne metaloorganiczne. W wyniku przemian metabolicznych organizmy niższe mogą przemieniać nieorganiczne formy rtęci w metylortęć lub dimetylortęć, które są toksyczne nawet w niewielkich stężeniach. Co więcej, do zatrucia może dojść poprzez bezpośredni kontakt skóry z metaliczną rtęcią, a jeszcze łatwiej poprzez wdychanie jej oparów. Kadm i rtęć mają tendencję do akumulowania się w organizmach, a zwiększające się ich stężenie jest obserwowane w kolejnych, wyższych ogniach łańcucha pokarmowego. Ostatnie ogniwo – człowiek – jest szczególnie narażone na toksyczne działanie związków rtęci i kadmu. Duże stężenie tych metali w organizmie zwiększa ryzyko występowania osteoporozy [101], nowotworów [102, 103] lub chorób sercowo-naczyniowych [104]. W przypadku zatrucia rtęcią, najczęściej dochodzi do porażenia układu nerwowego (tzw. choroba z Minamaty), majaczeń, utraty włosów, zębów i paznokci [105].

Intensywna lub długotrwała ekspozycja może wyrządzić nieodwracalne szkody, w szczególności płodom, niemowlętom i małym dzieciom. Na szczęście, u większości organizmów wykazano obecność metalotionein, które wiążąc się z metalami ciężkimi pomagają usuwać je z organizmu [106, 107]. W związku z powyższym niektóre toksyczne skutki zatrucia rtęcią są częściowo lub całkowicie odwracalne poprzez naturalną eliminację metalu po zaprzestaniu ekspozycji. Możliwe jest także zastosowanie specjalistycznej terapii, wykorzystującej związki chelatujące metale ciężkie [108]. Z uwagi na fakt, iż tytoń bardzo dobrze akumuluje metale ciężkie w swoich liściach, osoby nałogowo palące papierosy są szczególnie narażone na akumulację tych metali w organizmie [109]. Pomimo toksycznych właściwości kadmu, niektóre okrzemki znajdujące się w środowisku z niedoborem cynku, wykorzystują jony kadmu w anhydrazach, normalnie zależnych od cynku [110].

## 2.3. Związki kompleksowe

Związki kompleksowe nieświadomie stosowane były już od czasów starożytnych. Najprawdopodobniej jednym z pierwszych stosowanych związków kompleksowych był czerwony barwnik alizarynowy (kompleks hydroksyantrachinonu z wapniem) używany w Indiach, Egipcie i Persji do barwienia tkanin. Pierwszą osobą, która naukowo udokumentowała tworzenie się całkowicie nieorganicznego związku kompleksowego był niemiecki lekarz i alchemik Andreas Libavius. W 1597 roku zaobserwował on, że woda wapienna zawierająca salmiak ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) w kontakcie z mosiądzem zabarwia się na intensywnie niebieski kolor; teraz wiemy, że powstaje jon złożony  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Innym dobrze poznanym związkiem kompleksowym był ciemnoniebieski barwnik znany obecnie jako błękit pruski  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , który był używany przez artystów od początku XVII wieku [111].

Za umowny początek chemii koordynacyjnej uznawany jest rok 1798, w którym to B. M. Tassaert zaobserwował tworzenie się mahoniowego produktu podczas działania wodnego roztworu amoniaku na rudę kobaltu [112]. Udowodnił on, że powstały produkt ma wzór empiryczny  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  i (co najważniejsze) stwierdził, że jest to nowy i nieznan dotychczas typ substancji chemicznej [113]. Od tego czasu powstało wiele teorii, które wyjaśniały naturę związków tego typu. Współcześnie panujący pogląd na temat związków kompleksowych zawdzięczamy A. Wernerowi. Za badania nad związkami koordynacyjnymi i sformułowanie w 1891 roku koordynacyjnej teorii wartościowości został on nagrodzony Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 1913 roku.

Jedną z najważniejszych właściwości metali jest ich zdolność do tworzenia kationów, które mogą pełnić rolę kwasów Lewisa. Oznacza to, że mogą przyłączać pary elektronowe, których donorami są w zdecydowanej większości atomy pierwiastków bloku p. Tego typu oddziaływania nazywamy wiązaniami koordynacyjnymi lub wiązaniami donorowo-akceptorowymi. Należy zaznaczyć, że obojętne elektrycznie atomy także mogą być kwasami Lewisa i mogą tworzyć związki kompleksowe. W niniejszej rozprawie pojęcie atomu będzie odnosiło się do atomów obojętnych elektrycznie oraz obdarzonych ładunkiem – jonów.

Kompleks metalu składa się z atomu centralnego, który jest związany z jednym lub większą liczbą ligandów (łac. *ligo*, *ligare* – ‘wiązać’, ‘łączyć’). Ligandami mogą być jony lub



cząsteczki, które zawierają co najmniej jedną wolną parę elektronową. Kompleksy metali mogą być neutralne, np.  $W(CO)_6$ ; naładowane dodatnio, np.  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ; lub naładowane ujemnie, np.  $[BiI_4]^-$ . Naładowane elektrycznie kompleksy są także nazywane jonami złożonymi lub jonami kompleksowymi. Związki kompleksowe mogą posiadać wszystkie ligandy tego samego typu, i określane są wtedy mianem związków homoleptycznych, np.  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ . Gdy kompleks zawiera różne typy ligandów, np.  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ , określa się go mianem heteroleptycznego. Związki kompleksowe, w których ligand łączy się z centrum metalicznym przez więcej niż jedno wiązanie koordynacyjne nazywane są związkami chelatowymi (chelatami). W niniejszej rozprawie za liczbę koordynacyjną (LK) uznawana będzie liczba atomów bezpośrednio przyłączonych do atomu metalu (niezależnie od tego, z ilu cząsteczek pochodzą).

### 2.3.1. Hybrydowe związki organiczno-nieorganiczne

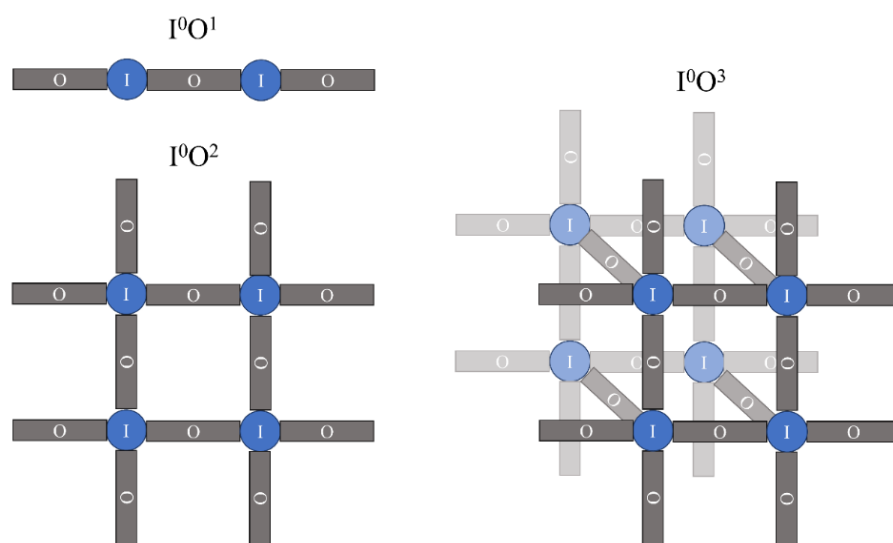
Związki kompleksowe, oprócz tworzenia izolowanych cząsteczek, mogą tworzyć również struktury polimeryczne i usieciowane. Z uwagi na ogromną różnorodność związków kompleksowych metali z ligandami organicznymi, A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller zaproponowali ich klasyfikację w zależności od wymiarowości struktury połączeń [114].

Tab. 1. Klasyfikacja związków kompleksowych w zależności od wymiarowości ich połączeń; Na podstawie [114].

		Wymiarowość połączeń nieorganicznych $I^m$			
		$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
Wymiarowość połączeń metal-ligand org.-metal $O^n$	$n = 0$	$I^0O^0$ Kompleksy molekularne	$I^1O^0$ Hybrydowe łańcuchy nieorganiczne	$I^2O^0$ Hybrydowe warstwy nieorganiczne	$I^3O^0$ Trójwymiarowe hybrydy nieorganiczne
	$n = 1$	$I^0O^1$ Łańcuchowe polimery koordynacyjne	$I^1O^1$ Mieszane warstwy nieorganiczno-organiczne	$I^2O^1$ Mieszane trójwymiarowe struktury nieorganiczno-organiczne	—
	$n = 2$	$I^0O^2$ Warstwowe polimery koordynacyjne	$I^1O^2$ Mieszane trójwymiarowe struktury nieorganiczno-organiczne	—	—
	$n = 3$	$I^0O^3$ Trójwymiarowe polimery koordynacyjne	—	—	—

Zgodnie z zaproponowaną definicją hybrydy organiczno-nieorganiczne to (tłum. aut.): „(...) związki zawierające człony nieorganiczne i organiczne, jako integralne części nieskończonej sieci, połączone ze sobą w co najmniej jednym wymiarze. Definicja ta wyklucza układy, które są kompleksami molekularnymi, bądź oligomerami.” [114]. Tab. 1 zawiera nazewnictwo wszystkich możliwych klas hybryd organiczno-nieorganicznych. Analizując dany związek bierze się pod uwagę tylko wiązania kowalencyjne oraz jonowe, natomiast pomijane są wiązania wodorowe, czy inne słabsze oddziaływania.  $I^m$  (*inorganic*) oznacza wymiarowość połączenia typu nieorganicznego, natomiast  $O^n$  (*organic*) oznacza wymiarowość połączenia metal – ligand organiczny – metal.

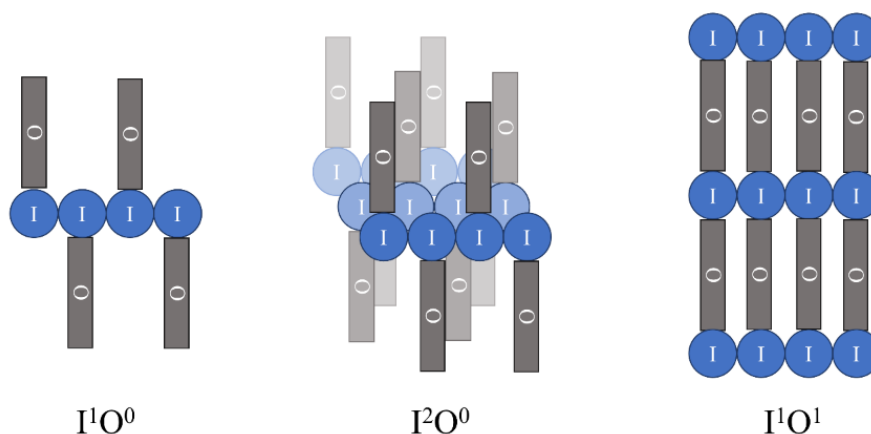
Najwięcej związków kompleksowych należy do klasy  $I^0O^0$ , która składa się ze wszystkich molekularnych kompleksów organiczno-nieorganicznych. Klasy  $I^0O^n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) odnoszą się do tak zwanych polimerów koordynacyjnych (CP) (Rys. 17). Polimerami koordynacyjnymi nazywamy związki kompleksowe z powtarzającymi się centrami koordynacyjnymi, które są połączone ligandami organicznymi, w wyniku czego powstaje „nieskończona” sieć metal – ligand. Pośród opisywanej grupy wyróżnić można *łańcuchowe polimery koordynacyjne* ( $I^0O^1$ ), które rozchodzą się w jednym kierunku. Struktura krystaliczna w pozostałych dwóch wymiarach stabilizowana jest przez inne rodzaje oddziaływań (zwykle wiązania wodorowe i oddziaływania dyspersyjne). Gdy centra koordynacyjne połączone są w dwóch wymiarach poprzez ligandy organiczne ( $I^0O^2$ ), związki takie nazywane są *warstwowymi polimerami koordynacyjnymi*. Podobnie jak w przypadku łańcuchowych polimerów koordynacyjnych, stabilizacja struktury krystalicznej w trzecim wymiarze możliwa jest dzięki słabszym oddziaływaniom. Analogicznie, jeśli ligandy organiczne łączą centra koordynacji w trzech wymiarach, tworzona jest struktura *trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego* ( $I^0O^3$ ). Hybrydy organiczno-nieorganiczne tej podklasy nazywane są *MOFami* (ang. *Metal Organic Frameworks*), które często tworzą struktury porowate. Stopniem porowatości powyższych związków można sterować poprzez dobór odpowiednich ligandów.



Rys. 17. Schematyczne przedstawienie wymiarowości polimerów koordynacyjnych. O – ligand organiczny, I – fragment nieorganiczny.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że polimerami koordynacyjnymi nazywa się tylko te grupy układów tworzonych przez centra metaliczne, w których ligandy organiczne pełnią funkcję mostkującą i zapewniają propagację polimeru. Układy, w których rolę mostkującą przyjmują ligandy nieorganiczne (np.  $-\text{Cl}-$ ,  $-\text{CN}-$ ,  $-\text{N}_3-$ ,  $-(\text{R},\text{O})\text{PO}_3-$ ,  $-(\text{R},\text{O})\text{SO}_3-$ ), a ligand organiczny jest jedynie „dołączony z boku” do centrum koordynacyjnego, można najogólniej nazwać hybrydowymi materiałami organiczno-nieorganicznymi.

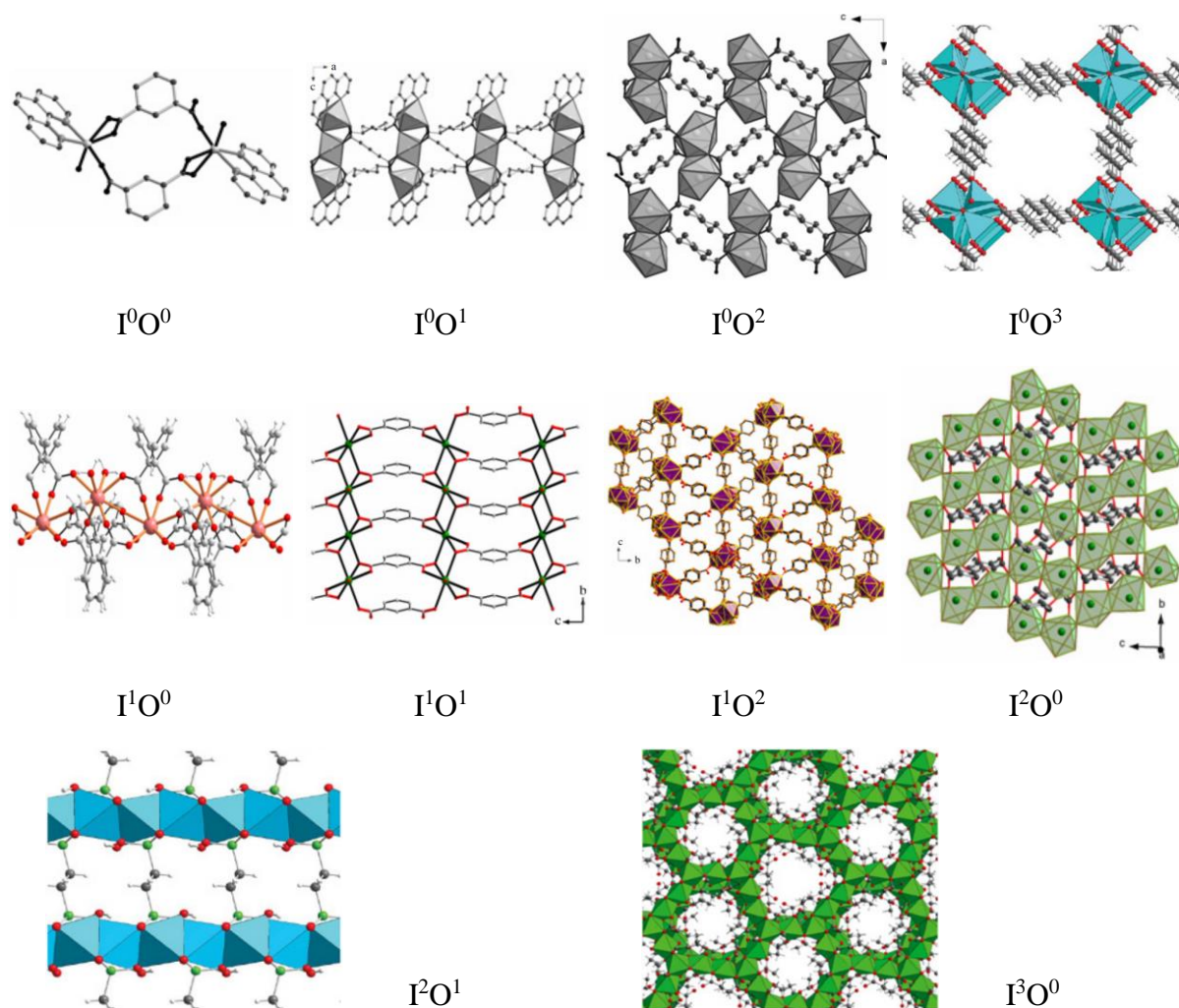
W klasach  $\text{I}^m\text{O}^0$  ( $m = 1, 2, 3$ ) ligandy organiczne są dołączone do centrum koordynacyjnego, jednak funkcję mostkującą pełnią rdzenie nieorganiczne (Rys. 18). W takich związkach często występują silne oddziaływania magnetyczne pożądane w zastosowaniach elektronicznych [114]. Najczęściej występującymi łącznikami w tego typu związkach są atomy tlenu (np. grup karboksylowych, nitrowych, jonów azotanowych) oraz halogenki, które łączą centra metaliczne. Najmniej rozpowszechnione są związki hybrydowe należące do klasy  $\text{I}^3\text{O}^0$ . Rdzenie nieorganiczne tych związków tworzą trójwymiarowy szkielet, a ligandy organiczne są do niego dołączone.



Rys. 18. Schematyczne przedstawienie *hybrydowych łańcuchów nieorganicznych* ( $\text{I}^1\text{O}^0$ ), *hybrydowych warstw nieorganicznych* ( $\text{I}^2\text{O}^0$ ) oraz *mieszanych warstw organiczno-nieorganicznych* ( $\text{I}^1\text{O}^1$ ). O – ligand organiczny, I – fragment nieorganiczny.

Tab. 2 zawiera przykłady klas hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych [115-125].

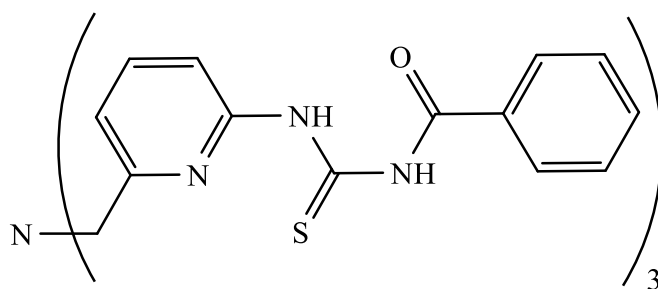
Tab. 2. Przykłady klas hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych. Źródło: [115].



### 2.3.2. Związki kompleksowe pochodnych 1-acylotiomocznika z miedziowcami i cynkowcami

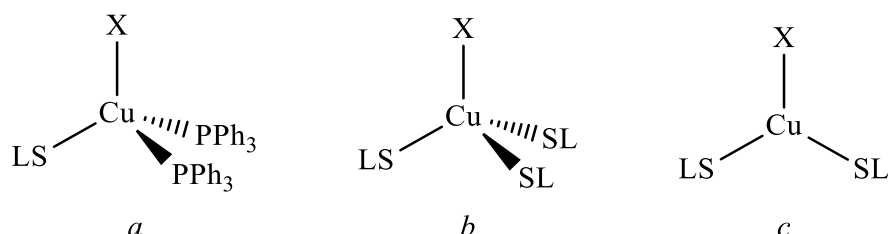
#### 1-acylo-3-(monopodstawione)tiomoczniki

Analiza danych zawartych w bazie CSD dotyczących związków kompleksowych 1-acylo-3-(monopodstawionych)tiomoczników (**1-ac-3-monotu**) z miedziowcami i cynkowcami ujawnia, że zdecydowaną największą część omawianych związków stanowią kompleksy miedzi(I) i rtęci(II). Nie ma doniesień dotyczących powyższych związków z kationami srebra i złota. Ponadto, część kompleksów zawiera w swojej strukturze przykoordynowane cząsteczki trifenylofosfiny, lub są chelatami otrzymanymi z zastosowaniem liganda kleszczowego zawierającego trzy pierścienie pirydynowe [126, 127] (Rys. 19).



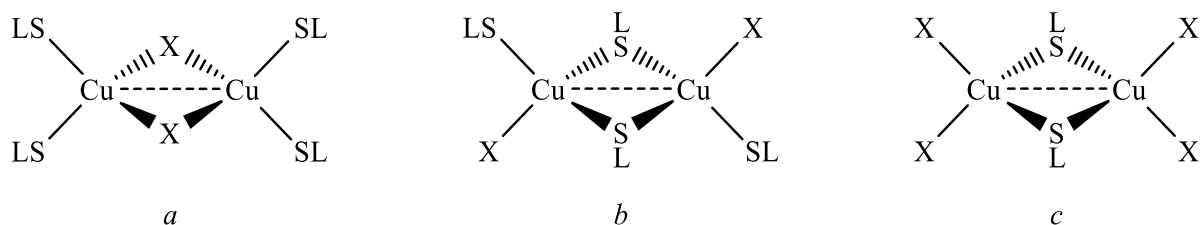
Rys. 19. Przykład liganda kleszczowego, chelatującego kationy miedziowców i cynkowców [126].

Największą grupę zdeponowanych związków, stanowią kompleksy **miedzi(I)**. Wśród nich wyróżnić można kompleksy jednordzeniowe, w których centra koordynacyjne przyjmują geometrię tetraedryczną (Rys. 20 *a, b*) lub trygonalną (Rys. 20 *c*). Typy *a* i *b* różnią się tym, że w tym pierwszym do centrum metalicznego, poza ligandem i halogenkiem, przykoordynowane są dwie cząsteczki trifenylfosfiny, a w tym drugim, do halogenu miedzi, przykoordynowane są trzy cząsteczki 1-ac-3-monotu.



Rys. 20. Typy jednordzeniowych związków kompleksowych miedzi z 1-ac-3-monotu (LS), X: halogen.

Kolejną grupą kompleksów tworzonych przez 1-ac-3-monotu z miedzią są związki dwurdzeniowe. Wśród nich można wyróżnić trzy typy (Rys. 21). Pierwsze dwa mają uproszczony wzór sumaryczny  $(LS)_4Cu_2X_2$  (gdzie LS – 1-ac-3-monotu, X – halogen), jednak w przypadku *a*, funkcję mostkującą pełni atom halogenu, a w przypadku *b* – atom siarki pochodzący od liganda tiomocznikowego. Ostatni typ *c* jest wyjątkowy, ponieważ jest to jedyny przykład kompleksu, który zawiera jony miedzi na +2 stopniu utlenienia, do których przykoordynowany jest neutralny ligand zawierający grupę tiokarbonylową bez żadnych dodatkowych ligandów zmniejszających potencjał oksydacyjny miedzi(II) [52]. Atom siarki liganda organicznego pełni w tym związku funkcję mostkującą, a aniony halogenkowe są terminalne. We wszystkich opisywanych przypadkach związków dwurdzeniowych powstałe pierścienie  $Cu_2X_2$  lub  $Cu_2S_2$  są płaskie, oraz posiadają bliskie kontakty  $Cu \cdots Cu$ . Odległości między atomami miedzi są krótsze od dwukrotności promieni van der Waalsa atomów miedzi (2,8 Å) i dlatego można je uznać za kontakty kuprofilowe [128]. Ponadto wszystkie związki dwurdzeniowe są centrosymetryczne, przy czym gdy rolę mostkującą pełni atom siarki, obserwuje się dwa rodzaje wiązań Cu–S: krótsze (ok. 2,3 Å) i dłuższe (ok. 2,5 Å). Podobnie wśród związków z mostkującym atomem halogenu obserwuje się krótsze i dłuższe wiązania Cu–X, jednak są one mocno zróżnicowane z powodu różnej wielkości atomów halogenów.

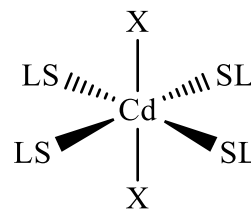


Rys. 21. Typy dwurdzeniowych związków kompleksowych miedzi z 1-ac-3-monotu (LS),

Zarówno dla związków **cynku**, jak i **kadm**u znane są po dwa przykłady opisanych wcześniej kompleksów chelatowych [126, 127].

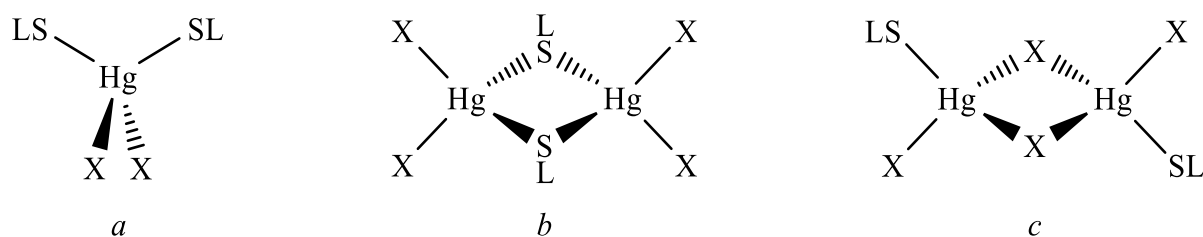
Nie ma żadnych danych krystalograficznych przedstawiających struktury kompleksów 1-ac-3-monotu związanych z cynkiem poprzez atom tlenu grupy karbonylowej lub atom siarki grupy tiokarbonylowej.

W przypadku kadmu znany jest tylko jeden kompleks [VUDZEA], w którym atom centralny przyjmuje geometrię zniekształconego oktaedru. Atom kadmu łączy się z czterema ligandami acyloxiomocznikowymi, leżącymi w pozycjach ekwatorialnych i dwoma jonami halogenkowymi, leżącymi w pozycjach aksjalnych (izomer *trans*) (Rys. 22).



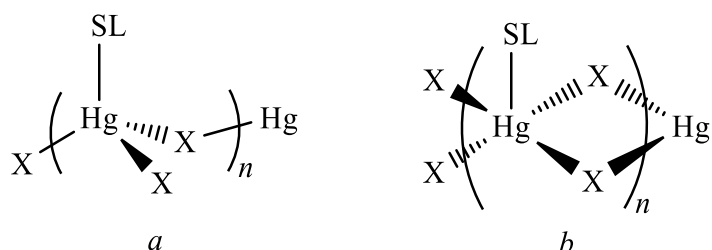
Rys. 22. Oktaedryczny kompleks  $CdX_2$  z 1-ac-3-monotu.

W przypadku **rtęci**, wśród tej grupy związków znane są zarówno kompleksy molekularne, jak i hybrydowe łańcuchy nieorganiczne. Pośród kompleksów molekularnych wyróżnić można związki jedno- i dwurdzeniowe (Rys. 23). W pierwszym przypadku do centrum metalicznego przyłączone są dwa ligandy organiczne i dwa atomy halogenu, przez co związek posiada wzór ogólny  $(LS)_2HgX_2$ . Centrum koordynacyjne przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru. Pośród związków dwurdzeniowych wyróżnić można dwa centrosymetryczne typy o wzorze ogólnym  $(LS)_2Hg_2X_4$ , w których rtęć przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru. Pierwszy jest analogiczny do przedstawionego wcześniej związku kompleksowego miedzi(II) (Rys. 21 c), w którym atom siarki liganda organicznego pełni funkcję mostkującą. Powstały pierścień  $Hg_2S_2$  jest płaski i można w nim wyróżnić dwa rodzaje wiązań Hg–S: krótsze (ok. 2,7 Å) i dłuższe (ok. 3,0 Å). W drugim typie funkcję mostkującą pełni atom halogenu.



Rys. 23. Typy kompleksów molekularnych tworzonych przez 1-ac-3-monotu z rtęcią.

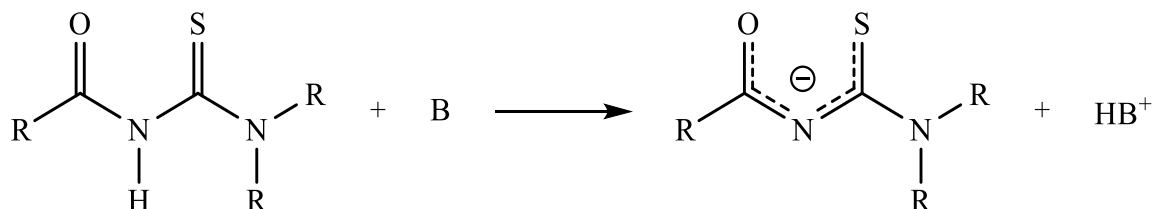
Wśród polimerycznych związków kompleksowych rtęci z 1-ac-3-monotu wyróżnić można dwa typy hybrydowych łańcuchów nieorganicznych o wzorze ogólnym  $[(LS)HgX_2]_n$  (Rys. 24). W obu przypadkach funkcję mostkującą pełnią atomy halogenu, jednak w pierwszym, centra metaliczne połączone są przez jeden, a w drugim przypadku, przez dwa atomy chlorowca. Ma to swoje konsekwencje w geometrii centrum koordynacyjnego. Pierwsze przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru, a drugie zniekształconej bipiramidy trygonalnej. W obu typach łańcuchy rozchodzą się równoległa do najkrótszego wektora sieciowego.



Rys. 24. Typy hybrydowych łańcuchów nieorganicznych tworzonych przez rtęć z 1-ac-3-monotu.

### 1-acylo-3-(dipodstawione)tiomoczniki

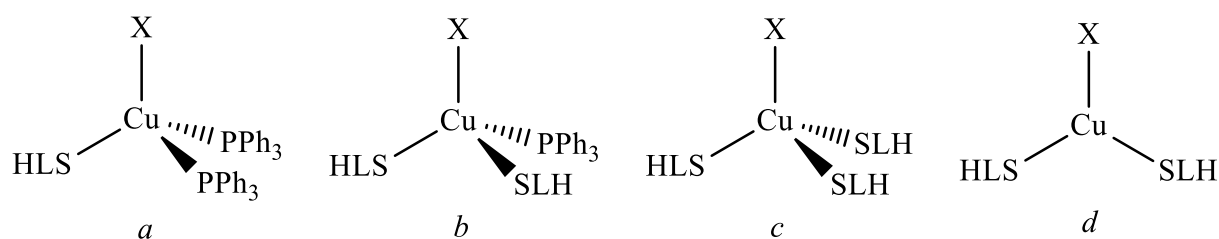
W przypadku 1-acylo-3-(dipodstawionych)tiomoczników (**1-ac-3-ditu**) atom wodoru związany z atomem azotu znajdującym się pomiędzy grupą karbonylową i tiokarbonylową może zostać stosunkowo łatwo odszczepiony w wyniku reakcji z zasadą. Prowadzi to do powstania anionu organicznego, w którym ładunek ujemny jest zdelokalizowany pomiędzy grupą karbonylową i tiokarbonylową (Rys. 25).



Rys. 25. Reakcja odszczepienia protonu z utworzeniem anionu ładunku o zdelokalizowanym pomiędzy grupą karbonylową i tiokarbonylową.

W dalszej części pracy zdeprotonowany, kleszczowy ligand acylotiomocznikowy będzie oznaczony jako przerywany łuk. Ligand obojętny będzie oznaczony jako SLH.

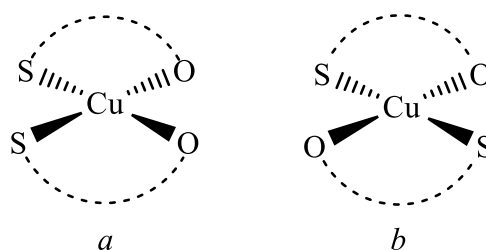
Wśród związków kompleksowych **miedzi** z 1-ac-3-ditu można wyróżnić związki jednordzeniowe, w których miedź występuje na +1 stopniu utlenienia, a centra koordynacyjne przyjmują geometrię tetraedryczną (Rys. 26 *a, b, c*) lub trygonalną płaską (Rys. 26 *d*). Pierwsze trzy typy różnią się liczbą przykoordynowanych cząsteczek trifenylfosfiny i 1-ac-3-ditu. Typy *a, c i d* są analogiczne do związków kompleksowych miedzi(I) z 1-ac-3-monotu (Rys. 20).



Rys. 26. Typy jednordzeniowych związków kompleksowych miedzi z 1-ac-3-ditu (SLH).

W przeciwieństwie do 1-ac-3-monotu, 3-dipodstawione tiomoczniki mogą łączyć się z atomami miedzi na +2 stopniu utlenienia. W przypadku, gdy kation miedzi(II) połączy się z dwoma zdeprotonowanymi ligandami 1-ac-3-ditu, możliwe jest utworzenie kompleksu o geometrii kwadratowej płaskiej (izomer *cis* lub *trans* Rys. 27).

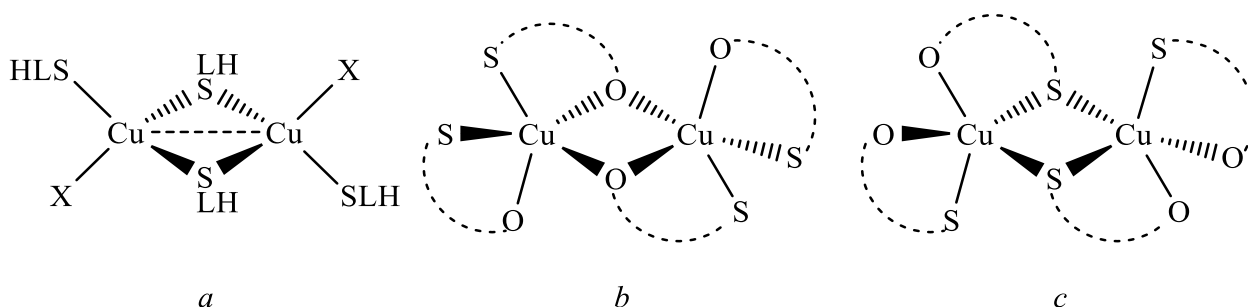
Analiza danych znajdujących się w bazie CSD pokazuje, że wśród kompleksów jednordzeniowych miedzi z zdeprotonowanymi 1-ac-3-ditu zdecydowanie częściej występuje izomer *cis*. Warto zauważyć, że w omawianej grupie związków nie obserwuje się geometrii tetraedycznej.



Rys. 27. Izomery kompleksów miedzi z 1-ac-3-ditu o centrum kwadratowym płaskim: *a* – *cis*, *b* – *trans*.

Podobnie jak w przypadku kompleksów miedzi z 1-ac-3-monotu, pośród kompleksów miedzi z 1-ac-3-ditu obserwuje się powstawanie związków dwurdzeniowych trzech typów (Rys. 28). W pierwszym funkcję mostkującą pełnią atomy siarki liganda organicznego. Powstały pierścień Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> jest płaski i można w nim wyróżnić dwa rodzaje wiązań Cu–S: krótsze (ok. 2,3 Å) i dłuższe (ok. 2,4 Å). Ponadto w tego typu związkach występują bliskie kontakty Cu··Cu (ok. 2,6 Å). Typ ten jest analogiczny do opisanego wcześniej (Rys. 21 *b*). W dwóch pozostałych typach, miedź jest na +2 stopniu utlenienia i łączy się z dwoma anionami organicznymi. Każdy z tych przypadków można traktować jako dimery związków jednordzeniowych o geometrii kwadratowej płaskiej i izomerii *cis*. W przypadku *b* centra koordynacyjne są połączone przez atomy tlenu ligandów organicznych. Powstały pierścień Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> także jest płaski, i można w nim wyróżnić dwa rodzaje wiązań Cu–O: krótsze (ok. 1,9 Å) i dłuższe (ok. 2,6 Å). W przypadku *c* centra metaliczne połączone są przez atomy siarki. Powstały pierścień Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> jest również płaski i można w nim wyróżnić dwa rodzaje wiązań Cu–S: krótsze (ok. 2,3 Å) i dłuższe (ok. 2,9 Å). Najwięcej znanych jest związków typu *b*.



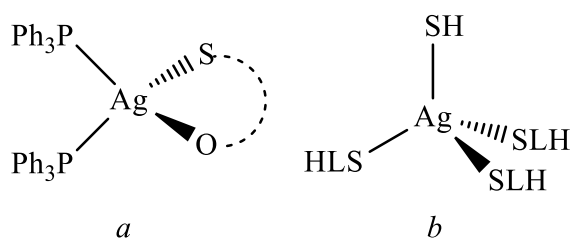


Rys. 28. Typy dwurdzeniowych związków kompleksowych miedzi z 1-ac-3-ditu (SLH) po zdeprotonowaniu oznaczanym jako S---O.

Spośród związków kompleksowych **srebra** z 1-ac-3-ditu wyróżnić można dwa typy związków jednordzeniowych, w których centrum koordynacyjne przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru (Rys. 29).

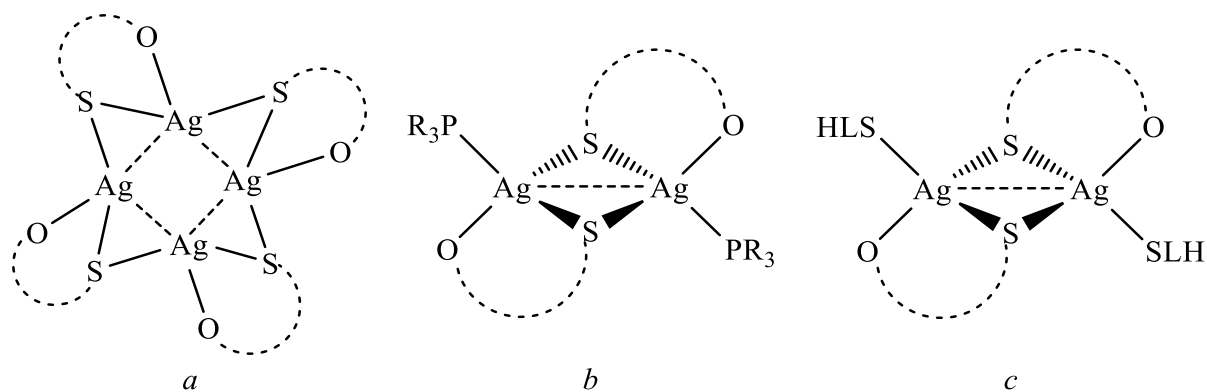
W przypadku *a* do centrum metalicznego przykoordinowane są dwie cząsteczki trifenylofosfiny oraz jedna cząsteczka zdeprotonowanego 1-ac-3-ditu.

Przypadek *b* jest analogiczny do opisywanych wcześniej jednordzeniowych związków kompleksowych miedzi(I), z tym wyjątkiem, że atom halogenu zastąpiony został anionem wodorosiarczkowym (Rys. 20*b*).



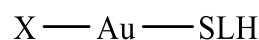
Rys. 29. Typy jednordzeniowych związków kompleksowych srebra z 1-ac-3-ditu.

Kolejną grupą kompleksów srebra z 1-ac-3-ditu są związki wielordzeniowe. Można spośród nich wyróżnić trzy typy (Rys. 30). Pierwszy składa się z czterech centrów metalicznych połączonych przez atomy siarki liganda organicznego oraz bliskie kontakty  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ . Odległości między atomami srebra są krótsze od dwukrotności promienia van der Waalsa atomów srebra (3,44 Å) i dlatego można je uznać za kontakty argentofilowe [129]. Kolejne dwa typy to związki dwurdzeniowe, w których centra metaliczne połączone są przez atomy siarki zdeprotonowanego 1-ac-3-ditu. W obu tych typach występują bliskie kontakty  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  (ok. 3.0 Å). Typy te różnią się tym, że w pierwszym do centrum metalicznego dodatkowo przykoordinowane są dwie cząsteczki fosfiny, a w drugim dwie obojętne cząsteczki liganda acyloziemocznikowego.



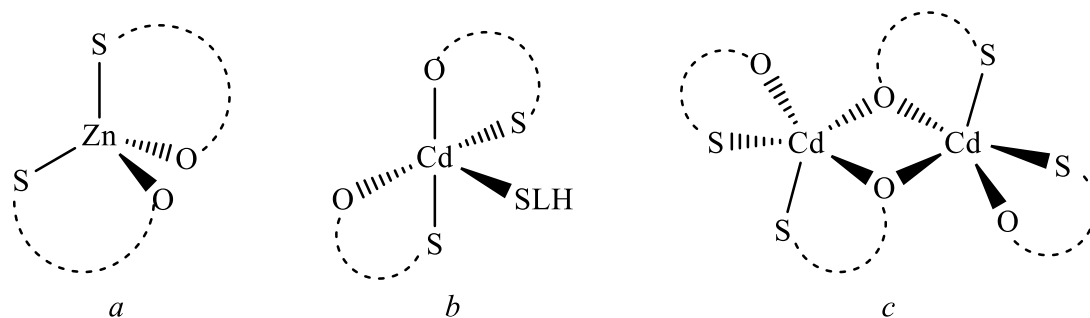
Rys. 30. Typy związków wielordzeniowych tworzonych przez 1-ac-3-ditu ze srebrem.

Analiza struktur związków kompleksowych **złota** z 1-ac-3-ditu zdeponowanych w bazie CSD pokazuje, że tworzą one tylko jeden typ struktur: złoto jest na +1 stopniu utlenienia z przyłączonym atomem halogenu i obojętnym ligandem acyloxiomocznikowym (Rys. 31). Centrum koordynacyjne przyjmuje geometrię liniową.



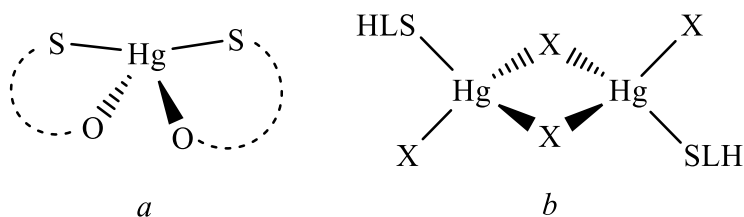
Rys. 31. Geometria znanych związków kompleksowych 1-ac-3-ditu ze złotem.

Spośród związków kompleksowych **cynku** z 1-ac-3-ditu wyróżnić można tylko jeden typ związków jednordzeniowych, w których dwie cząsteczki zdeprotonowanego liganda organicznego przyłączone są do centrum koordynacyjnego, przyjmującego geometrię zniekształconego tetraedru (Rys. 32 a). W przypadku **kadm** można wyróżnić dwa typy związków. Pierwszy – jednordzeniowy, w którym do atomu kadmu przykoordynowane są dwie cząsteczki zdeprotonowanego liganda acyloxiomocznikowego i jedna cząsteczka liganda obojętnego elektrycznie. Centrum koordynacyjne przyjmują geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej. Drugi typ, to związki dwurdzeniowe, w których centra metaliczne są połączone przez atomy tlenu zdeprotonowanych ligandów organicznych. Powstały pierścień  $Cd_2O_2$  jest płaski i można w nim wyróżnić dwa rodzaje wiązań  $Cd-O$ : krótsze (ok. 2,3 Å) i dłuższe (ok. 2,4 Å). Typ ten jest bardzo podobny do opisanego wcześniej związku kompleksowego miedzi(II) (Rys. 28 b). Podobnie jak w przypadku miedzi, dimery te można traktować, jako połączone związki jednordzeniowe o geometrii kwadratowej płaskiej, jednak w przypadku kadmu występują izomery *trans*.



Rys. 32. Typy związków wielordzeniowych tworzonych przez 1-ac-3-ditu z cynkiem i kadmem.

Spośród związków kompleksowych **rtęci** z 1-ac-3-ditu wyróżnić można dwa typy: jedno- i dwurdzeniowy (Rys. 33). W przypadku związków jednurdzeniowych, do atomu rtęci przykoordinowane są dwie cząsteczki zdeprotonowanego liganda acyloxiomocznikowego, a centrum koordynacyjne  $\text{HgO}_2\text{S}_2$  przyjmuje geometrię znacznie zniekształconego tetraedru (huśtawki, kąt  $\text{S-Hg-S}$  wynosi prawie  $180^\circ$ ). W przypadku związków dwurdzeniowych, do atomu rtęci przykoordinowana jest tylko jedna cząsteczka obojętnie elektrycznie liganda acyloxiomocznikowego, a atomy halogenu pełnią funkcję mostkującą. Centrum koordynacyjne  $\text{HgSX}_3$  przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru, a powstały pierścień  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  jest płaski. Cały układ jest centrosymetryczny.



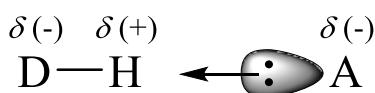
Rys. 33. Typy związków kompleksowych tworzonych przez rtęć z 1-ac-3-ditu.

## 2.4. Wybrane oddziaływania międzycząsteczkowe stabilizujące struktury krystaliczne

### 2.4.1. Wiązania wodorowe

*„The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment  $X-H$  in which  $X$  is more electronegative than  $H$ , and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.” [130]*

Wiązanie wodorowe jest to rodzaj oddziaływania chemicznego o średniej energii, które występuje między ubogim w ładunek elektryczny atomem wodoru ( $H$ ) związanym wiązaniem kowalencyjnym z atomem o wyższej elektroujemności ( $D$  – donor), a atomem posiadającym wolne pary elektronowe ( $A$  – akceptor). Poza przyciąganiem elektrostatycznym, zachodzi dodatkowo częściowe przeniesienie ładunku z akceptora na atom wodoru, a także polaryzacja chmury elektronowej (Rys. 34).

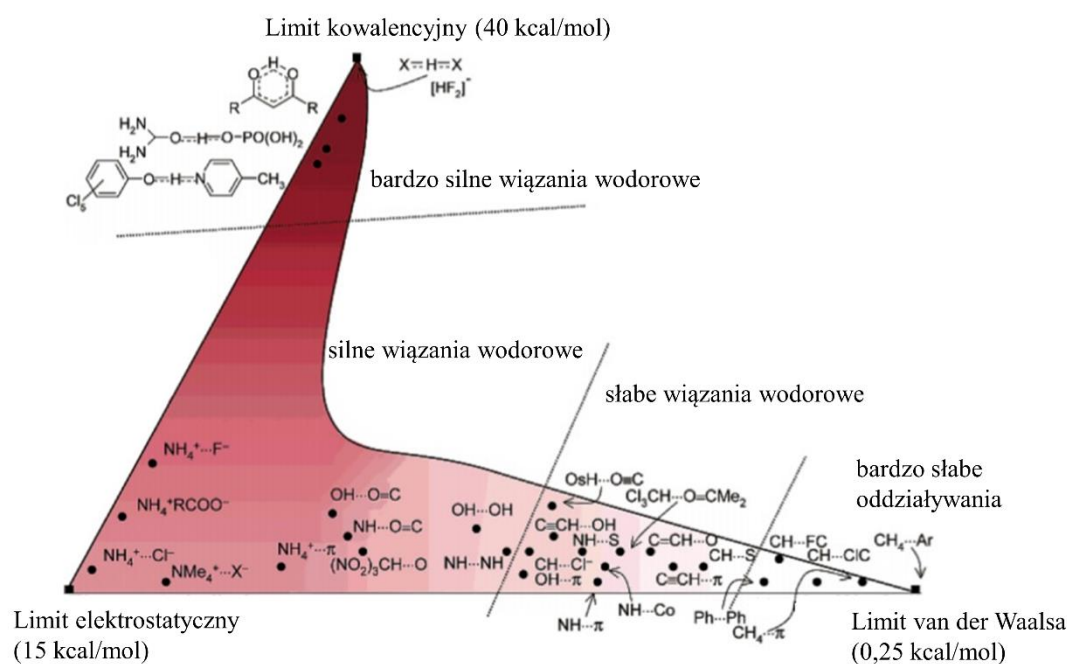


Rys. 34. Uproszczony schemat wiązania wodorowego.

Pomimo tego, że w przypadku wiązań wodorowych wyraźnie preferowana jest geometria liniowa, to odległości i kąty między atomami tworzącymi układ  $D-H\cdots A$  zależą od siły wiązania i polarności atomu donorowego oraz geometrii reszty układu. Ze względu na występowanie różnych efektów, wiązania wodorowe często odbiegają od geometrii liniowej, a ich energia zawiera się w przedziale od 0,2 do 40 kcal/mol. Ze względu na energię, wiązania wodorowe można podzielić na [131]:

- słabe ( $< 4$  kcal/mol), np.:  $C-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots\pi$
- średnie (4 – 15 kcal/mol), np.:  $O-H\cdots O$ ,  $N-H\cdots S$
- silne (15 – 40 kcal/mol), np.:  $N^+-H\cdots Cl^-$ ,  $F-H\cdots F^-$

Z punktu widzenia inżynierii krystalicznej, wiązania wodorowe o średniej energii ( $D, A = N, O$ ) – zarówno nienaładowane, jak i wspomagane ładunkiem, są wystarczająco mocne i kierunkowe, aby można je było stosować jako narzędzie do projektowania kryształów molekularnych. Słabe wiązania wodorowe ( $D-H\cdots A$ , gdzie:  $D = C, S, P, Si$ ;  $A =$  halogeny,  $S, Se, P, C$ ) nie nadają się do tego celu (Rys. 35). Należy jednak pamiętać, że przy braku silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych, słabe wiązania wodorowe mogą odgrywać kluczową rolę przy agregacji cząsteczek w kryształach [12], [132].

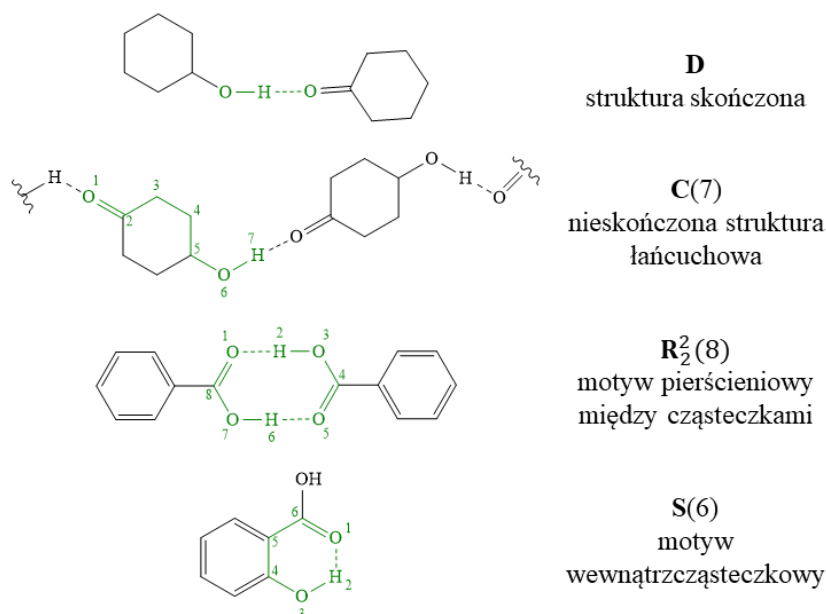


Rys. 35. Diagram porównujący energie zróżnicowanych chemicznie wiązań wodorowych (ciemniejsze obszary oznaczają większe energie wiązań). Na podstawie: [132].

W celu opisanego i kategoryzacji motywów wiązań wodorowych stworzony został system bazujący na ich wymiarowości oraz ilości atomów donorowych i akceptorowych, biorących udział w tworzeniu danego motywu wiązań wodorowych. Metodę tę, opartą na teorii grafów, wprowadziła M. C. Etter [133], a rozwinął później J. Bernstein [134].

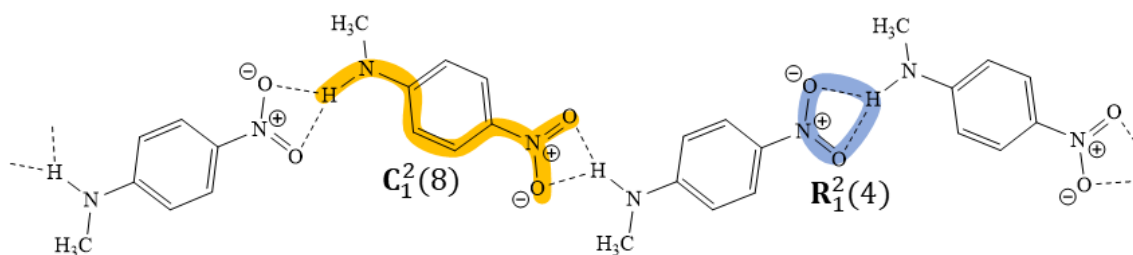
Największą korzyścią wynikającą z wykorzystania teorii grafów przy opisie motywów wiązań wodorowych jest fakt, że nawet bardzo skomplikowane sieci można zredukować do kombinacji

czterech prostych motywów. Każdemu przypisany jest odpowiedni deskryptor: łańcuch (**C**), pierścień (**R**), motyw wewnątrzcząsteczkowy (**S**) i motyw dyskretny – skończony, punktowy – (**D**). Motyw wiązania wodorowego jest dokładniej opisywany poprzez dodanie liczby donorów wiązań wodorowych ( $d$  – w indeksie dolnym) i liczby akceptorów ( $a$  – w indeksie górnym). Liczba atomów uczestniczących w tworzonej motywie ( $n$ ) jest natomiast wskazana w nawiasie. Gdy  $d = a = 1$ , to indeksy te się pomija. Ponadto z założenia nie stosuje się ich dla symbolu **D** ( $\mathbf{D}_1^1$ , brak rzędu grafu  $n$ ). Deskryptor grafów jest ostatecznie przedstawiany jako  $\mathbf{G}_d^a(n)$ . Przykłady wykorzystania zestawów grafów do opisu motywów wiązań wodorowych w kryształach molekularnych przedstawia Rys. 36.



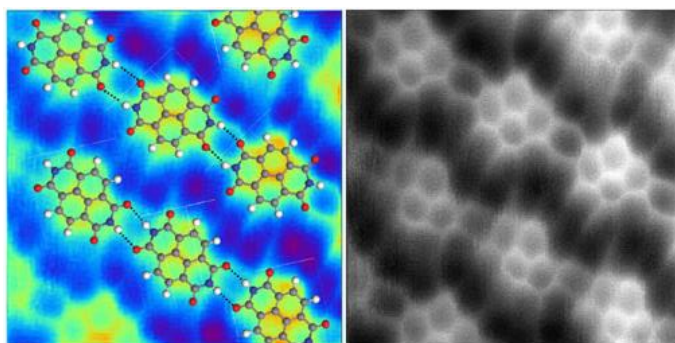
Rys. 36. Przykłady wykorzystania grafów do opisu różnego rodzaju motywów wiązań wodorowych.

Symbole grafów można łączyć. Przykładowo zestawienie pierścieni  $\mathbf{R}_1^2(4)$  i łańcucha  $\mathbf{C}_1^2(8)$  daje oznaczenie  $\mathbf{C}_1^2(8)[\mathbf{R}_1^2(4)]$  (Rys. 37).



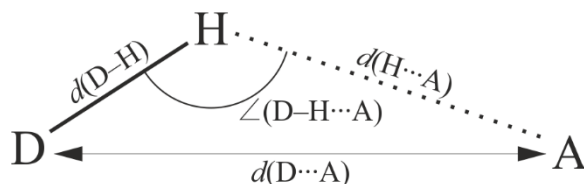
Rys. 37. Przykład złożonego motywu wiązań wodorowych.

Do badania wiązań wodorowych najczęściej wykorzystywane są metody spektroskopowe (IR, Ramana, NMR), metody termodynamiczne (np. kalorymetria) oraz rentgenografia strukturalna. W ostatnich latach możliwe jest także obserwowanie wiązań wodorowych przy użyciu techniki DFM (*Dynamic Force Microscopy*) (Rys. 38).



Rys. 38. Model atomowy i zdjęcie wykonane metodą DFM (77K) pokazujące wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami naftalenotrakarboksyloidiimidu [135].

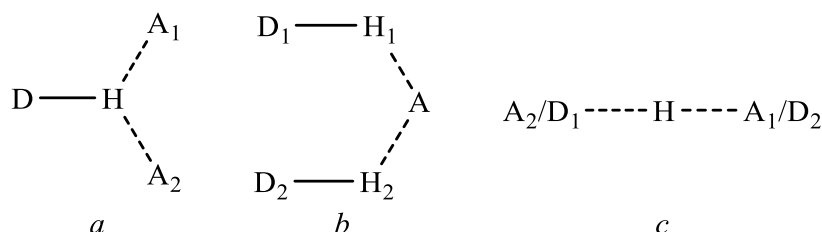
W związku z tym, że na wiązanie wodorowe składają się trzy atomy, to do pełnego opisu jego geometrii, wystarczy podać trzy parametry. Zwyczajowo jednak, do opisu geometrii wiązania wodorowego, podaje się trzy odległości:  $D-H$ ,  $H\cdots A$ ,  $D\cdots A$  i jeden kąt  $D-H\cdots A$  (Rys. 39).



Rys. 39. Parametry opisujące geometrię wiązania wodorowego.

Należy pamiętać, że część technik badawczych, w tym bardzo powszechna rentgenografia strukturalna, nie wyznacza położenia jąder atomów wodoru, tylko położenia maksimum gęstości elektronowej i, co z tym się wiąże, jest wrażliwa na polaryzację wiązania. Przemieszczenie gęstości elektronowej prowadzi do wyznaczenia położenia atomów wodoru bliżej atomu, z którym są one związane, niż ma to miejsce w rzeczywistości. Rozwiązaniem tego problemu jest normalizacja położenia atomów wodoru. Polega ona na wydłużeniu wiązania  $D-H$  do wartości wyznaczonej z pomiarów neutronograficznych lub metodami spektroskopowymi dla fazy gazowej.

Wiązania wodorowe mogą być dwukrotnie lub wielokrotnie rozgałęzione, zarówno względem akceptora wiązania wodorowego, jak i grupy donorowej. Nietypowym przykładem jest także symetryczne wiązanie wodorowe, w którym atom wodoru położony jest idealnie w połowie odległości między donorem a akceptorem wiązania (np.  $[F-H\cdots F^-]$ ). W podtypie tym nie można stwierdzić, który atom pełni funkcję donora, a który akceptora wiązania wodorowego (Rys. 40).



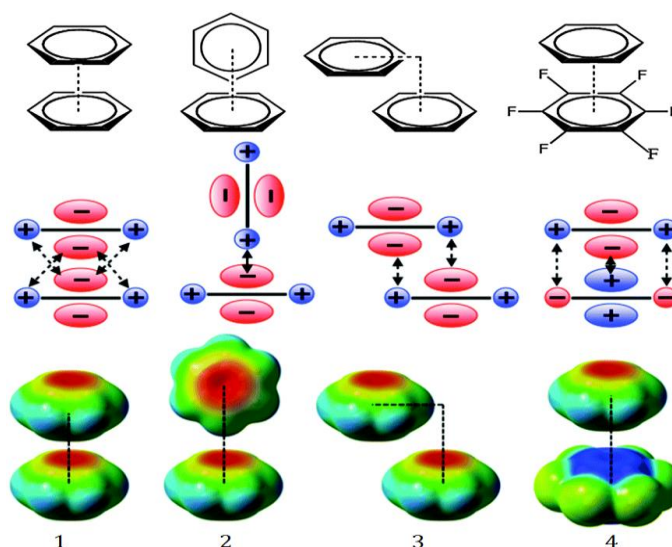
Rys. 40. Typy rozgałęzionych wiązań wodorowych: *a* – dwukrotnie rozgałęziony donor wiązania wodorowego (bifurkacja), *b* – dwukrotnie rozgałęziony akceptor, *c* – symetryczne wiązanie wodorowe.

## 2.4.2. Asocjacja warstwowa

Kolejnym typem oddziaływań występującym w opisanych strukturach jest interakcja między płaskimi pierścieniami posiadającymi zdelokalizowaną gęstość elektronową (ang. *stacking*).

Naturę tego zjawiska tłumaczy się na dwa sposoby. Pierwszy z nich zakłada, że przyciąganie lub odpychanie następuje wskutek elektrostatycznego oddziaływania dodatnio naładowanego zrębu i ujemnie naładowanych elektronów walencyjnych cząsteczek. Drugi oparty jest na założeniu, że zdelokalizowane orbitale  $\pi$  jednej cząsteczki nakładają się z antywiązącymi orbitalami  $\sigma^*$  cząsteczki drugiej. W modelu tym wiążące oddziaływania są możliwe przy takich wzajemnych ułożeniach cząsteczek, w których oddziaływania  $\pi-\sigma^*$  są silniejsze od oddziaływań odpychających pomiędzy elektronami  $\pi$ .

Podstawowym modelem wykorzystywanym do badań nad asocjacją warstwową jest dimer złożony z dwóch pierścieni benzenowych. Badania obliczeniowe i eksperymentalne (pochodzące z danych krystalograficznych) pokazują, że istnieje kilka możliwości uzyskania stabilizacji (przy różnym ułożeniu pierścieni w przestrzeni) [136] (Rys. 41).



Rys. 41. Wybrane możliwości ułożenia pierścieni aromatycznych względem siebie na przykładzie benzenu: 1 – naprzeciwko (kanapka), 2 – *T-stacking*, 3 – równoległe przesunięte, 4 – odwrócony *stacking*. Źródło: [137].

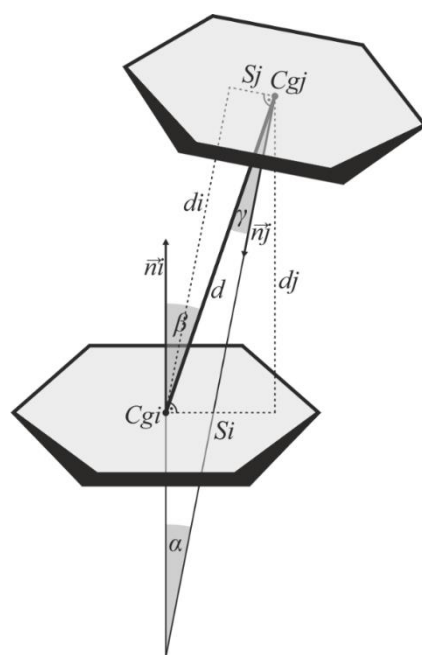
Największa stabilizacja układu występuje gdy pierścienie są równoległe i lekko przesunięte względem siebie (ang. *parallel displacement* ‘równoległe przesunięcie’), oraz gdy jeden pierścień jest prostopadły do drugiego (ang. *T-stacking*). Ten ostatni traktowany jest często jako oddziaływanie  $C-H\cdots\pi$ . Jeżeli pierścienie znajdują się dokładnie nad sobą, to obserwuje się odpychanie elektrostatyczne. Możliwe jest także utworzenie odwrotnego *stackingu*. Występuje on wtedy, gdy jeden z pierścieni posiada podstawniki wyciągające elektrony (np. perfluorowany benzen), a drugi nie.

Oddziaływania warstwowe wpływają między innymi na strukturę białek [138], DNA [139] czy samoorganizujące się struktury supramolekularne [140]. Odpowiadają one również za interkalację niektórych leków pomiędzy zasady DNA [141, 142].

Oddziaływania warstwowe mają często kluczową rolę w upakowaniu kryształów, pomimo stosunkowo małej energii (2-3 kcal/mol dla dimeru benzen...benzen [136]). Z tego powodu bierze je się pod uwagę podczas projektowania sieci krystalicznych.

Poza klasycznymi układami aromatycznymi, w oddziaływaniach warstwowych mogą także brać udział mostkowane wiązaniami wodorowymi, wewnątrzcząsteczkowe sześciocząłowe pseudopierścienie [143, 144]. Takie zjawisko często obserwowane jest w strukturach benzoilotiomoczników [60].

Aby określić wzajemne położenie pierścieni w przestrzeni, stosuje się szereg parametrów, które przedstawia Rys. 42. Zwyczajowo podaje się odległość między ich środkami pierścieni ( $d$ ) i kąt dwuścienny tworzony przez ich płaszczyzny ( $\alpha$ ). Ponadto, gdy  $\alpha = 0^\circ$ , podaje się również parametr przesunięcia:  $S = S_i = S_j$  (ang. *slippage*). W przypadku *T-stackingu* podaje się parametry jak przy opisie oddziaływań C-H... $\pi$  ( $d_{C-H}$ ;  $d_{H...C_g}$ ;  $d_{C...C_g}$  i  $\varphi_{C-H...C_g}$ ). W odróżnieniu do wiązań wodorowych, jako akceptor podaje się środek geometryczny pierścienia, pełniącego funkcję akceptora (Rys. 39).



Rys. 42. Parametry określające wzajemne położenie pierścieni w przestrzeni:  $C_{gi}$ ,  $C_{gj}$  – środki geometryczne pierścieni;  $d$  – długość wektora  $\vec{d}$  łączącego  $C_{gi}$  i  $C_{gj}$ ;  $d_i$ ,  $d_j$  – odległości  $C_{gi}$  i  $C_{gj}$  od płaszczyzny naprzeciwległego pierścienia;  $\vec{n}_i$ ,  $\vec{n}_j$  – wektory normalne do płaszczyzny pierścieni;  $\alpha$  – kąt dwuścienny między płaszczyznami pierścieni;  $\beta$ ,  $\gamma$  – kąty pomiędzy wektorami  $\vec{n}_i$ ,  $\vec{n}_j$ , a wektorem  $\vec{d}$ ;  $S_i$ ,  $S_j$  – odległości pomiędzy środkiem  $C_{gi}$  i  $C_{gj}$ , a rzutem środka  $C_{gi}$  i  $C_{gj}$  na płaszczyznę naprzeciwległego pierścienia. Źródło: [145].



### 2.4.3. Wiązania halogenowe i chalcogenowe

„A halogen bond occurs when there is evidence of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity” [146].

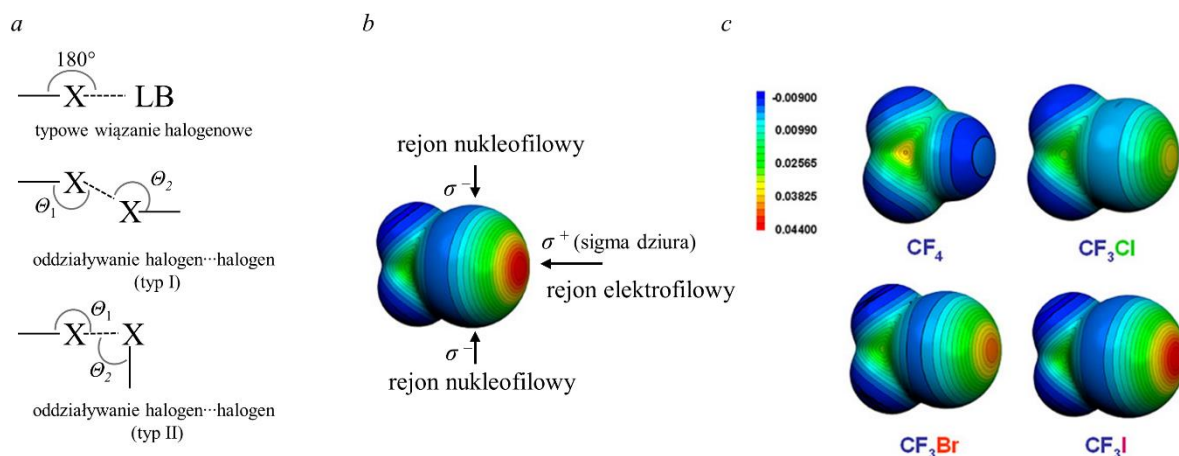
Powstawanie wiązań halogenowych jest możliwe dzięki występowaniu anizotropowości gęstości elektronowej (braku sferycznej symetrii) atomu halogenu. Dzięki anizotropii występują obszary o dodatnim i ujemnym potencjale elektrostatycznym, co umożliwia powstawanie oddziaływań.

Podobnie jak wiązanie wodorowe, oddziaływanie halogenowe cechuje kierunkowość. Donorem wiązania halogenowego (akceptorem elektronów) jest elektroujemny atom halogenu posiadający resztkowy ładunek dodatni na swojej powierzchni, występujący na przedłużeniu wiązania R–X. Efekt ten (ang.  $\sigma$ -hole) jest bezpośrednio związany z wyżej opisaną anizotropią gęstości elektronowej [147, 148]. Wiązania halogenowe, podobnie jak wiązania wodorowe, oznacza się trzema kropkami: R–X $\cdots$ Y, gdzie R–X jest donorem wiązania halogenowego, X oznacza dowolny atom halogenu z regionem elektrofilowym (ubogim w elektrony), a R jest grupą kowalencyjnie związaną z atomem halogenu, Y oznacza akceptor wiązania halogenowego i zazwyczaj jest to atom (jon lub fragment cząsteczki) mający co najmniej jeden region nukleofilowy (bogaty w elektrony).

Wkład do energii wiązań halogenowych wnoszą głównie klasyczne oddziaływania elektrostatyczne, ale duży wpływ ma także polaryzacja, przeniesienie ładunku (ang. *charge-transfer*) i siły dyspersyjne [149].

Energie wiązań halogenowych są porównywalne do energii wiązań wodorowych i mogą wynosić nawet 40 kcal/mol [150, 151]. Energia wiązania jest związana z rozmiarem halogenu i maleje w kolejności: I > Br > Cl  $\gg$  F. Na siłę oddziaływań halogenowych wpływa także podstawnik, z którym związany jest atom halogenu. W przypadku, gdy jest on związany z atomem węgla, siła wiązania halogenowego zmniejsza się w następującej kolejności: C(sp)–X > C(sp<sup>2</sup>)–X > C(sp<sup>3</sup>)–X. Spowodowane jest to odmienną elektroujemnością atomów węgla o różnej hybrydyzacji [152].

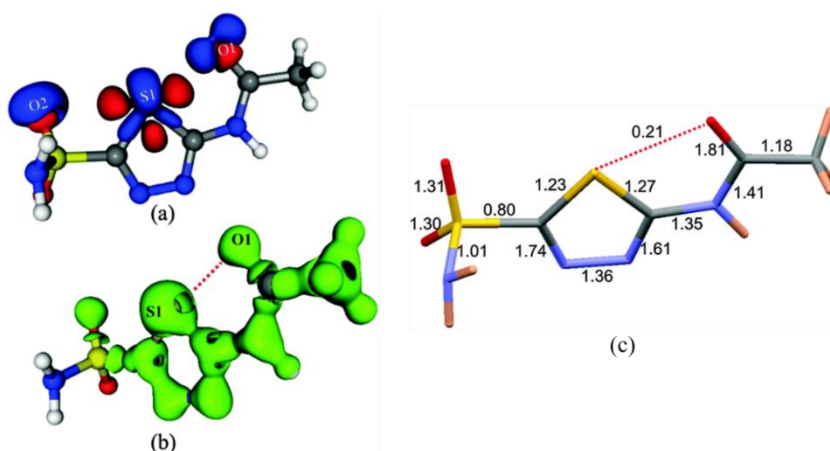
Wiązanie halogenowe ma charakter silnie kierunkowy i zdecydowana większość oddziaływań jest liniowa – kąt R–X $\cdots$ Y wynosi ok. 180°. Z drugiej strony oddziaływania R–X $\cdots$ X–R są podzbiorem wiązań halogenowych, które wykazują dwa typy geometrii (Rys. 43). Symetryczny typ I ( $\theta_1 \approx \theta_2$ ) tworzy się, gdy dwa atomy halogenu oddziałują przez obojętne obszary ich odpowiednich powierzchni potencjału elektrostatycznego (tak aby zminimalizować siły odpychania między nimi). Asymetryczny typ II ( $\theta_1 \approx 180^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 90^\circ$ ) powstaje poprzez oddziaływanie regionu nukleofilowego jednego atomu halogenu z regionem elektrofilowym drugiego atomu [12].



Rys. 43. a Schemat przedstawiający typowe wiązanie halogenowe z zasadą Lewisa (LB) i dwa typy oddziaływań halogen...halogen; b mapa potencjału elektrostatycznego  $\text{CF}_3\text{I}$  z zaznaczonymi rejonami elektrofilowymi i nukleofilowymi; c mapy potencjału elektrostatycznego  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$  i  $\text{CF}_3\text{I}$  pokazujące, w jaki sposób  $\sigma$ -dziura jest zależna od wielkości i polaryzowalności halogenu. Na podstawie: [12], [147].

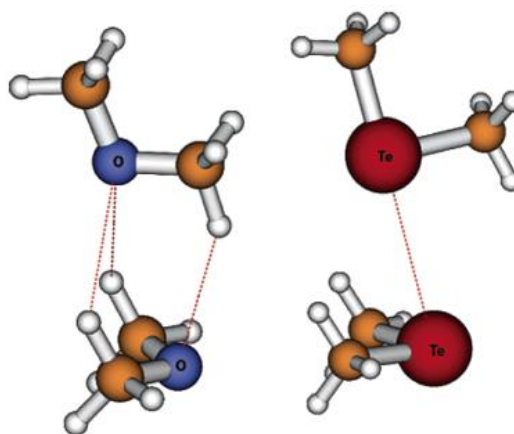
Stosunkowo niedawno wykazano, że tlenowce zachowują się podobnie do halogenów, i tak jak one posiadają anizotropowy rozkład gęstości elektronowej. Te małe zaburzenia w jednorodności ładunku mogą prowadzić do powstawania oddziaływań niekowalencyjnych. Wiązanie halogenowe różni się od chalkogenowego tym, że w tym pierwszym ujemny ładunek dookoła atomu tworzony jest przez trzy pary elektronowe, a w tym drugim przez dwie. Z tego powodu wiązania chalkogenowe są słabsze. Podobnie jak w przypadku halogenów, im większy atom tlenowca, tym silniejsze wiązania typu  $\sigma$ -dziury [16], [153]. Co więcej, często obserwuje się oddziaływania między atomami halogenów i chalkogenów [154]. Aby opisać oddziaływania chalkogenowe lub mieszane oddziaływania halogenowo-chalkogenowe stosuje się te same parametry, co przy opisie oddziaływań halogenowych.

Wykazano, że planarność cząsteczek zawierających w odpowiedniej odległości grupę karbonylową (z odpowiednio zorientowanymi wolnymi parami elektronowymi) i akceptorowy atom siarki, wynika nie tylko z rezonansu, ale także z występowania wewnątrzcząsteczkowego wiązania chalkogenowego (Rys. 44) [155].



Rys. 44. a) deformacyjna mapa gęstości elektronowej, niebieski: potencjał dodatni ( $+0,005\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) i czerwony: potencjał ujemny ( $-0,005\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ) z widocznymi wolnymi parami elektronowymi zlokalizowanymi na atomie tlenu i orbitalami antywiązącymi  $\sigma^*(\text{C-S})$ , b) laplasjan izopowierzchni gęstości elektronowej wyrysowany na poziomie  $1,5\text{e}\text{\AA}^{-5}$ , c) rzędy wiązań. Źródło: [155].

Wykazano także, że dla cięższych tlenowców preferowane może być tworzenie wiązań chalcogenowych niż wiązań wodorowych (Rys. 45) [156].



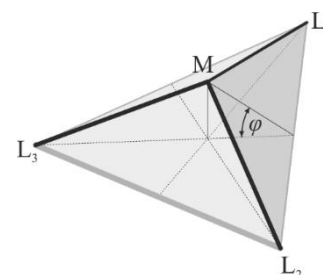
Rys. 45. Porównanie geometrii dimerów eteru dimetylowego i jego tellurowego analogu. Źródło: [156].

## 2.5. Pomocnicze parametry strukturalne

### 2.5.1. Indeksy geometryczne

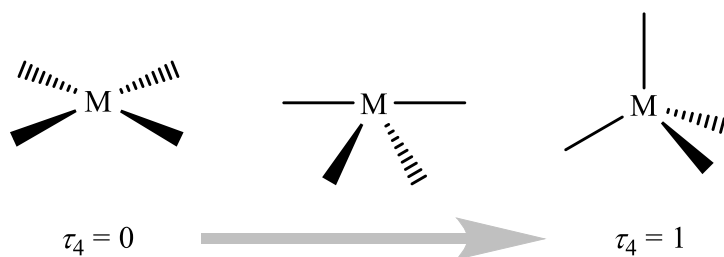
W celu ilościowego opisu geometrii centrum koordynacyjnego stosuje się odpowiednie parametry strukturalne (indeksy geometryczne). Są one liczbami przyjmującymi wartości w zakresie od 0 do 1, które informują o tym, jaka jest geometria wokół atomu centralnego.

Gdy liczba koordynacyjna jest równa 3, wielkość odkształcenia od idealnie płaskiej geometrii można mierzyć przy pomocy niewłaściwego kąta torsyjnego np.  $L_3-L_2-L_1-M$ , gdzie  $L_i$  jest atomem należącym do liganda  $i$  lub podając odległość atomu centralnego od płaszczyzny rozpostartej na przykoordinowanych atomach ligandów (Rys. 46).



Rys. 46. Schemat ilustrujący definicję niewłaściwego kąta torsyjnego.

Związki kompleksowe, w których atom centralny tworzy wiązania z czterema atomami ligandów ( $LK = 4$ ), przyjmują geometrie od płaskiej kwadratowej, przez geometrię pośrednią (huśtawkę), aż do idealnego tetraedru (Rys. 47).



Rys. 47. Wartości parametru  $\tau_4$  dla struktur granicznych.

W celu opisania geometrii związków o LK = 4 wprowadzono parametr  $\tau_4$  [124]:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta}$$

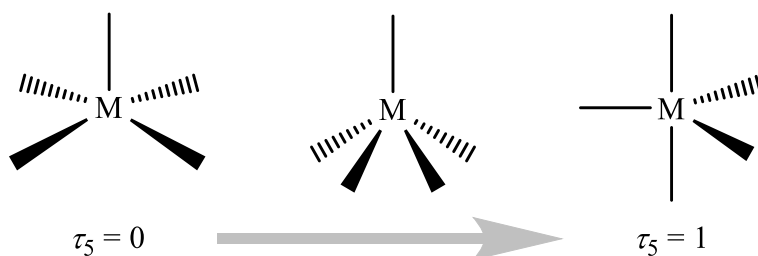
W powyższym wzorze  $\alpha$  i  $\beta$  są dwoma największymi kątami walencyjnymi centrum koordynacyjnego, ponadto  $\theta = \cos^{-1}(-1/3) \approx 109,5^\circ$  odpowiada kątowi tetraedrycznemu.

Powyższy parametr posiada jednak znaczącą wadę – nie różnicuje kątów  $\alpha$  i  $\beta$ , co sprawia, że związki o znacząco odmiennej geometrii centrum koordynacyjnego mogą posiadać podobne wartości tego parametru. Chcąc temu zaradzić zaproponowany został nowy parametr  $\tau_4'$  [50]:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta}$$

Podobnie jak w poprzednim wzorze,  $\alpha$  i  $\beta$  są dwoma największymi kątami walencyjnymi centrum koordynacyjnego, jednak musi zostać spełniony warunek  $\beta \geq \alpha$ ;  $\theta = \cos^{-1}(-1/3) \approx 109,5^\circ$ . Parametr  $\tau_4'$  przyjmuje podobne wartości do parametru  $\tau_4$ , jednak lepiej różnicuje geometrie centrów koordynacji. W niniejszej pracy, w związku z upowszechnieniem  $\tau_4'$  (aktualnie ponad 90 cytowań wg Web of Science), do opisu związków o LK = 4 będę stosował parametr  $\tau_4'$ .

Związki kompleksowe, w których atom centralny tworzy wiązania z pięcioma atomami ligandów (LK = 5), przyjmują geometrie od piramidy tetragonalnej do bipiramidy trygonalnej (Rys. 48).



Rys. 48. Wartości parametru  $\tau_5$  dla struktur granicznych.

W celu opisania związków o LK = 5 wprowadzono parametr  $\tau_5$  (w oryginalnej pracy po prostu  $\tau$ ) [125]:

$$\tau_5 = \frac{(\beta - \alpha)}{60^\circ}$$

gdzie  $\alpha \geq \beta$  są dwoma największymi kątami walencyjnymi centrum koordynacyjnego.

## 2.5.2. Parametr identyczności komórek elementarnych

Parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi$  definiuje się jako [157]:

$$\Pi_{i,j} = \frac{\tilde{a}_i + \tilde{b}_i + \tilde{c}_i}{\tilde{a}_j + \tilde{b}_j + \tilde{c}_j} - 1$$

gdzie:  $\tilde{a}_i + \tilde{b}_i + \tilde{c}_i > \tilde{a}_j + \tilde{b}_j + \tilde{c}_j$  są długościami boków zortogonalizowanych komórek elementarnych struktur  $i$  oraz  $j$ . Dla struktur identycznych  $\Pi = 0$ . Wartości parametru  $\Pi$  przedstawione w niniejszej pracy zostały obliczone przy pomocy skryptu dostępnego pod adresem: <http://kchn.pg.gda.pl/simpi/>.

## 2.5.3. Parametr izostrukturalności

Parametr izostrukturalności  $I'$  definiuje się jako [158]:

$$I'_{i,j} = 1 - \sqrt{\frac{q}{N} \sum_{n=1}^N [(x_{i,n} - x_{j,n})^2 + (y_{i,n} - y_{j,n})^2 + (z_{i,n} - z_{j,n})^2]}$$

gdzie:  $x_{i,n}, y_{i,n}, z_{i,n}, x_{j,n}, y_{j,n}, z_{j,n}$  to współrzędne krystalograficzne  $n$ -tego atomu w strukturze  $i$  oraz  $j$ ,  $N$  – liczba atomów niewodorowych w części niezależnej symetrycznie,  $q$  – parametr zależny od rozmiaru części niezależnej danej grupy przestrzennej. Informacja ta zawarta jest w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych w wierszu „Asymmetric unit” w formie:  $0 \leq x \leq x_{\max}, 0 \leq y \leq y_{\max}, 0 \leq z \leq z_{\max}$  dla każdej grupy przestrzennej. Parametr  $q$  można wyliczyć ze wzoru:

$$q = \frac{12}{x_{\max}^2 + y_{\max}^2 + z_{\max}^2}$$

np. dla  $P2_1/c$ :  $q = \frac{64}{11}$ , dla  $Pbcn$ :  $q = 16$ , a dla  $P\bar{1}$  i  $Pc$ :  $q = \frac{16}{3}$ .

Dla struktur identycznych  $I' = 1$ .



# 3. Część eksperymentalna

## 3.1. Techniki eksperymentalne

### 3.1.1. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształów

Pomiary rentgenograficzne prowadzone były przeze mnie, prof. dr. hab. inż. Jarosława Chojnackiego i dr. inż. Andrzeja Okuniewskiego w Pracowni Rentgenowskiej Analizy Strukturalnej Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej na dyfraktometrach:

- KM4 (KUMA Diffraction) z detektorem CCD Sapphire 2 (Oxford Diffraction), lampą molibdenową i monochromatorem grafitowym (promieniowanie  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Dane zostały zebrane przy użyciu pakietu CrysAlisPro (Oxford Diffraction). Struktury zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi oraz udokładnione przy pomocy pakietów WinGX 2013 [159] oraz SHELX 2013 [160].
- IPDS 2T dual-beam (STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany). Dane zostały zebrane przy użyciu pakietu X-Area 1.75 (STOE, 2015). Struktury rozwiązano metodami bezpośrednimi i udokładniono przy pomocy pakietów SHELXT [161], SHELXL2017 [162] oraz Olex<sup>2</sup> [163]. Atomy wodoru zostały wstawione izotropowo w pozycjach wyznaczonych geometrycznie.

Parametry krystalograficzne omawianych związków (w tym temperatury pomiarów) zamieszczone są w Załączniku A.

Brałem czynny udział w przeprowadzaniu wszystkich tych eksperymentów. Struktury zaprezentowane w niniejszej pracy z dopiskiem [BW] zostały rozwiązane i udokładnione przeze mnie osobiście.

### 3.1.2. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

Widma FTIR zostały zmierzone w ciele stałym w zakresie od  $4000$  do  $400 \text{ cm}^{-1}$  na spektrometrze Nicolet iS50 (ThermoScientific) wyposażonym w przystawkę ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance*) Space Quest.

### 3.1.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR wykonano w Laboratorium Badań Strukturalnych Katedry Chemii Nieorganicznej przy użyciu Spektrometru Bruker Avance III HD 400 MHz.

### 3.1.4. Pomiar temperatur topnienia

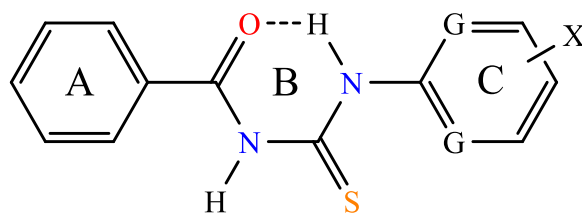
Temperatury topnienia mierzone były z wykorzystaniem aparatu SMP30 (Stuart) z elektronicznym sterowaniem bloku grzejjego i nie były korygowane.

### 3.1.5. Obliczenia teoretyczne

Energie wiązania dimerów zostały wyznaczone z wykorzystaniem pakietu Gaussian 09W rev. B.01 [164] na komputerze PC. Położenia atomów wodoru zostały wcześniej znormalizowane z wykorzystaniem programu Mercury [3]. Następnie obliczenia *single point* wykonano na poziomie teorii MP2/6-31+G(d,p) z wykorzystaniem metody *counterpoise* (korekcja BSSE – *basis set superposition error*). Podane wartości energii odnoszą się do jednego mola dimerów.

## 3.2. Syntezy

Omawiane ligandy otrzymałem zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Douglasa i Dainsa opisaną w rozdziale 2.1.1. Do syntez używałem chlorku benzoilu oraz aniliny lub jej monopochodnych metylowych, halogenowych (Cl, Br, I), hydroksylowych i metoksyowych. Ponadto, poprzez zastosowanie 2-aminopirydyny i 2-aminopirimidyny oraz ich metylowych pochodnych, chciałem zwiększyć prawdopodobieństwo powstawania układów polimerycznych (mostkowy ligand chelatowy), wprowadzając do szkieletu benzoilotiomocznikowego dodatkowe atomy donorowe w postaci atomów azotu pierścienia aromatycznego. Do syntez kompleksów użyłem także 1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznika oraz 1-benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznika (Rys. 49).



Rys. 49. Ogólna struktura ligandów na której zamieszczono oznaczenia pierścieni: A – pierścień fenylowy, B – pierścień powstały w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H···O, C – pierścień pochodzący z użytej aminy, G – atom azotu lub grupa CH, X – H, Me, Cl, Br, I, OH lub OMe. Wyjątki stanowią 1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik oraz 1-benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznik.

Do syntez używałem wcześniej przygotowanych rozpuszczalników i reagentów. Aminy płynne w razie potrzeby były destylowane nad opławkami cynku. Aceton suszyłem, używając bezwodnego MgSO<sub>4</sub>, a rodnanek potasu był suszony w eksykatorze nad NaOH.



### 3.2.1. Synteza pochodnych 1-benzoilotiomocznika

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej o objętości 1000 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne i wkraplacz, rozpuszczałem 0,092 mol (8,94 g) rodanku potasu w 60 ml acetonu. W pierwszym etapie dodawałem przez wkraplacz roztwór 0,08 mol (9,28 ml) chlorku benzoilu w 20 ml acetonu. Całość ogrzewałem pod chłodnicą zwrotną przez około 15 minut. Następnie wkraplałem 0,08 mol odpowiedniej aminy rozpuszczonej w 50 ml acetonu. Zawartość kolby mieszałem przez kolejne 15 minut. Po tym czasie, w celu oczyszczenia związku, mieszaninę reakcyjną wylewałem do 500 ml zimnej wody destylowanej, a powstały osad odsączałem na lejku Büchnera i kilkakrotnie przemywałem wodą destylowaną. W niektórych przypadkach użyłem połowy reagentów.

### 3.2.2. Synteza związków kompleksowych

Połączenia kompleksowe otrzymywałem na dwa sposoby:

- dla związków kompleksowych halogenków cynkowców ( $ZnX_2$ ,  $CdX_2$  i  $HgX_2$ , gdzie  $X = Cl, Br, I$ ): do roztworu 1 mmol soli w (dla chlorków 5 ml/ dla bromków 10 ml/ dla jodków 40 ml) metanolu dodawałem roztwór 1 mmol liganda w 45 ml metanolu. Mieszaninę reakcyjną pozostawiałem na 15 min w temperaturze pokojowej. Po tym czasie odsączałem ewentualny osad, a przesącz pozostawiałem do powolnego odparowywania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej.
- dla związków kompleksowych halogenków miedziowców ( $CuX$ ,  $AgX$ , gdzie  $X = Cl, Br, I$ ): do 4 mmol soli zawieszonych w 50 ml acetonu dodawałem 1 mmol liganda. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną ogrzewałem pod chłodnicą zwrotną przez 30 minut. Następnie całość chłodziłem przez 15 min. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną sączyłem, a przesącz pozostawiałem do powolnego odparowania rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej.

Pomimo tego, że do badań wykorzystywałem halogenki cynku(II) i kadmu(II), rtęci(II), miedzi(I) i srebra(I), to w przypadku związków cynku nie uzyskałem produktów w postaci krystalicznej. W przypadku związków kadmu i srebra zdecydowana większość produktów była drobnokrystaliczna i nie nadawała się do dalszych badań strukturalnych. Zarówno dla kadmu jak i srebra wyizolowałem po jednym przykładzie kompleksów w postaci monokryształów nadających się do analizy rentgenostrukturalnej.



## 4. Wyniki

W tym rozdziale przedstawiona zostanie charakterystyka otrzymanych związków. Tab. 3 zawiera zestawienie wszystkich przeprowadzonych syntez ligandów 1-benzoiotiomocznikowych wraz z wydajnościami, temperaturami topnienia produktów oraz odnośnikami literaturowymi (jeśli struktura związku została już opublikowana). W związku z kontynuacją badań prowadzonych w naszej grupie badawczej, krótko przedstawię także związki, które były tematem mojego projektu inżynierskiego i pracy magisterskiej oraz część związków, które pojawiły się w rozprawie doktorskiej dr. inż. Andrzeja Okuniewskiego [145]. Dane krystalograficzne wszystkich związków znajdują się w Załączniku A.

Tab. 3. Wykaz przeprowadzonych syntez pochodnych 1-benzoiotiomocznika. [BW] badania własne

	Użyta amina	Wydajność, %	Temperatura topnienia, °C	Kod CSD
$\mathcal{L}^1$	anilina	87	160(1)	HURYAU
$\mathcal{L}^2$	2-metyloanilina	89	117(1)	GENTUP
$\mathcal{L}^3$	3-metyloanilina	84	118(1)	[BW]
$\mathcal{L}^4$	4-metyloanilina	88	160(1)	HETDIU
$\mathcal{L}^5$	2-chloroanilina	94	146(1)	IZAMIF
$\mathcal{L}^6$	3-chloroanilina	86	122(1)	VEGMEA
$\mathcal{L}^7$	4-chloroanilina	82	139(1)	MEGNIW
$\mathcal{L}^8$	2-bromoanilina	94	134(1)	[BW]
$\mathcal{L}^9$	3-bromoanilina	84	130(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{10}$	4-bromoanilina	94	146(1)	GUWFIN
$\mathcal{L}^{11}$	2-jodoanilina	70	144(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{12}$	3-jodoanilina	95	172(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{13}$	4-jodoanilina	99	154(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{14}$	2-aminofenol	87	205(2)	[BW]
$\mathcal{L}^{15}$	3-aminofenol	90	173(1)	YIBZOZ
$\mathcal{L}^{16}$	4-aminofenol	90	172(1)	WADSAX

$\mathcal{L}^{17}$	2-metoksyanilina	91	152(1)	EFACAR
$\mathcal{L}^{18}$	3-metoksyanilina	91	104(2)	[BW]
$\mathcal{L}^{19}$	4-metoksyanilina	91	150(1)	WIRZAY
$\mathcal{L}^{20}$	2-aminopirydyna	87	137(1)	EGOSEY02
$\mathcal{L}^{21}$	2-amino- -3-metylopirydyna	67	126(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{22}$	2-amino- -4-metylopirydyna	83	146(1)	MENQOM
$\mathcal{L}^{23}$	2-amino- -5-metylopirydyna	82	138(2)	[BW]
$\mathcal{L}^{24}$	2-amino- -6-metylopirydyna	66	146(1)	WEFTAD
$\mathcal{L}^{25*}$	2-aminopirymidyna	55	140(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{26}$	2-amino- -4-metylopirymidyna	88	152(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{27}$	3,4-dimetoksyanilina	79	130(1)	DAPCAB [BW]
$\mathcal{L}^{28}$	<i>tert</i> -butyloamina	53	128(1)	TIDNAW
$\mathcal{L}^{29}$	<i>N,N</i> -difeniloamina	95	131(1)	[BW]
$\mathcal{L}^{30}$	<i>N</i> -fenylo- - <i>N</i> -2-naftyloamina	64	111(1)	[BW]

\*synteza przeprowadzona w sposób standardowy, jednak produkt okazał się heterocykliczną pochodną tiomocznika

W niniejszej pracy ligandy benzoilotiomocznikowe oznaczone będą skrótami, które zależą od pierścienia C i jego podstawnika:

- Bz(X)PhTu - 1-benzoilo-3-(**fenylo-pochodne**)tiomocznika,
- Bz(X)PyTu - 1-benzoilo-3-(**pirydino-pochodne**)tiomocznika
- Bz(X)PyrTu - 1-benzoilo-3-(**pirymidyno-pochodne**)tiomocznika.

X oznacza podstawnik oraz jego położenie w pierścieniu C: Me = metyl, OMe = metoksyl, OH = hydroksyl, Cl = chlor, Br = brom, I = jod. Na przykład:

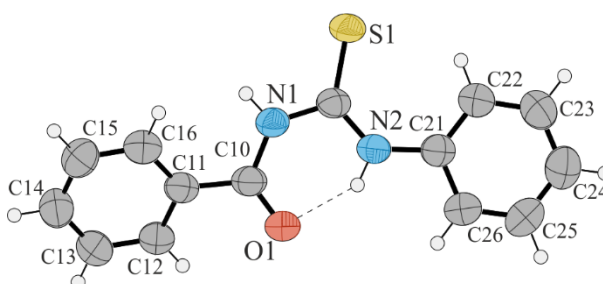
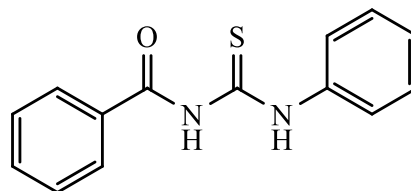
Bz(4-OMe)PhTu = 1-benzoilo-3-(4-metoksyfenylo)tiomocznik.

## 4.1. 1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu aniliny i jej monopodstawionych pochodnych

### 4.1.1. 1-Benzoilo-3-fenylotiomocznik

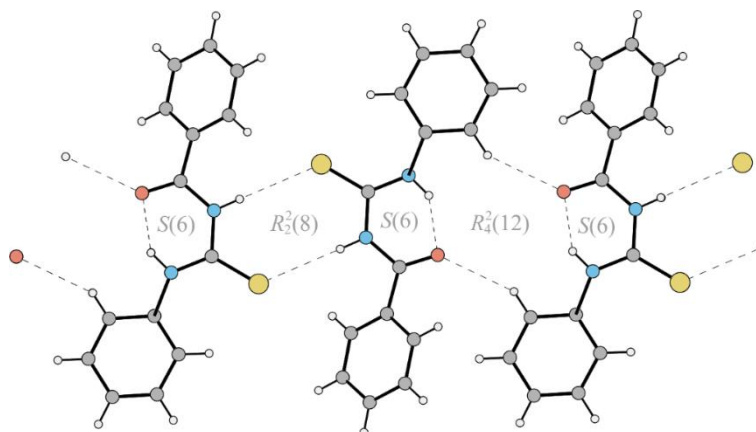
$\mathcal{L}^1 \equiv \text{BzPhTu}$

CSD: HURYAU



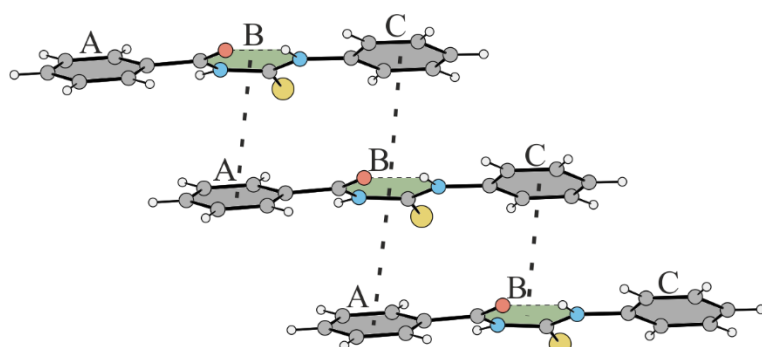
Rys. 50. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $\mathcal{L}^1$ . Numeracja atomów węgla dla całej grupy pochodnych BzPhTu jest analogiczna i podana tylko dla związku  $\mathcal{L}^1$ .

Substratem w syntezie związku  $\mathcal{L}^1$  była anilina. Krystalizuje on w jednoskośnym układzie krystalograficznym (grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ). W części niezależnej symetrycznie znajduje się jedna cząsteczka, w której występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , tworzące motyw  $S(6)$ , konformacja  $S \rightarrow 2.1.1$ . Ponadto formowane są centrosymetryczne pierścienie  $R_2^2(8)$  z udziałem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych  $\text{N-H}\cdots\text{S}$  oraz  $R_4^2(12)$  powstałe w wyniku oddziaływań  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ . W wyniku powyższych oddziaływań tworzony jest łańcuch powstały z pierścieni, który rozchodzi się równoległe do krystalograficznego kierunku  $\mathbf{a}$ ,  $[100]$  (Rys. 51).



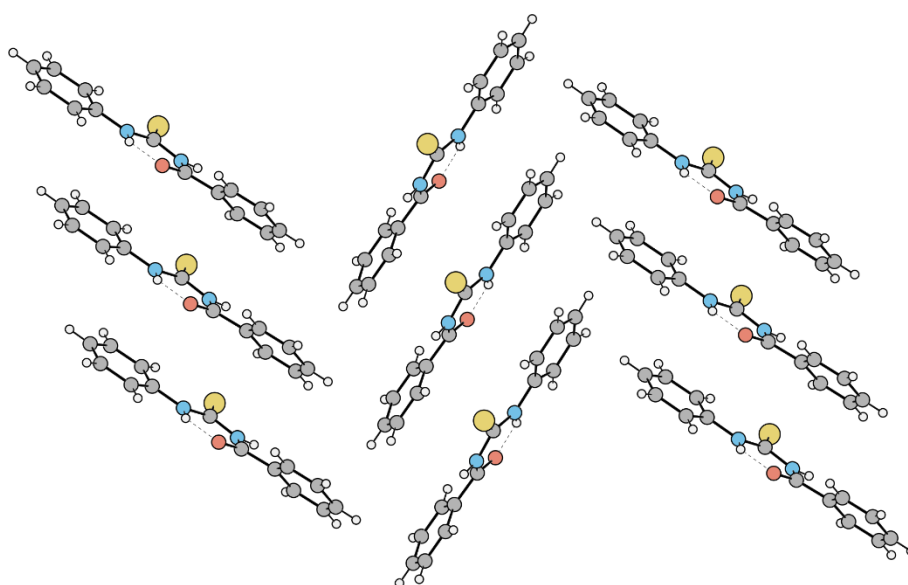
Rys. 51. Łańcuch międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Cząsteczki tego związku tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których układają się one w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację (Rys. 52).



Rys. 52. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $L^1$ . Na szaro zaznaczono pierścienie fenylowe (A i C), na zielono – wewnątrzcząsteczkowe pierścienie S(6) (B). Parametry oddziaływań:  $B \cdots A^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 3,9819(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 25,26(6)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 3,6506(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 7,53(6)^\circ$ .

Stosy układają się w motyw jodełki, w której pierścienie A (grupy benzoilowej) oddziałują z pierścieniami A, natomiast pierścienie C (pochodzące z użytej aminy) oddziałują z pierścieniami C (Rys. 53).



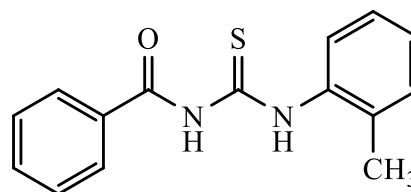
Rys. 53. Motyw jodełki występujący w strukturze  $L^1$ .

#### 4.1.2. 1-Benzoilo-3-(metylofenylo)tiomoczniki

$\mathcal{L}^2 \equiv$  1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik

Bz(2-Me)PhTu

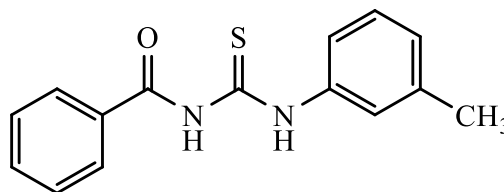
CSD: GENTUP



$\mathcal{L}^3 \equiv$  1-benzoilo-3-(3-metylofenylo)tiomocznik

Bz(3-Me)PhTu

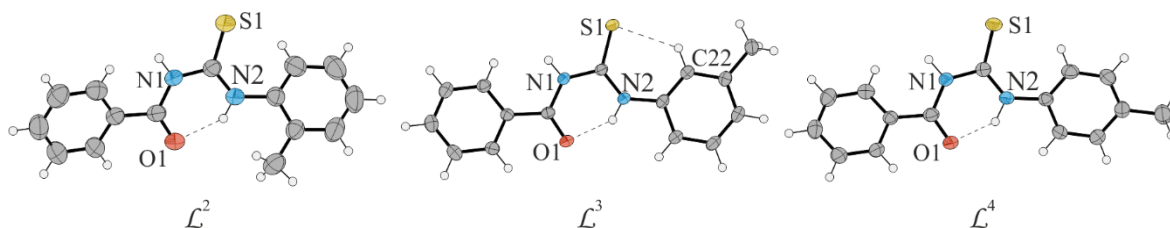
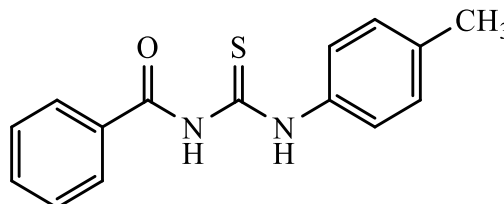
[BW]



$\mathcal{L}^4 \equiv$  1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)tiomocznik

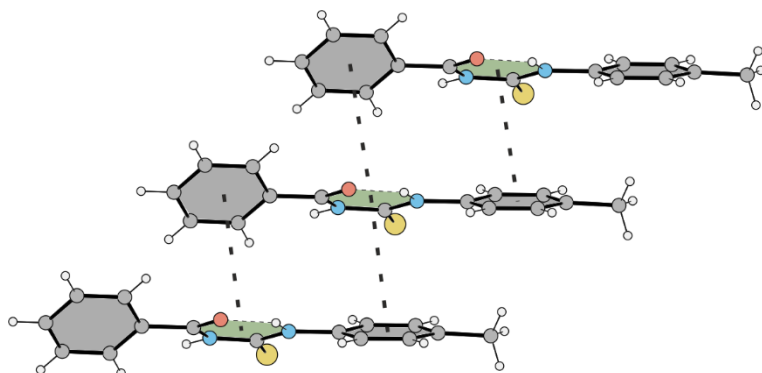
Bz(4-Me)PhTu

CSD: HETDIU



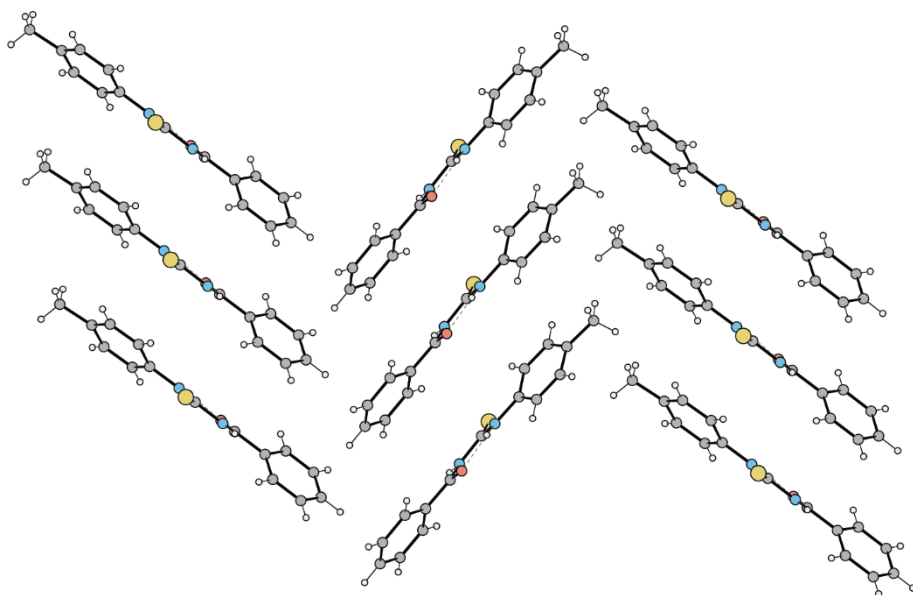
Rys. 54. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^2$ ,  $\mathcal{L}^3$  i  $\mathcal{L}^4$ .

Związki  $\mathcal{L}^2$ ,  $\mathcal{L}^3$  i  $\mathcal{L}^4$  otrzymałem używając jako substratów izomerów metyloaniliny (toluidyny). Krystalizują one w układzie jednoskośnym ( $\mathcal{L}^2$  i  $\mathcal{L}^4$  w grupie  $P2_1/c$ , a  $\mathcal{L}^3$  rozwiązano w  $P2_1/n$ ). W strukturach krystalicznych każdego z tych związków odnaleźć można pierścienie **S**(6) powstałe w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O (konformacja S) oraz centrosymetryczne pierścienie **R**<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) z udziałem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ S. Największą planarność wykazuje  $\mathcal{L}^3$ , a najmniejszą  $\mathcal{L}^2$ . Pomimo tych różnic wszystkie Bz(Me)PhTu tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których cząsteczki układają się w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte wobec siebie (Rys. 55). Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację. Grupy metylowe oddziałują głównie z pierścieniami aromatycznymi i same ze sobą.



Rys. 55. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturach związków  $\mathcal{L}^2$ ,  $\mathcal{L}^3$  i  $\mathcal{L}^4$  (na przykładzie  $\mathcal{L}^4$ ). Na szaro zaznaczono pierścienie fenylove (A i C), na zielono – wewnątrzcząsteczkowe pierścienie S(6) (B). Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^2$ :  $B \cdots A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,805(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 19,71(16)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 4,311(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 38,3(2)^\circ$ ; parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^3$ :  $B \cdots A^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 3,5354(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,58(4)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 3,3187(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 3,74(4)^\circ$ ; parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^4$ :  $B \cdots A^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 3,351(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 25,61(9)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 3,967(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 22,04(9)^\circ$ .

W przypadku  $\mathcal{L}^3$  i  $\mathcal{L}^4$  formowany jest charakterystyczny motyw jodełki (Rys. 56), zaś w przypadku  $\mathcal{L}^2$  nie obserwuje się tworzenia takiego motywu.



Rys. 56. Motyw jodełki. Na przykładzie struktury  $\mathcal{L}^4$ .

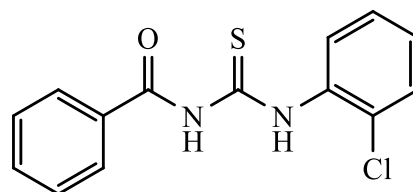


### 4.1.3. 1-Benzoilo-3-(chlorofenylo)tiomoczniki

$\mathcal{L}^5 \equiv$  1-benzoilo-3-(2-chlorofenylo)tiomocznik

Bz(2-Cl)PhTu

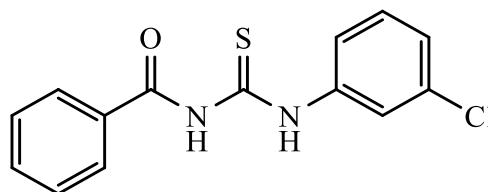
CSD: IZAMIF



$\mathcal{L}^6 \equiv$  1-benzoilo-3-(3-chlorofenylo)tiomocznik

Bz(3-Cl)PhTu

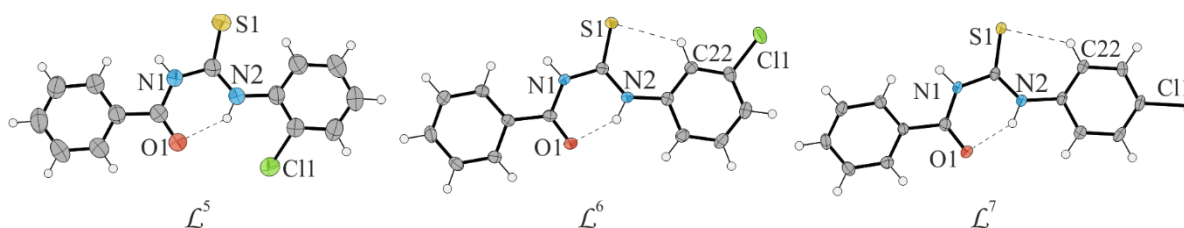
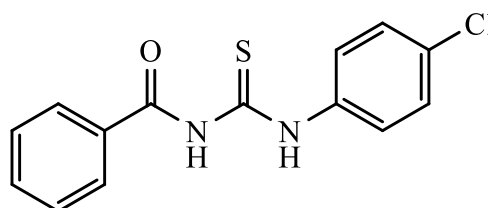
CSD: VEGMEA



$\mathcal{L}^7 \equiv$  1-benzoilo-3-(4-chlorofenylo)tiomocznik

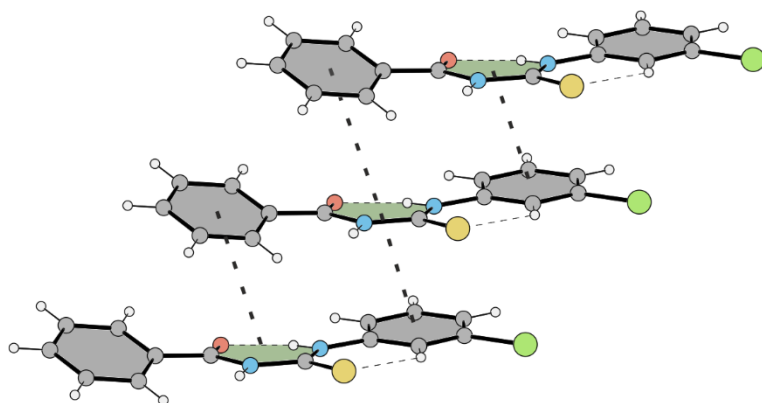
Bz(4-Cl)PhTu

CSD: MEGNIW



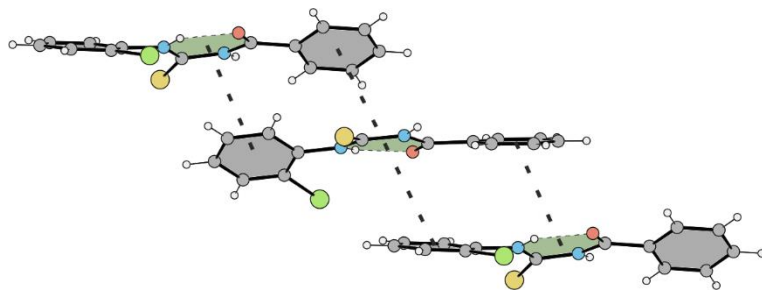
Rys. 57. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^5$ ,  $\mathcal{L}^6$  i  $\mathcal{L}^7$ .

Związki  $\mathcal{L}^5$ ,  $\mathcal{L}^6$  i  $\mathcal{L}^7$  otrzymałem wychodząc z izomerów 2-, 3- i 4-chloroaniliny. Pochodne  $\mathcal{L}^5$  i  $\mathcal{L}^6$  krystalizują w układzie jednoskośnym (grupa nr 14, kolejno  $P2_1/c$  i  $P2_1/n$ ), zaś  $\mathcal{L}^7$  – w układzie trójskośnym (grupa  $P\bar{1}$ ). W strukturach krystalicznych każdego z tych związków odnaleźć można pierścienie  $\mathbf{S}(6)$  powstałe w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O oraz centrosymetryczne pierścienie  $\mathbf{R}_2^2(8)$  z udziałem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ S. Ponadto wszystkie Bz(Cl)PhTu tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których cząsteczki układają się w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. W przypadku  $\mathcal{L}^6$  i  $\mathcal{L}^7$  położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację (Rys. 58).



Rys. 58. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturach  $\mathcal{L}^6$ ,  $\mathcal{L}^7$  (na przykładzie  $\mathcal{L}^6$ ). Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^6$ :  $B \cdots A^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 3,7423(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 17,73(5)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 3,2584(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2,77(5)^\circ$ ; parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^7$ :  $B \cdots A^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,834(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 8,15(7)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,274(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 8,78(6)^\circ$ .

W przypadku  $\mathcal{L}^5$  cząsteczki są antyrównoległe (odbijane przez płaszczyznę ślizgową, operacja symetrii:  $[x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z]$ , Rys. 59). W każdym przypadku atomy chloru oddziałują głównie z pierścieniami aromatycznymi.

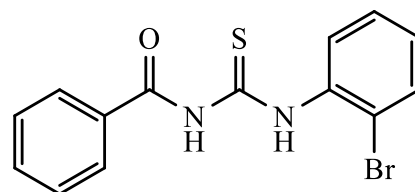


Rys. 59. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^5$ . Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z]}$ :  $d = 3,4092(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 1,28(8)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z]}$ :  $d = 3,6302(16) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 15,12(6)^\circ$ .

#### 4.1.4. 1-Benzoilo-3-(bromofenylo)tiomoczniki

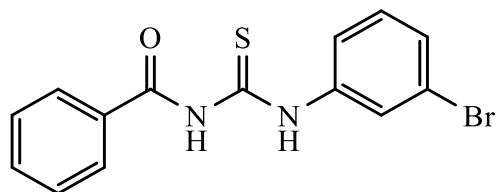
$\mathcal{L}^8 \equiv$  1-benzoilo-3-(2-bromofenylo)tiomocznik

Bz(2-Br)PhTu  
[BW]



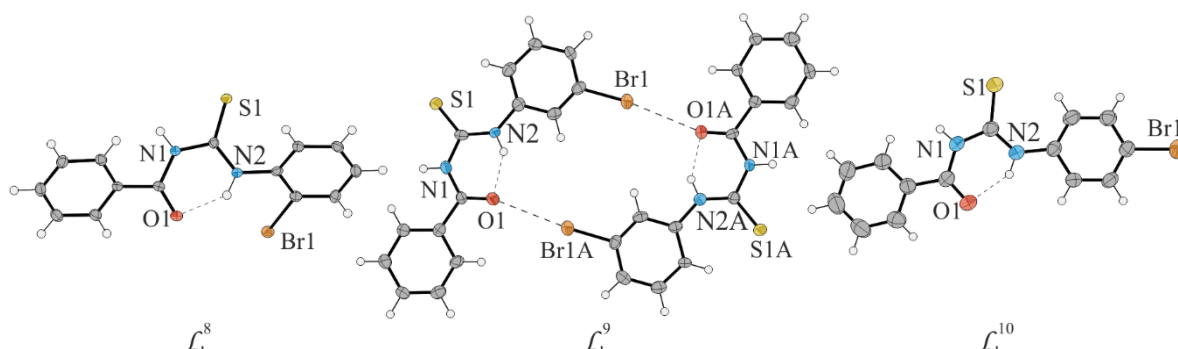
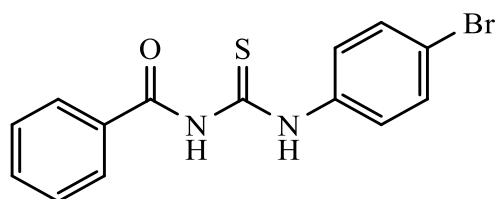
$\mathcal{L}^9 \equiv$  1-benzoilo-3-(3-bromofenylo)tiomocznik

Bz(3-Br)PhTu  
[BW]



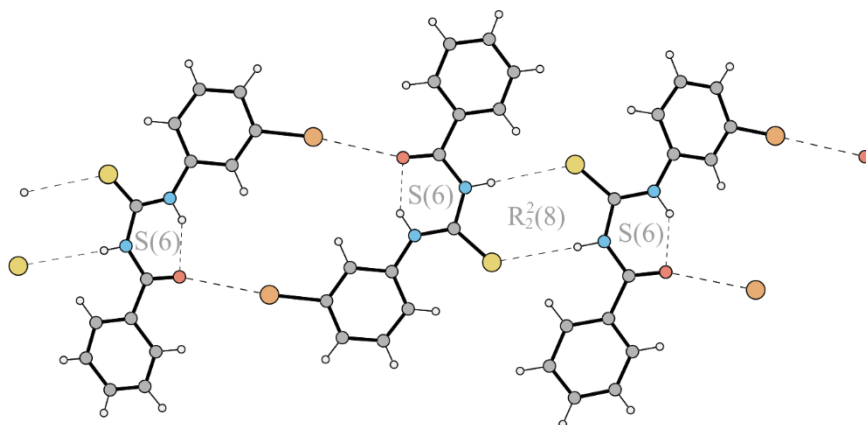
$\mathcal{L}^{10} \equiv$  1-benzoilo-3-(4-bromofenylo)tiomocznik

Bz(4-Br)PhTu  
CSD: GUWFIN



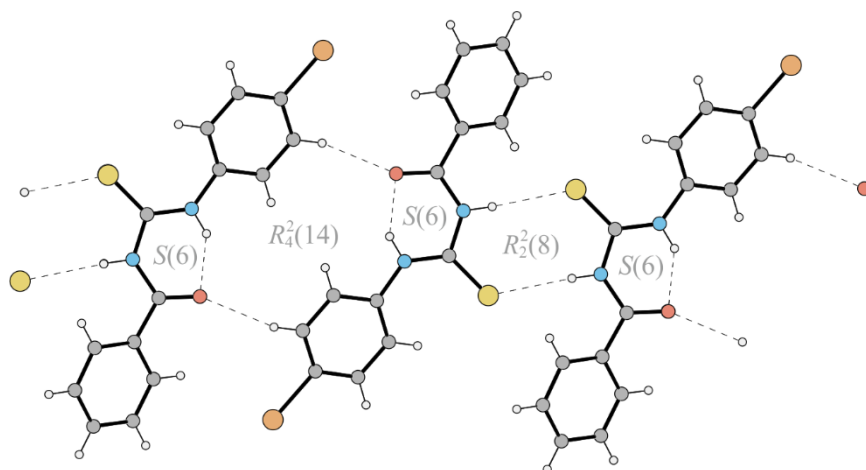
Rys. 60. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^8$ ,  $\mathcal{L}^9$  i  $\mathcal{L}^{10}$ .

Związki  $\mathcal{L}^8$ ,  $\mathcal{L}^9$  i  $\mathcal{L}^{10}$  otrzymałem używając izomerów 2-, 3- i 4-bromoaniliny. Związki te krystalizują w jednoskośnych grupach przestrzennych (kolejno  $P2_1/n$ ,  $Pc$  i  $P2_1/c$ ). W strukturze  $\mathcal{L}^9$ , w części niezależnej symetrycznie, znajdują się dwie cząsteczki liganda, które łączy niekrytalograficzny środek symetrii. W każdym z omawianych przypadków cząsteczki zawierają pierścienie  $S(6)$  powstałe w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O (konformacja S). Ponadto we wszystkich przypadkach cząsteczki oddziałują poprzez wiązania wodorowe N–H $\cdots$ S. W wyniku powyższych interakcji tworzony jest pierścień  $R_2^2(8)$ , który w przypadku  $\mathcal{L}^9$  nie jest centrosymetryczny. Wynika to z braku operacji środka symetrii w grupie  $Pc$ . Ponadto cząsteczki związku  $\mathcal{L}^9$  tworzą (pseudocentrosymetryczne) dimery poprzez międzycząsteczkowe oddziaływania C–Br $\cdots$ O=C (między grupami karbonyłowymi a atomami bromu, Rys. 61).



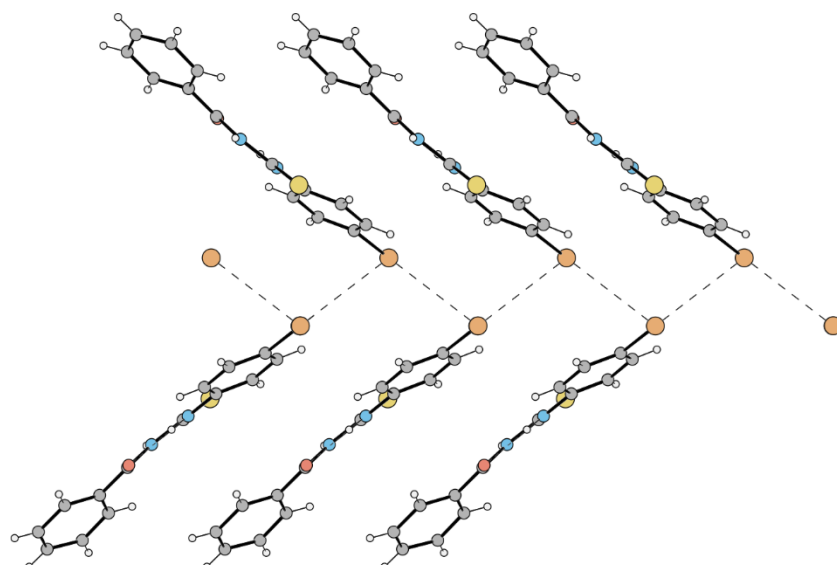
Rys. 61. Łańcuch powstały w wyniku naprzemiennego występowania wiązań wodorowych i oddziaływań halogenowych, obserwowanych w strukturze  $\mathcal{L}^9$ .

W związku  $\mathcal{L}^{10}$ , poza występowaniem motywów  $\mathbf{R}_2^2(8)$  z międzycząsteczkowymi wiązaniami N–H···S, cząsteczki łączą się przez słabe oddziaływania C–H···O, tworząc motywy  $\mathbf{R}_4^2(14)$ . Naprzemienne występowanie tych oddziaływań w przypadku  $\mathcal{L}^{10}$  powoduje powstawanie łańcuchów (Rys. 62).



Rys. 62. Łańcuch powstały w wyniku naprzemiennego występowania wiązań wodorowych, obserwowanych w strukturze  $\mathcal{L}^{10}$ .

Poza wspomnianymi oddziaływaniami atom bromu bierze udział w oddziaływaniach halogenowych typu II (prostopadłych, Rys. 43 a), które stabilizują motyw jodełki (Rys. 63).



Rys. 63. Motyw jodełki wspomagany wiązaniami halogenowymi, występujący w strukturze  $\mathcal{L}^{10}$ .

Pomimo różnic, wszystkie omawiane związki tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których cząsteczki układają się w stosy jedna nad drugą, i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację. Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^8$ :  $A \cdots A^{[1+x, y, z]} = B \cdots B^{[1+x, y, z]} = C \cdots C^{[1+x, y, z]}$ ;  $d = 3,9592(4) \text{ \AA} = a$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ;  $S_i = 1,804 \text{ \AA}$ . Parametry  $\mathcal{L}^9$ :  $B_A \cdots C_A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,492(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 3,8(4)^\circ$ ;  $B_A \cdots C_A^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,709(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 9,0(4)^\circ$ ;  $B \cdots A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,668(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,1(4)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,501(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 1,6(4)^\circ$ . Parametry  $\mathcal{L}^{10}$ :  $B \cdots A^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 4,4450(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 29,93(9)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 4,4597(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 20,72(8)^\circ$ .

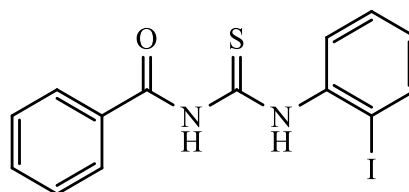
Związki  $\mathcal{L}^8$ ,  $\mathcal{L}^9$  i  $\mathcal{L}^{10}$  otrzymałem, aby zbadać wpływ oddziaływań halogenowych na strukturę połączeń kompleksowych tych związków.

#### 4.1.5. 1-Benzoilo-3-(jodofenylo)tiomoczniki

$\mathcal{L}^{11} \equiv$  1-benzoilo-3-(2-jodofenylo)tiomocznik

Bz(2-I)PhTu

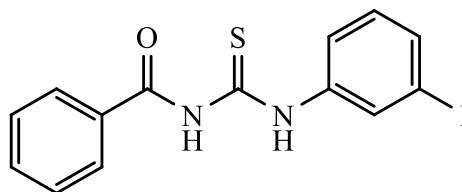
[BW]



$\mathcal{L}^{12} \equiv$  1-benzoilo-3-(3-jodofenylo)tiomocznik

Bz(3-I)PhTu

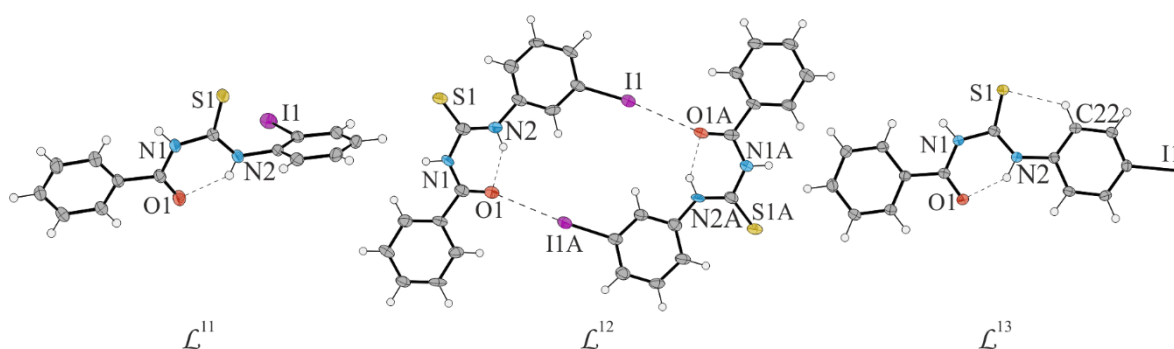
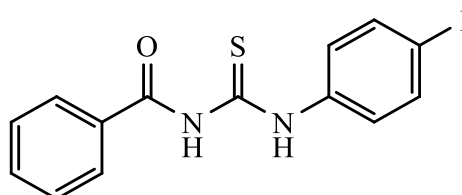
[BW]



$\mathcal{L}^{13} \equiv$  1-benzoilo-3-(4-jodofenylo)tiomocznik

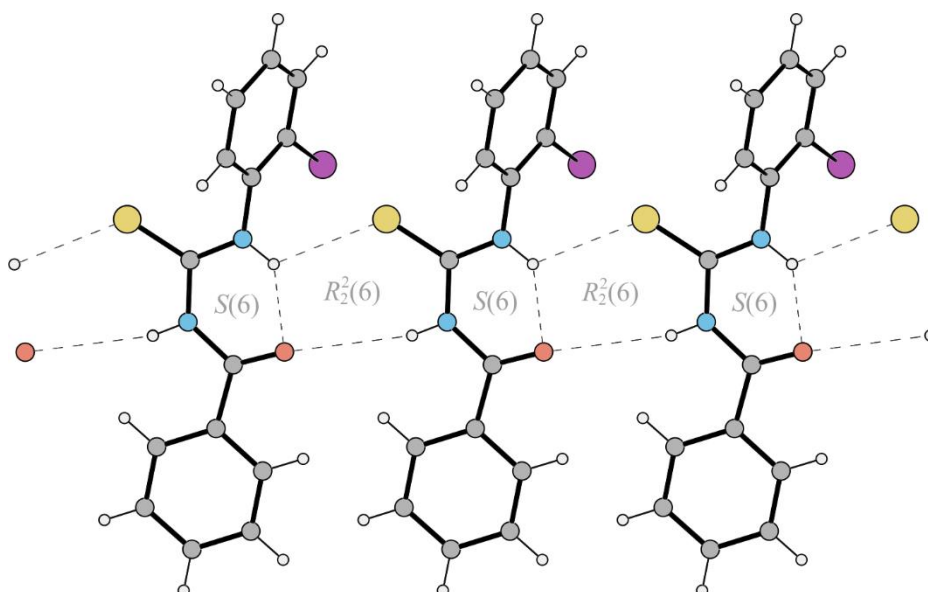
Bz(4-I)PhTu

[BW]



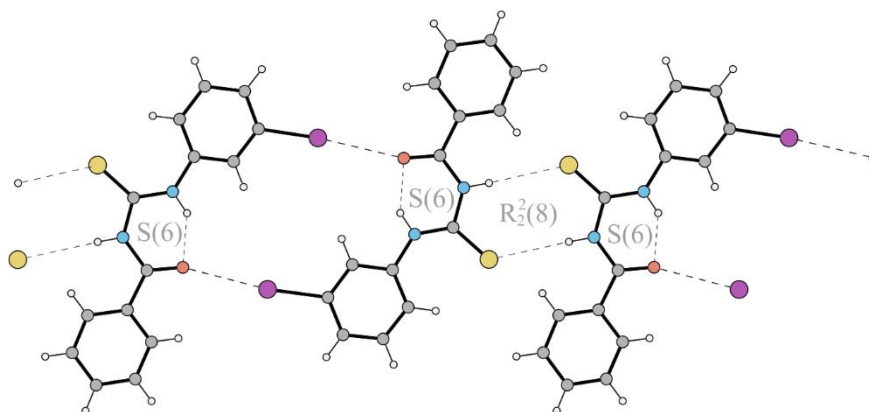
Rys. 64. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^{11}$ ,  $\mathcal{L}^{12}$  i  $\mathcal{L}^{13}$ .

Związki  $\mathcal{L}^{11}$ ,  $\mathcal{L}^{12}$  i  $\mathcal{L}^{13}$  otrzymałem używając jako substratów izomerów 2-, 3- i 4-jodoaniliny.  $\mathcal{L}^{11}$  i  $\mathcal{L}^{13}$  krystalizują w układzie trójskośnym (grupa  $P\bar{1}$ ), natomiast  $\mathcal{L}^{12}$  w układzie jednoskośnym (grupa  $Pc$ ). W strukturze  $\mathcal{L}^{12}$ , w części niezależnej symetrycznie, znajdują się dwie cząsteczki Bz(3-I)PhTu, które łączy niekrystalograficzny środek symetrii. Związek ten jest izostrukuralny z  $\mathcal{L}^9$  ( $\Pi = 0,041$ ,  $I' = 0,70$ ). W każdym przypadku omawianych związków cząsteczki posiadają pierścienie  $S(6)$  powstałe w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O (konformacja S). Ponadto we wszystkich przypadkach cząsteczki oddziałują poprzez wiązania wodorowe N–H $\cdots$ S. W przeciwieństwie do wcześniejszych przypadków, cząsteczki związku  $\mathcal{L}^{11}$  nie tworzą centrosymetrycznych pierścieni  $R_2^2(8)$ . Jedynie rdzenie tiomoczników oddziałują tworząc wiązania wodorowe N–H $\cdots$ O i N–H $\cdots$ S. W wyniku tych oddziaływań tworzony jest pierścień  $R_2^2(6)$ , który powoduje formowanie się łańcucha, rozchodzącego się równoległe do najkrótszego wektora sieciowego – **a** (Rys. 65).



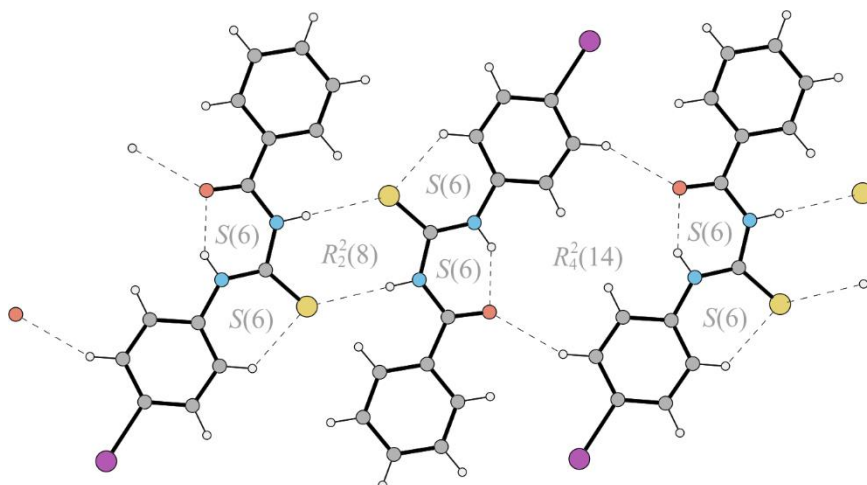
Rys. 65. Łącuch powstały w wyniku występowania wiązań wodorowych, obserwowanych w strukturze  $\mathcal{L}^{11}$ .

W przypadku  $\mathcal{L}^{12}$  najważniejszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi są wiązania wodorowe  $\text{N-H}\cdots\text{S}$  i oddziaływania halogenowe  $\text{C-I}\cdots\text{O}=\text{C}$ , które można zaklasyfikować do typu I (kąt  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{I}$  wynosi  $154,48^\circ \rightarrow$  Rys. 43 *a*). Naprzemienne występowanie tych oddziaływań powoduje powstawanie łańcuchów, Rys. 66.



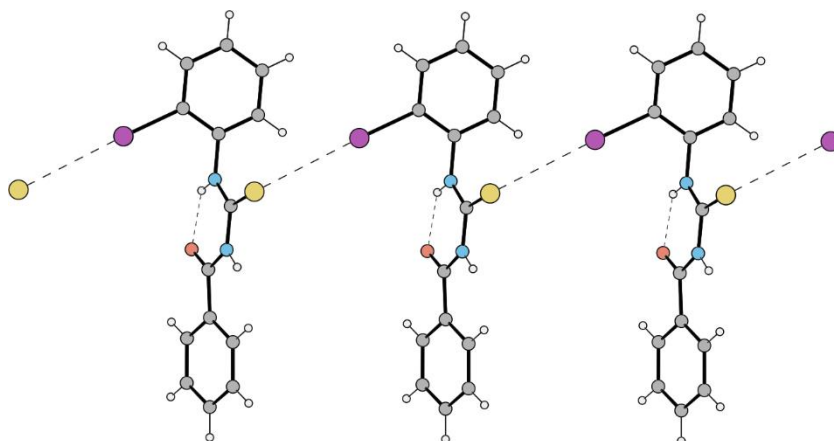
Rys. 66. Łącuch powstały w wyniku naprzemiennego występowania wiązań wodorowych i oddziaływań halogenowych, obserwowanych w strukturze  $\mathcal{L}^{12}$ .

W przypadku  $\mathcal{L}^{13}$  zaobserwować można występowanie wiązań wodorowych  $\text{N-H}\cdots\text{S}$ , odpowiedzialnych za tworzenie centrosymetrycznych motywów  $\mathbf{R}_2^2(8)$ . Ponadto, z powodu planarności cząsteczki, w strukturze tego związku występują słabe wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe  $\text{C-H}\cdots\text{S}$ , tworzące pierścień  $\mathbf{S}(6)$ . Obserwuje się także oddziaływania  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ , generujące centrosymetryczne motywy  $\mathbf{R}_4^2(14)$ . Atomy jodu nie biorą udziału w specyficznych oddziaływaniach halogenowych (Rys. 67).



Rys. 67. Łańcuch powstały w wyniku naprzemiennego występowania wiązań wodorowych, obserwowanych w strukturze  $\mathcal{L}^{13}$ .

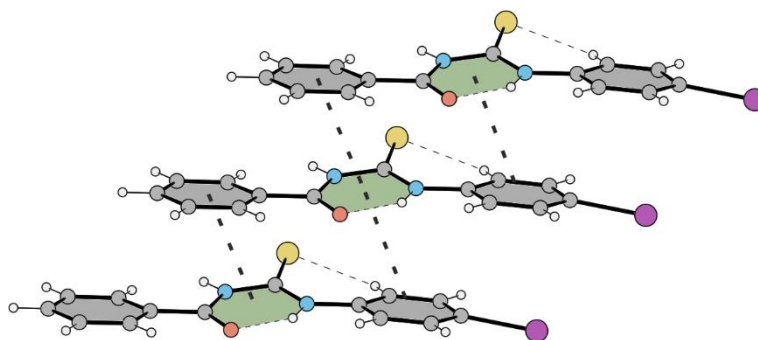
W przypadku  $\mathcal{L}^{11}$  tworzone jest oddziaływanie halogenowe między atomem jodu a atomem siarki, które można zaklasyfikować do typu II, Rys. 68 (kąt C–S $\cdots$ I wynosi 109,97°).



Rys. 68. Łańcuch wiązań halogenowych I $\cdots$ S występujących w strukturze  $\mathcal{L}^{11}$ .

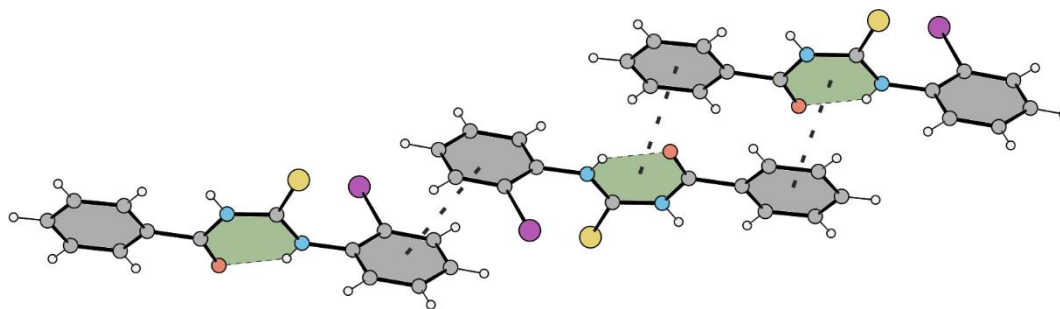
W strukturze krystalicznej  $\mathcal{L}^{13}$  obserwuje się ponadto oddziaływania atomu jodu z pierścieniami aromatycznymi, natomiast brak jest oddziaływań z innymi atomami halogenów, bądź chalcogenów. Pomimo tych różnic  $\mathcal{L}^{12}$  i  $\mathcal{L}^{13}$  tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których cząsteczki układają się w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację (Rys. 69).





Rys. 69. Przykład oddziaływań warstwowych występujących w strukturach związków  $\mathcal{L}^{12}$  i  $\mathcal{L}^{13}$  (na przykładzie  $\mathcal{L}^{13}$ ). Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^{12}$ :  $B_A \cdots A_A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,725(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 8,6(4)^\circ$ ;  $B_A \cdots C_A^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,548(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,7(4)^\circ$ ;  $B \cdots A^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,690(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,6(4)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,551(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0,2(4)^\circ$ ; Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^{13}$ :  $B \cdots A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,7341(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,70(6)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,6202(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2,39(6)^\circ$ .

W związku ze skręceniem pierścienia C względem płaskiego fragmentu tworzonego przez pierścienie A i B (benzoiłowe i motyw  $S(6)$ ), cząsteczki  $\mathcal{L}^{11}$  tworzą oddziaływania warstwowe między pierścieniami  $A \cdots B$  i oddzielne, występujące między pierścieniami  $C \cdots C$  (jodobenzenowymi), które powodują powstawanie łańcuchów (Rys. 70).



Rys. 70. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^{11}$ . Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[1-x, 1-y, 1-z]} = A \cdots B^{[1-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 3,6457(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,11(8)^\circ$ ;  $C \cdots C^{[1-x, 1-y, -z]}$ :  $d = 3,836(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 2,160(4) \text{ \AA}$ .

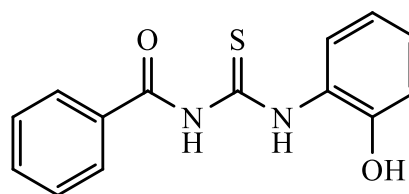
Związki  $\mathcal{L}^{11}$ ,  $\mathcal{L}^{12}$  i  $\mathcal{L}^{13}$  otrzymałem, aby zbadać wpływ oddziaływań halogenowych na strukturę połączeń kompleksowych tych związków.

#### 4.1.6. 1-Benzoilo-3-(hydroksyfenylo)tiomoczniki

$\mathcal{L}^{14} \equiv$  1-benzoilo-3-(2-hydroksy-  
fenylo)tiomocznik

Bz(2-OH)PhTu

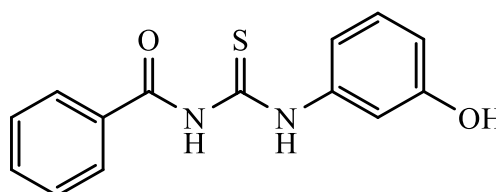
[BW]



$\mathcal{L}^{15} \equiv$  1-benzoilo-3-(3-hydroksy-  
fenylo)tiomocznik

Bz(3-OH)PhTu

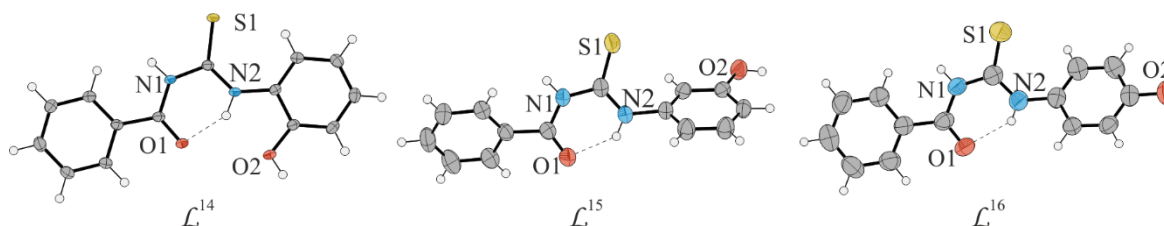
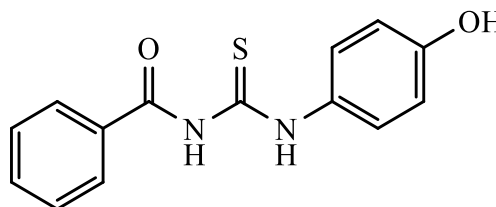
CSD: YIBZOZ



$\mathcal{L}^{16} \equiv$  1-benzoilo-3-(4-hydroksy-  
fenylo)tiomocznik

Bz(4-OH)PhTu

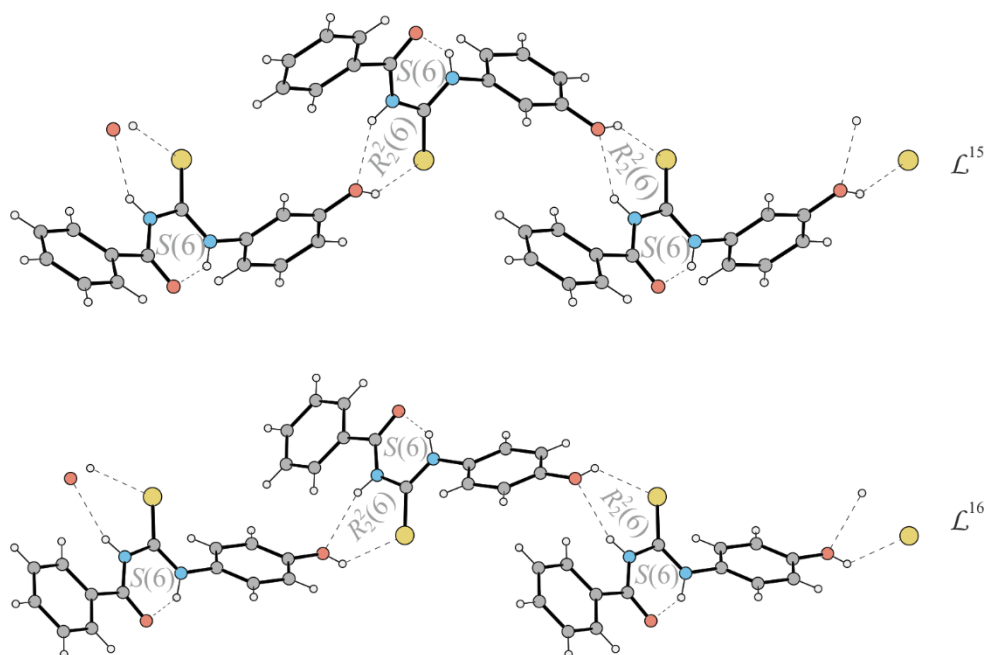
CSD: WADSAX



Rys. 71. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^{14}$ ,  $\mathcal{L}^{15}$  i  $\mathcal{L}^{16}$ .

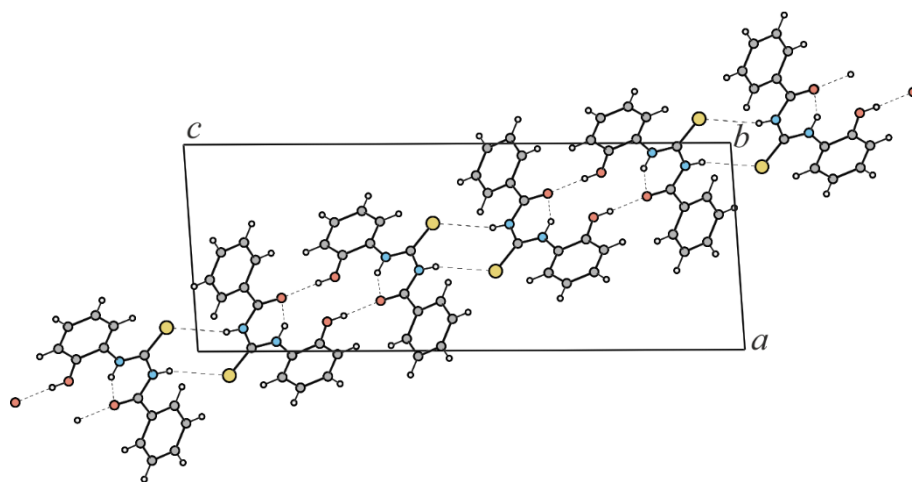
Związki  $\mathcal{L}^{14}$ ,  $\mathcal{L}^{15}$  i  $\mathcal{L}^{16}$  otrzymałem wychodząc z izomerów 2-, 3- i 4-aminofenolu. Pochodne  $\mathcal{L}^{14}$  i  $\mathcal{L}^{15}$  krystalizują w układzie jednoskośnym (grupa nr 14, kolejno  $P2_1/n$  i  $P2_1/c$ ), natomiast  $\mathcal{L}^{16}$  – w układzie rombowym w niecentrosymetrycznej grupie  $P2_12_12_1$ . Związane jest to z chelikalnością struktury, w której występują łańcuchy wiązań wodorowych o symetrii osi śrubowej  $2_1$ . O tym, że struktura absolutna związku została dobrze wyznaczona informuje niska wartość parametru Flacka [165] wyznaczona na podstawie 958 par Friedla, która wynosi 0,09(9).

W strukturze każdego z tych związków odnaleźć można pierścienie  $S(6)$  powstałe w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych  $N-H\cdots O$  (konformacja S). W przypadku związków  $\mathcal{L}^{15}$  i  $\mathcal{L}^{16}$  grupy hydroksylowe biorą udział w wiązaniach wodorowych  $N-H\cdots O$  i  $O-H\cdots S$ , tworząc motyw  $R_2^2(6)$ . Powoduje to powstawanie łańcuchów rozchodzących się równoległe do kierunku [001], tzn. najdłuższego wektora bazowego  $c$  (Rys. 72).



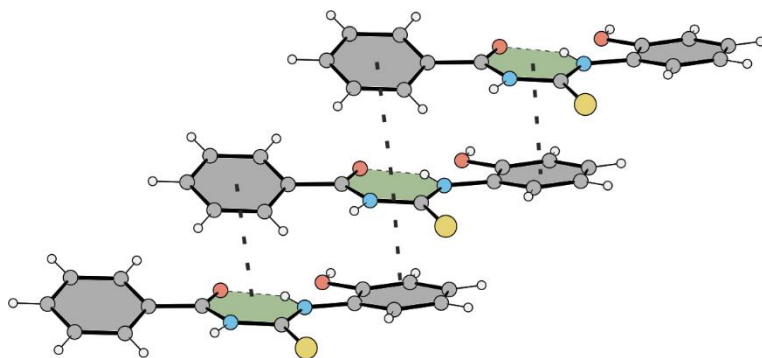
Rys. 72. Motywy wiązań wodorowych występujących w strukturach  $\mathcal{L}^{15}$  i  $\mathcal{L}^{16}$ .

W przypadku  $\mathcal{L}^{14}$  układ wiązań wodorowych jest inny. Formowany jest pierścień  $\mathbf{R}_2^2(8)$  z wiązaniami wodorowymi N–H $\cdots$ S, a grupa hydroksylowa tworzy wiązanie wodorowe z atomem tlenu grupy karbonylowej. W wyniku powyższych oddziaływań cząsteczki układają się w płaszczyzny równoległe do płaszczyzny (10 $\bar{1}$ ) Rys. 73.



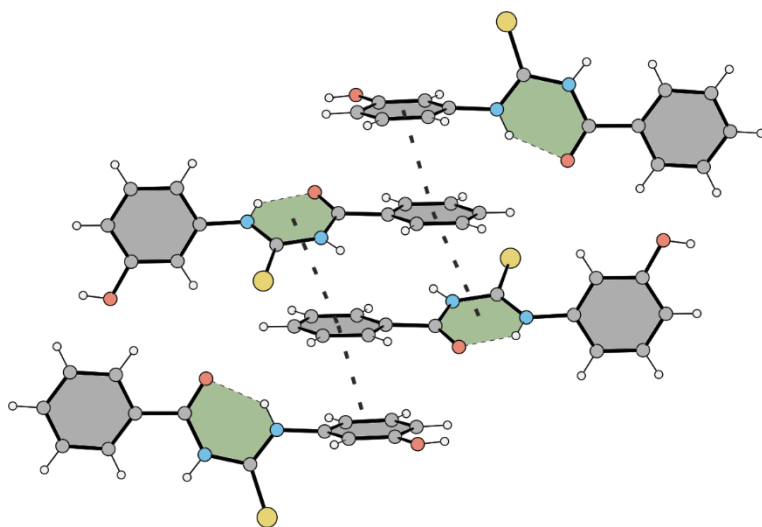
Rys. 73. Motyw wiązań wodorowych występujących w strukturze  $\mathcal{L}^{14}$ .

Największą planarność wykazują cząsteczki  $\mathcal{L}^{14}$ , potem  $\mathcal{L}^{16}$ , a najmniejszą  $\mathcal{L}^{15}$ . Różnice te wpłynęły na oddziaływania warstwowe tworzone przez cząsteczki Bz(2-, 3-, 4-OH)PhTu.  $\mathcal{L}^{14}$  i  $\mathcal{L}^{16}$  tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których cząsteczki układają się w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane przez translację (Rys. 74).



Rys. 74. Przykład oddziaływań warstwowych występujących w strukturach związków  $\mathcal{L}^{14}$  i  $\mathcal{L}^{16}$  (na przykładzie  $\mathcal{L}^{14}$ ). Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^{14}$ :  $B \cdots A^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 3,6062(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 13,90(4)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 3,4990(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 8,74(4)^\circ$ . Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^{16}$ :  $B \cdots A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,8009(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 7,57(7)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 4,5690(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 43,96(7)^\circ$ .

W sieci krystalicznej  $\mathcal{L}^{15}$ , w związku ze skruceniem pierścienia C względem płaskiego fragmentu tworzonego przez pierścienie AB, nie obserwuje się powyższych stosów. Cząsteczki układają się w taki sposób, że tworzą oddziaływania między pierścieniami  $A \cdots B$  i  $A \cdots C$  (Rys. 75).



Rys. 75. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^{15}$ . Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[1-x, 2-y, -z]} = A \cdots B^{[1-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 4,1792(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,30(6)^\circ$ ;  $A \cdots C^{[x, 3/2-y, -1/2+z]}$ :  $d = 3,6938(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0,54(6)^\circ$ .

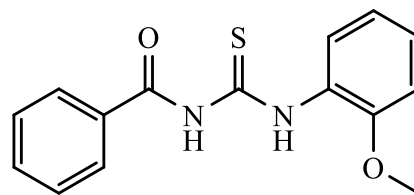
Powyższe związki otrzymałem w celu sprawdzenia jak obecność i położenie grupy hydroksylowej wpłynie na oddziaływania w strukturach związków kompleksowych. Ponadto chciałem sprawdzić czy wpływ dodatkowej grupy zwiększy szanse na otrzymanie polimerów koordynacyjnych. Niestety nie udało mi się otrzymać związków kompleksowych z tymi ligandami.

#### 4.1.7. 1-Benzoilo-3-(metoksyfenylo)tiomoczniki

$\mathcal{L}^{17} \equiv$  1-benzoilo-3-(2-metoksy-  
fenylo)tiomocznik

Bz(2-OMe)PhTu

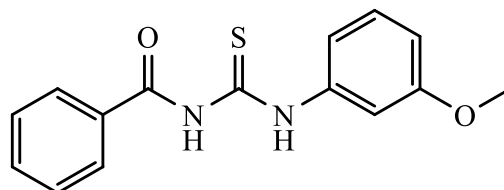
CSD: EFACAR



$\mathcal{L}^{18} \equiv$  1-benzoilo-3-(3-metoksy-  
fenylo)tiomocznik

Bz(3-OMe)PhTu

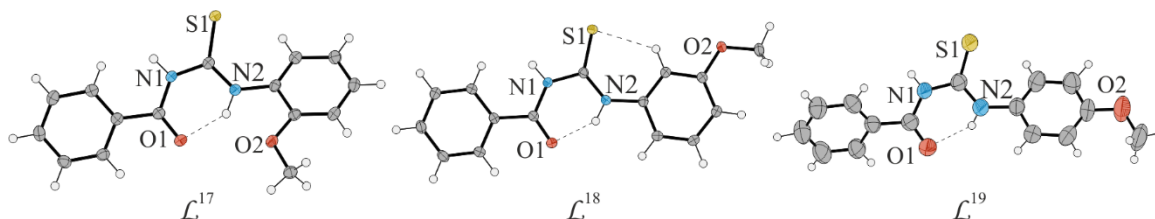
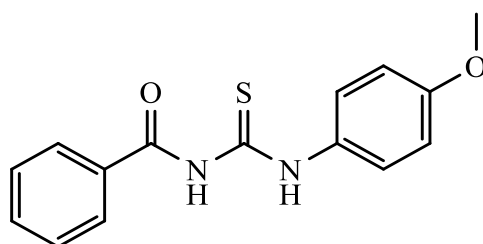
[BW]



$\mathcal{L}^{19} \equiv$  1-benzoilo-3-(4-metoksy-  
fenylo)tiomocznik

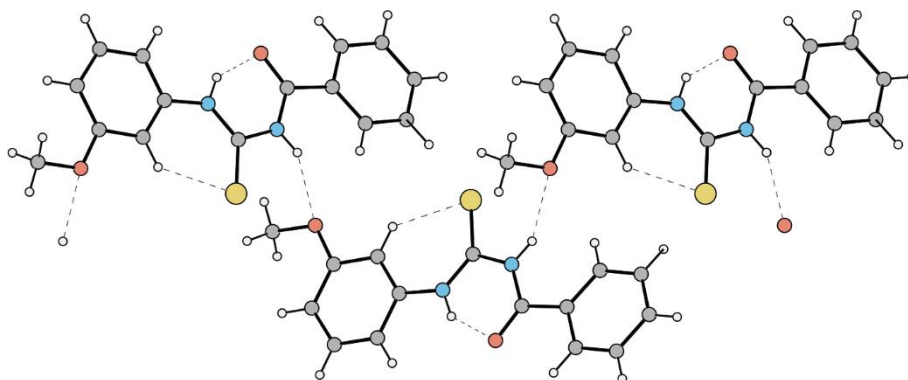
Bz(4-OMe)PhTu

CSD: WIRZAY



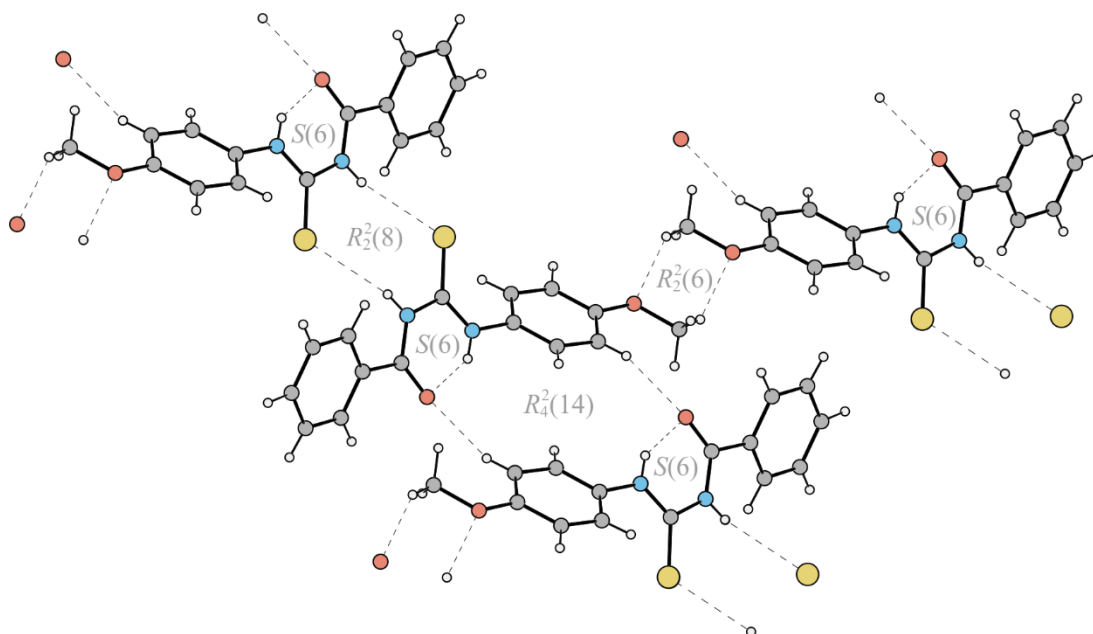
Rys. 76. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^{17}$ ,  $\mathcal{L}^{18}$  i  $\mathcal{L}^{19}$ .

Związki  $\mathcal{L}^{17}$ ,  $\mathcal{L}^{18}$  i  $\mathcal{L}^{19}$  otrzymałem używając jako substratów izomerów 2-, 3- i 4-metoksyaniliny (anizydny).  $\mathcal{L}^{17}$  i  $\mathcal{L}^{18}$  krystalizują w układzie jednoskośnym (kolejno  $P2_1/c$  i  $P2_1/n$ ), zaś  $\mathcal{L}^{19}$  krystalizuje w układzie trójskośnym  $P\bar{1}$ . W strukturze każdego z tych związków odnaleźć można pierścienie **S(6)** powstałe w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O (konformacja S).  $\mathcal{L}^{17}$  i  $\mathcal{L}^{19}$  tworzą centrosymetryczne pierścienie **R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8)**, w których biorą udział międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H $\cdots$ S.  $\mathcal{L}^{18}$  nie tworzy powyższych pierścieni, natomiast atom wodoru grupy amidowej zamiast tworzyć wiązanie wodorowe z atomem siarki, tworzy je z atomem tlenu grupy metoksylowej. Powyższe oddziaływania umożliwiają tworzenie łańcuchów **C(8)**, rozchodzących się równoległe do najdłuższego wektora sieciowego – **b** (Rys. 77). Atom siarki tworzy natomiast liczne oddziaływania C–H $\cdots$ S z pierścieniami aromatycznymi.



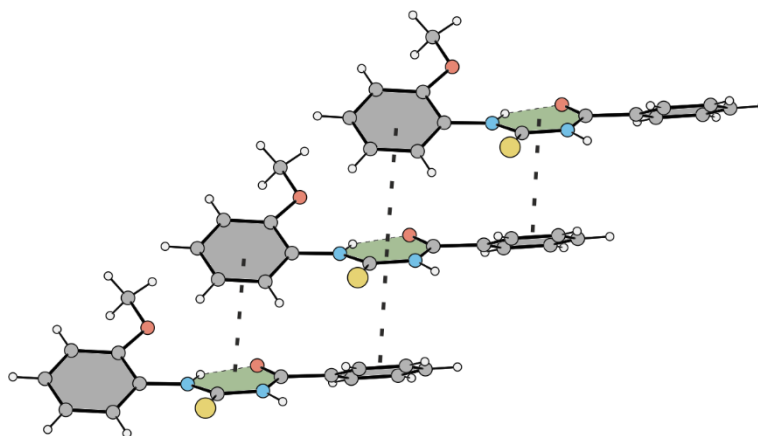
Rys. 77. Motyw wiązań wodorowych występujący w strukturze związku  $\mathcal{L}^{18}$ .

W omawianych związkach grupa metoksylova oddziałuje z atomem tlenu grupy karbonylowej ( $\text{C-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) oraz bierze udział w licznych oddziaływaniach z pierścieniami aromatycznymi. W przypadku  $\mathcal{L}^{19}$  tworzony jest centrosymetryczny dimer  $R_2^2(6)$  między grupami metoksyłowymi, połączony oddziaływaniami  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  (Rys. 78).

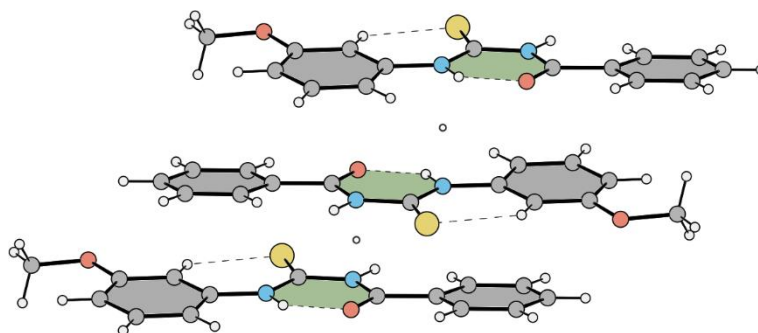


Rys. 78. Motywy wiązań wodorowych widziane w kierunku  $c$ , występujące w strukturze  $\mathcal{L}^{19}$ .

Pomimo wskazanych różnic wszystkie omawiane związki tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których cząsteczki układają się w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. W przypadku  $\mathcal{L}^{17}$  i  $\mathcal{L}^{19}$  położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane przez translację (Rys. 79), a w przypadku  $\mathcal{L}^{18}$  kolejne cząsteczki generowane są przez operację środka symetrii (Rys. 80).



Rys. 79. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturach związków  $\mathcal{L}^{17}$  i  $\mathcal{L}^{19}$  (na przykładzie  $\mathcal{L}^{17}$ ). Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^{17}$ :  $B \cdots A^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,792(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 24,6(3)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,929(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 27,27(10)^\circ$ . Parametry oddziaływań dla  $\mathcal{L}^{19}$ :  $B \cdots A^{[x, y, -1+z]}$ :  $d = 4,039(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 25,11(13)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, y, 1+z]}$ :  $d = 4,346(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 44,8(3)^\circ$ .



Rys. 80. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^{18}$ . Parametry oddziaływań  $A \cdots C^{[2-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 3,8919(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 7,02(4)^\circ$ ;  $A \cdots B^{[2-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 4,4684(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,16(3)^\circ$ ;  $B \cdots B^{[2-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 4,1913(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 2,4737(15) \text{ \AA}$ ;  $A \cdots C^{[1-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 4,6974(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,88(3)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[1-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 3,8141(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2,87(3)^\circ$ ;  $B \cdots B^{[1-x, 1-y, 1-z]}$ :  $d = 4,4563(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 2,9813(14)$ .

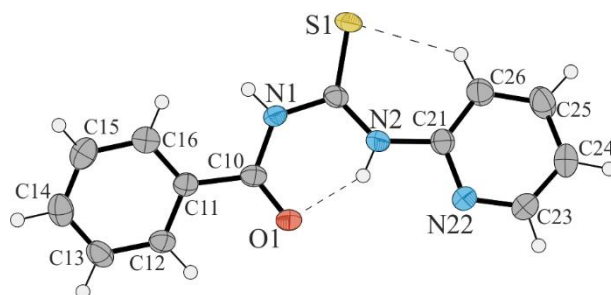
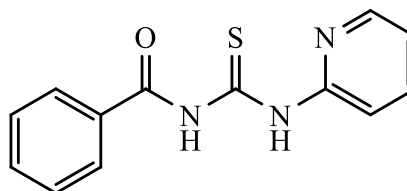
## 4.2. 1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu 2-aminopirydyny i jej pochodnych

### 4.2.1. 1-Benzoilo-3-(2-pirydylo)tiomocznik

$\mathcal{L}^{20} \equiv$  1-benzoilo-3-(2-pirydylo)tiomocznik

BzPyTu

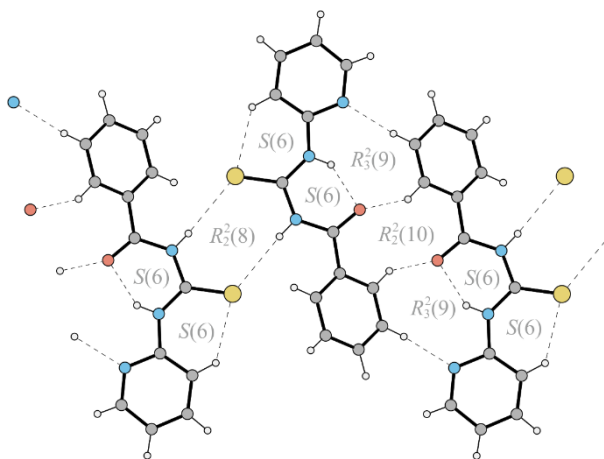
CSD: EGOSEY02



Rys. 81. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $\mathcal{L}^{20}$ . Numeracja atomów węgla dla całej grupy pochodnych BzPyTu jest analogiczna i podana tylko dla związku  $\mathcal{L}^{20}$ .

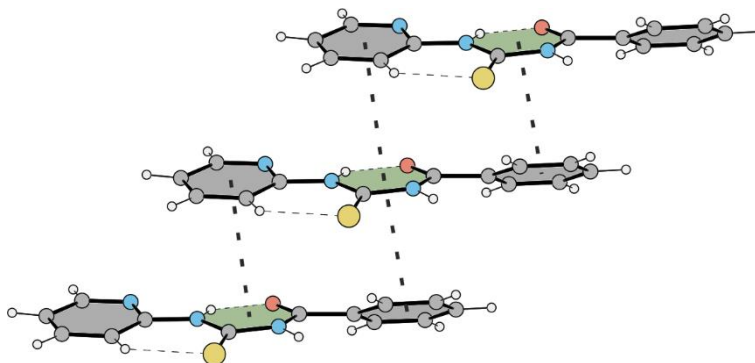
Związek  $\mathcal{L}^{20}$  otrzymałem używając do syntezy 2-aminopirydyny. Krystalizuje on w jednoskośnym układzie krystalograficznym (grupa  $P2_1/n$ ). W części niezależnej symetrycznie znajduje się jedna cząsteczka, która tworzy motyw  $\mathbf{S}(6)$  powstały w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N-H $\cdots$ O (konformacja S). Między cząsteczkami występują wiązania wodorowe N-H $\cdots$ S odpowiedzialne za formowanie centrosymetrycznych pierścieni  $\mathbf{R}_2^2(8)$ . Ponadto obserwuje się także oddziaływania C-H $\cdots$ O, które powodują powstawanie centrosymetrycznych pierścieni  $\mathbf{R}_2^2(10)$  oraz oddziaływania C-H $\cdots$ N, które układają się w motyw  $\mathbf{R}_3^2(9)$ . W wyniku powyższych oddziaływań formowany jest łańcuch utworzony z pierścieni, który rozchodzi się wzdłuż boku  $c$  komórki elementarnej (Rys. 82).





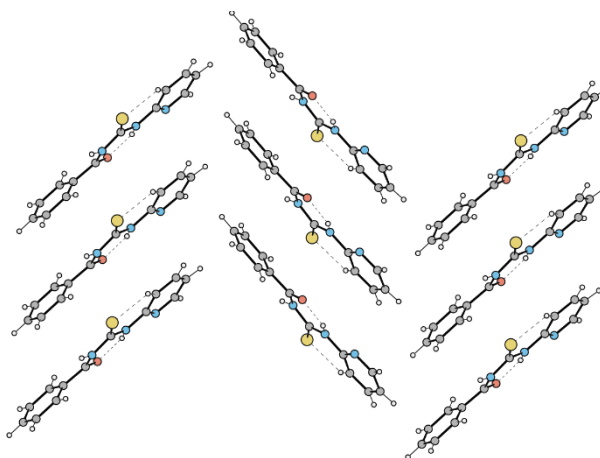
Rys. 82. Motywy wiązań wodorowych występujących w strukturze  $L^{20}$ .

Cząsteczki tego związku tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których układają się one w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację (Rys. 83).



Rys. 83. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $L^{20}$ . Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[x, y, -1 + z]}$ :  $d = 4,039(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 25,11(13)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, y, 1 + z]}$ :  $d = 4,346(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 44,8(3)^\circ$ .

Sąsiadujące stosy tworzą motyw jodełki, w której pierścienie A (grup benzoilowych) oddziałują z pierścieniami C (pirydynowymi) – *stacking* typu T (Rys. 84).



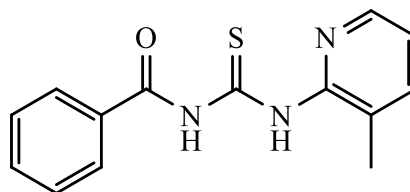
Rys. 84. Motyw jodełki występujący w strukturze związku  $L^{20}$ .

## 4.2.2. 1-Benzoilo-3-(metylopiryd-2-ylo)tiomoczniki

$\mathcal{L}^{21} \equiv$  1-benzoilo-3-(3-metylopiryd-  
-2-ylo)tiomocznik

Bz(3-Me)PyTu

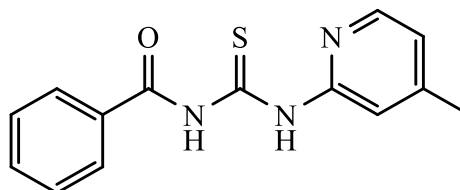
[BW]



$\mathcal{L}^{22} \equiv$  1-benzoilo-3-(4-metylopiryd-  
-2-ylo)tiomocznik

Bz(4-Me)PyTu

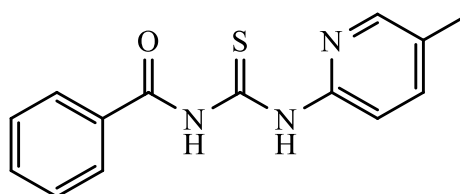
CSD: MENQOM



$\mathcal{L}^{23} \equiv$  1-benzoilo-3-(5-metylopiryd-  
-2-ylo)tiomocznik

Bz(5-Me)PyTu

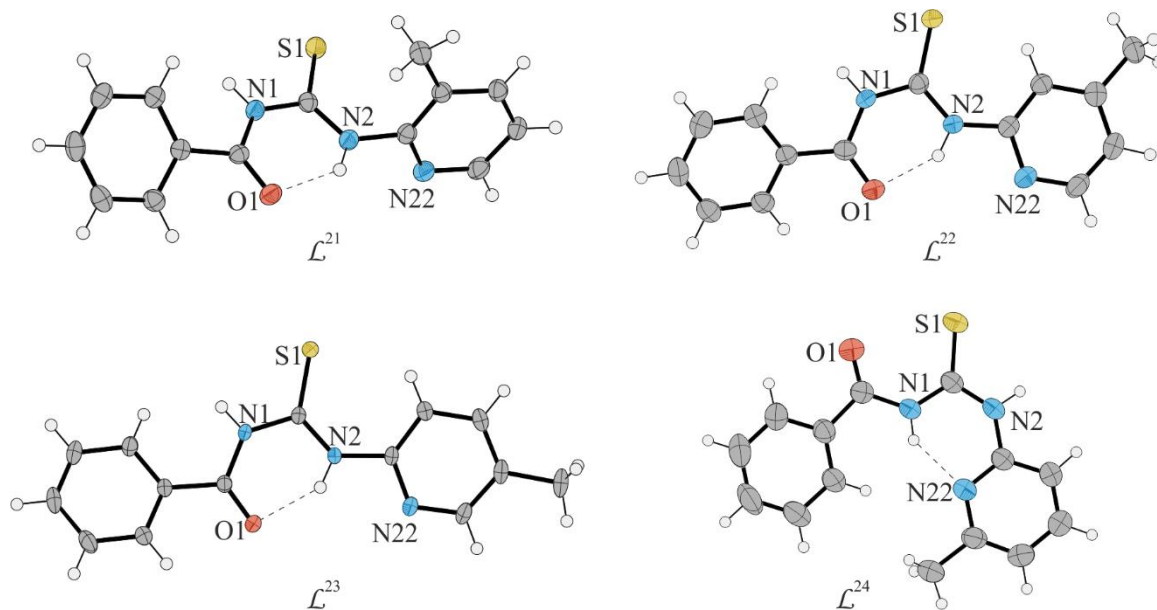
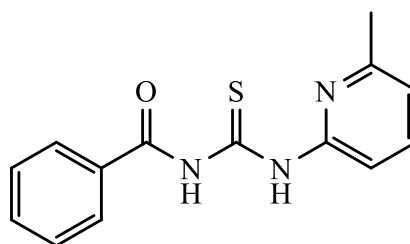
[BW]



$\mathcal{L}^{24} \equiv$  1-benzoilo-3-(6-metylopiryd-2-  
ylo)tiomocznik

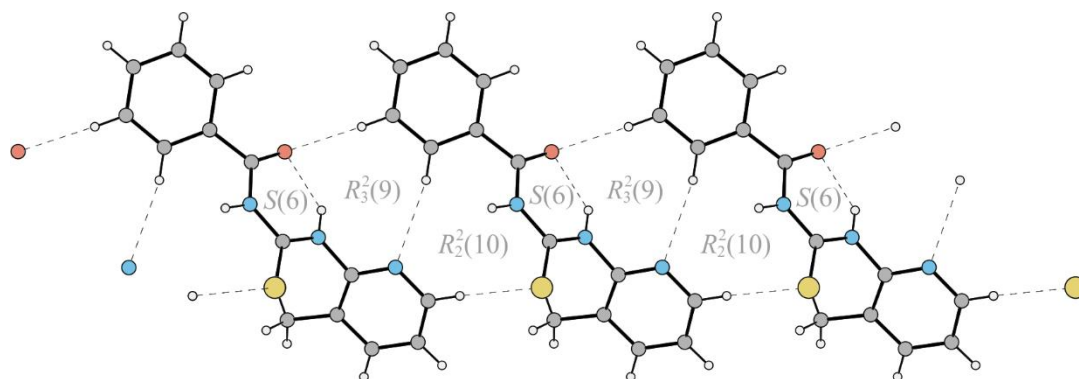
Bz(6-Me)PyTu

CSD: WEFTAD



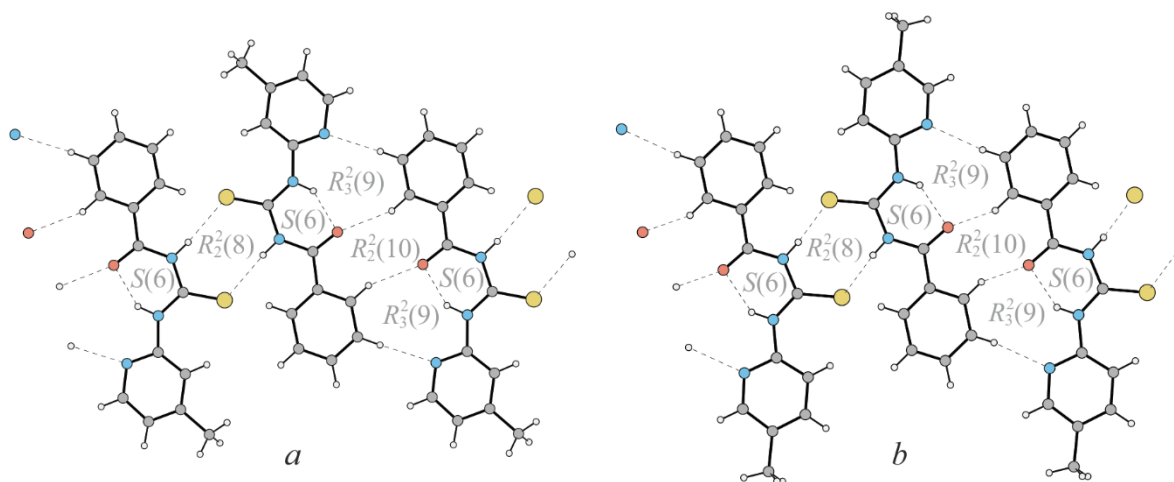
Rys. 85. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{L}^{21}$ ,  $\mathcal{L}^{22}$ ,  $\mathcal{L}^{23}$  i  $\mathcal{L}^{24}$ .

Związki  $\mathcal{L}^{21} - \mathcal{L}^{24}$  otrzymałem używając metylowych pochodnych 2-aminopirydyny. Pierwszy z nich ( $\mathcal{L}^{21}$ ) krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym (w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej  $Pca2_1$ ). W części niezależnej symetrycznie znajduje się jedna cząsteczka, tworząca motyw  $S(6)$  powstały w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O (konformacja S). Między cząsteczkami w głównej mierze występują słabe oddziaływania C–H $\cdots$ N i C–H $\cdots$ S, w wyniku czego powstają pierścienie  $R_3^2(9)$  i  $R_2^2(10)$  (Rys. 86). Między pierścieniami aromatycznymi nie dochodzi do tworzenia klasycznych oddziaływań warstwowych, tylko obserwowane są oddziaływania typu T-stackingu.



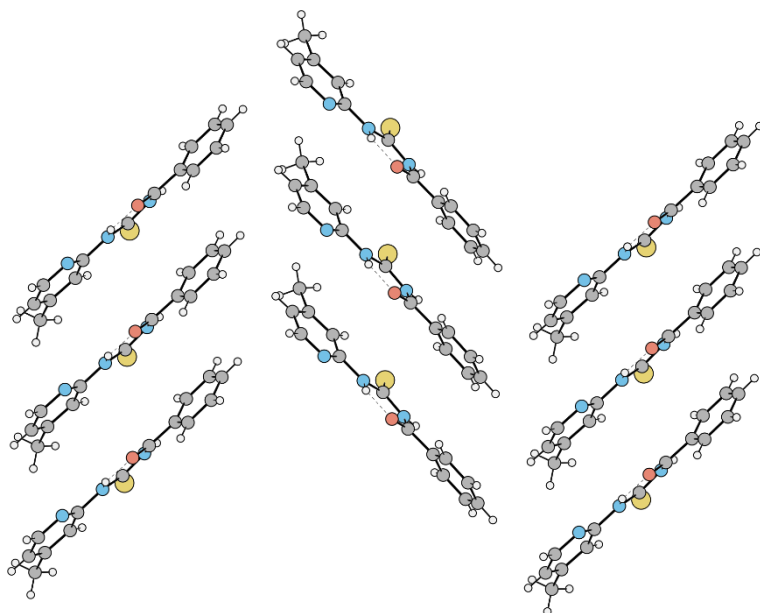
Rys. 86. Motywy wiązań wodorowych występujących w strukturze związku  $\mathcal{L}^{21}$ .

$\mathcal{L}^{22}$  krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym (grupa  $P2_1/c$ ). Cząsteczki tego związku tworzą motywy  $S(6)$  poprzez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H $\cdots$ O (konformacja S), oraz pierścienie  $R_2^2(8)$  z udziałem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ S. Ponadto, obserwuje się powstawanie centrosymetrycznych dimerów spajanych słabymi wiązaniami wodorowymi C–H $\cdots$ O i C–H $\cdots$ N, które są odpowiedzialne za powstawanie pierścieni  $R_2^2(10)$  i  $R_3^2(9)$ . W wyniku powyższych oddziaływań tworzony jest łańcuch powstały z pierścieni, który rozchodzi się wzdłuż boku  $a$  komórki elementarnej (Rys. 87 a)



Rys. 87. Motywy wiązań wodorowych występujących w strukturach związków: a –  $\mathcal{L}^{22}$ , b –  $\mathcal{L}^{23}$ .

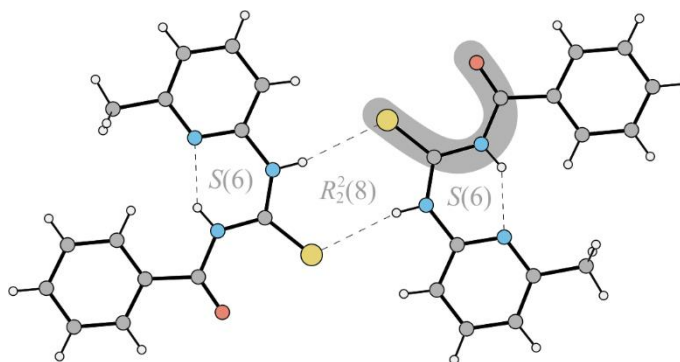
Cząsteczki tego związku tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których układają się one w stosy jedna nad drugą, i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację. Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[x, 1+y, z]}$ :  $d = 3,8577(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 25,64(7)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[x, -1+y, z]}$ :  $d = 3,7722(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 10,18(7)^\circ$ . Sąsiadujące stosy układają się w motyw jodełki, w której pierścienie A oddziałują z pierścieniami C (Rys. 88).



Rys. 88. Motyw jodełki występujący w strukturze  $\mathcal{L}^{22}$ .

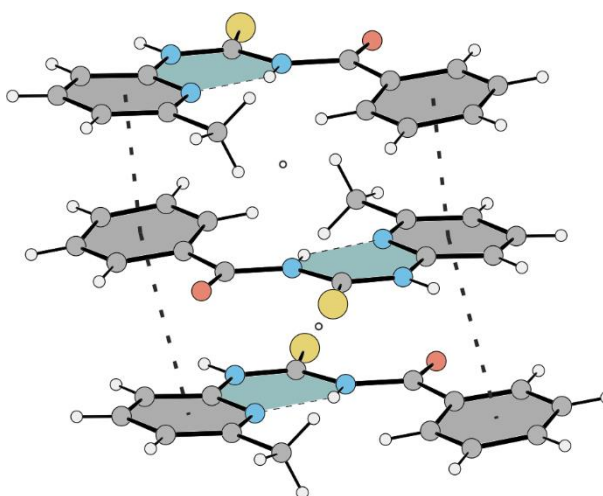
$\mathcal{L}^{23}$  krystalizuje w trójskośnym układzie krystalograficznym, jednak wykazuje pewne podobieństwa do struktury  $\mathcal{L}^{22}$ . Podobnie jak w  $\mathcal{L}^{22}$ , cząsteczki tego związku przyjmują konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi  $N-H \cdots O$ , oraz tworzą pierścienie  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(10)$  i  $R_3^2(9)$  z udziałem wiązań  $N-H \cdots S$ ,  $C-H \cdots O$  i  $C-H \cdots N$  (Rys. 87 b). Ponadto obserwuje się powstawanie centrosymetrycznych dimerów spajanych słabymi wiązaniami wodorowymi  $C-H \cdots N$ . Cząsteczki tego związku tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których układają się one w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację. Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,8891(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 13,77(5)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 3,6788(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,57(4)^\circ$ . Stosy nie tworzą motywu jodełki, tylko są równoległe do siebie.

Ostatni związek z tej grupy ( $\mathcal{L}^{24}$ ) krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie  $P2_1/c$ . W przeciwieństwie do poprzednich struktur, obserwuje się tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych  $N-H \cdots N$  (konformacja U), a nie  $N-H \cdots O$  (konformacja S), które także tworzą motywy  $S(6)$  – pierścienie B'. W strukturze tego związku występują ponadto pierścienie  $R_2^2(8)$  powstałe na skutek utworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych  $N-H \cdots S$  (Rys. 89).



Rys. 89. Centrosymetryczny dimer obserwowany w strukturze związku  $L^{24}$  z zaznaczonym motywem U.

Cząsteczki  $L^{24}$  tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których układają się one w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie, tak aby możliwe było oddziaływanie między pierścieniami A i C. Parametry oddziaływań  $A \cdots C^{[1-x, 1-y, -z]}$ :  $d = 3,8181(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0,33(9)^\circ$ ;  $A \cdots C^{[-x, 1-y, -z]}$ :  $d = 4,0186(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 6,67(9)^\circ$ . Pierścienie B' nie biorą udziału w oddziaływaniach warstwowych. Położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez środki symetrii (Rys. 90).

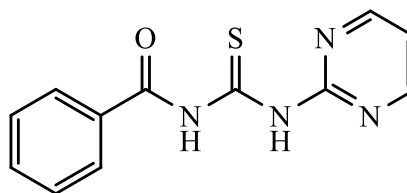


Rys. 90. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $L^{24}$ .

## 4.3. 1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu 2-aminopirymidyny i jej metylowej pochodnej

### 4.3.1. 1-Benzoilo-3-(2-pirymidynylo)tiomocznik

$\mathcal{L}^{25} \equiv$  1-benzoilo-3-(2-pirymidynylo)-  
tiomocznik  
BzPyrTu

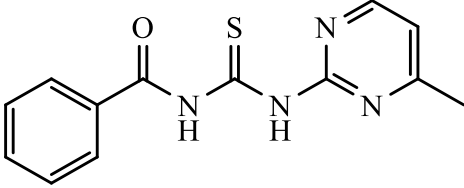
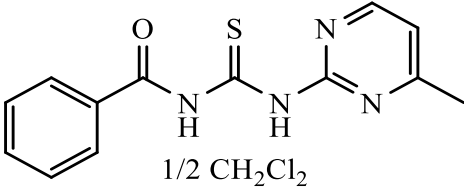
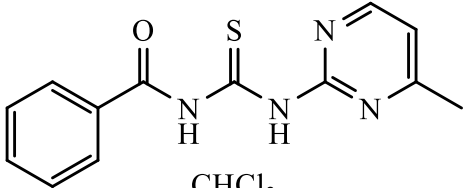
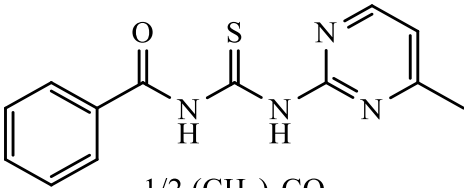
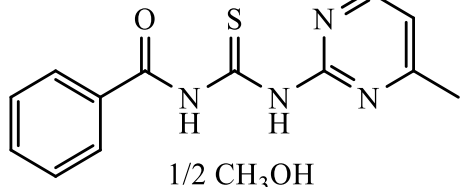


W wyniku reakcji izotiocyjanianu benzoilu z 2-aminopirymidyną nie zaobserwowałem powstawania 1-benzoilo-3-(2-pirymidynylo)tiomocznika (zarówno przy pomocy metod spektroskopowych, jak i w wyniku rekrytalizacji). Zamiast tego otrzymałem związek będący produktem utlenienia –  $\mathcal{H}^8 \equiv$  2-fenyl-10 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo[2,3-*a*]pirymidynę. Łatwość w cyklizacji  $\mathcal{L}^{25}$  można wytłumaczyć stabilnością powstającego układu aromatycznego oraz brakiem zawady sterycznej i symetrią pierścienia pirymidynowego.

### 4.3.2. 1-Benzoilo-3-(4-metylo-2-pirymidynylo)tiomocznik i jego solwaty

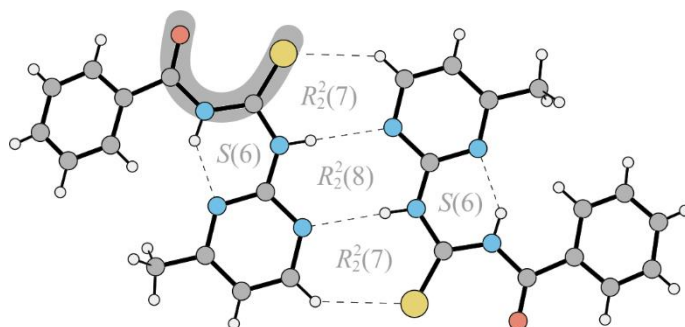
Podczas rekrytalizacji Bz(4-Me)PyrTu z acetonu, otrzymałem kryształy, w które wbudowały się cząsteczki rozpuszczalnika. Postanowiłem sprawdzić, czy stosując inne rozpuszczalniki uzyskam kryształy samego liganda, czy też inne solwaty. W tym celu rozdrobniony badany związek wygrzewałem w temperaturze 130°C przez godzinę (aby pozbyć się cząsteczek rozpuszczalnika), a następnie proszek ten rozpuszczałem w różnych rozpuszczalnikach. Wyniki przeprowadzonych rekrytalizacji zawiera Tab. 4.

Tab. 4. Zestawienie otrzymanych solwatów 1-benzoilo-2-(4-metylo-2-pirymidynylo)tiomocznika.

Rozpuszczalnik	Symbol i nazwa	Wzór produktu
dimetylosulfotlenek	$\mathcal{L}^{26a} \equiv$ 1-benzoilo- -3-(4-metylo-2- pirymidynylo)tiomocznik Bz(4-Me)PyrTu [BW]	
dichlorometan	$\mathcal{L}^{26b} \equiv$ 1-benzoilo- -3-(4-metylo-2- pirymidynylo)tiomocznik solwatowany dichlorometanem (2:1) [BW]	
chloroform	$\mathcal{L}^{26c} \equiv$ 1-benzoilo- -3-(4-metylo-2- pirymidynylo)tiomocznik solwatowany chloroformem (1:1) [BW]	
tetrachlorometan	-	Produkt niekrystaliczny
aceton	$\mathcal{L}^{26d} \equiv$ 1-benzoilo- -3-(4-metylo-2- pirymidynylo)tiomocznik solwatowany acetonem (1:2) [BW]	
metanol	$\mathcal{L}^{26e} \equiv$ 1-benzoilo- -3-(4-metylo-2- pirymidynylo)tiomocznik solwatowany metanolem (1:2) [BW]	
etanol	-	Produkt niekrystaliczny
izopropanol	-	Produkt niekrystaliczny
tetrahydrofuran	$\mathcal{H}^9$	Produkt opisany w rozdziale 4.6.3

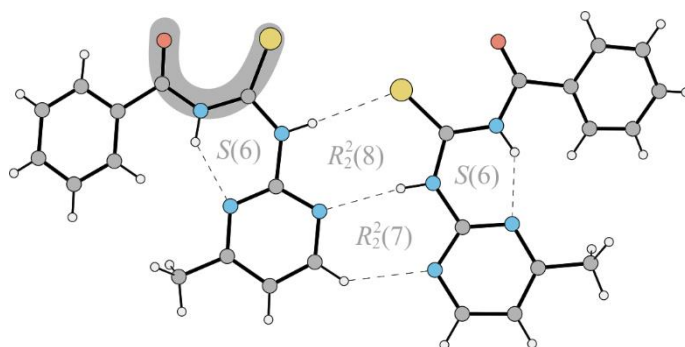
We wszystkich przypadkach cząsteczki przyjmują konformację U w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H...N (z udziałem atomów azotu pierścieni pirymidynowych). W zdecydowanej większości przypadków cząsteczki  $\mathcal{L}^{26}$  tworzą

centrosymetryczne dimery połączone międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H···N i C–H···S (Rys. 91).



Rys. 91. Centrosymetryczny dimer tworzony przez cząsteczki Bz(4-Me)PyrTu.

Poza omawianym centrosymetrycznym dimerem, występują także dimery niecentrosymetryczne z wiązaniami wodorowymi N–H···N i N–H···S (Rys. 92).

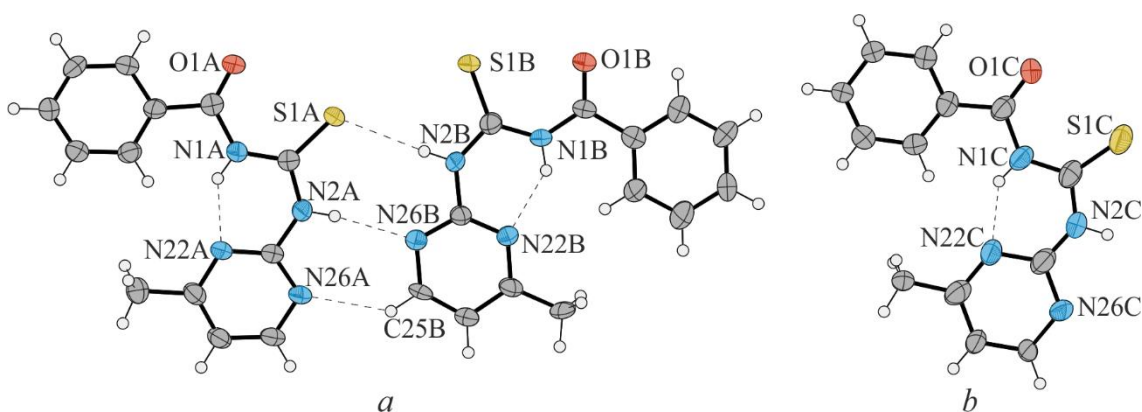


Rys. 92. Niecentrosymetryczny dimer tworzony przez cząsteczki Bz(4-Me)PyrTu.

Obliczenia wykonane w programie Gaussian 09W rev. B.01 [164] na poziomie teorii MP2/6-31+G(d,p) z wykorzystaniem komendy counterpoise (korekcja BSSE) dla powyższych dimerów (Rys. 91, Rys. 92) wykazały że energia wiązania dla dimeru centrosymetrycznego wynosi 10,44 kcal/mol, zaś dla niecentrosymetrycznego jest mniejsza i wynosi 8,29 kcal/mol. Różnica ta bierze się stąd, że w dimerze centrosymetrycznym występują dwa silne wiązania wodorowe N–H···N, natomiast w drugim przypadku tylko jedno. W związku z powyższym nie dziwi fakt, że cząsteczki Bz(4-Me)PyrTu częściej tworzą dimery centrosymetryczne.

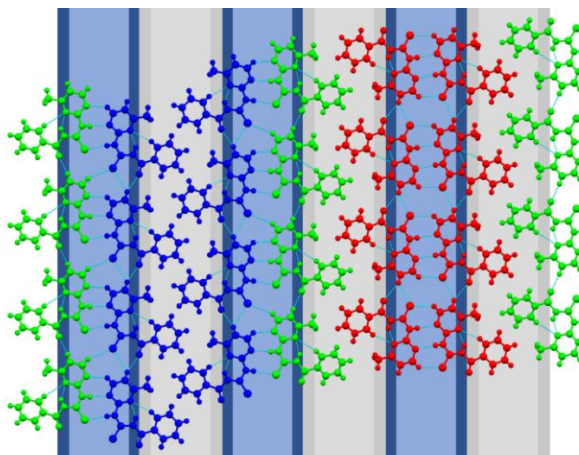


Gdy do rekrystalizacji użyłem DMSO, to związek wykrył się bez rozpuszczalnika ( $\mathcal{L}^{26a}$ ), a w części niezależnej znajdują się trzy cząsteczki (Rys. 93).



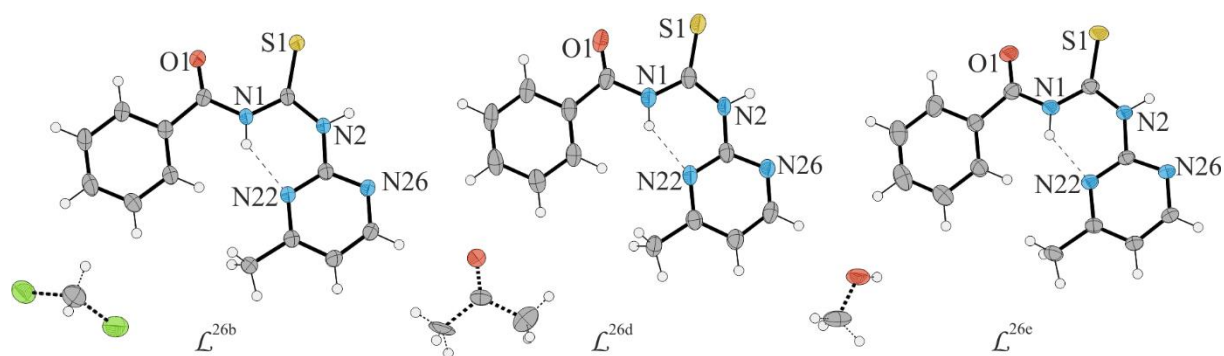
Rys. 93. Struktura rentgenograficzna cząsteczek  $\mathcal{L}^{26a}$ : *a* – dwie niezależne symetrycznie cząsteczki związku tworzące niecentrosymetryczny dimer, *b* – trzecia niezależna symetrycznie cząsteczka związku, która bierze udział w tworzeniu centrosymetrycznego dimeru.

W sieci krystalicznej można odnaleźć dwa rodzaje wstęg. Pierwsza zbudowana jest tylko z dimerów centrosymetrycznych, a druga tylko z niecentrosymetrycznych (Rys. 94). Wstęgi tworzą trójwymiarową strukturę poprzez oddziaływania warstwowe.



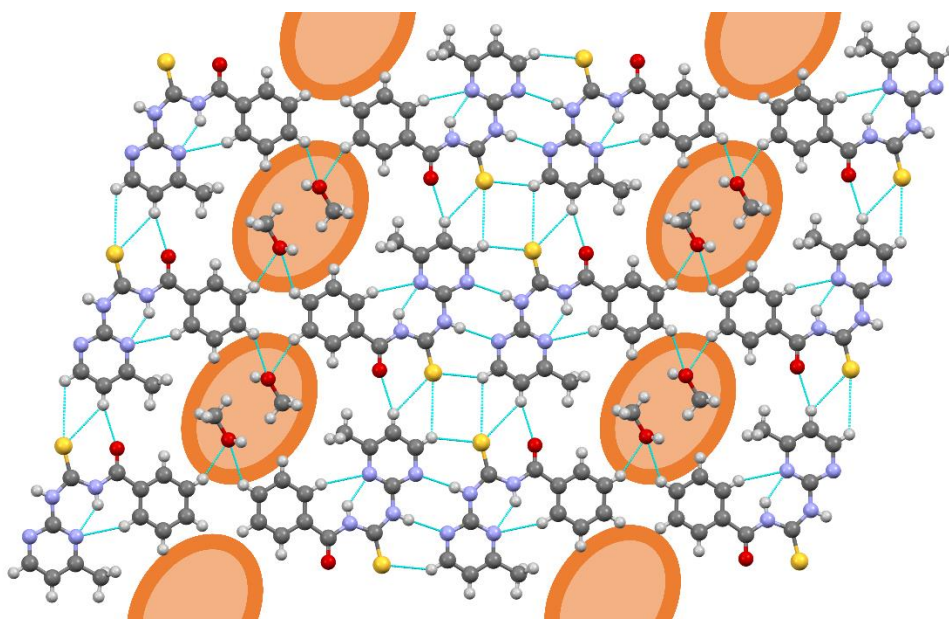
Rys. 94. Wstęgi utworzone z dimerów niesolwowanego Bz(4-Me)PyrTu. Czerwonym kolorem zaznaczono dimery centrosymetryczne, cząsteczki koloru zielonego i niebieskiego tworzą dimery niecentrosymetryczne. Niebieskie pasma oznaczają obszary wiązań wodorowych, szare pasma oznaczają obszary oddziaływań pierścieni aromatycznych.

Struktury zawierające dichlorometan, metanol i aceton są hemisolwatami i wykazują znaczne podobieństwo (Rys. 95). Analiza komórek elementarnych pokazuje, że krystalizują one w tej samej grupie przestrzennej ( $P\bar{1}$ ), a ich parametry sieciowe są bardzo zbliżone. Parametry identyczności komórek elementarnych są bliskie zera ( $\rightarrow$  2.5.2) i wynoszą: dla  $\mathcal{L}^{26b}$  i  $\mathcal{L}^{26d}$   $\Pi = 0,0028$  dla  $\mathcal{L}^{26d}$  i  $\mathcal{L}^{26e}$ ;  $\Pi = 0,0048$  dla  $\mathcal{L}^{26b}$  i  $\mathcal{L}^{26e}$ ;  $\Pi = 0,0006$ .



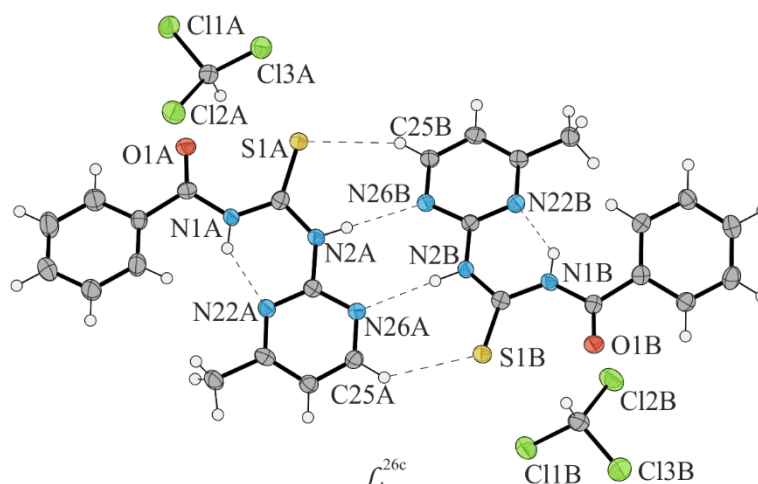
Rys. 95. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $L^{26b}$ ,  $L^{26d}$  i  $L^{26e}$ .

W trzech powyższych strukturach cząsteczki tworzą utrzymywaną wiązaniami wodorowymi supramolekularną, dwuwymiarową sieć, w której w oknach znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika (Rys. 96). Ponadto luka dla rozpuszczalnika znajduje się na środku symetrii. Płaszczyzny wiązane są w trójwymiarową strukturę głównie poprzez oddziaływania warstwowe.



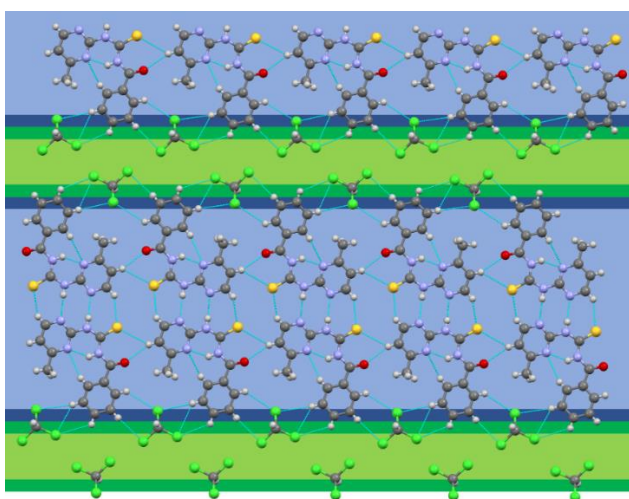
Rys. 96. Struktura Bz(4-Me)PyrTu solwatowanego metanolem. Pomarańczowe obszary oznaczają miejsca dostępne dla rozpuszczalnika. Analogicznie krystalizują solваты z dichlorometanem i acetonem.

W przypadku gdy rozpuszczalnikiem był chloroform, powstała inna struktura (Rys. 97).



Rys. 97. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $L^{26c}$ .

Związek tworzy utrzymywane wiązaniami wodorowymi, jednowymiarowe wstęgi, które łączą się ze sobą poprzez cząsteczki rozpuszczalnika (powstają słabe wiązania halogenowemiędzy atomami chloru; Rys. 98). Wstęgi te tworzą trójwymiarową strukturę poprzez oddziaływania warstwowe i słabe wiązania wodorowe C–H···O i C–H···S (w których atomy cząsteczek chloroformu są donorami, a atomy cząsteczek  $L^{26}$  akceptorami wiązań wodorowych).



Rys. 98. Płaszczyzny występujące w strukturze Bz(4-Me)PyrTu solwatowanego chloroformem  $L^{26c}$ . Niebieskie obszary oznaczają warstwy wiązań wodorowych, zielone obszary oznaczają warstwy oddziaływań halogenowych.

Różnice w tej grupie związków zauważalne są także w temperaturach topnienia. Kryształy w których nie występują cząsteczki rozpuszczalnika ( $L^{26a}$ ) topnieją w najniższej temperaturze 152(2)°C. Kryształy izostrukuralnych związków ( $L^{26b}$ ,  $L^{26d}$  i  $L^{26e}$ ) topnieją w tej samej temperaturze 187(1)°C, natomiast kryształy  $L^{26c}$  topnieją w niższej temperaturze 175(1)°C.

## 4.4. 1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu innych amin pierwszorzędowych

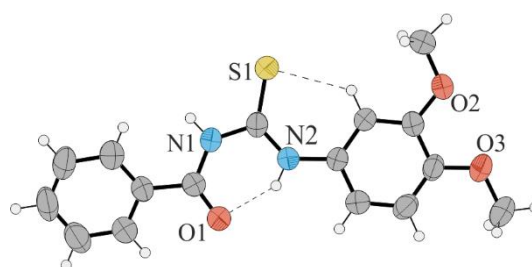
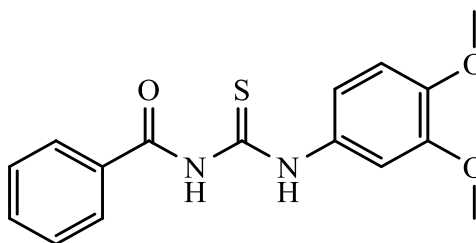
### 4.4.1. 1-Benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik

$\mathcal{L}^{27} \equiv$  1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksy-fenylo)tiomocznik

Bz-(3,4-diOMe)PhTu

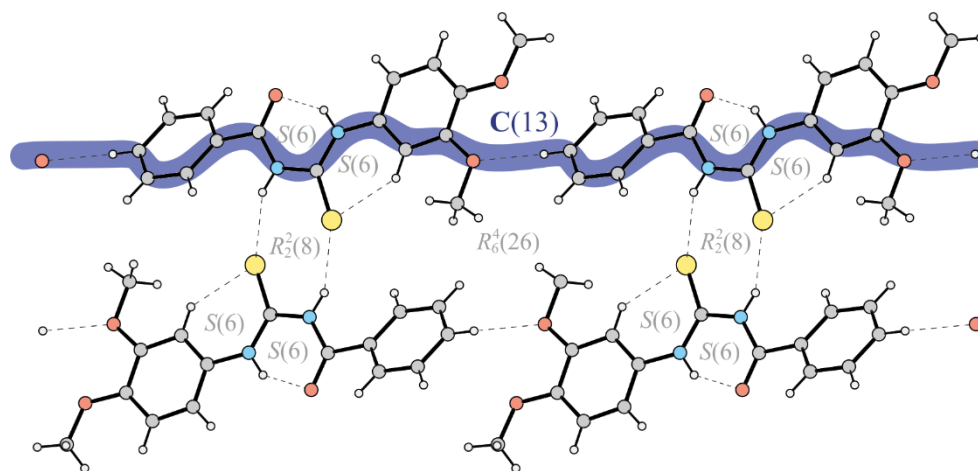
[BW]

CSD: DAPCAB



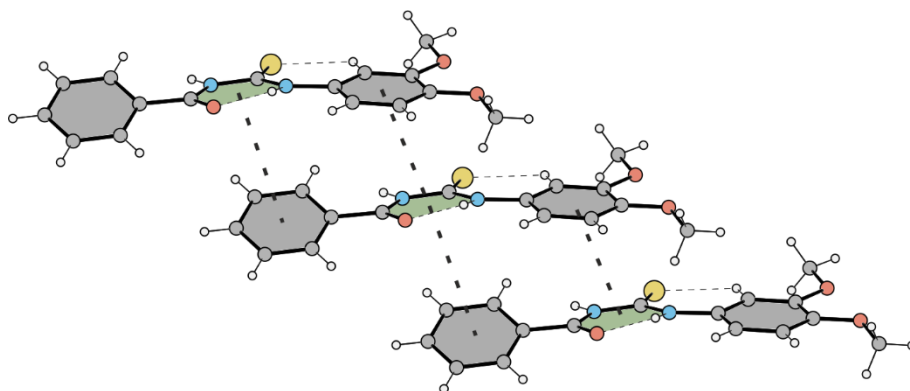
Rys. 99. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $\mathcal{L}^{27}$ .

Związek  $\mathcal{L}^{27}$  otrzymałem używając 3,4-dimetoksyaniliny. Krystalizuje on w trójskośnym układzie krystalograficznym ( $P\bar{1}$ ). W części niezależnej symetrycznie znajduje się jedna cząsteczka, która tworzy motywy  $S(6)$  uformowane w wyniku powstawania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N-H $\cdots$ O (konformacja S. Między cząsteczkami  $\mathcal{L}^{27}$  występują wiązania wodorowe N-H $\cdots$ S, tworzące pierścień  $R_2^2(8)$ . Ponadto, między cząsteczkami występują słabe wiązania C-H $\cdots$ O, w których biorą udział atomy tlenu grup metoksylowych i pierścienie A. Oddziaływania te umożliwiają tworzenie się łańcuchów C(13); Rys. 100.



Rys. 100. Sieć wiązań wodorowych występująca w strukturze  $\mathcal{L}^{27}$ .

Cząsteczki  $\mathcal{L}^{27}$  tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w których układają się one w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Pozycje kolejnych cząsteczek stosu generowane są poprzez translację (Rys. 101).



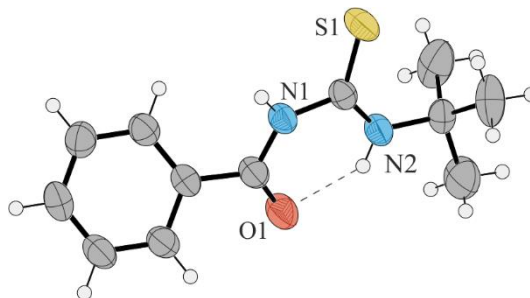
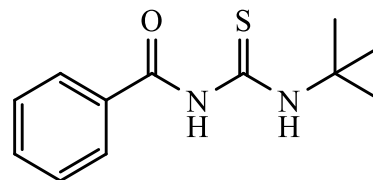
Rys. 101. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^{27}$ . Parametry oddziaływań  $B \cdots A^{[-1+x, y, z]}$ :  $d = 4,0951(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 30,44(12)^\circ$ ;  $B \cdots C^{[1+x, y, z]}$ :  $d = 3,8327(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,81(10)^\circ$ .

#### 4.4.2. 1-Benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznik

$\mathcal{L}^{28} \equiv$  1-benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznik

Bz(*t*-Bu)Tu

CSD: TIDNAW

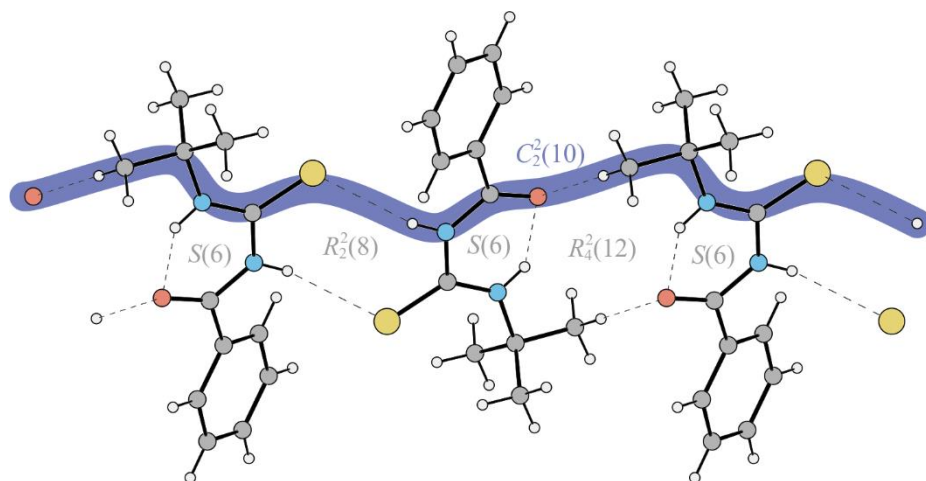


Rys. 102. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $\mathcal{L}^{28}$ .

Związek  $\mathcal{L}^{28}$  otrzymałem używając jako substratu *tert*-butyloaminy. Krystalizuje on w jednoskośnym układzie krystalograficznym ( $P2_1/c$ ). W części niezależnej symetrycznie znajduje się jedna cząsteczka, która tworzy motywy **S**(6) powstałe w wyniku występowania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych N–H $\cdots$ O (konformacja **S**). Położenie atomów

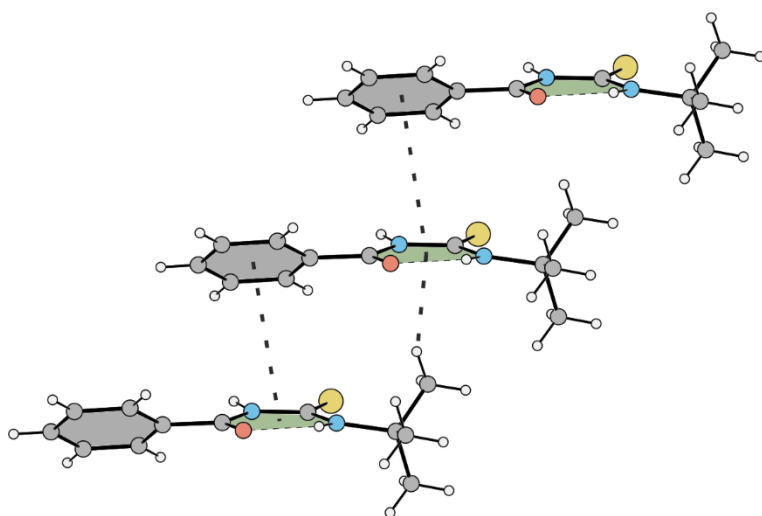
grupy *tert*-butylowej stabilizowane jest poprzez dwa słabe wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe C(sp<sup>3</sup>)–H···S.

Cząsteczki  $\mathcal{L}^{28}$  tworzą także centrosymetryczne pierścienie  $R_2^2(8)$  z udziałem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H···S. Między cząsteczkami tworzone jest także oddziaływanie C(sp<sup>3</sup>)–H···O, które powoduje powstawanie centrosymetrycznych pierścieni  $R_4^2(12)$ . W wyniku powyższych oddziaływań tworzony jest łańcuch  $C_2^2(10)$ , który rozchodzi się równoległe do kierunku [100], czyli wektora **a** (Rys. 103).



Rys. 103. Motywy wiązań wodorowych występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^{28}$ .

Cząsteczki  $\mathcal{L}^{28}$  tworzą charakterystyczny motyw oddziaływań warstwowych, w którym układają się one w stosy jedna nad drugą i są nieznacznie przesunięte względem siebie. Pozycje kolejnych cząsteczek stosu są generowane poprzez translację. Poza udziałem pierścieni A i B, widoczne są także oddziaływania między grupą *tert*-butylową i pierścieniem B (Rys. 104).



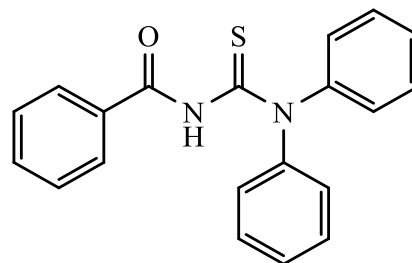
Rys. 104. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{L}^{28}$ . Parametry oddziaływań B···A<sup>[x, -1+y, z]</sup>:  $d = 4,334(5)$  Å,  $\alpha = 32,30(18)^\circ$ .

## 4.5. 1-Benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu amin drugorzędowych

### 4.5.1. 1-Benzoilo-3,3-difenylotiomocznik

---

$\mathcal{L}^{29} \equiv$  1-benzoilo-3,3-difenylotiomocznik

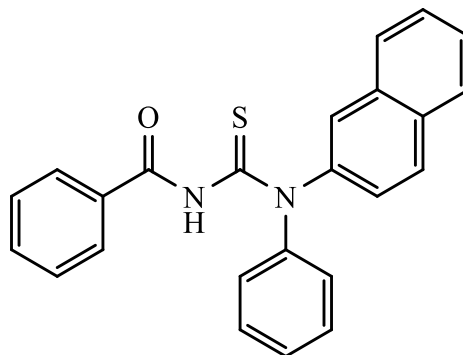


$\mathcal{L}^{29}$  otrzymałem wychodząc z difenylaminy. Pomimo wielu prób rekrytalizacji nie otrzymałem monokryształów o jakości wystarczającej do badań dyfrakcyjnych. Związek ten scharakteryzowałem przy pomocy metod spektroskopowych (NMR i IR). Podczas reakcji z bromkiem miedzi(I) uległ on cyklizacji, a produkty reakcji wykryły w postaci dwóch form polimorficznych. Wyniki powyższych eksperymentów opisane są w podrozdziale 4.6.1.

### 4.5.2. 1-Benzoilo-3-fenyl-3-(2-naftylo)tiomocznik

---

$\mathcal{L}^{30} \equiv$  1 benzoilo-3-fenyl-  
-3-(2-naftylo)tiomocznik



$\mathcal{L}^{30}$  otrzymałem używając jako substratu *N*-fenyl-2-naftyloaminy. Pomimo wielu prób rekrytalizacji nie otrzymałem monokryształów  $\mathcal{L}^{30}$  o jakości wystarczającej do badań dyfrakcyjnych. Związek ten scharakteryzowałem przy pomocy metod spektroskopowych (NMR i IR). Podczas reakcji z bromkiem miedzi(I) uległ on cyklizacji, a produkty reakcji wykryły w postaci dwóch form polimorficznych. Wyniki powyższych eksperymentów opisane są w podrozdziale 4.6.1.

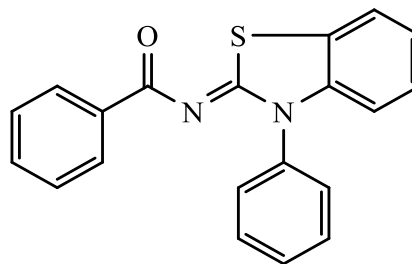
## 4.6. Produkty reakcji pobocznych

W wyniku reakcji 1-benzoilotiomoczników z halogenkami miedzi(I) otrzymałem trzy klasy produktów nie będących kompleksami. Pierwsza z nich to układy heterocykliczne, które powstały w wyniku oksydacyjnej cyklizacji. Druga to związki, które uległy desulfuryzacji z utworzeniem benzoilomoczników. Trzecia klasa to związki, które uległy kondensacji.

### 4.6.1. Produkty oksydacyjnej heterocyklizacji pochodnych 1-ac-3-ditu

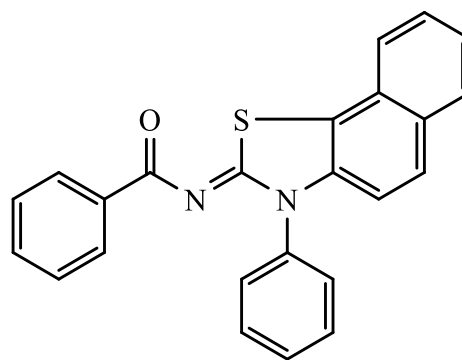
$\mathcal{H}^1 \equiv (Z)$ -*N*-(3-fenylobenzo[*d*]tiazol-  
-2(3*H*)-ilideno)benzamid

[BW]

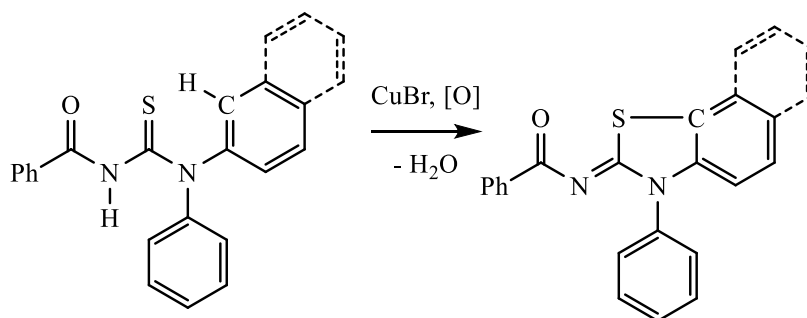


$\mathcal{H}^2 \equiv (Z)$ -*N*-(3-fenylnaftylo[2,1-*d*]tiazol-  
-2(3*H*)-ilideno)benzamid

[BW]



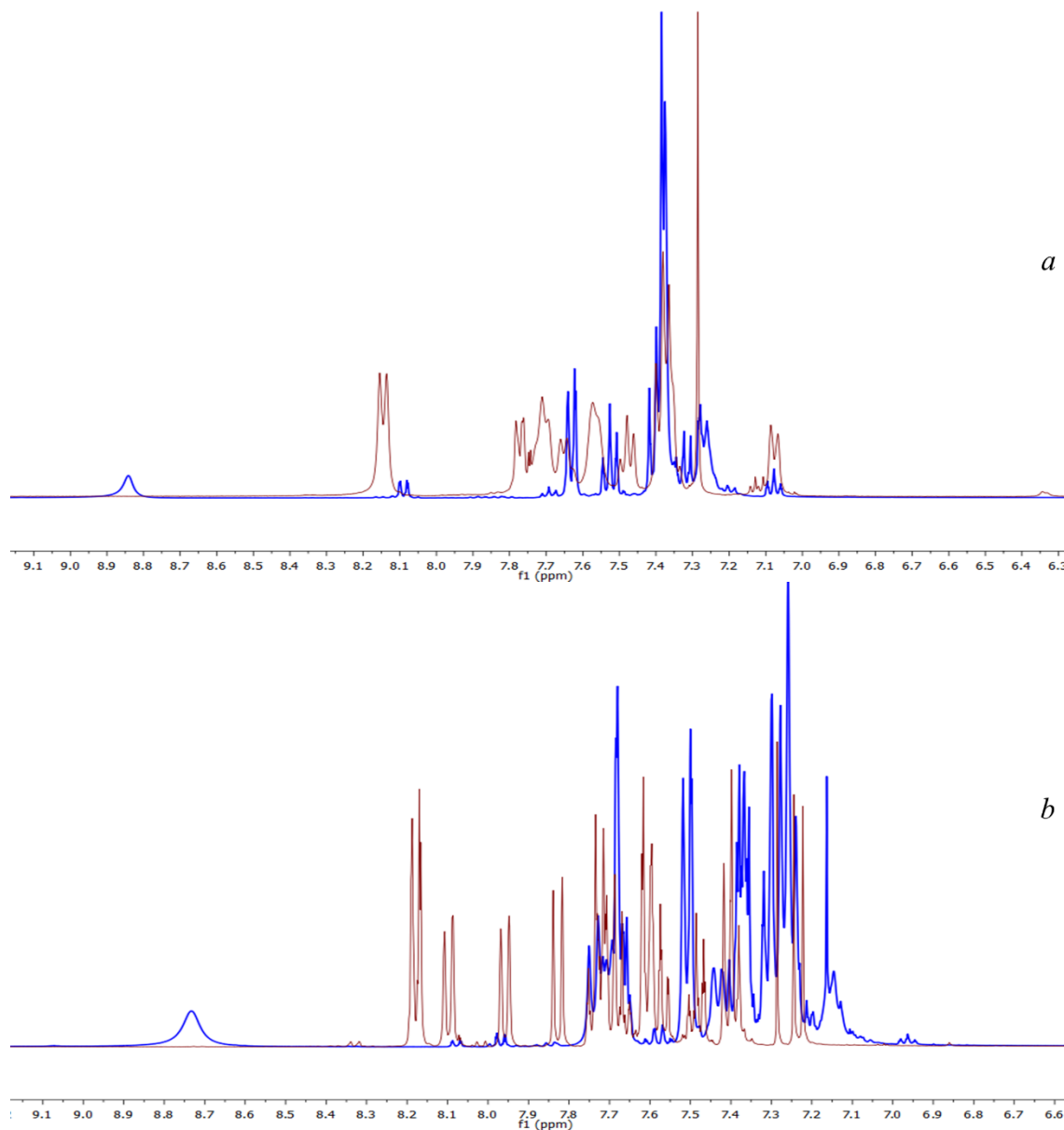
W wyniku reakcji halogenków miedzi z otrzymanymi przeze mnie 1-ac-3-ditu (1-benzoil-3,3-difenylotiomocznikiem i 1-benzoil-3-fenyl-3-(2-naftylo)tiomocznikiem) otrzymałem mieszaninę produktów. W przypadku reakcji z CuCl i CuI powstawały proszki, które mimo prób rekrytalizacji nie dawały kryształów nadających się do badań dyfrakcyjnych. Tylko po reakcji z CuBr zaobserwowałem powstawanie monokryształów, które dodatkowo okazały się mieć różne pokroje. Badania dyfrakcyjne wykazały, że nie są to związki kompleksowe, tylko produkty cyklizacji 1-ac-3-ditu, w których doszło do utworzenia wiązania między atomem siarki a atomem węgla pierścienia aromatycznego (Rys. 105).



Rys. 105. Schemat reakcji cyklizacji 1-ac-3-ditu.



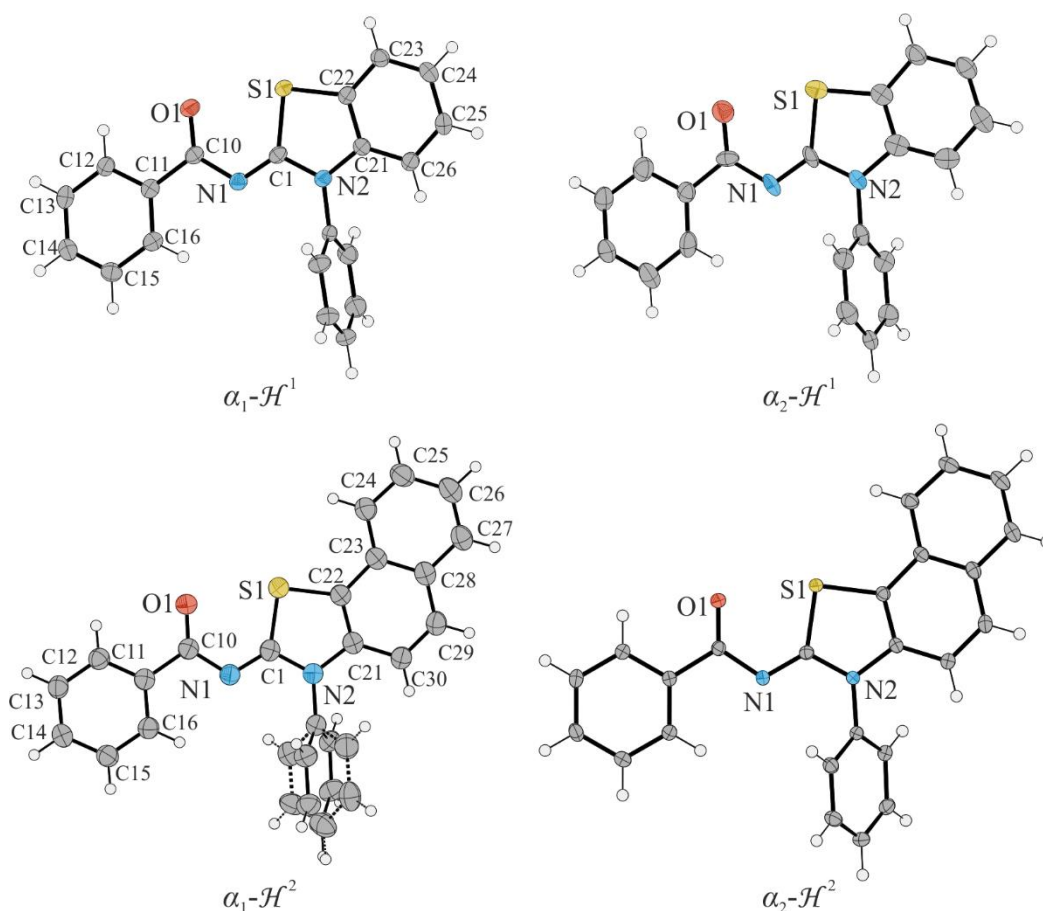
Analiza widm  $^1\text{H}$  NMR dodatkowo potwierdza zajście cyklizacji po reakcji z CuBr (zanik sygnału od amidowego atomu wodoru: dla związku  $\mathcal{H}^1$  8,74ppm, Rys. 106 *a*; dla związku  $\mathcal{H}^2$  8,85 ppm, Rys. 106 *b*).



Rys. 106. Nałożenie widm  $^1\text{H}$  NMR: *a* –  $\mathcal{L}^{29}$  i  $\mathcal{H}^1$ , *b* –  $\mathcal{L}^{30}$  i  $\mathcal{H}^2$ . Linia niebieska – widma związków nieutlenionych, linia czerwona – widma heterocyklicznych pochodnych.

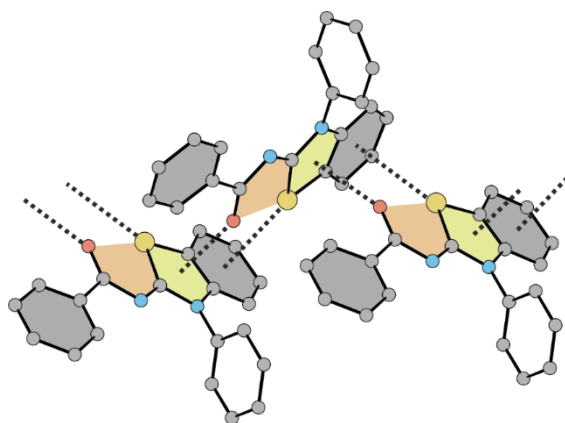
W literaturze znana jest reakcja aktywacji wiązania C–H w pochodnych tiomocznika z utworzeniem wiązania C–S, przebiegająca z jednoczesnym zastosowaniem  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , CuI oraz L-proliny [166].

Wyizolowane kryształy o różnych pokrojach okazały się różnymi formami polimorficznymi  $\mathcal{H}^n$  (Rys. 107). Dane krystalograficzne układów heterocyklicznych podane są w Załączniku A.



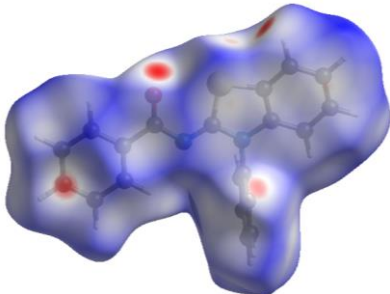
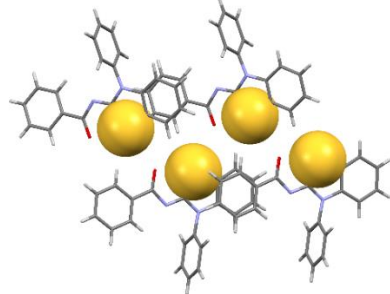
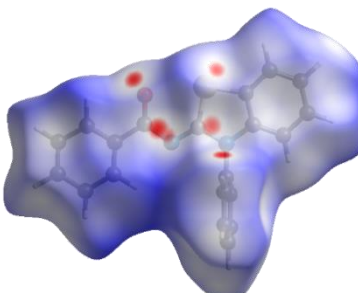
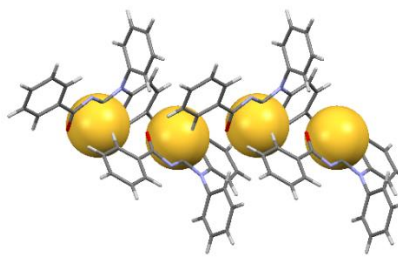
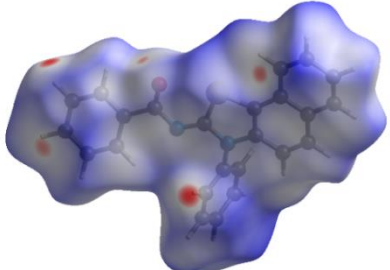
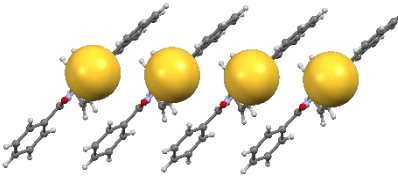
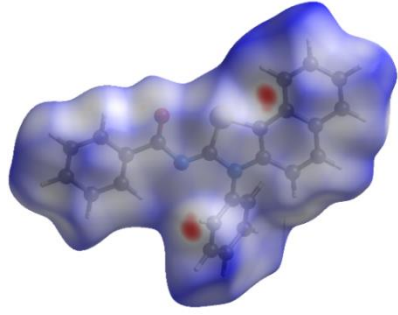
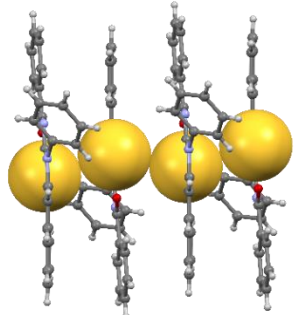
Rys. 107. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\alpha_1\text{-H}^1$ ,  $\alpha_2\text{-H}^1$ ,  $\alpha_1\text{-H}^2$  i  $\alpha_2\text{-H}^2$ . Numeracja atomów węgla dla całej grupy związków jest analogiczna i podana tylko dla odmian polimorficznych  $\alpha_1$ . Część nieuporządkowaną zaznaczono przerywanymi liniami.

Struktury krystaliczne powyższych związków stabilizowane są przez oddziaływania  $\text{C-H}\cdots\pi$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{S}$  oraz oddziaływania warstwowe, w których cząsteczki układają się w stosy. W przypadku  $\alpha_1\text{-H}^1$  i  $\alpha_1\text{-H}^2$  kolejne cząsteczki stosu generowane są przez operację translacji, natomiast w przypadku  $\alpha_2\text{-H}^2$  poprzez środki symetrii. Struktura związku  $\alpha_2\text{-H}^1$  jest inna – cząsteczki związku są skierowane prawie prostopadle do siebie w taki sposób, aby umożliwić powstawanie oddziaływań  $\text{O}\cdots\pi$ ,  $\text{S}\cdots\pi$  oraz  $\text{C-H}\cdots\pi$  (Rys. 108). Kąt dwuścienny między płaszczyznami rozpostartymi na pierścieniach tiazolowych sąsiednich cząsteczek wynosi  $71,48^\circ$ .



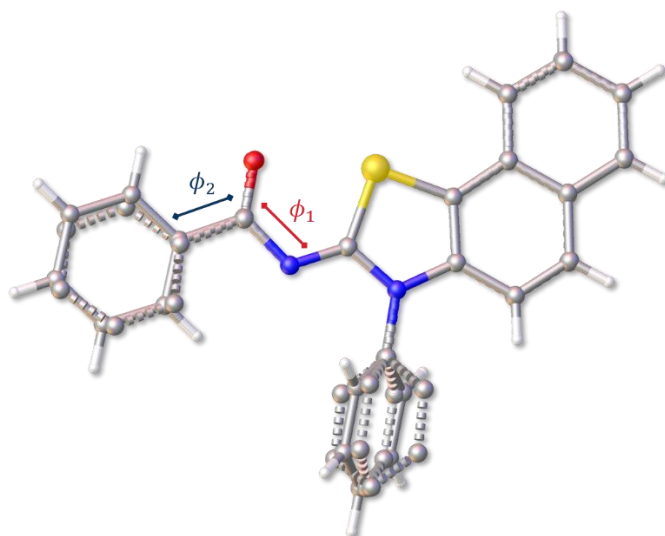
Rys. 108. Oddziaływania  $\text{O}\cdots\pi$  i  $\text{S}\cdots\pi$  występujące w strukturze  $\alpha_2\text{-H}^1$ . Na szaro zaznaczono pierścienie fenylowe, na żółto – pierścienie tiazolowe, na pomarańczowo – fragmenty OCNCS.

Poniżej, na powierzchniach Hirshfelda, zwizualizowane zostały różnice w oddziaływaniach międzycząsteczkowych (dla struktury  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  wygenerowałem powierzchnie Hirshfelda z pominięciem nieuporządkowania – został wybrany fragment o większym udziale procentowym w strukturze uśrednionej – ok. 79%). Ponadto zestawione zostały różnice w bliskich kontaktach z wyróżnionymi atomami siarki.

Symbol	Powierzchnia Hirshfelda*	Bliskie kontakty z wyróżnionymi atomami siarki
$\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^1$		
$\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^1$		
$\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$		
$\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^2$		

\* czerwone rejony na powierzchni Hirshfelda oznaczają bliskie kontakty między atomami, np. wiązania wodorowe, niebieskie rejony – brak bliskich kontaktów.

Cząsteczki  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  i  $\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^2$  nałożone na siebie z pominięciem atomów wodoru oraz grup fenylowych są dopasowane z RMSD = 0,02 Å (Rys. 109).



Rys. 109. Nałożenie cząsteczek wyekstrahowanych ze struktur  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  (linia przerywana) i  $\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^2$  (linia ciągła).

Poza faktem, że grupa fenylova przyłączona do atomu azotu w cząsteczce związku  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  jest nieuporządkowana w dwóch pozycjach, to najbardziej znaczącą różnicą strukturalną między tymi cząsteczkami jest kąt torsyjny skręcenia  $\phi_2$  – dla  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  20,18°, podczas gdy dla  $\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^2$  jest równy  $-0,26^\circ$ .

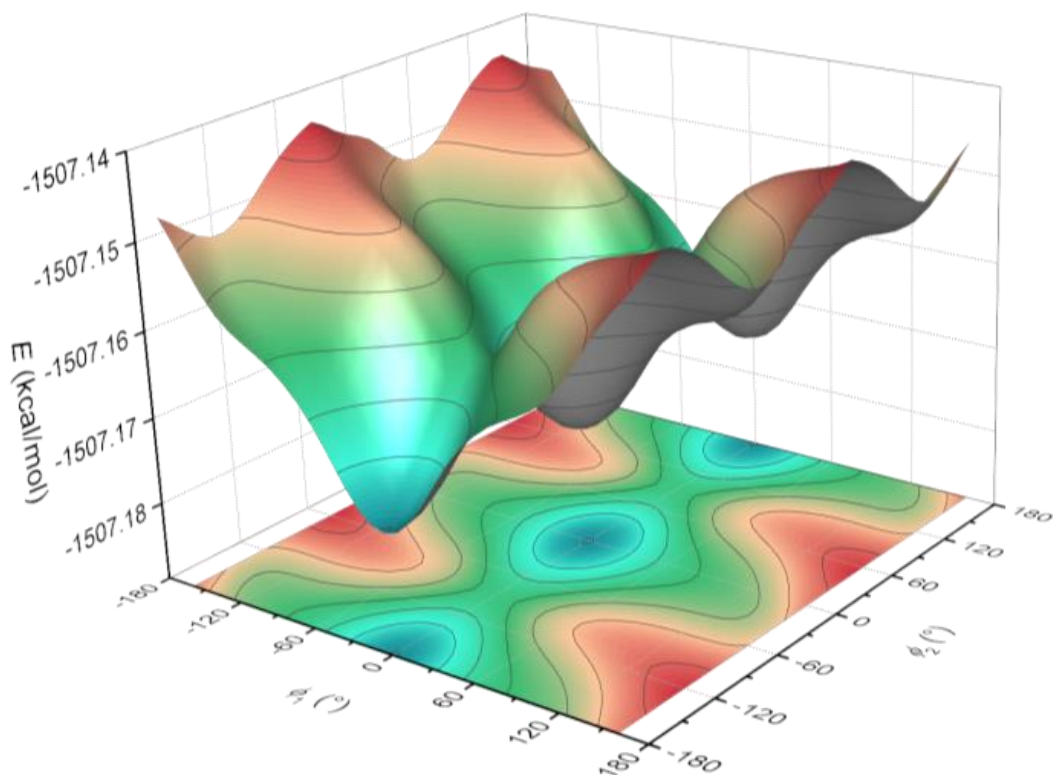
Aby zbadać, jak zmienia się energia potencjalna związku  $\mathcal{H}^2$  wraz ze zmianą konformacji grupy benzoilowej, przeprowadzono obliczenia teoretyczne w programie Gaussian 09 [164] z wykorzystaniem infrastruktury PLGrid.

W każdym punkcie wykresu (Rys. 110) kąty  $\phi_1$  i  $\phi_2$  mają ustaloną wartość, a resztę cząsteczki optymalizowano na poziomie teorii B3LYP/6-31G\*\*. Obliczenia pokazują, że istnieje jedno minimum energetyczne dla  $\phi_1 = \phi_2 = 0^\circ$  (wszystkie niebieskie plamki na wykresie są de facto tym samym minimum ze względu na symetrię grupy fenylowej). Sugeruje to, że geometria cząsteczek w strukturze  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  jest mniej korzystna.

Wyniki obliczeń teoretycznych pokazują, że podczas rotacji pierścienia fenylowego grupy benzoilowej, drugi pierścień fenylovy „przełącza się” między dwiema pozycjami, przyjmując położenia podobne do nieuporządkowania występującego w  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$ . Odnośnik do animacji przedstawiającej geometrię cząsteczki w trakcie optymalizacji z wiązami znajduje się poniżej:

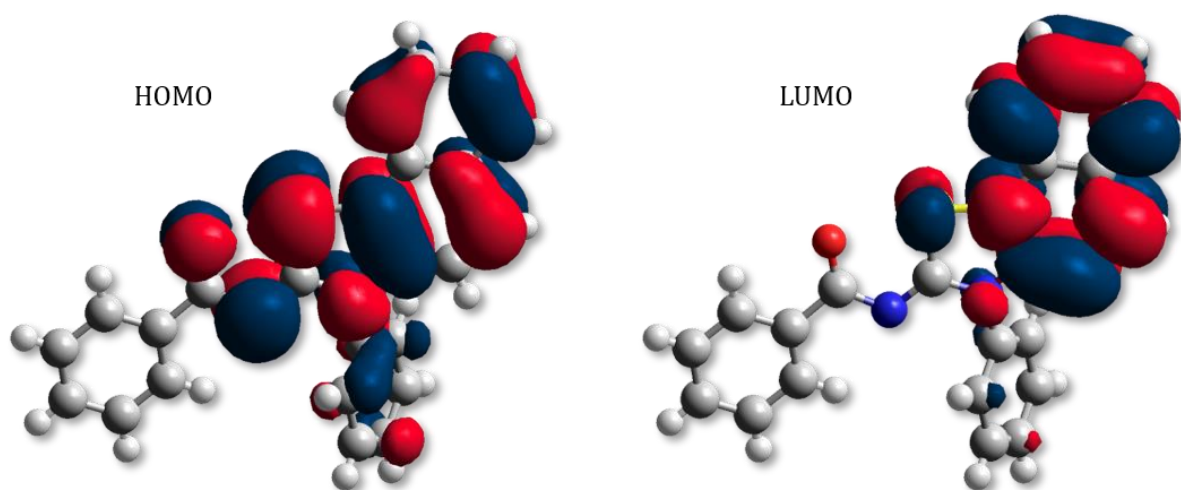
[http://kchn.pg.gda.pl/ao/files/59kk\\_anim.htm](http://kchn.pg.gda.pl/ao/files/59kk_anim.htm)





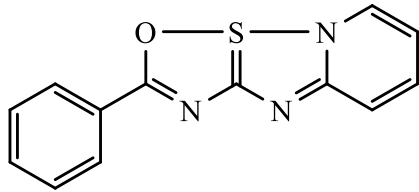
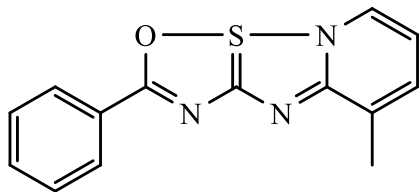
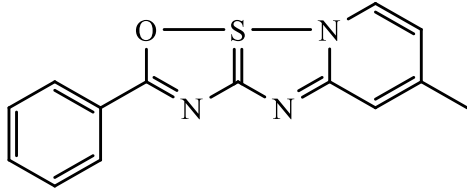
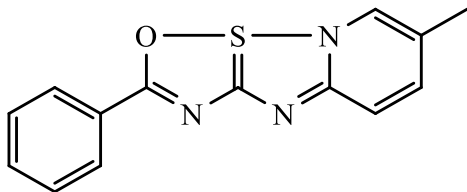
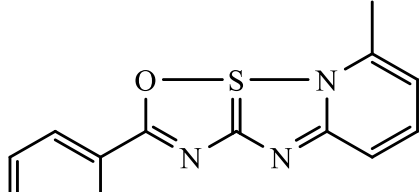
Rys. 110. Wykres wybranego fragmentu powierzchni energii potencjalnej dla  $\mathcal{H}^2$ .  $\phi_1$  i  $\phi_2$  są kątami dwuściennymi, które definiuje Rys. 109.

Dodatkowo dla geometrii, w której cząsteczka ma najniższą energię, wyznaczono graniczne orbitale molekularne (Rys. 111). Można łatwo zauważyć, że zachodzi ujemne nakładanie się części HOMO zlokalizowanego na atomie tlenu i części LUMO zlokalizowanego na atomie siarki (podobną sytuację obrazuje Rys. 44 a).

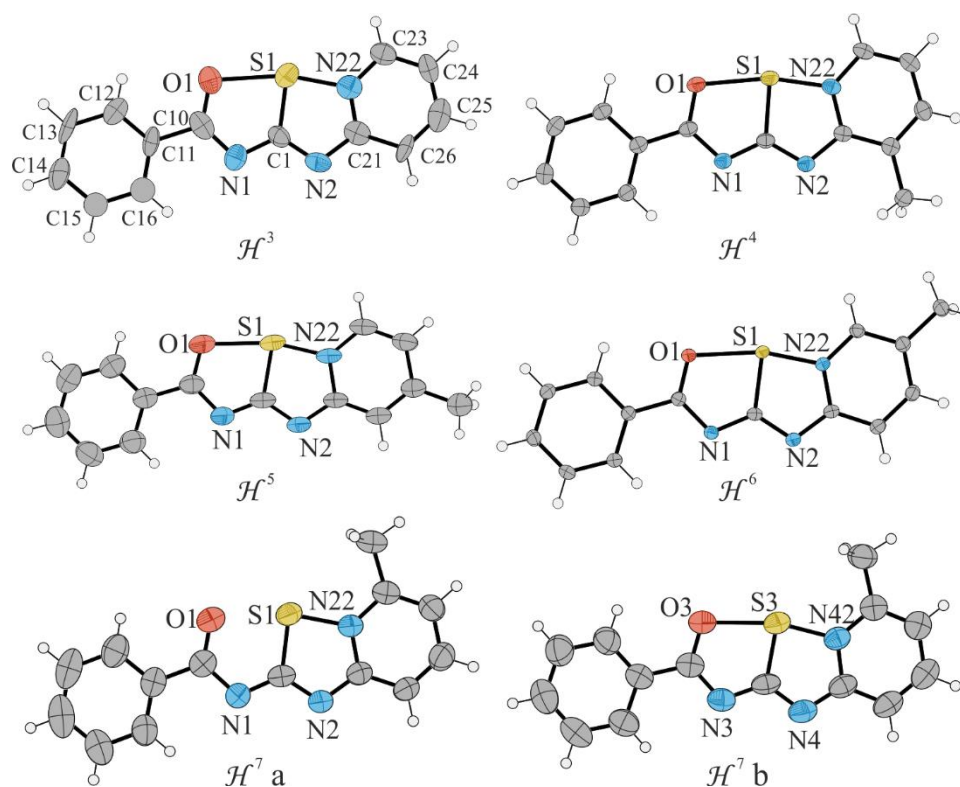


Rys. 111. Graniczne orbitale molekularne dla cząsteczki  $\mathcal{H}^2$ , gdzie  $\phi_1 = \phi_2 = 0^\circ$ .

## 4.6.2. Produkty oksydacyjnej heterocyklizacji pochodnych Bz(X)PyTu

$\mathcal{H}^3 \equiv$ 2-fenyl-4 $\lambda^4$ - [1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo- [2,3- <i>a</i> ]pirydyna CSD: ITUZAY	
$\mathcal{H}^4 \equiv$ 2-fenyl-9-metyl-4 $\lambda^4$ - [1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo- [2,3- <i>a</i> ]pirydyna [BW]	
$\mathcal{H}^5 \equiv$ 2-fenyl-8-metyl-4 $\lambda^4$ - [1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo- [2,3- <i>a</i> ]pirydyna CSD: HIZXIZ	
$\mathcal{H}^6 \equiv$ 2-fenyl-7-metyl-4 $\lambda^4$ - [1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo- [2,3- <i>a</i> ]pirydyna [BW]	
$\mathcal{H}^7 \equiv$ 2-fenyl-6-metyl-4 $\lambda^4$ - [1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo- [2,3- <i>a</i> ]pirydyna CSD: HIZXOF	

Związki te są produktami oksydacyjnej cyklizacji Bz(X)PyTu i składają się z trzech skondensowanych pierścieni (pirydynowego, 1,2,4-tiadiazolowego i 1,2,4-oksatiazolowego) z przyłączoną grupą fenylową. W związkach  $\mathcal{H}^4 - \mathcal{H}^7$  do pierścienia pirydynowego dodatkowo dołączona jest grupa metylowa.  $\mathcal{H}^3$ ,  $\mathcal{H}^5$  i  $\mathcal{H}^7$  zostały wcześniej opisane w literaturze [51], [167, 168]. W przedstawionych publikacjach jako czynnik utleniający stosowany był chlorek miedzi(II). W trakcie moich badań związki te powstawały przy próbie syntezy kompleksów Bz(X)PyTu z CuCl. Reakcja przeprowadzana była z dostępem tlenu atmosferycznego, zatem część jonów  $\text{Cu}^+$  mogła ulec utlenieniu do  $\text{Cu}^{2+}$  i zadziałać jako czynnik utleniający. W wyniku przeprowadzonych badań poszerzyłem wiedzę na temat struktury tej grupy związków o dwa kolejne przykłady –  $\mathcal{H}^4$  i  $\mathcal{H}^6$ .

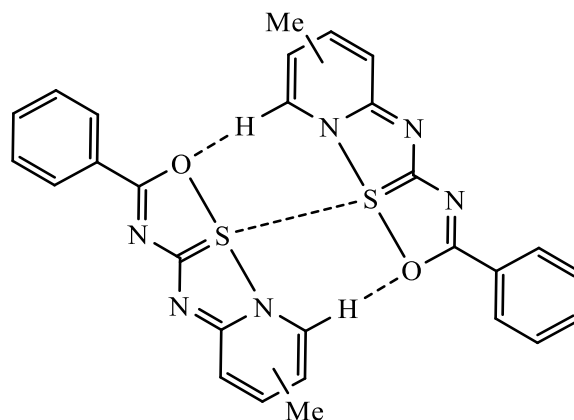


Rys. 112. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $H^3$ ,  $H^4$ ,  $H^5$ ,  $H^6$  oraz dwie cząsteczki występujące w części niezależnej struktury związku  $H^7$ . Numeracja atomów węgla dla całej grupy związków jest analogiczna i podana tylko dla związku  $H^3$ .

Wszystkie przedstawione związki krystalizują w jednoskośnym układzie krystalograficznym (grupa przestrzenna nr 14). W strukturach krystalicznych  $H^3 - H^6$  w części niezależnej symetrycznie znajduje się jedna cząsteczka związku. Wyjątek stanowi  $H^7$ , w którego części niezależnej symetrycznie znajdują się dwie cząsteczki.

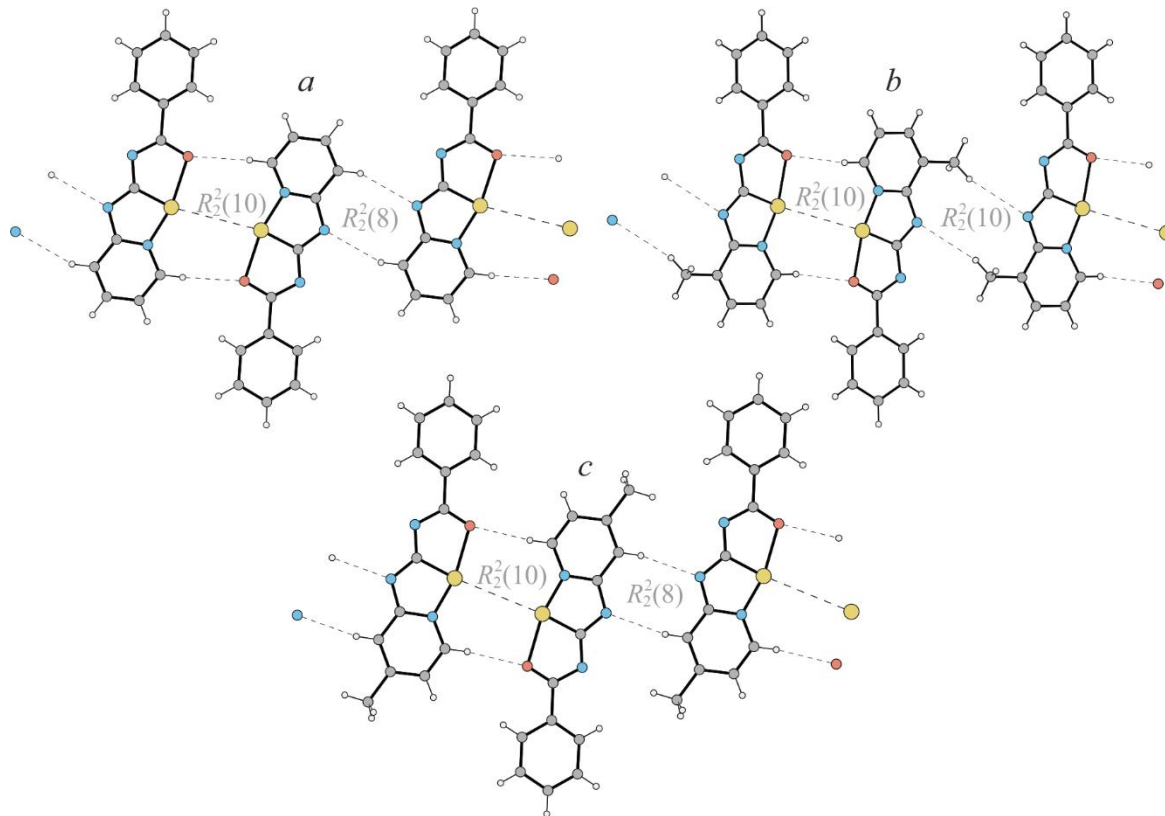
We wszystkich przypadkach cząsteczki są płaskie, a główne oddziaływania, jakich można się doszukać w ich strukturach krystalograficznych, to asocjacja warstwowa i słabe wiązania wodorowe C-H...X (gdzie X = N, O lub S).

Ponieważ związki w tej grupie wykazują duże podobieństwo strukturalne, to tworzą one charakterystyczne typy oddziaływań międzycząsteczkowych. Przykładem jest formowane się centrosymetrycznych pierścieni  $R_2^2(10)$  spajanych oddziaływaniami C-H...O oraz S...S (Rys. 113) dimer występuje w strukturach  $H^3$ ,  $H^4$  i  $H^5$ .



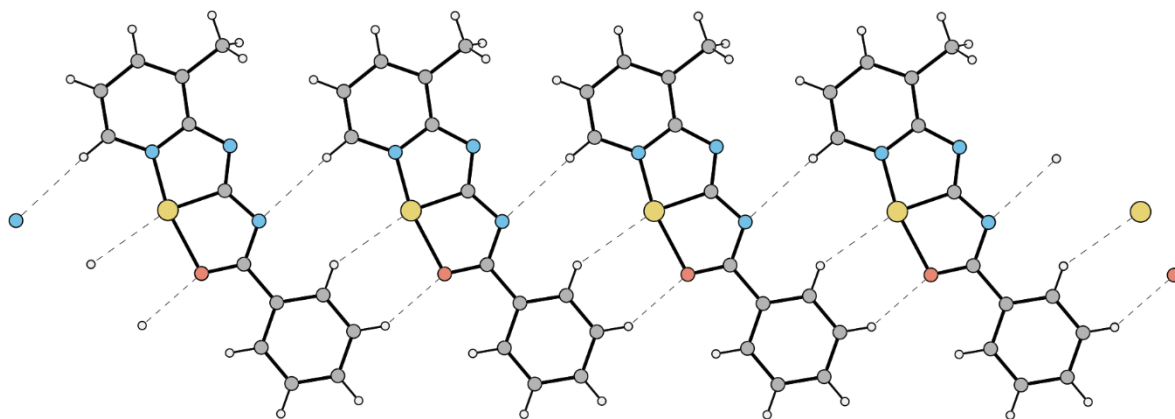
Rys. 113. Schemat centrosymetrycznego dimeru spajanego oddziaływaniami C-H...O oraz S...S.

W strukturach  $\mathcal{H}^3$ ,  $\mathcal{H}^4$  i  $\mathcal{H}^5$  występują wiązania wodorowe C–H $\cdots$ N, w których akceptorem jest atom azotu pierścienia tiadiazolowego. Wiązania te są odpowiedzialne za formowanie się centrosymetrycznych motywów  $R_2^2(8)$  (w przypadku  $\mathcal{H}^3$  i  $\mathcal{H}^5$ ) i  $R_2^2(10)$  (w przypadku  $\mathcal{H}^4$ ). Naprzemienne występowanie omawianych pierścieni powoduje, że cząsteczki układają się we wstęgi (Rys. 114).



Rys. 114. Analogiczne motywy wiązań wodorowych i oddziaływań S $\cdots$ S występujące w strukturach: a –  $\mathcal{H}^3$ , b –  $\mathcal{H}^4$ , c –  $\mathcal{H}^5$ .

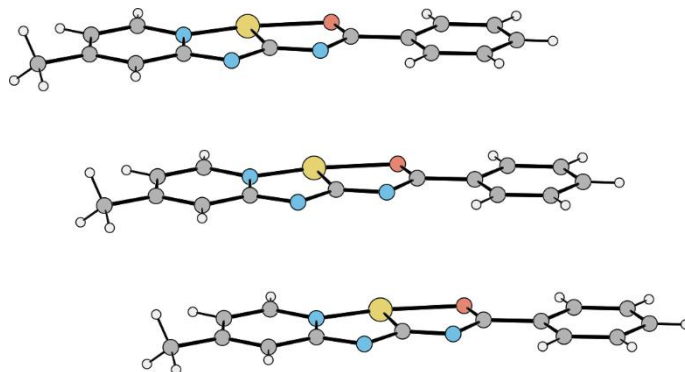
Ponadto w strukturze  $\mathcal{H}^4$  występują dodatkowe oddziaływania C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ S i C–H $\cdots$ N, które także powodują powstawanie wstęg (Rys. 115).



Rys. 115. Dodatkowy motyw wiązań wodorowych obserwowany w strukturze  $\mathcal{H}^4$ .

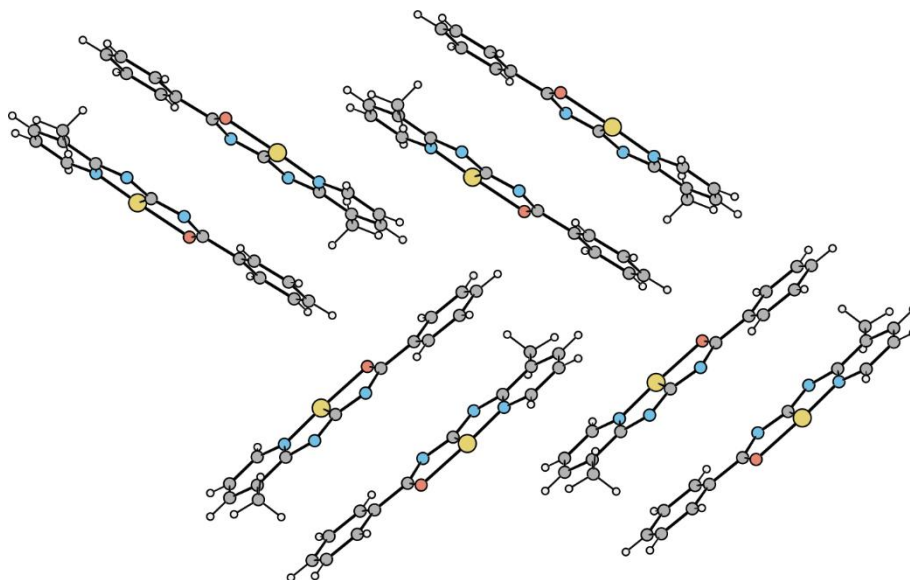


W związku z planarnością opisywanych cząsteczek obserwuje się między nimi oddziaływania warstwowe, które można podzielić na dwie klasy. Pierwsza, występująca w strukturze związku  $\mathcal{H}^5$ , w której cząsteczki są ustawione jedna nad drugą, a pozycje kolejnych cząsteczek stosu są generowane przez translację (Rys. 116).



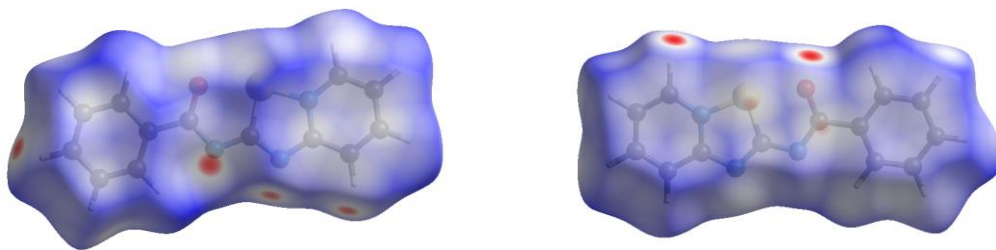
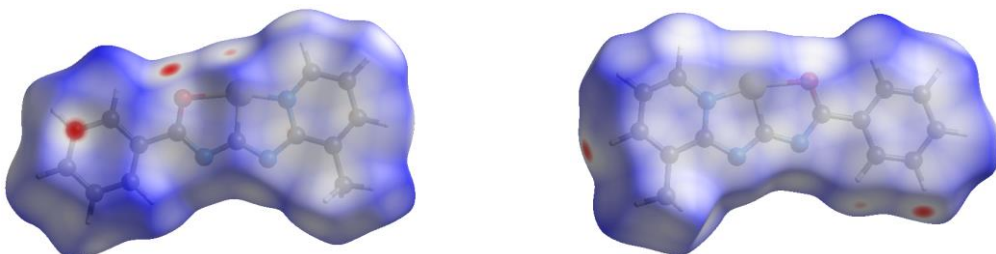
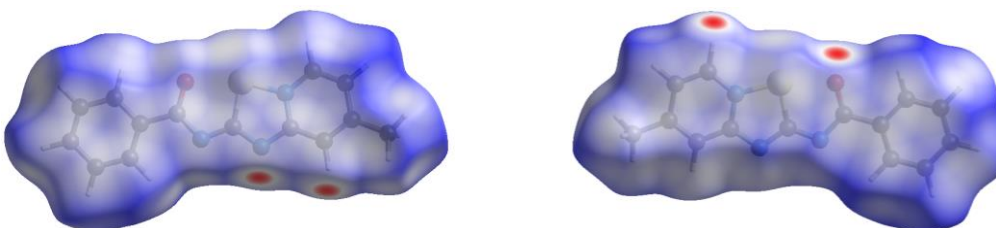
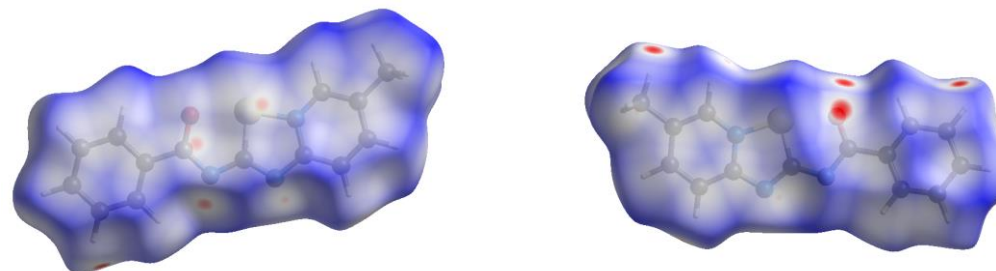
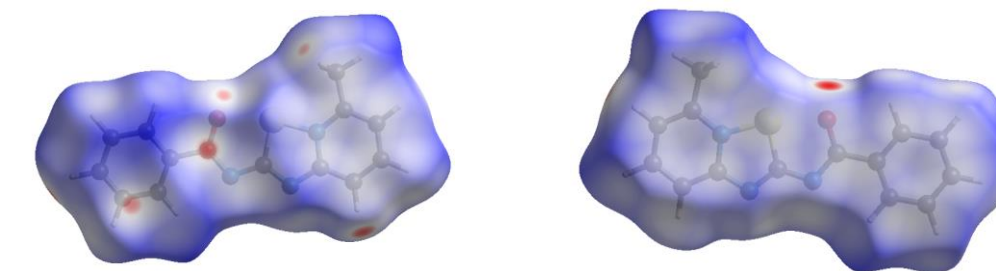
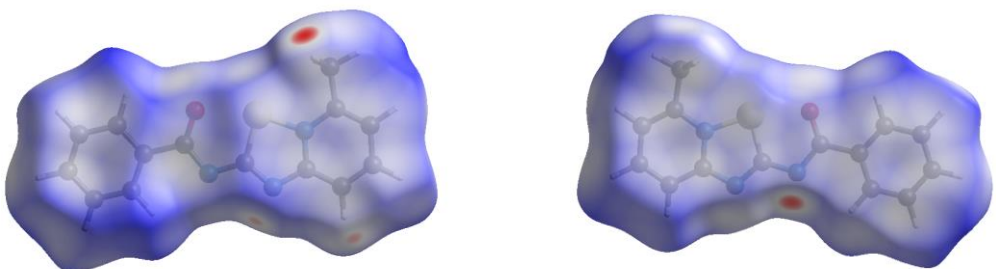
Rys. 116. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $\mathcal{H}^5$ .

W drugiej podklasie oddziaływań warstwowych obserwowanych w tej grupie związków pozycje kolejnych cząsteczek stosu generowane są przez środki symetrii. Stosy te tworzone są przez dimery cząsteczek i formują motyw podwójnej jodełki (Rys. 117). Do podklasy tej należą  $\mathcal{H}^3$ ,  $\mathcal{H}^4$ ,  $\mathcal{H}^6$  i  $\mathcal{H}^7$ .



Rys. 117. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturach związków  $\mathcal{H}^3$ ,  $\mathcal{H}^4$ ,  $\mathcal{H}^6$  i  $\mathcal{H}^7$ ; na przykładzie  $\mathcal{H}^4$ .

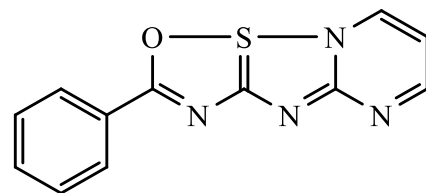
Na kolejnej stronie przy pomocy powierzchni Hirshfelda zostały przedstawione różnice w oddziaływaniach dla tej grupy związków.

$\mathcal{H}^3$  $\mathcal{H}^4$  $\mathcal{H}^5$  $\mathcal{H}^6$  $\mathcal{H}^7(a)$  $\mathcal{H}^7(b)$ 

### 4.6.3. Produkty oksydacyjnej heterocyklizacji pochodnych Bz(X)PyrTu

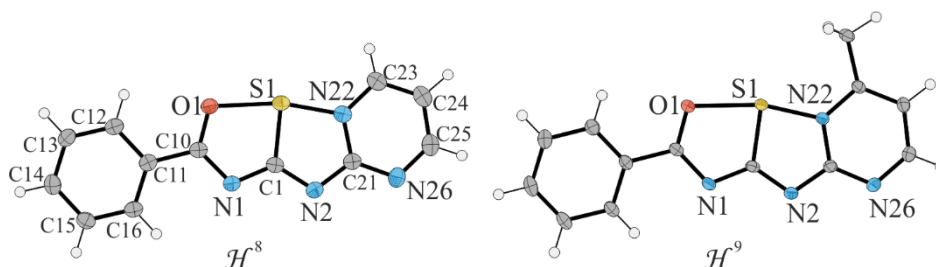
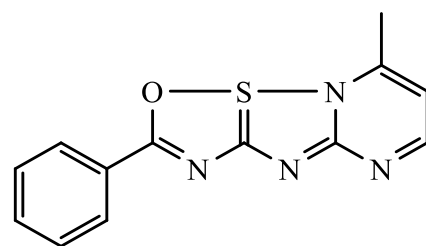
$\mathcal{H}^8 \equiv$  2-fenyl-10 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksatiazolo-  
[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo[2,3-*a*]pirymidyna

[BW]



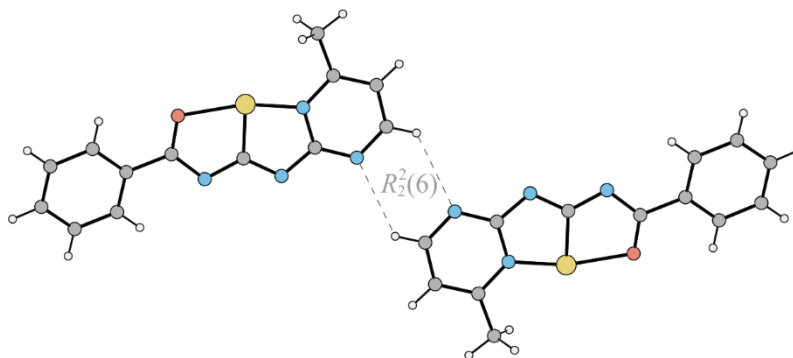
$\mathcal{H}^9 \equiv$  8-metylo-2-fenyl-10 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksatiazolo-  
[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo[2,3-*a*]pirymidyna

[BW]



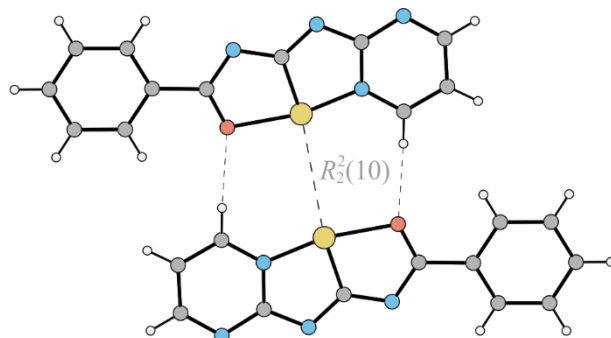
Rys. 118. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{H}^8$  i  $\mathcal{H}^9$ . Numeracja atomów węgla dla tej grupy związków jest analogiczna i podana tylko dla związku  $\mathcal{H}^8$ .

Związki te są produktami oksydacyjnej cyklizacji Bz(X)PyrTu i składają się z trzech skondensowanych pierścieni (pirymidynowego, 1,2,4-tiadiazolowego i 1,2,4-oksatiazolowego) podstawionych grupą fenylową. W przypadku  $\mathcal{H}^9$  dodatkowo do pierścienia pirymidynowego przyłączona jest grupa metylowa. Oba związki krystalizują w jednoskośnym układzie krystalograficznym. W strukturze  $\mathcal{H}^9$  występują dimery utworzone przez słabe wiązania wodorowe C–H $\cdots$ N (Rys. 119).



Rys. 119. Centrosymetryczne dimery występujące w strukturze  $\mathcal{H}^9$ , utworzone przez słabe wiązania wodorowe C–H $\cdots$ N.

W strukturze krystalicznej  $\mathcal{H}^8$  cząsteczki nie tworzą wiązań wodorowych z wykorzystaniem atomu azotu pierścienia pirymidynowego. Podobnie jak w przypadku Bz(X)PyTu formowane są centrosymetryczne dimery spajane oddziaływaniami C–H $\cdots$ O oraz S $\cdots$ S (Rys. 120).

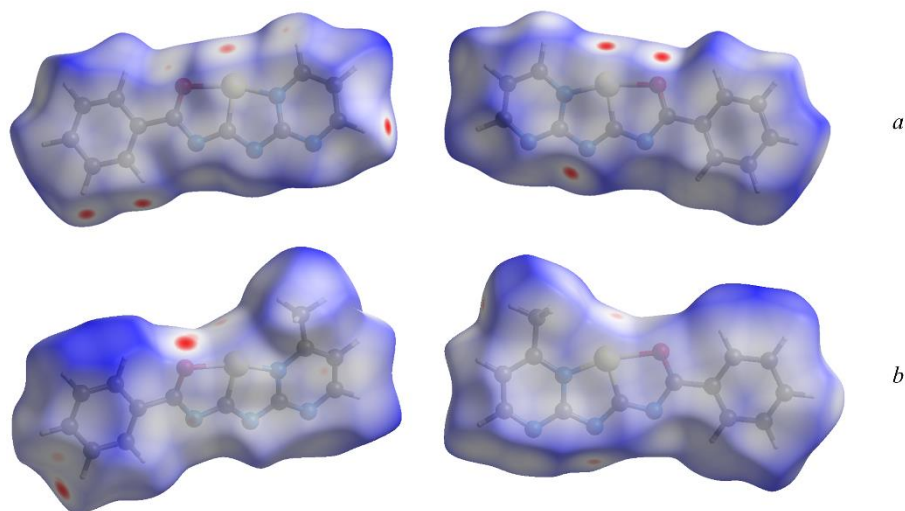


Rys. 120. Centrosymetryczne dimery występujące w strukturze  $\mathcal{H}^8$  spajane oddziaływaniami C–H $\cdots$ O oraz S $\cdots$ S.

W obu przypadkach cząsteczki są płaskie, a główne oddziaływania, jakie można znaleźć w ich strukturach krystalograficznych to asocjacja warstwowa i słabe wiązania wodorowe C–H $\cdots$ X (gdzie X = N, O lub S). Zarówno w strukturze  $\mathcal{H}^8$ , jak i  $\mathcal{H}^9$  cząsteczki układają się w stosy, w których położenia kolejnych cząsteczek stosu są generowane przez środek symetrii.

W obydwu przypadkach planarność związków stabilizowana jest przez charakterystyczne dla tego układu (grupa amidowa przyłączona do pierścienia tiazolowego) wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie między atomami tlenu i siarki, mające charakter wiązań typu  $\sigma$ -dziury (donorem pary elektronowej jest atom tlenu a akceptorem jest atom siarki). Odległość między atomami wskazywałaby na istnienie wiązania, jednak jego natura jest dyskusyjna [155].

Zestawienie najbliższych kontaktów w strukturach krystalograficznych obu związków zostało zwizualizowane na powierzchniach Hirshfelda (Rys. 121).

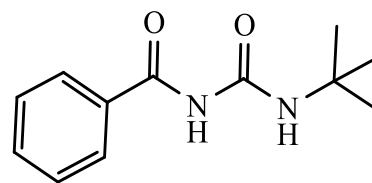


Rys. 121. Powierzchnie Hirshfelda widziane „z obu stron” cząsteczek  $\mathcal{H}^8$  (a) i  $\mathcal{H}^9$  (b).

#### 4.6.4. Pochodne benzoilomocznika

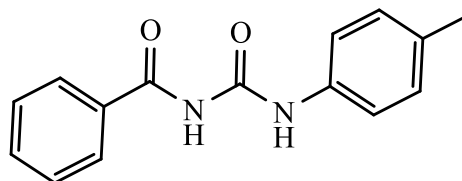
$\mathcal{M}^1 \equiv$  1-benzoilo-3-(tertbutylo)mocznik

[BW]



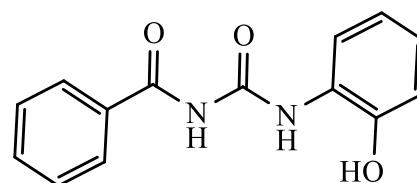
$\mathcal{M}^2 \equiv$  1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)mocznik

[BW]



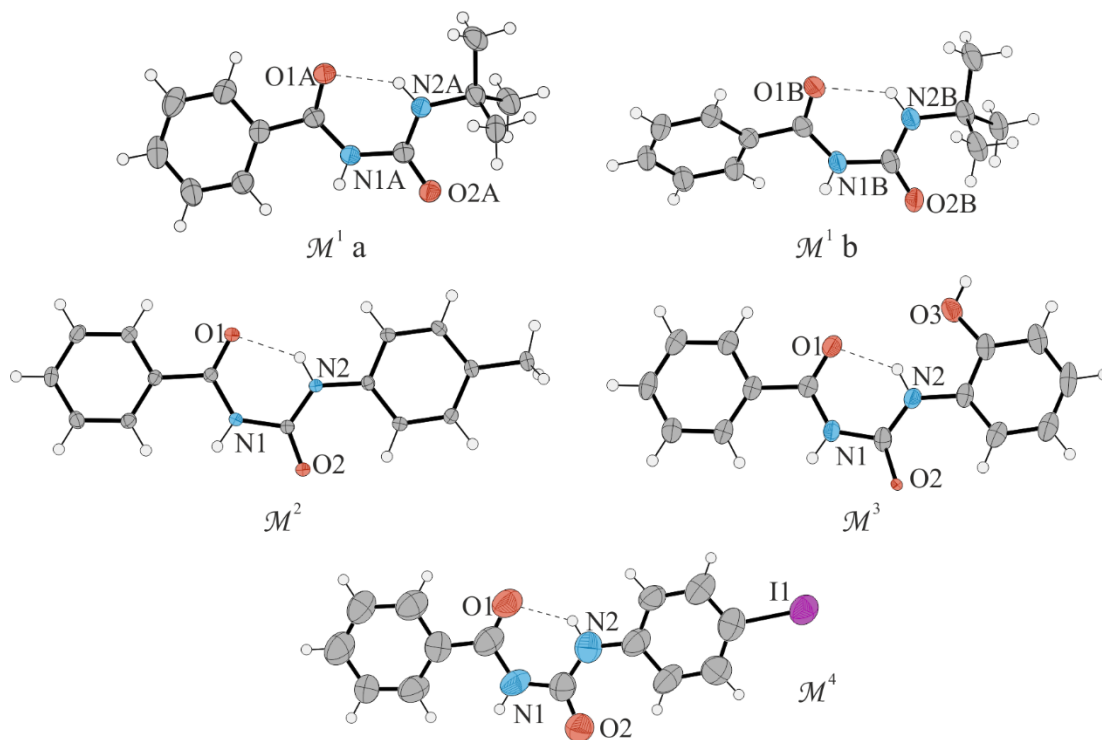
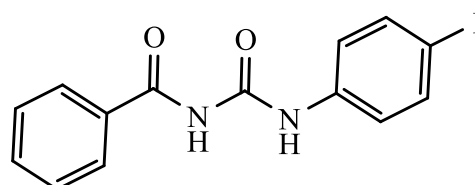
$\mathcal{M}^3 \equiv$  1-benzoilo-3-(2-hydroksyfenylo)mocznik

[BW]



$\mathcal{M}^4 \equiv$  1-benzoilo-3-(4-jodofenylo)mocznik

[BW]



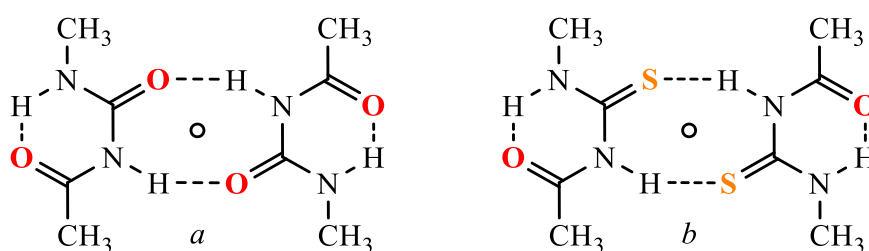
Rys. 122. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $\mathcal{M}^1$  a i b,  $\mathcal{M}^2$ ,  $\mathcal{M}^3$  i  $\mathcal{M}^4$ .

W literaturze można znaleźć liczne doniesienia o zamianie grupy tiokarbonylowej w karbonylową, a proces ten jest realizowany na kilka sposobów [169, 170]. Opisywane poniżej związki powstały jako produkty uboczne reakcji odpowiednich benzoilotiomoczników z halogenkami miedzi(I), bądź rtęci(II).

Wszystkie otrzymane przeze mnie benzoilomoczniki zachowały konformację S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym N–H···O oraz centrosymetryczne pierścienie  $R_2^2(8)$  z udziałem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N–H···O (analogicznie do pierścieni  $R_2^2(8)$  występujących w strukturach krystalograficznych acylotiomoczników z udziałem wiązań N–H···S). Związki  $M^2$  i  $M^4$  wykazują duże podobieństwo strukturalne do swoich siarkowych analogów (motywy wiązań wodorowych i oddziaływania dyspersyjne). Ponadto parametry identyczności komórek elementarnych dla odpowiednich moczników i ich siarkowych analogów wynoszą: dla  $M^2$  i  $L^4$ :  $\Pi = 0,0067$ , dla  $M^4$  i  $L^{13}$ :  $\Pi = 0,0296$ .

Największą różnicę w parametrach komórek elementarnych i oddziaływaniach międzycząsteczkowych (w stosunku do swoich siarkowych analogów) wykazują związki  $M^1$  i  $M^4$  (dla  $M^1$  i  $L^{28}$ :  $\Pi = 0,1418$ , dla  $M^4$  i  $L^{13}$ :  $\Pi = 0,1613$ ). Ponadto, w części niezależnej symetrycznie  $M^1$  znajdują się dwie cząsteczki 1-benzoilo-3-*tert*-butylomocznika, a w przypadku jego siarkowego odpowiednika tylko jedna.

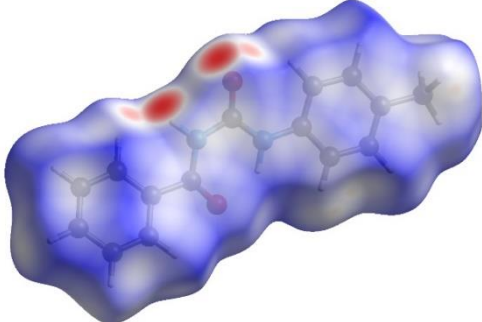
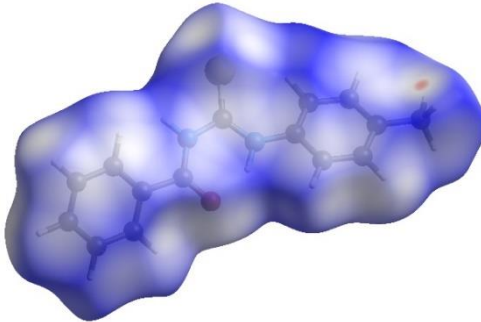
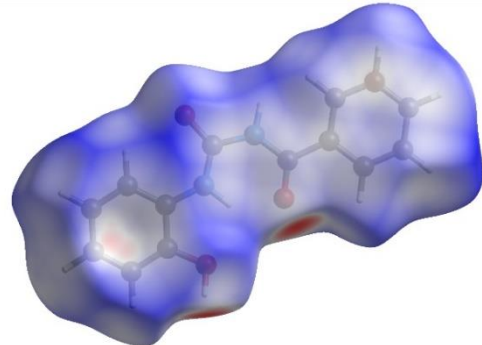
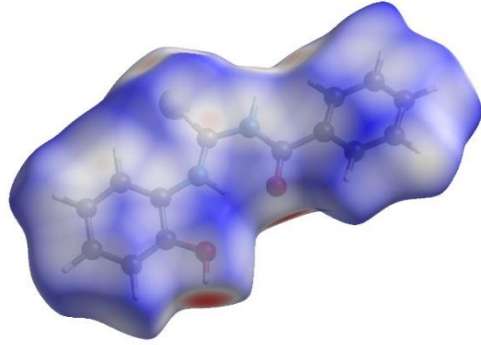
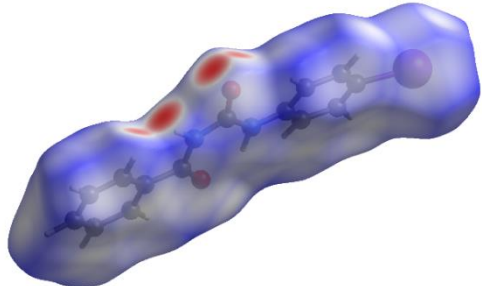
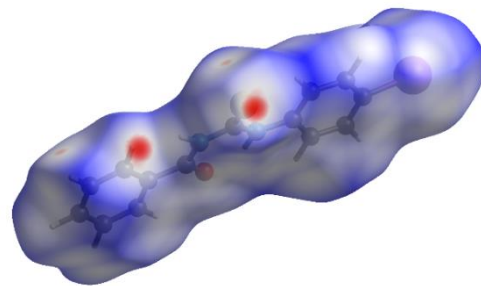
Obliczenia wykonane w programie Gaussian 09W rev. B.01 [164] na poziomie teorii MP2/6-31+G(d,p) z wykorzystaniem komendy counterpoise (korekcja BSSE) dla dimerów 1-acetylo-3-metylotiomocznika i 1-acetylo-3-metylomocznika tworzących pierścienie  $R_2^2(8)$ , odpowiednio przez wiązania N–H···S i N–H···O (Rys. 123), wykazały że energia dimeryzacji dla tiomocznika wynosi 6,24 kcal/mol, zaś dla mocznika 9,05 kcal/mol. W związku z powyższym nie dziwi fakt, że dimery utworzone przez cząsteczki mocznika są stabilniejsze.



Rys. 123. Modele centrosymetrycznych dimerów 1-acetylo-3-metylotiomocznika – *a* i 1-acetylo-3-metylomocznika – *b*.

Różnice w oddziaływaniach wybranych benzoilomoczników i ich siarkowych analogów zwizualizowane zostały przy pomocy powierzchni Hirshfelda i zestawione są w Tab. 5.

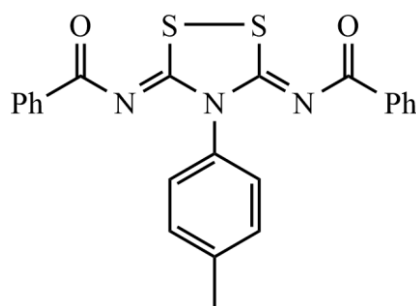
Tab. 5. Różnice w oddziaływaniach międzycząsteczkowych zwizualizowane przy pomocy powierzchni Hirshfelda dla odpowiednich benzoilomoczników i ich analogów siarkowych.

	1-benzoilomoczniki	1-benzoilotiomoczniki
$\mathcal{M}^2$		
$\mathcal{M}^3$		
$\mathcal{M}^4$		

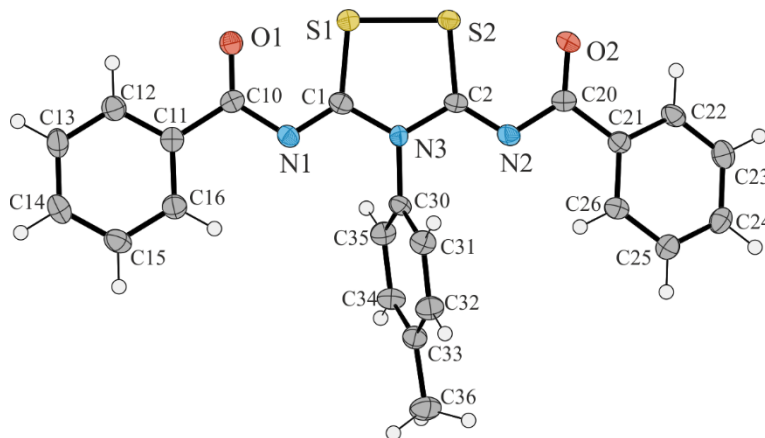
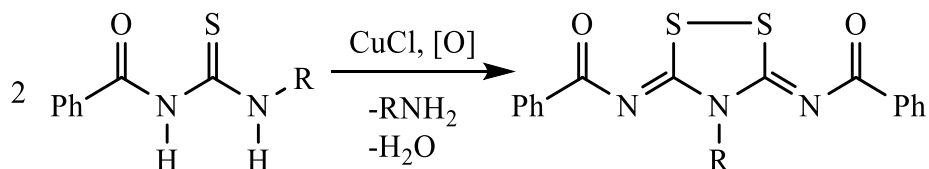
## 4.6.5. Produkty kondensacji

$\mathcal{K}^1 \equiv N,N'$ -(3*Z*,5*Z*)-4-(*p*-tolilo)-1,2,4-ditiazolidyno-3,5-diilideno)dibenzamid

[BW]



W wyniku reakcji 1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)tiomocznika z chlorkiem miedzi(I) otrzymałem dwa rodzaje kryształów. Pierwsze – duże, dobrze wykształcone bloki okazały się 1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)mocznikiem ( $\mathcal{M}^2$ ). Drugi rodzaj kryształów to płytki o niewielkiej grubości, które tworzy produkt kondensacji 1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)-tiomocznika (Rys. 124).

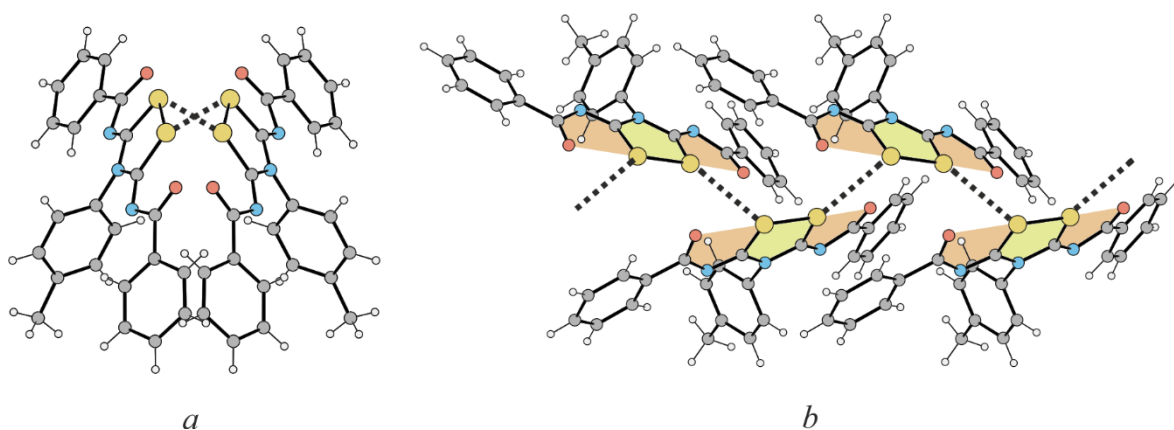


Rys. 124. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $\mathcal{K}^1$ .

$\mathcal{K}^1$  krystalizuje w niecentrosymetrycznej, polarnej grupie przestrzennej (*Cc*). Planarność związku stabilizowana jest przez charakterystyczne dla tego układu (grupa amidowa przyłączona do pierścienia tiazolowego) wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie między atomami tlenu i siarki, mające charakter wiązań typu  $\sigma$ -dziury oraz rezonans między grupą karbonylową, a amidowymi atomami azotu.

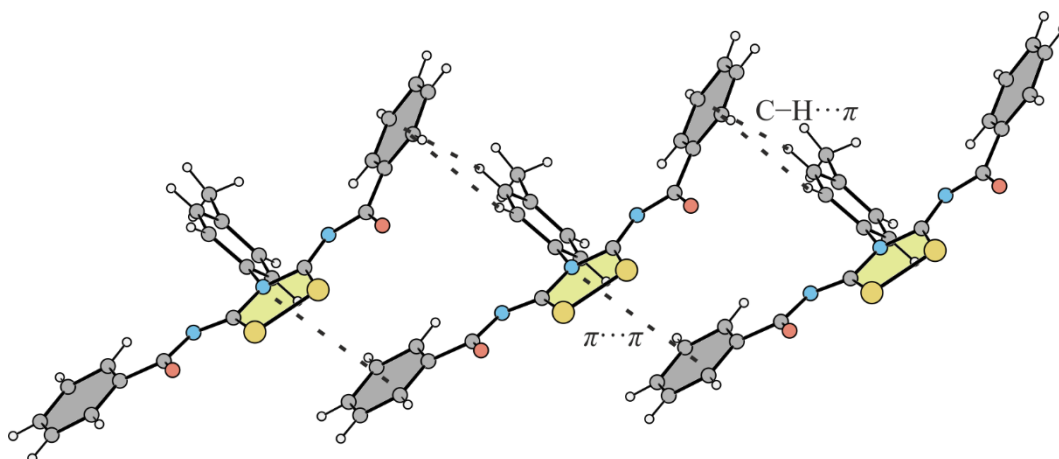
W sieci krystalicznej związku  $\mathcal{K}^1$  odnaleźć można słabe wiązania wodorowe C–H $\cdots$ N i C–H $\cdots$ O oraz oddziaływania chalcogenowe S $\cdots$ S i S $\cdots$ O, dzięki którym formowany jest łańcuch, rozchodzący się w kierunku [001] (Rys. 125).



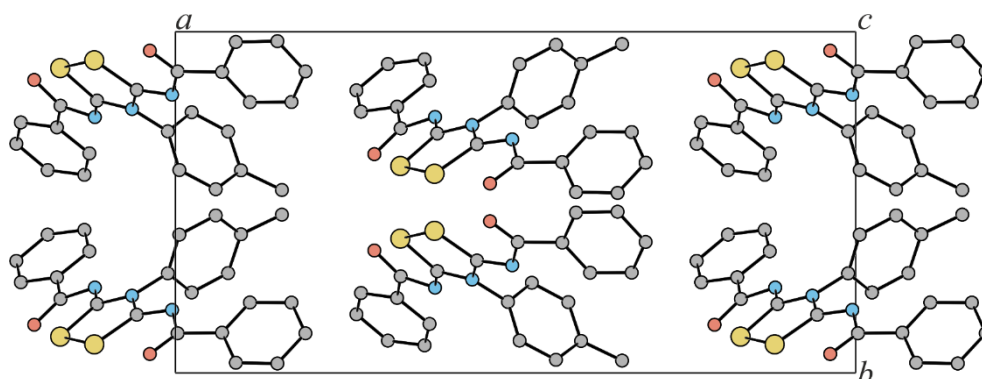


Rys. 125. Łańcuch rozchodzący się w kierunku [001] z zaznaczonymi pierścieniami 1,2,4-ditiazolidynowymi, fragmentami OCNCS i oddziaływaniami S...S widziany wzdłuż rozchodzenia się łańcucha – *a* oraz prostopadle do łańcucha – *b*.

Struktura krystalograficzna  $\kappa^1$  jest także stabilizowana przez oddziaływania C–H... $\pi$  między pierścieniem grupy toliłowej i jednym z pierścieni fenyłowych. Drugi pierścień fenyłowy bierze udział w oddziaływaniach warstwowych z pierścieniem 1,2,4-ditiazolidynowym (Rys. 126). Stosy te rozchodzą się wzdłuż najkrótszego wektora sieciowego – *c* (Rys. 127).



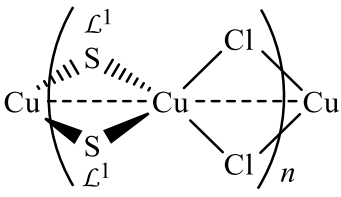
Rys. 126. Oddziaływania warstwowe w strukturze  $\kappa^1$ . Kolorem żółtym zaznaczono pierścień 1,2,4-ditiazolidynowy.

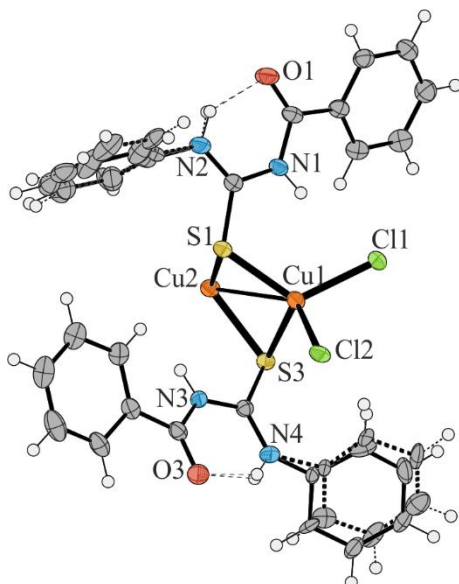


Rys. 127. Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku  $\kappa^1$  widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

## 4.7. Związki kompleksowe miedzi(I)

$Cu^I \equiv$  Katena-poli[di- $\mu$ -(1-benzoilo-3-fenylotiomocznik- $\kappa S$ )-miedź(I)-di- $\mu$ -chloro]

Substraty:	Skład pierwiastkowy:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,40 g (4 mmol) CuCl</li> <li>0,25 g (1 mmol) <math>L^1</math></li> </ul>	$C_{28}H_{24}Cl_2Cu_2N_4O_2S_2$ [BW]	
	Podstawowe dane krystalograficzne:	
	$P2_1/n$ – układ jednoskośny	
Temp. topnienia: 154(1)°C	$a = 15,7719(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$	$V = 2830,6(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,667 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,3864(4) \text{ \AA}$ $\beta = 95,117(5)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 17,3487(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$R = 6,36\%$

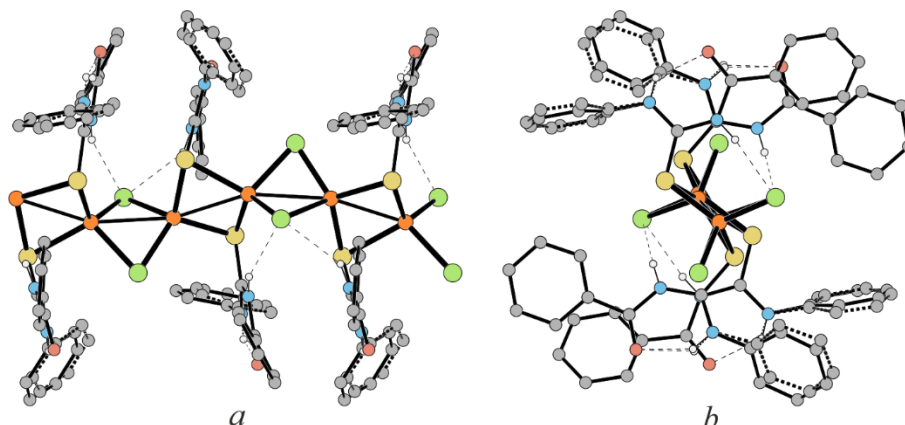


Rys. 128. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cu^I$  z wyeksponowanym centrum koordynacji.

Związek  $Cu^I$  należy do klasy  $I^1O^0$ , jest więc przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego ( $\rightarrow$  2.3.1) W części niezależnej symetrycznie znajdują się dwie cząsteczki liganda połączone z dwoma fragmentami CuCl. Funkcję mostkującą pełnią dwa atomy siarki oraz dwa atomy chloru. W łańcuchu tym występują bliskie oddziaływania  $Cu^I \cdots Cu^I$  rozchodzące się wzdłuż całego łańcucha (tzw. *molecular wires*). Odległości między sąsiadującymi atomami miedzi w pierścieniu  $Cu_2Cl_2$  są równe 2,67(1) Å, a w pierścieniu  $Cu_2S_2$  są równe 2,73(1) Å. Nie uwzględniając kontaktów  $Cu^I \cdots Cu^I$  centra koordynacyjne  $CuS_2Cl_2$  przyjmują geometrię zniekształconego tetraedru (Cu1:  $\tau_4' = 0,87$ ; Cu2:  $\tau_4' = 0,81$ ).

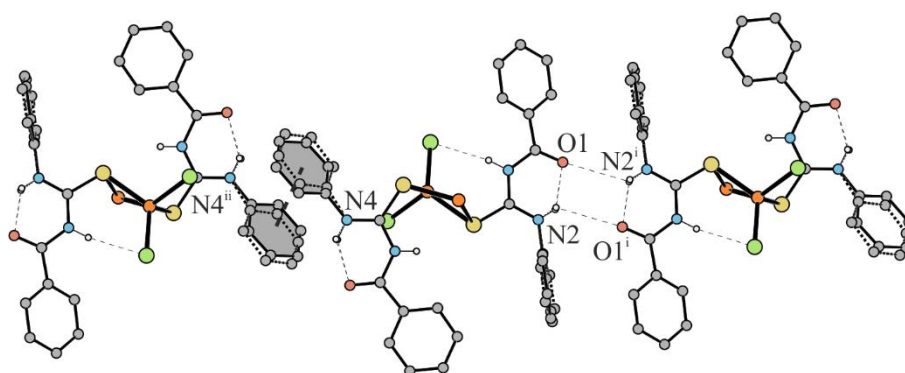
Strukturę polimeru stabilizują wiązania wodorowe N–H $\cdots$ Cl i słabe wiązania C–H $\cdots$ S. W przypadku obu cząsteczek ligandów organicznych znajdujących się w części niezależnej symetrycznie, pierścienie pochodzące z użytej aminy wykazują nieuporządkowanie.

Łańcuchy polimeru rozchodzą się w kierunku [010], a wzdłuż nich przechodzi dwukrotna oś śrubowa (Rys. 129).



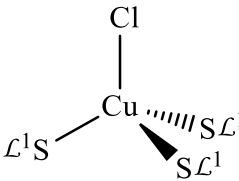
Rys. 129. Fragment łańcucha  $Cu^I$  widziany prostopadle – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości rysunku.

Cząsteczki liganda organicznego zachowały konformację typu S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowym N–H $\cdots$ O. Ponadto w przypadku jednego z ligandów znajdujących się w części niezależnej, wiązania te są podwójnie rozwidłone i tworzony jest centrosymetryczny dimer, który spaja dwa sąsiadujące łańcuchy. Druga cząsteczka liganda organicznego znajdująca się w części niezależnej symetrycznie bierze udział w łączeniu sąsiednich łańcuchów poprzez oddziaływania warstwowe między pierścieniami C(C41-C46) $\cdots$ C(C41-C46) $^{[1-x, -y, 1-z]}$  o parametrach:  $d = 3,707(12)$  Å,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,08(3)$  Å (Rys. 130). W obrębie łańcucha, jak i między łańcuchami występują ponadto liczne oddziaływania warstwowe między pierścieniami aromatycznymi.

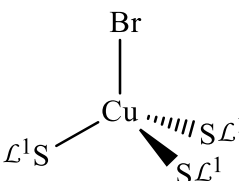


Rys. 130. Oddziaływania spajające sąsiadujące łańcuchy. Operacje symetrii: (i)  $-x, -y, 2-z$ ; (ii)  $1-x, -y, 1-z$ .

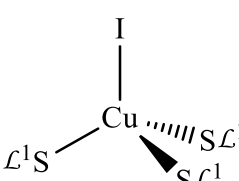
$Cu^2 \equiv$  Tris(1-benzoilo-3-fenyliotiomocznik- $\kappa S$ )chloromiedź(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,40 g (4 mmol) CuCl	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> ClCuN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		
• 0,25 g (1 mmol) L <sup>1</sup>	CSD: TUKDEJ		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	P $\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia:	$a = 10,927(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 100,993(4)^\circ$	$V = 2120,5(18) \text{ \AA}^3$
197(1)°C	$b = 10,976(6) \text{ \AA}$	$\beta = 93,309(4)^\circ$	$Z = 2$
Gęstość: 1,359 g/cm <sup>3</sup>	$c = 19,957(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 114,081(6)^\circ$	$R = 5,98\%$
Temp. pomiaru: 296 K			

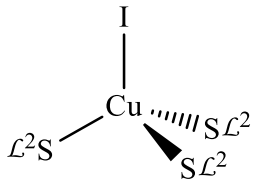
$Cu^3 \equiv$  Tris(1-benzoilo-3-fenyliotiomocznik- $\kappa S$ )bromomiedź(I)

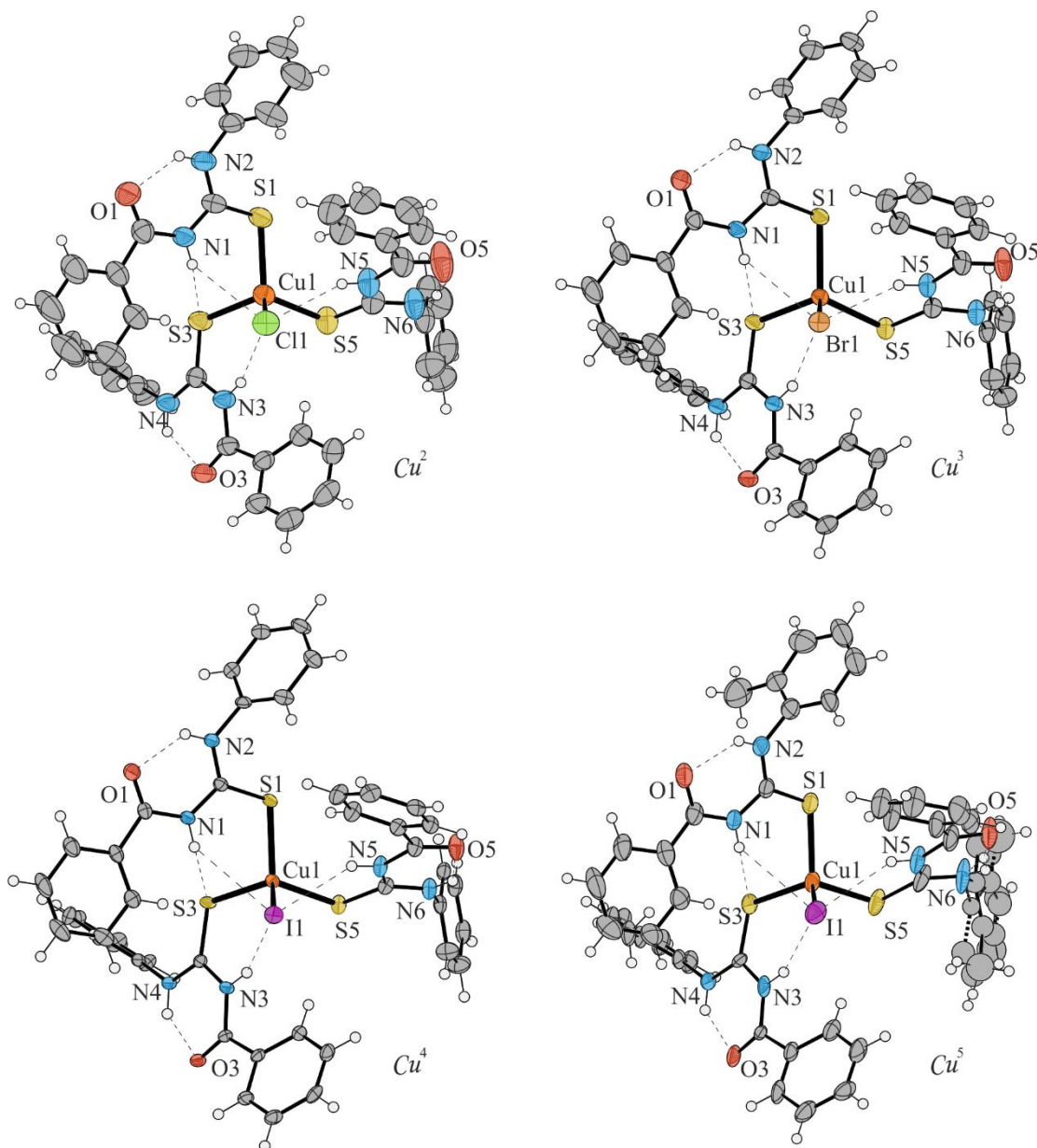
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,57 g (4 mmol) CuBr	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> BrCuN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		
• 0,25 g (1 mmol) L <sup>1</sup>	[BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	P $\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia:	$a = 10,9160(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 92,685(6)^\circ$	$V = 2094,4(3) \text{ \AA}^3$
196(1)°C	$b = 10,8698(8) \text{ \AA}$	$\beta = 101,513(6)^\circ$	$Z = 2$
Gęstość: 1,447 g/cm <sup>3</sup>	$c = 19,9403(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 114,102(6)^\circ$	$R = 2,83\%$
Temp. pomiaru: 180 K			

$Cu^4 \equiv$  Tris(1-benzoilo-3-fenyliotiomocznik- $\kappa S$ )jodomiedź(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,76 g (4 mmol) CuI	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> CuIN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		
• 0,25 g (1 mmol) L <sup>1</sup>	[BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	P $\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia:	$a = 10,8949(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 91,910(6)^\circ$	$V = 2096,0(3) \text{ \AA}^3$
204(1)°C	$b = 10,8377(9) \text{ \AA}$	$\beta = 101,881(6)^\circ$	$Z = 2$
Gęstość: 1,520 g/cm <sup>3</sup>	$c = 20,0976(16) \text{ \AA}$	$\gamma = 114,403(6)^\circ$	$R = 2,92\%$
Temp. pomiaru: 120 K			

$Cu^5 \equiv$  Tris[1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]jodomiedź(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:			
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,57 g (4 mmol) CuBr</li> <li>0,27 g (1 mmol) <math>L^2</math></li> </ul>	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_3S_3$ [BW]			
	Podstawowe dane krystalograficzne:			
	$P\bar{1}$ – układ trójśkośny			
Temp. topnienia:	$a = 11,0257(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 90,613(10)^\circ$	$V = 2215,6(5) \text{ \AA}^3$	
112(4)°C	$b = 11,1294(15) \text{ \AA}$	$\beta = 100,506(10)^\circ$	$Z = 2$	
Gęstość: 1,501 g/cm <sup>3</sup>				
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 20,401(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 115,226(10)^\circ$	$R = 6,64\%$	



Rys. 131. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $Cu^2$ ,  $Cu^3$ ,  $Cu^4$  i  $Cu^5$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji.

Związki  $Cu^2-Cu^5$  należą do klasy  $I^0O^0$  ( $\rightarrow$  2.3.1) więc są przykładami kompleksów molekularnych. W związku z tym, że wykazują one ogromne podobieństwo strukturalne będą opisane wspólnie. Analiza porównawcza ich komórek elementarnych wykazuje, że są to związki izostrukuralne: parametry identyczności komórek elementarnych  $\Pi$  dla tych związków zestawiono w Tab. 6.

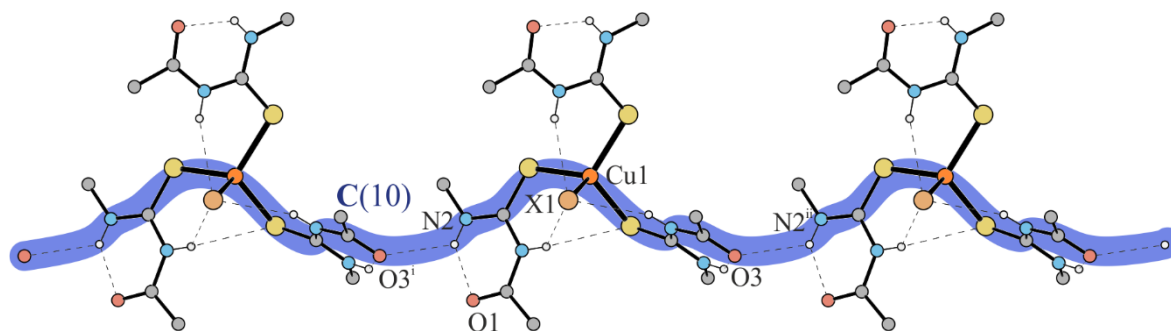
Tab. 6. Zestawienie parametrów identyczności komórek elementarnych  $\Pi$  dla związków  $Cu^2-Cu^5$ .

	$Cu^2$	$Cu^3$	$Cu^4$
$Cu^3$	0,0033	–	–
$Cu^4$	0,0011	0,0022	–
$Cu^5$	0,0167	0,0201	0,0178

Są to związki jednordzeniowe, w których atomy centralne mają LK = 4, a centa koordynacyjne  $CuXS_4$  (gdzie X = Cl, Br, I) przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru (we wszystkich przypadkach  $\tau' = 0,96$ ). Struktura związku  $Cu^2$  została wcześniej opisana w literaturze [171]. Związek ten wykrył się z tej samej mieszaniny reakcyjnej co  $Cu^1$ .

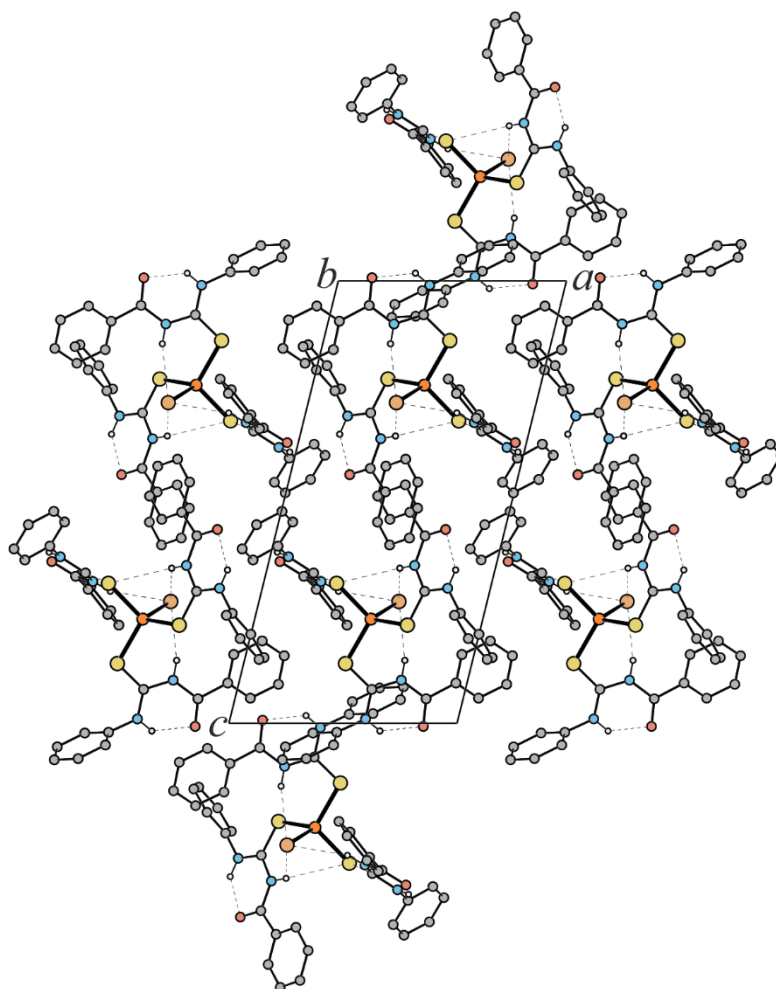
W części niezależnej symetrycznie każdego z tych związków występują dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe  $N-H \cdots X$  oraz jedno  $N-H \cdots S$ . Ponadto strukturę związków stabilizują także słabe wiązania  $C-H \cdots S$ . Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). W przypadku  $Cu^5$  pierścień C(C61-C66) (zawierający grupę metylową), przyłączony do atomu azotu N6, jest nieuporządkowany w dwóch pozycjach.

Między cząsteczkami kompleksów występują głównie wiązania wodorowe  $N-H \cdots O$ , które odpowiadają za powstawanie łańcuchów C(10); Rys. 132. Ponadto między cząsteczkami występują słabe wiązania  $C-H \cdots S$  i  $C-H \cdots O$ .



Rys. 132. Wiązania wodorowe łączące sąsiednie cząsteczki w strukturach  $Cu^2 - Cu^5$ . Operacje symetrii: (i)  $-1 + x, -1 + y, z$ ; (ii)  $1 + x, 1 + y, z$ .

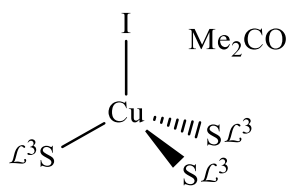
Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Rys. 133).

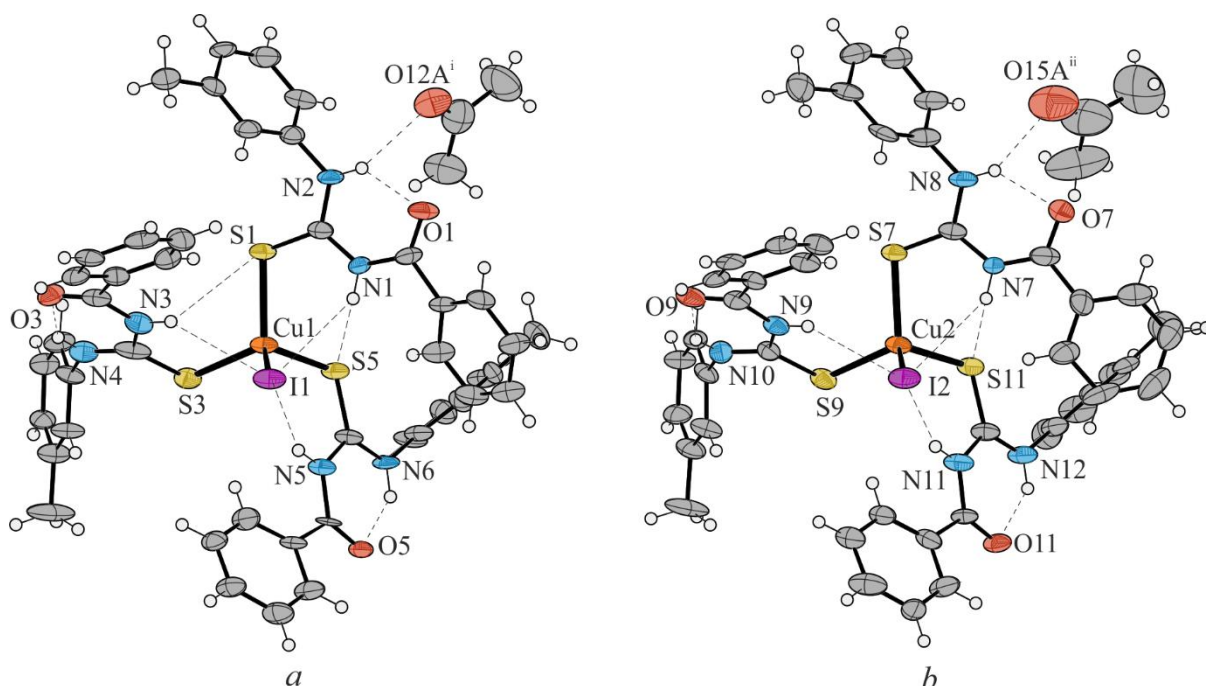


Rys. 133. Przykład upakowania cząsteczek w kryształach  $Cu^2-Cu^3$  widziane w kierunku [010]. Na podstawie  $Cu^3$ . Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości

Struktura krystaliczna związku  $Cu^2$  została wyznaczona w temperaturze 296 K, a  $Cu^3$  w 180 K, ponieważ (standardowa) próba pomiaru w 120 K spowodowała zniszczenie kryształu (prawdopodobnie wskutek przemiany fazowej). W przeciwieństwie do swoich analogów, związki zawierające atomy jodu ( $Cu^4$  i  $Cu^5$ ) nie ulegają destrukcji podczas pomiaru dyfrakcyjnego w niskiej temperaturze. W związku z powyższym w przypadku związków  $Cu^2$  i  $Cu^3$  wykonałem serię pomiarów od 250 K do 120 K z krokiem 10 K, aby określić, w jakiej temperaturze zachodzi destrukcja lub przejście fazowe. Wyniki tego eksperymentu wykazały, że kryształy  $Cu^2$  i  $Cu^3$  ulegają destrukcji w temperaturze ok. 140 K. W obydwu przypadkach zmiana jest nieodwracalna.

$Cu^6 \equiv$  Tris[1-benzoilo-3-(3-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]jodomiedź(I) solwatowana acetonem

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,76 g (4 mmol) CuI	C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> CuIN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		
• 0,27 g (1 mmol) L <sup>3</sup>	[BW]	Podstawowe dane krystalograficzne:	
	P $\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 194(1)°C	$a = 10,8317(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 87,998(11)^\circ$	$V = 4813,0(10) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,462 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,8248(8) \text{ \AA}$	$\beta = 84,425(11)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 44,408(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 68,241(6)^\circ$	$R = 8,96\%$



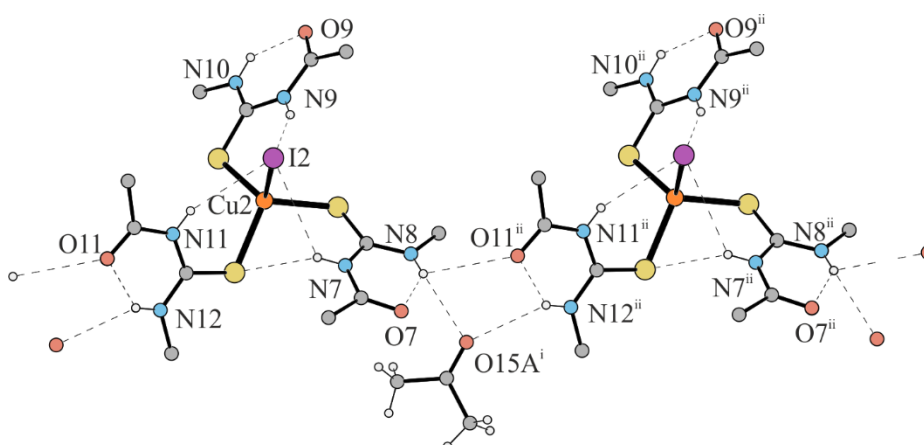
Rys. 134. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związku  $Cu^6$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji. Operacje symetrii: (i)  $x, -1 + y, z$ ; (ii)  $-1 + x, y, z$ .

W części niezależnej symetrycznie struktury  $Cu^6$  znajdują się dwie cząsteczki kompleksu oraz dwie cząsteczki acetonu (Rys. 134). Są to kolejne przykłady jednordzeniowych związków kompleksowych, w których atomy centralne mają LK = 4 i przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru (Cu1:  $\tau_4' = 0,94$ ; Cu2:  $\tau_4' = 0,95$ ).

Każdy ze związków kompleksowych tworzy dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···I oraz jedno N–H···S. Ponadto strukturę stabilizuje słabe wiązanie C–H···S. Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami kompleksu występują głównie wiązania wodorowe N–H···O oraz słabe wiązania C–H···S i C–H···O.

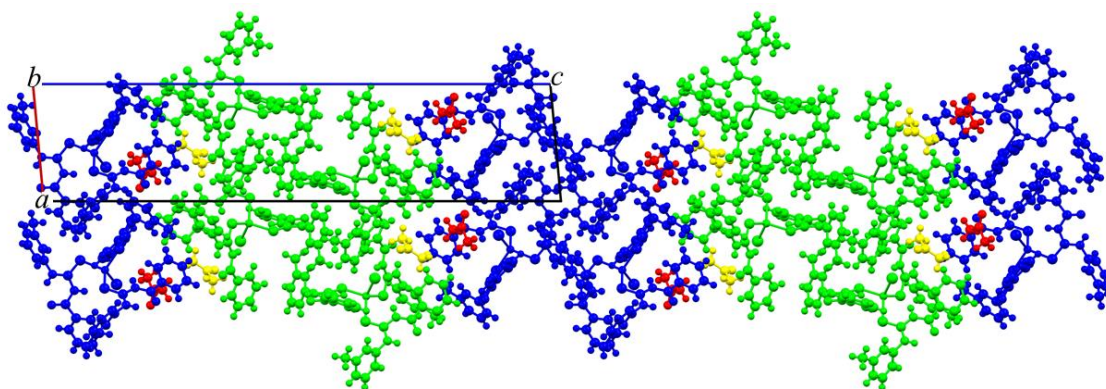


Każda z cząsteczek acetonu utrzymywana jest w strukturze poprzez wiązania wodorowe N–H···O łącząc odpowiednio cząsteczki *a* z cząsteczkami *a* oraz cząsteczki *b* z cząsteczkami *b* (Rys. 135).



Rys. 135. Wizualizacja wiązań wodorowych łączących cząsteczki kompleksów. Na przykładzie cząsteczki *b* (Rys. 134). Pierścienie aromatyczne pominięto dla przejrzystości rysunku. Operacje symetrii: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $-1 + x, 1 + y, z$ .

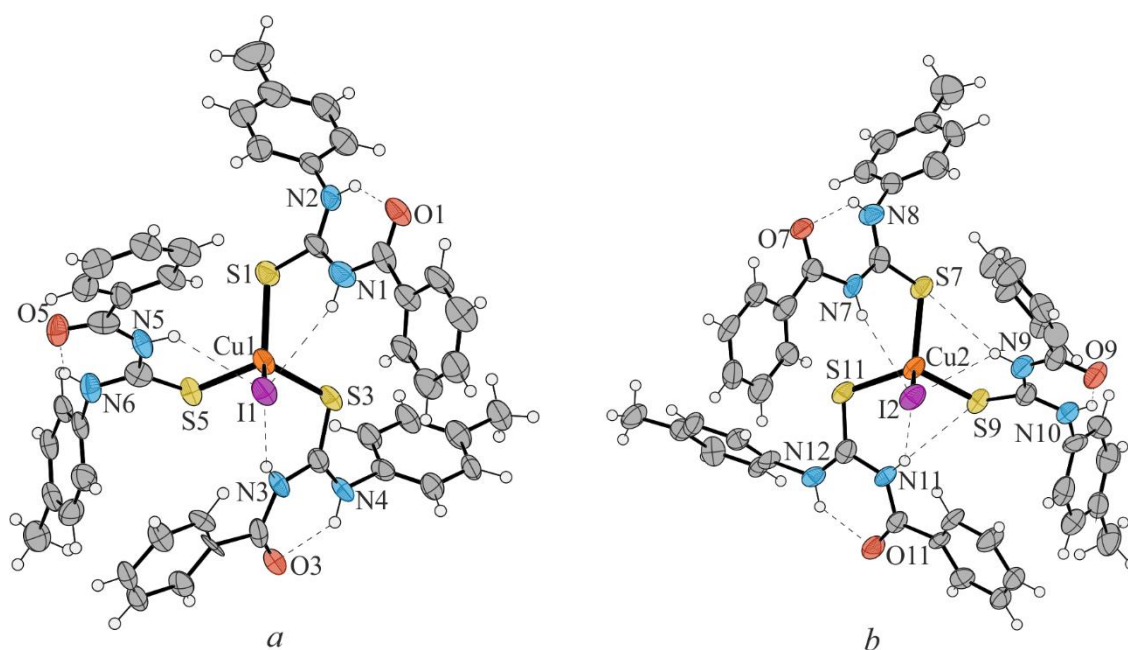
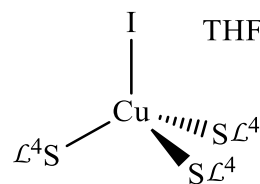
Dzięki obecności powyższych oddziaływań niezależne symetrycznie cząsteczki kompleksu tworzą dwa rodzaje płaszczyzn równoległych do płaszczyzny (001) (Rys. 136).



Rys. 136. Upakowanie cząsteczek związku  $Cu^6$  w kryształach widziane w kierunku [010]. Na zielono zaznaczono cząsteczki *a*, na niebiesko cząsteczki *b*, na czerwono i żółto cząsteczki rozpuszczalnika (Rys. 134).

$Cu^7$   $\equiv$  Tris[1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]jodomiedź(I) solwatowana tetrahydrofuranem (1:1)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,76 g (4 mmol) CuI	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_3S_3 \cdot C_4H_8O$		
• 0,27 g (1 mmol) $L^4$	Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 190(1)°C	$a = 10,4382(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 85,411(13)^\circ$	$V = 4896,4(13) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,456 g/cm <sup>3</sup>	$b = 21,459(3) \text{ \AA}$	$\beta = 80,686(13)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 22,225(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 88,488(12)^\circ$	$R = 10,11\%$



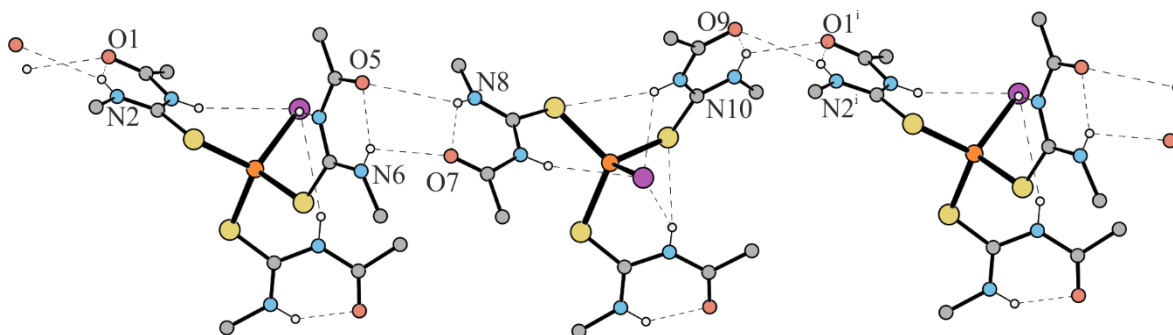
Rys. 137. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związku  $Cu^7$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanymi centrami koordynacji. Dla przejrzystości pominięto cząsteczki rozpuszczalnika.

Produkt reakcji  $L^4$  z CuI był drobnokrystalicznym proszkiem, który słabo rozpuszczał się w standardowych rozpuszczalnikach organicznych. Tylko w przypadku rekrytalizacji z THF udało mi się otrzymać monokryształy spełniające wymogi badań dyfrakcyjnych.

W części niezależnej symetrycznie znajdują się dwie cząsteczki kompleksu oraz dwie cząsteczki tetrahydrofuranu (Rys. 137). Cząsteczki tworzące strukturę  $Cu^7$  są kolejnymi przykładami związków jednordzeniowych, w których atomy centralne mają LK = 4 i przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru (Cu1:  $\tau_4' = 0,94$ ; Cu2:  $\tau_4' = 0,96$ ).

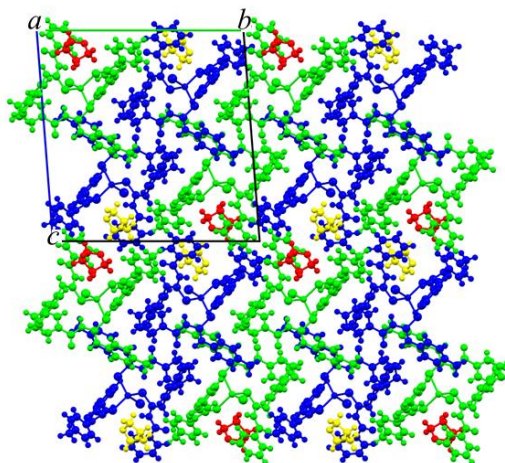
W przeciwieństwie do struktury  $Cu^6$  każda z cząsteczek odpowiedniego związku kompleksowego tworzy inne motywy wiązań wodorowych. Cząsteczki *a* tworzą trzy

wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···I, natomiast w przypadku cząsteczek *b* wiązania te są podwójnie rozwidlone i obserwuje się dodatkowe dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania N–H···S. Każdy z ligandów zachował konformację S z pierścieniem S(6). Między cząsteczkami kompleksów występują głównie wiązania wodorowe N–H···O oraz słabe wiązania C–H···S i C–H···O (Rys. 138).



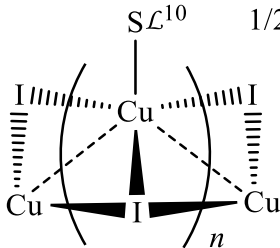
Rys. 138. Sieć wiązań wodorowych występująca w strukturze związku  $Cu^I$ , która łączy ze sobą sąsiadujące cząsteczki *a* i *b* (Rys. 137). Operacja symetrii: (i)  $x, 1 + y, z$ .

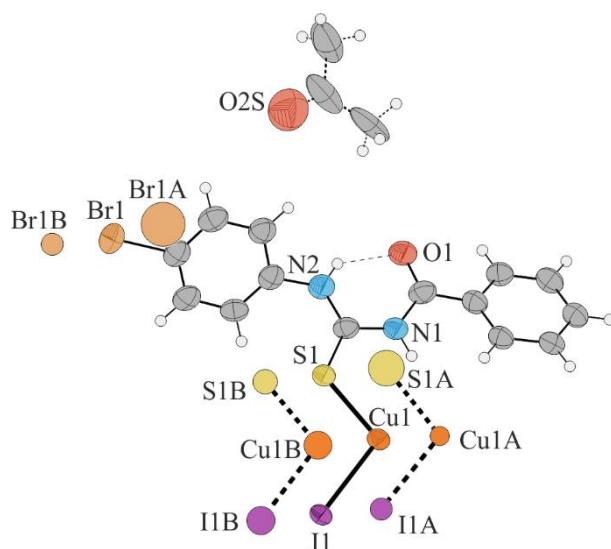
Pomiędzy cząsteczkami ligandów występują ponadto liczne oddziaływania warstwowe zarówno typu „kanapki”, jak i *T-stackingu*, czy też *edge to face*. Niezależnie symetrycznie cząsteczki kompleksu tworzą dwa rodzaje płaszczyzn równoległych do płaszczyzny (011). Cząsteczki THF nie tworzą specyficznych oddziaływań, jedynie wypełniają luki w sieci krystalicznej (Rys. 139).



Rys. 139. Upakowanie cząsteczek w kryształce związku  $Cu^I$  widziane w kierunku [100]. Na zielono zaznaczono cząsteczki *a*, na niebiesko cząsteczki *b*, na czerwono i żółto cząsteczki rozpuszczalnika (Rys. 137).

$Cu^{\delta} \equiv$  Katena-poli{[1-benzoilo-3-(4-bromofenylo)timocznik- $\kappa S$ ]- $\mu_3$ -jododimiedź(I)}  
 solwatowana acetonem (2:1)

Substraty:	Skład pierwiastkowy: [CuI(C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> OSBr)]·½C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,76 g (4 mmol) CuI</li> <li>• 0,34 g (1 mmol) L<sup>10</sup></li> </ul>	CSD: YIPPUL, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne: P $\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 145(1)°C	$a = 4,0594(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 102,079(6)^\circ$	$V = 888,48(11) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,073 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,8684(8) \text{ \AA}$	$\beta = 94,047(6)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 20,7336(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 94,299(6)^\circ$	$R = 6,32\%$

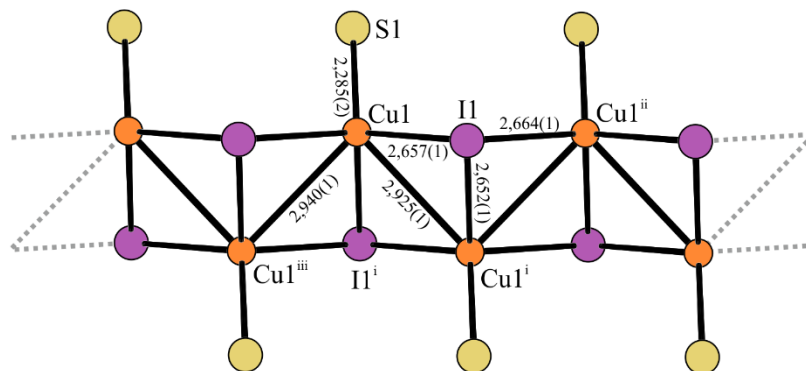


Rys. 140. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cu^{\delta}$  z wyeksponowanym centrum koordynacji. Atomy należące do części nieuporządkowanej (pogrubione linie przerywane) zostały ułożone izotropowo.

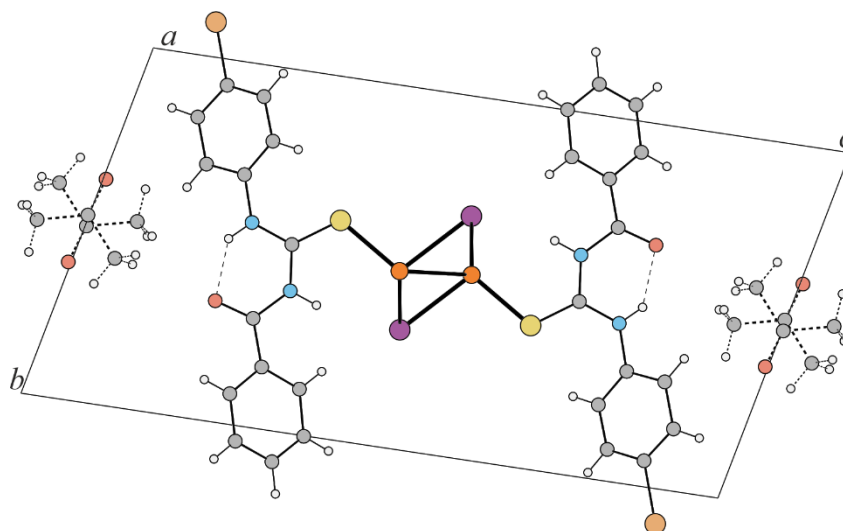
Związek  $Cu^{\delta}$  jest przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, w którym występują bliskie oddziaływania  $Cu^I \cdots Cu^I$  (tzw. *molecular wires*). Część niezależna symetrycznie zawiera pół cząsteczki acetonu i jedną cząsteczkę liganda przyłączonego przez atom siarki do fragmentu CuI. Ligand nie zmienił natywnej konformacji i pozostał w formie S. Powstały *quasi*-aromatyczny, sześcioczłonowy pierścień oddziałuje z innymi pierścieniami S(6). Odległość między ich centroidami jest równa długości krystalograficznej osi  $a$  i wynosi 4,0593(3) Å. Struktura jest także stabilizowana przez klasyczne oddziaływania pomiędzy pierścieniami A $\cdots$ A i C $\cdots$ C, w których odległości między centroidami pierścieni są także równe krystalograficznemu okresowi  $a$ . Ponadto w strukturze odnaleźć można wiązania wodorowe N–H $\cdots$ O i N–H $\cdots$ I.

Cząsteczka acetonu znajduje się na środku symetrii, i w związku z powyższym jest nieuporządkowana w dwóch pozycjach. Każda z pozycji stabilizowana jest przez słabe oddziaływania halogenowe  $\text{Br}\cdots\text{O}$ , odległość 3,21(2) Å.

Pomijając bliskie kontakty  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ , centrum koordynacyjne  $\text{CuI}_3\text{S}$  przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,91$ ). Atomy jodu pełnią rolę mostkującą i łączą trzy atomy miedzi. W ten sposób formowany jest centrosymetryczny łańcuch rozchodzący się w kierunku [100]. Odległości między sąsiednimi atomami miedzi nie są równe (Rys. 141).



Rys. 141. Fragment łańcucha  $\text{Cu}^8$  z zaznaczonymi odległościami między atomami. Operacje symetrii: (i)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1-z$ . Nieuporządkowane atomy pominięto dla przejrzystości rysunku.



Rys. 142. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $\text{Cu}^8$  widziane w kierunku [100] (rozchodzenia się łańcucha) z wyekspozowanym centrum koordynacji. Nieuporządkowane atomy pominięto dla przejrzystości rysunku.

$Cu^9 \equiv \text{Katena-poli}\{\mu_4\text{-jodo-}\mu_3\text{-jodo-}[N\text{-(benzo}[d]\text{tiazol-2-il)benzamid-}\kappa N]\text{dimiedź(I)}\}$

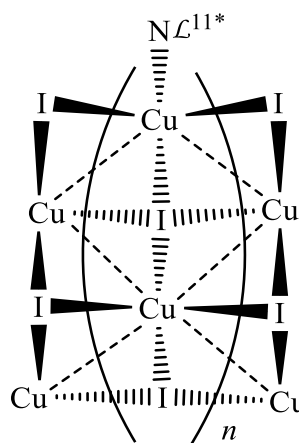
Substraty:

- 0,76 g (4 mmol)  
CuI
- 0,38 g (1 mmol)  
 $\mathcal{L}^{11}$

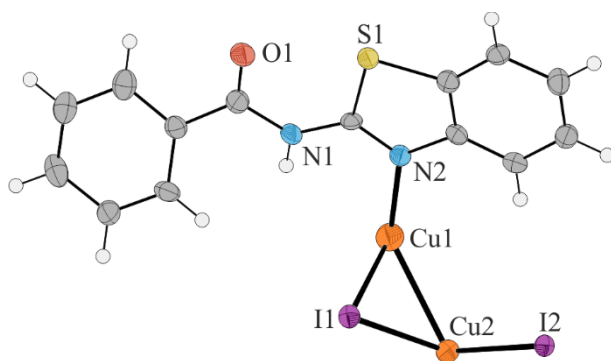
Skład pierwiastkowy:  
 $Cu_2I_2(C_{14}H_{10}N_2OS)$

CSD: YIPQAS, [BW]

Podstawowe dane  
krystalograficzne:  
 $P2_1$  – układ jednoskośny



Temp. topnienia: 292(1)°C	$a = 12,6880(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 816,68(14) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,583 g/cm <sup>3</sup>	$b = 4,1152(4) \text{ \AA}$	$\beta = 100,258(8)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 15,8952(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 4,41\%$

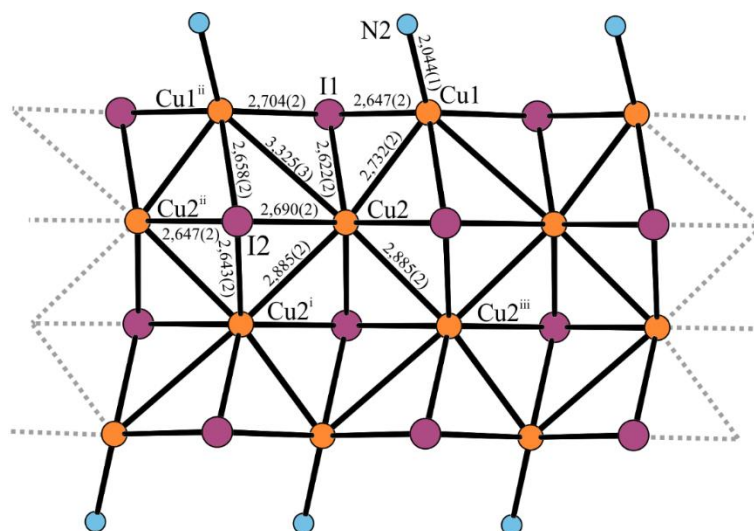


Rys. 143. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cu^9$  z wyeksponowanym centrum koordynacji.

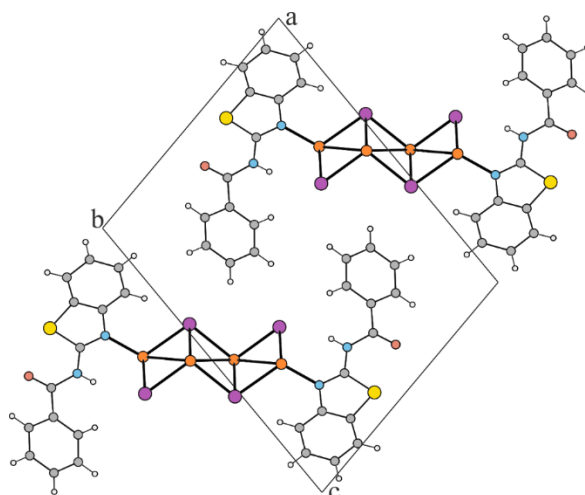
$Cu^9$  krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym (niecentrosymetryczna grupa przestrzenna  $P2_1$ ). Brak środka symetrii związany jest z helikalnością łańcuchów. Parametr Flacka [165] wyznaczony na podstawie 1322 par Friedla, wynosi 0,11(6).

Podczas syntezy tego kompleksu, związek  $\mathcal{L}^{11}$  uległ dehalogenacji i cyklizacji do  $N$ -(benzo[ $d$ ]tiazol-2-ilo)benzamid, który posłużył jako ligand  $N$ -donorowy i związał się przez atom azotu do fragmentu CuI. Drugi atom azotu wziął udział w utworzeniu wiązań wodorowych  $N-H \cdots I$  w obrębie łańcucha. Układ benzotiazol – grupa karbonylowa są prawie koplanarne – wartość kąta dwuściennego wynosi  $1,9(5)^\circ$ , a pierścień fenylowy jest nachylony względem nich pod kątem  $23,7(6)^\circ$ . Wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie chalcogenowe  $S \cdots O$  dodatkowo stabilizuje planarność związku. Nie uwzględniając kontaktów  $Cu^1 \cdots Cu^1$ , pierwszy atom miedzi tworzy centrum koordynacyjne  $CuI_3N$ , które wykazuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,88$ ).

Drugi atom miedzi znajduje się w środku łańcucha i tworzy centrum koordynacyjne  $CuI_4$ . W tym przypadku geometria centrum jest bardziej zbliżona do tetraedrycznej, lecz wciąż zniekształconej ( $\tau_4' = 0,90$ ). Wszystkie atomy jodu pełnią funkcję mostkującą i łączą trzy lub cztery atomy miedzi. W ten sposób powstaje chiralny łańcuch, który rozchodzi się w kierunku [010]. Ponadto wzdłuż łańcuchów przechodzi dwukrotna oś śrubowa (Rys. 144). Struktura stabilizowana jest przez oddziaływania warstwowe występujące między pierścieniami aromatycznymi (fenyl...fenyl i benzotiazol...benzotiazol). Odległość między ich centroidami jest równa długości krystalograficznej osi  $b$  i wynosi  $4,1152(4)$  Å, a przesunięcie  $S_i = 2,10(2)$  Å.

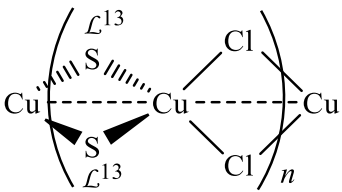


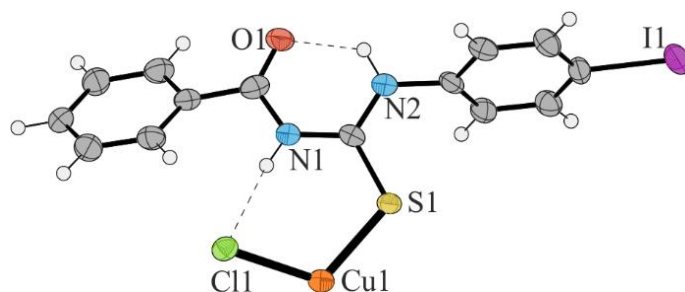
Rys. 144. Fragment łańcucha  $Cu^I$  z zaznaczonymi odległościami między atomami. Operacje symetrii: (i)  $2 - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$ ; (ii)  $x, 1 + y, z$ ; (iii)  $2 - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$ .



Rys. 145. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Cu^I$  widziane w kierunku [010] (rozchodzenia się łańcucha) z wyeksponowanym centrum koordynacji.

$Cu^{10} \equiv$  *Katena-poli*{di- $\mu$ -[1-benzoilo-3-(3-jodofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]-miedź(I)-di- $\mu$ -chloro}

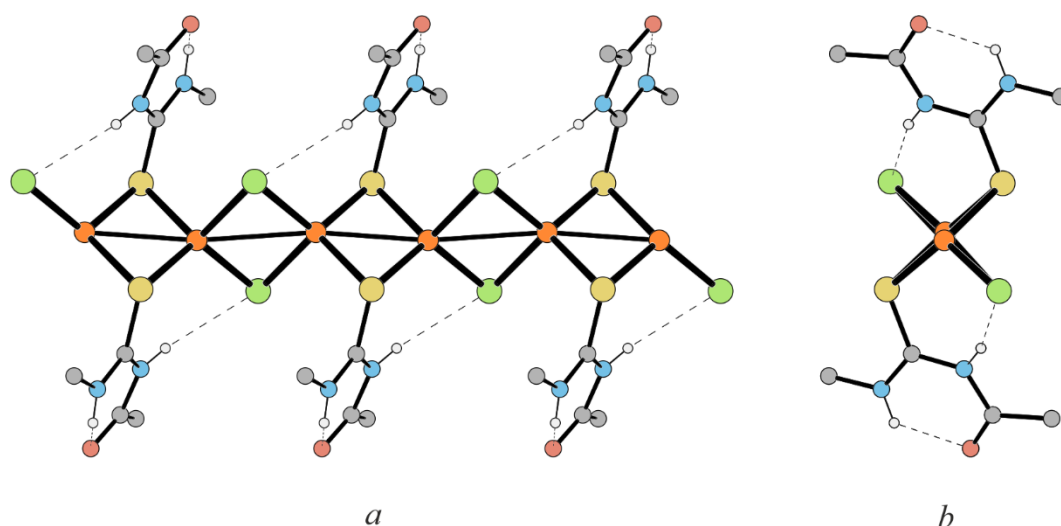
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,40 g (4 mmol) CuCl</li> <li>0,38 g (1 mmol) <math>L^{13}</math></li> </ul>	$C_{14}H_{11}ClCuIN_2OS$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/n$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 197(1)°C	$a = 5,5973(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1590,54(16) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,009 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,9748(7) \text{ \AA}$	$\beta = 96,054(5)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 26,0375(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 6,78\%$



Rys. 146. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cu^{10}$  z wyeksponowanym centrum koordynacji i zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi.

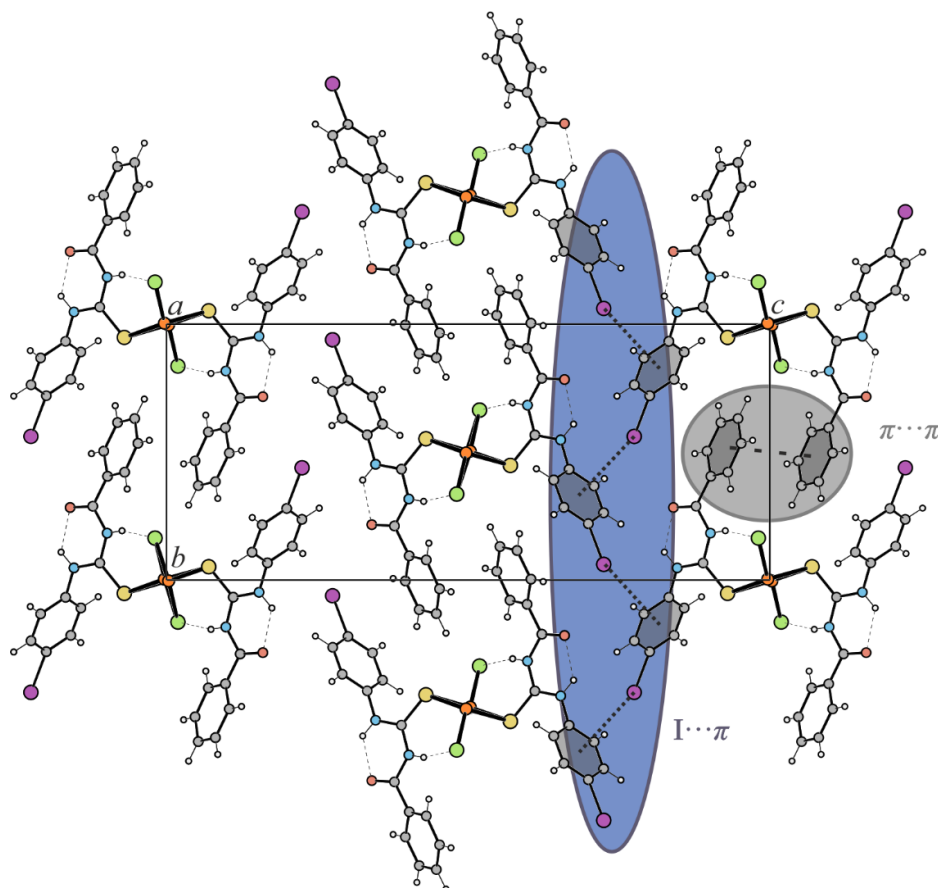
Związek  $Cu^{10}$  jest kolejnym przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, w którym występują bliskie kontakty  $Cu^I \cdots Cu^I$ . W przeciwieństwie do  $Cu^I$ , związek ten posiada wyższą symetrię wewnętrzną, a w części niezależnej znajduje się tylko jedna cząsteczka liganda i jeden fragment CuCl. Podobnie jak w przypadku  $Cu^I$ , nie uwzględniając kontaktów  $Cu^I \cdots Cu^I$ , centra koordynacyjne przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,93$ ) z dwoma mostkującymi atomami siarki i dwoma mostkującymi atomami chloru. Odległości między atomami miedzi w pierścieniu  $Cu_2Cl_2$  są równe 2,89(1) Å, a w pierścieniu  $Cu_2S_2$  są równe 2,72(1) Å. Ponadto między atomami miedzi, wzdłuż rozchodzenia się łańcucha, znajdują się środki symetrii. Cząsteczki liganda organicznego zachowały konformację typu S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H $\cdots$ O. Strukturę polimeru stabilizują także wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H $\cdots$ Cl (Rys. 147).





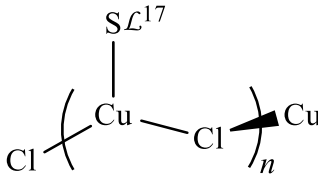
Rys. 147. Fragment łańcucha  $Cu^{10}$  widziany prostopadle –  $a$  oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia –  $b$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Pierścienie fenylove pominięto dla przejrzystości rysunku.

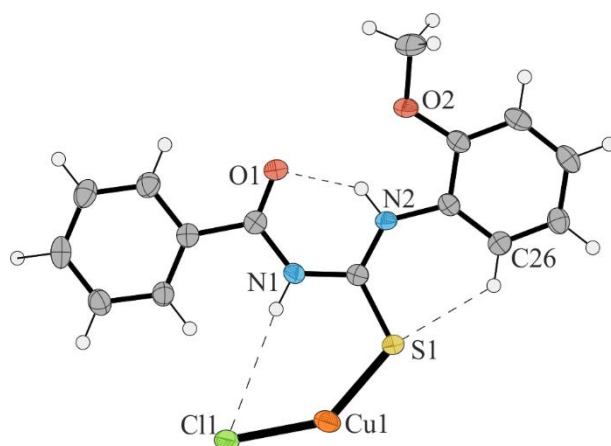
Sąsiadujące łańcuchy polimerów oddziałują głównie przez oddziaływania  $C-I\cdots\pi$ , występujące pomiędzy pierścieniami C oraz oddziaływania  $\pi\cdots\pi$  między pierścieniami  $A\cdots A^{[-1-x, 3-y, -z]}$  o parametrach  $d = 3,9376(2)$  Å,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,7987(3)$  Å (Rys. 148). W strukturze znaleźć można także słabe oddziaływania  $C-H\cdots S$  i  $C-H\cdots Cl$ .



Rys. 148. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Cu^{10}$  widziane w kierunku  $[100]$  z zaznaczonymi oddziaływaniami  $I\cdots\pi$  i  $\pi\cdots\pi$ .

$Cu^{11} \equiv \text{Katena-poli} \{ \{ [1\text{-benzoilo-3-(2-metoksyfenylo)tiomocznik-}\kappa S] \text{-miedź(I)} \} \text{-}\mu\text{-chloro} \}$

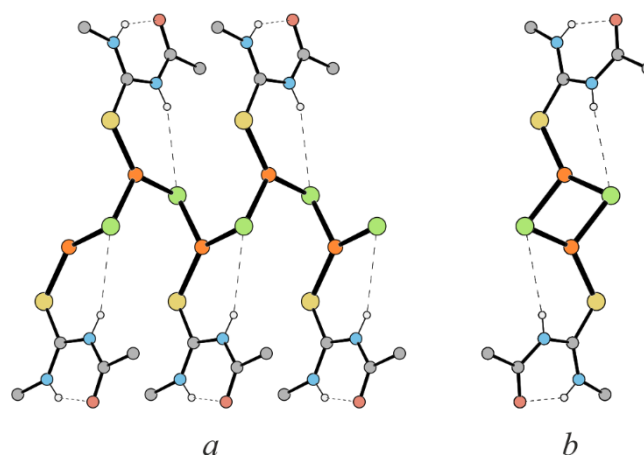
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,40 g (4 mmol) CuCl	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> ClCuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		
• 0,29 g (1 mmol) L <sup>17</sup>	[BW]	Podstawowe dane krystalograficzne:	
	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> – układ rombowy		
Temp. topnienia: 218(1)°C	$a = 4,4861(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1551,05(19) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,650 g/cm <sup>3</sup>	$b = 21,2544(8) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 16,2670(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 4,35\%$



Rys. 149. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cu^{11}$  z wyeksponowanym centrum koordynacji i zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi.

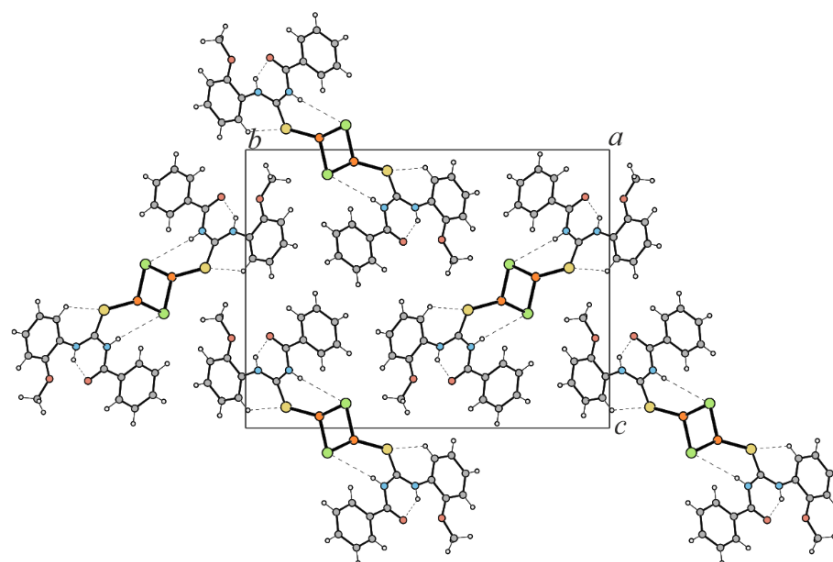
Związek  $Cu^{11}$  jest kolejnym przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego. Podobnie jak w  $Cu^{10}$ , w części niezależnej znajduje się tylko jedna cząsteczka liganda i jeden fragment CuCl. Jest to rzadki przypadek, w którym atom miedzi(I) ma LK = 3, a centrum koordynacyjne przyjmuje geometrię trójkątną płaską – odległość atomu centralnego od płaszczyzny rozpostartej na atomach ligandów wynosi  $d = 0,04 \text{ \AA}$ . Atomy chloru pełnią funkcję mostkującą. W łańcuchu tym nie występują bliskie kontakty  $Cu^I \cdots Cu^I$ , natomiast odległości między najbliższymi atomami miedzi w obrębie łańcucha są równe  $3,31779(12) \text{ \AA}$ . Związek ten krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$ . Spowodowane jest to tym, że łańcuchy wykazują helikalność i w sieci krystalicznej występują łańcuchy skręcone tylko w jedną stronę. Wzdłuż łańcuchów przechodzi dwukrotna oś śrubowa. Parametr Flacka [165] wyznaczony na podstawie 1183 par Friedla, który wynosi  $0,412(10)$ , może świadczyć, że struktura została wyznaczona na kryształ zbliżonym inwersyjnie (parametr Flacka prawie równy 0,5).

Cząsteczki liganda organicznego zachowały konformację typu S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowym  $N-H \cdots O$ , natomiast strukturę polimeru stabilizują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe  $N-H \cdots Cl$  (Rys. 150).



Rys. 150. Fragment łańcucha  $Cu^{I}$  widziany prostopadle –  $a$  oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia –  $b$ , z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Pierścienie fenylowe pominięto dla przejrzystości rysunku.

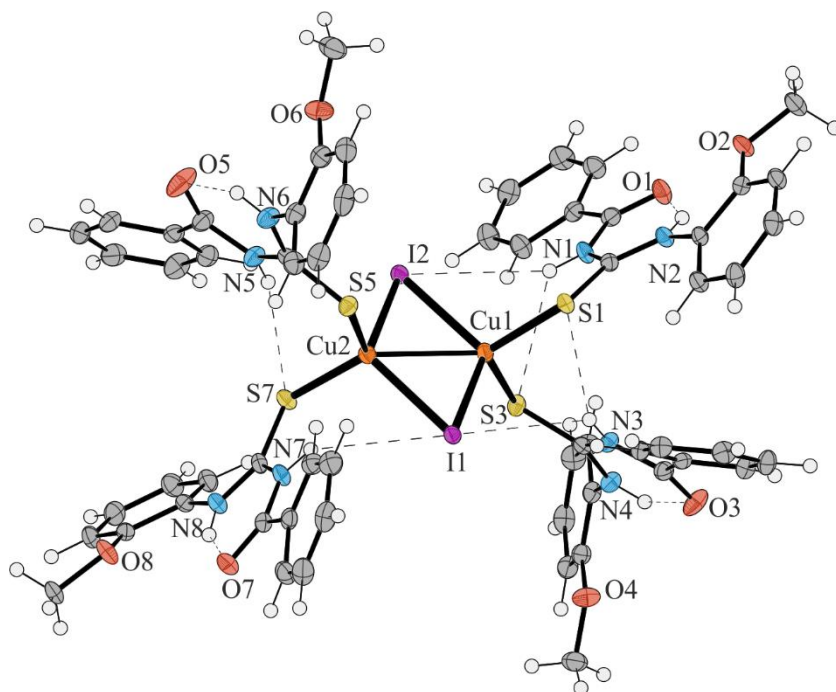
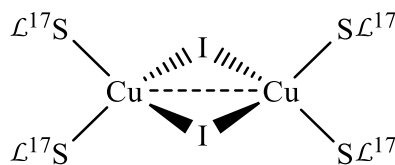
Grupa metoksylova skierowana jest w stronę grupy karbonylowej, tak aby możliwe było oddziaływanie  $N-H \cdots OMe$ . Ponadto cząsteczki ligandów biorą udział w oddziaływaniach warstwowych. Są one zauważalne między pierścieniami  $A \cdots B^{[-1+x, y, z]}$  o parametrach  $d = 3,61562(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,6715(4)^\circ$ ,  $S_1 = 1,2860(2) \text{ \AA}$ , oraz  $B \cdots C^{[-1+x, y, z]}$  o parametrach  $d = 3,41193(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 9,3862(6)^\circ$ ,  $S_1 = 1,2965(2) \text{ \AA}$ . Odległości między płaszczyznami rozciągniętymi na odpowiednich pierścieniach są równe najkrótszemu parametrowi komórki elementarnej –  $a = 4,4861(3) \text{ \AA}$ . Sąsiadujące łańcuchy stabilizują swoje położenie poprzez słabe, międzycząsteczkowe oddziaływania  $C-H \cdots Cl$  i  $C-H \cdots S$  (Rys. 151).



Rys. 151. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Cu^{I}$  widziane w kierunku rozchodzenia się łańcuchów  $[100]$ .

$Cu^{12} \equiv$  Tetrakis[1-benzoilo-3-(2-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]bis-( $\mu$ -jodo)dimiedź(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{60}H_{56}Cu_2I_2N_8O_8S_4$		
• 0,76 g (4 mmol) CuI	[BW]		
• 0,29 g (1 mmol) $L^{17}$	Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 191(1)°C	$a = 12,5643(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 86,720(4)^\circ$	$V = 3042,7(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,666 g/cm <sup>3</sup>	$b = 13,1616(7) \text{ \AA}$	$\beta = 88,194(4)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 19,1379(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 74,396(4)^\circ$	$R = 2,60\%$

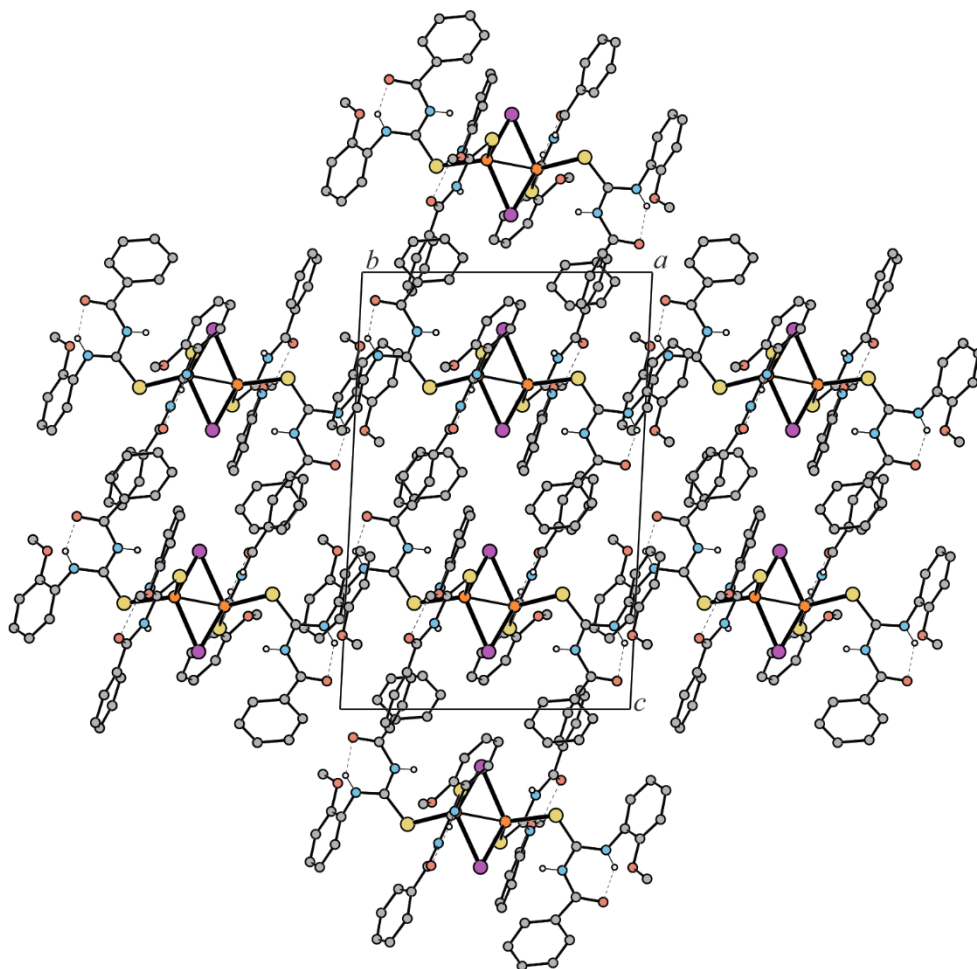


Rys. 152. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Cu^{12}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

$Cu^{12}$  jest przykładem dwurdzeniowego związku kompleksowego. W części niezależnej znajdują się cztery cząsteczki liganda połączone z dwoma fragmentami CuI. Atomy jodu pełnią funkcję mostkującą. W obrębie związku występują bliskie kontakty  $Cu^I \cdots Cu^I$ , a odległości między sąsiadującymi atomami miedzi w pierścieniu  $Cu_2I_2$  są równe  $2,7262(4) \text{ \AA}$ . Nie uwzględniając kontaktów  $Cu^I \cdots Cu^I$  centra koordynacyjne  $CuI_2S_2$  przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru (zarówno dla Cu1, jak i dla Cu2:  $\tau_4' = 0,95$ ).

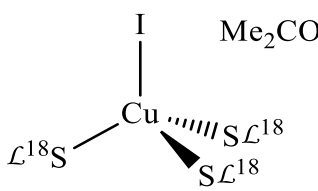
Cząsteczki liganda organicznego zachowały konformację typu S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H···O. Grupy metoksyowe skierowane są w stronę grup karbonylowych w taki sposób, aby utworzyć wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie N–H···OMe.

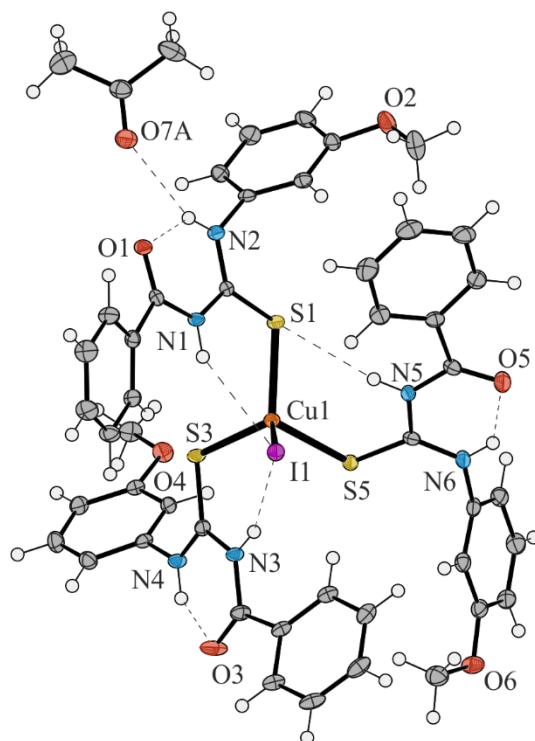
Dodatkowo strukturę związku stabilizują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···S i N–H···I oraz liczne oddziaływania między pierścieniami.



Rys. 153. Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku  $Cu^{12}$  widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Cu^{13} \equiv$  Tris[1-benzoilo-3-(4-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]jodomiedź(I) solwatowana acetonem (1:1)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,76 g (4 mmol) CuI</li> <li>0,29 g (1 mmol) <math>L^{18}</math></li> </ul>	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_6S_3 \cdot C_3H_6O$ [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	$P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia:	$a = 10,7424(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 86,144(8)^\circ$	$V = 2428,5(4) \text{ \AA}^3$
176(1)°C	$b = 10,9124(10) \text{ \AA}$	$\beta = 83,018(7)^\circ$	$Z = 2$
Gęstość: 1,515 g/cm <sup>3</sup>	$c = 22,354(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 69,065(6)^\circ$	$R = 2,31\%$
Temp. pomiaru: 120 K			

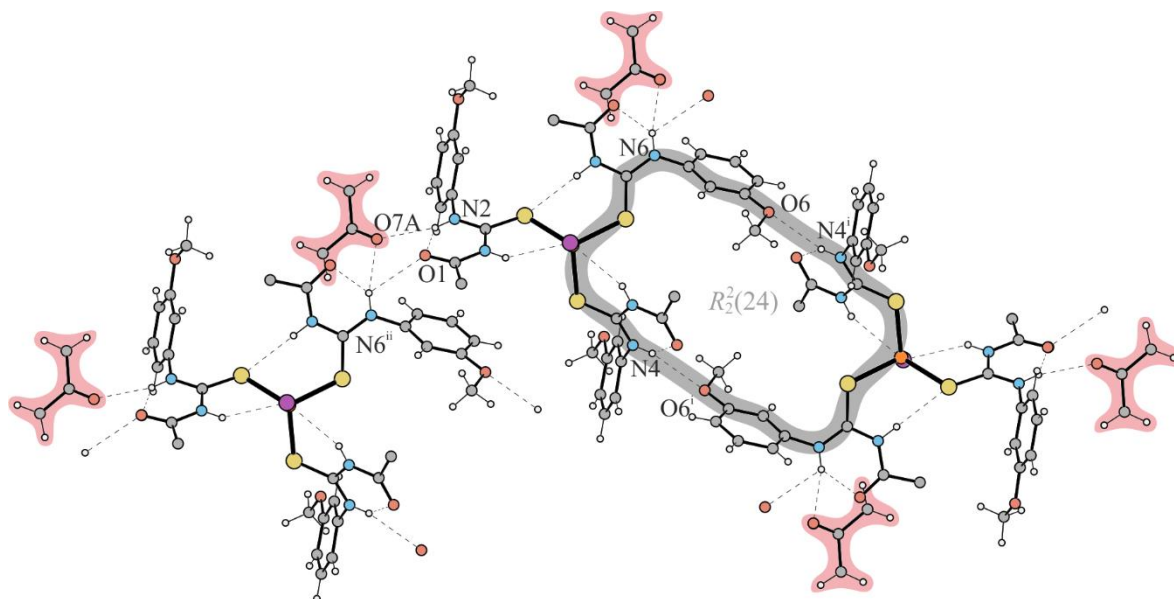


Rys. 154. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Cu^{13}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

Związek  $Cu^{13}$  jest przykładem kompleksu jednordzeniowego, w którym atom centralny ma LK = 4 i centrum koordynacyjne  $CuIS_3$  przyjmuje geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,92$ ). Podobnie jak w związku  $Cu^6$ , omawiana struktura zawiera cząsteczkę acetonu. Porównując parametry komórek elementarnych widać, że wszystkie parametry są bardzo podobne z tą różnicą, że parametr  $c$  w strukturze  $Cu^6$  jest dwa razy większy.

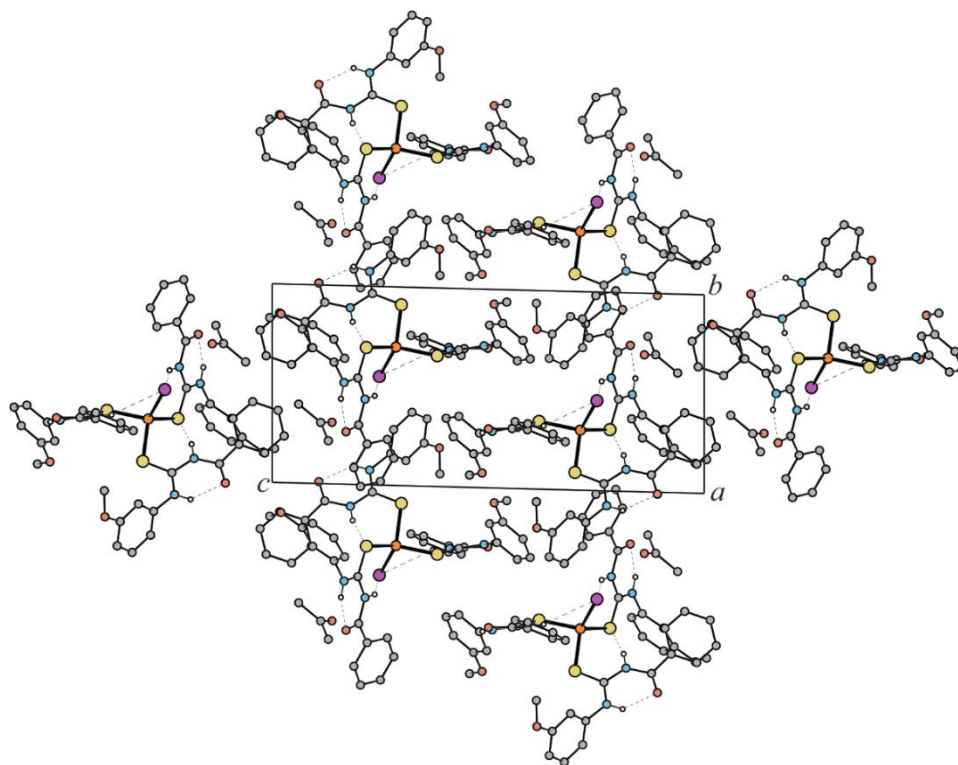
W strukturze  $Cu^{13}$  znaleźć można wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe  $N-H \cdots I$  oraz  $N-H \cdots S$ . Ponadto strukturę stabilizuje oddziaływanie  $C-H \cdots S$ . Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami kompleksu występują głównie wiązania wodorowe  $N-H \cdots O$  oraz słabe wiązania  $C-H \cdots S$  i  $C-H \cdots O$ .

Cząsteczki acetonu pełnią funkcję łącznika między cząsteczkami kompleksu poprzez tworzenie wiązań wodorowych N–H···O···H–N (gdzie O – atom tlenu grupy karbonylowej acetonu). Cząsteczki kompleksu łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe N4–H···O6<sup>[1-x, -y, 1-z]</sup>, tworząc centrosymetryczne pierścienie  $R_2^2(24)$ ; Rys. 155.



Rys. 155. Sieć wiązań wodorowych występujących w strukturze związku  $Cu^{13}$ . Pierścienie fenylowe grup benzoylowych zostały usunięte dla przejrzystości rysunku. Operacje symetrii: (i)  $1-x, -y, 1-z$ ; (ii)  $-1+x, 1+y, z$ .

Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Rys. 156).

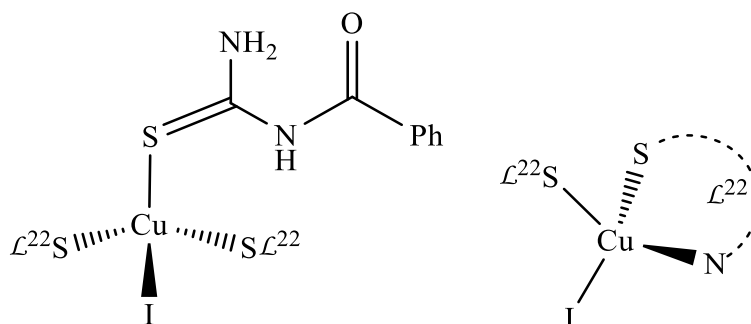


Rys. 156. Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku  $Cu^{13}$  widziane w kierunku  $[100]$ . Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Cu^{14}$  ≡ Bis[1-benzoilo-3-(4-metylopirydyn-2-ylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]-1-benzoiłotiomoicznik- $\kappa S$ -jodomiedź(I) i 1-benzoilo-3-(4-metylopirydyn-2-ylo)tiomocznik- $\kappa S$ -1-benzoilo-3-(4-metylopirydyn-2-ylo)tiomocznik- $\kappa^2 N, S$ -jodomiedź(I) (kokryształ 1:1)

Substraty:

- 0,76 g (4 mmol)  
CuI
- 0,27 g (1 mmol)  
 $L^{22}$



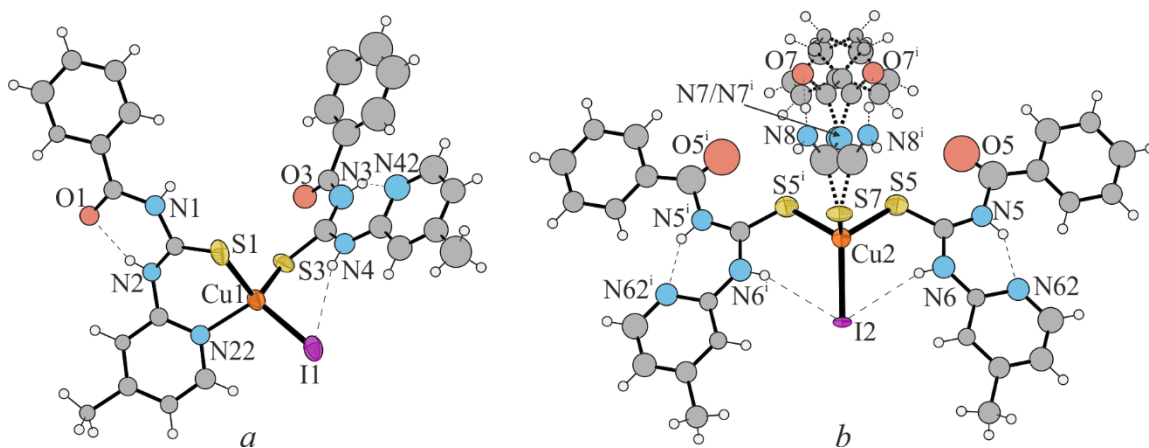
Skład pierwiastkowy:  $C_{93}H_{86}Cu_3I_3N_{20}O_7S_7$

[BW]

Podstawowe dane krystalograficzne:

$Pnam$  – układ rombowy

Temp. topnienia: 224(1)°C	$a = 25,065(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	$V = 9493(2)$ Å <sup>3</sup>
Gęstość: 1,673 g/cm <sup>3</sup>	$b = 7,5129(11)$ Å	$\beta = 90^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 50,410(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	$R = 22,12\%$



Rys. 157. Struktury rentgenograficzne cząsteczek występujących w sieci krystalicznej  $Cu^{14}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji. Anizotropowo zostały wyznaczone tylko najcięższe atomy (I, Cu, S). Operacja symetrii: (i)  $x, y, \frac{1}{2} - z$ .

Struktura  $Cu^{14}$  składa się z dwóch rodzajów kompleksów molekularnych. Pierwszy, w którym atom centralny połączony jest z dwoma ligandami organicznymi, a centrum koordynacyjne  $CuINS_2$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,93$ ). Jedna cząsteczka liganda przybrała konformację S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem  $N-H \cdots O$  i służy jako ligand kleszczowy, koordynując do atomu centralnego, zarówno przez atom siarki, jak również przez atom azotu znajdujący się w pierścieniu pirydynowym. Druga cząsteczka liganda przybrała

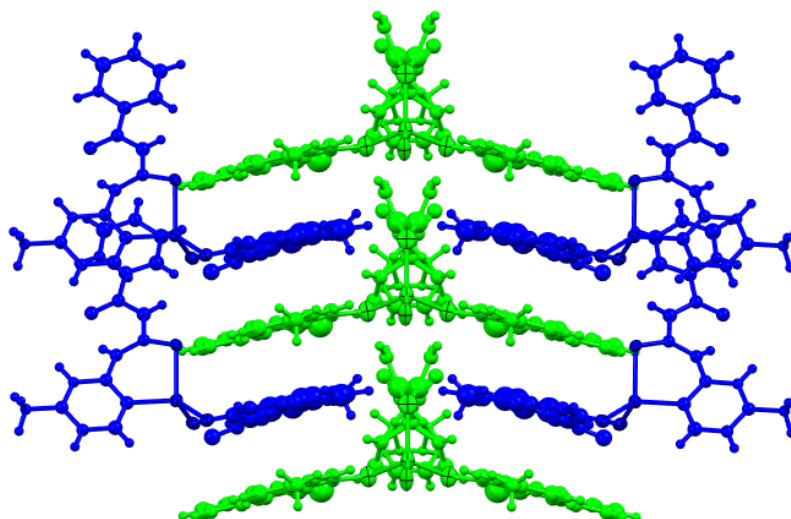


konformację U z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem N–H···N, a sam ligand koordynuje do atomu miedzi przez atom siarki grupy tiokarbonylowej. Struktura cząsteczki kompleksu stabilizowana jest dodatkowo przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H···I.

Drugi kompleks składa się z dwóch cząsteczek liganda  $L^{22}$  i jednej cząsteczki niepodstawionego 1-benzoilotiomocznika, które koordynują do atomu centralnego przez atomy siarki grup tiokarbonylowych. Centrum koordynacyjne  $CuIS_3$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,86$ ). Obie cząsteczki liganda przybrały konformację U z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H···N, tworząc jednocześnie wiązania wodorowe N–H···I. Związek ten leży w miejscu szczególnym komórki elementarnej – na płaszczyźnie symetrii, jednak sam nie wykazuje odpowiedniej symetrii, w związku z powyższym cząsteczka 1-benzoilotiomocznika jest nieuporządkowana w dwóch pozycjach.

Znajdująca się w strukturze cząsteczka niepodstawionego 1-benzoilotiomocznika powstała na etapie syntezy związku kompleksowego.

Cząsteczki *a* oddziałują z cząsteczkami *b* głównie poprzez oddziaływania warstwowe tworzone przez molekuly  $L^{22}$ , które przyjęły konformację U (Rys. 158).



Rys. 158. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze  $CuI^4$ . Na niebiesko zaznaczono cząsteczki *a*, na zielono cząsteczki *b* (Rys. 157).

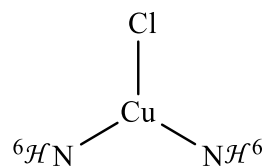
Ponadto cząsteczki  $L^{22}$  przyjmujące konformację S, tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe  $N1-H\cdots O3^{[x, 1+y, z]}$ , które łączą ze sobą cząsteczki kompleksu *a*. W wyniku powyższych oddziaływań powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku [010].

Cząsteczki niepodstawionego 1-benzoilotiomocznika tworzą międzycząsteczkowe wiązania N–H···S.

Kryształy uzyskane w wyniku omawianej syntezy były bardzo słabej jakości, co wpłynęło na wysoką wartość  $R_1 = 22,12\%$ . W związku z powyższym, w strukturze anizotropowo udokładnione są tylko najcięższe atomy (I, Cu i S). Reszta atomów została udokładniona izotropowo.

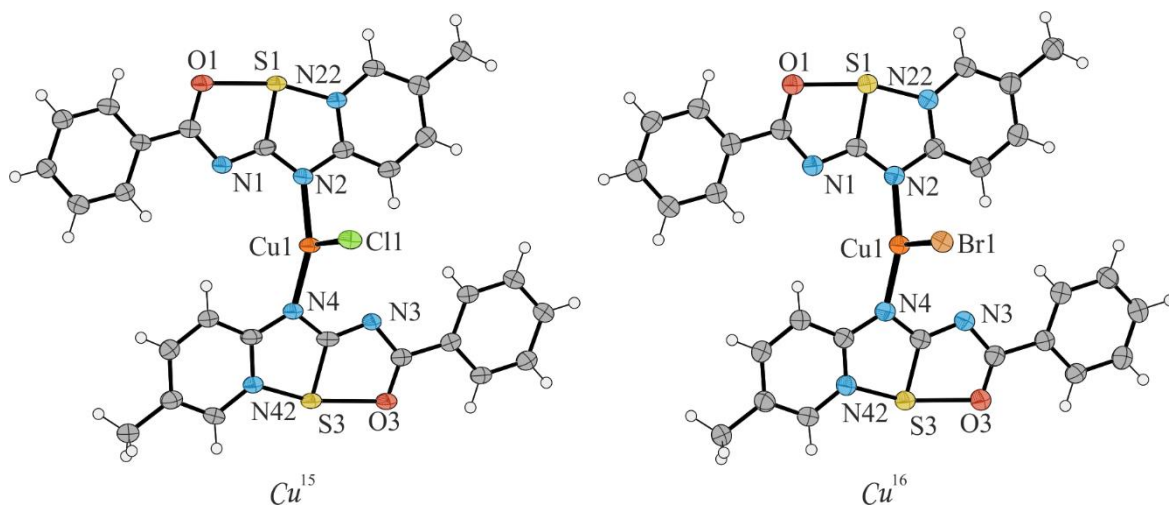
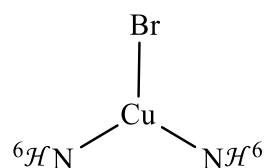
$Cu^{15} \equiv$  Chlorobis{2-fenyl-7-metylo-4 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksotiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo-  
[2,3-*a*]pirydyna- $\kappa N$ }miedź(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,40 g (4 mmol) CuCl	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClCuN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		
• 0,27 g (1 mmol) L <sup>23</sup>	[BW]	Podstawowe dane krystalograficzne:	
		P $\bar{1}$ – układ trójskośny	
Temp. topnienia: 233(1)°C	$a = 11,189(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 116,149(18)^\circ$	$V = 1292,6(6) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,638 g/cm <sup>3</sup>	$b = 11,500(3) \text{ \AA}$	$\beta = 107,38(2)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 11,934(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 91,59(2)^\circ$	$R = 6,87\%$



$Cu^{16} \equiv$  Bromobis{2-fenyl-7-metylo-4 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksotiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo-  
[2,3-*a*]pirydyna- $\kappa N$ }miedź(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,57 g (4 mmol) CuBr	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> BrCuN <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		
• 0,27 g (1 mmol) L <sup>23</sup>	[BW]	Podstawowe dane krystalograficzne:	
		P $\bar{1}$ – układ trójskośny	
Temp. topnienia: 235(1)°C	$a = 11,1680(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 116,547(5)^\circ$	$V = 1305,31(16) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,735 g/cm <sup>3</sup>	$b = 11,6140(8) \text{ \AA}$	$\beta = 107,749(5)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 12,0285(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 91,413(5)^\circ$	$R = 6,56\%$



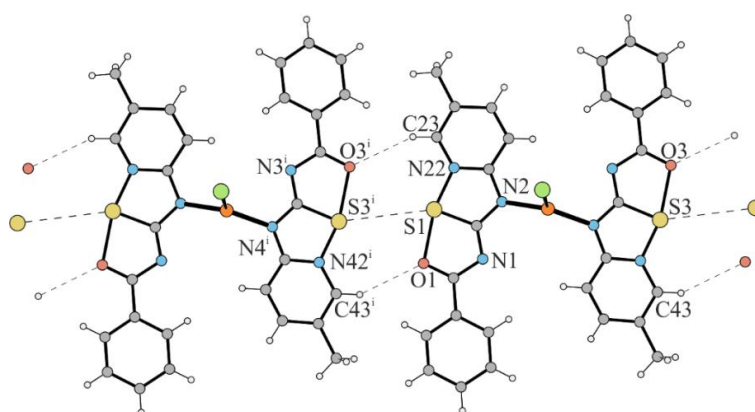
Rys. 159. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $Cu^{15}$  i  $Cu^{16}$  z wyeksponowanymi centrami koordynacji.

Związki te zostaną opisane razem, ponieważ wykazują duże podobieństwo strukturalne.  $Cu^{15}$  i  $Cu^{16}$  otrzymałem w wyniku reakcji  $L^{23}$  odpowiednio z CuCl i CuBr. Analiza komórek elementarnych tych związków wykazuje, że są one izostrukuralne: parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,005$ , zaś parametr izostrukuralności  $I' = 0,91$ .

Kompleksy te krystalizują w postaci rdzawopomarańczowych kryształów o pokroju wrzecionowatym. W przypadku pierwszej reakcji (z CuCl) zaobserwowałem również powstawanie bezbarwnych bloków, które okazały się cykliczną pochodną liganda benzoilotiomocznikowego ( $\mathcal{H}^6$ ). Związki te powstały najprawdopodobniej dlatego, że reakcja była prowadzona w obecności tlenu i jony miedzi(I) mogły utlenić się do jonów miedzi(II). Spowodowało to, że cząsteczki  $L^{23}$  uległy oksydacyjnej heterocyklizacji i przereagowały z chlorkiem/bromkiem miedzi(I) pełniąc rolę ligandów *N*-donorowych.

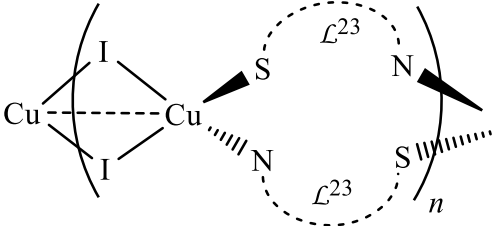
$Cu^{15}$  i  $Cu^{16}$  są kompleksami jednordzeniowymi, w których atomy centralne mają LK = 3, a centra koordynacyjne Cu(Cl/Br)N<sub>2</sub> przyjmują geometrię trójkątną płaską. W obu przypadkach odległość atomu miedzi od płaszczyzny rozciągniętej na atomach pierwszej sfery koordynacyjnej wynosi 0,028 Å. W przypadku  $Cu^{15}$  płaszczyzny rozciągnięte na rdzeniach ligandów przecinają się pod kątem 15,30°, natomiast w przypadku  $Cu^{16}$  pod kątem 12,86°.

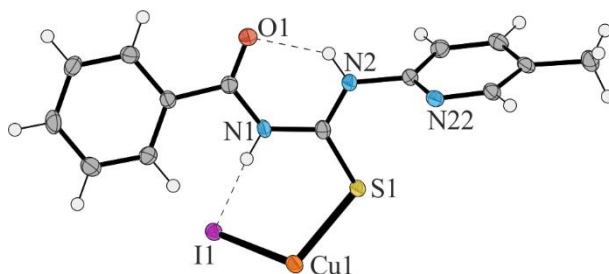
W strukturach tych związków można wyróżnić słabe wiązania wodorowe C–H···(Cl/Br), które powodują tworzenie się łańcuchów. Propagację w dwóch kolejnych wymiarach zapewnia występowanie słabych wiązań wodorowych C–H···O z jednoczesnym udziałem oddziaływań S···S (Rys. 160). Oddziaływania te są analogiczne do omówionych wcześniej występujących w strukturach krystalicznych cyklicznych pochodnych BzPyTu i BzPyrTu (Rys. 113 i Rys. 120). Ponadto w strukturach tych odnaleźć można oddziaływania warstwowe, które dodatkowo stabilizują sieć krystaliczną.



Rys. 160. Wiązania wodorowe C–H···O i oddziaływania S···S między ligandami w związku  $Cu^{15}$ . Operacja symetrii: (i)  $x, -1 + y, -1 + z$ .

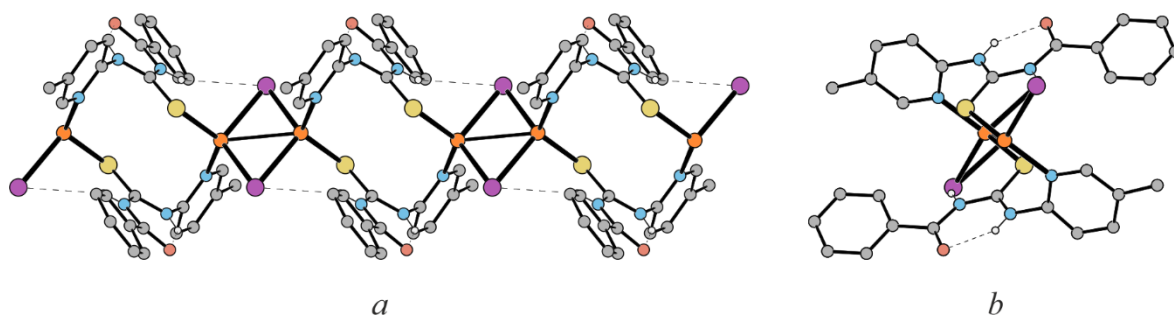
$Cu^{17} \equiv$  Katena-poli{[ $\mu$ -(1-benzoilo-3-(5-metylopiryd-2-ylo)tiomocznik- $\kappa S$ )]-[ $\mu$ -(1-benzoilo-3-(5-metylopiryd-2-ylo)tiomocznik- $\kappa N$ )]-miedź(I)-di- $\mu$ -jodo}

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{14}H_{13}CuIN_3OS$		
• 0,76 g (4 mmol) CuI	[BW]		
• 0,27 g (1 mmol) $L^{23}$	Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 223(1)°C	$a = 8,1549(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 66,043(8)^\circ$	$V = 755,15(14) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,031 g/cm <sup>3</sup>	$b = 9,3634(10) \text{ \AA}$	$\beta = 86,532(8)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 10,9999(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 79,707(8)^\circ$	$R = 3,08\%$



Rys. 161. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cu^{17}$  z wyeksponowanym centrum koordynacji i zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi.

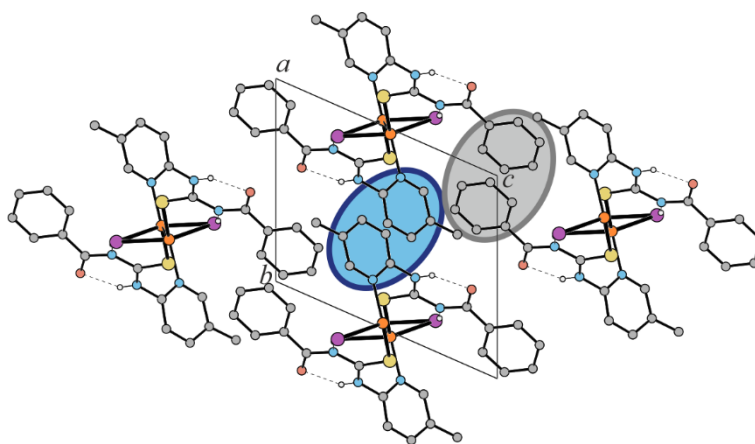
Związek  $Cu^{17}$  jest przykładem polimeru koordynacyjnego (CP), a nie hybrydowego łańcucha nieorganicznego, powstałego w wyniku reakcji halogenku miedzi(I) z ligandem benzoilotiomocznikowym. Pomimo tego, że procedura syntetyczna była identyczna jak w przypadku  $Cu^{15}$  i  $Cu^{16}$ , to jony jodkowe mają na tyle silne właściwości redukujące, że w wyniku omawianej reakcji nie dochodzi do oksydacyjnej cyklizacji liganda z utworzeniem 2-fenyl-7-metylo-4 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksotiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo[2,3-*a*]pirydyny. Zamiast tego, tworzony jest łańcuch, w którym (zgodnie z zamierzeniami) ligand BzPyTu łączy się z atomem miedzi nie tylko przez atom siarki, ale także przez atom azotu pierścienia pirydynowego. Centrum koordynacyjne  $CuI_2NS$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,82$ ). Cząsteczki BzPyTu nie zachowują się jak ligand kleszczowy, tylko pełnią funkcję liganda mostkującego łącząc dwa dwujądrowe centra koordynacyjne. W wyniku powyższych oddziaływań powstają dwa, na przemian występujące, centrosymetryczne pierścienie: mały  $Cu_2I_2$  oraz duży  $Cu_2(L^{23})_2$ . Odległości między atomami miedzi w pierścieniu  $Cu_2I_2$  są równe 2,8407(2) Å, natomiast w dużym pierścieniu 5,4493(5) Å. Łańcuchy rozchodzą się wzdłuż kierunku [100] (Rys. 162).



Rys. 162. Fragment łańcucha  $Cu^{17}$  widziany prostopadle – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości rysunku.

Cząsteczki liganda organicznego zachowały konformację typu S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H $\cdots$ O. Drugi atom azotu bierze udział w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym N–H $\cdots$ I, które dodatkowo stabilizuje strukturę polimeru. Pierścień pirydynowy pochodzący z użytej aminy jest prawie prostopadły do pierścienia S(6) – kąt dwuścienny wynosi 80,253(9)°.

W omawianej strukturze zauważyć można oddziaływania warstwowe między pierścieniami A $\cdots$ A $^{[1-x, -y, -z]}$  o parametrach  $d = 3,7282(4)$  Å,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,1286(6)$  Å oraz C $\cdots$ C $^{[-x, 1-y, 1-z]}$   $d = 3,6443(5)$  Å,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,1565(6)$  Å, które spajają sąsiadujące łańcuchy (Rys. 163).

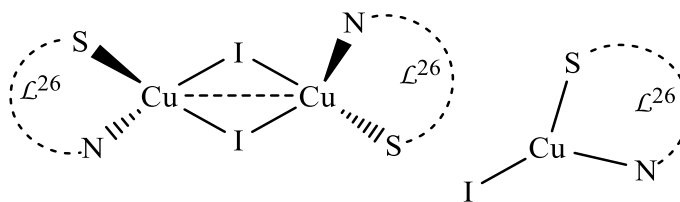


Rys. 163. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Cu^{17}$  widziane w kierunku rozchodzenia się łańcuchów. Na szaro zaznaczono rejony występowania oddziaływań warstwowych między pierścieniami A $\cdots$ A, a na niebiesko między pierścieniami C $\cdots$ C. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości rysunku.

$Cu^{18} \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(4-metylopirymidyn-2-ylo)tiomocznik- $\kappa^2S,N$ ]-bis-( $\mu$ -jodo)-dimiedź(I)  
i 1-benzoilo-3-(4-metylopirymidyn-2-ylo)tiomocznik- $\kappa^2S,N$ -jodomiedź(I) (kokryształ 1:1)

Substraty:

- 0,76 g (4 mmol)  
CuI
- 0,27 g (1 mmol)  
 $L^{26}$



Skład pierwiastkowy:  $C_{26}H_{24}Cu_2I_2N_8O_2S_2$

[BW]

Podstawowe dane krystalograficzne:

$P\bar{1}$  – układ trójskośny

Temp. topnienia: 216(1)°C

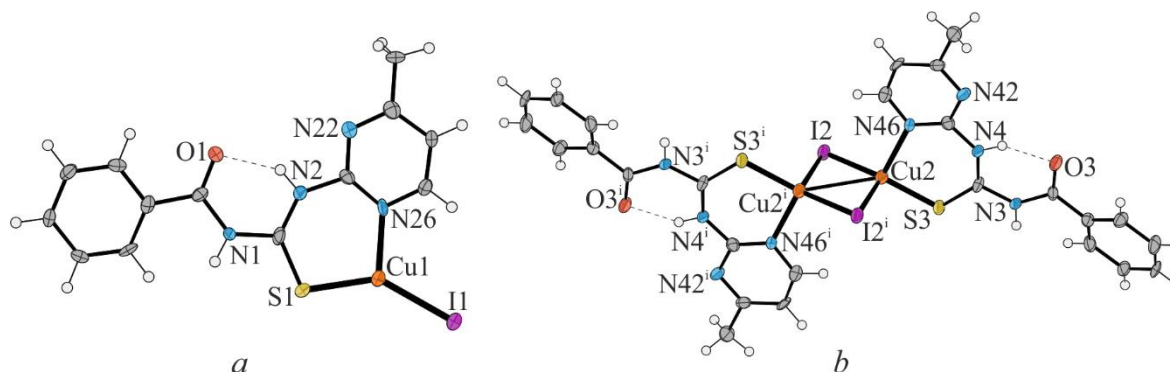
$a = 10,646(3) \text{ \AA}$      $\alpha = 111,830(17)^\circ$      $V = 1498,4(7) \text{ \AA}^3$

Gęstość: 2,051 g/cm<sup>3</sup>

$b = 12,442(2) \text{ \AA}$      $\beta = 109,634(18)^\circ$      $Z = 2$

Temp. pomiaru: 120 K

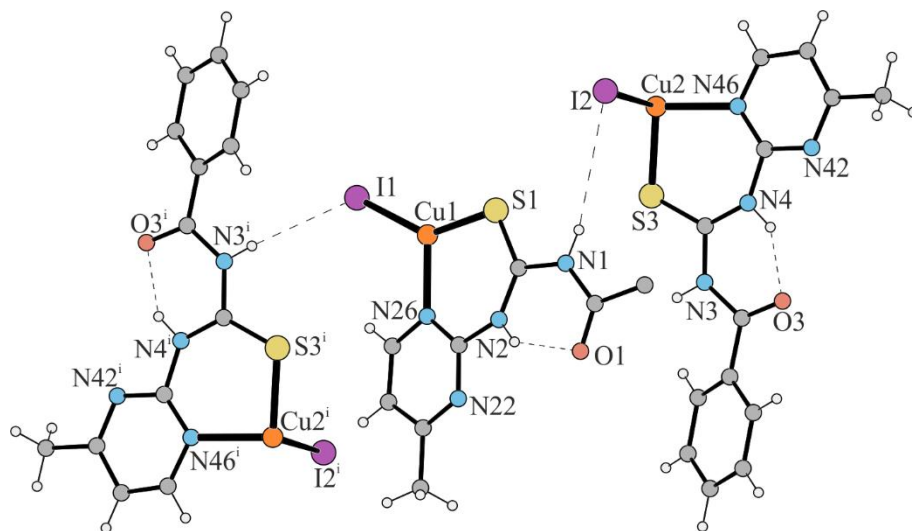
$c = 13,189(4) \text{ \AA}$      $\gamma = 92,556(17)^\circ$      $R = 5,16\%$



Rys. 164. Struktury rentgenograficzne cząsteczek występujących sieci krystalicznej  $Cu^{18}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanymi centrami koordynacji. Operacja symetrii: (i) –  $1 - x, 1 - y, -z$ .

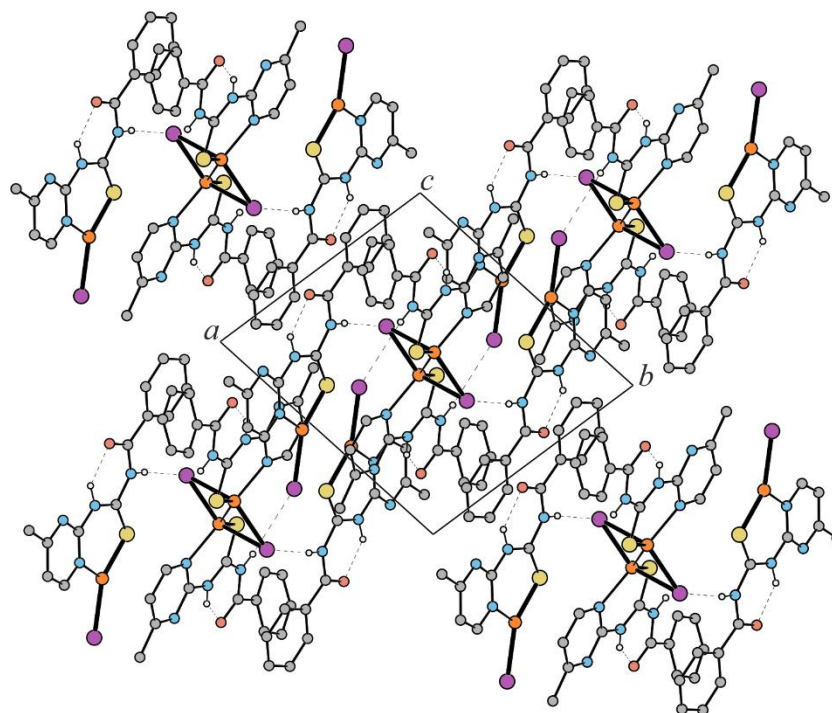
$Cu^{18}$  jest przykładem kokryształu, w skład którego skład wchodzi dwa rodzaje związków kompleksowych – związek jednordzeniowy i centrosymetryczny, dwurdzeniowy związek kompleksowy, posiadający bliskie kontakty  $Cu^I \cdots Cu^I$ . Odległość między atomami miedzi w pierścieniu  $Cu_2I_2$  jest równa 2,810(2) Å. Jony jodkowe mają na tyle silne właściwości redukujące, że w wyniku przeprowadzonej reakcji nie dochodzi do oksydacyjnej cyklizacji liganda. W obu kompleksach ligand zmienił konformację z U na S (z utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H $\cdots$ O).  $L^{26}$  pełni funkcję liganda kleszczowego i koordynuje do centrum metalicznego przez atom siarki i atom azotu wchodzącego w skład pierścienia pirymidynowego.

W przypadku związku jednordzeniowego centrum koordynacyjne CuNS przyjmuje geometrię trójkątną płaską, natomiast w związku dwurdzeniowym Cu<sub>2</sub>NS nieznacznie zniekształconego tetraedru (nie uwzględniając kontaktów Cu<sup>1</sup>...Cu<sup>1</sup>  $\tau_4' = 0,93$ ). Zarówno w związku jednordzeniowym, jak i dwurdzeniowym pozostałe atomy azotu rdzenia tiomocznikowego biorą udział w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych N-H...I (Rys. 165).



Rys. 165. Wiązania wodorowe występujące między cząsteczkami kompleksów *a* i *b* (Rys. 164). Dla przejrzystości rysunku usunięto pierścieni fenylowy z cząsteczki *a*. Operacja symetrii: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ .

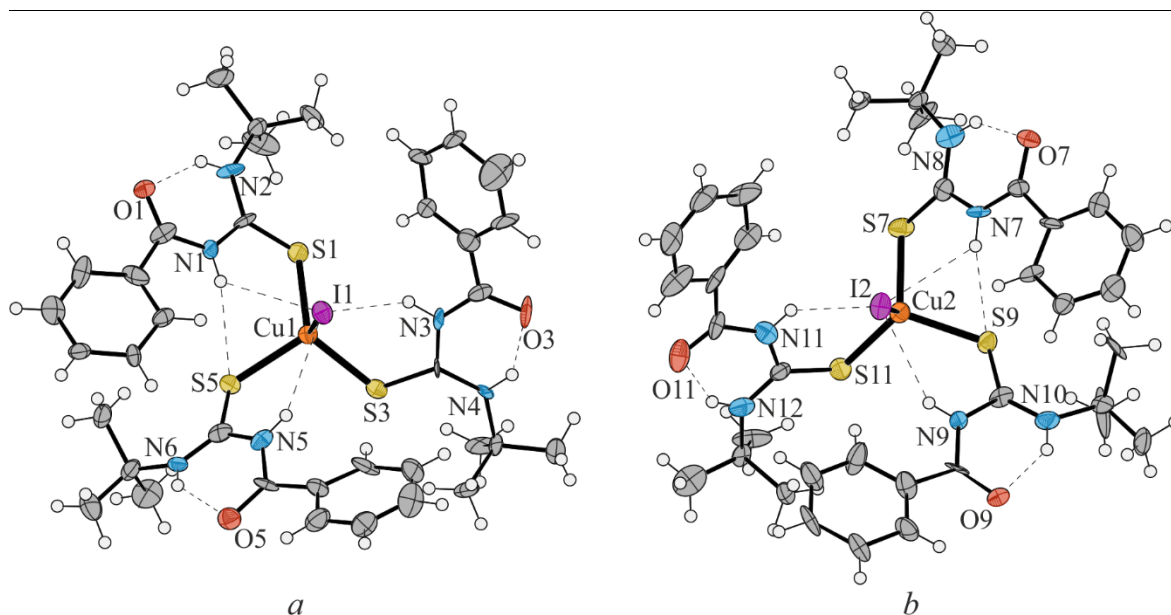
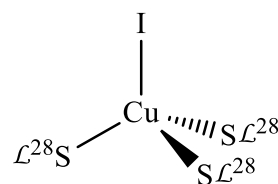
Ponadto jeden i drugi związek tworzy słabe oddziaływania C-H...N z nieskoordynowanym atomem azotu pierścienia pirymidynowego. Strukturę krystaliczną stabilizują dodatkowo liczne oddziaływania warstwowe (Rys. 166).



Rys. 166. Upakowanie cząsteczek w kryształku związku Cu<sup>18</sup> widziane w kierunku [100]. Wiązania C-H pominięto dla przejrzystości.

$Cu^{19} \equiv \text{Tris}(1\text{-benzoilo-3-}t\text{-tert-butylotiocznik-}\kappa\text{S})\text{jodomiedź(I)}$

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,76 g (4 mmol) CuI	C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> CuIN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		
• 0,24 g (1 mmol) L <sup>28</sup>	[BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	P2 <sub>1</sub> /n – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 198(1)°C	a = 10,268(4) Å	α = 90°	V = 8242(8) Å <sup>3</sup>
Gęstość: 1,450 g/cm <sup>3</sup>	b = 38,65(3) Å	β = 94,92(3)°	Z = 8
Temp. pomiaru: 120 K	c = 20,845(8) Å	γ = 90°	R = 14,49%

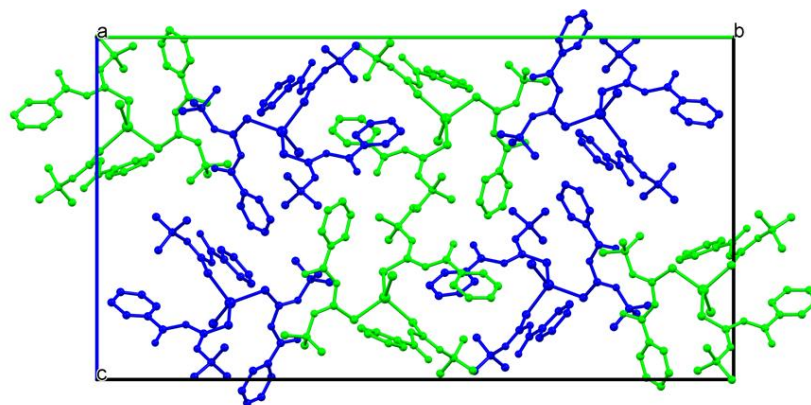


Rys. 167. Struktury rentgenograficzne cząsteczek występujących w sieci krystalicznej  $Cu^{19}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji.

W części niezależnej symetrycznie struktury  $Cu^{19}$  znajdują się dwie cząsteczki kompleksu (Rys. 167). Są one kolejnymi przykładami jednordzeniowych związków kompleksowych, w których atomy centralne mają LK = 4, a centra koordynacyjne  $CuIS_3$  przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru (Cu1:  $\tau_4' = 0,92$ ; Cu2:  $\tau_4' = 0,95$ ).

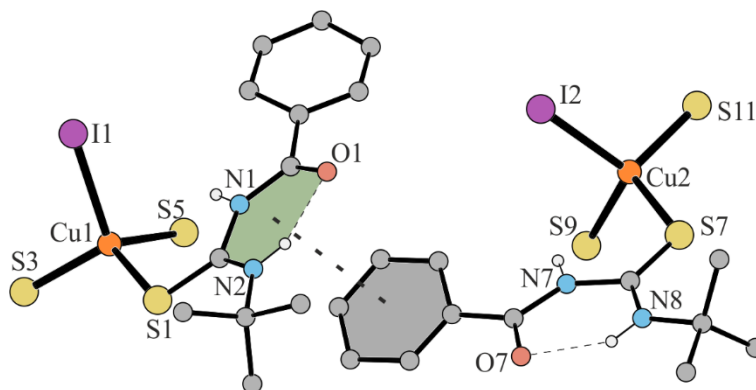
Cząsteczki kompleksów tworzą trzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···I oraz jedno N–H···S. Ponadto strukturę stabilizują słabe wiązania C–H···S. Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami kompleksu występują głównie wiązania wodorowe N–H···O oraz słabe wiązania C–H···S i C–H···O. Niezależnie symetrycznie cząsteczki kompleksu tworzą dwa rodzaje łańcuchów (Rys. 168).





Rys. 168. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Cu^{19}$  widziane w kierunku [100]. Na niebiesko zaznaczono cząsteczki *a*, zaś na niebiesko cząsteczki *b* (Rys. 167). Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

Między sąsiadującymi cząsteczkami znajdującymi się w części niezależnej symetrycznie wyróżnić można oddziaływanie warstwowe występujące pomiędzy pierścieniami A(C71-C76)⋯B(O1,C10,N1,C1,N2) o parametrach  $d = 3,7857(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 18,927(10)^\circ$  (Rys. 169).



Rys. 169. Oddziaływanie warstwowe występujące między cząsteczkami kompleksów znajdującymi się w strukturze  $Cu^{19}$ . Fragmenty cząsteczek niebiorące udziału w oddziaływaniach oraz wiązania C–H zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

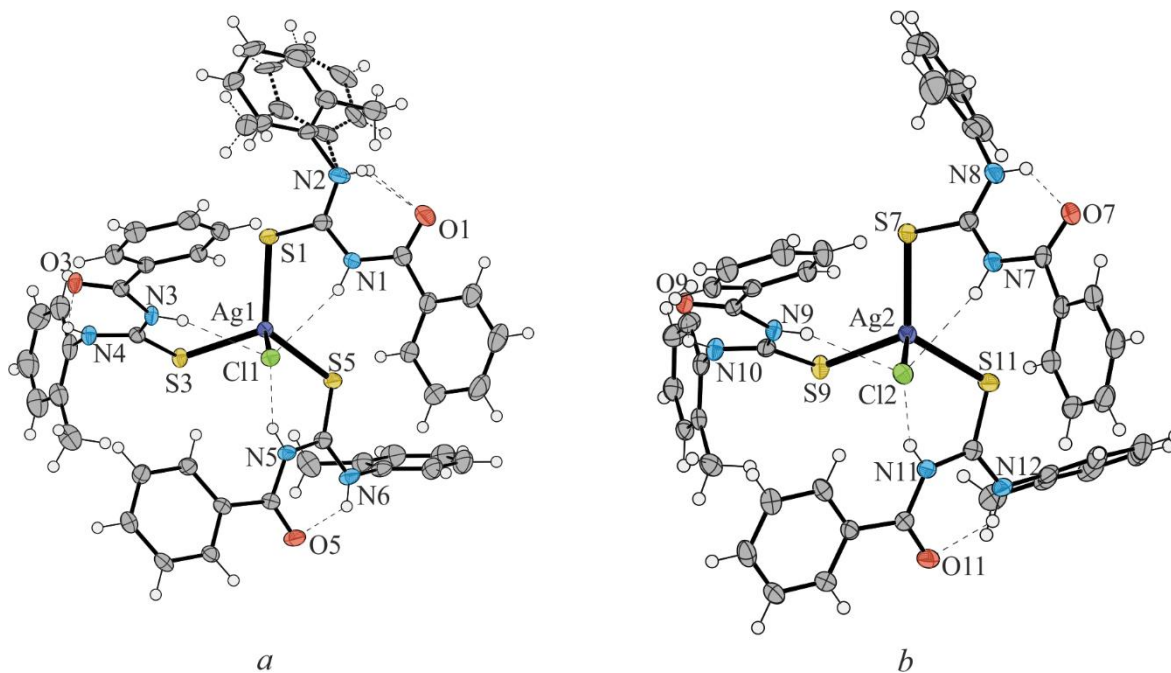
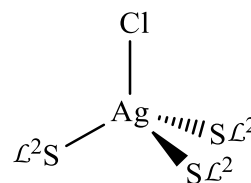
Strukturę krystaliczną stabilizują ponadto liczne międzycząsteczkowe oddziaływania C–H⋯I i C–H⋯S.

Kryształy uzyskane w wyniku omawianej syntezy były bardzo słabej jakości, co wpłynęło na wysoką wartość  $R_1 = 14,49\%$ .

## 4.8. Związki kompleksowe srebra(I)

$Ag^I \equiv$  Tris[1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]chlorosrebro(I)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,56 g (4 mmol) AgCl	C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> AgClN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		
• 0,27 g (1 mmol) $L^2$	[BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	$P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 196(1)°C	$a = 11,9216(6)$ Å	$\alpha = 100,315(4)^\circ$	$V = 4414,1(4)$ Å <sup>3</sup>
Gęstość: 1,436 g/cm <sup>3</sup>	$b = 17,3241(8)$ Å	$\beta = 92,134(4)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 21,7396(10)$ Å	$\gamma = 90,112(4)^\circ$	$R = 3,39\%$

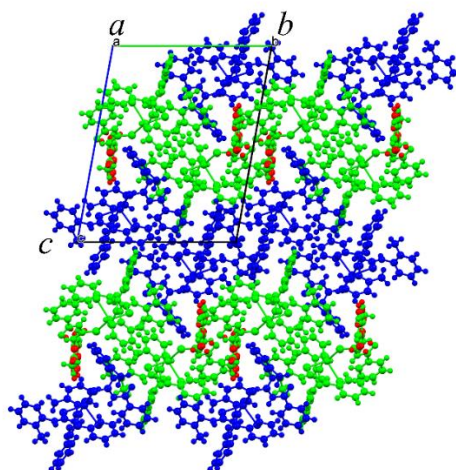


Rys. 170. Struktury rentgenograficzne cząsteczek występujących w sieci krystalicznej  $Ag^I$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji.

W części niezależnej symetrycznie znajdują się dwie cząsteczki kompleksu (Rys. 170). Kompleksy wchodzące w skład struktury  $Ag^I$  są związkami jednordzeniowymi, w których atomy centralne mają LK = 4 i centra koordynacyjne  $AgClS_3$  przyjmują geometrię nieznacznie zniekształconego tetraedru (Ag1:  $\tau_4' = 0,83$ ; Ag2:  $\tau_4' = 0,86$ ), a stosunek liganda do części nieorganicznej jest równy 3:1. Związek ten jest jedynym przedstawicielem kompleksów 1-ac-3-monotu z halogenkami srebra.

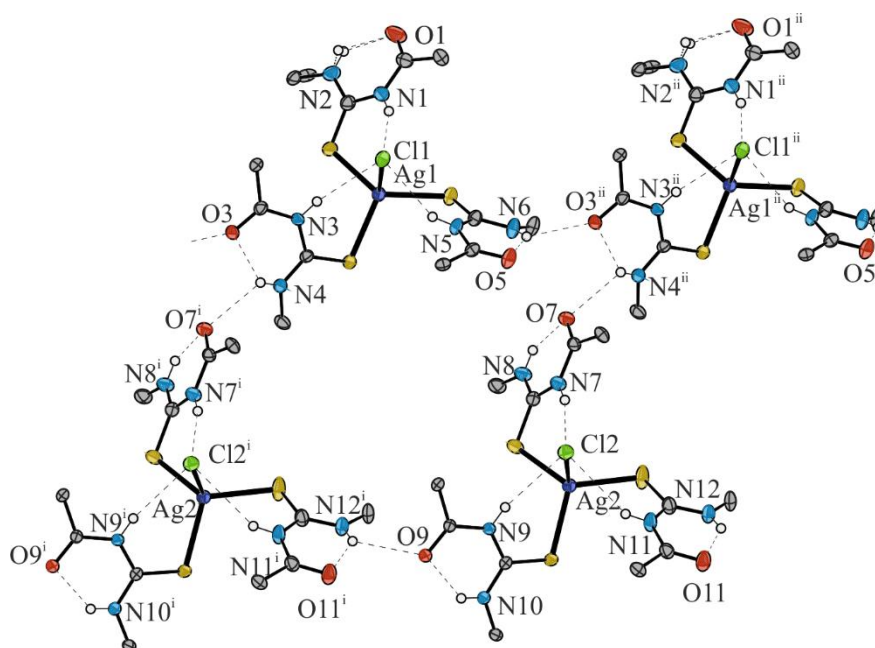
Dwie cząsteczki kompleksu, które znajdują w części niezależnej symetrycznie nieznacznie różnią się między sobą (w  $a$  jeden toliłowy pierścień jest nieuporządkowany w dwóch pozycjach).

Wszystkie amidowe atomy azotu biorą udział w wiązaniach wodorowych N–H···Cl. Ponadto nie tworzą się wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H···S, co różni ten związek od miedziowych analogów. Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami kompleksu występują głównie wiązania wodorowe N–H···O oraz słabe wiązania C–H···S i C–H···O. Niezależnie symetrycznie cząsteczki kompleksu tworzą dwa rodzaje płaszczyzn rozchodzących się równoległe do płaszczyzny (001) (Rys. 171).



Rys. 171. Upakowanie cząsteczek w strukturze  $Ag^1$ . Na zielono zaznaczono cząsteczki *a*, na niebiesko cząsteczki *b*, na czerwono nieuporządkowane pierścienie toluilowe (Rys. 170).

W obu cząsteczkach kompleksów, dwa z trzech ligandów biorą udział w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych N–H···O (Rys. 172).



Rys. 172. Sieć wiązań wodorowych występujących w strukturze  $Ag^1$ . Pierścienie fenylowe pominięto dla przejrzystości rysunku. Operacje symetrii: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $1 + x, y, z$ .

## 4.9. Związki kompleksowe kadmu(II)

$Cd^1 \equiv \text{Poli}\{[1\text{-benzoilo-3-(3-bromofenylo)tiomocznik-}\kappa S]-\mu_3\text{-chloro-}\mu\text{-chlorokadm(II)}\}$

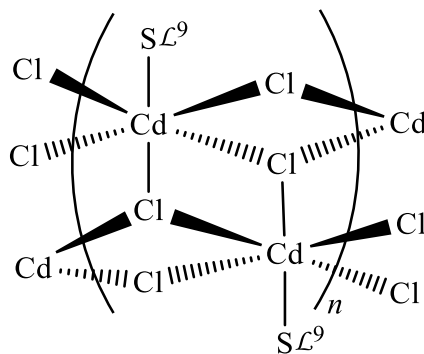
Substraty:

- 0,27 g (1 mmol)  
CdCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O
- 0,34 g (1 mmol)  
L<sup>9</sup>

Skład pierwiastkowy:  
C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrCdCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OS

[BW]

Podstawowe dane  
krystalograficzne:  
P2<sub>1</sub>/c – układ jednoskośny



Temp. topnienia:  
354(1)°C

$a = 19,0178(16) \text{ \AA}$   $\alpha = 90^\circ$

$V = 1637,9(2) \text{ \AA}^3$

Gęstość: 2,103 g/cm<sup>3</sup>

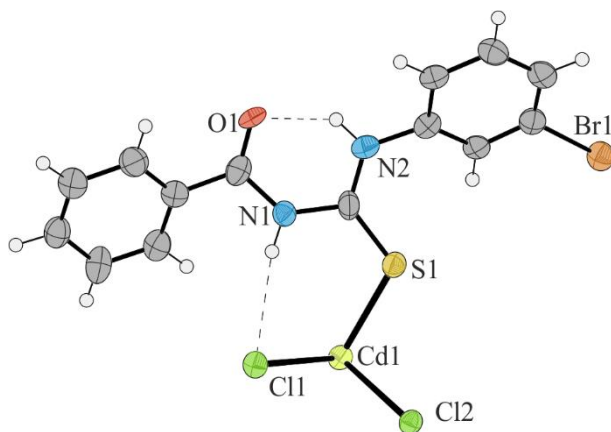
$b = 3,8286(2) \text{ \AA}$

$\beta = 106,040(6)^\circ$   $Z = 4$

Temp. pomiaru: 120 K

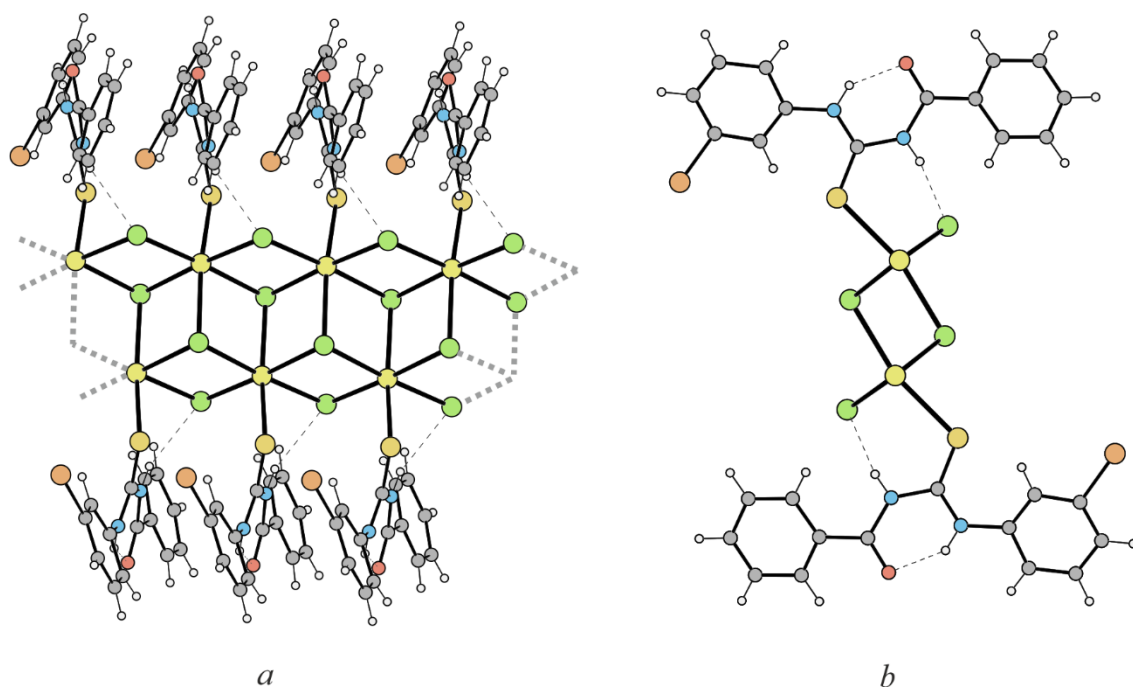
$c = 23,4059(17) \text{ \AA}$   $\gamma = 90^\circ$

$R = 18,08\%$



Rys. 173. Struktura rentgenograficzna fragmentu związku  $Cd^1$  z wyeksponowanym centrum koordynacji i zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi.

Związek ten jest przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego utworzonego z chlorku kadmu(II) i liganda benzoilotiomocznikowego. Atom kadmu w tym łańcuchu posiada LK = 6. Ułożenie atomów wokół atomu centralnego może być opisane jako zniekształcony oktaedr (w kierunku bipyramidy tetragonalnej), w którym cztery atomy chloru leżą w pozycjach ekwatorialnych, a atom siarki i jeden atom chloru w pozycjach aksjalnych. Powyższe oktaedryczne centra połączone są ze sobą poprzez cztery boki, tworząc podwójny łańcuch leżący na osi śrubowej 2<sub>1</sub> (Rys. 174).



Rys. 174. Fragment łańcucha  $Cd^1$  widziany prostopadle –  $a$  oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia –  $b$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

Ligand organiczny zachował konformację  $S$  z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem  $S(6)$ . Między cząsteczkami ligandów a rdzeniem nieorganicznym występują głównie wiązania wodorowe  $N-H\cdots Cl$  oraz słabe oddziaływania  $C-H\cdots Cl$ . Powstały *quasi*-aromatyczny, sześcioczłonowy pierścień oddziałuje z innymi pierścieniami  $S(6)$ . Odległość między ich centroidami jest równa długości krystalograficznej osi  $b$  i wynosi  $3,8286(2)$  Å z przesunięciem  $S_i = 1,60783(18)$  Å ( $\rightarrow$  Rys. 42). Struktura jest także stabilizowana przez klasyczne oddziaływania między pierścieniami  $A\cdots A$  i  $C\cdots C$ , w których odległości między centroidami pierścieni są także równe krystalograficznemu okresowi  $b$ . Sąsiadujące łańcuchy spajane są poprzez centrosymetryczne dimery występujące między pierścieniami  $C$  z wykorzystaniem oddziaływań  $C-H\cdots Br$ . Ponadto pierścienie  $A$  oddziałują z atomami chloru poprzez oddziaływania  $C-H\cdots Cl$ .

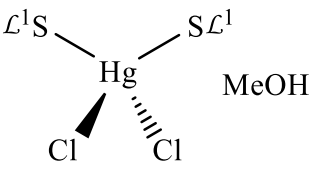
Spośród wielu wykonanych przeze mnie syntez związków kompleksowych kadmu z 1-benzoilotiomocznikami tylko ten związek wykrył się w postaci monokryształów nadających się do pomiarów dyfrakcyjnych. Związek o bardzo podobnej strukturze otrzymałem, stosując 1-benzoil-3-(3-metoksyfenyl)otiomocznik oraz chlorek rtęci(II) ( $\rightarrow Hg^{18}$ ).

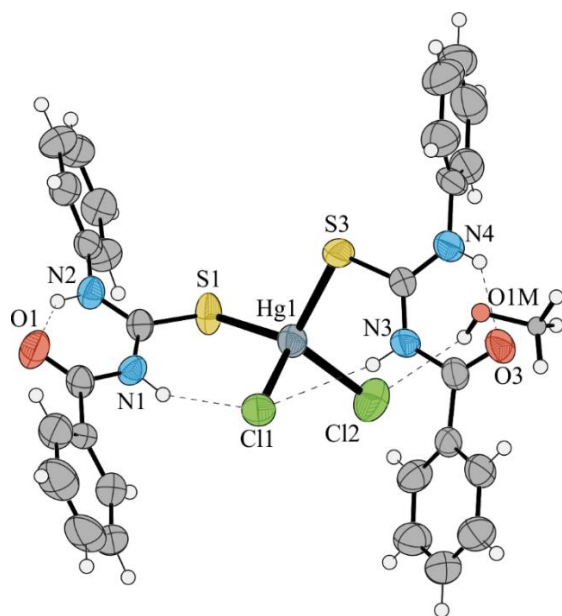
## 4.10. Związki kompleksowe rtęci(II)

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymałem 28 związków kompleksowych halogenków rtęci(II) z ligandami benzoilotiomocznikowymi. Związki  $Hg^1$ - $Hg^{13}$  są już opisane w moim projekcie inżynierskim lub pracy magisterskiej, związki  $Hg^{25}$ ,  $Hg^{26}$  i  $Hg^{28}$  są opisane w rozprawie doktorskiej dr. inż. Andrzeja Okuniewskiego. W związku z tym, że pokrywają się one z moimi badaniami, przedstawię ich krótki opis, aby móc je porównać do nowo otrzymanych związków i wyciągnąć więcej wniosków o sposobie koordynacji ligandów benzoilotiomocznikowych do halogenków rtęci(II).

Część z przedstawionych badań została opublikowana [49, 50].

$Hg^1 \equiv$  Bis(1-benzoilo-3-fenylotiomocznik- $\kappa S$ )dichlorortęć(II) solwatowana metanolem (1:1)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,27 g (1 mmol) <math>HgCl_2</math></li> <li>0,25 g (1 mmol) <math>L^1</math></li> </ul>	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ·CH <sub>4</sub> O CSD: VOTXUZ, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	<i>Pbca</i> – układ rombowy		
Temp. topnienia: 118(1)°C	$a = 17,934(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 6243,3(6) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,737 g/cm <sup>3</sup>	$b = 11,923(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 8$
Temp. pomiaru: 293 K	$c = 29,198(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,9\%$

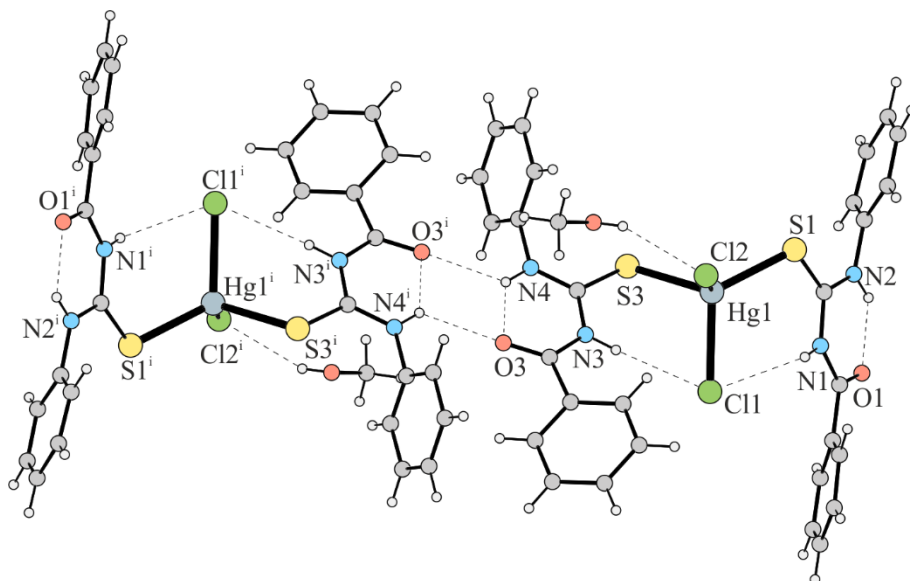


Rys. 175. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^1$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

Związek  $Hg^1$  jest przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego, w którym atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgCl_2S_2$  przyjmuje geometrię nieznacznie

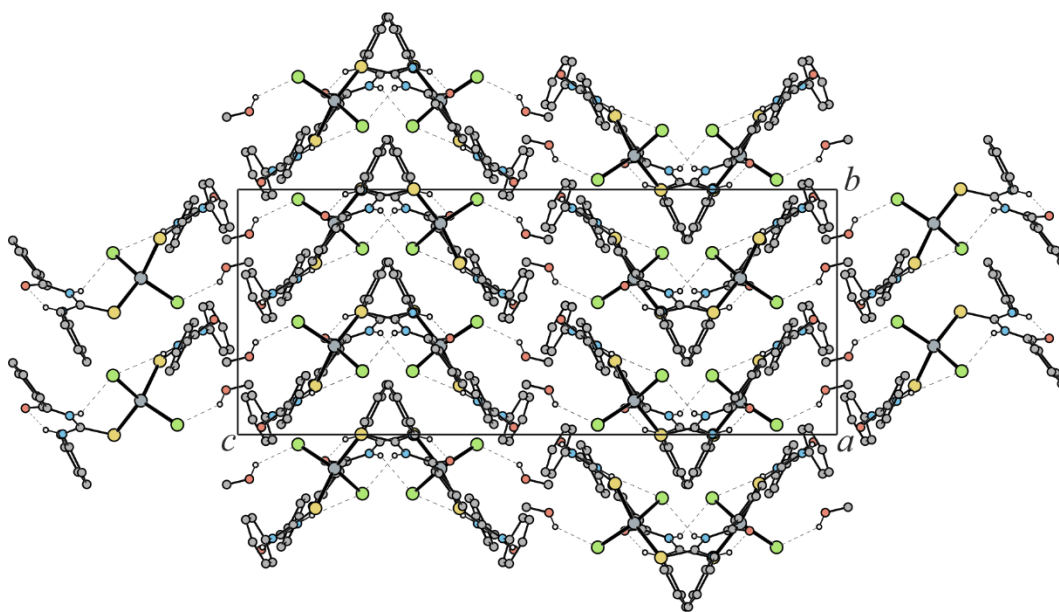
zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,92$ ). W części niezależnej symetrycznie znajduje się cała cząsteczka kompleksu oraz cząsteczka metanolu.

Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). W strukturze tego związku występują ponadto wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N1/N3–H···Cl1 (w których akceptorem wiązania jest jeden z dwóch niezależnych symetrycznie atomów chloru). Ponadto występuje wiązanie wodorowe O1M–H···Cl2 między cząsteczką metanolu a drugim atomem chloru. Ponadto jeden z niezależnych symetrycznie ligandów bierze udział w wiązaniu wodorowym N4–H···O3<sup>[1-x, 1-y, -z]</sup>, które powoduje powstawanie izolowanych dimerów (Rys. 176).



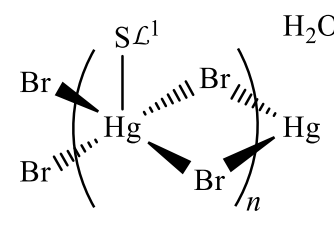
Rys. 176. Wiązania wodorowe występujące między cząsteczkami związku  $Hg^I$ . Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, -z$ .

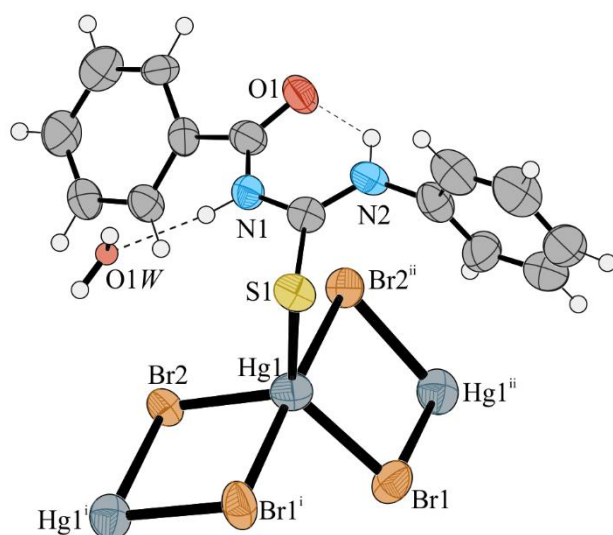
Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Rys. 177).



Rys. 177. Upakowanie cząsteczek w kryształce związku  $Hg^I$  widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Hg^2 \equiv$  Katena-poli{[(1-benzoilo-3-fenyloxiomocznik- $\kappa S$ )bromortęć(II)]di- $\mu$ -bromo}  
 hydratowana (1:1)

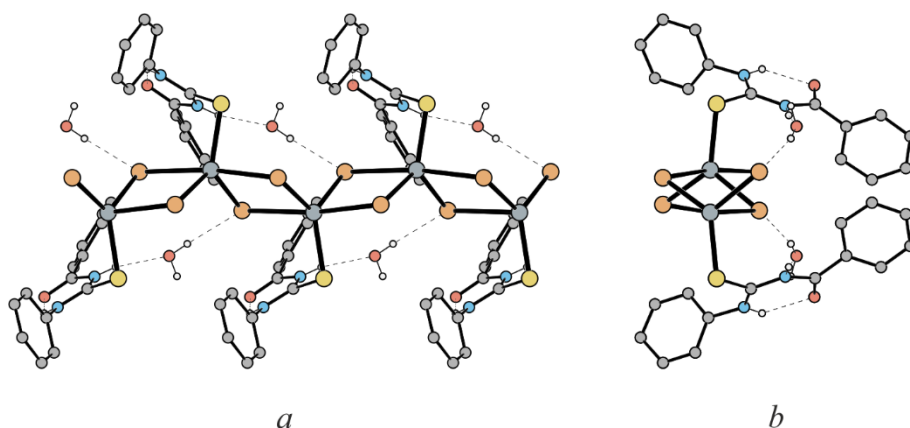
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,36 g (1 mmol) <math>HgBr_2</math></li> <li>0,25 g (1 mmol) <math>L^1</math></li> </ul>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> HgN <sub>2</sub> OS·H <sub>2</sub> O CSD: VOVRIJ, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	<i>Pbca</i> – układ rombowy		
Temp. topnienia:	$a = 18,594(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3471,5(4) \text{ \AA}^3$
168(1)°C	$b = 7,563(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 8$
Gęstość: 2,429 g/cm <sup>3</sup>	$c = 24,686(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 7,7\%$
Temp. pomiaru: 293 K			



Rys. 178. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^2$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Elipsoidę drgań termicznych cząsteczki wody pominięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ .

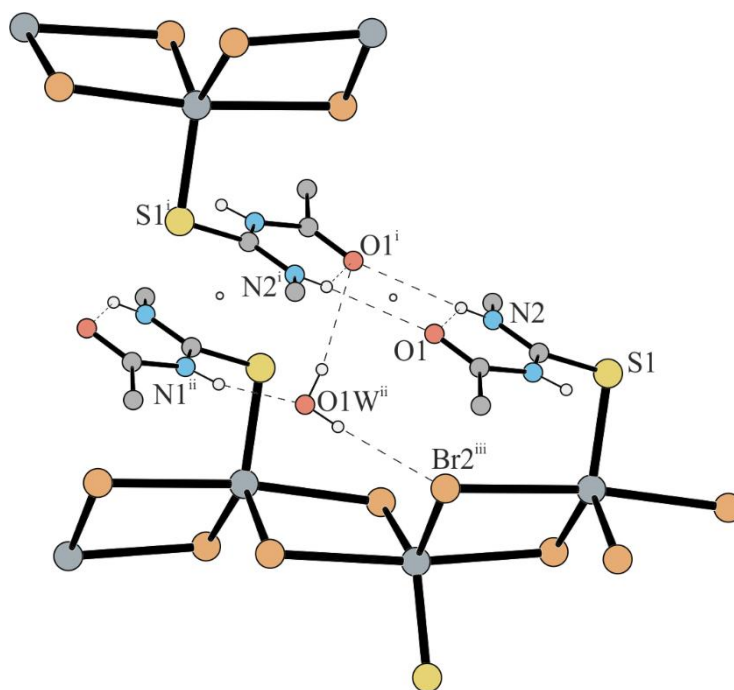
Związek  $Hg^2$  jest jednym z niewielu przykładów hybrydowych łańcuchów nieorganicznych, w których atom rtęci mając LK = 5 jest bezpośrednio związany z grupą tiokarbonylową. Centrum koordynacyjne  $HgBr_4S$  przyjmuje geometrię bliższą bipiramidzie trygonalnej niż piramidzie tetragonalnej ( $\tau_5 = 0,72$ ). Dwa atomy bromu są niezależnie symetrycznie i pełnią funkcję ligandów mostkujących, co skutkuje utworzeniem łańcucha rozchodzącego się w kierunku [010] (Rys. 179).





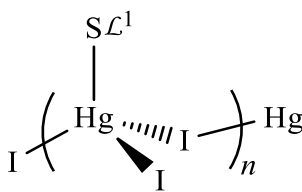
Rys. 179. Fragment łańcucha  $Hg^2$  widziany prostopadle – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

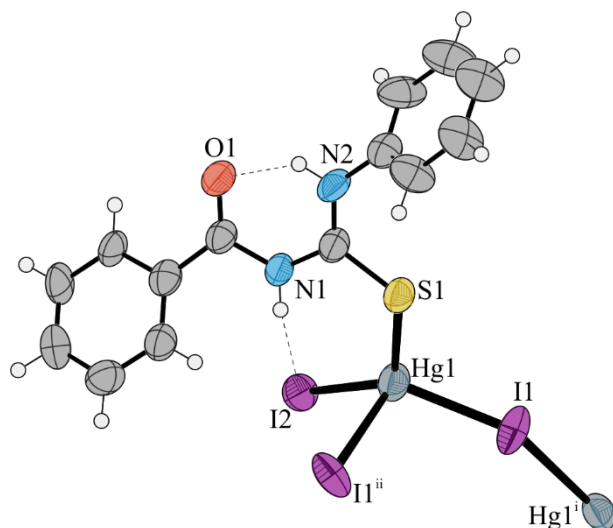
Ligand organiczny zachował konformację *S* z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem **S(6)**. W strukturę kompleksu wbudowały się cząsteczki wody, które wraz z międzycząsteczkowym, podwójnie rozgałęzionym wiązaniem N–H $\cdots$ O, spajają sąsiadujące łańcuchy. Opisany powyżej układ jest centrosymetryczny (Rys. 180).



Rys. 180. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące łańcuchy w strukturze  $Hg^2$ . Operacje symetrii: (i)  $-x, 2-y, -z$ ; (ii)  $x, 1+y, z$ ; (iii)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$ .

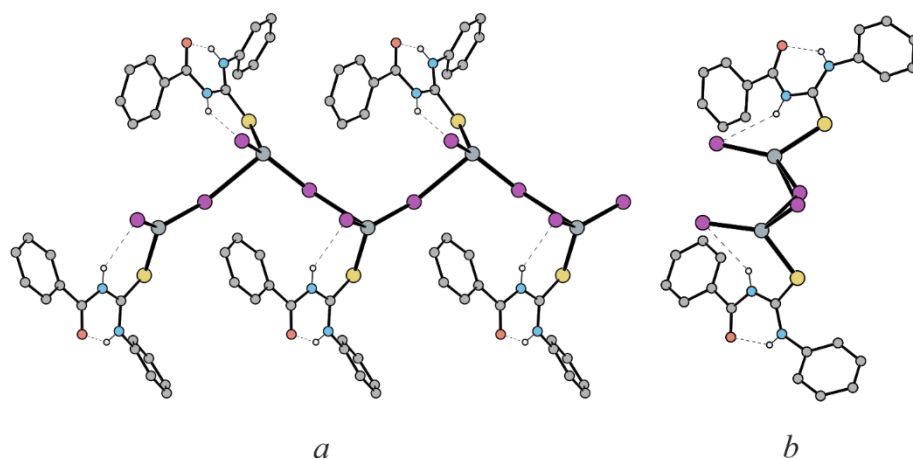
$Hg^3 \equiv$  Katena-poli{[(1-benzoilo-3-fenyliotiomocznik- $\kappa S$ )jodortęć(II)]- $\mu$ -jodo}

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,45 g (1 mmol) HgI <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> HgI <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S		
• 0,25 g (1 mmol) L <sup>1</sup>	CSD: VOVROP, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	Pbca – układ rombowy		
Temp. topnienia:	$a = 10,828(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3559,03 \text{ \AA}^3$
147(1)°C	$b = 8,742(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 8$
Gęstość: 2,653 g/cm <sup>3</sup>	$c = 37,598(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,9\%$
Temp. pomiaru: 293 K			



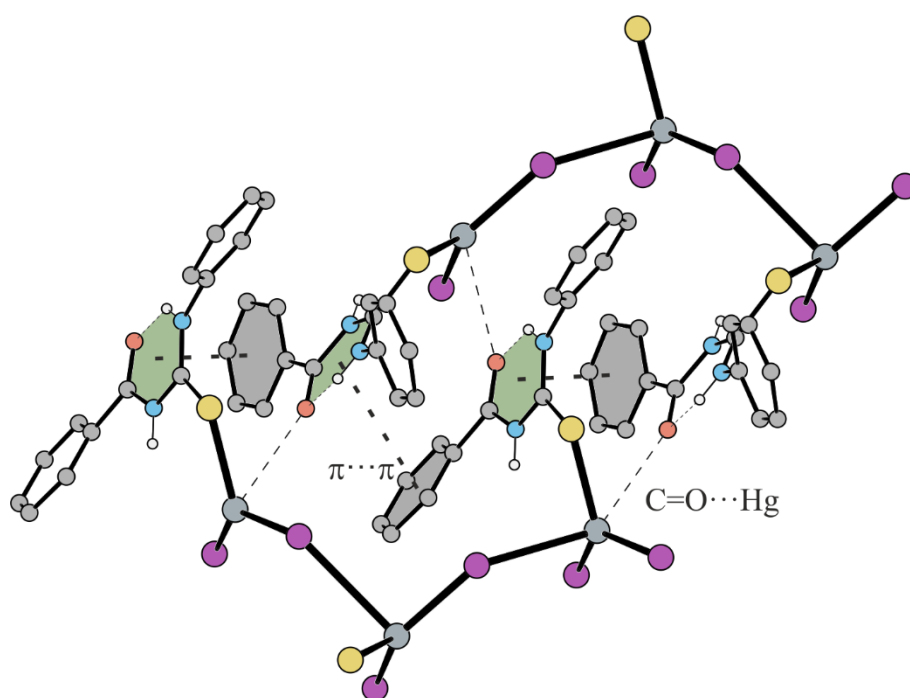
Rys. 181. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^3$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacje symetrii: (i)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ .

Związek ten jest przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, w którym atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne HgI<sub>3</sub>S przyjmuje geometrię znacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,67$ ). Jeden z niezależnych symetrycznie atomów jodu pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego łańcucha rozchodzącego się w kierunku [010] (Rys. 182), łańcuch leży na zgodnej z nim płaszczyźnie ślizgowej.



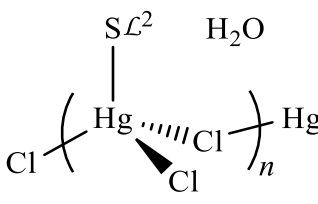
Rys. 182. Fragment łańcucha  $Hg_3$  widziany prostopadle – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

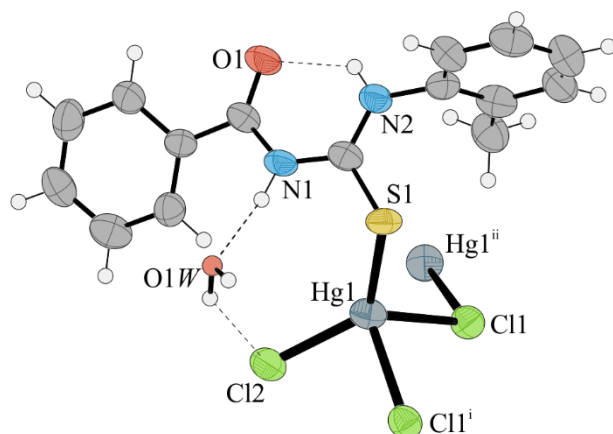
Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem  $S(6)$ , który bierze udział w oddziaływaniach warstwowych między pierścieniami  $A \cdots B^{[3/2 - x^{1/2} + y + z]}$  o parametrach  $d = 3,845 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,76$ . Oddziaływania te spajają sąsiadujące łańcuchy. Na uwagę zasługuje niska wartość parametru  $\tau_4' = 0,67$ , co może być spowodowane bliskimi kontaktami między grupą karbonylową a atomem rtęci:  $d = 3,333(9) \text{ \AA}$  (Rys. 183).



Rys. 183. Oddziaływania warstwowe między sąsiadującymi łańcuchami oraz bliskie kontakty  $C=O \cdots Hg$ . Atomy wodoru pierścieni fenylowych zostały pominięte dla przejrzystości.

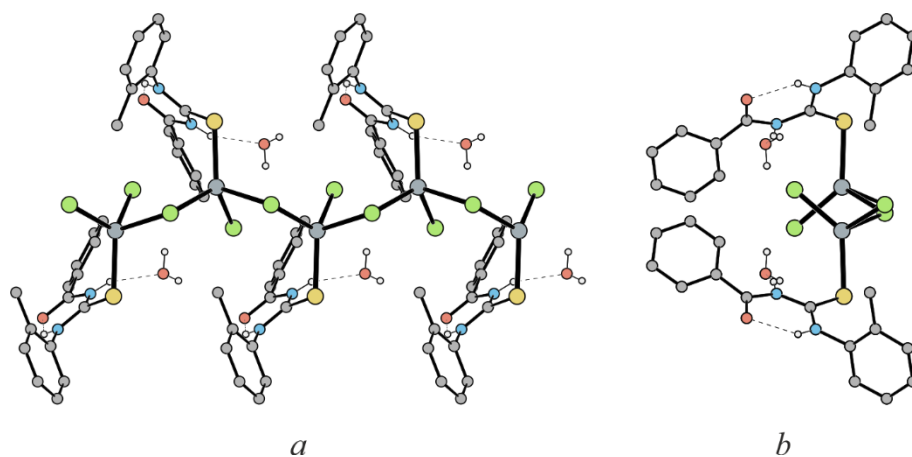
$Hg^4 \equiv$  Katena-poli{ [[1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]chlorortęć(II)]- $\mu$ -chloro} hydratowana (1:1)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,27 g (1 mmol) $HgCl_2$	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>2</sub> OS · H <sub>2</sub> O		
• 0,27 g (1 mmol) $L^2$	CSD: VOVRUV, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	<i>Pbca</i> – układ rombowy		
Temp. topnienia:	$a = 19,470(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3526,5(6) \text{ \AA}^3$
168(1)°C	$b = 7,553(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 8$
Gęstość: 2,109 g/cm <sup>3</sup>	$c = 23,982(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 7,1\%$
Temp. pomiaru: 293 K			



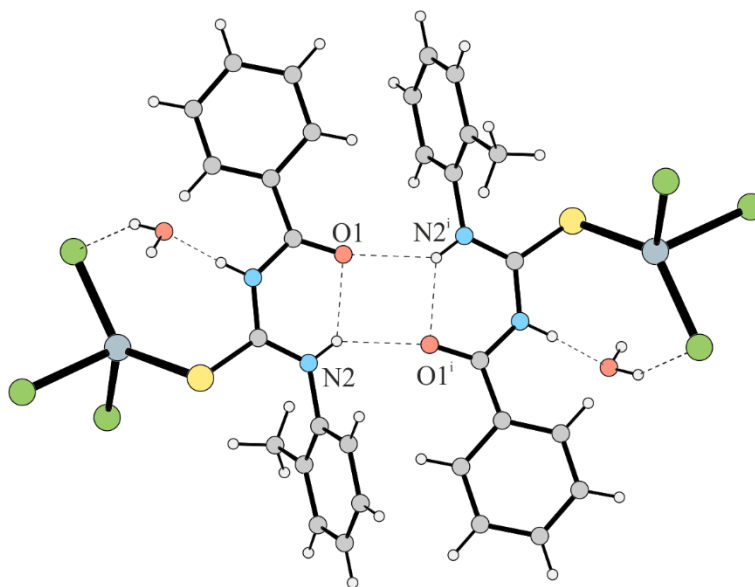
Rys. 184. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^4$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Elipsoidę drgań termicznych cząsteczki wody pominięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ .

Związek ten jest przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, w którym atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgCl_3S$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,76$ ). Jeden z niezależnych symetrycznie atomów chloru pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego łańcucha rozchodzącego się w kierunku [010] (Rys. 185).



Rys. 185. Fragment łańcucha  $Hg^4$  widziany prostopadło – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

Ligand organiczny zachował konformację *S* z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem **S(6)**. W strukturę kompleksu wbudowały się cząsteczki wody, które utrzymywane są przez wiązania wodorowe N1–H···O1W, oraz O1W–H···Cl2. Drugi atom azotu bierze udział w międzycząsteczkowym wiązaniu N–H···O, które spaja sąsiadujące łańcuchy. Opisany powyżej układ jest centrosymetryczny (Rys. 186).

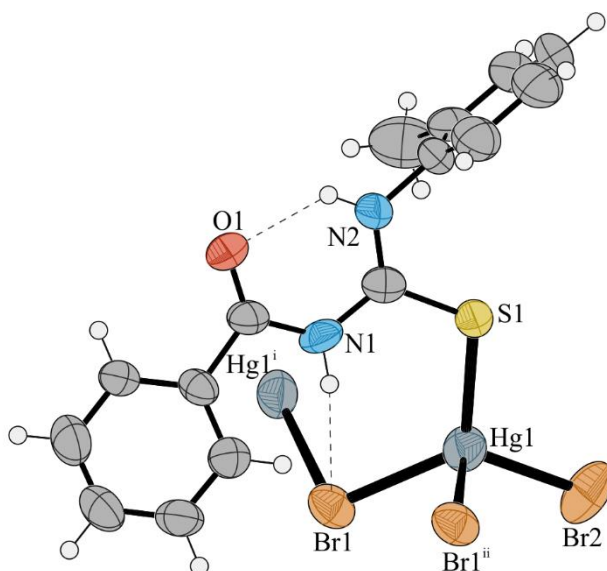
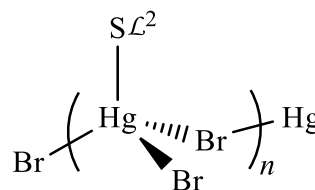


Rys. 186. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące łańcuchy w strukturze  $Hg^4$ . Operacja symetrii: (i)  $-x, 2-y, -z$ .

W strukturze związku  $Hg^4$  zaobserwować można także oddziaływanie warstwowe między pierścieniami  $B \cdots B^{[-x, 1-y, -z]}$  o parametrach  $d = 4,51 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,97 \text{ \AA}$ , które dodatkowo stabilizuje wewnętrzną strukturę kryształu.

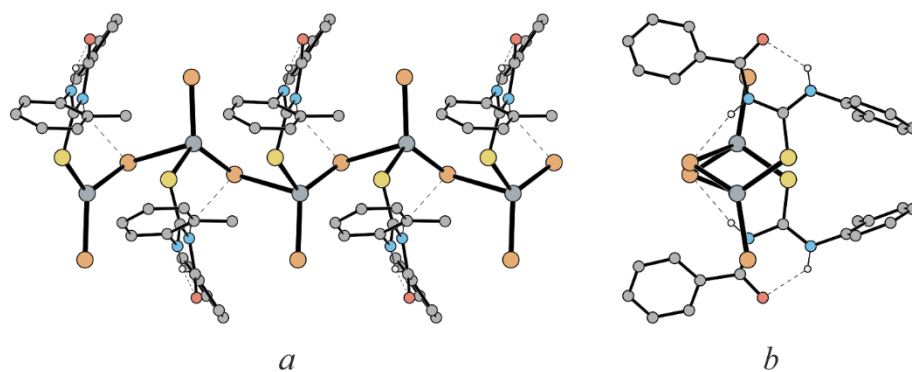
$Hg^5 \equiv$  Katena-poli{ [[1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]bromortęć(II)]- $\mu$ -bromo}

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
• 0,36 g (1 mmol) HgBr <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> HgN <sub>2</sub> OS		
• 0,27 g (1 mmol) L <sup>2</sup>	CSD: VOVSAC, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	P2 <sub>1</sub> /c – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 184(1)°C	a = 11,823(1) Å	α = 90°	V = 1854,4(2) Å <sup>3</sup>
Gęstość: 2,259 g/cm <sup>3</sup>	b = 20,566(1) Å	β = 103,466(6)°	Z = 4
Temp. pomiaru: 293 K	c = 7,842(1) Å	γ = 90°	R = 4,6%



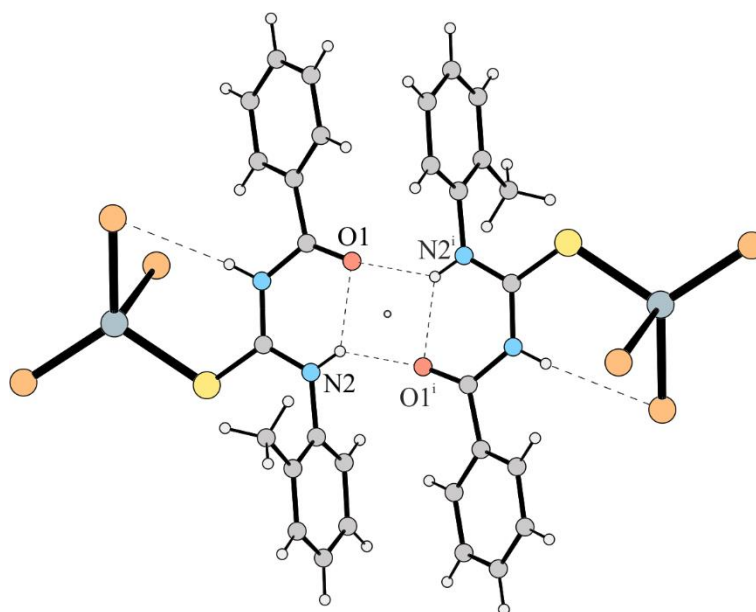
Rys. 187. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^5$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanym centrum koordynacji. Operacje symetrii : (i)  $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

Związek ten jest przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, w którym atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne HgBr<sub>3</sub>S przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,81$ ). Jeden z niezależnych symetrycznie atomów bromu pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego łańcucha rozchodzącego się w kierunku [001] (Rys. 188).



Rys. 188. Fragment łańcucha  $Hg^5$  widziany prostopadle – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

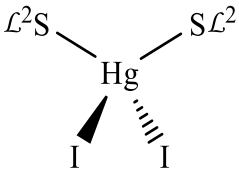
Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami ligandów, a rdzeniem polimeru występują głównie wiązania wodorowe N–H···Br do mostkującego atomu bromu. Drugi atom azotu bierze udział w międzycząsteczkowym wiązaniu N–H···O, które spaja sąsiadujące łańcuchy. Opisany powyżej układ jest centrosymetryczny (Rys. 189).

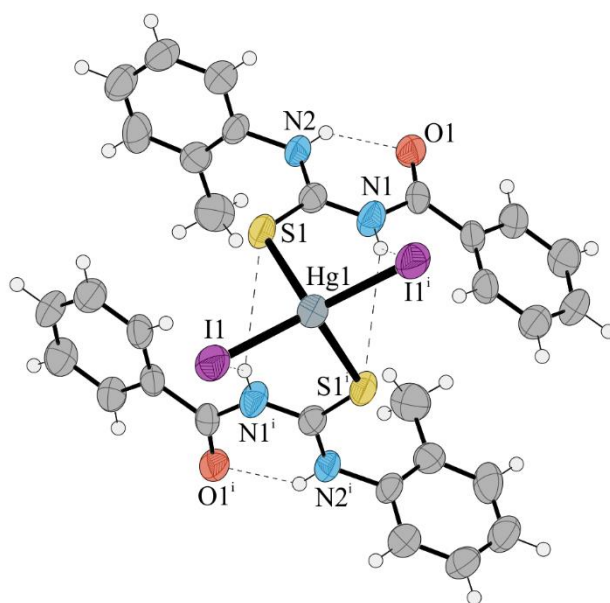


Rys. 189. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące łańcuchy w strukturze  $Hg^5$ . Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

W strukturze związku  $Hg^5$  zaobserwować można także oddziaływanie warstwowe między pierścieniami  $A \cdots A^{[-x, 1-y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 3,73 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,47 \text{ \AA}$ , które dodatkowo stabilizuje wewnętrzną strukturę kryształu.

$Hg^6 \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(2-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]-dijodortęć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,45g (1 mmol) <math>HgI_2</math></li> <li>• 0,27 g (1 mmol) <math>L^2</math></li> </ul>	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> HgI <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		
	CSD: VOVSEG, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	C2/c – układ jednoskośny		
Temp. topnienia:	$a = 20,921(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3272,3(7) \text{ \AA}^3$
188(1)°C	$b = 8,791(1) \text{ \AA}$	$\beta = 118,34(2)^\circ$	$Z = 4$
Gęstość: 2,020 g/cm <sup>3</sup>	$c = 20,216(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,1\%$
Temp. pomiaru: 293 K			



Rys. 190. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^6$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i) –  $x, y, \frac{1}{2} - z$ .

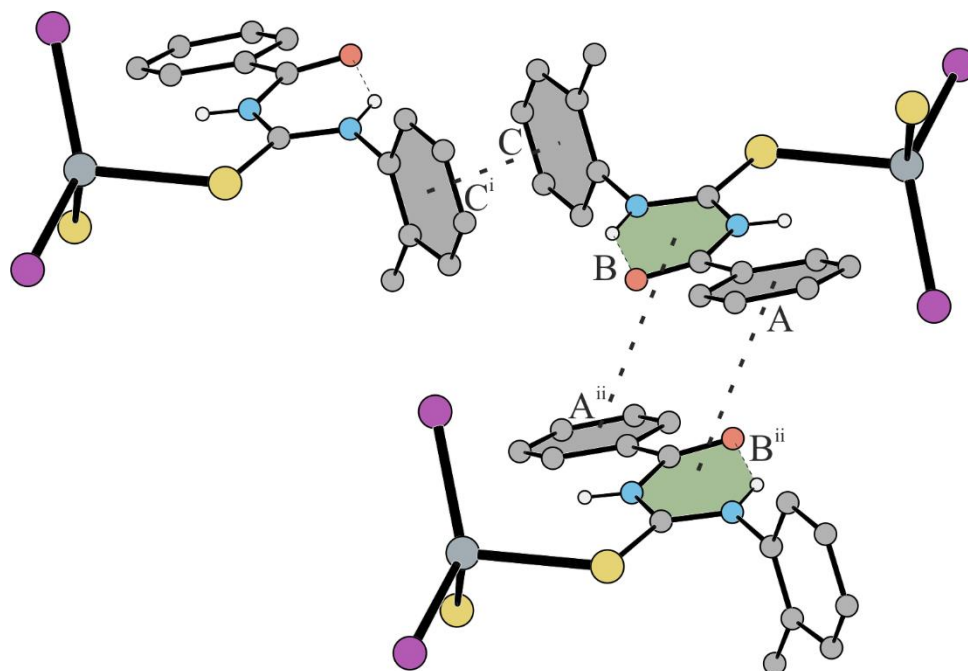
Związek  $Hg^6$  jest przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego, w którym atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgI_2S_2$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,73$ ). Przez atom centralny przechodzi oś dwukrotna, co skutkuje tym, że w części niezależnej symetrycznie znajduje się tylko połowa cząsteczki.

Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). W strukturze tego związku występują ponadto wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...I i N–H...S.

Między cząsteczkami kompleksu występują głównie oddziaływania warstwowe. Wyróżnić można oddziaływania typu „kanapka” między pierścieniami  $C \cdots C^{[-\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 3,94 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,62 \text{ \AA}$ , oraz  $A \cdots B^{[-x, -y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 3,72 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 17^\circ$  (Rys. 191). Ponadto w strukturze tego związku występuje także oddziaływanie typu

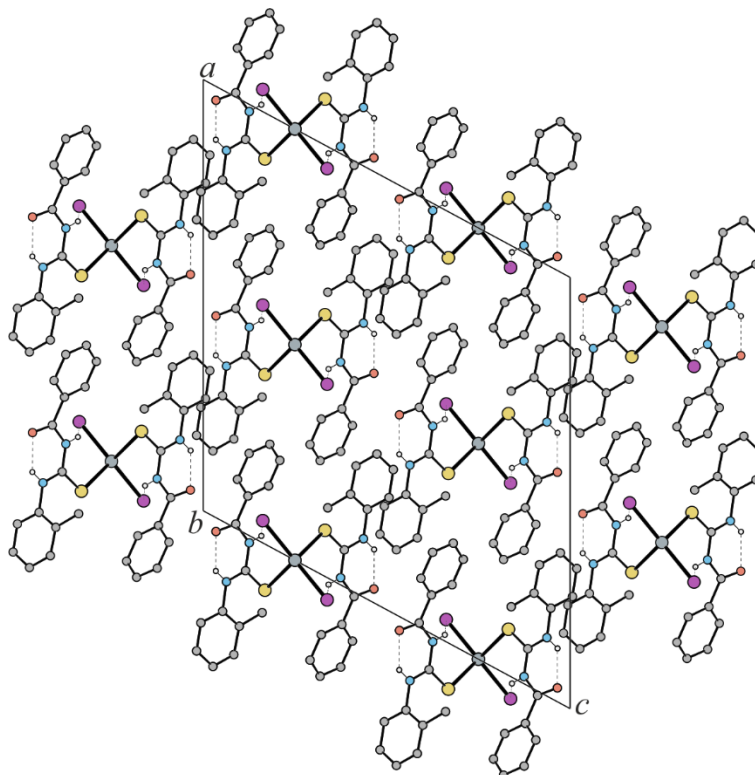


*T*-stackingu między pierścieniami  $A \cdots C^{[-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z]}$  o parametrach  $d_{C-H} = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $d_{H \cdots C_g} = 2,90 \text{ \AA}$ ,  $d_{C \cdots C_g} = 3,80 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{C-H \cdots C_g} = 163^\circ$



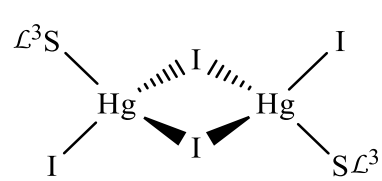
Rys. 191. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $Hg^6$ . Wiązania C–H oraz wybrane fragmenty cząsteczek pominięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i)  $-\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, 1-z$ ; (ii)  $-x, -y, 1-z$ .

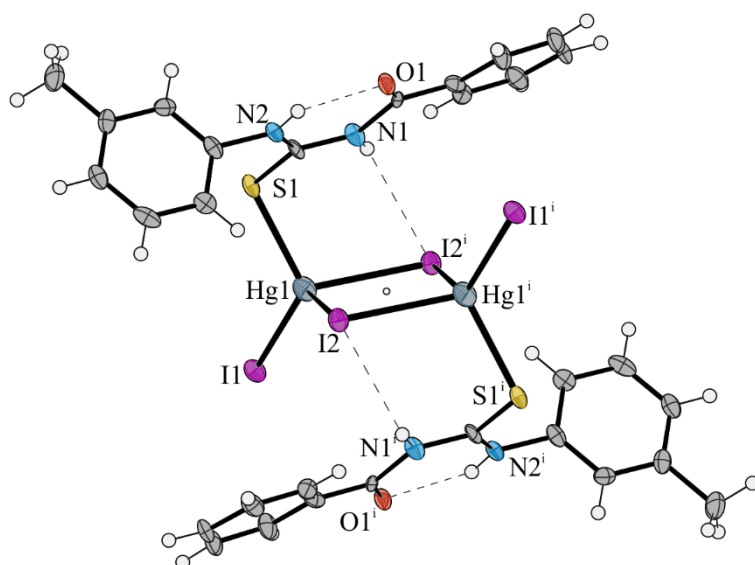
Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Rys. 192).



Rys. 192. Upakowanie cząsteczek w kryształcie związku  $Hg^6$  widziane w kierunku  $[010]$ . Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Hg^7 \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(3-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]-bis( $\mu$ -jodo)dijododirtęć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{30}H_{28}Hg_2I_4N_4O_2S_2$		
• 0,45 g (1 mmol) $HgI_2$	[BW]		
• 0,27 g (1 mmol) $L^3$	Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 121(1)°C	$a = 8,3297(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 110,892(6)^\circ$	$V = 927,75(10) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,594 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,8304(7) \text{ \AA}$	$\beta = 105,795(5)^\circ$	$Z = 1$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 11,6631(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 94,481(5)^\circ$	$R = 4,1\%$

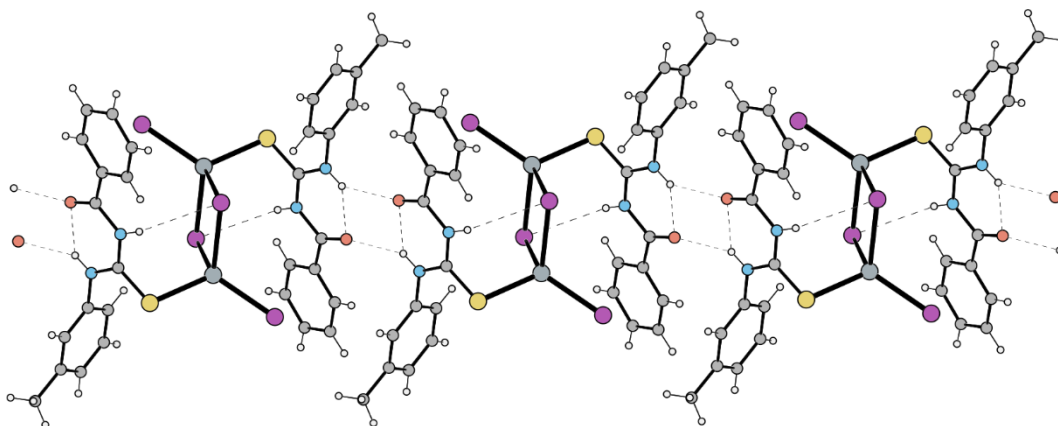


Rys. 193. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^7$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozycjonowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ .

Związek ten jest przykładem dwurdzeniowego związku kompleksowego, w którym funkcję mostkującą pełnią atomy jodu. Posiada on symetrię punktową  $C_i$  ( $\bar{1}$ , środek symetrii), co skutkuje tym, że w części niezależnej znajduje się tylko pół cząsteczki. Atomy centralne w tej strukturze mają LK = 4, a centra koordynacyjne  $HgI_3S$  przyjmują geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,85$ ). W centrum cząsteczki znajduje się czteroczłonowy, płaski pierścień  $Hg_2I_2$ .

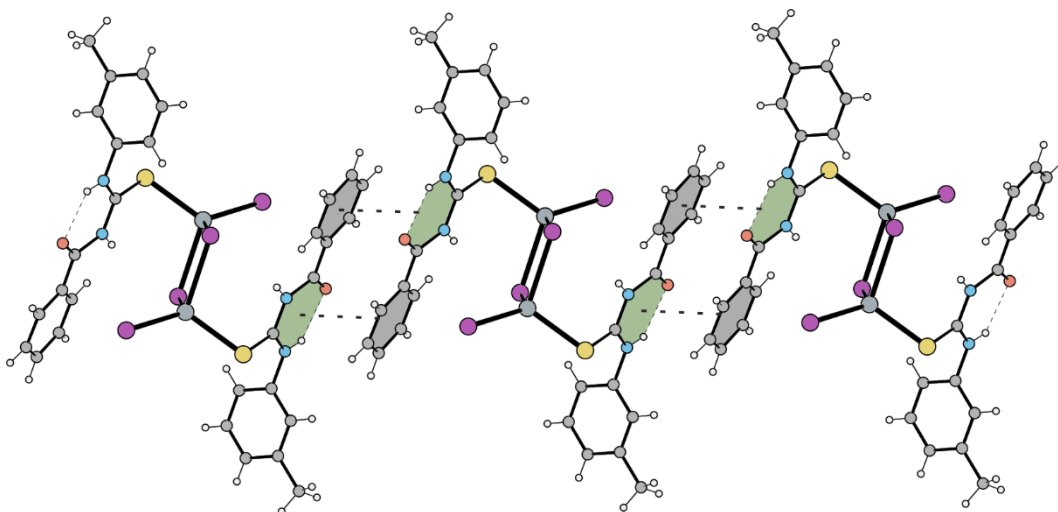
Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $N-H \cdots O$  i pierścieniem  $S(6)$ . Wiązanie to jest podwójnie rozgałęzione i tworzy motyw  $R_2^2(12)$ . Oddziaływanie to łączy sąsiadujące cząsteczki kompleksu w wyniku czego powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku  $[001]$ . Drugi atom azotu bierze udział

w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym N–H···I do mostkującego atomu jodu.  
(Rys. 194).



Rys. 194. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące cząsteczki występujące w strukturze  $Hg^7$ .

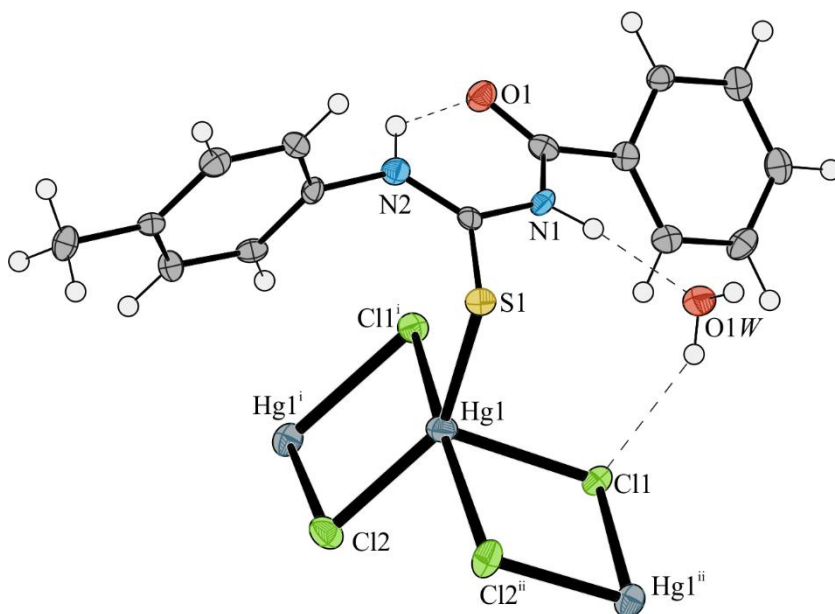
W strukturze tego związku poza wiązaniami wodorowymi obecne są także liczne oddziaływania warstwowe. Występują one między pierścieniami  $A \cdots B^{[-x, 1-y, z]}$  o parametrach  $d = 3,76 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 11,9^\circ$  oraz  $C \cdots C^{[2-x, 2-y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 4,11 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 2,43 \text{ \AA}$  (Rys. 195).



Rys. 195. Oddziaływania warstwowe między pierścieniami  $A \cdots B$  występujące w strukturze  $Hg^7$ , powodujące powstawanie łańcuchów.

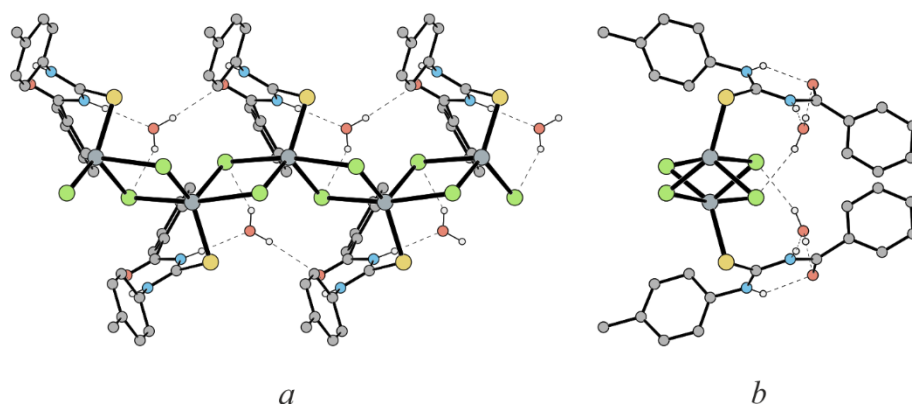
$Hg^8 \equiv$  Katena-poli { [[1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]chlorortęć(II)]di- $\mu$ -chloro} hydratowana (1:1)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,27 g (1 mmol) <math>HgCl_2</math></li> <li>• 0,27 g (1 mmol) <math>L^4</math></li> </ul>	$C_{15}H_{16}Cl_2HgN_2O_2S$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $Pbca$ – układ rombowy		
Temp. topnienia: 141(1)°C	$a = 18,2472(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3474,1(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,141 g/cm <sup>3</sup>	$b = 7,3115(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 8$
Temp. pomiaru: 293 K	$c = 26,0397(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 3,5\%$



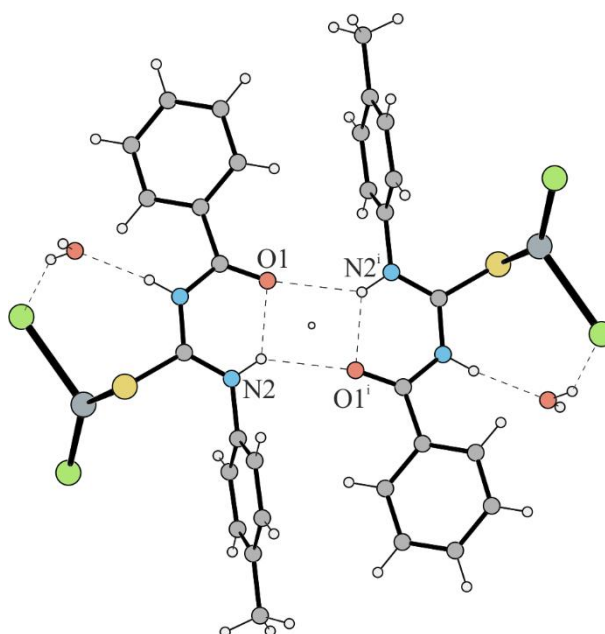
Rys. 196. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^8$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacje symetrii: (i)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$ , (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ .

Związek  $Hg^8$  jest jednym z niewielu przykładów hybrydowych łańcuchów nieorganicznych, w których atom rtęci mając LK = 5 jest bezpośrednio związany z grupą tiokarbonylową. Centrum koordynacyjne  $HgCl_4S$  przyjmuje geometrię pośrednią między piramidą tetragonalną a bipiramidą trygonalną ( $\tau_5 = 0,41$ ). Dwa atomy chloru są niezależne symetrycznie i pełnią funkcję ligandów mostkujących, co skutkuje utworzeniem łańcucha rozchodzącego się w kierunku [010] (Rys. 197). Symetrię własną łańcucha opisuje płaszczyna ślizgowa.



Rys. 197. Fragment łańcucha  $Hg^8$  widziany prostopadłe – *a* oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia – *b* z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

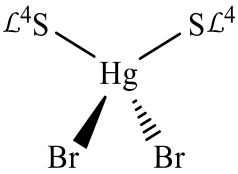
Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). W strukturę kompleksu wbudowały się cząsteczki wody, które nie spajają sąsiednich łańcuchów, tylko w obrębie tego samego łańcucha są donorami dwóch i akceptorami jednego wiązania wodorowego. Drugi atom azotu bierze udział w międzycząsteczkowym wiązaniu N–H $\cdots$ O, które spaja sąsiadujące łańcuchy. Opisany powyżej układ jest centrosymetryczny (Rys. 198).

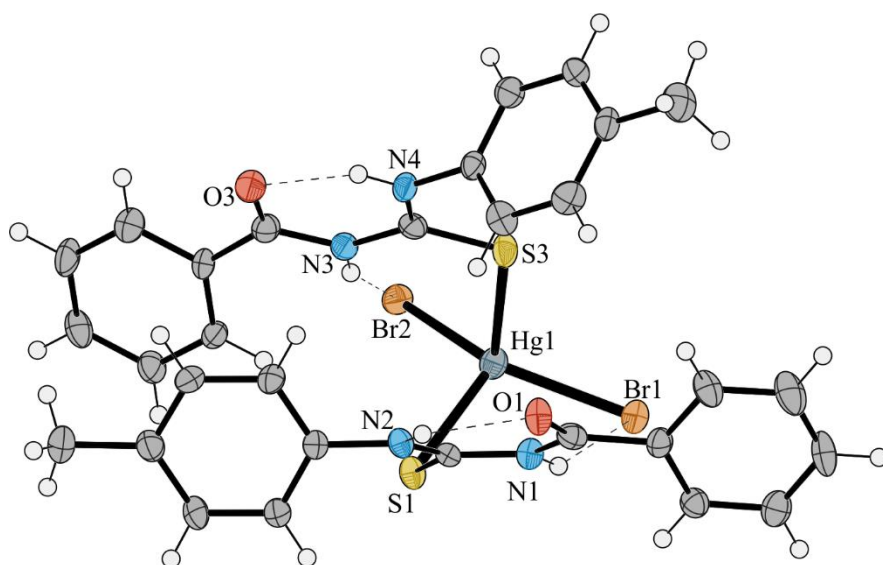


Rys. 198. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące łańcuchy w strukturze  $Hg^8$ . Operacja symetrii: (i)  $-x, -y, -z$ .

W strukturze tego związku poza klasycznymi wiązaniami wodorowymi istotną rolę odgrywają oddziaływania dyspersyjne np. C–H $\cdots$  $\pi$  występujące między pierścieniami C $\cdots$ C $[-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z]$  o parametrach  $d_{C-H} = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $d_{H\cdots Cg} = 2,65 \text{ \AA}$ ,  $d_{C\cdots Cg} = 3,60 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{C-H\cdots Cg} = 165^\circ$ .

$Hg^9 \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(4-metylofenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]dibromortęć(II)

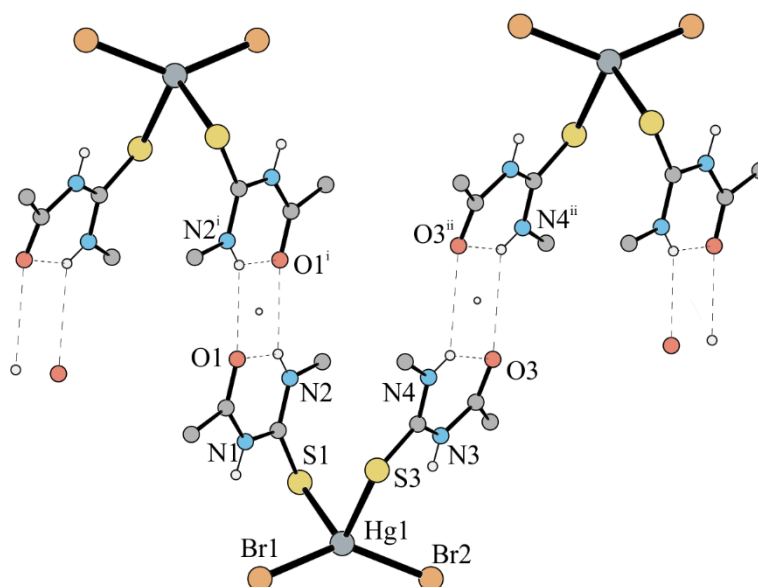
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,36 g (1 mmol) <math>HgBr_2</math></li> <li>0,27 g (1 mmol) <math>L^4</math></li> </ul>	$C_{30}H_{28}Br_2HgN_4O_2S_2$ [BW]		
Temp. topnienia:	$a = 10,8812(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 98,254(4)^\circ$	$V = 1584,82(14) \text{ \AA}^3$
162(1) $^\circ C$	$b = 11,9520(6) \text{ \AA}$	$\beta = 106,604(4)^\circ$	$Z = 2$
Gęstość: 1,888 g/cm <sup>3</sup>	$c = 13,4345(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 103,640(4)^\circ$	$R = 4,2\%$
Temp. pomiaru: 120 K			



Rys. 199. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^9$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

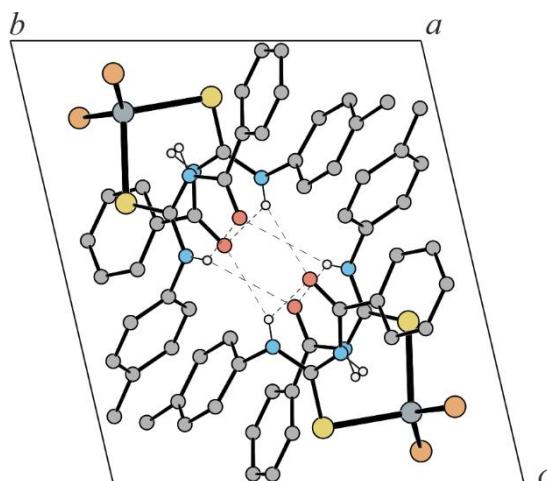
Związek  $Hg^9$  jest przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego, który nie posiada osi dwukrotnej, co skutkuje tym, że cała cząsteczka znajduje się w części niezależnej symetrycznie. Atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgBr_2S_2$  przyjmuje geometrię znacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,72$ ).

Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H $\cdots$ O i pierścieniami S(6). Wiązania te są podwójnie rozgałęzione i tworzone są centrosymetryczne motywy  $R_2^2(12)$ . Oddziaływania te łączą sąsiadujące cząsteczki kompleksu, w wyniku czego powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku [100]. Pozostałe atomy azotu biorą udział w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniami wodorowych N–H $\cdots$ Br (Rys. 200).



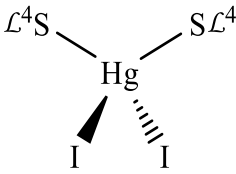
Rys. 200. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące cząsteczki występujące w strukturze  $Hg^9$ . Pierścienie aromatyczne usunięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ , (ii)  $-x, 1 - y, 1 - z$ .

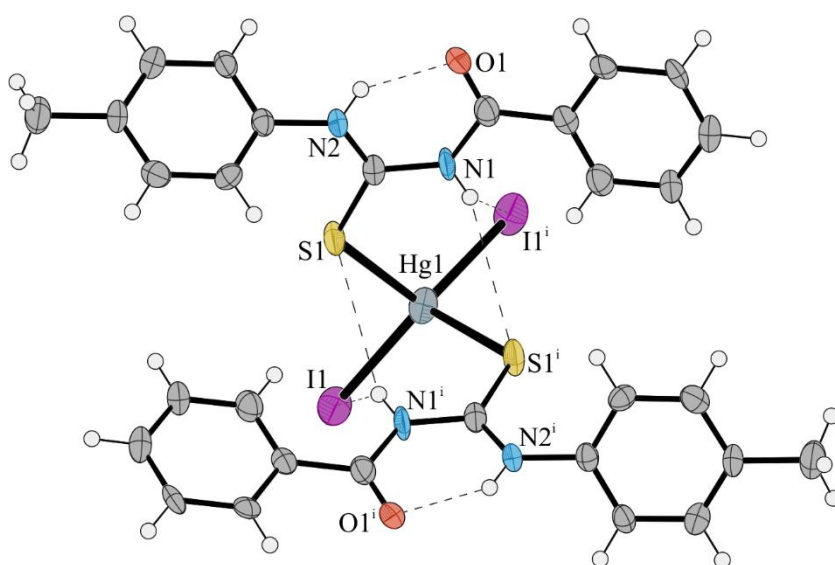
W strukturze tego związku występuje także wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie  $C-H \cdots \pi$  między pierścieniami  $C \cdots A$  o parametrach  $d_{C-H} = 0,96 \text{ \AA}$ ,  $d_{H \cdots C_g} = 3,24 \text{ \AA}$ ,  $d_{C \cdots C_g} = 3,91 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{C-H \cdots C_g} = 128^\circ$ . Ponadto obserwuje się międzycząsteczkowe oddziaływania warstwowe między pierścieniami  $A \cdots B^{[1+x, y, z]}$  o parametrach  $d = 3,98 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 22^\circ$ , które dodatkowo stabilizują wewnętrzną strukturę kryształu.



Rys. 201. Upakowanie cząsteczek w kryształ związku  $Hg^9$  widziane w kierunku  $[100]$ . Wiązania  $C-H$  pominięto dla przejrzystości.

$Hg^{10} \equiv \text{Bis}[1\text{-benzoilo-3-(4-metylofenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S}]dijodortęć(\text{II})$ 

Substraty:	Skład pierwiastkowy:	
<ul style="list-style-type: none"><li>0,45g (1 mmol) <math>HgI_2</math></li><li>0,27 g (1 mmol) <math>L^4</math></li></ul>	$C_{30}H_{28}HgI_2N_4O_2S_2$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $C2$ – układ jednoskośny	
Temp. topnienia: 159(1)°C	$a = 23,363(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$	$V = 1645,6(5) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,008 g/cm <sup>3</sup>	$b = 7,3463(4) \text{ \AA}$ $\beta = 126,07(2)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 11,8625(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$R = 4,9\%$

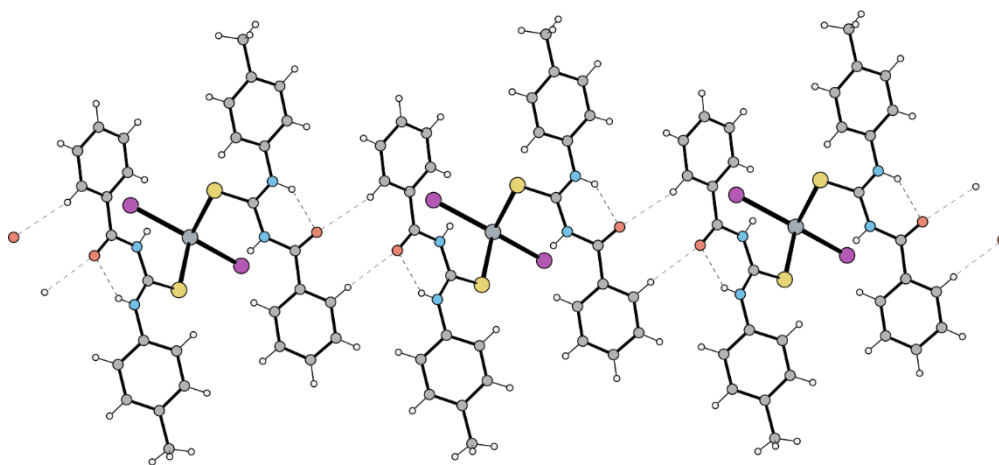


Rys. 202. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^{10}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $1 - x, y, 1 - z$ .

Związek  $Hg^{10}$  jest kolejnym przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego, w którym atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgI_2S_2$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,73$ ). Co ciekawe, przez atom centralny przechodzi oś dwukrotna. Skutkuje to tym, że w części niezależnej struktury znajduje się tylko połowa cząsteczki, a sam związek krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej  $C2$ .

Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H···O i pierścieniami S(6). Wiązania te nie są podwójnie rozgałęzione i w przeciwieństwie do poprzednich przykładów nie są tworzone centrosymetryczne motywy  $R_2^2(12)$ . Formowane są słabe oddziaływania C–H···O, które łączą sąsiadujące cząsteczki kompleksu, w wyniku czego powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku [001]. Atomy azotu niebiorące udziału w tworzeniu pierścienia S(6) biorą udział w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniami wodorowych N–H···I i N–H···S (Rys. 203).

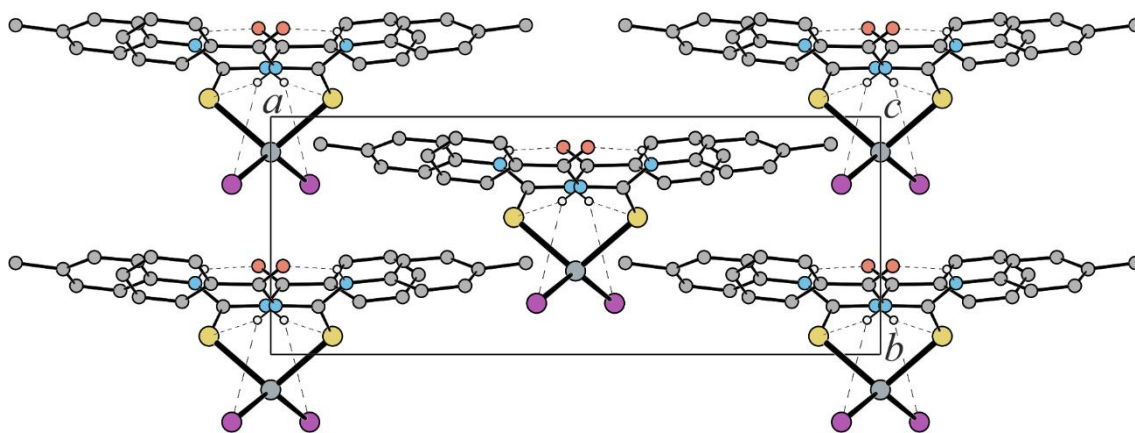




Rys. 203. Oddziaływania C–H...O spajające sąsiadujące cząsteczki występujące w strukturze  $Hg^{10}$ .

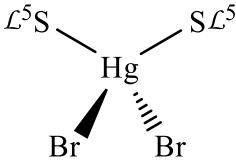
W strukturze  $Hg^{10}$  nie obserwuje się oddziaływań warstwowych, które miałyby znaczący wkład w stabilizację kryształu.

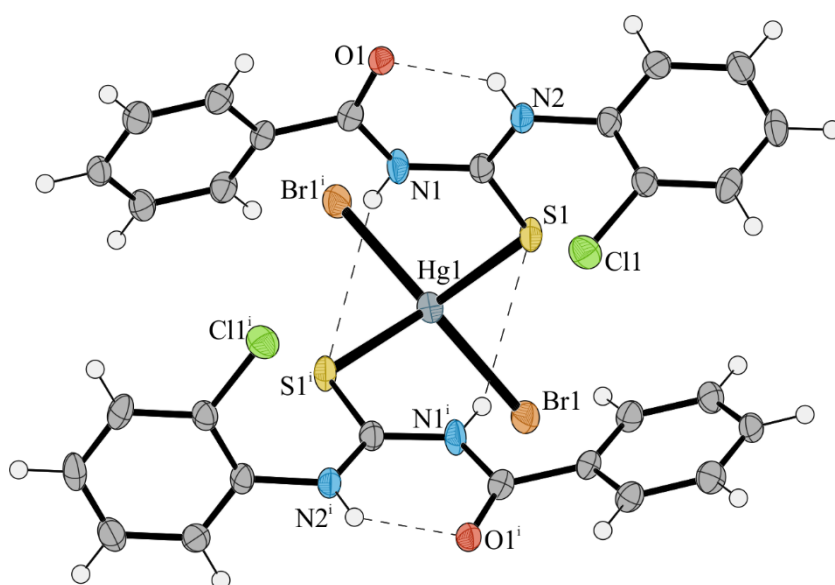
Wśród omawianych związków jest to jedyny przykład związku kompleksowego rtęci, który samorzutnie rozdzielił się na enancjomery i krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej (Rys. 204). O tym, że struktura absolutna związku została dobrze wyznaczona informuje parametr Flacka [165] wyznaczony na podstawie 1121 par Friedla, który wynosi  $-0,001(10)$ .



Rys. 204. Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku  $Hg^{10}$  widziane w kierunku [001]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Hg^{11} \equiv \text{Bis}[1\text{-benzoilo-3-(2-chlorofenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S}]dibromortęć(II)$

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,37 g (1 mmol) <math>HgBr_2</math></li> <li>0,29 g (1 mmol) <math>L^5</math></li> </ul>	$C_{28}H_{22}Br_2Cl_2HgN_4O_2S_2$ [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	$C2/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia:	$a = 20,750(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3136,6(3) \text{ \AA}^3$
149(1) $^\circ\text{C}$	$b = 8,7510(3) \text{ \AA}$	$\beta = 123,257(7)^\circ$	$Z = 4$
Gęstość: 1,995 $\text{g/cm}^3$	$c = 20,657(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 2,9\%$
Temp. pomiaru: 120 K			



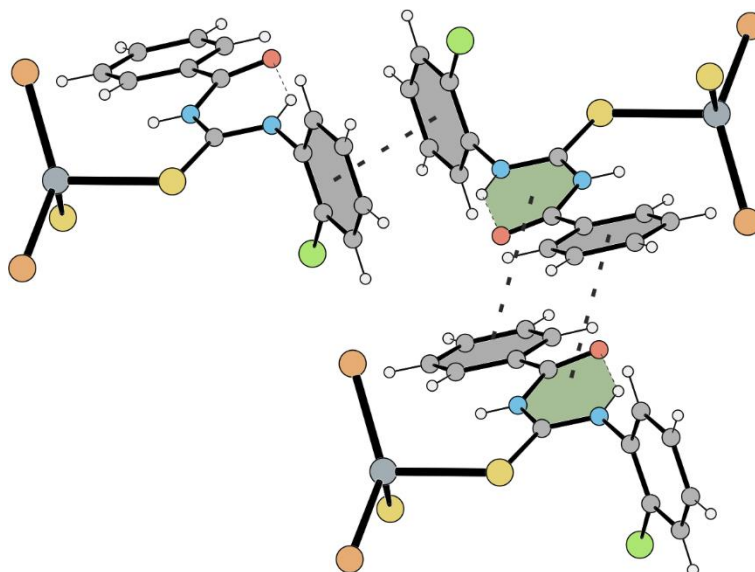
Rys. 205. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^{11}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i) –  $x, y, \frac{3}{2} - z$ .

Związek  $Hg^{11}$  jest kolejnym przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego, którego atom centralny ma  $LK = 4$ , a centrum koordynacyjne  $HgBr_2S_2$  przyjmuje geometrię znacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,72$ ). Podobnie jak w przypadku  $Hg^6$  i  $Hg^{10}$  przez atom centralny przechodzi oś dwukrotna, jednak w przeciwieństwie do  $Hg^{10}$ , krystalizuje on jako racemat.

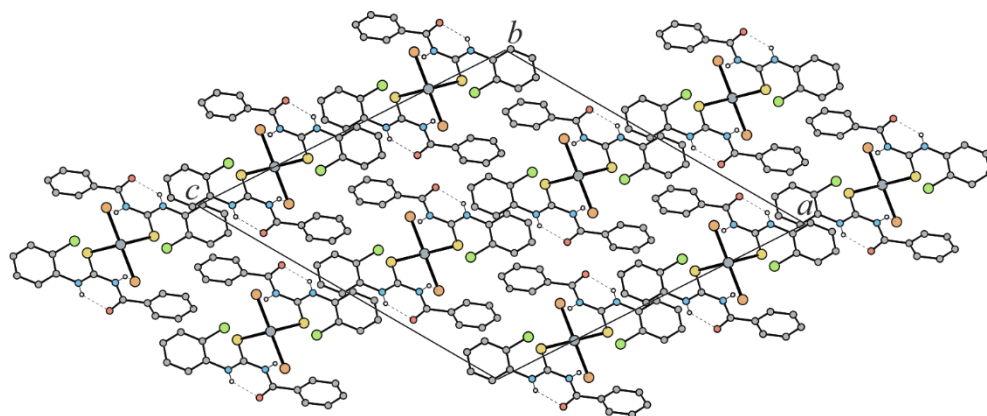
Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi  $N-H \cdots O$  i pierścieniami S(6). Wiązania te nie są podwójnie rozgałęzione i, w przeciwieństwie do poprzednich przykładów, nie są tworzone centrosymetryczne motywy  $R_2^2(12)$ . Atomy azotu niebiorące udziału w tworzeniu pierścienia S(6) biorą udział w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniami wodorowych  $N-H \cdots S$ .

W strukturze tego związku głównymi oddziaływaniami występującymi między cząsteczkami kompleksów, są oddziaływania warstwowe występujące między pierścieniami  $C \cdots C^{[-x, 1-y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 3,93 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_1 = 1,68 \text{ \AA}$  oraz między pierścieniami

$B \cdots A^{[-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 4,15 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 18^\circ$ . Ponadto między pierścieniami  $A \cdots C^{[-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z]}$  występuje także oddziaływanie typu *T-stackingu* o parametrach  $d_{C-H} = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $d_{H \cdots Cg} = 2,81 \text{ \AA}$ ,  $d_{C \cdots Cg} = 3,71 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{C-H \cdots Cg} = 161^\circ$  (Rys. 206).

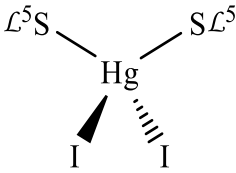


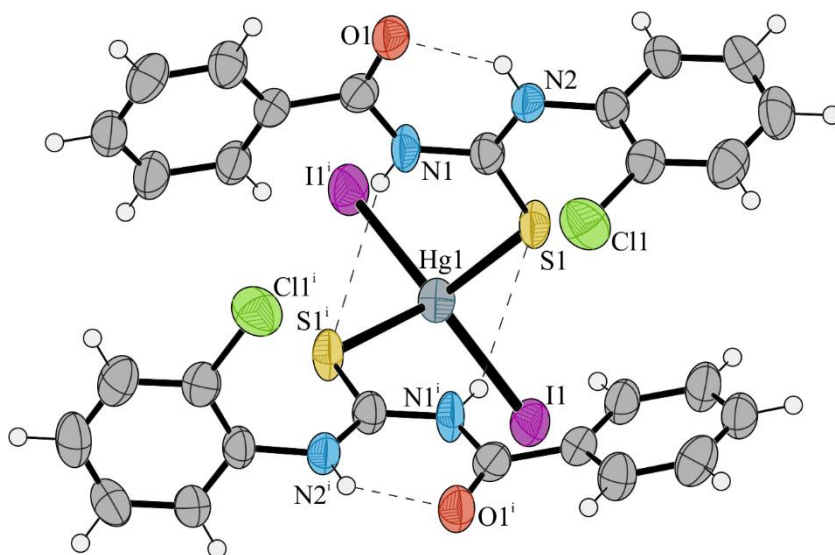
Rys. 206. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $Hg^{11}$ . Wiązania C–H oraz wybrane fragmenty cząsteczek pominięto dla przejrzystości



Rys. 207. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Hg^{11}$  widziane w kierunku  $[010]$ . Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Hg^{12} \equiv \text{Bis}[1\text{-benzoilo-3-(2-chlorofenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S}]dijodortęć(\text{II})$

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,45 g (1 mmol) <math>HgI_2</math></li> <li>0,29 g (1 mmol) <math>L^5</math></li> </ul>	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> HgI <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CSD: IROMIL Podstawowe dane krystalograficzne: C2/c – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 175(1)°C	$a = 20,900(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3233,1(11) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,128 g/cm <sup>3</sup>	$b = 8,8496(18) \text{ \AA}$	$\beta = 118,26(3)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 19,845(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 4,2\%$



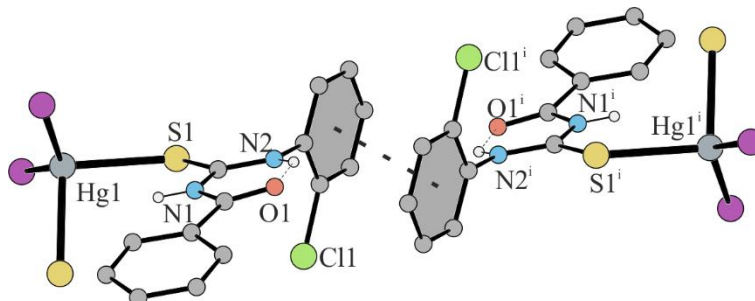
Rys. 208. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^{12}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $-x, y, \frac{1}{2}-z$ . Na podstawie: [172].

Związek  $Hg^{12}$  został już wcześniej opisany w literaturze [172]. Jest to kolejny przykład jednordzeniowego związku kompleksowego, którego atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgI_2S_2$  przyjmuje geometrię znacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,73$ ). Podobnie jak w przypadku  $Hg^6$ ,  $Hg^{10}$  i  $Hg^{11}$  przez atom centralny przechodzi oś dwukrotna. Ponadto związek ten jest izostrukтурalny ze związkiem  $Hg^6$  (parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,005$ , zaś parametr izostrukтурalności  $I' = 0,97$ ).

Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi N–H $\cdots$ O i pierścieniami S(6). Atomy azotu niebiorące udziału w tworzeniu pierścienia S(6) biorą udział w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniami wodorowych N–H $\cdots$ S.

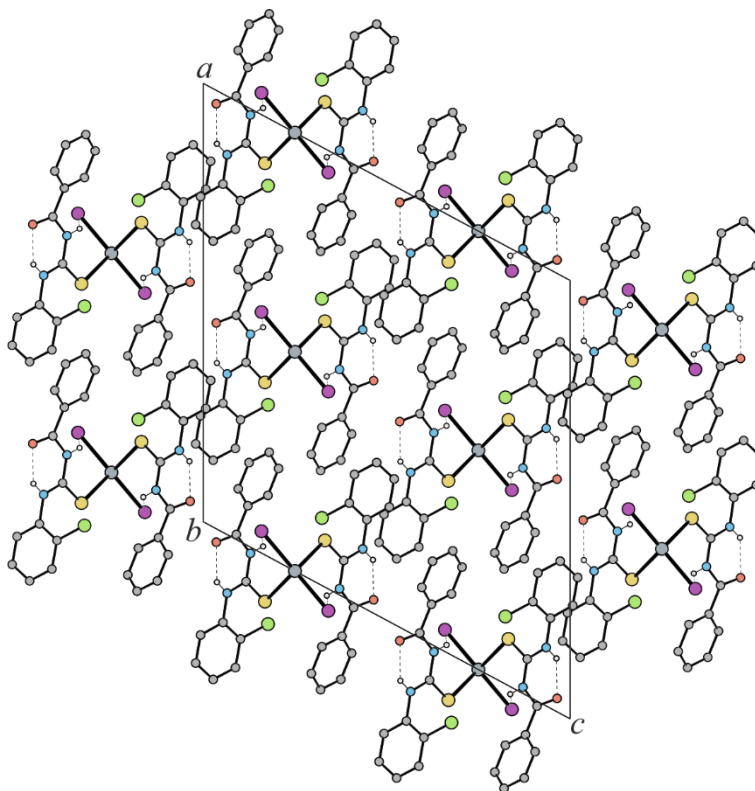
Podobnie jak w poprzednich przypadkach, głównymi oddziaływaniami występującymi między cząsteczkami kompleksów w sieci krystalicznej, są oddziaływania warstwowe. Występują one

między pierścieniami  $C \cdots C^{[\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}-y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 3,86 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $S_i = 1,48 \text{ \AA}$  oraz między pierścieniami  $A \cdots B^{[-x, -y, 1-z]}$  o parametrach  $d = 4,23 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 16^\circ$ . Ponadto między pierścieniami  $A \cdots C^{[-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z]}$  występuje także oddziaływanie typu *T-stackingu* o parametrach  $d_{C-H} = 0,93 \text{ \AA}$ ,  $d_{H \cdots C_g} = 2,93 \text{ \AA}$ ,  $d_{C \cdots C_g} = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{C-H \cdots C_g} = 164^\circ$  (Rys. 209).



Rys. 209. Oddziaływania warstwowe między pierścieniami C występujące w strukturze  $Hg^{12}$ . Wiązania C–H oraz wybrane fragmenty cząsteczek pominięto dla przejrzystości. Operacja symetrii: (i)  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} - y, 1 - z$ .

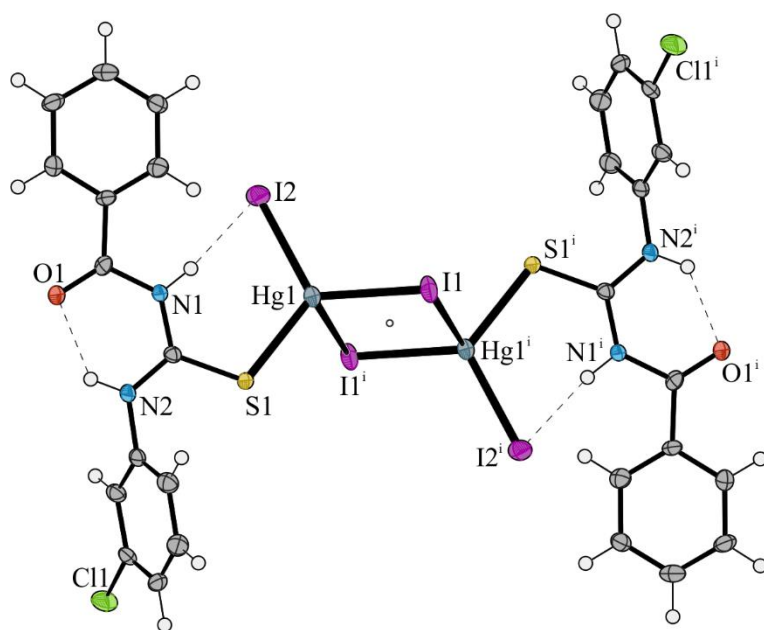
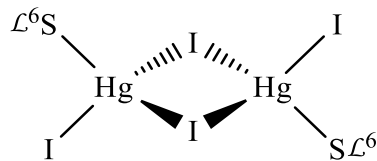
Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Rys. 210).



Rys. 210. Upakowanie cząsteczek w kryształzie związku  $Hg^{12}$  widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Hg^{13} \equiv \text{Bis}[1\text{-benzoilo-3-(3-chlorofenylo)tiomocznik-}\kappa S]\text{bis}(\mu\text{-jodo)dijododirteć(II)}$

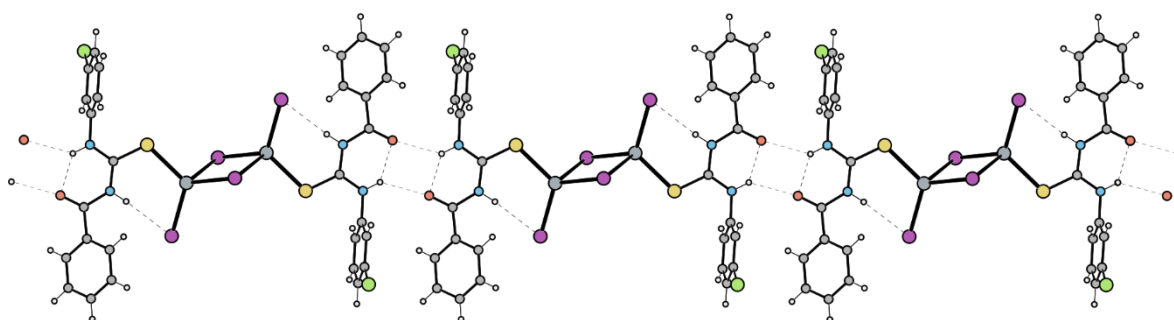
Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{28}H_{22}Cl_2Hg_2I_4N_4O_2S_2$		
• 0,45 g (1 mmol) $HgI_2$	[BW]		
• 0,29 g (1 mmol) $L^6$	Podstawowe dane krytalograficzne: $C2/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 138(1)°C	$a = 23,0003(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3652,09(19) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,71 g/cm <sup>3</sup>	$b = 12,0696(3) \text{ \AA}$	$\beta = 102,539(3)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 293 K	$c = 13,4772(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 4,1\%$



Rys. 211. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^{13}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i) –  $x, -y, -z$ .

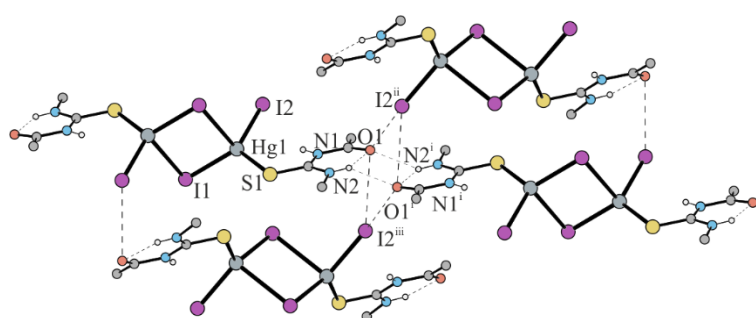
Związek  $Hg^{13}$ , podobnie jak  $Hg^7$ , jest przykładem dwurdzeniowego związku kompleksowego, w którym funkcję mostkującą pełni atom halogenu. Molekuła posiada symetrię punktową  $C_i$  (środek symetrii,  $\bar{1}$ ), co skutkuje tym, że w części niezależnej znajduje się tylko pół cząsteczki. Atomy centralne w tej strukturze mają  $LK = 4$ , a centra koordynacyjne  $HgI_3S$  przyjmują geometrie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,87$ ). Środek cząsteczki stanowi czterocłonowy, płaski pierścień  $Hg_2I_2$ .

Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $N-H \cdots O$  i pierścieniem  $S(6)$ . Jest ono podwójnie rozgałęzione i tworzy motyw  $R_2^2(12)$ . Oddziaływanie to łączy sąsiadujące cząsteczki kompleksu, w wyniku czego powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku  $[001]$  (Rys. 212). Drugi atom azotu bierze udział w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym  $N1-H \cdots I2$ .



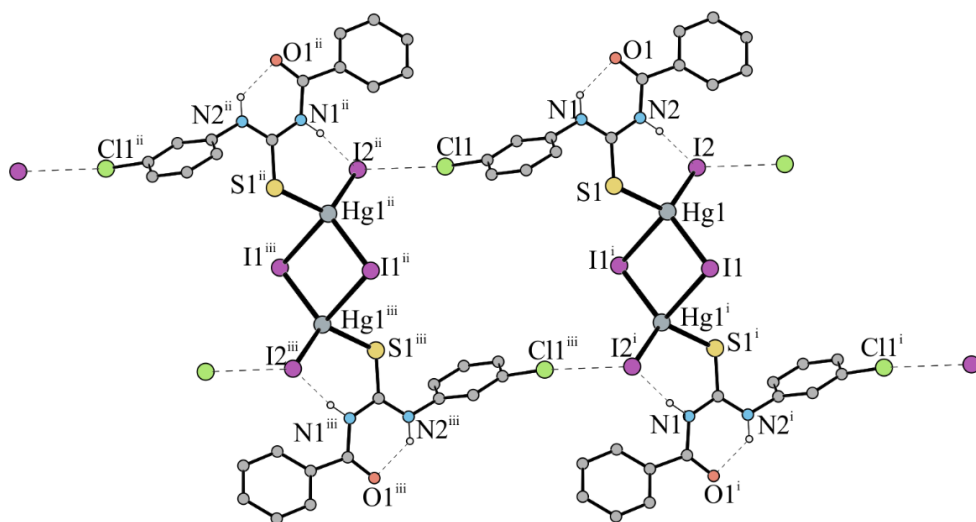
Rys. 212. Wiązania wodorowe spajające sąsiadujące cząsteczki występujące w strukturze  $Hg^{13}$ .

W przeciwieństwie do związku  $Hg^7$  pierścień **S(6)** związku  $Hg^{13}$  nie bierze udziału w oddziaływaniach warstwowych, tylko w halogenowych, w których niemostrujący atom jodu oddziałuje z dwoma atomami tlenu grup karbonylowych (Rys. 213).



Rys. 213. Układ wiązań wodorowych i oddziaływań halogenowych  $Hg-I \cdots O=C$  występujących w strukturze związku  $Hg^{13}$ . Fragmenty cząsteczek usunięto dla przejrzystości rysunku. Operacje symetrii:  
 (i)  $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$ ;  
 (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ;  
 (iii)  $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ .

Ponadto w strukturze  $Hg^{13}$  występuje dodatkowe oddziaływanie halogenowe między atomami chloru przyłączonymi do pierścienia aromatycznego, a niemostrującym atomem jodu. Jest ono odpowiedzialne za powstawanie łańcuchów (Rys. 214).



Rys. 214. Oddziaływania halogenowe  $Cl \cdots I$  występujące w strukturze  $Hg^{13}$ . Wiązania C-H pominięto dla przejrzystości. Operacje symetrii: (i)  $-x, 1 - y, -z$ ; (ii)  $x, 1 + y, z$ ; (iii)  $-x, 2 - y, -z$ .

$Hg^{14} \equiv \text{Katena-poli}\{ \{ [1\text{-benzoilo-3-(4-bromofenylo)tiomocznik-}\kappa S] \text{bromortęć(II)} \} -\mu\text{-bromo} \}$

Substraty:

- 0,37 g (1 mmol)  
HgBr<sub>2</sub>
- 0,34 g (1 mmol)  
 $L^{10}$

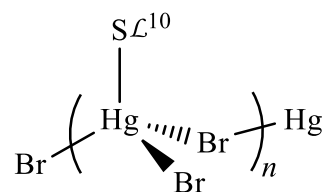
Skład pierwiastkowy:

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>HgN<sub>2</sub>OS

[BW]

Podstawowe dane krystalograficzne:

*Pbcn* – układ rombowy



$a = 7,6664(2) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 3431,58(17) \text{ \AA}^3$

Gęstość: 2,693 g/cm<sup>3</sup>

$b = 22,1382(8) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

$Z = 8$

Temp. pomiaru: 120 K

$c = 20,2190(5) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$R = 3,03\%$

$Hg^{15} \equiv \text{Katena-poli}\{ \{ [1\text{-benzoilo-3-(3-jodofenylo)tiomocznik-}\kappa S] \text{bromortęć(II)} \} -\mu\text{-bromo} \}$

Substraty:

- 0,37 g (1 mmol)  
HgBr<sub>2</sub>
- 0,38 g (1 mmol)  
 $L^{13}$

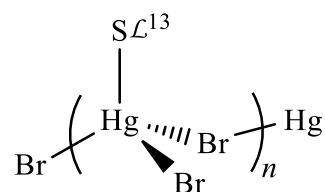
Skład pierwiastkowy:

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>HgIN<sub>2</sub>OS

[BW]

Podstawowe dane krystalograficzne:

*Pbcn* – układ rombowy



$a = 7,6825(9) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 3544,7(5) \text{ \AA}^3$

Gęstość: 2,783 g/cm<sup>3</sup>

$b = 22,2422(12) \text{ \AA}$

$\beta = 90^\circ$

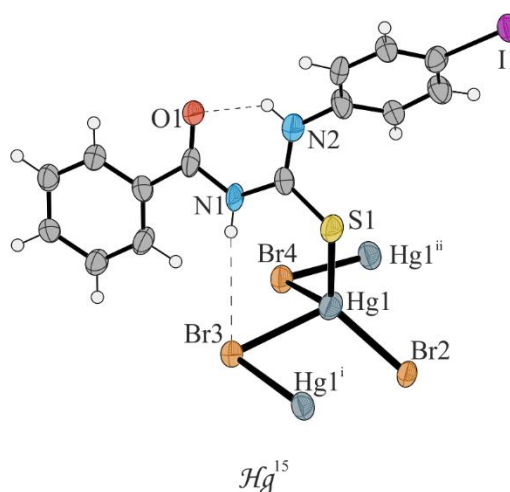
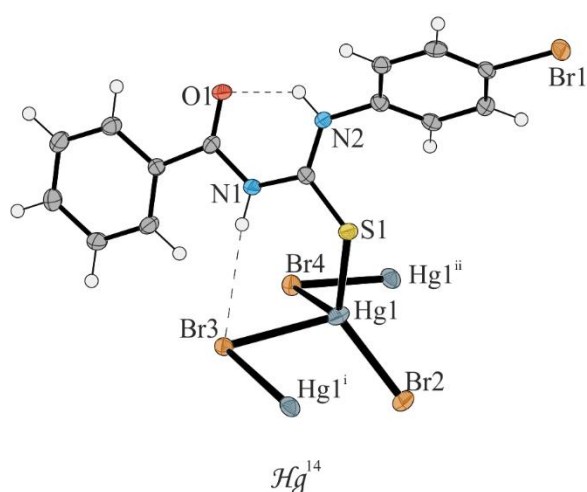
$Z = 8$

Temp. pomiaru: 150 K

$c = 20,7442(3) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$R = 8,77\%$



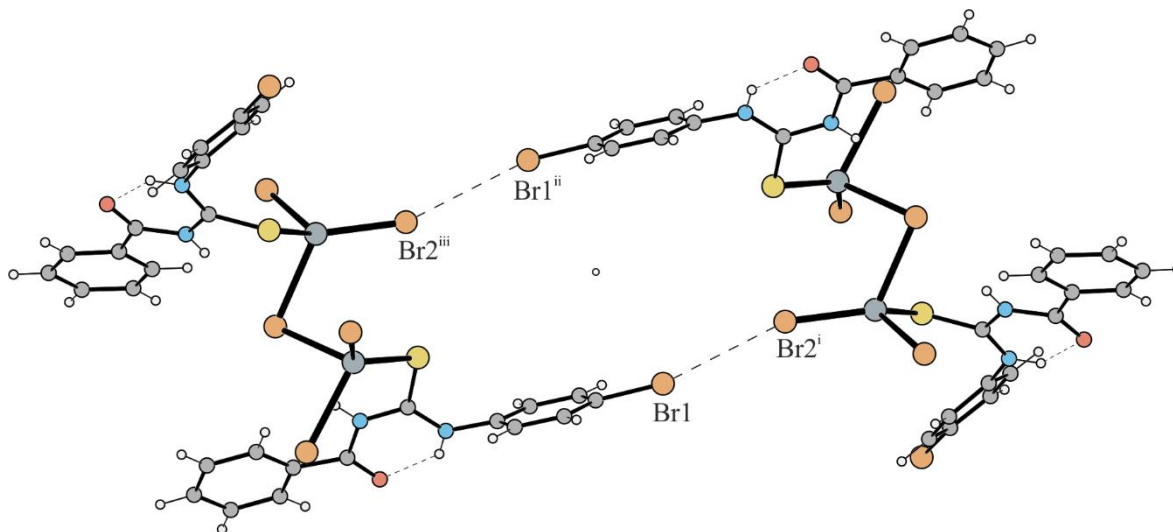
Rys. 215. Struktury rentgenograficzne fragmentów łańcuchów  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyekspozowanymi centrami koordynacji. Operacje symetrii: (i)  $2 - x, y, \frac{3}{2} - z$ , (ii)  $1 - x, y, \frac{3}{2} - z$ .



Związki  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$  zostaną opisane razem ponieważ wykazują duże podobieństwo. Oba zostały otrzymane w wyniku reakcji bromku rtęci(II) z halogenową pochodną benzoilotiomocznika:  $Hg^{14}$  – 1-benzoilo-3-(4-bromofenylo)tiomocznika, zaś w  $Hg^{15}$  atom bromu zastąpiony jest atomem jodu. Analiza komórek elementarnych tych związków wykazuje, że są one izostrukuralne: parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,0114$ , zaś parametr izostrukuralności  $I' = 0,97$ .

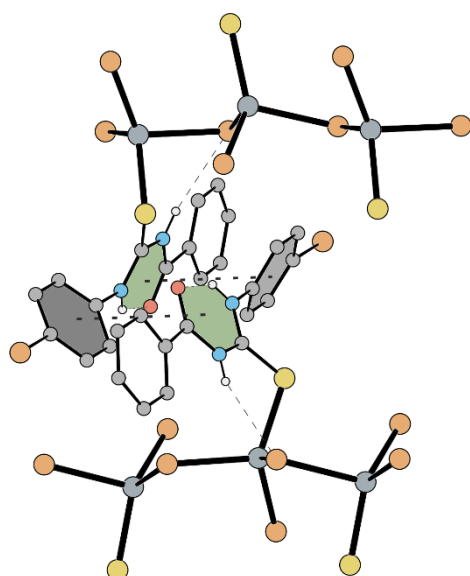
Związki te są przykładami hybrydowych łańcuchów nieorganicznych utworzonych z bromku rtęci(II) i liganda benzoilotiomocznikowego. Atomy rtęci mają w nich  $LK = 4$ , a centra koordynacyjne  $HgBr_3S$  przyjmują geometrię znacznie zniekształconego tetraedru (dla  $Hg^{14}$   $\tau_4' = 0,74$ , dla  $Hg^{15}$   $\tau_4' = 0,77$ ). Dwa z trzech z niezależnych symetrycznie atomów bromu pełnią funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego łańcucha rozchodzącego się w kierunku [100]. Przez mostkujące atomy bromu przechodzi oś dwukrotna, będąca elementem symetrii łańcucha, co skutkuje tym, że cząsteczki ligandów układają się naprzeciwległe.

Ligandy organiczne zachowały konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi pierścieniami S(6). Między cząsteczkami ligandów, a rdzeniem polimeru występują głównie wiązania wodorowe  $N-H \cdots Br$  do jednego z mostkujących atomów bromu. Drugi atom azotu bierze udział w międzycząsteczkowym wiązaniu  $N-H \cdots S$ , które spaja sąsiadujące łańcuchy. Na uwagę zasługuje fakt, że sąsiadujące łańcuchy oddziałują ze sobą także poprzez wiązania halogenowe między atomem halogenu przyłączonym do pierścienia aromatycznego, a niemostrującym atomem bromu. Opisany powyżej układ jest centrosymetryczny (Rys. 216).



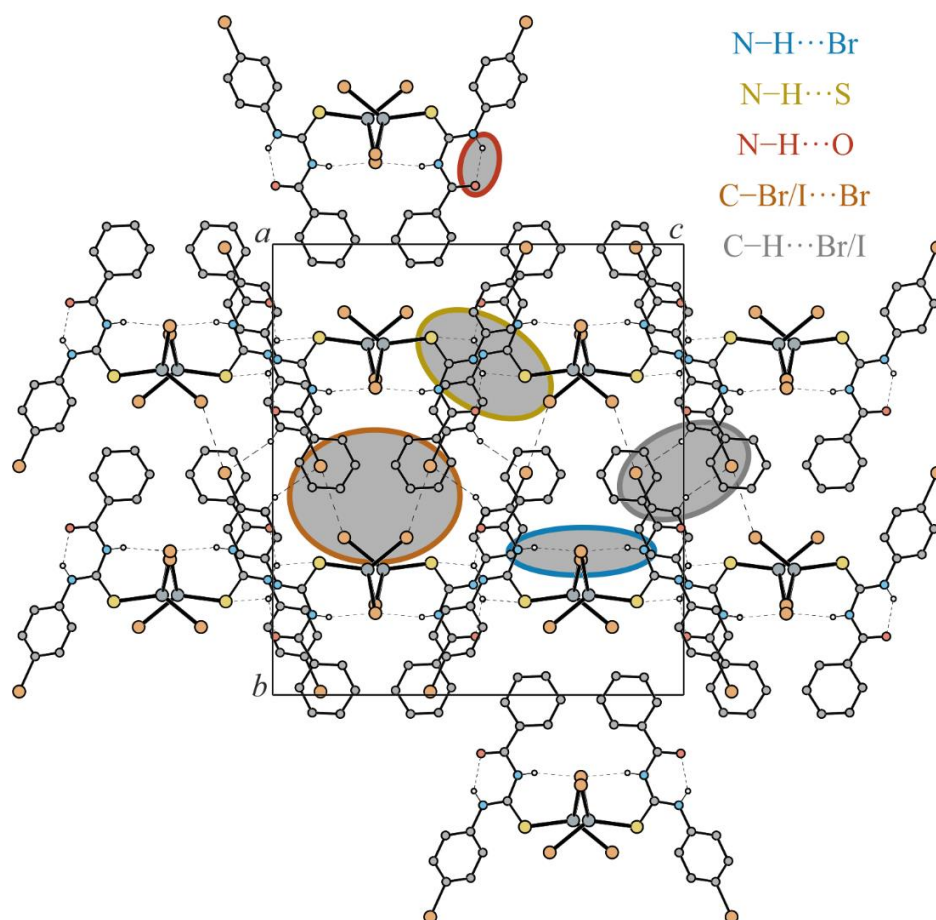
Rys. 216. Wiązania halogenowe występujące między atomem halogenu przyłączonym do pierścienia aromatycznego, a niemostrującym atomem halogenu. Operacje symetrii: (i)  $x, 2 - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ; (iii)  $1 - x, y, \frac{3}{2} - z$ . Na przykładzie  $Hg^{14}$ .

Między sąsiadującymi łańcuchami występują także oddziaływania warstwowe pomiędzy pierścieniami  $C \cdots B$ ; dla  $Hg^{14}$  o parametrach  $d = 3,80809(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 10,3395(2)^\circ$ ,  $S_i = 1,64611(6) \text{ \AA}$ ; dla  $Hg^{15}$  o parametrach  $d = 3,7974(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 10,7044(8)^\circ$ ,  $S_i = 1,9355(4) \text{ \AA}$  (Rys. 217).



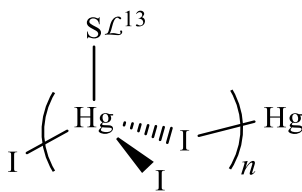
Rys. 217. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze związku  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$ . Wiązania C–H oraz wybrane fragmenty cząsteczek pominięto dla przejrzystości. Na podstawie związku  $Hg^{14}$ .

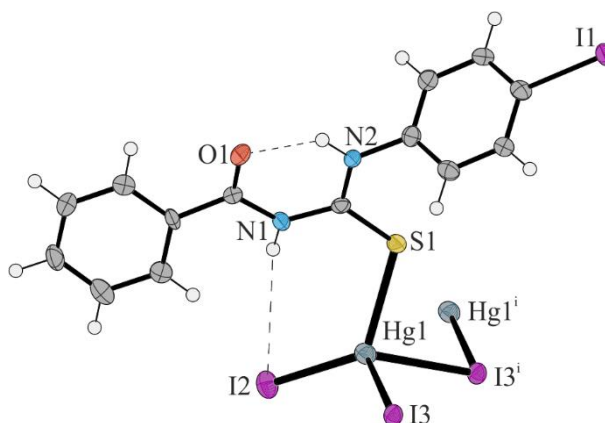
Sąsiadujące łańcuchy spajane są ponadto poprzez centrosymetryczne dimery występujące między pierścieniami C z wykorzystaniem oddziaływań C–H $\cdots$ Br/I (Rys. 218).



Rys. 218. Upakowanie cząsteczek w kryształach związków  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$  widziane w kierunku [100] z zaznaczonymi rejonami oddziaływań N–H $\cdots$ Br, N–H $\cdots$ S, N–H $\cdots$ O, C–Br/I $\cdots$ Br, C–H $\cdots$ Br/I. Wiązania C–H niebiorące udziału w wiązaniach wodorowych pominięto dla przejrzystości. Na podstawie związku  $Hg^{14}$ .

$\mathcal{H}g^{16} \equiv \text{Katena-poli} \{ \{ [1\text{-benzoilo-3-(3-jodofenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S}] \text{jodortęć(II)} \} - \mu\text{-jodo} \}$

Substraty:	Skład pierwiastkowy:	
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,45 g (1 mmol) <math>\text{HgI}_2</math></li> <li>0,38 g (1 mmol) <math>\mathcal{L}^{13}</math></li> </ul>	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{HgI}_3\text{N}_2\text{OS}$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/c$ – układ jednoskośny	
Gęstość: 2,9495 g/cm <sup>3</sup>	$a = 23,0898(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 4,3138(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90,042(4)^\circ$ $c = 18,9139(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$V = 1883,91(14) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $R = 3,57\%$
Temp. pomiaru: 120 K		

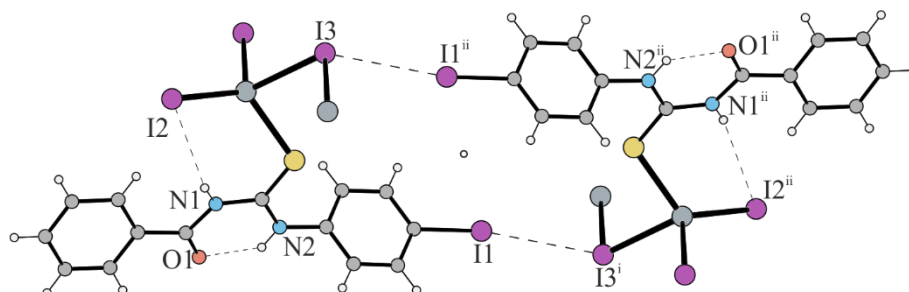


Rys. 219. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $\mathcal{H}g^{16}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $x, 1 + y, z$ .

$\mathcal{H}g^{16}$  jest kolejnym przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, którego atom centralny posiada  $\text{LK} = 4$ , a centrum koordynacyjne  $\text{HgI}_3\text{S}$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,82$ ). Jeden z niezależnych symetrycznie atomów jodu pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego polimeru, rozchodzącego się w kierunku [010].

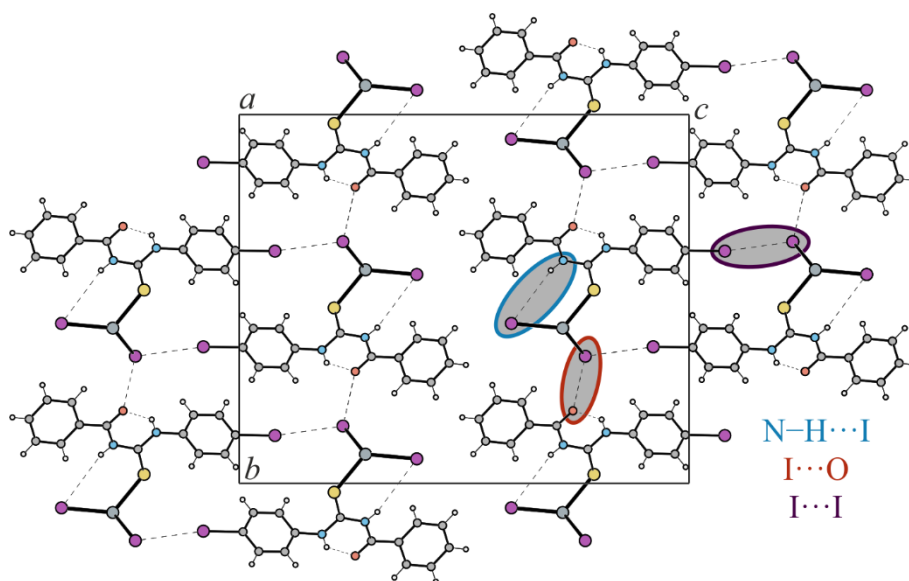
Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Struktura polimeru stabilizowana jest poprzez wiązania wodorowe  $\text{N-H} \cdots \text{I}$  w obrębie łańcucha (do niemostrującego atomu jodu).

W przeciwieństwie do  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$ , sąsiadujące łańcuchy oddziałują ze sobą głównie poprzez wiązania halogenowe między atomem jodu przyłączonym do pierścienia aromatycznego, a mostkującym atomem jodu (a nie do niemostkującego). Cały układ jest centrosymetryczny (Rys. 220).



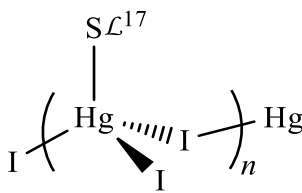
Rys. 220. Wiązania halogenowe występujące między atomem jodu przyłączonym do pierścienia aromatycznego, a mostkującym atomem jodu. Operacje symetrii: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $-x, 1-y, 1-z$ .

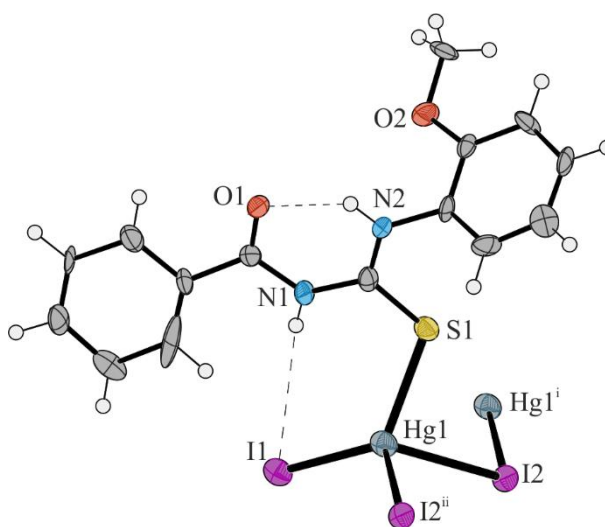
Ponadto mostkujący atom jodu oddziałuje także z atomami tlenu grup karbonylowych  $I \cdots O^{[x, -3/2-y, -1/2+z]} - 3,601(4) \text{ \AA}$  oraz  $I \cdots O^{[x, -5/2-y, -1/2+z]} - 3,575(4) \text{ \AA}$  (Rys. 221).



Rys. 221. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $Hg^{16}$  widziane w kierunku  $[010]$  z zaznaczonymi oddziaływaniami  $N-H \cdots I$ ,  $I \cdots O$  i  $I \cdots I$ .

$\mathcal{H}g^{17} \equiv \text{Katena-poli} \{ \{ [1\text{-benzoilo-3-(2-metoksyfenylo)tiomocznik-}\kappa\text{S}] \text{jodortęć(II)} \} -\mu\text{-jodo} \}$

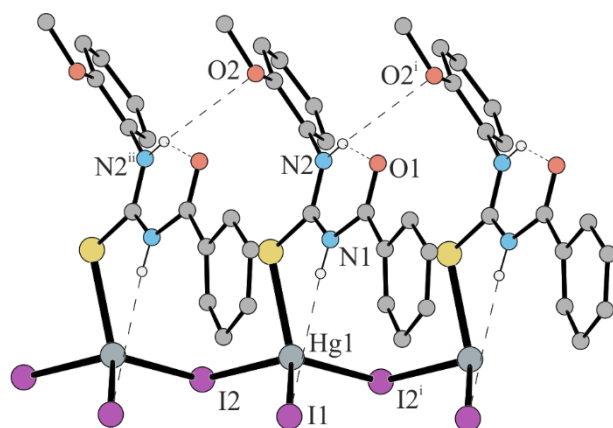
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,45 g (1 mmol) <math>\text{HgI}_2</math></li> <li>• 0,29 g (1 mmol) <math>\mathcal{L}^{17}</math></li> </ul>	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{HgI}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	$P2_1/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia:	$a = 4,2577(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1853,9(3) \text{ \AA}^3$
144(1)°C	$b = 17,5644(14) \text{ \AA}$	$\beta = 93,909(9)^\circ$	$Z = 4$
Gęstość: 2,654 g/cm <sup>3</sup>	$c = 24,847(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 14,00\%$
Temp. pomiaru: 120 K			



Rys. 222. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $\mathcal{H}g^{17}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacje symetrii: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $1 + x, y, z$ .

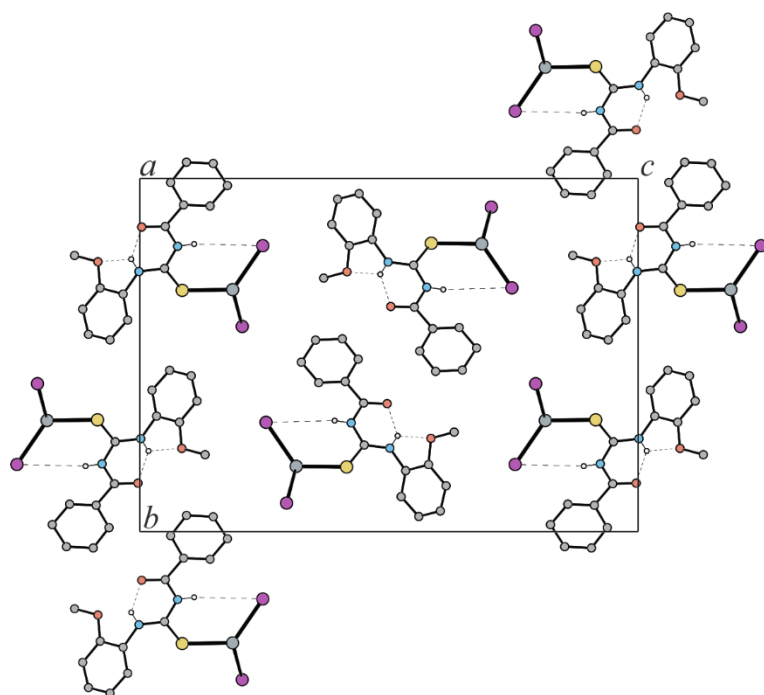
$\mathcal{H}g^{17}$  jest kolejnym przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, którego atom centralny posiada  $\text{LK} = 4$ , a centrum koordynacyjne  $\text{HgI}_3\text{S}$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,82$ ). Jeden z niezależnych symetrycznie atomów jodu pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego polimeru, rozchodzącego się w kierunku [100].

Ligand organiczny zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Struktura polimeru stabilizowana jest poprzez wiązania wodorowe  $\text{N-H} \cdots \text{I}$  w obrębie łańcucha (do niemostrkującego atomu jodu). Ponadto w obrębie łańcucha obserwuje się powstawanie wiązań wodorowych  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  do atomu tlenu grupy metoksyłowej (Rys. 223).



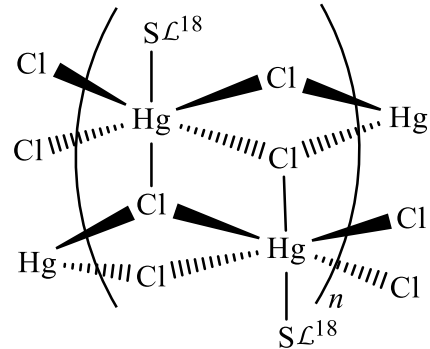
Rys. 223. Fragment łańcucha  $Hg^{17}$  widziany prostopadłe z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości rysunku. Operacje symetrii: (i)  $1 + x, y, z$ ; (ii)  $-1 + x, y, z$ .

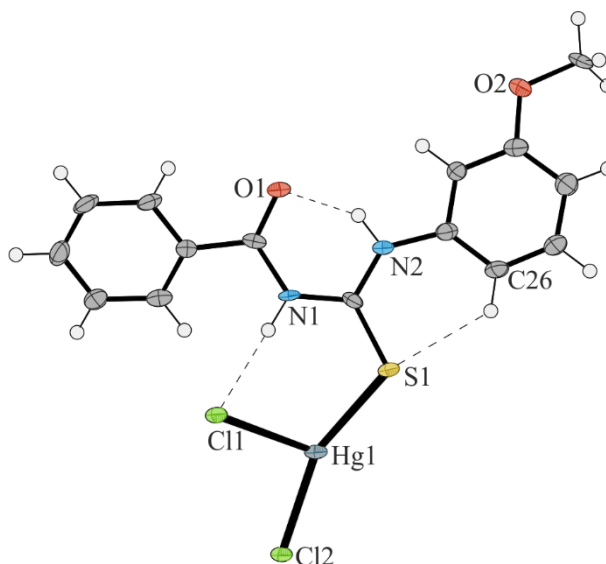
Podobnie jak w przypadku  $Hg^{16}$ , także w tym polimerze ligandy organiczne występują tylko po jednej stronie łańcucha. Struktura stabilizowana jest również przez klasyczny  $\pi$ -stacking. Odległość między centroidami odpowiadających sobie pierścieni jest równa długości krystalograficznej osi  $a$  i wynosi  $d = 4,2577(4)$  Å z przesunięciem  $S_i = 1,9210(4)$  Å. Między sąsiadującymi łańcuchami występują głównie oddziaływania C–H $\cdots$ I oraz C–H $\cdots$ O (Rys. 224).



Rys. 224. Upakowanie cząsteczek w kryształce związku  $Hg^{17}$  widziane w kierunku  $[100]$ . Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.

$Hg^{18} \equiv \text{Poli}\{[1\text{-benzoilo-3-(3-metoksyfenylo)tiomocznik-}\kappa S]-\mu_3\text{-chloro-}\mu\text{-chlorortęć(II)}\}$

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{15}H_{14}Cl_2HgN_2O_2S$		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 0,27 g (1 mmol) <math>HgCl_2</math></li> <li>• 0,29 g (1 mmol) <math>L^{18}</math></li> </ul>	[BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/n$ – układ jednoskośny		
	$a = 18,4649(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1663,4(2) \text{ \AA}^3$
Gęstość: $2,228 \text{ g/cm}^3$	$b = 3,9572(2) \text{ \AA}$	$\beta = 105,776(6)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 23,655(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,13\%$



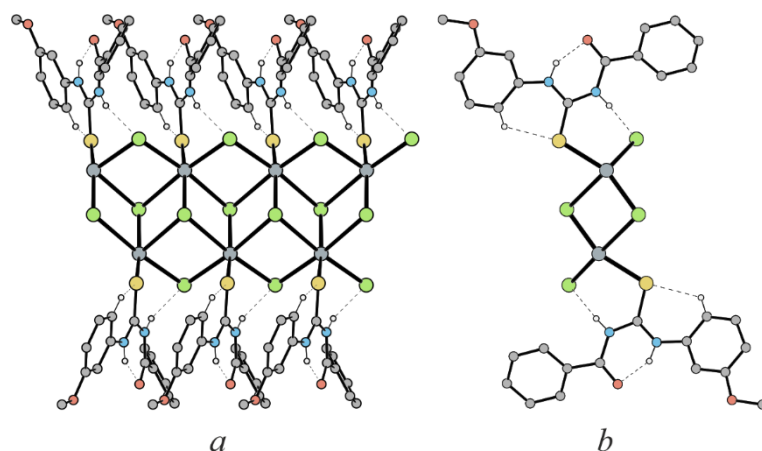
Rys. 225. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^{18}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

$Hg^{18}$  jest kolejnym przykładem hybrydowego łańcucha nieorganicznego, jednak w tym przypadku atom centralny posiada  $LK = 6$ . Jest to wartość stosunkowo rzadka dla związków kompleksowych rtęci(II), według bazy CSD (v 5.40):

LK	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
liczba struktur	1	3	82	102	524	764	4062	943	2152	7

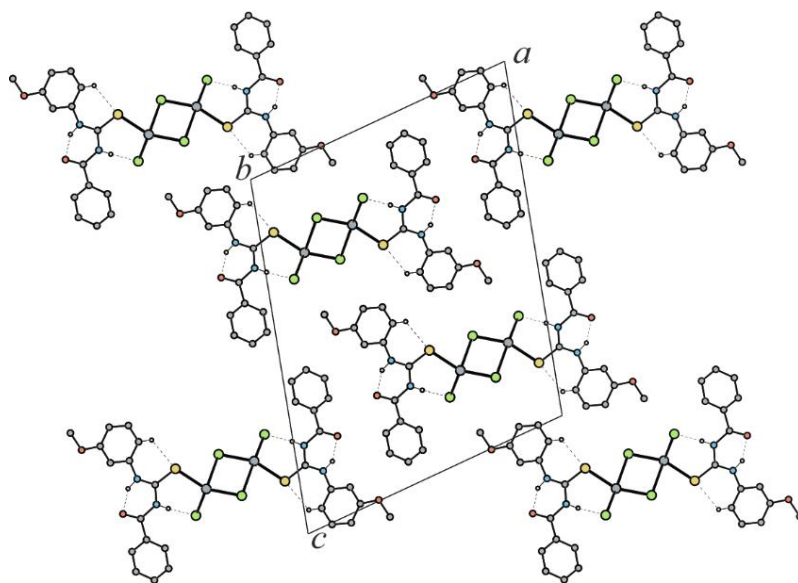
Geometria centrum koordynacyjnego  $HgCl_5S$  przyjmuje kształt zniekształconego oktaedru, w którym cztery atomy chloru leżą w pozycjach ekwatorialnych, a atom siarki i piąty atom chloru – w pozycjach aksjalnych. Powyższe oktaedryczne centra połączone są ze sobą poprzez cztery boki, tworząc podwójny łańcuch. Jest to jedyny związek, który zawiera centrum

koordynacyjne  $\text{HgCl}_5\text{S}$ . Centrum takie występuje natomiast w związkach kadmu [173-177] ( $\rightarrow \text{Cd}^1$ ). Łańcuchy polimeru rozchodzą się w kierunku [010], ponadto wzdłuż nich przechodzi dwukrotna oś śrubowa (Rys. 226).



Rys. 226. Fragment łańcucha  $\text{Hg}^{18}$  widziany prostopadle –  $a$  oraz wzdłuż kierunku rozchodzenia –  $b$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości rysunku.

Ligand organiczny zachował konformację  $S$  z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem  $S(6)$ . Między cząsteczkami ligandów, a rdzeniem polimeru występują głównie wiązania wodorowe  $\text{N–H}\cdots\text{Cl}$ . Struktura stabilizowana jest również przez klasyczny  $\pi$ -stacking. Odległość między centroidami odpowiadających sobie pierścieni jest równa długości krystalograficznej osi  $b$  i wynosi  $d = 3,9572(2)$  Å z przesunięciem  $S_i = 1,8049(2)$  Å. Między sąsiadującymi łańcuchami występują głównie oddziaływania  $\text{C–H}\cdots\text{Cl}$  oraz  $\text{C–H}\cdots\text{O}$  (Rys. 227).

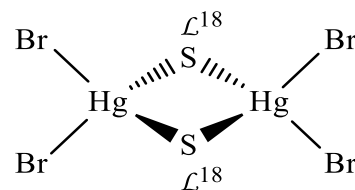


Rys. 227. Upakowanie cząsteczek w kryształach związku  $\text{Hg}^{18}$  widziane w kierunku [010]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości.



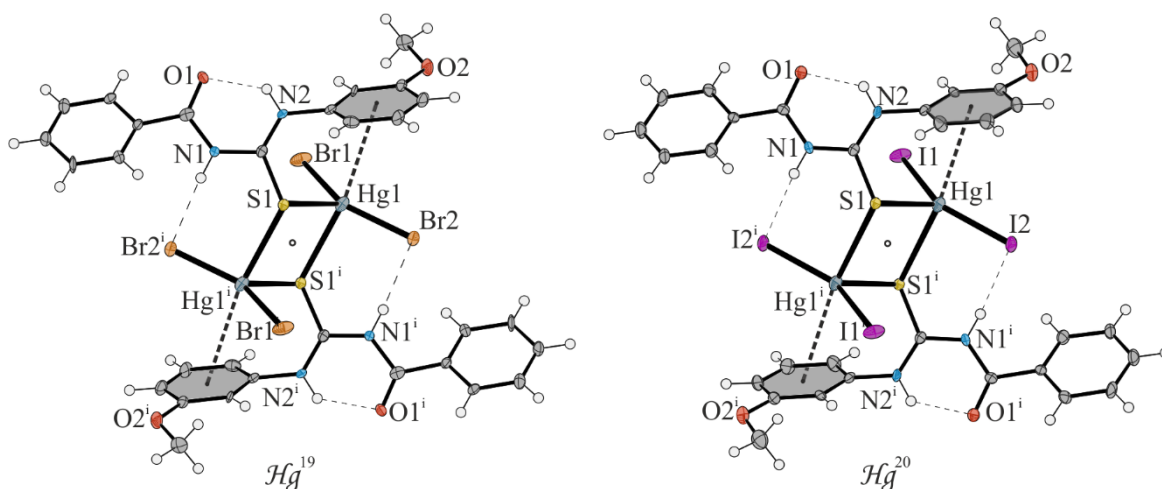
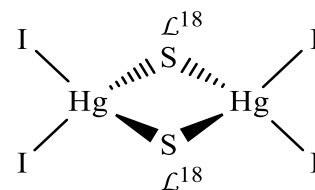
$Hg^{19} \equiv$  Bis[ $\mu$ -1-benzoilo-3-(3-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]tetrabromodirteć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{30}H_{28}Br_4Hg_2N_4O_4S_2$		
• 0,37 g (1 mmol) HgBr <sub>2</sub>	[BW]		
• 0,29 g (1 mmol) $\mathcal{L}^{18}$	Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 147(1)°C	$a = 7,3622(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1772,06(15) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,424 g/cm <sup>3</sup>	$b = 9,8859(3) \text{ \AA}$	$\beta = 94,285(5)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 24,4158(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,95\%$



$Hg^{20} \equiv$  Bis[ $\mu$ -1-benzoilo-3-(3-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]tetrajododirteć(II)

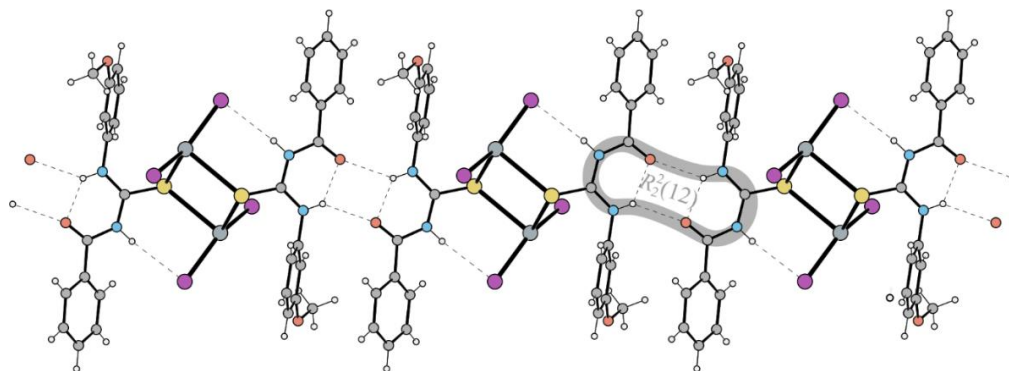
Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{30}H_{28}Hg_2I_4N_4O_4S_2$		
• 0,45 g (1 mmol) HgI <sub>2</sub>	[BW]		
• 0,29 g (1 mmol) $\mathcal{L}^{18}$	Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 152(1)°C	$a = 7,5089(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1884,9(2) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,610 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,0038(6) \text{ \AA}$	$\beta = 96,393(6)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 25,2491(17) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 3,99\%$



Rys. 228. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $Hg^{19}$  i  $Hg^{20}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi, oddziaływaniami  $Hg \cdots \pi$  i wyeksponowanymi centrami koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $-x, -y, -z$ .

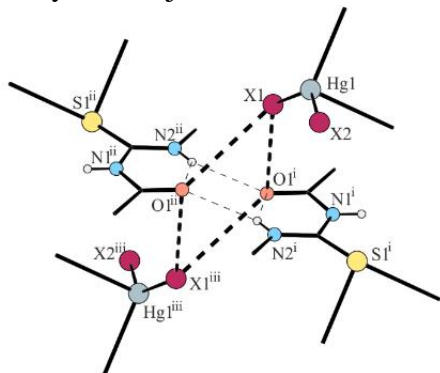
Związki  $Hg^{19}$  i  $Hg^{20}$  zostaną opisane razem ponieważ wykazują duże podobieństwo. Oba zostały otrzymane w wyniku reakcji bromku/jodku rtęci(II) z  $L^{18}$ . Analiza komórek elementarnych tych związków wykazuje, że są one izostrukuralne: parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,1567$ , zaś parametr izostrukuralności  $I' = 0,95$ . Ponadto wykazują one znaczne podobieństwo do struktur związków  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$ , lecz parametry identyczności komórek elementarnych są bardzo wysokie i wynoszą odpowiednio dla  $Hg^{19}$  i  $Hg^{25}$   $\Pi = 0,611$ , dla  $Hg^{19}$  i  $Hg^{26}$   $\Pi = 0,6353$ , dla  $Hg^{20}$  i  $Hg^{25}$   $\Pi = 0,8635$ , dla  $Hg^{20}$  i  $Hg^{26}$   $\Pi = 0,8915$ .

Powyższe dwurdzeniowe związki kompleksowe posiadają symetrię punktową  $C_i$ . Na pierwszy rzut oka, atom rtęci ma LK = 4, a centra koordynacyjne  $HgBr_2S_2/HgI_2S_2$  przyjmują geometrie silnie zniekształconych tetraedrów (zarówno dla  $Hg^{19}$ , jak i dla  $Hg^{20}$   $\tau_4' = 0,60$ ). Powodem tak silnego odchylenia od geometrii idealnego tetraedru jest występowanie wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań  $Hg \cdots \pi$  (dla  $Hg^{19}$  odległość  $Cg \cdots Hg$  to 3,719(3), a dla  $Hg^{20}$  3,794(2) Å). Atomy siarki należące do  $L^{18}$  pełnią funkcję atomów mostkujących. Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $N-H \cdots O$  i pierścieniem S(6). Wiązanie to jest podwójnie rozgałęzione i tworzy motyw  $R_2^2(12)$ . Oddziaływanie to łączy sąsiadujące cząsteczki kompleksu, w wyniku czego powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku  $[10\bar{1}]$ . Drugi atom azotu bierze udział w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowych  $N-H \cdots Br/I$  (Rys. 229).



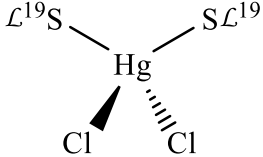
Rys. 229. Centrosymetryczne dimery występujące w strukturze  $Hg^{19}$  i  $Hg^{20}$  połączone przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe.

W strukturach tych nie obserwuje się charakterystycznych oddziaływań warstwowych. Na uwagę zasługuje natomiast ciekawy motyw oddziaływań halogenowych, tworzonych przez atomy bromu/jodu z atomami tlenu grup karbonylowych (Rys. 230).

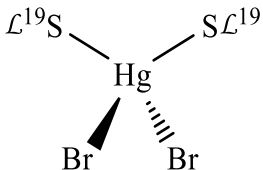


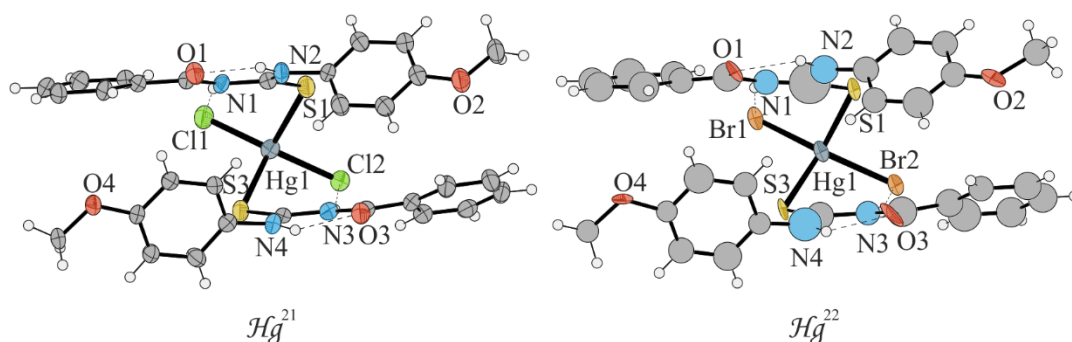
Rys. 230. Układ wiązań wodorowych (cienkie linie przerywane) i oddziaływań halogenowych (grube linie przerywane) występujących w strukturach  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$ . Dla przejrzystości rysunku pokazano tylko wybrane atomy ligandów. Operacje symetrii: (i)  $x, y, 1 + z$ ; (ii)  $-x, 1 - y, 1 - z$ ; (iii)  $-x, 1 - y, 2 - z$ .

$Hg^{21} \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(4-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]dichlorortęć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"><li>0,27 g (1 mmol) <math>HgCl_2</math></li><li>0,29 g (1 mmol) <math>L^{19}</math></li></ul>	$C_{30}H_{28}Cl_2HgN_4O_4S_2$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 162(1)°C	$a = 9,8627(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 94,932(8)^\circ$	$V = 1558,6(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,799 g/cm <sup>3</sup>	$b = 9,9203(11) \text{ \AA}$	$\beta = 102,493(7)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 16,4319(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 93,481(8)^\circ$	$R = 7,79\%$

 $Hg^{22} \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(4-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]dibromortęć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"><li>0,37 g (1 mmol) <math>HgBr_2</math></li><li>0,29 g (1 mmol) <math>L^{19}</math></li></ul>	$C_{30}H_{28}Br_2HgN_4O_4S_2$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{1}$ – układ trójskośny		
Temp. topnienia: 177(1)°C	$a = 9,8189(19) \text{ \AA}$	$\alpha = 95,41(2)^\circ$	$V = 1598,2(8) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,939 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,094(4) \text{ \AA}$	$\beta = 102,156(16)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 16,621(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 93,26(2)^\circ$	$R = 33,24\%$



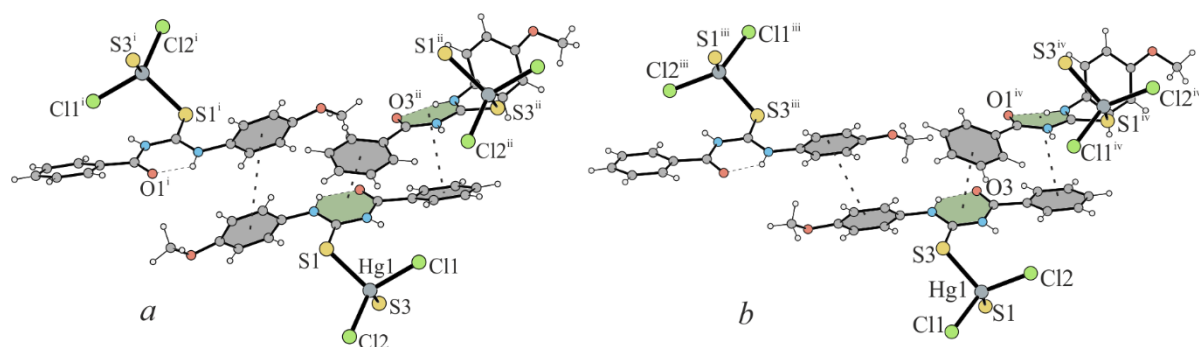
Rys. 231. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $Hg^{21}$  i  $Hg^{22}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji. W przypadku  $Hg^{22}$  anizotropowo zostały wyznaczone tylko najcięższe atomy (Hg, Br, S i O).

Związki  $Hg^{21}$  i  $Hg^{22}$  zostaną opisane razem ponieważ wykazują duże podobieństwo. Oba zostały otrzymane w wyniku reakcji Bz(4-OMe)PhTu z  $HgCl_2/HgBr_2$ . Związek  $Hg^{22}$  tworzy słabej jakości kryształy (małe i posklejane), co wpłynęło na słabą jakość pomiaru ( $R = 33,24\%$ ).

Na podstawie pomiaru dyfrakcyjnego udało mi się udokładnić anizotropowo tylko najcięższe pierwiastki. Analiza komórek elementarnych tych związków wykazuje, że są one izostrukturalne: parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,0095$ .

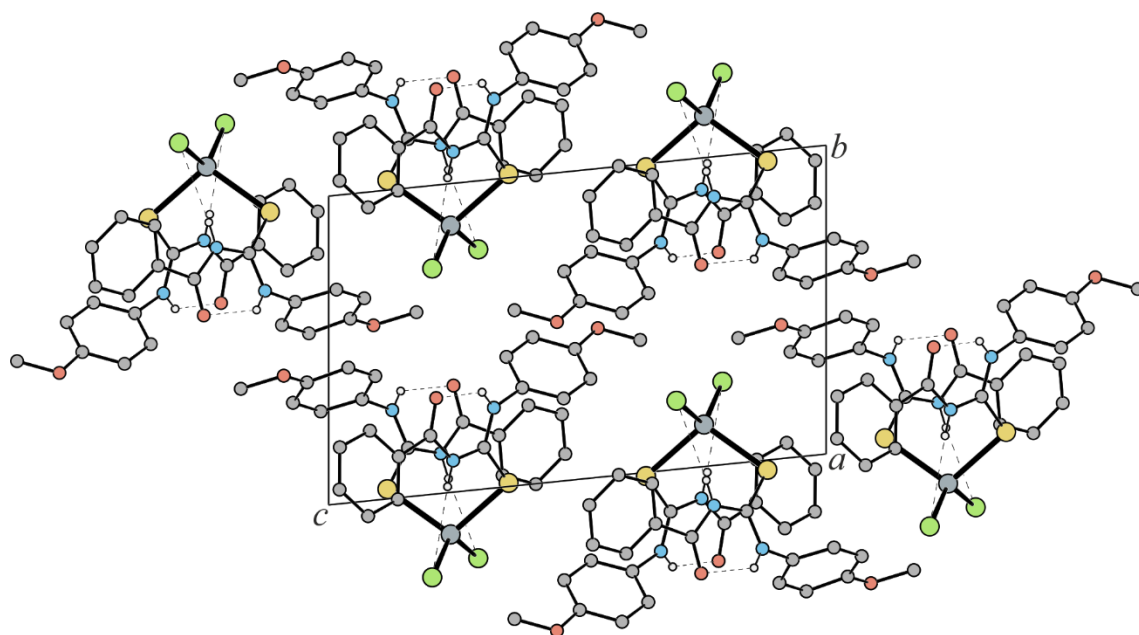
Związki te są przykładami jednordzeniowych związków kompleksowych, w których atomy centralne mają LK = 4, a centra koordynacyjne  $\text{Hg}(\text{Cl}_2/\text{Br}_2)\text{S}_2$  przyjmują geometrię zniekształconych tetraedrów (zarówno dla  $\text{Hg}^{21}$  i dla  $\text{Hg}^{22}$   $\tau_4' = 0,84$ ). Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami ligandów, a rdzeniem kompleksów występują wiązania wodorowe N–H $\cdots$ Cl/Br.

Głównymi oddziaływaniami między cząsteczkami kompleksów są oddziaływania warstwowe, które przedstawia Rys. 232.



Rys. 232. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze  $\text{Hg}^{21}$ , *a* – tworzone przez cząsteczki ligandów zawierające atomy siarki S1, *b* – przez cząsteczki ligandów zawierające atomy siarki S3. Operacje symetrii: (i)  $-x, -1-y, -z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $-x, -1-y, 1-z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$ .

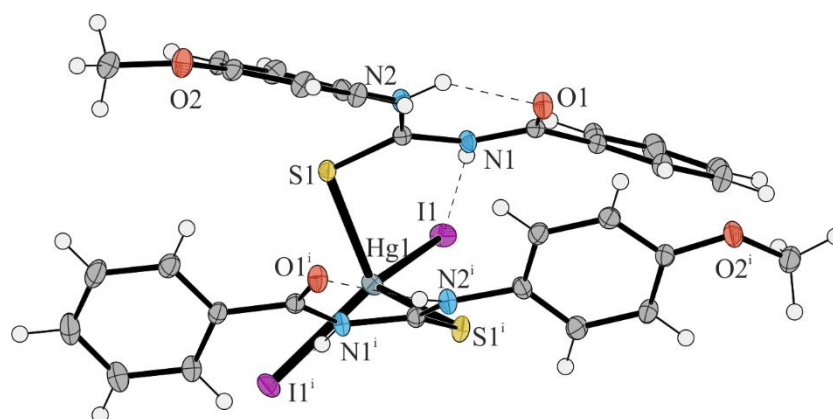
Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształów (Rys. 233).



Rys. 233. Upakowanie cząsteczek w kryształach związków  $\text{Hg}^{21}$  i  $\text{Hg}^{22}$  widziane w kierunku [100]. Wiązania C–H pominięto dla przejrzystości. Na podstawie związku  $\text{Hg}^{21}$ .

$Hg^{23} \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(4-metoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]dijodortęć(II)

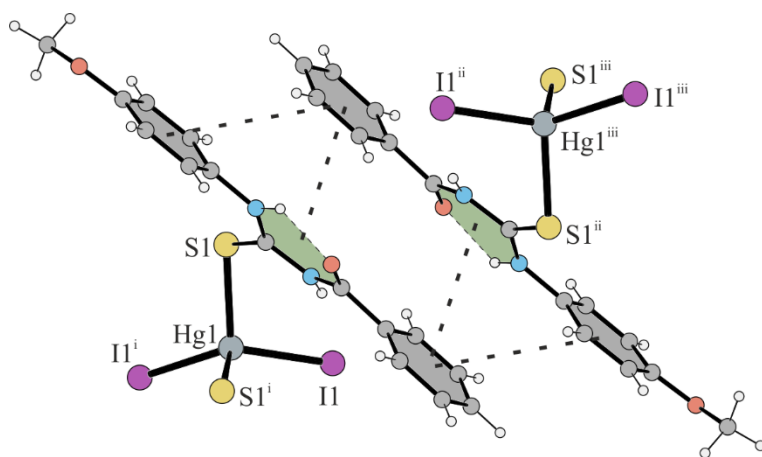
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,45 g (1 mmol) <math>HgI_2</math></li> <li>0,29 g (1 mmol) <math>L^{19}</math></li> </ul>	$C_{30}H_{28}HgI_2N_4O_4S_2$ [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	$C2/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 140(1)°C	$a = 17,8178(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3239,9(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,106 g/cm <sup>3</sup>	$b = 10,7487(3) \text{ \AA}$	$\beta = 99,978(4)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 17,1770(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 2,47\%$



Rys. 234. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^{23}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $1 - x, y, \frac{1}{2} - z$ .

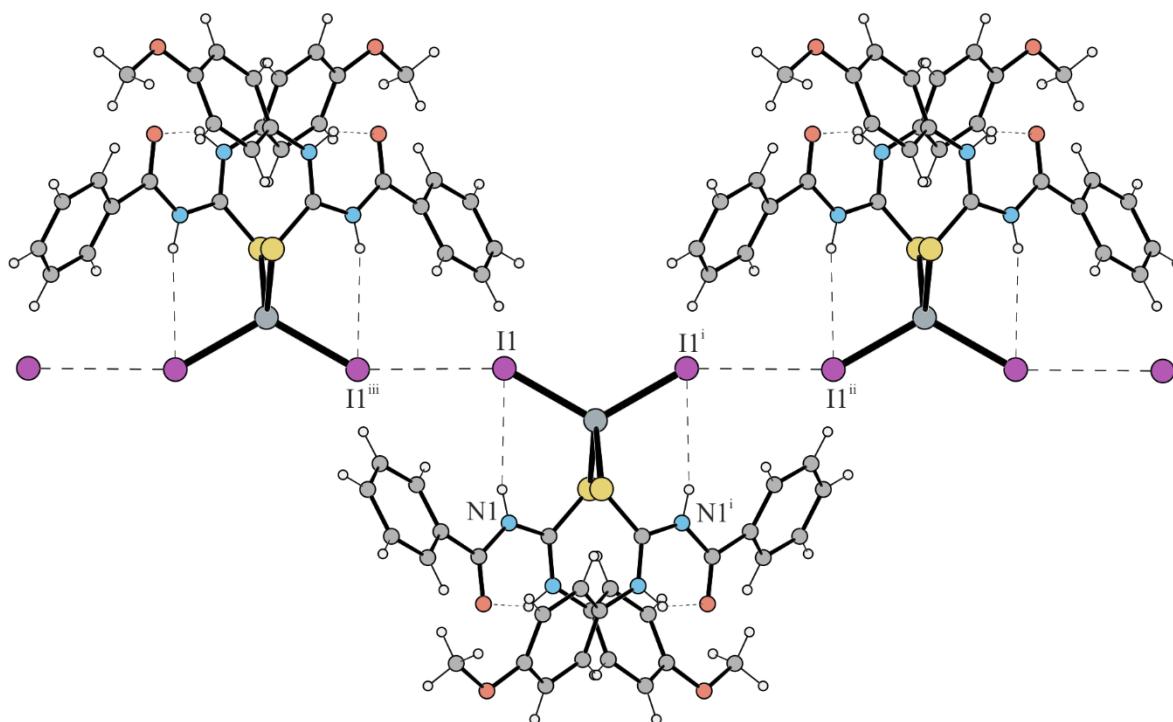
Związek  $Hg^{23}$  jest przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego, przez którego atom centralny przechodzi oś dwukrotna. Skutkuje to tym, że w części niezależnej symetrycznie znajduje się pół cząsteczki kompleksu. Atom centralny ma liczbę koordynacyjną 4, a centrum koordynacyjne  $HgI_2S_2$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,88$ ). Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). W cząsteczce związku występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H $\cdots$ I

Między cząsteczkami kompleksów wyróżnić można oddziaływania warstwowe między pierścieniami A $\cdots$ B<sup>[1-x, 1-y, 1-z]</sup> o parametrach  $d = 3,74508(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 36,0457(17)^\circ$  oraz A $\cdots$ C<sup>[1-x, 1-y, 1-z]</sup>  $d = 4,3968(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 4,8105(2)^\circ$  (Rys. 235).



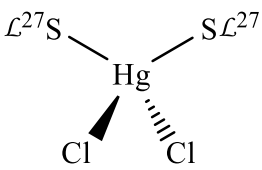
Rys. 235. Oddziaływania warstwowe występujące w strukturze  $Hg^{23}$ . Wybrane fragmenty cząsteczek pominięto dla przejrzystości rysunku. Operacje symetrii: (i)  $1-x, y, \frac{1}{2}-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ .

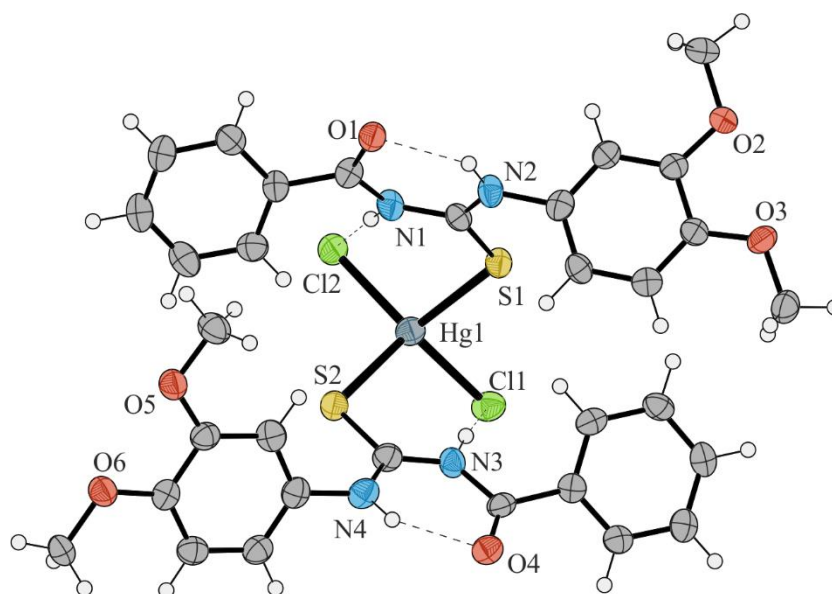
W strukturze tego związku między cząsteczkami kompleksów występują ponadto centrosymetryczne wiązania halogenowe  $I \cdots I$ , dzięki którym tworzone są łańcuchy rozchodzące się w kierunku  $[001]$  (Rys. 236).



Rys. 236. Oddziaływania halogenowe występujące w strukturze  $Hg^{23}$ , powodujące powstawanie łańcuchów. Operacje symetrii: (i)  $1-x, y, \frac{1}{2}-z$ ; (ii)  $x, 2-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (iii)  $1-x, 2-y, 1-z$ .

$Hg^{24} \equiv$  Bis[1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]dichlorortęć(II)

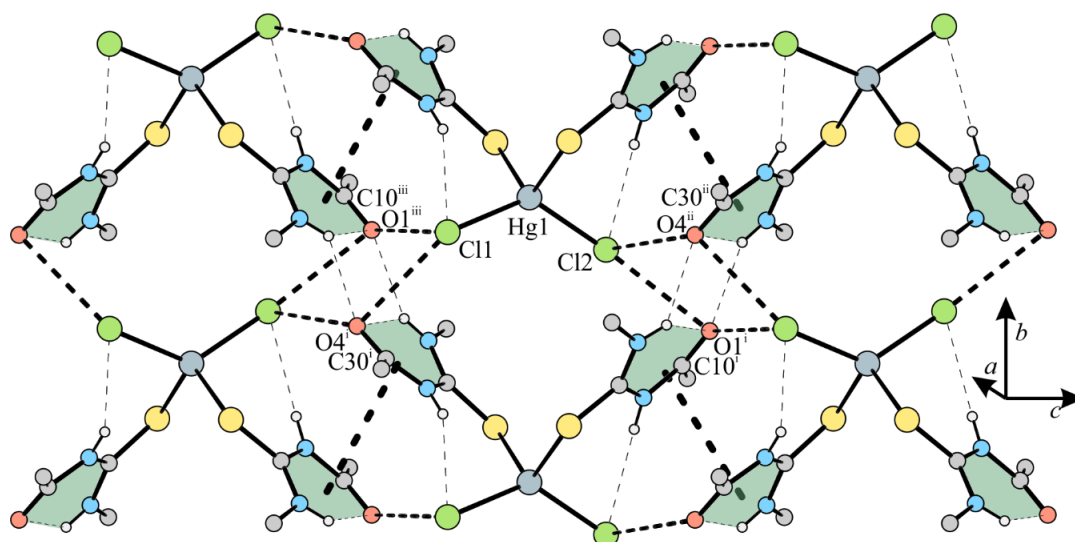
Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{32}H_{32}Cl_2HgN_4O_6S_2$	
<ul style="list-style-type: none"><li>• 0,136 g (0,5 mmol) <math>HgCl_2</math></li><li>• 0,158 g (0,5 mmol) <math>L^{27}</math></li></ul>	CSD: BERBUY, [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/c$ – układ jednoskośny	
Temp. topnienia: 147(1)°C	$a = 29,5396(19) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$	$V = 3373.3(7) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 1,780 g/cm <sup>3</sup>	$b = 6,9354(9) \text{ \AA}$ $\beta = 103.905(9)^\circ$	$Z = 4$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 16,963(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$R = 5,8 \%$



Rys. 237. Struktura rentgenograficzna cząsteczki związku  $Hg^{24}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji.

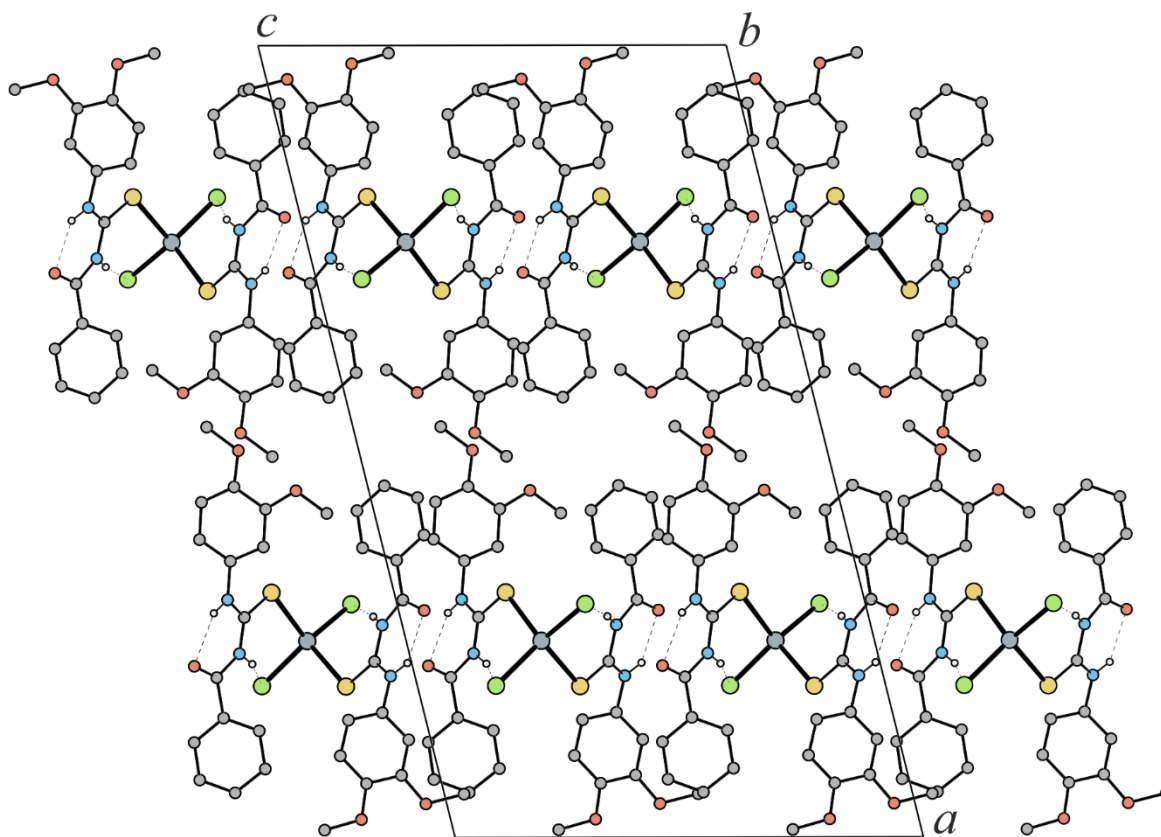
Związek  $Hg^{24}$  jest przykładem jednordzeniowego związku kompleksowego. W przeciwieństwie do  $Hg^{23}$  przez atom rtęci nie przechodzi oś dwukrotna. Skutkuje to tym, że w części niezależnej znajduje się cała cząsteczka. Atom centralny ma LK = 4, a centrum koordynacyjne  $HgCl_2S_2$  przyjmuje geometrię zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,79$ ) (Rys. 237). Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Ligandy organiczne ustawiają się w taki sposób, że oba tworzą podwójnie rozgałęzione wiązania wodorowe N–H $\cdots$ O, które odpowiedzialne są za tworzenie łańcuchów rozchodzących się w kierunku [001]. Poza powyższymi wiązaniami wodorowymi, oba ligandy biorą udział w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniami N–H $\cdots$ Cl.

W strukturze tego związku występują ponadto wiązania halogenowe między atomami tlenu grup karbonylowych a atomami chloru (Rys. 238).



Rys. 238. Wewnątrz- i międzycząsteczkowe oddziaływania (wiązania wodorowe, oddziaływania halogenowe oraz oddziaływania warstwowe). Parametry oddziaływań halogenowych (Å, °): Cl1...O1<sup>iii</sup> 3,768(8), Cl1...O4<sup>i</sup> 3,436(7), Cl2...O1<sup>i</sup> 3,308(7), Cl2...O4<sup>ii</sup> 3,598(8), Hg1-Cl1...O1<sup>iii</sup> 88,7(1), Hg1-Cl1...O4<sup>i</sup> 124,6(1), C10<sup>iii</sup>-O1<sup>iii</sup>...Cl1 132,9(6), C30<sup>i</sup>-O4<sup>i</sup>...Cl1 83,0(5), Hg1-Cl2...O1<sup>i</sup> 142,8(1), Hg1-Cl2...O4<sup>ii</sup> 96,4(1), C10<sup>i</sup>-O1<sup>i</sup>...Cl2 83,3(5), C30<sup>ii</sup>-O4<sup>ii</sup>...Cl2 144,0(6). Operacje symetrii: (i)  $x, -1 + y, z$ ; (ii)  $x, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ ; (iii)  $x, -y + \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$ . Pierścienie aromatyczne są pominięte dla przejrzystości. Źródło: [49].

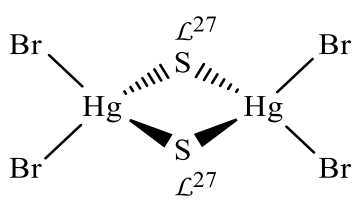
Wymienione oddziaływania stabilizują trójwymiarową strukturę kryształu (Rys. 239).



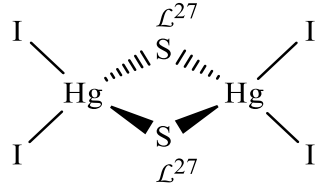
Rys. 239. Upakowanie cząsteczek w kryształ związku  $Hg^{24}$  widziane w kierunku [010]. Wiązania C-H pominięto dla przejrzystości.

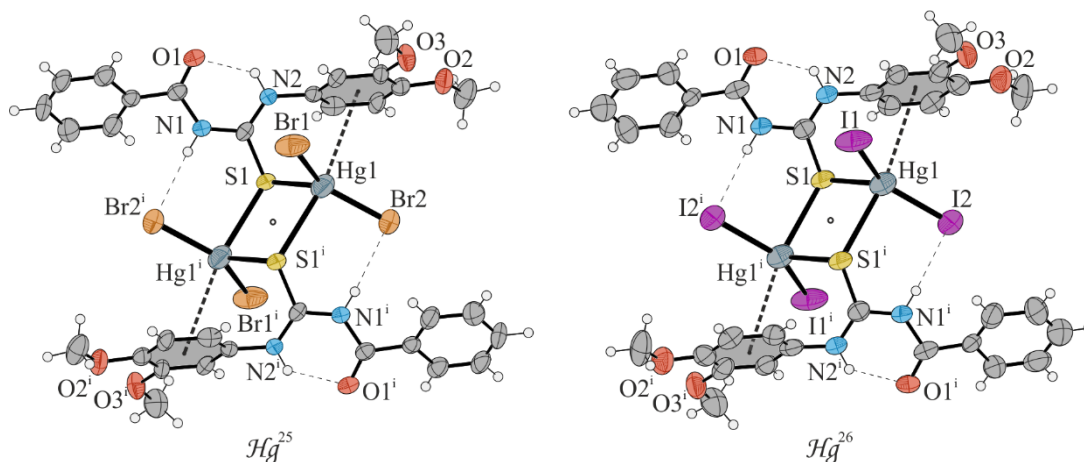


$Hg^{25} \equiv$  Bis[ $\mu$ -1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]tetrabromodirteć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{32}H_{32}Br_4Hg_2N_4O_6S_2$		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,180 g (0,5 mmol) <math>HgBr_2</math></li> <li>0,158 g (0,5 mmol) <math>L^{27}</math></li> </ul>	CSD: BEQZOP, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 162(1)°C	$a = 9,9088(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 1968,2(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,284 g/cm <sup>3</sup>	$b = 26,060(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90,378(9)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 293 K	$c = 7,6223(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,2\%$

$Hg^{26} \equiv$  Bis[ $\mu$ -1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik- $\kappa S$ ]tetrajododirteć(II)

Substraty:	Skład pierwiastkowy: $C_{32}H_{32}Hg_2I_4N_4O_6S_2$		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,227 g (0,5 mmol) <math>HgI_2</math></li> <li>0,158 g (0,5 mmol) <math>L^{27}</math></li> </ul>	CSD: BEQZOV, [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne: $P2_1/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 169(1)°C	$a = 10,1781(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 2094,4(2) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,444 g/cm <sup>3</sup>	$b = 26,4742(19) \text{ \AA}$	$\beta = 91,682(5)^\circ$	$Z = 2$
Temp. pomiaru: 293 K	$c = 7,7759(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 6,5\%$

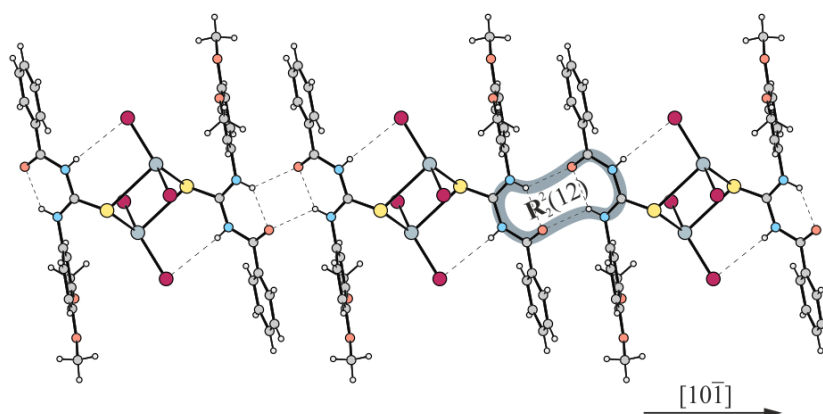


Rys. 240. Struktury rentgenograficzne cząsteczek związków  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi, oddziaływaniami  $Hg \cdots \pi$  i wyeksponowanymi centrami koordynacji. Operacja symetrii: (i) –  $x, -y, -z$ .

Związki  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$  zostaną opisane razem ponieważ wykazują duże podobieństwo. Oba zostały otrzymane w wyniku reakcji  $HgBr_2/HgI_2$  z  $Bz-(3,4-diOMe)PhTu$ . Analiza komórek elementarnych tych związków wykazuje, że są one izostrukuralne: parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,0151$ , zaś parametr izostrukuralności  $I' = 0,94$ .

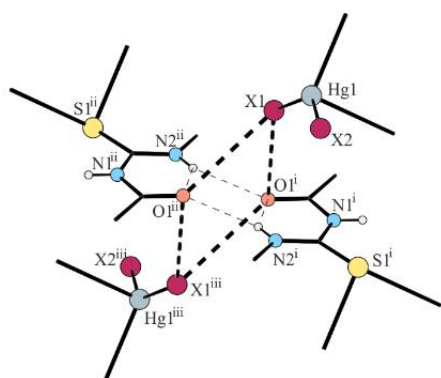
Związki te są kompleksami dwurdzeniowymi, w których funkcję mostkującą pełnią atomy siarki ligandów organicznych. Na pierwszy rzut oka atom rtęci ma LK = 4, a centra koordynacyjne  $Hg(Br/I)_2S_2$  przyjmują geometrię silnie zniekształconych tetraedrów (dla  $Hg^{25}$   $\tau_4' = 0,67$ , dla  $Hg^{26}$   $\tau_4' = 0,65$ ). Powodem tak dużego odchylenia od geometrii idealnego tetraedru jest występowanie wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań  $Hg \cdots \pi$ : dla  $Hg^{25}$  odległość  $Cg \cdots Hg$  wynosi 3,686(3), a dla  $Hg^{26}$  3,731(5) Å ( $\rightarrow Hg^{19}$  i  $Hg^{20}$ ).

Cząsteczki ligandów organicznych zachowały konformację S z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi  $N-H \cdots O$  i pierścieniami  $S(6)$ . Wiązania te są podwójnie rozgałęzione i formowane są motywy  $R_2^2(12)$ . Oddziaływania te łączą sąsiadujące cząsteczki kompleksów w wyniku czego powstaje łańcuch rozchodzący się w kierunku  $[10\bar{1}]$ . Drugi atom azotu bierze udział w wewnątrzcząsteczkowych wiązaniach wodorowych  $N-H \cdots Br/I$  (Rys. 241).



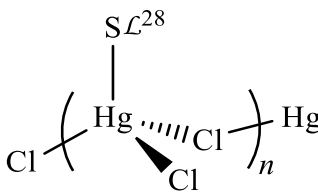
Rys. 241. Centrosymetryczne dimery występujące w strukturze  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$  połączone przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe.

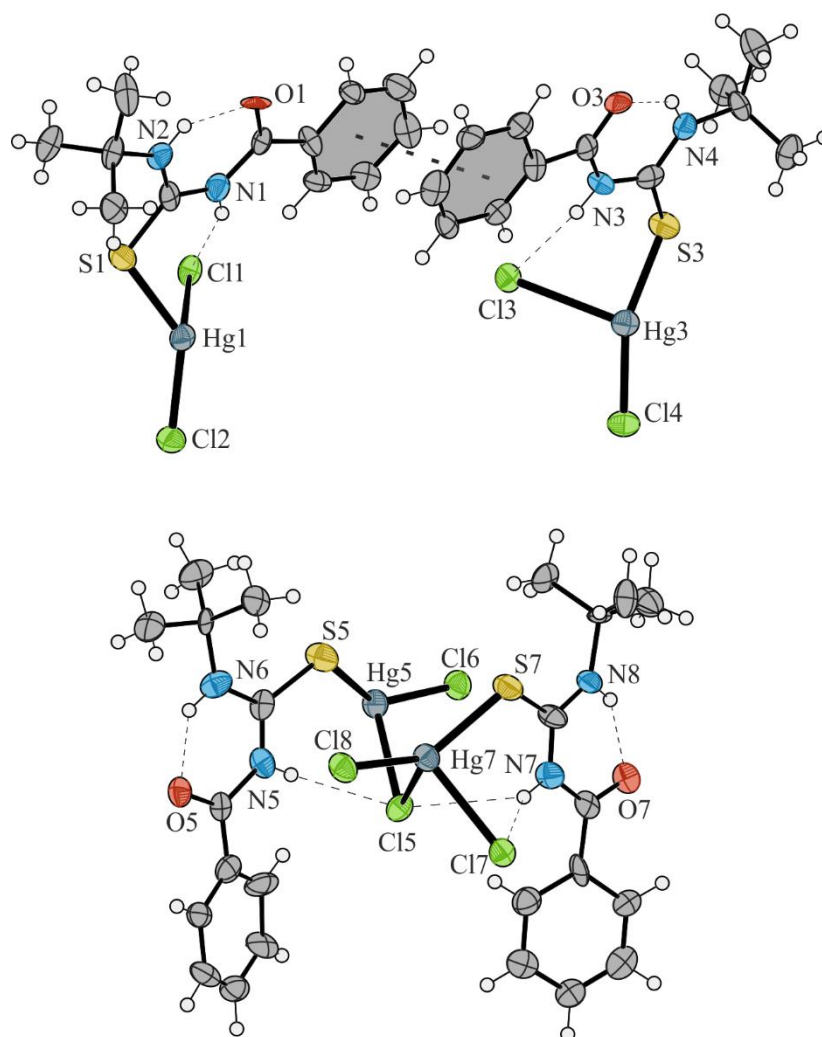
W powyższych strukturach nie obserwuje się specyficznych oddziaływań warstwowych. Na uwagę zasługuje motyw oddziaływań halogenowych, tworzonych przez atomy bromu/jodu z atomami tlenu grup karbonylowych (Rys. 242).



Rys. 242. Układ wiązań wodorowych (cienkie linie przerywane) i oddziaływań halogenowych (grube linie przerywane) występujących w strukturach  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$ . Dla przejrzystości rysunku pokazano tylko wybrane atomy ligandów. Operacje symetrii: (i)  $x, y, 1 + z$ ; (ii)  $-x, 1 - y, 1 - z$ ; (iii)  $-x, 1 - y, 2 - z$ .

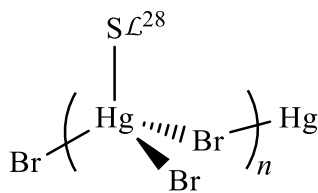
$Hg^{27} \equiv$  Katena-poli{[(1-benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznik- $\kappa S$ )chlorortęć(II)]- $\mu$ -chloro}

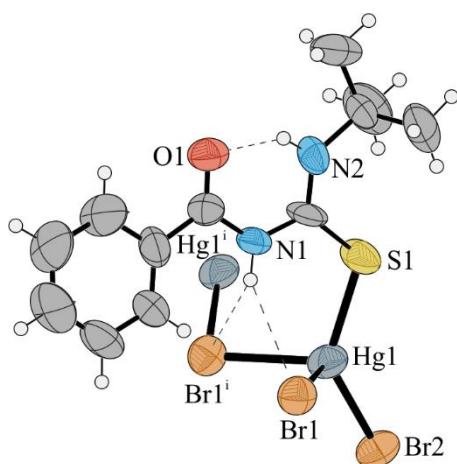
Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,27 g (1 mmol) <math>HgCl_2</math></li> <li>0,24 g (1 mmol) <math>L^{28}</math></li> </ul>	$C_{12}H_{16}Cl_2HgN_2OS$ [BW]		
	Podstawowe dane krystalograficzne:		
	$P2_1/c$ – układ jednoskośny		
Temp. topnienia: 169(1)°C	$a = 29,4403(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 6449(2) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,092 g/cm <sup>3</sup>	$b = 29,255(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90,030(7)^\circ$	$Z = 16$
Temp. pomiaru: 120 K	$c = 7,488(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 8,90\%$



Rys. 243. Struktura rentgenograficzna części asymetrycznej  $Hg^{27}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanymi centrami koordynacji.

$Hg^{28} \equiv Katena-pol\{[(1-benzoilo-3-tert-butylotiomocznik-\kappa S)bromortęć(II)]-\mu-bromo\}$

Substraty:	Skład pierwiastkowy:		
<ul style="list-style-type: none"> <li>0,37 g (1 mmol) <math>HgBr_2</math></li> <li>0,24 g (1 mmol) <math>L^{28}</math></li> </ul>	$C_{12}H_{16}Br_2HgN_2OS$ [BW] Podstawowe dane krystalograficzne: $P\bar{4}2_1c$ – układ tetragonalny		
Temp. topnienia: 152(1)°C	$a = 21,1776(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 3502,5(3) \text{ \AA}^3$
Gęstość: 2,263 g/cm <sup>3</sup>	$b = 21,1776(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	$Z = 8$
Temp. pomiaru: 293 K	$c = 7,8096(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	$R = 5,18\%$



Rys. 244. Struktura rentgenograficzna fragmentu łańcucha  $Hg^{28}$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi i wyeksponowanym centrum koordynacji. Operacja symetrii: (i)  $\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$ .

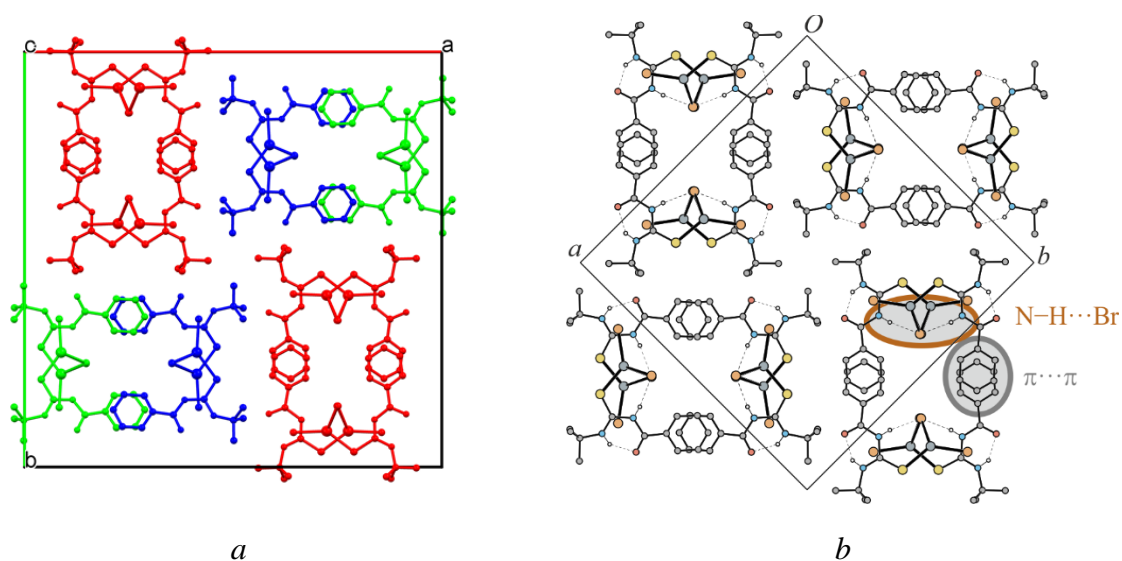
Związki  $Hg^{27}$  i  $Hg^{28}$  zostaną opisane razem ponieważ wykazują znaczne podobieństwo. Oba są przykładami hybrydowych łańcuchów nieorganicznych utworzonych z połączenia  $HgCl_2/HgBr_2$  i  $Bz(t-Bu)Tu$ , w których atomy rtęci mają  $LK = 4$ .  $Hg^{27}$  krystalizuje w układzie jednoskośnym ( $P2_1/c$ ) natomiast  $Hg^{28}$  krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej  $P\bar{4}2_1c$ . Parametr Flacka [165], który wynosi 0,53(4), może świadczyć, że struktura została wyznaczona na kryształach zbliżonym inwersyjnie (parametr Flacka bliski 0,5).

W części niezależnej symetrycznie  $Hg^{27}$  znajdują się cztery cząsteczki  $L^{28}$  przyłączone do czterech atomów rtęci, tworząc trzy niezależne symetryczne łańcuchy. W każdym z nich centra koordynacyjne  $HgCl_3S$  przyjmują geometrię znacznie zniekształconego tetraedru i mają tę samą wartość parametru  $\tau_4' = 0,70$ .

W przypadku  $Hg^{28}$  w części niezależnej symetrycznie znajduje się tylko jedna cząsteczka  $L^{28}$  przyłączona do  $HgBr_2$  przez atom siarki. Centrum koordynacyjne  $HgBr_3S$  także przyjmuje geometrię znacznie zniekształconego tetraedru ( $\tau_4' = 0,77$ ).

W obu przypadkach jeden z niezależnych symetrycznie atomów halogenu pełni funkcję mostkującą, co skutkuje utworzeniem linowego łańcucha rozchodzącego się w kierunku [001]. W strukturze  $Hg^{27}$ , można wyróżnić trzy niezależne symetrycznie łańcuchy polimerów (zaznaczonych na czerwono, niebiesko i zielono, Rys. 245 a). Płaszczyzna ślizgowa  $c$  jest elementem symetrii własnej tylko dla łańcuchów niebieskich i zielonych. W przypadku  $Hg^{28}$  elementem symetrii własnej łańcucha jest płaszczyzna ślizgowa  $c$ , położona po przekątnej (co zresztą jest widoczne w symbolu grupy przestrzennej:  $P\bar{4}2_1c$ ).

Każdy z ligandów zachował konformację S z wewnątrzcząsteczkowym pierścieniem S(6). Między cząsteczkami ligandów, a rdzeniem polimeru występują głównie wiązania wodorowe N-H...Cl/Br. Ponadto sąsiadujące łańcuchy oddziałują między sobą poprzez oddziaływania warstwowe występujące między pierścieniami A...A (Rys. 245, Tab. 7).



Rys. 245. Upakowanie cząsteczek w strukturze  $a - Hg^{27}$  oraz  $b - Hg^{28}$  widziane wzdłuż kierunku rozchodzenia łańcuchów z zaznaczonymi oddziaływaniami N-H...Br i  $\pi \cdots \pi$ . Wiązania C-H pominięto dla przejrzystości. Kolorem zielonym zaznaczono łańcuchy posiadające atomy rtęci Hg1, niebieskim – Hg3, czerwonym Hg5 i Hg7 ( $\rightarrow$  Rys. 243).

Tab. 7. Parametry oddziaływań warstwowych w  $Hg^{27}$  i  $Hg^{28}$ .

	Pierścienie	$d$ [Å]	$\alpha$ [°]
$Hg^{27}$	A(C11-C16)···A(C31-C36)	3,797(14)	1,3(8)
	A(C11-C16)···A(C31-C36) <sup>[x, y, 1+z]</sup>	3,779(14)	1,3(8)
	A(C31-C36)···A(C11-C16) <sup>[x, y, -1+z]</sup>	3,779(14)	1,3(8)
	A(C51-C56)···A(C51-C56) <sup>[x, 5/2-y, 1/2+z]</sup>	3,787(3)	10,1(11)
	A(C51-C56)···A(C51-C56) <sup>[x, 5/2-y, -1/2+z]</sup>	3,787(3)	10,1(11)
	A(C71-C76)···A(C71-C76) <sup>[x, 5/2-y, 1/2+z]</sup>	3,786(3)	7,8(11)
	A(C71-C76)···A(C71-C76) <sup>[x, 5/2-y, -1/2+z]</sup>	3,786(3)	7,8(11)
$Hg^{28}$	A···A <sup>[1/2-y, 1/2-x, -1/2+z]</sup>	3,989(4)	4,2(15)
	A···A <sup>[1/2-y, 1/2-x, 1/2+z]</sup>	3,989(4)	4,2(15)

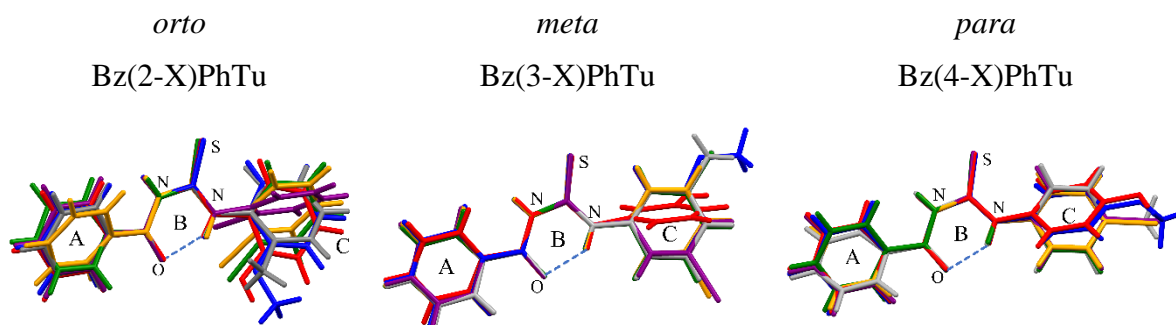


## 5. Podsumowanie i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wątki, które bardziej szczegółowo zostaną kolejno omówione.

### Analiza konformacyjna Bz(2-, 3-, 4-X)PhTu

Podobieństwo strukturalne wybranych do badań 1-benzotiomoczników byłoby cechą korzystną, którą jednak należało zweryfikować. Dzięki odpowiedniemu doborowi ligandów nie wprowadza się niepożądanego elementu zmienności, który mógłby wpływać na przebieg i efekt końcowy kompleksowania. Nałożenie cząsteczek Bz(2-, 3-, 4-X)PhTu (względem centralnego pierścienia B) pokazuje, że Bz(2-X)PhTu wykazują największe różnice w konformacji (Rys. 246). Taką sytuację można tłumaczyć dużymi wymaganiami sterycznymi podstawników, w związku z czym najsilniej odchylony jest pierścień podstawiony atomem jodu. W strukturach związków podstawionych w pozycji *orto* wszystkie podstawniki w pierścieniu C są zwrócone w tym samym kierunku i znajdują się po przeciwnej stronie w stosunku do grupy tiokarbonylowej. Bz(3-X)PhTu wykazują największą planarność ze względu na obecność słabych wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań C–H···S i braku zawady sterycznej. Podstawniki halogenowe skierowane są w tym samym kierunku i znajdują się po przeciwnej stronie niż grupa tiokarbonylowa. Grupa metylowa i metoksylova znajdują się po tej samej stronie, co grupa tiokarbonylowa. Wyjątkiem od powyższych przykładów jest Bz(3-OH)PhTu, w którym pierścień C jest skręcony względem płaskiego układu AB. Związane jest to z obecnością silnych wiązań wodorowych N–H···O i O–H···S. Ostatnia grupa związków to Bz(4-X)PhTu. Podobnie jak w przypadku Bz(3-X)PhTu, z powodu braku zawady sterycznej, cząsteczki te są płaskie i tworzą słabe wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania C–H···S. Jedynie cząsteczki posiadające dodatkowe atomy tlenu – Bz(4-OH)PhTu i Bz(4-OMe)PhTu – mają skręcony pierścień C. We wszystkich przypadkach Bz(2-, 3-, 4-X)PhTu pierścienie A są mniej skręcone względem pierścienia B, niż pierścienie C. Jest to spowodowane silniejszym sprzężeniem między pierścieniami fenyłowymi i grupą karbonylową, niż pierścieniami C i grupą tioamidową.



Rys. 246. Nałożenie cząsteczek Bz(X)PhTu wyodrębnionych ze struktur monokrystalicznych wraz z podpisanymi pierścieniami A, B i C oraz heteroatomami wchodzącymi w skład pierścienia B. Kolor cząsteczek zależy od podstawnika w pierścieniu C: Me – szary, Cl – zielony, Br – pomarańczowy, I – fioletowy, OH – czerwony, OMe – niebieski. Dopasowanie zostało oparte o najlepsze nałożenie atomów w pierścieniu B (metodą najmniejszych kwadratów [3]).

## Wprowadzenie atomu azotu do pierścienia aromatycznego może powodować zmianę konformacji 1-benzoilotiomocznika

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałem szereg ligandów 1-benzoilotiomocznikowych, które są podstawione pierścieniem pirydynowym – Bz(X)PyTu lub pierścieniem pirymidynowym – BzPyrTu ( $\mathcal{L}^{20}$  –  $\mathcal{L}^{26}$ ). Związki te zazwyczaj przyjmują konformację S, z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym N–H···O, jednak czasem preferowana jest konformacja U, w której występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H···N ( $\mathcal{L}^{24}$ ,  $\mathcal{L}^{26a-e}$ ). Związki te mają wspólną cechę – obecność grupy metylowej przy atomie azotu znajdującym się w pierścieniu aromatycznym. Ponadto obserwuje się zmianę konformacji po utworzeniu kompleksu – w przypadku  $Cu^{14}$ , trzy z czterech obecnych w części niezależnej symetrycznie cząsteczek liganda  $\mathcal{L}^{22}$  zmieniły konformację z S na U.

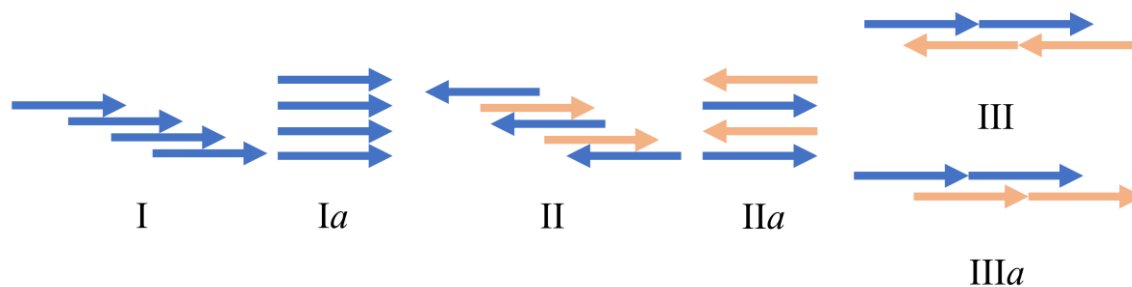
## 1-benzoilotiomoczniki otrzymane przy użyciu amin drugorzędowych nie dają dobrej jakości monokryształów

Pomimo wielokrotnych prób rekrystalizacji 1-benzoilotiomoczników, otrzymanych przy użyciu amin 2° ( $\mathcal{L}^{29}$  i  $\mathcal{L}^{30}$ ), nie udało mi się otrzymać dobrej jakości monokryształów. Może to być spowodowane zawadą steryczną oraz obecnością tylko jednego silnego donora wiązania wodorowego (jedno wiązanie N–H).

## Cząsteczki 1-benzoilotiomoczników tworzą charakterystyczne motywy oddziaływań warstwowych

Cząsteczki omawianej grupy związków składają się z trzech pierścieni: fenyłowego należącego do grupy benzoilowej – A; powstałego w wyniku wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H···O lub N–H···N, tworzącego motyw S(6) – B oraz pochodzącego z aminy – C. Wyjątek stanowi  $\mathcal{L}^{28}$ , w którym pierścień C zamieniony został na grupę *tert*-butylową. Znaczna delokalizacja gęstości elektronowej w obrębie pierścienia S(6) powoduje, iż staje się on podobny do pierścienia aromatycznego. Opisane w pracy przykłady oddziaływań warstwowych pokazują, że uprzywilejowane jest występowanie takich interakcji między pierścieniami C i C oraz A i B.

Analizując przedstawione struktury można wyróżnić kilka motywów oddziaływań warstwowych tworzonych przez 1-benzoilotiomoczniki (Rys. 247).



Rys. 247. Motywy oddziaływań warstwowych obserwowane w opisanej serii 1-benzoilotiomoczników. Groty strzałek wskazują położenie grupy benzoilowej. Kolor niebieski oznacza cząsteczkę generowaną przez translację, a beżowy poprzez inne operacje symetrii.



Motyw I stanowi największą grupę do której należą struktury  $\mathcal{L}^1, \mathcal{L}^2, \mathcal{L}^3, \mathcal{L}^4, \mathcal{L}^6, \mathcal{L}^7, \mathcal{L}^9, \mathcal{L}^{10}, \mathcal{L}^{12}, \mathcal{L}^{13}, \mathcal{L}^{14}, \mathcal{L}^{16}, \mathcal{L}^{17}, \mathcal{L}^{19}, \mathcal{L}^{20}, \mathcal{L}^{22}, \mathcal{L}^{23}, \mathcal{L}^{27}, \mathcal{L}^{28}$ ). W motywie tym cząsteczki są stosunkowo płaskie i układają się w taki sposób, że pierścień S(6) (B) oddziałuje z pierścieniem A powyżej i z pierścieniem C poniżej. Średnia odległość między  $Cg(A) \cdots Cg(B)$  i  $Cg(B) \cdots Cg(C)$  wynosi  $d = 3,87 \text{ \AA}$ . Cząsteczki w stosie są równoległe i powiązane przez translację – zazwyczaj w kierunku równoległym do najkrótszej osi krystalograficznej.

Do motywu Ia należy tylko jeden związek –  $\mathcal{L}^8$ . Podobnie jak w przypadku typu I, cząsteczki są ułożone w stopy wzdłuż krótkiej osi, ale w przeciwieństwie do motywu I nie są przesunięte. Odległości  $Cg(A) \cdots Cg(A) = Cg(B) \cdots Cg(B) = Cg(C) \cdots Cg(C) = 3,96 \text{ \AA}$ .

W motywach II i IIa, podobnie jak w przypadku motywu I, cząsteczki są ułożone w stopy wzdłuż krótkiej osi, ale w przeciwieństwie do typu I są antyrównoległe i powiązane przez środek symetrii. Do typu II zalicza się wyłącznie  $\mathcal{L}^{18}$ , gdzie cząsteczki są nieznacznie przesunięte. Odległość między  $Cg(B) \cdots Cg(A)^{[1-x, 1-y, 1-z]}$  wynosi  $4,47 \text{ \AA}$ , a  $Cg(B) \cdots Cg(C)^{[2-x, 1-y, 1-z]}$  wynosi  $3,81 \text{ \AA}$ . Motyw IIa obserwuje się w strukturach  $\mathcal{L}^{24}, \mathcal{L}^{26b}, \mathcal{L}^{26d}, \mathcal{L}^{26e}$ , w których cząsteczki są ułożone jedna nad drugą (bez przesunięcia).

W motywach III ( $\mathcal{L}^{11}$ ) i IIIa ( $\mathcal{L}^{15}$ ) cząsteczki tworzą izolowane, centrosymetryczne łańcuchy. W pierwszym przypadku cząsteczki są antyrównoległe i oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania między pierścieniami  $A \cdots A$  i  $C \cdots C$ . Powoduje to propagację w kierunku  $[0\bar{1}1]$ . Odległość między  $Cg(A) \cdots Cg(A)$  wynosi  $3,98 \text{ \AA}$ , a  $Cg(C) \cdots Cg(C)$   $3,84 \text{ \AA}$ . W drugim przypadku cząsteczki są równoległe i oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania  $A \cdots C$ , rozchodząc się wzdłuż krystalograficznej osi  $c$ . Odległość  $Cg(A) \cdots Cg(C)$  wynosi  $3,70 \text{ \AA}$ .

Powyższych motywów nie obserwuje się w strukturach związków  $\mathcal{L}^5$  i  $\mathcal{L}^{21}, \mathcal{L}^{26a}$  i  $\mathcal{L}^{26c}$ .

## Wpływ oddziaływań halogenowych i chalkogenowych

Prowadząc badania zsyntezowałem serię pochodnych Bz(X)PhTu podstawionych atomami chloru, bromu i jodu w pozycjach 2, 3 i 4 w pierścieniu C. Dobór takich podstawników miał na celu sprawdzenie, jak obecność halogenów wpłynie na struktury nie tylko samych ligandów, ale także na struktury związków kompleksowych. Analiza struktur zaprezentowanych w pracy pokazuje, że niejednokrotnie obserwuje się występowanie oddziaływań: halogen $\cdots$ halogen, chalkogen $\cdots$ chalkogen, mieszanych halogen $\cdots$ chalkogen oraz do układów aromatycznych halogen/chalkogen $\cdots\pi$ . Oddziaływania te występują nie tylko między atomami halogenów należącymi do cząsteczek organicznych, ale także do atomów należących do części nieorganicznej.

W strukturach ligandów obserwuje się między innymi takie oddziaływania jak: C–Br/I $\cdots$ O ( $\mathcal{L}^9$  i  $\mathcal{L}^{12}$ ), Br $\cdots$ Br ( $\mathcal{L}^{10}$ ), I $\cdots$ S ( $\mathcal{L}^{11}$ ), czy S $\cdots$ S ( $\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^2, \mathcal{H}^3\text{-}\mathcal{H}^5, \mathcal{H}^8, \mathcal{K}^1$ ). Ponadto w produktach utlenienia 1-acylotiomoczników ( $\mathcal{H}^1\text{-}\mathcal{H}^9, \mathcal{K}^1$ ) planarność związków stabilizowana jest nie tylko przez występowanie rezonansu między grupą karbonylową i wiązaniem amidowym, ale także przez występowanie wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania O $\cdots$ S. Pomimo tego, że cząsteczka liganda  $\mathcal{L}^{26}$  nie ma w sobie atomów halogenów, to w strukturze solwatowanej

chloroformem ( $\mathcal{L}^{26c}$ ) obserwuje się interakcję  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  między cząsteczkami rozpuszczalnika, które stabilizują strukturę wstęgi.

W przypadku związków kompleksowych szczególnie wpływ oddziaływań tworzonych przez atomy halogenów obserwuje się w kompleksach rtęci(II). W omawianych związkach często występuje oddziaływanie  $\text{Hg}-\text{X}\cdots\text{O}=\text{C}$  ( $\mathcal{H}g^{13}$ ,  $\mathcal{H}g^{19}$ ,  $\mathcal{H}g^{20}$ ,  $\mathcal{H}g^{24}-\mathcal{H}g^{26}$ ). Ponadto wielokrotnie obserwuje się oddziaływania  $\text{C}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{Hg}$  między cząsteczkami ligandów organicznych a rdzeniem nieorganicznym ( $\mathcal{H}g^{13}-\mathcal{H}g^{16}$ ). Ostatnimi obserwowanymi interakcjami z udziałem atomów halogenów są oddziaływania  $\text{Hg}-\text{X}\cdots\text{X}-\text{Hg}$ , które występują między rdzeniami nieorganicznymi ( $\mathcal{H}g^{23}$ ).

### **Wpływ rozpuszczalnika na proces krystalizacji**

Na podstawie przedstawionych badań zauważyć można, że często rola rozpuszczalnika jest kluczowa w otrzymaniu dobrej jakości kryształów, nadających się do badań dyfrakcyjnych. W przypadku solwatowanych struktur  $\text{Bz}(4\text{-Me})\text{PyrTu}$ , ( $\mathcal{L}^{26b-e}$ ) wyróżnić można dwa główne motywy strukturalne (sieciowy i wstęgowy). Ponieważ cząsteczki  $\text{Bz}(4\text{-Me})\text{PyrTu}$  tworzą stabilną supramolekularną sieć wiązań wodorowych, w której nie ma specyficznych oddziaływań z rozpuszczalnikiem, a cząsteczki metanolu, dichlorometanu i acetonu mają podobną objętość, obserwuje się zjawisko wymiany rozpuszczalnika bez zmiany struktury. W przypadku chloroformu dochodzi do powstawania wiązań wodorowych między rozpuszczalnikiem a cząsteczkami  $\text{Bz}(4\text{-Me})\text{PyrTy}$  oraz oddziaływań halogenowych między cząsteczkami rozpuszczalnika, dlatego struktura przybrała motyw wstęgowy. Kryształy  $\text{Bz}(4\text{-Me})\text{PyrTu}$  pozbawione rozpuszczalnika zostały otrzymane tylko w przypadku rekrytalizacji z DMSO. Podczas rekrytalizacji z THF otrzymałem związek powstały w wyniku oksydacyjnej heterocyklizacji  $\text{Bz}(4\text{-Me})\text{PyrTu}$ . Przypuszczam, że jest to skutkiem wygrzewania  $\text{Bz}(4\text{-Me})\text{PyrTu}$  przed rekrytalizacją. Tylko w przypadku THF wykrytalizował on w postaci monokrystalicznej, a nie jako solwat.

W większości przypadków cząsteczki rozpuszczalników łączą ze sobą cząsteczki kompleksów poprzez wiązania wodorowe ( $\text{Cu}^6$ ,  $\text{Cu}^8$ ,  $\text{Cu}^{13}$ ,  $\mathcal{H}g^1$ ,  $\mathcal{H}g^2$ ,  $\mathcal{H}g^4$  i  $\mathcal{H}g^8$ ), lecz w niektórych przypadkach nie tworzą one specyficznych oddziaływań, a tylko wypełniają luki w sieci ( $\text{Cu}^7$ ).

### **Tworzenie się kokryształów**

Tworzenie się kokryształów jest dowodem na to, że w wyniku reakcji 1-benzoiłotiomoczników z halogenkami miedziowców i cynkowców nie powstaje jeden rodzaj produktów, tylko wiele związków kompleksowych. Nie wszystkie z nich krystalizują w postaci dobrej jakości kryształów: wypadają z roztworu w postaci proszków, bądź krystalizują jako kokryształy z innymi związkami ( $\text{Cu}^{14}$  i  $\text{Cu}^{18}$ ).

### **Motywy supramolekularne obserwowane w strukturach ligandów powtarzają się w strukturach ich kompleksów**

W większości zsyntezowanych ligandów 1-benzoiłotiomocznikowych występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ , które odpowiada za tworzenie sztywnego, *quasi*-aromatycznego pierścienia  $\text{S}(6)$ . Układ ten jest wyjątkowo

stabilny i pozostaje obecny po utworzeniu związku kompleksowego. Warte zauważenia jest to, że zarówno w strukturach 1-benzoilotiomiczników, jak i w strukturach związków kompleksowych, obserwuje się obecność oddziaływań warstwowych tworzonych z udziałem tego pierścienia. Ponadto w strukturach związków kompleksowych często dochodzi do bifurkacji wyżej wspomnianego wiązania N–H···O i powstawania pierścieni  $R_2^2(12)$ , co spaja sąsiadujące cząsteczki kompleksów. W przypadku struktur 1-benzoilotiomiczników powyższa bifurkacja występuje sporadycznie.

Drugi atom azotu w strukturach ligandów zazwyczaj tworzy międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe N–H···S z utworzeniem motywu  $R_2^2(8)$ . Z udziałem tego atomu azotu, w strukturach kompleksów molekularnych, obserwuje się tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, zarówno do atomów siarki, jak i do atomów halogenów. Natomiast w strukturach hybrydowych łańcuchów nieorganicznych – do atomów halogenów (zazwyczaj pełniących funkcję mostkującą) lub do cząsteczek rozpuszczalnika.

Zarówno w strukturach ligandów, jak i związków kompleksowych obserwuje się oddziaływania warstwowe, z uprzywilejowaniem oddziaływań między pierścieniami A···B i C···C. W strukturach pochodnych Bz(X)PyTu ( $\mathcal{H}^3$ – $\mathcal{H}^5$ ,  $\mathcal{H}^8$ , Rys. 113) i ich kompleksów ( $Cu^{15}$  i  $Cu^{16}$ , Rys. 160) występuje motyw oddziaływań międzycząsteczkowych, w których tworzone są dimery przez wiązania C–H···O wspomagane oddziaływaniami S···S.

**W obecności tlenu CuCl i CuBr w reakcji z 1-benzoilotiomicznikami mogą powodować desulfuryzację grupy tiokarbonylowej, oksydacyjną heterocyklizację bądź dawać produkty kondensacji; w przypadku CuI nie obserwuje się takich reakcji**

W wyniku reakcji CuCl lub CuBr z 1-benzoilotiomicznikami, w niektórych przypadkach, zamiast związków kompleksowych, otrzymałem produkty reakcji pobocznych. W związku z łatwością przechodzenia miedzi na +2 stopień utlenienia w warunkach utleniających, CuCl i CuBr mogą powodować utlenianie związków zawierających grupę tiokarbonylową (jony chlorkowe i bromkowe są słabymi reduktorami). Potencjał redoks układu  $Cu^{2+}/Cu^+$  jest większy niż  $S^0/S^{2-}$  (atom siarki w grupie tiokarbonylowej jest na –2 stopniu utlenienia). W wyniku reakcji jonów  $Cu^{2+}$  ze związkami zawierającymi grupę tiokarbonylową dochodzi do redukcji jonów miedzi do  $Cu^+$  i utlenienia pochodnej tiomicznika z utworzeniem produktów heterocyklicznych, bądź z wydzieleniem siarki. Ponieważ jodek miedzi(II) jest niestabilny (jony jodkowe są silnymi reduktorami), w tym przypadku nie obserwuje się produktów utlenienia.

Na dwóch przykładach potwierdziłem, że acylotiomiczniki otrzymane z aromatycznych amin drugorzędowych w reakcji z bromkiem miedzi(I) mogą ulegać cyklizacji z powstaniem wiązania S–C. Ponadto wyodrębniłem po dwie formy polimorficzne heterocyklicznych produktów powyższej reakcji ( $\alpha_1$ - $\mathcal{H}^1$ ,  $\alpha_2$ - $\mathcal{H}^1$ ,  $\alpha_1$ - $\mathcal{H}^2$  oraz  $\alpha_2$ - $\mathcal{H}^2$ ). Otrzymałem i opisałem 7 struktur związków heterocyklicznych będących pochodnymi Bz(X)PyTu i Bz(X)PyrTu, w których doszło do powstania wiązań S–N oraz S–O, z utworzeniem pierścieni: 1,2,4-tiadiazolowego oraz 1,2,4-oksatiazolowego ( $\mathcal{H}^3$ – $\mathcal{H}^9$ ). Co do ostatniego pierścienia

występują obiekcje, czy wiązanie rzeczywiście występuje między atomami siarki i tlenu, jednak ostatnie badania wskazują, że oddziaływanie to można zaklasyfikować do słabych oddziaływań mających charakter wiązań chalkogenowych [16]. Ponadto otrzymałem i opisałem cztery produkty desulfuryzacji benzoilotiomoczników – benzoilomoczniki ( $\mathcal{M}^1$ – $\mathcal{M}^4$ ) oraz jeden związek będący produktem kondensacji benzoilotiomocznika katalizowanej przez CuCl ( $\mathcal{K}^1$ ). W przypadku  $Cu^{15}$  i  $Cu^{16}$  powstałe związki heterocykliczne posłużyły w dalszych etapach reakcji jako ligandy *N*-donorowe.

### **W przypadku syntezy kompleksów miedziowców użycie nadmiaru soli pozwoliło na uzyskanie różnych motywów topologicznych**

W literaturze znane są związki kompleksowe 1-acylotiomoczników z halogenkami miedziowców (np. [171, 178, 179]). W zdecydowanej większości praktyką laboratoryjną stosowaną przez autorów tych publikacji było stosowanie równomolowych ilości liganda i  $Cu_2(PPh_3)_2Cl_2$ , lub stosowanie molowego nadmiaru liganda w stosunku do soli. Prowadząc badania (w związku z niską rozpuszczalnością halogenków miedziowców) użyłem czterokrotnego nadmiaru soli w stosunku do liganda. W wyniku reakcji otrzymałem szereg motywów topologicznych nieopisanych wcześniej w literaturze, w tym hybrydowych łańcuchów nieorganicznych mających cechy drutów molekularnych. Ponadto, pomimo użycia nadmiaru soli, największą grupę związków stanowią związki jednordzeniowe o stechiometrii  $L_3(Cu/Ag)X$ .

### **Otrzymane związki kompleksowe wykazują podobieństwo strukturalne w obrębie grup układu okresowego**

Na przykładzie otrzymanych związków kompleksowych zauważyć można, że kompleks srebra(I) ( $Ag^1$ ) jest bardzo podobny do kompleksów miedzi(I) ( $Cu^2$ – $Cu^7$ ,  $Cu^{13}$  i  $Cu^{19}$ ). Powyższe związki są jednordzeniowe, o stechiometrii  $L_3(Cu/Ag)X$ . Ponadto związek kompleksowy kadmu(II) ( $Cd^1$ ) posiada strukturę bardzo podobną do kompleksu rtęci(II) ( $Hg^{18}$ ). Oba są hybrydowymi łańcuchami nieorganicznymi, w których atomy centralne są sześciokoordynacyjne, a łańcuch rozchodzi się wzdłuż osi śrubowej  $2_1$ .

### **Związki kompleksowe miedzi wykazują znaczną tendencję do tworzenia bliskich kontaktów $Cu^1 \cdots Cu^1$**

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałem 7 kompleksów, w których obserwuje się bliskie kontakty  $Cu^1 \cdots Cu^1$ . Do tych związków należą hybrydowe łańcuchy nieorganiczne ( $Cu^{17}$ ), łańcuchy mające cechy drutów molekularnych ( $Cu^1$ ,  $Cu^8$ – $Cu^{10}$ ) oraz związki dwurdzeniowe ( $Cu^{12}$  i  $Cu^{18}$ ). Na uwagę zasługuje fakt, że bliskość centrów metalicznych  $Cu^1 \cdots Cu^1$  wpłynęła na barwę związków. Kompleksy nieposiadające owych kontaktów tworzą kryształy o barwie żółtawej, natomiast kompleksy posiadające bliskie kontakty  $Cu^1 \cdots Cu^1$  tworzą kryształy o barwie czerwono-brązowej. Podjąłem próbę pomiaru przewodnictwa monokryształów  $Cu^1$  i  $Cu^8$ , jednak w pierwszym przypadku kryształy okazały się zbyt małe, a w drugim zbyt kruche, aby wykonać pomiar.

## Grupy przestrzenne

Zdecydowana większość opisywanych związków krystalizuje w grupach przestrzennych nr 14 ( $P2_1/c$ ,  $P2_1/n$ ) lub nr 2 ( $P\bar{1}$ ). Pomimo tego, że badania nie były prowadzone w celu uzyskania związków chiralnych, dwa z otrzymanych związków krystalizują w grupie chiralnej  $P2_12_12_1$  ( $\mathcal{L}^{16}$  i  $Cu^{11}$ ) a dwa w innych grupach  $Cu^9 - P2_1$ ,  $Hg^{10} - C2$ . Jest to spowodowane tym, że tworzą one łańcuchy wykazujące helikalność. W przypadku  $\mathcal{L}^{16}$  tworzone są łańcuchy wiązań wodorowych, przez które przechodzą osie śrubowe  $2_1$ . W przypadku  $Cu^{11}$  tworzone są chiralne hybrydowe łańcuchy nieorganiczne, które także leżą na osiach śrubowych  $2_1$ . Ponadto otrzymałem związki, które krystalizują w polarnych grupach przestrzennych:  $\mathcal{L}^{16}$  i  $\mathcal{L}^{16} - Pc$  oraz  $\mathcal{K}^1 - Cc$ .

## Porównanie symetrii hybrydowych łańcuchów nieorganicznych

W krystalicznych polimerach łańcuchy zmuszone są do przyjęcia symetrycznej konformacji. W celu opisanie symetrii takich cząsteczek stosuje się grupy prętowe (ang. *rod group*). Określa się nimi grupę symetrii obiektu w przestrzeni trójwymiarowej, który ma symetrię translacyjną tylko w jednym wymiarze [180,181].

Otrzymanym przez mnie polimerycznym związkom miedzi(I) przypisać można symetrię dwóch grup prętowych  $\rho 112_1$ ; R9, ( $Cu^1$ ,  $Cu^9$  i  $Cu^{11}$ ) oraz  $\rho \bar{1}$ ; R2, ( $Cu^8$ ,  $Cu^{10}$  i  $Cu^{17}$ ). W pierwszym przypadku łańcuchy polimerów leżą na osi śrubowej  $2_1$ , natomiast w drugim zawierają środki symetrii.

Wśród otrzymanych związków cynkowców zdecydowanie najwięcej łańcuchów przyjmuje symetrię grupy prętowej  $\rho c11$ ; R5, ( $Hg^2$ ,  $Hg^3$ ,  $Hg^4$ ,  $Hg^5$ ,  $Hg^8$ ,  $Hg^{27}$ ,  $Hg^{28}$ ). W grupie tej łańcuchy leżą na płaszczyźnie ślizgowej, której wektor ślizgu jest współliniowy z wektorem translacji łańcucha. Obserwuje się także polimery o symetrii grupy prętowej  $\rho 211$ ; R3 ( $Hg^{14}$ ,  $Hg^{15}$ ), w której pomimo obecności płaszczyzn ślizgowych przechodzących przez polimer, wektory translacji nie są zgodne z kierunkiem propagacji łańcucha, a sam łańcuch wykazuje symetrię osi dwukrotnej (prostopadłą do kierunku elongacji). Symetrię grupy prętowej  $\rho 1$ ; R1, w której łańcuchy polimeru są powielane tylko przez operację translacji, obserwuje się w dwóch przypadkach ( $Hg^{16}$  i  $Hg^{17}$ ). Ostatnią grupę stanowią łańcuchy rozchodzące się wzdłuż osi śrubowej  $2_1$  ( $Hg^{18}$  i  $Cd^1$ ), które, podobnie jak związki miedzi(I), posiadają symetrię grupy prętowej  $\rho 112_1$ .

## Użycie do syntez 2-aminopirydyny i 2-aminopirymidyny znacznie wpłynęło na strukturę otrzymanych związków kompleksowych

Położenie atomu azotu w pierścieniach aromatycznych Bz(X)PyTu i Bz(X)PyrTu w bliskim sąsiedztwie grupy tiokarbonylowej sprzyja powstawaniu związków chelatowych, a nie polimerów koordynacyjnych ( $Cu^{14}$  i  $Cu^{18}$ ). Jedynym związkiem typu polimeru koordynacyjnego jest  $Cu^{17}$ . Tylko w tym przypadku ligand pełni funkcję mostkującą i łączy dwa centra koordynacyjne. Ponadto omawiane położenie atomu azotu w pierścieniach pirydynowym i pirymidynowym sprzyja powstawaniu heterocyklicznych pochodnych z utworzeniem wiązania S–N.

## Ligandy Bz(2-, 3-, 4-OH)PhTu nie tworzą dobrej jakości kryształów związków kompleksowych

Prowadząc badania nie otrzymałem dobrej jakości monokryształów będących kompleksami Bz(2-, 3-, 4-OH)PhTu. Produkty reakcji wypadały z roztworu w postaci proszków, które nie rozpuszczały się w standardowych rozpuszczalnikach organicznych. Może to być spowodowane tym, że tworzone są polimery koordynacyjne o niespecyficznym charakterze i nie jest możliwe utworzenie kryształów.

## Mała wartość parametru $\tau_4'$ może świadczyć o obecności dodatkowych oddziaływań z centrum metalicznym

Parametr  $\tau_4'$  różnicuje centra koordynacyjne posiadające LK = 4. Gdy  $\tau_4' = 0$  to centrum koordynacyjne przyjmuje geometrię kwadratową płaską, gdy  $\tau_4' = 1$  to centrum koordynacyjne przyjmuje geometrię tetraedryczną. Zwykle obserwuje się odchylenia od idealnej geometrii kwadratowej lub tetraedrycznej. Dla opisanych w pracy związków kompleksowych miedzi(I) uśredniona wartość parametru  $\bar{\tau}_4' = 0,92$ . W przypadku kompleksów rtęci(II), w związku z dużą polaryzowalnością jonu centralnego, obserwuje się większe odchylenia i uśredniona wartość parametru  $\bar{\tau}_4' = 0,76$ .

W kilku przypadkach zaobserwowałem, że parametr ten przyjmuje szczególnie niskie wartości. Analiza powyższych związków pokazała, że w przypadku  $Hg^3$  ( $\tau_4' = 0,67$ ) występują dodatkowe międzycząsteczkowe oddziaływania  $Hg \cdots O=C$  między atomem rtęci a grupą karbonylową, natomiast w przypadkach  $Hg^{19}$ ,  $Hg^{20}$ ,  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$  wartości parametru  $\tau_4'$  wynoszą od 0,60 do 0,67. Niskie wartości tego parametru związane są z obecnością wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań  $Hg \cdots \pi$ . Świadczy to o przydatności tego parametru jako indikatora dodatkowych oddziaływań.

## Porównanie związków izostrukuralnych

Prowadząc badania otrzymałem szereg związków, które są izostrukuralne. Wśród ligandów istnieją dwie pary, których komórki elementarne są bardzo podobne do siebie ( $\mathcal{L}^1$  z  $\mathcal{L}^{28}$  i  $\mathcal{L}^9$  z  $\mathcal{L}^{12}$ ). W przypadku  $\mathcal{L}^1$  i  $\mathcal{L}^{28}$  parametr  $\Pi = 0,012$ . Ponieważ związki te znacznie różnią się między sobą (jeden ma podstawnik fenyłowy, drugi *tert*-butylowy), to nie jest możliwe wyznaczenie parametru  $I'$ . Związki  $\mathcal{L}^9$  i  $\mathcal{L}^{12}$  są bardzo podobne do siebie (oba są podstawione atomem halogenu w pozycji *meta* –  $\mathcal{L}^9$  atomem bromu, a  $\mathcal{L}^{12}$  atomem jodu. Parametr  $\Pi = 0,041$ , zaś parametr  $I' = 0,70$ .

Pośród ligandów otrzymałem struktury solwatowane ( $\mathcal{L}^{26}$ ), w których ułożenie ligandów jest takie samo, a zmienia się tylko cząsteczka rozpuszczalnika ( $\mathcal{L}^{26b}$ ,  $\mathcal{L}^{26d}$  i  $\mathcal{L}^{26e}$ ). Wartości parametrów  $\Pi$  dla odpowiednich par związków przedstawia Tab. 8.

Tab. 8. Zestawione parametry identyczności komórek elementarnych  $\Pi$  dla związków  $\mathcal{L}^{26b}$ ,  $\mathcal{L}^{26d}$  i  $\mathcal{L}^{26e}$ .

	$\mathcal{L}^{26e}$	$\mathcal{L}^{26d}$
$\mathcal{L}^{26d}$	0,0048	–
$\mathcal{L}^{26b}$	0,0006	0,0028

Jako produkty uboczne reakcji 1-benzoilotiomoczników z halogenkami miedziowców lub cynkowców otrzymałem 1-benzoilomoczniki, z których część wykazuje znaczne podobieństwo do swoich siarkowych analogów. W przypadku  $\mathcal{M}^2$  i  $\mathcal{L}^4$  parametr  $\Pi = 0,0067$ , natomiast w przypadku  $\mathcal{M}^4$  i  $\mathcal{L}^{13}$   $\Pi = 0,0296$ . Na uwagę zasługuje fakt, że tylko dwie pary z czterech wykazują izostrukuralność. Wymiana grupy tiokarbonylowej na karbonylową, w dwóch kolejnych związkach ( $\mathcal{M}^1$  i  $\mathcal{M}^3$ ) spowodowała, że zmieniła się sieć wiązań wodorowych.

W przypadku związków kompleksowych, w związku z dużym podobieństwem ligandów organicznych, obserwuje się tendencję do tworzenia podobnych motywów strukturalnych, czy wręcz związków izostrukuralnych.

Spośród kompleksów miedzi(I) pierwszą grupą związków izostrukuralnych stanowią związki  $Cu^2-Cu^5$ . Są to kompleksy jednordzeniowe o wzorze ogólnym  $L_3CuX$ . Atom halogenu w części nieorganicznej nieznacznie wpływa na ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej, co musi oznaczać, że struktura ta jest bardzo preferowana. W  $Cu^5$  cząsteczka liganda dodatkowo podstawiona jest grupą metylową w pozycji *orto*. Zmiana ta nie wpłynęła znacznie na strukturę kompleksu. Wartości parametrów  $\Pi$  dla odpowiednich par związków przedstawia Tab. 6.

Na uwagę zasługuje fakt, że pomimo izostrukuralności, znaczną zmianę obserwuje się w odporności kryształów na obniżenie temperatury (poniżej 140 K) – w przypadku  $Cu^2$  i  $Cu^3$  (zawierają kolejno CuCl i CuBr) dochodzi do destrukcji kryształów i najprawdopodobniej przemiany fazowej. Struktury zawierające CuI są odporne na zmniejszenie temperatury.

Kolejnymi kompleksami, które są izostrukuralne to związki  $Cu^5$  i  $Cu^{16}$ . Powstały one w wyniku reakcji  $\mathcal{L}^{23}$  kolejno z CuCl i CuBr, w której ligand uległ oksydacyjnej heterocyklizacji i z *S*-donorowego zmienił się w *N*-donorowy. Parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,005$ , zaś parametr izostrukuralności  $I' = 0,91$ .

Wśród kompleksów rtęci(II) także obserwuje się tendencję do tworzenia podobnych motywów strukturalnych, czy wręcz związków izostrukuralnych. Pierwszą parą są związki  $Hg^2$  i  $Hg^8$ , które są hydratowanymi hybrydowymi łańcuchami nieorganicznymi. Atomy centralne mają LK = 5. Pomimo różnic w oddziaływaniach, oba krystalizują w podobnych komórkach elementarnych grupy przestrzennej *Pbca* ( $\Pi = 0,0537$ ).

Kolejną grupą związków są  $Hg^6$ ,  $Hg^{11}$  i  $Hg^{12}$ , w których cząsteczki ligandów są podstawione w pozycji *orto* (w  $Hg^6$  grupą metylową, a w  $Hg^{11}$  i  $Hg^{12}$  atomem chloru). Wartości parametrów  $\Pi$  dla odpowiednich par związków są bardzo niskie i przedstawione Tab. 9.

Związki  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$  są hybrydowymi łańcuchami nieorganicznymi, które nieznacznie różnią się budową ligandów – oba są podstawione w pozycji *para*:  $Hg^{14}$  atomem bromu, a  $Hg^{15}$  atomem jodu. Parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,0114$ , zaś parametr izostrukuralności  $I' = 0,97$ .

Tab. 9. Zestawione parametry identyczności komórek elementarnych  $\Pi$  dla związków  $Hg^6$ ,  $Hg^{11}$  i  $Hg^{12}$ .

	$Hg^{11}$	$Hg^{12}$
$Hg^6$	0,0052	0,0065
$Hg^{11}$	–	0,0013

Związki  $Hg^{18}$  i  $Cd^1$  są hybrydowymi łańcuchami nieorganicznymi, w których atom centralny ma  $LK = 6$ . W obu przypadkach ligand organiczny podstawiony jest w pozycji *orto*: w przypadku  $Hg^{18}$  grupą metoksyłową, w przypadku  $Cd^1$  atomem bromu. Pomimo tych różnic, oba krystalizują w bardzo podobnych komórkach elementarnych w grupach przestrzennych nr 14 (kolejno  $P2_1/n$  i  $P2_1/c$ ). Parametr identyczności komórek elementarnych  $\Pi = 0,0537$ .

Kolejną grupę stanowią związki jednordzeniowe  $Hg^{21}$  i  $Hg^{22}$ , które powstały w wyniku reakcji  $L^{19}$  kolejno z  $HgCl_2$  i  $HgBr_2$ . Analiza komórek elementarnych tych związków wykazuje, że są one izostrukuralne: parametr  $\Pi = 0,0095$ .

Największy zbiór podobnych związków stanowią  $Hg^{19}$ ,  $Hg^{20}$ ,  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$ . Wszystkie są dwurdzeniowe z wewnątrzcząsteczkowymi oddziaływaniami  $Hg \cdots \pi$ .  $Hg^{19}$  i  $Hg^{20}$  zawierają ligand  $L^{18}$ , natomiast  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$  –  $L^{27}$ . Pomimo dużego podobieństwa powyższych związków, pary powstałe z użyciem tego samego liganda wykazują izostrukuralność, natomiast porównanie związków zawierających inne ligandy pokazuje, że ciężko mówić o izostrukuralności (duża wartość parametru  $\Pi$ ). Wartości parametrów  $\Pi$  dla odpowiednich par związków przedstawia Tab. 10.

Tab. 10. Zestawione parametry identyczności komórek elementarnych  $\Pi$  dla związków  $Hg^{19}$ ,  $Hg^{20}$ ,  $Hg^{25}$  i  $Hg^{26}$ .

	$Hg^{20}$	$Hg^{25}$	$Hg^{26}$
$Hg^{19}$	0,1567	0,611	0,6353
$Hg^{20}$	–	0,8635	0,8915
$Hg^{25}$		–	0,0151

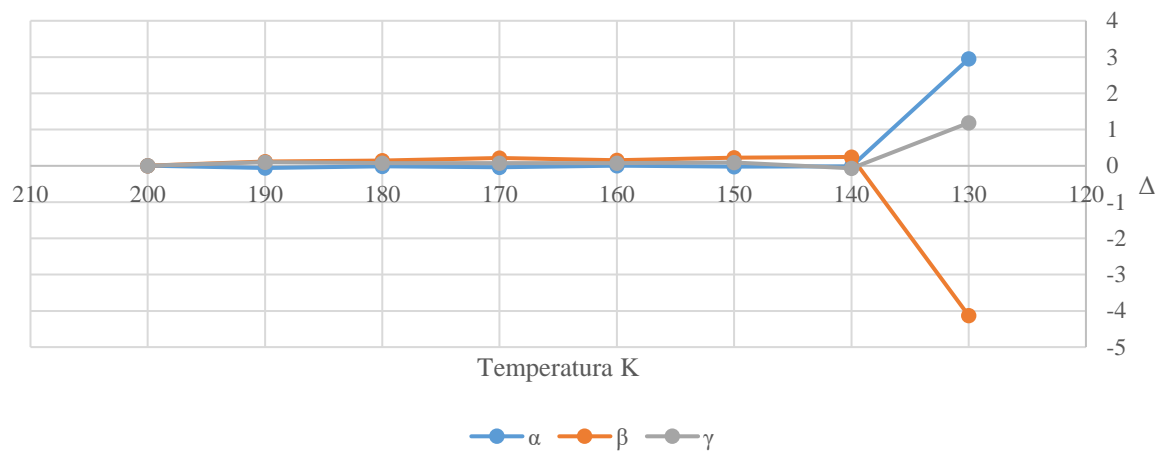
## Destrukcja wraz ze spadkiem temperatury

Aby polepszyć jakość pomiaru dyfrakcyjnego i zmniejszyć wpływ drgań termicznych można termostatować mierzony kryształ w niskiej temperaturze. Większość z opisanych w niniejszej pracy związków była mierzona w 120 K. Starając się przeprowadzić pomiar kryształów  $Cu^2$  i  $Cu^3$  napotkałem przeszkodę – kryształy rozpadały się po włożeniu ich w strumień azotu. W związku z powyższym podwyższyłem temperaturę (w przypadku  $Cu^2$  do 200 K, w przypadku  $Cu^3$  do 250 K) i prowadziłem pomiar parametrów komórki elementarnej z krokiem co 10 K. Wyniki te zostały zebrane na wykresach (Rys. 248 i Rys. 248), które przedstawiają wartości zmiany względem wartości początkowej – od wartości pomiaru początkowego odejmowałem wartości w kolejnych pomiarach.

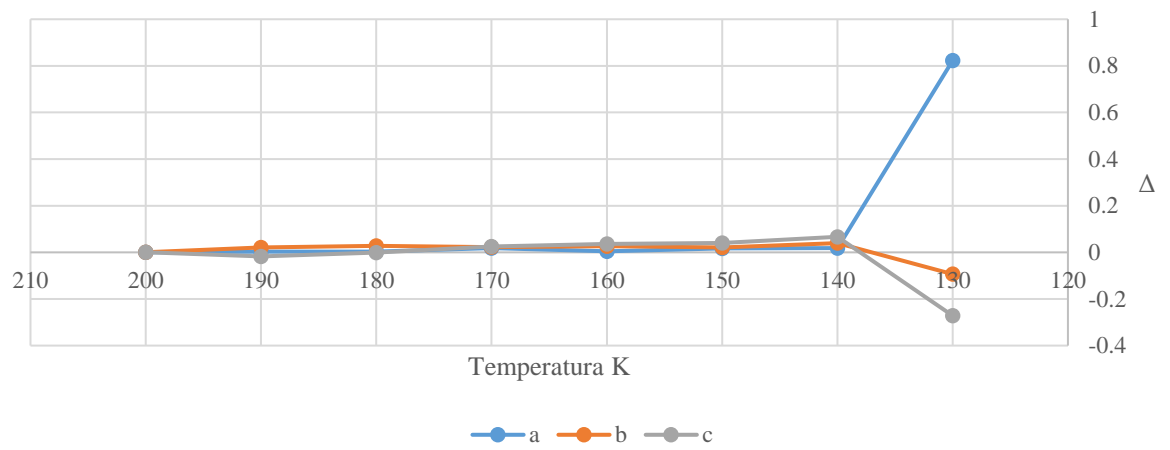
Parametry komórek elementarnych po destrukcji kryształów zostały wyznaczone na podstawie niewielkiej liczby refleksów (dla  $Cu^2$  z 74 refleksów, a dla  $Cu^3$  z 88 refleksów). W przypadku  $Cu^2$  w temperaturze 120 K kryształ był tak zniszczony, że na obrazie dyfrakcyjnym pojawiły się jedynie pojedyncze refleksy. W celu dokładniejszego zbadania parametrów komórek elementarnych po destrukcji, wykonałem dyfrakcyjne pomiary proszkowe w 120 K, które nie dały satysfakcjonujących wyników.



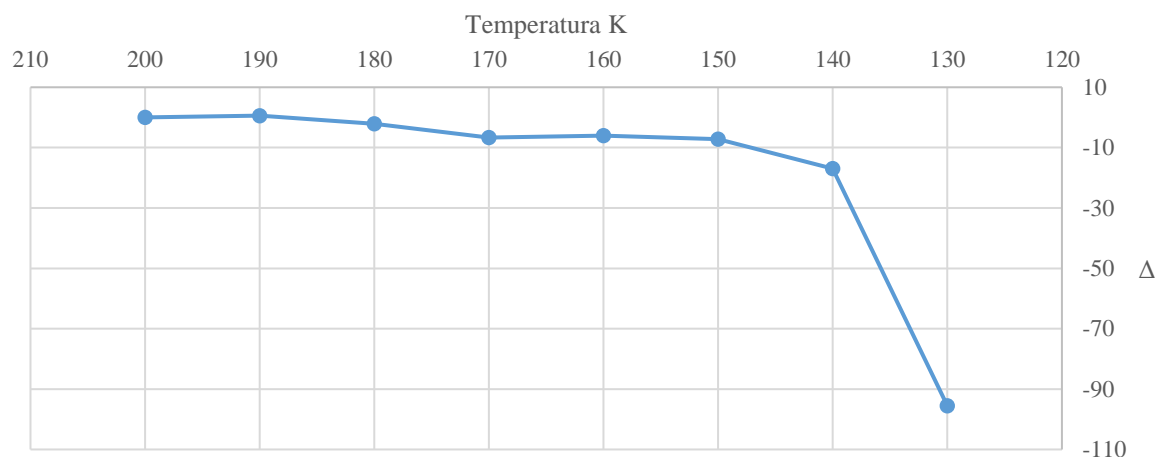
### Zmiany wartości kątów komórki elementarnej $Cu^2$



### Zmiany długości krawędzi komórki elementarnej $Cu^2$

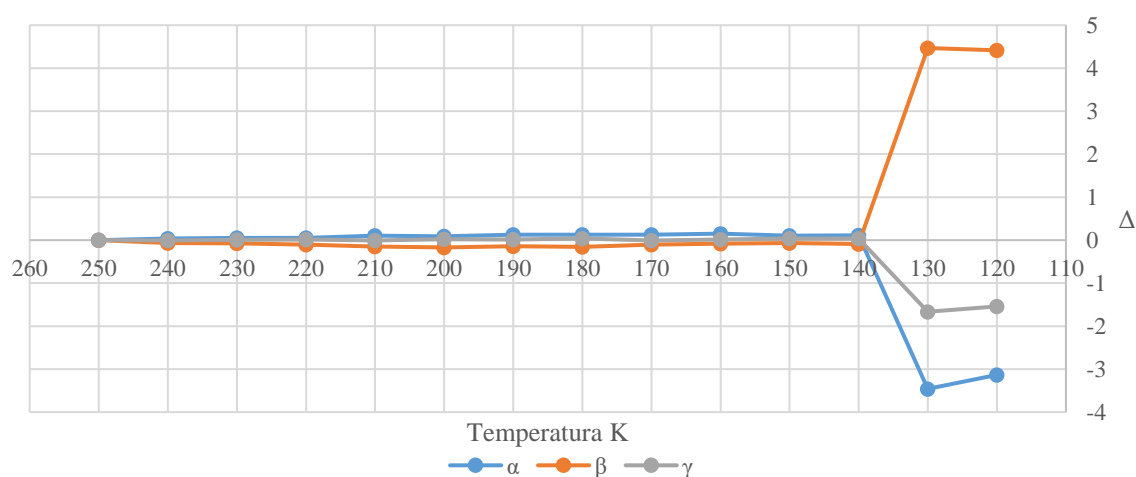


### Zmiana objętości komórki elementarnej $Cu^2$

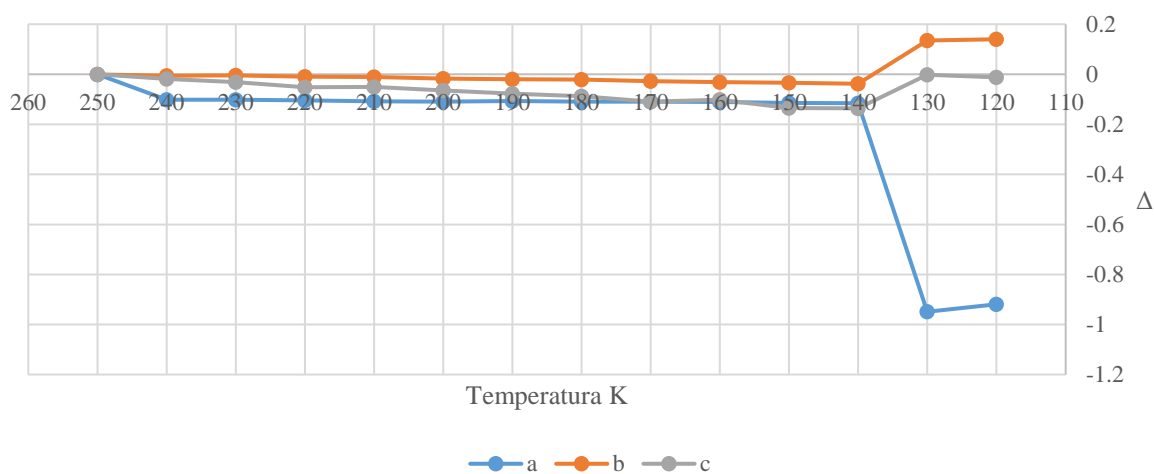


Rys. 248. Wykresy przedstawiające zmiany parametrów komórek elementarnych w zależności od temperatury dla związku  $Cu^2$ .

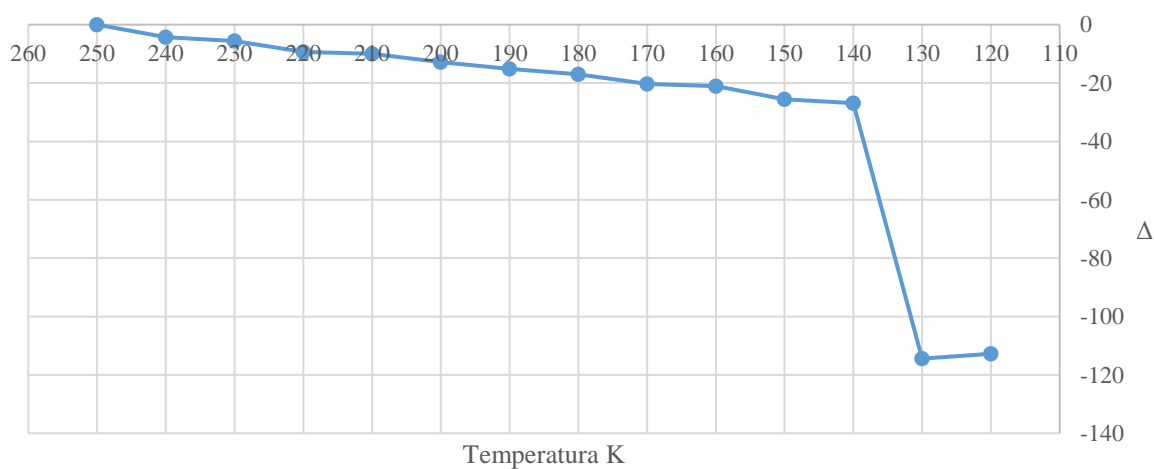
### Zmiany wartości kątów komórki elementarnej $Cu^3$



### Zmiany długości krawędzi komórki elementarnej $Cu^3$

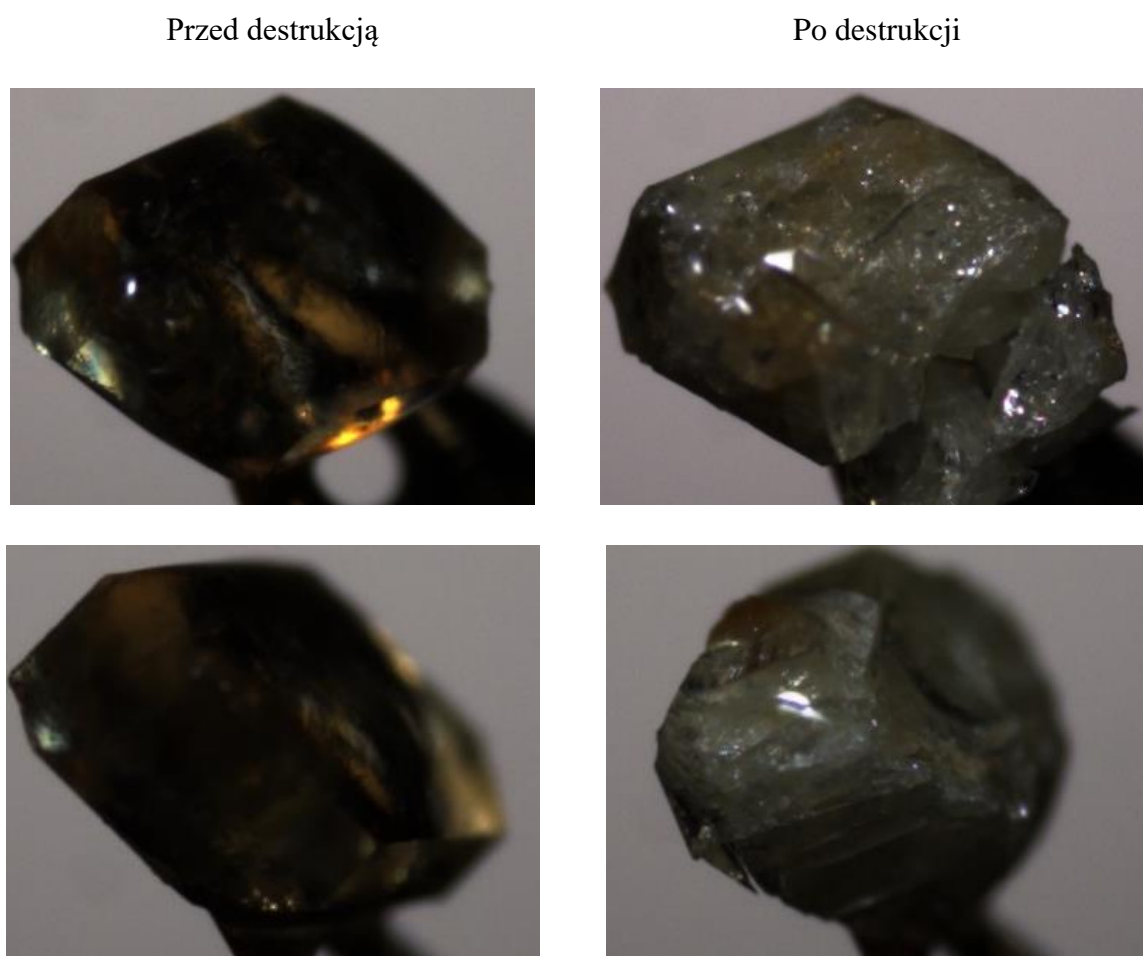


### Zmiana objętości komórki elementarnej $Cu^3$



Rys. 249. Wykresy przedstawiające zmiany parametrów komórek elementarnych w zależności od temperatury dla związku  $Cu^3$ .

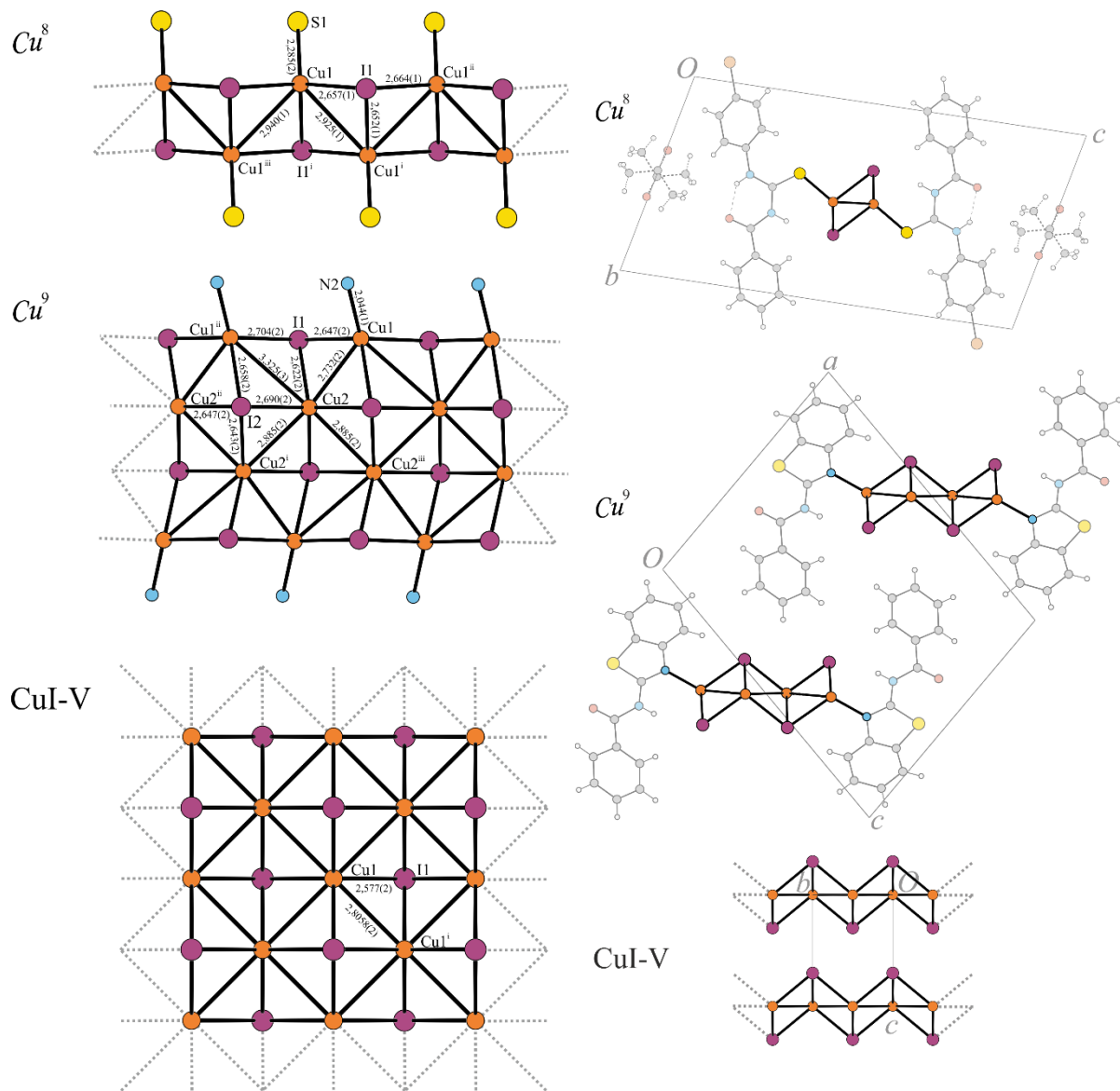
Analizując przedstawione wykresy można zauważyć, że poniżej temperatury 140 K następuje nagle zmiana wszystkich parametrów komórki elementarnej. W przypadku  $Cu^2$  kąty  $\alpha$  i  $\gamma$  uległy zwiększeniu kolejno o ok.  $2^\circ$  i  $1^\circ$ , a w przypadku o ok.  $4^\circ$  i  $2^\circ$ . W obu przypadkach kąty  $\beta$  zmniejszyły się o ok.  $4^\circ$ . Zmiany widać także w długościach krawędzi komórki – w kompleksie chlorkowym ( $Cu^2$ ) boki  $b$  i  $c$  uległy nieznacznemu skróceniu, natomiast krawędź  $a$  uległa wydłużeniu o niecały angstrom. Natomiast w kompleksie bromkowym ( $Cu^3$ ) boki  $b$  i  $c$  uległy nieznacznemu wydłużeniu, zaś krawędź  $a$  uległa skróceniu o niecały angstrom. Analizując zmianę objętości obserwuje się liniowy spadek tej zmiennej wraz ze zmniejszającą się temperaturą. Następnie objętość gwałtownie spada o ok.  $100 \text{ \AA}^3$  ( $Cu^2$ ) i ok.  $120 \text{ \AA}^3$  ( $Cu^3$ ). W obu przypadkach zmiany te są nieodwracalne i powodują destrukcję kryształu. Rys. 250 przedstawia kryształ  $Cu^3$  przed i po destrukcji.



Rys. 250. Kryształ  $Cu^3$  przed i po destrukcji.

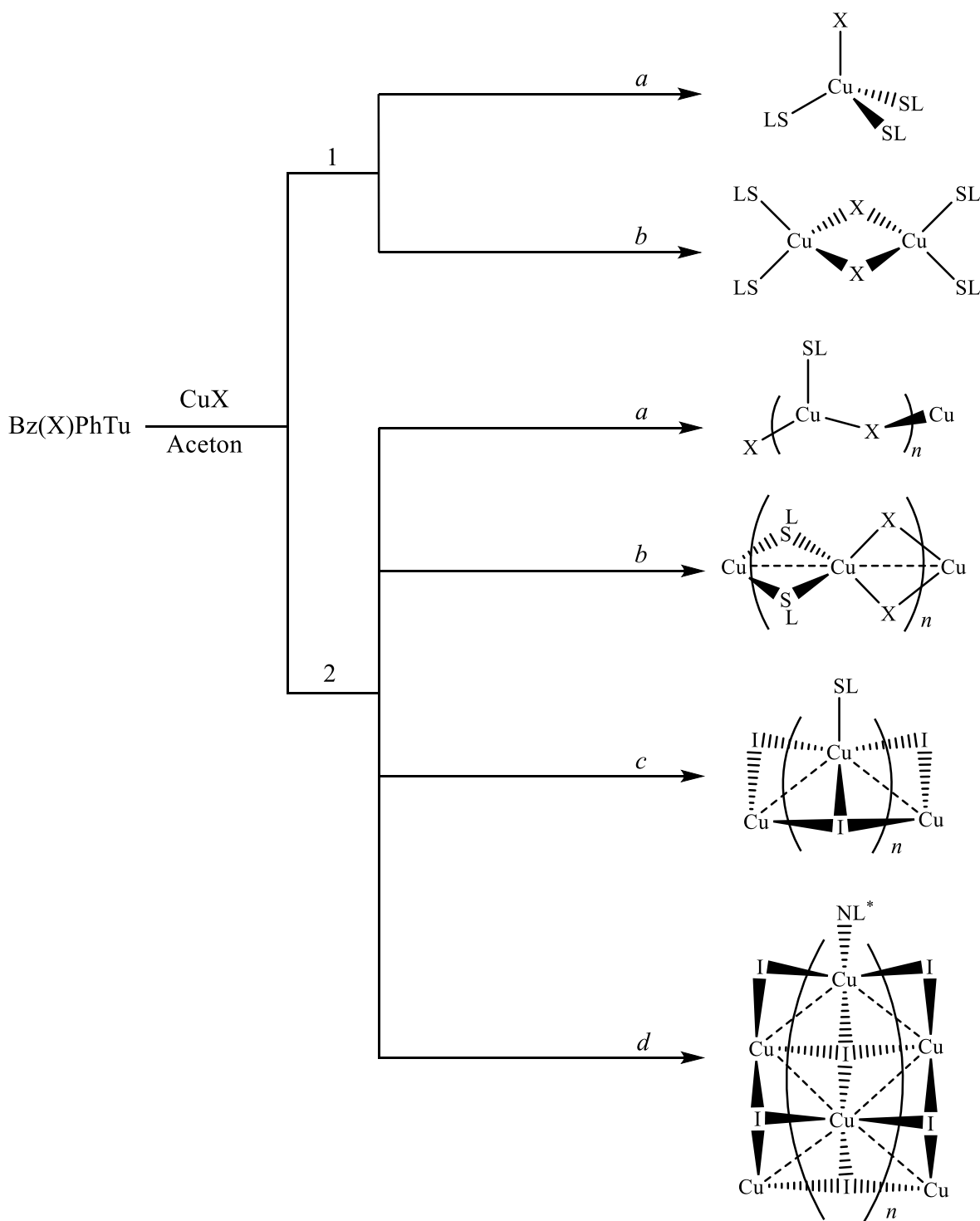
## Podobieństwo struktur hybrydowych łańcuchów nieorganicznych do wysokociśnieniowej struktury CuI

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałem dwa związki kompleksowe jodku miedzi(I), które są hybrydowymi łańcuchami nieorganicznymi i tworzą podwójną ( $Cu^8$ ) i poczwórną wstęgę ( $Cu^9$ ). Porównując centra nieorganiczne tych związków ze strukturami krystalograficznymi CuI okazało się, że są one analogiczne do struktury jodku miedzi(I) występującej w wysokim ciśnieniu [182] (Rys. 251).



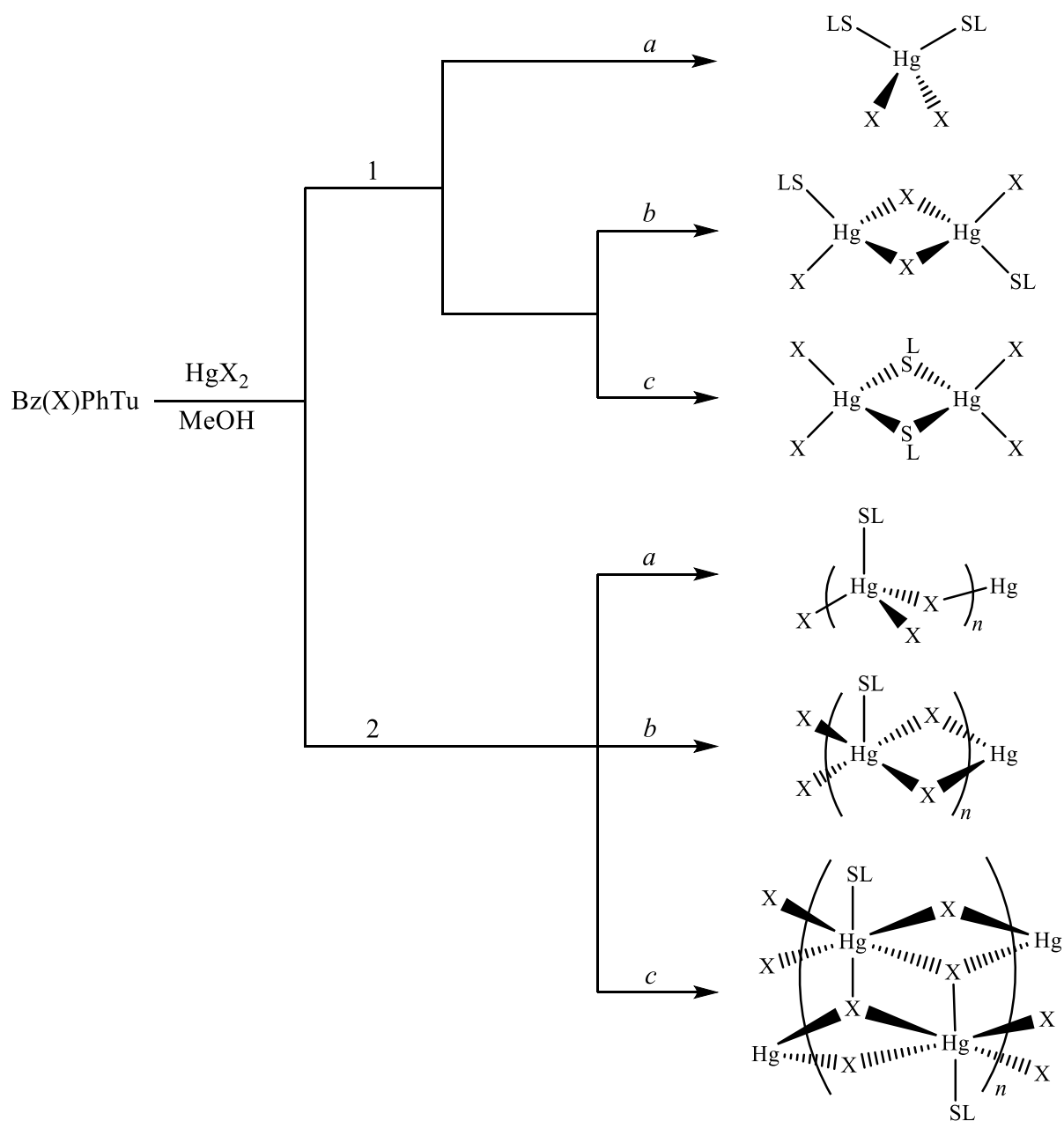
Rys. 251. Po lewej: główne odległości w strukturze  $Cu^8$ ,  $Cu^9$  i w strukturze wysokociśnieniowej jodku miedzi(I) CuI-V. Po prawej: porównanie struktur widzianych wzdłuż rozchodzenia się łańcuchów  $Cu^8$  i  $Cu^9$  z płaszczyznami tworzonymi przez CuI-V. Operacje symetrii dla  $Cu^8$ : (i)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; dla  $Cu^9$ : (i)  $2-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$ ; (ii)  $x, 1+y, z$ ; (iii)  $2-x, -\frac{1}{2}+y, 1-z$ ; dla CuI-V: (i)  $\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, z$ .

**Struktury otrzymanych związków kompleksowych miedzi(I) można zaliczyć do dwóch głównych klas topologicznych**



Rys. 252. Podział związków kompleksowych otrzymanych w reakcji  $\text{Bz(X)PhTu}$  z  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): 1 – związki o wymiarowości  $0^0$ , 2 – związki o wymiarowości  $1^0$ . Do podklasy 1a należą związki jednorodzeniowe:  $\text{Cu}^2\text{--Cu}^7$  i  $\text{Cu}^{13}$ . Ponadto do tej grupy należy także  $\text{Cu}^{19}$ , który zawiera ligand  $\text{Bz}(t\text{-Bu})\text{Tu}$ . Do podklasy 1b należy związek dwurdzeniowy  $\text{Cu}^{12}$ . Do podklasy 2a należy związek  $\text{Cu}^{11}$ . Do podklasy 2b należą związki mające cechy drutów molekularnych:  $\text{Cu}^1$  i  $\text{Cu}^{10}$ . Podklasy 2c i 2d tworzą hybrydowe łańcuchy nieorganiczne typu „wstęgi”  $\text{CuI}$  z przykoordynowanymi ligandami 1-benzoiotiomocznikowymi należą do nich kolejno  $\text{Cu}^8$  i  $\text{Cu}^9$ . Każdy ze związków kompleksowych utworzonych przez  $\text{Bz(X)PyTu}$  i  $\text{Bz(X)PyrTu}$  należy do innego układu topologicznego dlatego związki  $\text{Cu}^{14}\text{--Cu}^{18}$  nie zostały wzięte pod uwagę przy tworzeniu grafu. Ponadto do podklasy 1a należy także związek  $\mathcal{A}g^1$ , w którym atomy miedzi zostały zastąpione atomami srebra.

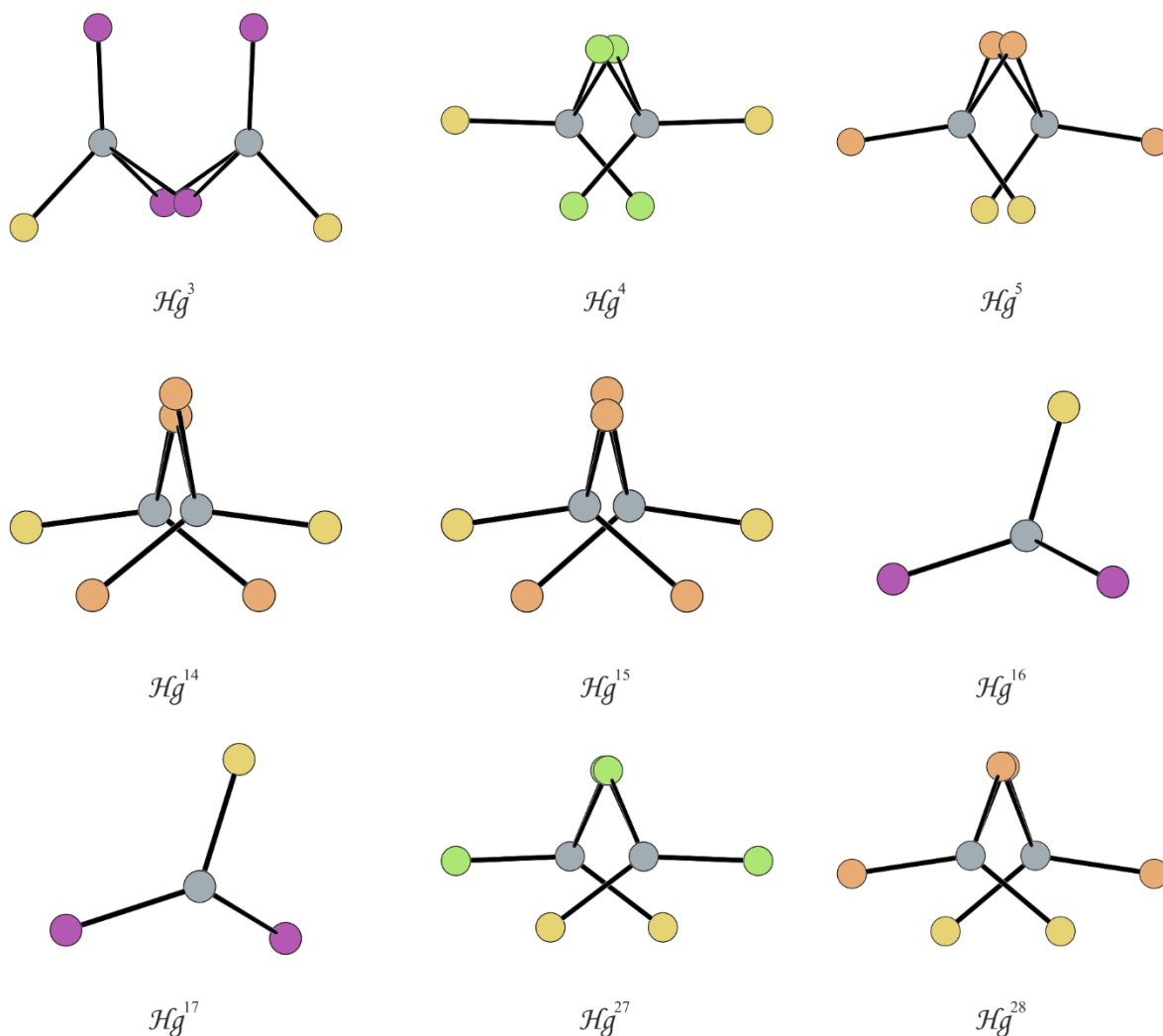
## Struktury otrzymanych związków kompleksowych rtęci(II) można zaliczyć do dwóch głównych klas topologicznych



Rys. 253. Podział związków kompleksowych otrzymanych w reakcji  $\text{Bz(X)PhTu}$  z  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): 1 – związki o wymiarowości  $\text{I}^0\text{O}^0$ , 2 – związki o wymiarowości  $\text{I}^1\text{O}^0$ . Do podklasy 1a należą związki jednorodzeniowe:  $\text{Hg}^1$ ,  $\text{Hg}^6$ ,  $\text{Hg}^9\text{--Hg}^{12}$ ,  $\text{Hg}^{21}\text{--Hg}^{24}$ . Do podklasy 1b i 1c należą związki dwurdzeniowe, 1b – z mostkującym atomem halogenu ( $\text{Hg}^7$  i  $\text{Hg}^{13}$ ), 1c – z mostkującym atomem siarki ( $\text{Hg}^{19}$ ,  $\text{Hg}^{20}$ ,  $\text{Hg}^{25}$ ,  $\text{Hg}^{26}$ ). Do podklasy 2a należą hybrydowe łańcuchy nieorganiczne w których atom centralny ma LK = 4 ( $\text{Hg}^3\text{--Hg}^5$ ,  $\text{Hg}^{14}\text{--Hg}^{17}$ ). Ponadto do tej grupy należą  $\text{Hg}^{27}$  i  $\text{Hg}^{28}$ , które zawierają ligand  $\text{Bz}(t\text{-Bu})\text{Tu}$ . Do podklasy 2b należą hybrydowe łańcuchy nieorganiczne, w których atom centralny ma LK = 5 ( $\text{Hg}^2$  i  $\text{Hg}^8$ ). Do ostatniej podklasy – 2c – należą hybrydowe łańcuchy nieorganiczne, w których atom centralny ma LK = 6 ( $\text{Hg}^{18}$ ). Ponadto do podklasy f należy także związek  $\text{Cd}^1$ , w którym atomy rtęci zostały zastąpione atomami kadmu.

## Porównanie hybrydowych łańcuchów nieorganicznych rtęci(II) i kadmu(II)

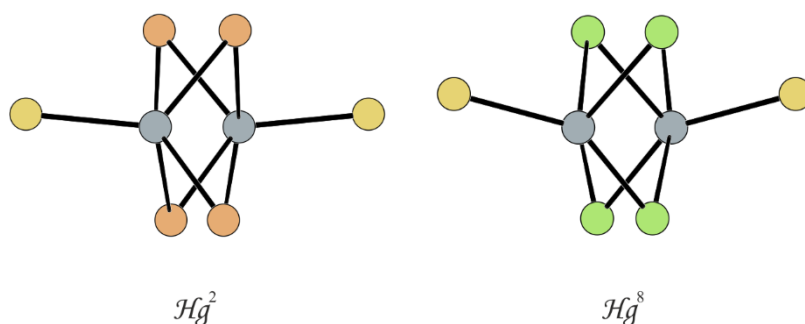
W niniejszej pracy przedstawiłem dwanaście związków kompleksowych rtęci(II), które są hybrydowymi łańcuchami nieorganicznymi oraz jeden hybrydowy łańcuch nieorganiczny będący kompleksem kadmu(II). Dziewięć z powyższych związków należy do podklasy 2a, w której atomy centralne mają LK = 4, a atomem mostkującym jest atom halogenu (Rys. 253). Pomimo tych podobieństw głębsza analiza pokazuje, że łańcuchy te posiadają różną geometrię (Rys. 254). W tej grupie związków wyróżnić można cztery podgrupy wykazujące znaczne podobieństwo ( $Hg^3$  nie jest podobny do żadnego innego związku).  $Hg^4$ ,  $Hg^{14}$  i  $Hg^{15}$  posiadają ligandy organiczne skierowane *egzo* w stosunku do łańcucha, natomiast  $Hg^5$ ,  $Hg^{27}$  i  $Hg^{28}$  *endo*. Czwartą grupę stanowią związki  $Hg^{16}$  i  $Hg^{17}$ , które pomimo zupełnie innych podstawników i oddziaływań w kryształach tworzą identyczne łańcuchy.



Rys. 254. Porównanie hybrydowych łańcuchów nieorganicznych należących do podklasy d widzianych wzdłuż kierunku ich elongacji (→ Rys. 253).

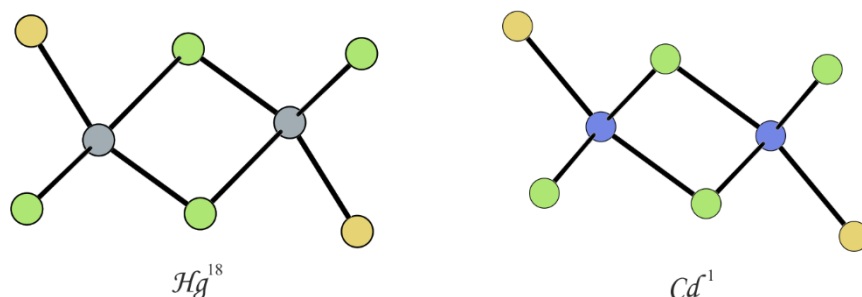
Dwa kolejne związki ( $Hg^2$  i  $Hg^8$ ) należą do podklasy 2b, w której atomy centralne mają LK = 5, a funkcję postkującą pełnią dwa atomy halogenów (Rys. 253). Pomimo tego, że ligandem w  $Hg^2$  jest BzPhTu, a w  $Hg^8$  Bz(4-Me)PhTu i oddziaływania międzycząsteczkowe w strukturach tych związków są zupełnie inne, to wykazują one znaczne podobieństwa (Rys. 255).

Oba krystalizują w bardzo podobnych komórkach elementarnych, w grupie przestrzennej  $Pbca$  ( $\Pi = 0,0537$ ). Ponadto obie struktury są hydratowane.



Rys. 255. Porównanie hybrydowych łańcuchów nieorganicznych należących do podklasy  $2b$  widzianych wzdłuż kierunku ich elongacji ( $\rightarrow$  Rys. 253).

Ostatnią grupę związków stanowią  $Hg^{18}$  i  $Cd^1$ , które należą do podklasy  $2c$ , w której atomy centralne mają LK = 6, a atomami mostkującymi są atomy halogenów (Rys. 253). Pomimo tego, że ligandem w  $Hg^{18}$  jest Bz(3-OMe)PhTu (grupa metoksylova jest skierowana w przeciwną stronę niż grupa tiokarbonylova), a w  $Cd^1$  Bz(3-Br)PhTu (atom bromu jest skierowany w stronę grupy tiokarbonylovej) i oddziaływania międzycząsteczkowe w strukturach tych związków są zupełnie inne, to wykazują one znaczne podobieństwa (Rys. 256). Oba krystalizują w bardzo podobnych komórkach elementarnych w grupach przestrzennych nr 14 (kolejno  $P2_1/n$  i  $P2_1/c$ ,  $\Pi = 0,0537$ ).



Rys. 256. Porównanie hybrydowych łańcuchów nieorganicznych należących do podklasy  $2c$  widzianych wzdłuż kierunku ich elongacji ( $\rightarrow$  Rys. 253).



# Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań zsyntezowałem i opisałem struktury blisko 100 związków chemicznych (20 znanych, 12 opisanych w publikacjach, których jestem współautorem [48-50,60] i 65 dotąd nieopublikowanych). Opisywane związki były tak dobrane, aby śledzić zmianę sposobu upakowania i oddziaływań między cząsteczkami nie tylko przez „wymianę” halogenu i kationu metalu o konfiguracji elektronowej  $d^{10}$  w części nieorganicznej, ale także poprzez zmianę podstawnika i jego pozycji w ligandzie benzoilotiomocznikowym.

Na podstawie zebranego materiału można sformułować następujące wnioski:

1. Słabe oddziaływania (wodorowe, halogenowe, chalcogenowe, warstwowe) pełnią kluczową rolę w upakowaniu cząsteczek w kryształach. Wprowadzone atomy halogenów miały wpływ na tworzone struktury.
2. Po utworzeniu związków kompleksowych cząsteczki ligandów zazwyczaj zachowują natywną konformację obserwowaną w ciele stałym.
3. Struktury otrzymanych związków kompleksowych można przyporządkować do kilku głównych klas topologicznych: 32 kompleksów molekularnych (24 jednordzeniowych, 8 dwurdzeniowych), 18 hybrydowych łańcuchów nieorganicznych i 1 łańcuchowego polimeru koordynacyjnego.
4. Otrzymane związki kompleksowe wykazują podobieństwo strukturalne w obrębie grup układu okresowego, do których należy atom centralny.
5. Centra koordynacyjne najczęściej przyjmują zdeformowaną geometrię tetraedryczną, a niska wartość parametru  $\tau_4'$  może sugerować występowanie dodatkowych oddziaływań.
6. Chlorek i bromek miedzi(I) w obecności tlenu atmosferycznego mogą powodować utlenianie ligandów benzoilotiomocznikowych z utworzeniem związków heterocyklicznych.
7. W wyniku reakcji z jodkiem miedzi(I) ligand zawierający podstawnik jodkowy w pozycji *meta* ( $L^{11}$ ) uległ dehalogenacji. Nie jest to obserwowane dla innych pozycji oraz lżejszych podstawników.
8. Nieorganiczne rdzenie hybrydowych łańcuchów nieorganicznych jodku miedzi(I) z ligandami benzoilotiomocznikowymi mogą przyjmować strukturę analogiczną do fragmentów wysokociśnieniowej struktury CuI.
9. Wśród związków kompleksowych miedzi(I) z ligandami benzoilotiomocznikowymi istnieje wyraźna tendencja do tworzenia bliskich kontaktów  $Cu^I \cdots Cu^I$ .
10. Spośród przebadanych miedziowców i cynkowców związki kompleksowe 1-benzoilotiomoczników w postaci dobrej jakości monokryształów najłatwiej jest uzyskać z halogenkami miedzi(I) i rtęci(II).



# Załącznik A. Parametry krystalograficzne omawianych związków

	$\mathcal{L}^1$	$\mathcal{L}^2$	$\mathcal{L}^3$	$\mathcal{L}^4$	$\mathcal{L}^5$	$\mathcal{L}^6$	$\mathcal{L}^7$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{12}N_2OS$	$C_{15}H_{14}N_2OS$	$C_{15}H_{14}N_2OS$	$C_{15}H_{14}N_2OS$	$C_{14}H_{11}ClN_2OS$	$C_{14}H_{11}ClN_2OS$	$C_{14}H_{11}ClN_2OS$
M, g/mol	256,32	270,34	270,34	270,35	290,76	290,76	290,76
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$T_{exp}$ , K	293	294	120	193	293	120	120
$a$ , Å	12,8492(11)	5,6441(10)	13,8894(14)	12,948(8)	8,1435(8)	11,2191(9)	3,9530(5)
$b$ , Å	5,1963(5)	25,165(4)	4,8143(3)	5,398(3)	12,3788(13)	4,5955(4)	12,2293(14)
$c$ , Å	19,5971(18)	9,6851(17)	20,192(2)	19,790(12)	13,2782(14)	25,631(2)	14,8754(17)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90	90	65,832(2)
$\beta$ , °	104,484(2)	90,216(3)	102,024(9)	99,069(7)	95,332(2)	100,438(2)	89,487(2)
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90	90	82,995(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1266,9(2)	1375,6(4)	1320,6(2)	1365,9(14)	1332,7(2)	1299,61(19)	650,52(13)
$Z$	4	4	4	4	4	4	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,24	0,23	0,24	0,23	0,44	0,45	0,45
$N_{ref}$	8234	7656	13462	10957	7955	12106	5434
$N_{ref}$ [niezależne]	2917	2792	3565	3433	3039	3144	2884
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2304	1816	3217	1966	2336	2510	2424
$R_{int}$	0,017	0,029	0,032	0,042	0,020	0,058	0,029
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,045	0,039	0,038	0,041	0,043	0,040	0,044
$wR(F^2)$	0,125	0,109	0,107	0,111	0,113	0,091	0,111
$S$	1,03	1,03	1,04	1,01	1,02	0,96	1,07



	$\mathcal{L}^8$	$\mathcal{L}^9$	$\mathcal{L}^{10}$	$\mathcal{L}^{11}$	$\mathcal{L}^{12}$	$\mathcal{L}^{13}$	$\mathcal{L}^{14}$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{11}BrN_2OS$	$C_{14}H_{11}BrN_2OS$	$C_{14}H_{11}BrN_2OS$	$C_{14}H_{11}IN_2OS$	$C_{14}H_{11}IN_2OS$	$C_{14}H_{11}IN_2OS$	$C_{14}H_{12}N_2O_2S$
M, g/mol	335,23	335,22	335,22	382,21	382,21	382,21	272,32
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$Pc$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$Pc$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$T_{exp}$ , K	120	125	273	125	125	120	120
$a$ , Å	3,9592(4)	4,6407(7)	13,846(3)	6,2410(7)	4,5639(5)	4,4279(5)	9,6121(16)
$b$ , Å	15,142(2)	15,018(2)	5,9486(14)	7,2420(8)	15,375(3)	13,0767(14)	5,1562(6)
$c$ , Å	22,250(2)	19,079(2)	16,972(4)	16,709(2)	19,355(2)	13,4410(14)	25,425(4)
$\alpha$ , °	90	90	90	84,408(9)	90	61,622(7)	90
$\beta$ , °	95,183(8)	91,103(11)	103,311(4)	89,142(9)	91,404(9)	86,203(9)	93,798(13)
$\gamma$ , °	90	90	90	65,933(8)	90	85,241(9)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1328,4(3)	1329,4(3)	1360,3(6)	686,02(14)	1357,7(3)	682,06(13)	1257,4(3)
$Z$	4	4	4	2	4	2	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,24	3,24	3,16	2,48	2,51	2,49	0,26
$N_{ref}$	7908	12486	7554	7847	9848	9681	15896
$N_{ref}$ [niezależne]	3566	4537	3081	3668	4599	3662	3375
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2936	4037	2284	3553	4409	3381	3011
$R_{int}$	0,057	0,071	0,026	0,026	0,057	0,020	0,031
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,049	0,064	0,033	0,028	0,048	0,021	0,036
$wR(F^2)$	0,145	0,171	0,091	0,072	0,125	0,054	0,100
$S$	1,07	1,04	0,91	1,06	1,02	1,02	1,05

	$\mathcal{L}^{15}$	$\mathcal{L}^{16}$	$\mathcal{L}^{17}$	$\mathcal{L}^{18}$	$\mathcal{L}^{19}$	$\mathcal{L}^{20}$	$\mathcal{L}^{21}$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{12}N_2O_2S$	$C_{14}H_{12}N_2O_2S$	$C_{15}H_{14}N_2O_2S$	$C_{15}H_{14}N_2O_2S$	$C_{15}H_{14}N_2O_2S$	$C_{13}H_{11}N_3OS$	$C_{14}H_{13}N_3OS$
M, g/mol	272,32	272,33	286,34	286,34	286,35	257,31	271,33
Układ krystalograficzny	jednoskośny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	rombowy
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$Pca2_1$
$T_{exp}$ , K	298	298	100	120	293	150	120
$a$ , Å	12,209(3)	5,5865(10)	5,9358(1)	8,5221(7)	9,835(1)	5,2573(8)	25,1489(8)
$b$ , Å	7,3126(17)	14,451(2)	25,6916(4),	13,2776(13)	13,484(1)	20,338(3)	7,4895(2)
$c$ , Å	15,710(4)	16,462(3)	9,0535(1)	12,6429(10)	5,440(1)	11,7359(17)	6,9866(2)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	93,51(1)	90	90
$\beta$ , °	112,133(4)	90	92,065(1)	107,370(6)	93,68(1)	90,393(2)	90
$\gamma$ , °	90	90	90	90	91,462(10)	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1299,2(5)	1329,0(4)	1379,76(4)	1365,3(2)	718,3(2)	1254,8(3)	1315,94(7)
$Z$	4	4	4	4	2	4	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,25	0,24	2,11	0,24	0,23	0,25	0,24
$N_{ref}$	6357	7608	5143	19394	1751	8081	17387
$N_{ref}$ [niezależne]	2289	2351	2721	3689	1622	2343	3545
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	1997	2143	2505	3290	1261	1720	3292
$R_{int}$	0,022	0,018	0,016	0,023	0,010	0,042	0,041
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,039	0,031	0,034	0,033	0,033	0,037	0,039
$wR(F^2)$	0,102	0,085	0,097	0,096	0,0480	0,089	0,109
$S$	1,05	1,05	1,03	1,06	?	1,01	1,11

	$\mathcal{L}^{22}$	$\mathcal{L}^{23}$	$\mathcal{L}^{24}$	$\mathcal{L}^{26a}$	$\mathcal{L}^{26b}$	$\mathcal{L}^{26c}$	$\mathcal{L}^{26d}$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{13}N_3OS$	$C_{14}H_{13}N_3OS$	$C_{14}H_{13}N_3OS$	$C_{13}H_{12}N_4OS$	$C_{13}H_{12}N_4OS \cdot 0,5(CH_2Cl_2)$	$C_{13}H_{12}N_4OS \cdot CHCl_3$	$C_{13}H_{12}N_4OS \cdot 0,5(C_3H_6O)$
M, g/mol	271,33	271,33	271,33	272,33	290,05	391,69	301,36
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$T_{exp}$ , K	120	293	298	293	293	293	120
$a$ , Å	11,9247(15)	6,4194(8)	7,2687(14)	27,3784(15)	7,0362(6)	10,5573(7)	7,0724(11)
$b$ , Å	5,1952(7)	9,2146(12)	18,938(4)	9,9999(10)	9,9133(7)	13,9798(10)	9,9330(13)
$c$ , Å	21,615(3)	11,4065(14)	10,1216(19)	13,754(3)	10,5478(7)	14,1121(9)	10,3878(12)
$\alpha$ , °	90	89,24(1)	90	90	105,282(6)	106,641(5)	104,761(10)
$\beta$ , °	96,962(3)	82,407(10)	109,756(4)	93,650(8)	92,275(6)	106,696(5)	91,029(11)
$\gamma$ , °	90	85,489(10)	90	90	95,473(6)	110,793(5)	93,836(12)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1329,2(3)	666,73(15)	1311,3(4)	3757,9(8)	704,87(9)	1680,5(2)	703,62(17)
$Z$	4	2	4	12	2	4	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,24	0,24	0,24	0,26	0,32	0,68	0,24
$N_{ref}$	11451	7569	7196	36123	10034	16792	6476
$N_{ref}$ [niezależne]	3254	3578	2560	7366	3797	6254	2777
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2026	3093	2000	6692	2928	3833	1751
$R_{int}$	0,062	0,022	0,020	0,065	0,042	0,094	0,054
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,050	0,035	0,046	0,160	0,050	0,050	0,077
$wR(F^2)$	0,112	0,101	0,123	0,367	0,142	0,131	0,213
$S$	0,88	1,03	1,03	1,13	1,04	0,98	1,08

	$\mathcal{L}^{26e}$	$\mathcal{L}^{28}$	$\alpha_1\mathcal{H}^1$	$\alpha_2\mathcal{H}^1$	$\alpha_1\mathcal{H}^2$	$\alpha_2\mathcal{H}^2$	$\mathcal{H}^3$
Wzór sumaryczny	$C_{13}H_{12}N_4OS \cdot 0,5(CH_3OH)$	$C_{12}H_{16}N_2OS$	$C_{20}H_{14}N_2OS$	$C_{20}H_{14}N_2OS$	$C_{24}H_{16}N_2OS$	$C_{24}H_{16}N_2OS$	$C_{13}H_9N_3OS$
M, g/mol	288,35	236,33	330,39	330,39	380,48	380,45	255,29
Układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny	rombowy	rombowy	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$Pca2_1$	$Pbca$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$T_{exp}$ , K	120	297	120	120	120	293	273
$a$ , Å	6,9875(10)	11,6226(9)	24,3386(12)	8,9236(9)	5,1766(2)	7,1124(6)	6,255(3)
$b$ , Å	9,9114(11)	5,7852(4)	8,3016(5)	20,8682(19)	15,8452(8)	10,770(1)	18,109(7)
$c$ , Å	10,4451(13)	19,800(7)	7,8138(3)	17,486(3)	22,4357(8)	12,6006(11)	10,221(4)
$\alpha$ , °	74,529(9)	90	90	90	90	87,710(7)	90
$\beta$ , °	88,514(11)	105,49(1)	90	90	92,497(3)	76,792(7)	95,525(6)
$\gamma$ , °	89,186(10)	90	90	90	90	72,132(7)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	696,92(16)	1283,0(5)	1578,77(14)	3256,3(7)	1838,52(13)	893,88(14)	1152,4(8)
$Z$	2	4	4	8	4	2	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,24	2,09	0,21	0,21	0,19	0,20	0,27
$N_{ref}$	8751	2850	10999	10081	25578	11775	7736
$N_{ref}$ [niezależne]	3770	2284	2956	2862	4958	4791	2638
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2107	2138	2855	1143	4009	4356	1387
$R_{int}$	0,076	0,022	0,021	0,299	0,045	0,017	0,046
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,091	0,061	0,028	0,124	0,089	0,033	0,036
$wR(F^2)$	0,284	0,157	0,070	0,238	0,268	0,097	0,083
$S$	1,03	1,12	1,08	1,07	1,03	1,07	0,82



	$\mathcal{H}^4$	$\mathcal{H}^5$	$\mathcal{H}^6$	$\mathcal{H}^7$	$\mathcal{H}^8$	$\mathcal{H}^9$	$\mathcal{K}^1$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{11}N_3OS$	$C_{14}H_{11}N_3OS$	$C_{14}H_{11}N_3OS$	$C_{14}H_{11}N_3OS$	$C_{12}H_8N_4OS$	$C_{13}H_{10}N_4OS$	$C_{23}H_{17}N_3O_2S_2$
M, g/mol	269,32	269,32	269,32	269,32	256,29	270,31	431,51
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/n$	$Cc$
$T_{exp}$ , K	120	294	293	296	120	100	120
$a$ , Å	7,1539(8)	11,678(6)	11,8583(14)	12,7107(7)	11,1051(18)	8,1332(5)	21,6952(13)
$b$ , Å	17,671(2)	3,995(2)	9,8798(7)	18,0290(9)	8,8321(9)	10,8329(8)	10,8326(4)
$c$ , Å	9,6284(10)	26,939(15)	11,8592(14)	11,5181(6)	22,107(4)	14,0064(8)	8,5752(6)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	96,134(8)	98,965(9)	119,635(8)	101,980(3)	98,536(13)	101,964(5)	94,202(5)
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1210,2(2)	1241,4(12)	1207,7(2)	2582,0(2)	2144,3(5)	1207,24(14)	2009,9(2)
$Z$	4	4	4	8	8	4	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,26	0,26	0,26	0,25	0,29	0,27	0,29
$N_{ref}$	18710	5715	17706	27749	6960	28463	10371
$N_{ref}$ [niezależne]	3254	1924	3257	4378	2861	7483	3920
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2522	1286	2921	3099	2006	5309	3452
$R_{int}$	0,061	0,154	0,076	0,082	0,048	0,052	0,061
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,034	0,050	0,039	0,039	0,044	0,047	0,075
$wR(F^2)$	0,090	0,160	0,113	0,106	0,108	0,123	0,206
$S$	1,04	0,97	1,09	0,96	1,00	1,04	1,06

	$\mathcal{M}^1$	$\mathcal{M}^2$	$\mathcal{M}^3$	$\mathcal{M}^4$	$\mathcal{A}g^1$	$Cu^1$	$Cu^2$
Wzór sumaryczny	$C_{12}H_{16}N_2O_2$	$C_{15}H_{14}N_2O_2$	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	$C_{14}H_{11}IN_2O_2$	$C_{45}H_{42}AgClIN_6O_3S_3$	$C_{28}H_{24}Cl_2Cu_2N_4O_2S_2$	$C_{42}H_{36}ClCuN_6O_3S_3$
M, g/mol	220,27	254,29	256,26	366,15	954,34	710,61	867,94
Układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
$T_{exp}$ , K	293	120	120	120	293	120	296
$a$ , Å	9,3736(9)	12,251(5)	12,5694(9)	4,4818(10)	11,9216(6)	15,7719(9)	10,927(5)
$b$ , Å	11,3943(9)	4,6793(9)	6,3632(2)	12,068(3)	17,3241(8)	10,3864(4)	10,976(6)
$c$ , Å	11,8196(9)	21,539(7)	16,0576(11)	13,406(3)	21,7396(10)	17,3487(10)	19,957(9)
$\alpha$ , °	93,404(6)	90	90	63,912(16)	100,315(4)	90	100,993(4)
$\beta$ , °	90,396(7)	91,06(3)	109,678(6)	81,720(17)	92,134(4)	95,117(5)	93,309(4)
$\gamma$ , °	106,839(7)	90	90	84,201(18)	90,112(4)	90	114,081(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1205,75(18)	1234,6(7)	1209,31(13)	643,8(3)	4414,1(4)	2830,6(3)	2120,5(17)
$Z$	4	4	4	2	4	4	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,08	0,09	0,10	2,49	0,71	1,87	0,77
$N_{ref}$	7759	18044	5860	6917	42935	26723	17487
$N_{ref}$ [niezależne]	4076	3328	2358	3429	17328	12370	9638
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2580	2761	1681	1703	15511	7567	6894
$R_{int}$	0,090	0,034	0,044	0,159	0,028	0,055	0,035
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,061	0,038	0,088	0,143	0,034	0,064	0,060
$wR(F^2)$	0,175	0,107	0,224	0,395	0,095	0,154	0,130
$S$	1,03	0,98	1,07	1,18	1,05	1,09	1,11

	$Cu^3$	$Cu^4$	$Cu^5$	$Cu^6$	$Cu^7$	$Cu^8$	$Cu^9$
Wzór sumaryczny	$C_{42}H_{36}BrCuN_6O_3S_3$	$C_{42}H_{36}CuIN_6O_3S_3$	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_3S_3$	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_3S_3 \cdot C_3H_6O$	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_3S_3 \cdot C_4H_8O$	$CuBrIC_{14}H_{11}N_2OS \cdot 0,5C_3H_6O$	$C_{14}H_{10}Cu_2I_2N_2OS$
M, g/mol	912,40	959,39	1001,46	1059,54	1073,57	554,70	635,18
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1$
$T_{exp}$ , K	180	120	293	293	120	120	120
$a$ , Å	10,9160(8)	10,8949(9)	11,0257(15)	10,8317(8)	10,4382(15)	4,0594(3)	12,6880(12)
$b$ , Å	10,8698(8)	10,8377(9)	11,1294(15)	10,8248(8)	21,459(3)	10,8684(8)	4,1152(4)
$c$ , Å	19,9403(14)	20,0976(16)	20,401(3)	44,408(8)	22,225(4)	20,7336(15)	15,8952(15)
$\alpha$ , °	92,685(6)	91,910(6)	90,613(10)	87,998(11)	85,411(13)	102,079(6)	90
$\beta$ , °	101,513(6)	101,881(6)	100,506(10)	84,425(11)	80,686(13)	94,047(6)	100,258(8)
$\gamma$ , °	114,102(6)	114,403(6)	115,226(10)	68,241(6)	88,488(12)	94,299(6)	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	2094,4(3)	2096,0(3)	2215,6(5)	4813,0(10)	4896,4(13)	888,48(11)	816,68(14)
$Z$	2	2	2	4	4	2	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,67	1,45	7,86	1,27	7,17	5,34	6,51
$N_{ref}$	33759	25359	13854	25104	31121	10578	7646
$N_{ref}$ [niezależne]	11266	8254	5457	14217	9966	3446	3163
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8946	7093	4874	8633	9086	3069	3139
$R_{int}$	0,025	0,021	0,085	0,081	0,082	0,052	0,039
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,028	0,026	0,066	0,090	0,101	0,063	0,044
$wR(F^2)$	0,070	0,070	0,211	0,266	0,316	0,175	0,121
$S$	1,01	1,04	1,11	1,03	1,51	1,07	1,06

	$Cu^{10}$	$Cu^{11}$	$Cu^{12}$	$Cu^{13}$	$Cu^{14}$	$Cu^{15}$	$Cu^{16}$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{11}ClCuIN_2OS$	$C_{15}H_{14}ClCuN_2O_2S$	$C_{60}H_{56}Cu_2I_2N_8O_8S_4$	$C_{45}H_{42}CuIN_6O_6S_3 \cdot C_3H_6O$	$C_{93}H_{86}Cu_3I_3N_{20}O_7S_7$	$C_{28}H_{22}ClCuN_6O_2S_2$	$C_{28}H_{22}BrCuN_6O_2S_2$
M, g/mol	481,20	385,33	1526,24	1107,60	2391,76	637,62	682,08
Układ krystalograficzny	jednoskośny	rombowy	trójskośny	trójskośny	rombowy	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pnam$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$T_{exp}$ , K	120	120	120	120	293	293	120
$a$ , Å	5,5973(3)	4,4861(3)	12,5643(6)	10,7424(7)	25,065(3)	11,189(3)	11,1680(7)
$b$ , Å	10,9748(7)	21,2544(8)	13,1616(7)	10,9124(10)	7,5129(11)	11,500(3)	11,6140(8)
$c$ , Å	26,0375(14)	16,2670(15)	19,1379(10)	22,354(2)	50,410(6)	11,934(3)	12,0285(8)
$\alpha$ , °	90	90	86,720(4)	86,144(8)	90	116,149(18)	116,547(5)
$\beta$ , °	96,054(5)	90	88,194(4)	83,018(7)	90	107,38(2)	107,749(5)
$\gamma$ , °	90	90	74,396(4)	69,065(6)	90	91,59(2)	91,413(5)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1590,54(16)	1551,05(19)	3042,7(3)	2428,5(4)	9493(2)	1292,6(6)	1305,31(16)
$Z$	4	4	4	2	4	2	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,61	1,72	1,91	1,27	10,42	1,15	2,57
$N_{ref}$	14564	20296	36712	38757	47766	8917	18019
$N_{ref}$ [niezależne]	3119	4176	13254	9524	7135	4767	7029
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2661	3384	11160	8204	6090	3735	5398
$R_{int}$	0,115	0,043	0,026	0,032	0,099	0,084	0,056
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,068	0,044	0,026	0,023	0,221	0,069	0,066
$wR(F^2)$	0,191	0,107	0,068	0,057	0,490	0,194	0,194
$S$	1,06	1,05	1,08	0,98	1,13	1,01	1,05

	$Cu^{17}$	$Cu^{18}$	$Cu^{19}$	$Cd^1$	$Hg^1$	$Hg^2$	$Hg^3$
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_{13}CuIN_3OS$	$C_{26}H_{24}Cu_2I_2N_8O_2S_2$	$C_{36}H_{48}CuIN_6O_3S_3$	$C_{14}H_{11}BrCdCl_2N_2OS$	$C_{28}H_{24}Cl_2HgN_4O_2S_2 \cdot CH_4O$	$C_{14}H_{12}Br_2HgN_2OS \cdot H_2O$	$C_{14}H_{12}HgI_2N_2OS$
M, g/mol	461,77	925,54	899,42	518,52	816,16	634,74	710,71
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny	rombowy	rombowy	rombowy
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$Pbca$	$Pbca$	$Pbca$
$T_{exp}$ , K	120	120	293	120	293	293	293
$a$ , Å	8,1549(7)	10,646(3)	10,268(4)	19,0178(16)	17,9343(11)	18,5937(14)	10,8279(5)
$b$ , Å	9,3634(10)	12,442(2)	38,65(3)	3,8286(2)	11,9226(6)	7,5632(4)	8,7422(5)
$c$ , Å	10,9999(11)	13,189(4)	20,845(8)	23,4059(17)	29,1985(12)	24,6859(18)	37,5981(19)
$\alpha$ , °	66,043(8)	111,830(17)	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	86,532(8)	109,634(18)	94,92(3)	106,040(6)	90	90	90
$\gamma$ , °	79,707(8)	92,556(17)	90	90	90	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	755,15(14)	1498,4(7)	8242(8)	1637,9(2)	6243,3(6)	3471,5(4)	3559,0(3)
$Z$	2	2	8	4	8	8	8
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,63	3,66	1,47	4,23	5,27	13,60	12,24
$N_{ref}$	6669	16008	47578	27039	14388	21104	21074
$N_{ref}$ [niezależne]	3423	5875	13984	4444	6130	3410	3495
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3028	3911	7563	3071	4174	2152	2873
$R_{int}$	0,028	0,064	0,212	0,149	0,052	0,114	0,066
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,031	0,052	0,145	0,181	0,059	0,077	0,059
$wR(F^2)$	0,081	0,118	0,425	0,535	0,147	0,234	0,153
$S$	1,06	1,01	1,05	2,18	1,08	1,08	1,15

	$Hg^4$	$Hg^5$	$Hg^6$	$Hg^7$	$Hg^8$	$Hg^9$	$Hg^{10}$
Wzór sumaryczny	$C_{15}H_{14}Cl_2HgN_2OS \cdot H_2O$	$C_{15}H_{14}Br_2HgN_2OS$	$C_{30}H_{28}HgI_2N_4O_2S_2$	$C_{30}H_{28}Hg_2I_4N_4O_2S_2$	$C_{15}H_{16}Cl_2HgN_2O_2S$	$C_{30}H_{28}Br_2HgN_4O_2S_2$	$C_{30}H_{28}HgI_2N_4O_2S_2$
M, g/mol	559,85	630,75	995,07	1449,46	559,85	901,09	995,07
Układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	rombowy	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>Pbca</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>Pbca</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>C2</i>
T <sub>exp</sub> , K	293	293	293	293	120	293	293
<i>a</i> , Å	19,4695(12)	11,8229(7)	20,921(2)	8,3297(4)	18,2472(8)	10,8812(4)	23,363(3)
<i>b</i> , Å	7,5529(5)	20,5663(9)	8,7913(6)	10,8304(7)	7,3115(3)	11,9520(6)	7,3463(4)
<i>c</i> , Å	23,982(4)	7,8419(4)	20,216(3)	11,6631(7)	26,0397(13)	13,4345(8)	11,8625(17)
$\alpha$ , °	90	90,	90	110,892(6)	90	98,254(4)	90
$\beta$ , °	90	103,466(6)	118,344(14)	105,795(5)	90	106,604(4)	126,07(2)
$\gamma$ , °	90	90	90	94,481(5)	90	103,640(4)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3526,5(6)	1854,36(17)	3272,3(7)	927,75(10)	3474,1(3)	1584,82(14)	1645,6(5)
<i>Z</i>	8	4	4	1	8	2	2
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	9,16	12,72	6,75	11,74	9,30	7,54	6,71
N <sub>ref</sub>	22149	6849	5714	10517	12374	9164	6223
N <sub>ref</sub> [niezależne]	3464	3651	3194	3652	3405	5992	3214
N <sub>ref</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	2374	2403	2394	3201	2757	5431	2830
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,113	0,035	0,042	0,045	0,045	0,025	0,042
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,071	0,046	0,051	0,041	0,035	0,042	0,049
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,194	0,121	0,135	0,107	0,086	0,133	0,113
<i>S</i>	1,06	1,03	1,02	1,05	1,08	1,17	1,06

	$Hg^{11}$	$Hg^{12}$	$Hg^{13}$	$Hg^{14}$	$Hg^{15}$	$Hg^{16}$	$Hg^{17}$
Wzór sumaryczny	$C_{28}H_{22}Br_2Cl_2HgN_4O_2S_2$	$C_{28}H_{22}Cl_2HgI_2N_4O_2S_2$	$C_{28}H_{22}Cl_2Hg_2I_4N_4O_2S_2$	$C_{14}H_{11}Br_3HgN_2OS$	$C_{14}H_{11}Br_2HgIN_2OS$	$C_{14}H_{11}HgI_3N_2OS$	$C_{15}H_{14}HgI_2N_2O_2S$
M, g/mol	941,92	1035,91	1490,29	695,63	742,62	836,64	740,73
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	rombowy	rombowy	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$Pbcn$	$Pbcn$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$T_{exp}$ , K	293	293	120	120	293	293	293
$a$ , Å	20,7498(11)	20,900(4)	23,0750(18)	7,6664(2)	7,6825(9)	23,0898(12)	4,2577(4)
$b$ , Å	8,7510(3)	8,8496(18)	12,0880(13)	22,1382(8)	22,2422(12)	4,3138(2)	17,5644(14)
$c$ , Å	20,6573(11)	19,845(4)	13,4735(11)	20,2190(5)	20,7442(3)	18,9139(6)	24,847(3)
$\alpha$ , °	90	90	90	90	90	90	90
$\beta$ , °	123,257(7)	118,26(3)	102,606(6)	90	90	90,042(14)	93,909(9)
$\gamma$ , °	90	90	90	90	90	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	3136,6(3)	3233,1(11)	3667,6(6)	3431,58(17)	3544,7(5)	1883,91(14)	1853,9(3)
$Z$	4	4	4	8	8	2	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	7,79	7,00	12,02	16,08	15,05	13,20	11,75
$N_{ref}$	17095	10696	22201	32345	22487	19453	19663
$N_{ref}$ [niezależne]	3081	3734	4003	4646	4818	5063	4999
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2847	2980	3562	4081	3715	4064	4232
$R_{int}$	0,044	0,040	0,064	0,045	0,083	0,052	0,091
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,029	0,042	0,034	0,030	0,088	0,036	0,140
$wR(F^2)$	0,074	0,098	0,093	0,081	0,253	0,088	0,339
$S$	1,09	1,07	1,01	1,07	1,06	1,05	1,16

	$Hg^{18}$	$Hg^{19}$	$Hg^{20}$	$Hg^{21}$	$Hg^{22}$	$Hg^{23}$	$Hg^{24}$
Wzór sumaryczny	$C_{15}H_{14}Cl_2HgN_2O_2S$	$C_{30}H_{28}Br_4Hg_2N_4O_4S_2$	$C_{30}H_{28}Hg_2I_4N_4O_4S_2$	$C_{30}H_{28}Cl_2HgN_4O_4S_2$	$C_{30}H_{28}Br_2HgN_4O_4S_2$	$C_{30}H_{28}HgI_2N_4O_4S_2$	$C_{32}H_{32}Cl_2HgN_4O_6S_2$
M, g/mol	557,83	1293,50	1481,54	844,17	933,09	1027,07	904,25
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/c$
$T_{exp}$ , K	120	120	120	293	120	120	120
$a$ , Å	18,4649(15)	7,3622(4)	7,5089(6)	9,8627(9)	9,8189(19)	17,8178(9)	29,5396(19)
$b$ , Å	3,9572(2)	9,8859(3)	10,0038(6)	9,9203(11)	10,094(4)	10,7487(3)	6,9354(9)
$c$ , Å	23,655(2)	24,4158(14)	25,2491(17)	16,4319(15)	16,621(3)	17,1770(9)	16,963(3)
$\alpha$ , °	90	90	90	94,932(8)	95,41(2)	90	90
$\beta$ , °	105,776(6)	94,285(5)	96,393(6)	102,493(7)	102,156(16)	99,978(4)	103,905(9)
$\gamma$ , °	90	90	90	93,481(8)	93,26(2)	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1663,4(2)	1772,06(15)	1884,9(2)	1558,6(3)	1598,2(8)	3239,9(3)	3373,3(7)
$Z$	4	2	2	2	2	4	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	9,71	13,32	11,56	5,29	7,49	6,83	4,91
$N_{ref}$	17529	25105	28355	38770	44757	11547	34002
$N_{ref}$ [niezależne]	4508	4815	5093	38770	6270	4362	9130
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	3436	4269	4494	31428	3863	3929	3403
$R_{int}$	0,071	0,123	0,103	?	0,589	0,025	0,087
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,051	0,060	0,040	0,078	0,332	0,025	0,058
$wR(F^2)$	0,140	0,164	0,106	0,233	0,642	0,063	0,169
$S$	1,04	1,06	1,04	1,09	1,95	1,04	1,05



	$Hg^{25}$	$Hg^{26}$	$Hg^{27}$	$Hg^{28}$
Wzór sumaryczny	$C_{32}H_{32}Br_4Hg_2N_4O_6S_2$	$C_{32}H_{32}Hg_2L_4N_4O_6S_2$	$C_{12}H_{16}Cl_2HgN_2OS$	$C_{12}H_{16}Br_2HgN_2OS$
M, g/mol	1353,55	1541,51	507,82	596,74
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	tetragonalny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{4}2_1c$
$T_{exp}$ , K	293	293	293	293
$a$ , Å	9,9088(9)	10,1781(5)	29,4403(6)	21,1776(6)
$b$ , Å	26,060(3)	26,4742(19)	29,255(3)	21,1776(6)
$c$ , Å	7,6223(7)	7,7759(6)	7,488(3)	7,8096(6)
$\alpha$ , °	90	90	90	90
$\beta$ , °	90,378(9)	91,682(5)	90,030(7)	90
$\gamma$ , °	90	90	90	90
$V$ , Å <sup>3</sup>	1968,2(3)	2094,4(2)	6449(2)	3502,5(3)
$Z$	2	2	16	8
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	12,00	10,40	10,00	13,47
$N_{ref}$	13468	15170	45976	11999
$N_{ref}$ [niezależne]	3882	4116	17199	3083
$N_{ref}$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	2441	2989	12365	2131
$R_{int}$	0,069	0,074	0,095	0,057
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,052	0,065	0,089	0,052
$wR(F^2)$	0,115	0,195	0,279	0,138
$S$	1,06	1,04	1,06	1,06



# Załącznik B. Parametry wiązań wodorowych

B. 1. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	2,87	3,6544(14)	152
C22-H $\cdots$ S1	0,93	2,59	3,237(2)	127
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,86	2,599(2)	143
C26-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,79	3,554(2)	140

Operacja symetrii: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ .

Tab. B. 2. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^2$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,87 (2)	1,87 (2)	2,614(2)	142
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86 (2)	2,72 (2)	3,5326(18)	158

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

Tab. B. 3. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^3$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	2,93	3,7343(10)	153
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,85	2,6060(13)	143

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ .

Tab. B. 4. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^4$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,62	3,509(3)	156
N2-H $\cdots$ O1	0,95	1,79	2,593(3)	141
C26-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,81	3,425(4)	123

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

Tab. B. 5. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^5$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	2,73	3,4105(17)	137
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,94	2,654(2)	139
N2-H $\cdots$ Cl1	0,86	2,52	2,9165(15)	109
C22-H $\cdots$ S1	0,93	2,62	3,188(2)	120

Operacja symetrii: (i)  $-x, 1-y, -z$ .

Tab. B. 6. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^6$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,83	2,592(2)	143
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	2,82	3,6070(10)	150
C16-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,76	3,330(2)	119

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

Tab. B. 7. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^7$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,90	2,640(2)	140
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	2,61	3,4686(17)	165

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, -z$ .Tab. B. 8. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^8$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,93	2,629(4)	136
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	2,65	3,526(3)	177

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ .Tab. B. 9. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^9$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,86	2,603(13)	141
N2A-H $\cdots$ O1A	0,88	1,85	2,599(14)	142
N1A-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	3,06	3,821(9)	145
N1-H $\cdots$ S1A <sup>ii</sup>	0,88	3,10	3,890(10)	151

Operacje symetrii: (i)  $1+x, 1+y, z$ ; (ii)  $-1+x, -1+y, z$ .Tab. B. 10. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{10}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,87	2,606(3)	143
C22-H $\cdots$ S1	0,93	2,64	3,246(3)	123
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	2,72	3,534(2)	158
C25-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,51	3,421(3)	165

Operacje symetrii: (i)  $1-x, -y, 2-z$ ; (ii)  $-x, -y, 2-z$ .Tab. B. 11. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{11}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,97	2,659(2)	135
N1-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,88	3,32	4,167(3)	163
N2-H $\cdots$ S1 <sup>ii</sup>	0,88	3,20	3,671(2)	116

Operacja symetrii: (i)  $-1+x, y, z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ .Tab. B. 12. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{12}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2A-H $\cdots$ O1A	0,88	1,85	2,597(13)	142
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,87	2,623(14)	142
N1A-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	3,12	3,883(10)	146
N1-H $\cdots$ S1A <sup>ii</sup>	0,88	3,14	3,927(10)	151

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

Tab. B. 13. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{13}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,87	2,619(3)	142
C26-H $\cdots$ S1	0,95	2,54	3,200(2)	162
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	3,08	3,886(2)	153
C25-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,71	3,501(3)	142

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $2-x, 1-y, 1-z$ .Tab. B. 14. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{14}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,83	2,590(1)	143
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	2,81	3,621(1)	155
O2-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,84	1,90	2,735(1)	177

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .Tab. B. 15. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{15}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O2-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,82	2,48	3,2002(17)	148
N1-H $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0,86	2,20	2,961(2)	147
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,93	2,621(2)	137

Operacje symetrii: (i)  $x, 5/2-y, \frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $x, 5/2-y, -\frac{1}{2}+z$ .Tab. B. 16. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{16}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,86	2,29	3,109(2)	158
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,95	2,631(2)	135
C16-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,93	2,51	3,429(3)	172
C25-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,43	3,262(2)	149
O2-H $\cdots$ S1 <sup>iii</sup>	0,82	2,53	3,1533(18)	134

Operacje symetrii: (i)  $5/2-x, -y, \frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$ ; (iii)  $5/2-x, -y, -\frac{1}{2}+z$ .Tab. B. 17. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{17}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,90	2,64	3,4976(12)	160
N2-H $\cdots$ O1	0,90	1,87	2,6316(15)	141
N2-H $\cdots$ O2	0,90	2,23	2,5819(15)	103
C22-H $\cdots$ S1	0,95	2,68	3,2241(13)	117
C27-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,98	2,57	3,4273(19)	146
C27-H $\cdots$ Cg1 <sup>iii</sup>	0,98	2,81	3,6248(17)	141

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $x, 3/2-y, \frac{1}{2}+z$ ; (iii)  $x, 3/2-y, -\frac{1}{2}+z$ .Tab. B. 18. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{18}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,87	2,620(1)	142
C22-H $\cdots$ S1	0,95	2,51	3,202(1)	129
N1-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,88	2,38	3,159(1)	147

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

Tab. B. 19. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{19}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,81	1,93	2,618(3)	142
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,82	2,71	3,507(4)	163
C25-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,89	2,57	3,424(5)	160
C27-H $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0,87	2,73	3,514(5)	152

Operacje symetrii: (i)  $1-x, -y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $-x, 1-y, -1-z$ .Tab. B. 20. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{20}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,83	2,73	3,5293(18)	162
N2-H $\cdots$ O1	0,82	1,88	2,592(2)	144
C12-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,99	2,48	3,3387(2)	151
C13-H $\cdots$ N22 <sup>ii</sup>	0,94	2,72	3,637(3)	165

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 2-z$ .Tab. B. 21. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{21}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,94	2,632(3)	135
C23-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,88	3,791(3)	162
C15-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,69	3,437(3)	136
C16-H $\cdots$ N22 <sup>ii</sup>	0,95	2,69	3,545(3)	154

Operacja symetrii: (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $x, 1+y, z$ .Tab. B. 22. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{22}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,83	2,594(2)	143
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	2,77	3,567(2)	150
C12-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,626	3,503(2)	154
C13-H $\cdots$ N22 <sup>ii</sup>	0,95	2,823	3,717(3)	157

Operacja symetrii: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ .Tab. B. 23. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{23}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,90	2,632(2)	143
C26-H $\cdots$ S1	0,93	2,59	3,231(1)	127
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	2,77	3,510(1)	144
C23-H $\cdots$ N22 <sup>ii</sup>	0,93	2,83	3,647(2)	148
C12-H $\cdots$ O1 <sup>iii</sup>	0,93	2,52	3,304(2)	143
C13-H $\cdots$ N22 <sup>iii</sup>	0,93	2,73	3,634(2)	163

Operacje symetrii: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 2-y, -z$ ; (iii)  $-x, 1-y, -z$ .Tab. B. 24. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{24}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ N22	0,86	1,95	2,676(2)	141
N2-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	2,64	3,4831(18)	167
C25-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,51	3,364(3)	153
C26-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,93	2,79	3,627(2)	150

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .

Tab. B. 25. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{26a}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1A-H $\cdots$ N22A	0,86	1,93	2,650(9)	140
N1B-H $\cdots$ N22B	0,86	1,99	2,71(1)	141
N1C-H $\cdots$ N22C	0,86	1,89	2,626(9)	142
N2B-H $\cdots$ S1A	0,86	2,53	3,383(6)	175
N2A-H $\cdots$ N26B	0,86	2,23	3,084(8)	174
C25B-H $\cdots$ N26A	0,93	2,50	3,22(1)	134
C24B-H $\cdots$ O1B <sup>i</sup>	0,93	2,38	2,26(1)	158
C24B-H $\cdots$ S1B <sup>i</sup>	0,93	3,10	3,792(1)	133
C25A-H $\cdots$ S1B <sup>i</sup>	0,93	3,15	3,947(8)	145
C24A-H $\cdots$ O1A <sup>ii</sup>	0,93	3,15	3,947(8)	154
N2C-H $\cdots$ N26C <sup>iii</sup>	0,86	2,30	3,128(9)	164
C25C-H $\cdots$ S1C <sup>iii</sup>	0,93	2,67	3,418(6)	138
C24C-H $\cdots$ O1C <sup>iv</sup>	0,93	2,85	3,615(6)	140
C24B-H $\cdots$ S1B <sup>iv</sup>	0,93	2,61	3,469(8)	154

Operacje symetrii: (i)  $x, 1-y, z$ ; (ii)  $x, 1-y, z$ ; (iii)  $-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $x, 1+y, z$ .Tab. B. 26. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{26b}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ N22	0,86	1,95	2,663(2)	140
N2-H $\cdots$ N26 <sup>i</sup>	0,86	2,28	3,132(2)	170
C25-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,93	2,78	3,566(2)	143
C24-H $\cdots$ S1 <sup>ii</sup>	0,93	2,93	3,646(2)	135
C24-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,38	3,253(2)	157
C14-H $\cdots$ Cl3	0,93	3,07	3,894(2)	149
C15-H $\cdots$ Cl2	0,93	2,944	3,833(2)	160

Operacje symetrii: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $x, 1+y, z$ .Tab. B. 27. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{L}^{26c}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1A-H $\cdots$ N22A	0,86	1,94	2,665(5)	141
N1B-H $\cdots$ N22B	0,86	1,93	2,654(5)	141
N2A-H $\cdots$ N26B	0,86	2,20	3,056(3)	175
N2B-H $\cdots$ N26A	0,86	2,23	3,082(4)	174
C25A-H $\cdots$ S1B	0,93	2,80	3,527(4)	136
C25B-H $\cdots$ S1A	0,93	2,81	3,533(3)	136
C24A-H $\cdots$ S1B <sup>i</sup>	0,93	3,15	3,821(5)	131
C24A-H $\cdots$ O1B <sup>i</sup>	0,93	2,52	3,368(5)	153
C24B-H $\cdots$ S1A <sup>ii</sup>	0,93	3,03	3,765(5)	137
C24B-H $\cdots$ O1A <sup>ii</sup>	0,93	2,50	3,380(5)	158
C12A-H $\cdots$ Cl1B <sup>iii</sup>	0,93	3,07	3,798(5)	135
C13A-H $\cdots$ Cl2B <sup>iii</sup>	0,93	2,93	3,860(4)	177
C14A-H $\cdots$ Cl1A <sup>iv</sup>	0,93	3,11	3,704(5)	123
C15A-H $\cdots$ Cl3A <sup>iv</sup>	0,93	3,13	4,042(5)	169
C12B-H $\cdots$ Cl3A <sup>v</sup>	0,93	3,07	3,809(5)	135
C13B-H $\cdots$ Cl2A <sup>v</sup>	0,93	2,95	3,863(4)	169
C14B-H $\cdots$ Cl3B <sup>vi</sup>	0,93	2,99	3,651(5)	129
C15B-H $\cdots$ Cl1B <sup>vi</sup>	0,93	3,15	3,946(5)	145

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ ; (v)  $-x, 1-y, -z$ ; (vi)  $-1+x, y, z$ .

Tab. B. 28. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{26d}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ N22	0,88	1,94	2,662(6)	139
N2-H $\cdots$ N26 <sup>i</sup>	0,88	2,28	3,155(4)	174
C25-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,76	3,568(5)	143
C24-H $\cdots$ S1 <sup>ii</sup>	0,95	2,96	3,686(5)	135
C24-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,40	3,299(6)	158
C14-H $\cdots$ O2	0,95	2,36	2,973(8)	122
C13-H $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0,95	2,37	3,305(8)	171

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

 Tab. B. 29. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{26e}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ N22	0,88	1,94	2,659(5)	138
N2-H $\cdots$ N26 <sup>i</sup>	0,88	2,27	3,144(4)	175
C25-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,79	3,582(5)	142
C24-H $\cdots$ S1 <sup>ii</sup>	0,95	2,91	3,642(5)	135
C24-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,39	3,291(5)	158
C14-H $\cdots$ O2	0,95	2,53	3,315(8)	140
C13-H $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0,95	2,37	3,248(9)	154
O2-H $\cdots$ S1 <sup>iv</sup>	0,84	2,42	3,253(8)	171

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

 Tab. B. 30. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{27}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,9	2,633(3)	143
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	2,79	3,485(3)	139
C14-H $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0,93	2,52	3,453(4)	178
C22-H $\cdots$ S1	0,93	2,54	3,203(3)	129

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

 Tab. B. 31. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $L^{28}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,96	2,660(3)	137
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,85	2,64	3,467(2)	165
C23-H $\cdots$ S1	0,96	2,63	3,298(4)	127
C24-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,96	2,78	3,735(5)	174

 Operacja symetrii: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, -z$ .

 Tab. B. 32. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $a_1\text{-}\mathcal{H}^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C12-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	3,05	3,951(2)	160
C23-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,36	3,175(3)	143

 Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ .

 Tab. B. 33. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $a_2\text{-}\mathcal{H}^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C32-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,95	2,54	3,35(1)	145

 Operacja symetrii: (i)  $\frac{1}{2}+x, y, \frac{3}{2}-z$ .



Tab. B. 34. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\alpha_1\text{-}\mathcal{H}^2$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C32B-H $\cdots$ N1 <sup>i</sup>	0,95	2,78	3,658(5)	155

Operacja symetrii: (i)  $1 + x, y, z$ .Tab. B. 35. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\alpha_2\text{-}\mathcal{H}^2$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C12-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,93	2,65	3,263(1)	124
C36-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,78	3,676(1)	162

Operacje symetrii: (i)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $-x, 2 - y, 1 - z$ .Tab. B. 36. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^3$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C23-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,93	2,52	3,40(1)	159
C26-H $\cdots$ N2 <sup>ii</sup>	0,93	2,64	3,48(1)	151

Operacje symetrii: (i)  $-x, -y, 1 - z$ ; (ii)  $1 - x, -y, -z$ .Tab. B. 37. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^4$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C15-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,95	2,51	3,265(2)	137
C16-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,91	3,651(2)	136
C23-H $\cdots$ N1 <sup>ii</sup>	0,95	2,82	3,710(2)	157

Operacje symetrii: (i)  $-1 + x, y, z$ ; (ii)  $1 + x, y, z$ .Tab. B. 38. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^5$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C23-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,93	2,46	3,332(4)	157
C26-H $\cdots$ N2 <sup>ii</sup>	0,93	2,49	3,366(5)	157

Operacja symetrii: (i)  $2 - x, 1 - y, -z$ ; (ii)  $1 - x, -y, -z$ .Tab. B. 39. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^6$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C23-H $\cdots$ N2 <sup>i</sup>	0,93	2,73	3,541(2)	147
C26-H $\cdots$ N1 <sup>ii</sup>	0,93	2,69	3,587(1)	162

Operacja symetrii: (i)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} - z$ .Tab. B. 40. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^7$  (Å, °).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H}$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$
C26-H $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,93	2,61	3,369(3)	139
C45-H $\cdots$ N2 <sup>ii</sup>	0,93	2,81	3,440(3)	126
C46-H $\cdots$ N1 <sup>ii</sup>	0,93	2,55	3,429(3)	159
C33-H $\cdots$ O1 <sup>iii</sup>	0,93	2,78	3,550(3)	139

Operacje symetrii: (i)  $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (ii)  $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $1 + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

Tab. B. 41. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^8$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C15-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,95	2,57	3,310(3)	135
C16-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,95	2,86	3,654(2)	142
C23-H $\cdots$ N1 <sup>ii</sup>	0,95	2,84	3,726(3)	156
C23-H $\cdots$ O1 <sup>iii</sup>	0,95	2,64	3,249(3)	123
C25-H $\cdots$ N2 <sup>iv</sup>	0,95	2,63	3,493(3)	152

Operacje symetrii: (i)  $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$ ; (ii)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .Tab. B. 42. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}^9$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C15-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,95	2,45	3,136(1)	129
C14-H $\cdots$ N1 <sup>ii</sup>	0,95	2,84	3,757(1)	161
C24-H $\cdots$ N2 <sup>iii</sup>	0,95	2,75	3,582(1)	147
C25-H $\cdots$ N2 <sup>iv</sup>	0,95	2,70	3,320(1)	124

Operacje symetrii: (i)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (iv)  $2 - x, -y, 1 - z$ .Tab. B. 43. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{M}^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2A-H $\cdots$ O1A	0,86	1,97	2,658(3)	137
N2B-H $\cdots$ O1B	0,86	2,05	2,691(3)	131
N1A-H $\cdots$ O2A <sup>i</sup>	0,86	2,10	2,932(2)	163
N1B-H $\cdots$ O2B <sup>ii</sup>	0,86	1,98	2,814(3)	165
C12B-H $\cdots$ O1B <sup>iii</sup>	0,93	2,56	3,384(3)	148

Operacja symetrii: (i)  $1 - x, -y, 1 - z$ ; (ii)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (iii)  $1 - x, -y, 2 - z$ .Tab. B. 44. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{M}^2$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,93	2,641(1)	137
N1-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,88	2,06	2,865(2)	152

Operacja symetrii: (i)  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ .Tab. B. 45. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{M}^3$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,91	2,629(5)	138
N1-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,88	2,18	2,990(5)	153
O3-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,84	1,90	2,725(4)	168

Operacje symetrii: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .Tab. B. 46. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{M}^4$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,94	2,64(2)	136
N1-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,88	2,07	2,89(2)	154
C14-H $\cdots$ I1 <sup>ii</sup>	0,95	3,19	3,87(2)	131
C23-H $\cdots$ I1 <sup>iii</sup>	0,95	3,27	4,16(2)	157
C25-H $\cdots$ O1 <sup>iv</sup>	0,95	2,69	3,42(3)	134

Operacja symetrii: (i)  $-1 - x, 2 - y, -z$ ; (ii)  $-2 + x, 1 + y, -1 + z$ ; (iii)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (iv)  $-x, 1 - y, -z$ .

Tab. B. 47. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{K}^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C25-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,95	2,30	3,20(1)	157

Operacja symetrii: (i)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .Tab. B. 48. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,92	2,609(4)	134
N4-H $\cdots$ O3	0,88	1,89	2,609(4)	138
N1-H $\cdots$ Cl1	0,88	2,56	3,381(3)	156
N3-H $\cdots$ Cl1 <sup>i</sup>	0,88	2,49	3,262(3)	148
N2-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,88	2,77	3,401(4)	130

Operacja symetrii: (i)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ ; (ii)  $-x, -y, 2 - z$ .Tab. B. 49. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^2$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,96	2,631(4)	134
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,93	2,611 (3)	135
N6-H $\cdots$ O5	0,86	1,92	2,603(4)	135
N1-H $\cdots$ Cl1	0,86	2,93	3,589(3)	135
N1-H $\cdots$ S3	0,86	2,91	3,571(3)	135
N3-H $\cdots$ Cl1	0,86	2,54	3,367(3)	163
N5-H $\cdots$ Cl1	0,86	2,68	3,486(3)	157
N2-H $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,86	2,49	3,046(4)	124

Operacja symetrii: (i)  $1 + x, 1 + y, z$ .Tab. B. 50. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^3$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,95	2,635(2)	134
N4-H $\cdots$ O3	0,88	1,91	2,6108(17)	135
N6-H $\cdots$ O5	0,88	1,92	2,610(2)	134
N1-H $\cdots$ Br1	0,88	3,08	3,722(2)	131
N1-H $\cdots$ S3	0,88	2,84	3,536(2)	137
N3-H $\cdots$ Br1	0,88	2,68	3,518(1)	160
N5-H $\cdots$ Br1	0,88	2,70	3,528(2)	157
N2-H $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,88	2,39	2,967(2)	123

Operacja symetrii: (i)  $-1 + x, -1 + y, z$ .Tab. B. 51. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^4$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,95	2,641(3)	134
N4-H $\cdots$ O3	0,88	1,92	2,612(2)	135
N6-H $\cdots$ O5	0,88	1,93	2,620(3)	134
N1-H $\cdots$ I1	0,88	3,29	3,884(2)	127
N1-H $\cdots$ S3	0,88	2,84	3,550(2)	139
N3-H $\cdots$ I1	0,88	2,89	3,708(2)	155
N5-H $\cdots$ I1	0,88	2,87	3,662(2)	150
N2-H $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,88	2,35	2,927(3)	124

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

Tab. B. 52. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^5$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,97	2,633(7)	134
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,95	2,628(9)	135
N6-H $\cdots$ O5	0,86	1,96	2,61(1)	132
N1-H $\cdots$ I1	0,86	3,22	3,770(7)	124
N1-H $\cdots$ S3	0,86	2,95	3,670(6)	143
N3-H $\cdots$ I1	0,86	2,92	3,726(6)	157
N5-H $\cdots$ I1	0,86	2,97	3,755(6)	153
N2-H $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,86	2,35	2,964(8)	129

Operacja symetrii: (i)  $-1+x, -1+y, z$ .Tab. B. 53. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^6$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,04	2,700(14)	133
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,96	2,658(11)	137
N6-H $\cdots$ O5	0,86	1,96	2,623(11)	133
N8-H $\cdots$ O7	0,86	2,00	2,676(17)	135
N10-H $\cdots$ O9	0,86	1,92	2,608(11)	137
N12-H $\cdots$ O11	0,86	1,97	2,638(11)	134
N1-H $\cdots$ I1	0,86	3,25	3,831(9)	128
N1-H $\cdots$ S5	0,86	2,95	3,661(8)	141
N3-H $\cdots$ I1	0,86	3,11	3,88(1)	150
N3-H $\cdots$ S1	0,86	3,01	3,63(1)	125
N5-H $\cdots$ I1	0,86	2,94	3,716(8)	151
N2-H $\cdots$ O12A <sup>i</sup>	0,86	2,61	3,23(1)	129
N6-H $\cdots$ O12A <sup>ii</sup>	0,86	2,59	3,25(1)	135
N7-H $\cdots$ I2	0,86	3,35	3,96(1)	130
N7-H $\cdots$ S11	0,86	2,72	3,40(1)	138
N9-H $\cdots$ I2	0,86	3,04	3,84(1)	155
N11-H $\cdots$ I2	0,86	2,96	3,74(1)	152
N8-H $\cdots$ O15A <sup>ii</sup>	0,86	2,46	3,06(2)	128
N12-H $\cdots$ O15A <sup>i</sup>	0,86	2,58	3,24(1)	134

Operacje symetrii: (i)  $x, -1+y, z$ ; (ii)  $-1+x, y, z$ .Tab. B. 54. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^7$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,92	2,633(11)	138
N4-H $\cdots$ O3	0,88	1,95	2,635(10)	133
N6-H $\cdots$ O5	0,88	1,95	2,644(12)	134
N8-H $\cdots$ O7	0,88	1,95	2,622(12)	132
N10-H $\cdots$ O9	0,88	2,03	2,693(11)	132
N12-H $\cdots$ O11	0,88	1,93	2,637(10)	137
N1-H $\cdots$ I1	0,88	2,97	3,799(9)	157
N3-H $\cdots$ I1	0,88	3,23	4,059(8)	158
N5-H $\cdots$ I1	0,88	3,09	3,787(9)	137
N7-H $\cdots$ I2	0,88	2,85	3,704(9)	164
N9-H $\cdots$ I2	0,88	3,00	3,584(9)	126
N9-H $\cdots$ S7	0,88	3,10	3,842(9)	143
N11-H $\cdots$ I2	0,88	3,24	3,998(9)	146
N11-H $\cdots$ S9	0,88	2,86	3,145(9)	123
N6-H $\cdots$ O7	0,88	2,68	3,20(1)	119

N8-H···O5	0,88	2,87	3,40(1)	120
N10-H···O1 <sup>i</sup>	0,88	2,44	3,01(1)	123
N2-H···O9 <sup>ii</sup>	0,88	2,73	3,41(1)	136

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

Tab. B. 55. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^8$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H···O1	0,88	1,92	2,64(1)	137
N1-H···I1 <sup>i</sup>	0,88	2,95	3,689(6)	143
C25-H···Br1 <sup>ii</sup>	0,95	3,24	4,190(8)	174

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

Tab. B. 56. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^9$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H···I1	0,88	2,80	3,66(1)	164
C25-H···I2 <sup>i</sup>	0,95	3,00	3,86(1)	151
C22-H···O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,42	3,18(1)	137

Operacje symetrii: (i)  $x, -1 + y, z$ ; (ii)  $1 - x, \frac{1}{2} + y, -z$ .

Tab. B. 57. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{10}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H···O1	0,88	1,95	2,599(8)	129
N1-H···C11	0,88	2,68	3,516(5)	160
C14-H···S1 <sup>i</sup>	0,95	2,85	3,533(7)	130
C14-H···C11 <sup>ii</sup>	0,95	2,95	3,731(7)	141

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

Tab. B. 58. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{11}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H···O1	0,88	1,89	2,630(5)	140
N1-H···C11	0,88	3,07	3,911(4)	161
C26-H···S1	0,95	2,54	3,187(5)	126
C23-H···C11 <sup>i</sup>	0,95	3,01	3,948(5)	169

Operacja symetrii: (i)  $2 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

Tab. B. 59. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{12}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H···I2	0,88	3,26	4,0246(17)	147
N1-H···S3	0,88	3,01	3,6589(19)	132
N2-H···O1	0,88	1,87	2,606(2)	140
N3-H···S1	0,88	2,68	3,4421(19)	145
N4-H···O3	0,88	1,90	2,609(2)	137
N6-H···O5	0,88	1,93	2,632(3)	135
N5-H···S7	0,88	2,82	3,6357(19)	155
N8-H···O7	0,88	1,88	2,619(2)	140
N7-H···I1	0,88	3,08	3,7648(17)	136
C26-H···S1	0,95	2,62	3,181(2)	118
C23-H···I1 <sup>i</sup>	0,95	3,09	3,984(2)	157
C27-H···S7 <sup>i</sup>	0,98	3,00	3,749(3)	134
C47-H···O3 <sup>ii</sup>	0,98	2,52	3,470(3)	164

C47-H···O7 <sup>iii</sup>	0,98	2,48	3,428(3)	162
C67-H···O1 <sup>iv</sup>	0,98	2,42	3,122(3)	128
C86-H···S7	0,95	2,63	3,190(2)	118
C83-H···I2 <sup>v</sup>	0,95	3,18	3,914(2)	136
C87-H···S1 <sup>v</sup>	0,98	2,99	3,783(2)	139

Operacje symetrii: (i)  $1+x, y, z$ ; (ii)  $1-x, 2-y, 1-z$ ; (iii)  $x, 1+y, z$ ; (iv)  $x, -1+y, z$ ; (v)  $-1+x, y, z$ .

Tab. B. 60. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{13}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H···O1	0,88	1,94	2,618(2)	133
N4-H···O3	0,88	1,95	2,41(2)	135
N6-H···O5	0,88	1,98	2,674(2)	134
N1-H···I1	0,88	2,90	3,690(2)	150
N3-H···I1	0,88	3,03	3,865(2)	159
N5-H···S1	0,88	2,77	3,570(1)	152
N4-H···O6 <sup>i</sup>	0,88	2,46	3,205(2)	143
N2-H···O7A	0,88	2,34	3,054(2)	138
N6-H···O7A <sup>ii</sup>	0,88	2,63	3,196(2)	123
N6-H···O1 <sup>ii</sup>	0,88	2,63	3,164(2)	120
C42-H···O4 <sup>iii</sup>	0,95	2,75	3,344(2)	121

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

Tab. B. 61. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{14}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H···O1	0,86	1,87	2,59(4)	141
N3-H···N42	0,86	2,00	2,70(4)	138
N4-H···I1	0,86	2,78	3,60(3)	162
N1-H···S3 <sup>i</sup>	0,86	2,49	3,33(4)	168
N5-H···N62	0,86	2,00	2,72(4)	141
N6-H···I2	0,86	2,81	3,60	153
N8-H···O7	0,86	2,03	2,62(7)	125
N8-H···O5 <sup>ii</sup>	0,86	2,66	3,23	125
N8-H···S5 <sup>ii</sup>	0,86	2,76	3,61(6)	171

Operacje symetrii: (i)  $x, 1+y, z$ ; (iii)  $x, -1+y, \frac{1}{2}-z$ .

Tab. B. 62. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{15}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C23-H···O3 <sup>i</sup>	0,93	2,74	3,595(6)	154
C43-H···O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,83	3,609(6)	142
C15-H···Cl1 <sup>iii</sup>	0,93	2,87	3,784(4)	169
C45-H···Cl1 <sup>iii</sup>	0,93	3,03	3,904(6)	158
C25-H···Cl1 <sup>iv</sup>	0,93	2,93	3,805(6)	157
C35-H···Cl1 <sup>iv</sup>	0,93	2,90	3,807(4)	166

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

Tab. B. 63. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{16}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C23-H $\cdots$ O3 <sup>i</sup>	0,95	2,71	3,584(5)	154
C43-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,95	2,80	3,609(5)	144
C15-H $\cdots$ Br1 <sup>iii</sup>	0,95	2,87	3,081(4)	168
C45-H $\cdots$ Br1 <sup>iii</sup>	0,95	3,06	3,959(6)	158
C25-H $\cdots$ Br1 <sup>iv</sup>	0,95	2,97	3,867(6)	157
C35-H $\cdots$ Br1 <sup>iv</sup>	0,95	2,92	3,849(4)	166

Operacje symetrii: (i)  $x, -1+y, -1+z$ ; (ii)  $x, 1+y, 1+z$ ; (iii)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 1-z$ .Tab. B. 64. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{17}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,93	2,619(4)	136
N1-H $\cdots$ I1	0,86	2,93	3,695(3)	149

Tab. B. 65. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{18}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N4-H $\cdots$ O3	0,88	1,84	2,604(8)	144
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,87	2,608(8)	140
N1-H $\cdots$ I2	0,88	3,47	4,343(9)	169
N3-H $\cdots$ I1 <sup>i</sup>	0,88	3,36	4,232(6)	174

Operacja symetrii: (i)  $-x, 1-y, 1-z$ .Tab. B. 66. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cu^{19}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,94	2,67(3)	142
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,89	2,59(3)	139
N6-H $\cdots$ O5	0,86	1,89	2,59(2)	137
N8-H $\cdots$ O7	0,86	1,96	2,68(3)	142
N10-H $\cdots$ O9	0,86	1,88	2,60(3)	140
N12-H $\cdots$ O11	0,86	1,92	2,65(3)	142
N1-H $\cdots$ S5	0,86	2,78	3,50(2)	142
N3-H $\cdots$ I1	0,86	2,83	3,61(2)	127
N5-H $\cdots$ I1	0,86	2,97	3,55(2)	152
N7-H $\cdots$ I2	0,86	3,22	3,79(2)	142
N7-H $\cdots$ S9	0,86	2,77	3,49(2)	126
N9-H $\cdots$ I2	0,86	3,04	3,71(2)	137
N11-H $\cdots$ I2	0,86	2,84	3,52(2)	137

Tab. B. 67. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Ag^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N12-H $\cdots$ O11	0,86	1,93	2,605(3)	134
N6-H $\cdots$ O5	0,86	1,97	2,618(3)	132
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,97	2,614(2)	131
N10-H $\cdots$ O9	0,86	1,93	2,600(2)	134
N8-H $\cdots$ O7	0,86	1,94	2,610(2)	134
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,94	2,604(3)	133
N1-H $\cdots$ C11	0,86	2,64	3,454(2)	158
N3-H $\cdots$ C11	0,86	2,61	3,453(2)	167
N5-H $\cdots$ C11	0,86	2,53	3,330(2)	153
N7-H $\cdots$ C12	0,86	2,62	3,457(2)	166

N9–H···Cl2	0,86	2,67	3,511(2)	165
N11–H···Cl2	0,86	2,83	3,615(3)	153
N4–H···O7 <sup>i</sup>	0,86	2,42	3,004(3)	126
N6–H···O3 <sup>ii</sup>	0,86	2,47	3,129(2)	134

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

Tab. B. 68. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Cd^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2–H···O1	0,88	1,85	2,57(3)	138
N1–H···Cl1	0,88	2,58	3,41(2)	158
C24–H···Br1 <sup>i</sup>	0,95	3,06	3,90(3)	148
C14–H···Cl2 <sup>ii</sup>	0,95	2,90	3,74(3)	149
C16–H···Cl1 <sup>iii</sup>	0,95	2,82	3,74(3)	164

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

Tab. B. 69. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^1$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2–H···O1	0,86	1,92	2,616(11)	136
N1–H···Cl1	0,86	2,68	3,385(9)	141
N3–H···Cl1	0,86	2,70	3,548(9)	168
N4–H···O3	0,86	1,98	2,645(10)	133
N4–H···O3 <sup>i</sup>	0,86	2,50	3,177(12)	137
O1M–H···Cl2	0,82	2,45	3,14(2)	142

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, -z$ .

Tab. B. 70. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^2$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2–H···O1	0,86	2,01	2,659(16)	131
N2–H···O1 <sup>i</sup>	0,86	2,46	3,169(15)	140
N1–H···O1W	0,86	2,04	2,881(17)	167
O1W–H···O1 <sup>ii</sup>	0,83	2,41	3,230(16)	170
O1W–H···Br2 <sup>iii</sup>	0,83	2,63	3,444(14)	168

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

Tab. B. 71. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^3$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2–H···O1	0,86	1,94	2,636(15)	137
N1–H···I2	0,86	3,12	3,808(10)	139
N2–H···S1 <sup>i</sup>	0,86	3,18	3,821	134

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



Tab. B. 72. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}g^4$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,01	2,676(12)	133
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,86	2,38	3,107(11)	143
N1-H $\cdots$ O1W	0,86	2,05	2,860(13)	157
O1W-H $\cdots$ Cl2	0,82	2,82	3,514(12)	145

Operacja symetrii: (i)  $-x, 2-y, -z$ .Tab. B. 73. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}g^5$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,03	2,680(9)	132
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,86	2,34	3,034(9)	137
N1-H $\cdots$ Br1	0,86	2,83	3,603(7)	150

Operacja symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ .Tab. B. 74. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}g^6$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,95	2,612(9)	133
N1-H $\cdots$ I1 <sup>i</sup>	0,86	3,37	4,024(6)	135
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	3,15	3,882(7)	144

Operacja symetrii: (i)  $-x, y, \frac{1}{2}-z$ .Tab. B. 75. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}g^7$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,04	2,692(8)	132
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,86	2,45	3,169(8)	141
N1-H $\cdots$ I2 <sup>ii</sup>	0,86	3,07	3,758(6)	138

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ .Tab. B. 76. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $\mathcal{H}g^8$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	2,02	2,676(6)	130
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,88	2,31	3,034(6)	140
N1-H $\cdots$ O1W	0,88	2,00	2,876(6)	173
O1W-H $\cdots$ Cl1	0,83	2,55	3,301(4)	150
O1W-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,83	2,32	3,151(6)	175

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

Tab. B. 77. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^9$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,06	2,713(9)	132
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,86	2,44	3,195(9)	147
N4-H $\cdots$ O2	0,86	1,98	2,651(10)	134
N4-H $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0,86	2,83	3,537(10)	141
N1-H $\cdots$ Br1	0,86	2,81	3,572(7)	148
N3-H $\cdots$ Br2	0,86	2,81	3,615(7)	157

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, 1-z$ .Tab. B. 78. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{10}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,93	2,611(13)	135
N1-H $\cdots$ I1 <sup>i</sup>	0,86	3,26	3,861(13)	130
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	3,16	3,934(19)	150
C12-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,93	2,49	3,29(3)	144

Operacja symetrii: (i)  $1-x, y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, y, -z$ .Tab. B. 79. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{11}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,96	2,629(6)	134
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	3,04	3,790(4)	147

Operacja symetrii: (i)  $-x, y, 3/2-z$ .Tab. B. 80. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{12}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,93	2,604(7)	134
N1-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	3,03	3,784(5)	148

Operacja symetrii: (i)  $-x, y, 1/2-z$ .Tab. B. 81. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{13}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,99	2,665(8)	133
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,88	2,34	3,032(7)	135
N1-H $\cdots$ I2	0,88	2,85	3,631(6)	149

Operacja symetrii: (i)  $1/2-x, -y, 1-z$ .Tab. B. 82. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{14}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,89	2,576(5)	134
N1-H $\cdots$ Br3	0,88	2,87	3,707(5)	161
N2-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,88	3,09	3,707(4)	129

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

Tab. B. 83. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{15}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,91	2,59(1)	135
N1-H $\cdots$ Br3	0,86	3,01	3,81(1)	156
N2-H $\cdots$ S1 <sup>i</sup>	0,86	3,19	3,78(1)	128

Operacja symetrii: (i)  $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$ .Tab. B. 84. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{16}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,86	2,549(6)	137
N1-H $\cdots$ I2	0,86	3,51	4,343(5)	165
C14-H $\cdots$ I2 <sup>i</sup>	0,93	3,27	3,965(7)	134

Operacja symetrii: (i)  $-1 - x, -2 - y, 1 - z$ .Tab. B. 85. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{17}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,90	2,60(3)	137
N1-H $\cdots$ I1	0,86	3,49	4,34(3)	171
N2-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,86	2,73	3,36(4)	132

Operacja symetrii: (i)  $1 + x, y, z$ .Tab. B. 86. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{18}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,81	2,58(1)	144
N1-H $\cdots$ Cl1	0,88	2,37	3,212(6)	162
C26-H $\cdots$ S1	0,95	2,55	3,191(9)	125
C16-H $\cdots$ Cl1 <sup>i</sup>	0,95	2,78	3,71(1)	165
C24-H $\cdots$ Cl2 <sup>ii</sup>	0,95	2,72	3,617(9)	159
C13-H $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0,95	2,76	3,51(1)	136
C12-H $\cdots$ O1 <sup>iv</sup>	0,95	2,48	3,29(1)	143

Operacje symetrii: (i)  $x, -1 + y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (iii)  $\frac{3}{2} - x, \frac{3}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .Tab. B. 87. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{19}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,99	2,668(9)	133
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,88	2,26	2,975(9)	139
N1-H $\cdots$ Br2 <sup>ii</sup>	0,88	2,81	3,513(7)	138

Operacje symetrii: (i)  $-1 - x, 1 - y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -z$ .Tab. B. 88. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{20}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	2,01	2,684(5)	133
N2-H $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0,88	2,28	3,008(6)	140
N1-H $\cdots$ I2 <sup>ii</sup>	0,88	3,03	3,719(4)	136

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

Tab. B. 89. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{21}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,97	2,61(1)	131
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,92	2,61(1)	136
N1-H $\cdots$ Cl1	0,86	2,74	3,57(1)	164
N3-H $\cdots$ Cl2	0,86	3,02	3,86(1)	167
C23-H $\cdots$ O2 <sup>i</sup>	0,93	2,57	3,48(1)	165

Operacja symetrii: (i)  $1-x, -1-y, -z$ .Tab. B. 90. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{22}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,94	2,66(5)	137
N4-H $\cdots$ O3	0,88	1,98	2,67(6)	134
N1-H $\cdots$ Br1	0,88	3,22	4,05(3)	157
N3-H $\cdots$ Br2	0,88	3,16	4,00(3)	159
C45-H $\cdots$ O4 <sup>i</sup>	0,95	2,50	3,44(4)	168

Operacja symetrii: (i)  $1-x, -1-y, -z$ .Tab. B. 91. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{23}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ I1	0,88	3,15	4,009(2)	167
N2-H $\cdots$ O1	0,88	1,94	2,633(3)	134
C22-H $\cdots$ S1	0,95	2,67	3,137(3)	111
C25-H $\cdots$ I1 <sup>i</sup>	0,95	3,16	3,963(3)	143
C27-H $\cdots$ I1 <sup>ii</sup>	0,98	3,32	4,204(3)	151

Operacje symetrii: (i)  $1-x, -1+y, \frac{1}{2}-z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ .Tab. B. 92. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{24}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N3-H $\cdots$ Cl1	0,88	2,63	3,435(8)	153
N2-H $\cdots$ O1	0,88	2,00	2,683(10)	133
N2-H $\cdots$ O4 <sup>i</sup>	0,88	2,33	2,983(10)	131
N1-H $\cdots$ Cl2	0,88	2,74	3,603(7)	168
N4-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,88	2,32	3,045(10)	139
N4-H $\cdots$ O4	0,88	2,05	2,712(10)	131

Operacje symetrii: (i)  $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ .Tab. B. 93. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{25}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ Br2 <sup>i</sup>	0,86	2,90	3,591(7)	139
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,00	2,672(9)	134
N2-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,86	2,42	3,077(8)	134

Operacje symetrii: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $-x, 1-y, -z$ .Tab. B. 94. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hg^{26}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N1-H $\cdots$ I2 <sup>i</sup>	0,86	3,16	3,805(9)	134
N2-H $\cdots$ O1	0,86	2,01	2,678(12)	134
N2-H $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>	0,86	2,40	3,083(11)	137

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

Tab. B. 95. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hf_2^{27}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,82	2,55(2)	141
N4-H $\cdots$ O3	0,86	1,86	2,57(2)	138
N6-H $\cdots$ O5	0,86	1,83	2,52(3)	137
N8-H $\cdots$ O7	0,86	1,87	2,58(3)	137
N1-H $\cdots$ C11	0,86	2,57	3,37(2)	155
N3-H $\cdots$ C13	0,86	2,55	3,36(2)	156
N5-H $\cdots$ C15	0,86	2,52	3,27(2)	145
N7-H $\cdots$ C15	0,86	2,85	3,42(2)	125
N7-H $\cdots$ C17	0,86	2,47	3,21(2)	145

Tab. B. 96. Parametry wiązań wodorowych w strukturze  $Hf_2^{28}$  (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2-H $\cdots$ O1	0,86	1,83	2,56(2)	142
N1-H $\cdots$ Br1	0,86	2,94	3,65(1)	141
N1-H $\cdots$ Br1 <sup>i</sup>	0,86	2,89	3,52(1)	132
C14-H $\cdots$ Br2 <sup>ii</sup>	0,93	3,18	4,09(2)	169

Operacje symetrii: (i)  $\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $1 - x, -y, z$ .



# Załącznik C. Działalność naukowa i dydaktyczna

## Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej:

1. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: Copper(I) iodide ribbons coordinated with thiourea derivatives. *Acta Cryst. C* **74** (2018) 1650–1655. [cytowania: 1], **IF: 0,93** [Q4]
2. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: Novel complexes possessing Hg–(Cl, Br, I)···O=C halogen bonding and unusual Hg<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(Br/I)<sub>4</sub> kernel. The usefulness of  $\tau_4'$  structural parameter. *Polyhedron* **146** (2018) 35–41. [cytowania: 5], **IF: 2,284** [Q2]
3. A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: Crystallographic study of self-organization in the solid state including quasi-aromatic pseudo-ring stacking interactions in 1-benzoyl-3-(3,4-dimethoxyphenyl)thiourea and 1-benzoyl-3-(2-hydroxypropyl)thiourea. *Acta Cryst. C* **73** (2017) 52–56. [cytowania: 3] **IF: 8,678** [Q1]
4. A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron* **90** (2015) 47–57. [cytowania: 101], **IF: 2,108** [Q2]

## Referaty na konferencjach

1. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: *Synteza, właściwości i struktura wybranych pochodnych tiomocznika oraz ich związków kompleksowych z kationami metali o konfiguracji  $d^{10}$* . 61 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu **R-15** (2019) 30. ISBN: 978-83-939559-9-2.
2. D. Rosiak *Directional aspects of intermolecular interactions*. XLV Ogólnopolska Szkoła Chemii „Chemia na fali”, Rozewie, **materiały** (2016) 57 ISBN 978-83-946039-0-8.
3. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker, J. Chojnacki: *Wpływ zamiany grupy metylowej przez atom chloru w ligandach benzoilotiomocznikowych na sposób ich koordynacji do halogenków rtęci(II)*. XLIV Ogólnopolska Szkoła Chemii w Koszutach. **materiały** (2016) 45.
4. D. Rosiak: *Chemia wędliny*. XVII Ogólnopolskie Sympozjum NKCh w Jeziorach. **materiały** (2015) 26.
5. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *Synteza, właściwości i zastosowanie wybranych skondensowanych układów heterocyklicznych*. XLII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Lubeni **materiały** (2015) 49.
6. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *Pochodne 2H-[1,2,4]-tiadiazolo[2,3-a]pirydylobenzamidu – właściwości i potencjalne zastosowanie*. V Konferencja Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej **materiały** (2015) 26. ISBN: 978-83-936221-1-5.
7. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *Synteza i właściwości pochodnych 4 $\lambda^4$ -[1,2,4]oksatiazolo[2',3':1,5][1,2,4]tiadiazolo-[2,3-a]pirydyny*. XVI Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Jeziorach **materiały** (2015) 42.

8. D. Rosiak: „*Chemia zapachu*”. II Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda” (2015).
9. D. Rosiak: *Homo homini lupus – czyli o eksperymentach pseudomedycznych w obozach koncentracyjnych*. XLI Ogólnopolska Szkoła Chemii w Karpaczu **materiały** (2014) 41.
10. D. Rosiak: *Homo homini lupus – czyli o eksperymentach pseudomedycznych w obozach koncentracyjnych*. I Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda” (2014).
11. D. Rosiak: *Promieniowanie X – od przypadku do nowoczesnych zastosowań*. XV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Jeziorach **materiały** (2014) 33.
12. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *N-Benzoilotiomoczniki – synteza, reakcje z halogenkami rtęci(II) i analiza strukturalna otrzymanych produktów*. XIV Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Jeziorach **materiały** (2014) 35.
13. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *W jaki sposób niewielka zmiana budowy liganda wpływa na strukturę krystalograficzną wybranych związków kompleksowych rtęci(II)*. IV Konferencja Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej w Czarlinie **materiały** (2014) 23.
14. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *Wpływ obecności grupy metylowej w cząsteczkach ligandów tiomocznikowych na strukturę rentgenograficzną wybranych związków kompleksowych rtęci(II)*. XL Ogólnopolska Szkoła Chemii w Augustowie **materiały** (2014) 46.
15. A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: *Synthesis of  $4\lambda^4$ -[1,2,4]oxathiazolo[2',3':1,5][1,2,4]thiadiazolo[2,3-a]pyridine derivatives*. XIII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Jeziorach **materiały** (2013) 19.
16. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *Kompleksy soli rtęci(II) z pochodnymi tiomocznika*. XXXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Starym Gierałtowie **materiały** (2013) 40. ISBN: 978-83-7493-754-2.
17. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *Związki kompleksowe halogenków rtęci(II) z N-benzoilotiomocznikami*. XII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowego Koła Chemików Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Jeziorach. **materiały** (2013) 18.

## Plakaty na konferencjach

1. A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki: *Understanding the interactions and crystal packing in a series of 1-benzoyl-3-phenylthiourea derivatives*. 61 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu **A-42** (2019) 94-95. ISBN: 978-83-939559-9-2.
2. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: *Coordination polymers of copper iodide with thiourea derivatives*. 60 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu **A65** (2018) 139. ISBN: 978-83-939559-4-7.

(Z ponad 230 zarejestrowanych uczestników i 174 zgłoszonych posterów podczas 60 Konwersatorium Krystalograficznego, zaprezentowany przeze mnie plakat zajął drugie miejsce w konkursie o nagrodę Przewodniczącego Komitetu Krystalografii PAN na najlepszą prezentację plakatową 60 KK.)



3. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: *Copper molecular wires formed out of benzoylthiourea complexes*. 59 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, **materiały** A48 (2017) 115. ISBN: 978-83-939559-9-2
4. A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki: *Oxidative cyclization of 1-benzoylthiourea derivative and two polymorphic structures of the product*. 59 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, **materiały** A36 (2017) 99–100. ISBN: 978-83-939559-9-2
5. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: *Layered structures, hydrogen bond patterns and properties of 4,6-dimethyl-2-pyrimido(thio)onium salts with halide anions*. 58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu. **materiały** (2016) 228.

(Z ponad 240 zarejestrowanych uczestników i 190 zgłoszonych posterów podczas 58 Konwersatorium Krystalograficznego, zaprezentowany przeze mnie tryptyk zajął drugie miejsce w konkursie o nagrodę Przewodniczącego Komitetu Krystalografii PAN na najlepszą prezentację plakatu 58 KK)

6. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: *Diversity in the crystal structures of 4,6-dimethyl-2-pyrimido(thio)onium salts with carboxylate anions*. 58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu. **materiały** (2016) 227.
7. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: *Variety of crystal structures of 4,6-dimethyl-2-pyrimido(thio)onium salts with oxyanions*. 58 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu. **materiały** (2016) 226.
8. A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: *New structural parameter for description of coordination center geometry*. 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu **materiały** A92 (2015) 180. ISBN: 978-83-939559-4-7.
9. D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *Differences in topology of new mercury(II) complexes with selected 1-benzoyl-3-phenylthiourea derivatives*. 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu **materiały** B68 (2015) 279. ISBN: 978-83-939559-4-7.
10. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *N-benzoyl-N'-(3,4-dimethoxyphenyl)thiourea and its complexes with mercury(II) halides*. 56 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu **materiały** A58 (2014) 114. ISBN: 978-83-939559-0-9.
11. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *Complexes of mercury(II) halides with N-benzoyl-N'-(2-methylphenyl)thiourea*. XXXIX Ogólnopolska Szkoła Chemii. **materiały** (2013) 95. ISBN: 978-83-231-3157-1.
12. D. Rosiak: *Drukowane naczynia krwionośne*. III Konferencja Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. **materiały** (2013) 37.
13. D. Rosiak, A. Okuniewski, B. Becker: *Związki kompleksowe halogenków rtęci(II) z N-benzoyl-N'-fenylotiomocznikiem*. 30 Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej PTChem w Augustowie-Przewięzi. **materiały** P50 (2013) 127.
14. D. Rosiak: *Drukowane naczynia krwionośne*. XXXVII Ogólnopolska Szkoła Chemii w Gdańsku. **materiały** (2012) 103.

## Działalność dydaktyczno-popularyzatorska

1. „Kolorowy świat metali i ich jonów” – laboratoria w ramach spotkań akademickich „Zdolni z Pomorza” (Gdańsk 2019)
2. „Co w trawie piszczy – czyli rozdział barwników roślinnych” – pokazy z warsztatami w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2019 (Gdańsk 2019)
3. „Dawne techniki fotograficzne” – warsztaty w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2019 (Gdańsk 2019)
4. „Co pan na to, panie Faraday?” – pokazy z warsztatami w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2019 (Gdańsk 2019)
5. „W świecie kryształów” – laboratoria w ramach spotkań akademickich „Zdolni z Pomorza” (Gdańsk 2019)
6. „Nie tylko odlotowe reakcje, czyli „redoksy” w technice i praktyce” – ćwiczenia w ramach spotkań akademickich „Zdolni z Pomorza” (Gdańsk 2018)
7. „Kolorowy zawrót głowy” – wykład z pokazami w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2018 (Gdańsk 2018)
8. „Co w trawie piszczy – czyli rozdział barwników roślinnych” – pokazy z warsztatami w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2018 (Gdańsk 2018)
9. „Tlen w roli głównej” – warsztaty w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2018 (Gdańsk 2018)
10. „Dawne techniki fotograficzne” – warsztaty w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki 2018 (Gdańsk 2018)
11. „Spotkanie bez kwasów? Mamy swoje zasady!” – laboratoria komputerowe w ramach spotkań akademickich „Zdolni z Pomorza” (Gdańsk 2017)
12. „Dawne techniki fotograficzne” – warsztaty w ramach XIV Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2017)
13. „Kolorowy zawrót głowy” – wykład z pokazami w ramach XIV Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2017)
14. „Luminescencja – przejdź na jasną stronę” – pokazy w ramach XIV Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2017)
15. „Co w trawie piszczy – czyli rozdział barwników roślinnych” – pokazy z warsztatami w ramach XIV Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2017)
16. „Ciepło – zimno. Chemiczne tajemnice temperatur” – pokaz laboratoryjny w ramach XIV Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2017)
17. „Chemicznym okiem 2016/17” – organizacja konkursu (Gdańsk 2017)
18. „Chemia|3D” – warsztaty komputerowe dla nauczycieli w ramach konferencji „Chemia z bliska” (Gdańsk 2016)
19. „Dawne techniki fotograficzne” – warsztaty w ramach Pomorskiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2016)
20. „Luminescencja – przejdź na jasną stronę” – pokazy w ramach Pomorskiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2016)
21. „Co w trawie piszczy, czyli rozdział barwników roślinnych” – pokazy i warsztaty w ramach Pomorskiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2016)

22. Organizacja pokazów z warsztatami dla 7-letniego Franka chorego na białaczkę w ramach współpracy z Fundacją Mam Marzenie (Gdańsk 2016)
23. „Alchemia znikania” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
24. „Chemia kuchenna” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
25. „Chemiczne ogrody” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
26. „Co ma wspólnego chemia i kameleon?” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
27. „Cool Chemistry” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
28. „Kosmetyki – zrób to sam” – warsztaty w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
29. „Magiczna chemia” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
30. „Polimery inaczej” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
31. „W świecie kryształów” – pokazy z warsztatami w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
32. „Warsztaty na temat szkła laboratoryjnego” – warsztaty w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
33. „Wybuchowa mieszanka chemiczna” – pokazy w ramach XIII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2015)
34. „Pokazy ciekawych reakcji chemicznych” – wykład z pokazami w ramach Politechniki Open (Gdańsk 2015)
35. Organizacja V Konferencji Kół Naukowych Wydziału chemicznego Politechniki Gdańskiej (Czarłina 2015)
36. Organizacja II Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda” (Gdańsk 2015)
37. Cykl pokazów „Efektowne doświadczenia chemiczne” w ramach Nocy Muzeów na wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (Gdańsk 2014)
38. Organizacja wyjazdu członków Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda” do strefy czarnobylskiej oraz wystawy dokumentującej ekspedycję (Gdańsk 2014)
39. „Magiczna chemia” – pokazy w ramach XII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2014)
40. „Magnetyzm” – pokazy w ramach XII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2014)
41. „Cool Chemistry” – pokazy w ramach XII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2014)
42. „Chemia Kuchenna – pokazy w ramach XII Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2014)
43. Organizacja zbiórki pieniędzy na Pomorskie Hospicjum dla Dzieci podczas XII Bałtyckiego Festiwalu Nauki oraz akcji charytatywnej na PGE ARENA Gdańsk z okazji dnia dziecka (Gdańsk 2014)

44. Koordynacja Sekcją Studencką Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda” podczas Forum Organizacji Kół Akademickich (Gdańsk 2014)
45. Organizacja I Mikrosymposium Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda” (Gdańsk 2014)
46. Organizacja IV Konferencji Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej (Czarlina 2014)
47. Dwa wykłady z pokazami „Pokazy ciekawych reakcji chemicznych” oraz warsztaty „Metale i ich stopy” podczas dnia otwartego Liceum Ogólnokształcącego im. Wincentego Pola w Czarsku (Gdańsk 2014)
48. „Pokaz ciekawych reakcji chemicznych” – wykład z pokazami w ramach Politechnika Open (Gdańsk 2014)
49. Organizacja pikniku naukowego dla ponad 400 dzieci z całej Polski „Kosmiczny Gdańsk” wraz z łącznością z Międzynarodową Stacją Kosmiczną na żywo (Gdańsk 2013)
50. Organizacja III Konferencji Kół Naukowych Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej (Czarlina 2013)
51. „Chemia Kuchenna i nie tylko” – pokazy w ramach XI Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2013)
52. „Czy wiemy, co pijemy ?” – pokazy w ramach XI Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Gdańsk 2013)
53. „Poczuj dobrą energię!” – pikniki naukowe w ramach XI Bałtyckiego Festiwalu Nauki (Borowy Młyn, Brzeźno Szlacheckie, Lipnica 2013)
54. „CSI: Chemiczni Super Inspektorzy” – warsztaty laboratoryjne podczas targów E(x)plory (Gdynia 2013)
55. „Tęczowa chemia” – wykład z pokazami w ramach Politechnika Open (Gdańsk 2013)
56. Warsztaty laboratoryjne dla uczniów Szkoły Podstawowej z Oddziałami Integracyjnymi nr 9 im. gen. Władysława Sikorskiego w Sopocie w ramach Szkolnego Festiwalu Nauki (Sopot 2012)
57. „Pokazy ciekawych reakcji chemicznych” – wykład z pokazami w ramach Politechnika Open (Gdańsk 2012)
58. Organizacja III Międzynarodowej Konferencji Naukowej dla Dzieci „Dzień młodego naukowca” w ramach Politechniki Otwartej (Gdańsk 2012)
59. Organizacja XXXVII Ogólnopolskiej Szkoły Chemii (Gdańsk 2012)

### **Działalność w Sekcji Studenckiej Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego „Hybryda”**

2011	Członek
2012	Wiceprzewodniczący
2013-2014	Przewodniczący
2015	Członek honorowy
2016	Opiekun doraźny

## Szkolenia

- Modelowanie równowag w roztworach z wykorzystaniem programu CerkoLab-EQSOL, Gdańsk 2018
- Pisanie wniosków projektowych, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2018
- Szkolenie posługiwania się ciekłym azotem, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2018
- Bezpieczne posługiwanie się gazami technicznymi, Linde Gaz Polska, Gdańsk 2017
- Kurs z języka angielskiego dla doktorantów, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2017
- Warsztaty dotyczące bazy Scopus, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2016
- Warsztaty dla użytkowników oprogramowania CrysAlis<sup>Pro</sup>, Rigaku Oxford Diffraction i Polskie Towarzystwo Krystalograficzne, Wrocław 2015
- Letnie Warsztaty fizykochemii ciała stałego „Niskie Łąki 2015”, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 2015
- Warsztaty „Rozwiązywanie struktury krystalograficznej z dyfraktogramów proszkowych”, Polskie Towarzystwo Krystalograficzne, Wrocław 2014
- Spektroskopia podczerwieni w rutynowych badaniach laboratoryjnych, PerkinElmer Polska, Gdańsk 2013

## Otrzymane nagrody i wyróżnienia

- 2. miejsce w konkursie o nagrodę Przewodniczącego Komitetu Krystalografii PAN na najlepszą prezentację plakatową 60 Konwersatorium Krystalograficznego, Wrocław 2018
- 2. miejsce w konkursie o nagrodę Przewodniczącego Komitetu Krystalografii PAN na najlepszą prezentację plakatową 58 Konwersatorium Krystalograficznego, Wrocław 2016
- Zwiększenie stypendium doktoranckiego z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań jakościowych, Gdańsk 2016
- Złota odznaka absolwenta PG, Gdańsk 2015
- Wyróżnienie za pracę magisterską obronioną na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej w 2015 roku, Oddział Gdański PTChem, Gdańsk 2015.
- Stypendysta Fundacji FOSTER, Gdańsk 2013, 2015
- Stypendium rektora PG, Gdańsk 2013-2016, 2018
- Stypendysta Prezesa Rady Ministrów, Zielona 2009, 2010
- Finalista Ogólnopolskiej Olimpiady Wiedzy Ekologicznej, Warcino 2009

## Badania niewchodzące w skład rozprawy doktorskiej

W trakcie mojego studium doktoranckiego otrzymałem i opisałem 20 struktur produktów reakcji tiomocznika/mocznika z acetyloacetone i kwasami: halogenowodorowymi, karboksylowymi i tlenowymi. Wyniki badań zostały zaprezentowane na 58 Konwersatorium Krystalograficznym w postaci trzech plakatów. Omawiany tryptyk zajął drugie miejsce w konkursie o nagrodę Przewodniczącego Komitetu Krystalografii PAN na najlepszą prezentację plakatową 58 KK.



# Bibliografia

- [1] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, M. A. Spackman: „Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials”, *CrystalExplorer17* (2017). University of Western Australia.
- [2] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann: „OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program”, *J. Appl. Crystallogr.*, **42**, 339–341, (2009), doi: 10.1107/s0021889808042726.
- [3] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood: „Mercury CSD 2.0– new features for the visualization and investigation of crystal structures,” *J. Appl. Cryst.*, **41** (2008) 466–470, doi: 10.1107/S0021889807067908.
- [4] G. R. Desiraju: „Crystal Engineering: From Molecule to Crystal”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9952–9967, (2013), doi: 10.1021/ja403264c.
- [5] J. Wojnarska, M. Gryl, T. Seidler, K. M. Stadnicka: „Crystal engineering, optical properties and electron density distribution of polar multicomponent materials containing sulfanilamide”, *CrystEngComm*, **20** (2018) 3638–3646, doi: 10.1039/c8ce00568k.
- [6] R. M. Jauhar, V. Viswanathan, P. Era, P. Vivek, G. Vinitha, P. Murugakoothan: „Crystal engineering, structural and optical properties of 2-aminopyridinium diphenylacetate diphenylacetic acid crystal”, *J. Cryst. Growth*, **498**, (2018) 115–123 doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.06.009.
- [7] L. Su, W.-C. Song, J.-P. Zhao, F.-C. Liu: „Crystal engineering to control the magnetic interaction between weak ferromagnetic single-chain magnets assembled in a 3D framework”, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 8722–8725, doi: 10.1039/c6cc02702d.
- [8] J. D. Rimer, A. Chawla, and T. T. Le: „Crystal Engineering for Catalysis”, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **9** (2018) 283–309, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060817-083953.
- [9] C. M. Reddy, G. Rama Krishna, S. Ghosh: „Mechanical properties of molecular crystals— applications to crystal engineering”, *CrystEngComm*, **12** (2010) 2296, doi: 10.1039/c003466e.
- [10] N. Blagden, M. de Matas, P. T. Gavan, P. York: „Crystal engineering of active pharmaceutical ingredients to improve solubility and dissolution rates”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **59** (2007) 617–630, doi: 10.1016/j.addr.2007.05.011.
- [11] J. F. Remenar, S. L. Morissette, M. L. Peterson, B. Moulton, J. M. MacPhee, H. R. Guzmán, Ö. Almarsson: „Crystal Engineering of Novel Cocrystals of a Triazole Drug with 1,4-Dicarboxylic Acids”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 8456–8457, doi: 10.1021/ja035776p.

- [12] M. K. Corpinot, D.-K. Bučar: „A Practical Guide to the Design of Molecular Crystals”, *Cryst. Growth Des.*, **19** (2018) 1426–1453, doi: 10.1021/acs.cgd.8b00972.
- [13] R. Thakuria, N. K. Nath, B. K. Saha: „The Nature and Applications of  $\pi$ - $\pi$  Interactions: A Perspective”, *Cryst. Growth Des.*, **19** (2019) 523–528, doi: 10.1021/acs.cgd.8b01630.
- [14] R. Bishop: „Organic crystal engineering beyond the Pauling hydrogen bond”, *CrystEngComm*, **17** (2015) 7448–7460, doi: 10.1039/c5ce01069a.
- [15] A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju: „Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different”, *Accounts Chem. Res.*, **47** (2014) 2514–2524, doi: 10.1021/ar5001555.
- [16] W. Wang, B. Ji, Y. Zhang: „Chalcogen Bond: A Sister Noncovalent Bond to Halogen Bond”, *J. Phys. Chem. A*, **113**, (2009) 8132–8135, doi: 10.1021/jp904128b.
- [17] G. R. Desiraju: „Supramolecular Synthons in Crystal Engineering – A New Organic Synthesis”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **34** (1995) 2311–2327, doi: 10.1002/anie.199523111.
- [18] T. S. Thakur, R. Dubey, G. R. Desiraju: „Crystal Structure and Prediction”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **66** (2015) 21–42, doi: 10.1146/annurev-physchem-040214-121452.
- [19] A. J. Cruz-Cabeza: „Crystal structure prediction: are we there yet?”, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.Cryst. Eng. Mat.*, **72** (2016) 437–438, doi: 10.1107/s2052520616011367.
- [20] J. Nyman, S. M. Reutzel-Edens: „Crystal structure prediction is changing from basic science to applied technology”, *Faraday Discuss.*, **211** (2018) 459–476, doi: 10.1039/c8fd00033f.
- [21] A. Rotondo, S. Barresi, M. Cusumano, E. Rotondo: „Structural and dynamic NMR characterization of  $[\text{Pd}(\text{bipy})(R\text{-thiourea})_2]^{2+}$  and  $[\text{Pd}(\text{phen})(R\text{-thiourea})_2]^{2+}$  cations”, *Polyhedron*, **45** (2012) 23–29, doi: 10.1016/j.poly.2012.07.064.
- [22] S. Sahu, P. Rani Sahoo, S. Patel, B. K. Mishra: „Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review”, *J. Sulfur Chem.*, **32** (2011) 171–197, doi: 10.1080/17415993.2010.550294.
- [23] M. T. McBride, T.-J. M. Luo, G. T. R. Palmore: „Hydrogen-Bonding Interactions in Crystalline Solids of Cyclic Thioureas”, *Cryst. Growth Des.*, **1** (2001) 39–46, doi: 10.1021/cg0000060.
- [24] B. Mertschenk, F. Beck, W. Bauer: „Thiourea and Thiourea Derivatives”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Oct. 2011. doi: 10.1002/14356007.a26\_803.pub2.
- [25] M. Nencki: „Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs”, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **6** (1873) 598–600, doi: 10.1002/cber.187300601186.
- [26] A. Saeed, M. N. Mustafa, M. Zain-ul-Abideen, G. Shabir, M. F. Erben, U. Flörke: „Current developments in chemistry, coordination, structure and biological aspects of 1-(acyl/aroyl)-3-(substituted)thioureas: advances Continue ...”, *J. Sulfur Chem.*, **40** (2018) 312–350, doi: 10.1080/17415993.2018.1551488.



- [27] A. Saeed, U. Flörke, M. F. Erben: „A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aryl)-3-(substituted) thioureas”, *J. Sulfur Chem.*, **35** (2013) 318–355, doi: 10.1080/17415993.2013.834904.
- [28] Ruswanto, A. M. Miftah, D. H. Tjahjono, Siswandono: „Synthesis and in vitro Cytotoxicity of 1-Benzoyl-3-methyl Thiourea Derivatives”, *Procedia Chemistry*, **17** (2015) 157–161, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.105.
- [29] V. Kumar, S. Chimni: „Recent Developments on Thiourea Based Anticancer Chemotherapeutics”, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, **15** (2015) 163–175, doi: 10.2174/1871520614666140407123526.
- [30] H. M. Faidallah, K. A. Khan, A. M. Asiri: „ChemInform Abstract: Synthesis and Biological Evaluation of New 3-Trifluoromethylpyrazolesulfonyl-urea and Thiourea Derivatives as Antidiabetic and Antimicrobial Agents”, *ChemInform*, **42** (2011), doi: 10.1002/chin.201124117.
- [31] A. Bielenica, E. Kędzińska, M. Koliński, S. Kmieciak, A. Koliński, F. Fiorino, B. Severino, E. Magli, A. Corvino, I. Rossi, P. Massarelli, A. E. Kozioł, A. Sawczenko, M. Struga: „5-HT<sub>2</sub> receptor affinity, docking studies and pharmacological evaluation of a series of 1,3-disubstituted thiourea derivatives”, *Eur. J. Med. Chem.*, **116** (2016) 173–186, doi: 10.1016/j.ejmech.2016.03.073.
- [32] T. J. Egan, K. R. Koch, P. L. Swan, C. Clarkson, D. A. Van Schalkwyk, P. J. Smith: „In Vitro Antimalarial Activity of a Series of Cationic 2,2'-Bipyridyl- and 1,10-Phenanthrolineplatinum(II) Benzoylthiourea Complexes”, *J. Med. Chem.*, **47** (2004) 2926–2934, doi: 10.1021/jm031132g.
- [33] N. G. Aher, V. S. Pore, N. N. Mishra, A. Kumar, P. K. Shukla, A. Sharma, M. K. Bhat: „Synthesis and antifungal activity of 1,2,3-triazole containing fluconazole analogues”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **19** (2009) 759–763, doi: 10.1016/j.bmcl.2008.12.026.
- [34] Z. Zhong, R. Xing, S. Liu, L. Wang, S. Cai, P. Li: „Synthesis of acyl thiourea derivatives of chitosan and their antimicrobial activities in vitro”, *Carbohydr. Res.*, **343** (2008) 566–570, doi: 10.1016/j.carres.2007.11.024.
- [35] S. Xue, S. Ke, L. Duan, X. Wang, Y. Guo: „Ultrasonic Irradiated Synthesis and Herbicidal Activities of 5,7-Disubstituted-2-(substituted pyridine-3-formylimino)-2H-1,2,4-thiadiazolo[2,3-a]pyrimidine Derivatives”, *ChemInform*, **36** (2005), doi: 10.1002/chin.200548171.
- [36] X. Xu, X. Qian, Z. Li, Q. Huang, G. Chen: „Synthesis and insecticidal activity of new substituted *N*-aryl-*N'*-benzoylthiourea compounds”, *J. Fluor. Chem.*, **121** (2003) 51–54, doi: 10.1016/s0022-1139(02)00330-5.

- [37] A. Saeed, S. Mahmood, M. Rafiq, Z. Ashraf, F. Jabeen, S.-Y. Seo: „Iminothiazoline-Sulfonamide Hybrids as Jack Bean Urease Inhibitors; Synthesis, Kinetic Mechanism and Computational Molecular Modeling”, *Chem. Biol. Drug Des.* **87** (2015) 434–443, doi: 10.1111/cbdd.12675.
- [38] J.-K. Wang, Y.-X. Zong, X.-C. Wang, Y.-L. Hu, G.-R. Yue: „ChemInform Abstract: Synthesis of N-Benzothiazol-2-yl-amides by Pd-Catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H Functionalization”, *ChemInform*, **47** (2016), doi: 10.1002/chin.201617145.
- [39] A. A. Aly, T. E. Malah, E. A. Ishak, A. B. Brown, W. M. Elayat: „Tetracyanoethene and 1-Amino-1,2,2-ethenetriacarbonitrile in the Synthesis of Heterocycles of Prospective Antioxidant and Antibacterial”, *J. Heterocycl. Chem.*, **53** (2016) 963–969, doi: 10.1002/jhet.2236.
- [40] V. Blažek Bregović, N. Basarić, K. Mlinarić-Majerski: „Anion binding with urea and thiourea derivatives”, *Coord. Chem. Rev.*, **295** (2015) 80–124, doi: 10.1016/j.ccr.2015.03.011.
- [41] Y. Zhang, J. Qin, Q. Lin, T. Wei: „Convenient synthesis and anion recognition properties of N-fluorobenzoyl-N'-phenylthioureas in water-containing media”, *J. Fluor. Chem.*, **127** (2006) 1222–1227, doi: 10.1016/j.jfluchem.2006.06.018.
- [42] G. . Hope, R. Woods, S. . Boyd, K. Watling: „A SERS spectroelectrochemical investigation of the interaction of butylethoxycarbonylthiourea with copper surfaces”, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **232** (2004) 129–137, doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.10.011.
- [43] V. Antochshuk, O. Olkhovyk, M. Jaroniec, I.-S. Park, R. Ryoo: „Benzoylthiourea-Modified Mesoporous Silica for Mercury(II) Removal”, *Langmuir*, **19** (2003) 3031–3034, doi: 10.1021/la026739z.
- [44] O. Olkhovyk, V. Antochshuk, M. Jaroniec: „Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions”, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **236** (2004) 69–72, doi: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.032.
- [45] R. S. Correa, K. M. de Oliveira, F. G. Delolo, A. Alvarez, R. Mocelo, A. M. Plutin, M. R. Cominetti, E. E. Castellano, A. A. Batista: „Ru(II)-based complexes with N-(acyl)-N',N'-(disubstituted)thiourea ligands: Synthesis, characterization, BSA- and DNA-binding studies of new cytotoxic agents against lung and prostate tumour cells”, *J. Inorg. Biochem.*, **150** (2015) 63–71, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.008.
- [46] A. F. Elhousseiny, A. Eldissouky, A. M. Al-Hamza, H. H. A. M. Hassan: „Metal complexes of the nanosized ligand N-benzoyl-N'-(p-aminophenyl) thiourea: Synthesis, characterization, antimicrobial activity and the metal uptake capacity of its ligating resin”, *J. Mol. Struct.*, **1100** (2015) 530–545, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.07.049.

- [47] N. Selvakumaran, A. Pratheepkumar, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, R. Karvembu: „Synthesis, structural characterization and cytotoxicity of nickel(II) complexes containing 3,3-dialkyl/aryl-1-benzoylthiourea ligands”, *Inorg. Chim. Acta*, **404** (2013) 82–87, doi: 10.1016/j.ica.2013.04.024.
- [48] D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: „Copper(I) iodide ribbons coordinated with thiourea derivatives”, *Acta Crystallogr. Sect. C-Struct. Chem.*, **74** (2018) 1650–1655, doi: 10.1107/s2053229618015620.
- [49] D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: „Novel complexes possessing Hg–(Cl, Br, I)···O=C halogen bonding and unusual Hg<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(Br/I)<sub>4</sub> kernel. The usefulness of  $\tau_4'$  structural parameter”, *Polyhedron*, **146** (2018) 35–41, doi: 10.1016/j.poly.2018.02.016.
- [50] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: „Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas”, *Polyhedron*, **90** (2015) 47–57, doi: 10.1016/j.poly.2015.01.035.
- [51] F. Adhami, M. Safavi, M. Ehsani, S. K. Ardestani, F. Emmerling, F. Simyari: „Synthesis, crystal structure, and cytotoxic activity of novel cyclic systems in [1,2,4]thiadiazolo[2,3-a]pyridine benzamide derivatives and their copper(II) complexes”, *Dalton Trans.*, **43** (2014) 7945–7957, doi: 10.1039/c3dt52905c.
- [52] G. Li, D.-J. Che, Z.-F. Li, Y. Zhu, D.-P. Zou: „Versatile coordination patterns in the reaction system of *N*-benzoyl-*N'*-(2-pyridyl)thiourea with CuCl<sub>2</sub>. Their reaction conditions, systematic isolation and crystal structures”, *New J. Chem.*, **26** (2002) 1629–1633, doi: 10.1039/b206257g.
- [53] A. Katritzky, N. Kirichenko, B. Rogovoy, J. Kister, H. Tao: „Synthesis of Mono- and *N,N*-Disubstituted Thioureas and *N*-Acylothioureas”, *Synthesis*, **2004** (2004) 1799–1805, doi: 10.1055/s-2004-829127.
- [54] I. B. Douglass, F. B. Dains: „Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds<sup>1b</sup>”, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934) 719–721, doi: 10.1021/ja01318a057.
- [55] A. Saeed, A. Khurshid, J. P. Jasinski, C. G. Pozzi, A. C. Fantoni, M. F. Erben: „Competing intramolecular NHOC hydrogen bonds and extended intermolecular network in 1-(4-chlorobenzoyl)-3-(2-methyl-4-oxopentan-2-yl) thiourea analyzed by experimental and theoretical methods”, *Chem. Phys.*, **431–432** (2014) 39–46, doi: 10.1016/j.chemphys.2014.01.009.
- [56] A. Saeed, A. Khurshid, M. Bolte, A. C. Fantoni, M. F. Erben: „Intra- and intermolecular hydrogen bonding and conformation in 1-acyl thioureas: An experimental and theoretical approach on 1-(2-chlorobenzoyl)thiourea”, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **143** (2015) 59–66, doi: 10.1016/j.saa.2015.02.042.

- [57] M. G. Woldu, J. Dillen: „A quantum mechanical study of the stability and structural properties of substituted acylthiourea compounds”, *Theor. Chem. Acc.*, **121** (2008) 71–82, doi: 10.1007/s00214-008-0451-6.
- [58] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: „3,3'-Dibenzoyl-1,1'-dibenzyl-1,1'-(ethane-1,2-diyl)dithiourea”, *Acta Crystallogr. Sect. E-Struct Rep. Online*, **68** (2012) o619–o620, doi: 10.1107/S1600536812002954.
- [59] M. C. Etter: „Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds”, *Accounts Chem. Res.*, **23** (1990) 120–126, doi: 10.1021/ar00172a005.
- [60] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: „Crystallographic study of self-organization in the solid state including quasi-aromatic pseudo-ring stacking interactions in 1-benzoyl-3-(3,4-dimethoxyphenyl)thiourea and 1-benzoyl-3-(2-hydroxypropyl)thiourea”, *Acta Crystallogr. Sect. C-Struct. Chem.*, **73** (2017) 52–56, doi: 10.1107/s2053229616019495.
- [61] A. Okuniewski (Ed.): „Chemia ogólna i nieorganiczna. Ćwiczenia rachunkowe” Wydawnictwo PG, (2019), ISBN 978-83-7348-795-6.
- [62] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, (Eds.): „IUPAC Compendium of Chemical Terminology” (2009), doi: 10.1351/goldbook.
- [63] J.-M. Poblet, M. Bénard: „Cuprophilicity, a still elusive concept: a theoretical analysis of the ligand-unsupported Cu<sup>I</sup>–Cu<sup>I</sup> interaction in two recently reported complexes”, *Chem. Commun.*, **11** (1998) 1179–1180, doi: 10.1039/a801560k.
- [64] P. Pyykkö: „Theoretical Chemistry of Gold”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **43** (2004) 4412–4456, doi: 10.1002/anie.200300624
- [65] W. B. Jensen: „The Place of Zinc, Cadmium, and Mercury in the Periodic Table”, *J. Chem. Educ.*, **80** (2003) 952, doi: 10.1021/ed080p952.
- [66] H. Schmidbaur, S. Cronje, B. Djordjevic, O. Schuster: „Understanding gold chemistry through relativity”, *Chem. Phys.*, **311** (2005) 151–161, doi: 10.1016/j.chemphys.2004.09.023.
- [67] A. Türler: „Gas Phase Chemistry of Superheavy Elements”, *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **5** (2004) R19–R25, doi: 10.14494/jnrs2000.5.r19.
- [68] L. M. Huffman, S. S. Stahl: „Carbon–Nitrogen Bond Formation Involving Well-Defined Aryl–Copper(III) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 9196–9197, doi: 10.1021/ja802123p.
- [69] A. Casitas, X. Ribas: „The role of organometallic copper(III) complexes in homogeneous catalysis”, *Chem. Sci.*, **4** (2013) 2301, doi: 10.1039/c3sc21818j.
- [70] X.-X. Guo, D.-W. Gu, Z. Wu, W. Zhang: „Copper-Catalyzed C–H Functionalization Reactions: Efficient Synthesis of Heterocycles”, *Chem. Rev.*, **115** (2014) 1622–1651, doi: 10.1021/cr500410y.

- [71] N. Yamada, R. Ino, H. Tomura, Y. Kondo, Y. Ninomiya: „High-Mobility Transparent p-Type CuI Semiconducting Layers Fabricated on Flexible Plastic Sheets: Toward Flexible Transparent Electronics”, *Adv. Electron. Mater.*, **3** (2017) 1700298, doi: 10.1002/aelm.201700298.
- [72] S. Riedel, M. Kaupp: „The highest oxidation states of the transition metal elements”, *Coord. Chem. Rev.*, **253** (2009) 606–624, doi: 10.1016/j.ccr.2008.07.014.
- [73] P. Neogrady, V. Kello, M. Urban, A. J. Sadlej: „Ionization potentials and electron affinities of Cu, Ag, and Au: Electron correlation and relativistic effects”, *Int. J. Quantum Chem.*, **63** (1997) 557–565, doi: 10.1002/(sici)1097-461x(1997)63:2<557::aid-qua25>3.0.co;2-3.
- [74] W. Biltz, F. Weibke, V. Hans-Joachim Ehrhorn, R. Wedemeyer, F. Weibke: „Über Wertigkeit und chemische Kompression von Metallen in Verbindung mit Gold”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **236** (1938) 12–23, doi: 10.1002/zaac.19382360104.
- [75] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf: „Salzartige Verbindungen und intermetallische Phasen des Natriums in flüssigem Ammoniak”, *Z. Phys. Chemie*, **154A** (1931) 1–46, doi: 10.1515/zpch-1931-15402.
- [76] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa: „Open-shell relativistic coupled-cluster method with Dirac-Fock-Breit wave functions: Energies of the gold atom and its cation”, *Phys. Rev. A*, **49** (1994) 1724–1729, doi: 10.1103/physreva.49.1724.
- [77] E. Heymann, H. P. Weber: „The distribution equilibrium of sodium between molten sodium halides (NaBr, NaI) and a molten metal phase (Cd, Pb, Tl, Sn, Bi, Sb, Au)”, *Trans. Faraday Soc*, **34** (1938) 1492, doi: 10.1039/tf9383401492.
- [78] H. Schmidbaur: „The aurophilicity phenomenon: A decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications”, *Gold Bull.*, **33** (2000) 3–10, doi: 10.1007/bf03215477.
- [79] S. Dinda, A. G. Samuelson: „The Nature of Bond Critical Points in Dinuclear Copper(I) Complexes”, *Chem.-Eur. J.*, **18** (2012) 3032–3042, doi: 10.1002/chem.201101219.
- [80] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock: „Structural Consequences of the Prohibition of Hydrogen Bonding in Copper–Guanidine Systems”, *Inorg. Chem.*, **43** (2004) 5168–5172, doi: 10.1021/ic0495970.
- [81] S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens: „An Unstable Ligand-Unsupported CuI Dimer Stabilized in a Supramolecular Framework”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **44** (2005) 4614–4617, doi: 10.1002/anie.200501154.
- [82] G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo, A. Rozanski, P. Hempfle, L. M. Perez, C. Reber, J. P. Fackler Jr.: „A short, unsupported Cu(I)···Cu(I) interaction, 2.65 Å, in a dinuclear guanidine chloride complex”, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 136–138, doi: 10.1039/b918912b.

- [83] M. Stollenz, J. E. Raymond, L. M. Pérez, J. Wiederkehr, N. Bhuvanesh: „Highly Luminescent Linear Complex Arrays of up to Eight Cuprous Centers”, *Chem.-Eur. J.*, **22** (2016) 2396–2405, doi: 10.1002/chem.201503869.
- [84] N. V. S. Harisomayajula, S. Makovetskyi, Y. Tsai: „Cuprophilic Interactions in and between Molecular Entities”, *Chem.-Eur. J.*, **25** (2019) 8936–8954, doi: 10.1002/chem.201900332.
- [85] D. C. Hoffman, D. M. Lee, V. Pershina, „Transactinide Elements and Future Elements”, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (3rd ed.). Dordrecht, The Netherlands: Springer Science+Business Media (2006) ISBN 1-4020-3555-1.
- [86] „Chemistry on the islands of stability”, *New Scientist*, (1975) p. **574**, ISSN 1032-1233
- [87] D. Łowicki, S. Baś, J. Mlynarski: „Chiral zinc catalysts for asymmetric synthesis”, *Tetrahedron*, **71** (2015) 1339–1394, doi: 10.1016/j.tet.2014.12.022.
- [88] K.-H. Schulte-Schrepping, M. Piscator: „Cadmium and Cadmium Compounds”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000) doi: 10.1002/14356007.a04\_499.
- [89] T. W. Clarkson, L. Magos, G. J. Myers: „The Toxicology of Mercury — Current Exposures and Clinical Manifestations”, *N. Engl. J. Med.*, **349** (2003) 1731–1737, doi: 10.1056/nejmra022471.
- [90] S. E. Lindberg, W. J. Stratton: „Atmospheric Mercury Speciation: Concentrations and Behavior of Reactive Gaseous Mercury in Ambient Air”, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (1998) 49–57, doi: 10.1021/es970546u.
- [91] H.-L. Jiang, J.-G. Mao: „[Cd<sub>2</sub>(Te<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)] [Cd<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] and Cd<sub>7</sub>Cl<sub>8</sub>(Te<sub>7</sub>O<sub>17</sub>): Novel Tellurium(IV) Oxide Slabs and Unusual Cadmium Chloride Architectures”, *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 717–721, doi: 10.1021/ic051703q.
- [92] O. B. Tomilin, O. V. Boyarkina: „Relative Stability of Linear Zn Clusters” *J. Struct. Chem.*, **43** (2002) 721–726, doi: 10.1023/a:1022852602840.
- [93] A. V. Olenov, A. V. Shevelkov: „The Hg<sub>3</sub><sup>2+</sup> Group as a Framework Unit in a Host–Guest Compound: [Hg<sub>11</sub>As<sub>4</sub>](GaBr<sub>4</sub>)<sub>4</sub>”, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **40** (2001) 2353–2354, doi: 10.1002/1521-3773(20010618)40:12<2353::aid-anie2353>3.0.co;2-9.
- [94] R. J. Gillespie, P. Granger, K. R. Morgan, G. J. Schrobilgen: „Mercury-199 NMR study of the mercury cations (Hg<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sub>3</sub><sup>2+</sup>, and Hg<sub>4</sub><sup>2+</sup>): the first example of mercury-mercury spin-spin coupling”, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 887–891, doi: 10.1021/ic00175a019.
- [95] K. Brodersen, G. Göbel, G. Liehr: „Terlinguait Hg<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – ein Mineral mit ungewöhnlichen Hg<sub>3</sub>-Baueinheiten”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **575** (1989) 145–153, doi: 10.1002/zaac.19895750118.

- [96] X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp: „Mercury Is a Transition Metal: The First Experimental Evidence for HgF<sub>4</sub>”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **46** (2007) 8371–8375, doi: 10.1002/anie.200703710.
- [97] J. F. Rooms, A. V. Wilson, I. Harvey, A. J. Bridgeman, N. A. Young: „Mercury–fluorine interactions: a matrix isolation investigation of Hg···F<sub>2</sub>, HgF<sub>2</sub> and HgF<sub>4</sub> in argon matrices”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 4594, doi: 10.1039/b805608k.
- [98] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch: „Stable Magnesium(I) Compounds with Mg-Mg Bonds”, *Science*, **318** (2007) 1754–1757, doi: 10.1126/science.1150856.
- [99] R. G. Pearson: „Hard and Soft Acids and Bases”, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3533–3539, doi: 10.1021/ja00905a001.
- [100] S. Lindskog: „Structure and mechanism of carbonic anhydrase”, *Pharmacol. Ther.*, **74** (1997) 1–20, doi: 10.1016/s0163-7258(96)00198-2.
- [101] K. A. James, J. R. Meliker: „Environmental cadmium exposure and osteoporosis: a review”, *Int. J. Public Health*, **58** (2013) 737–745, doi: 10.1007/s00038-013-0488-8.
- [102] F. Rahim, A. Jalali, R. Tangestani: „Breast Cancer Frequency and Exposure to Cadmium: A Meta-Analysis and Systematic Review”, *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, **14** (2013) 4283–4287, doi: 10.7314/apjcp.2013.14.7.4283.
- [103] J. Luevano, C. Damodaran: „A Review of Molecular Events of Cadmium-Induced Carcinogenesis”, *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, **33** (2014) 183–194, doi: 10.1615/jenvironpatholtoxicoloncol.2014011075.
- [104] M. Tellez-Plaza, M. R. Jones, A. Dominguez-Lucas, E. Guallar, A. Navas-Acien: „Cadmium Exposure and Clinical Cardiovascular Disease: A Systematic Review”, *Curr. Atheroscleros. Rep.*, **15** (2013) doi: 10.1007/s11883-013-0356-2.
- [105] S. Bose-O'Reilly, K. M. McCarty, N. Steckling, B. Lettmeier: „Mercury Exposure and Children's Health”, *Curr. Probl. Pediatr. Adolesc. Health Care*, **40** (2010) 186–215, doi: 10.1016/j.cppeds.2010.07.002.
- [106] N. J. Robinson, S. K. Whitehall, J. S. Cavet: „Microbial metallothioneins”, *Adv. Microb. Physiol.*, (2001) 183–213. doi: 10.1016/s0065-2911(01)44014-8.
- [107] P. Babula, M. Masarik, V. Adam, T. Eckschlager, M. Stiborova, L. Trnkova, H. Skutkova, I. Provaznik, J. Hubalek, R. Kizek: „Mammalian metallothioneins: properties and functions”, *Metallomics*, **4** (2012) 739, doi: 10.1039/c2mt20081c.
- [108] M. J. Kosnett: „The Role of Chelation in the Treatment of Arsenic and Mercury Poisoning”, *J. Med. Toxicol.*, **9** (2013) 347–354, doi: 10.1007/s13181-013-0344-5.
- [109] F. de S. Dias, J. S. Bonsucesso, L. C. Oliveira, W. N. L. dos Santos: „Preconcentration and determination of copper in tobacco leaves samples by using a minicolumn of sisal fiber (Agave sisalana) loaded with Alizarin fluorine blue by FAAS”, *Talanta*, **89** (2012) 276–279, doi: 10.1016/j.talanta.2011.12.027.

- [110] T. W. Lane, M. A. Saito, G. N. George, I. J. Pickering, R. C. Prince, F. M. M. Morel: „A cadmium enzyme from a marine diatom”, *Nature*, **435** (2005) 42–42, doi: 10.1038/435042a.
- [111] G. B. Kauffman, „Coordination Chemistry: History” *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, (2011) doi: 10.1002/9781119951438.eibc0046.
- [112] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasielewski: „Wstęp Do Chemii Koordynacyjnej” Wydawnictwo naukowe PWN (2010) ISBN 978-83-01-16414-0.
- [113] Z. Stasicka, J. J. Ziółkowski: „Origin and development of coordination chemistry in Poland—Introductory remarks”, *Coord. Chem. Rev.*, **249** (2005) 2133–2143, doi: 10.1016/j.ccr.2005.05.023.
- [114] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller: „Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials”, *Chem. Commun.*, **46** (2006) 4780–4795, doi: 10.1039/b610264f.
- [115] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. Thirumurugan: „Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics”, *J. Phys. Condens. Matter*, **20** (2008) 083202, doi: 10.1088/0953-8984/20/8/083202.
- [116] A. Thirumurugan, M. B. Avinash, C. N. R. Rao: „1, 2-, 1, 3- and 1, 4-Cyclohexanedicarboxylates of Cd and Mn with chain and layered structures” *Dalton Trans.* (2006) 221–228, doi:10.1039/b512843a.
- [117] H. Li, M. Eddaoudi, M.O’. Keefe, O. M. Yaghi: „Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework”, *Nature* **402** (1999) 276–279, doi:10.1038/46248.
- [118] A. Thirumurugan, S. K. Pati, M. A. Green, S. Natarajan: „Observation of tancoite-like chains in a one-dimensional metal–organic polymer”, *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 2937–2941, doi:10.1039/b310778g.
- [119] A. Thirumurugan, C. N. R. Rao: „1, 2-, 1, 3- and 1, 4-Benzenedicarboxylates of Cd and Zn of different dimensionalities: Process of formation of the three-dimensional structure”, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 3852, doi:10.1039/b504666a.
- [120] K. Prabhakara Rao, A. Thirumurugan, C. N. R. Rao: „Lamellar and Three-Dimensional Hybrid Compounds Formed by Cyclohexene- and Cyclohexanedicarboxylates of Pb, La, and Cd”, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 3193–3201, doi:10.1002/chem.200600966.
- [121] C. A. Merrill, A. K. Cheetham: „Inorganic–Organic Framework Structures; M(II) Ethylenediphosphonates (M = Co, Ni, Mn) and a Mn(II) Ethylenediphosphonato-phenanthroline”, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 278–284, doi:10.1021/ic0618302.
- [122] P. M. Forster A. K. Cheetham: „Open-Framework Nickel Succinate,  $[\text{Ni}_7(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : A New Hybrid Material with Three-Dimensional Ni–O–Ni Connectivity”, *Angew. Chem. Int. Edn* **41** (2002) 457–459, doi:10.1002/1521-3773(20020201)41:3<457::aid-anie457>3.0.co;2-w.
- [123] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan C. N. R. Rao: „Aliphatic dicarboxylates with three-dimensional metal–organic frameworks possessing hydrophobic channels”, *Dalton Trans.* (2003) 1459–1464, doi:10.1039/b212314m.



- [124] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser: „Structural variation in copper(I) complexes with pyridylmethylamide ligands: structural analysis with a new four-coordinate geometry index,  $\tau_4$ ”, *Dalton Trans.*, **9** (2007) 955–964, doi: 10.1039/b617136b.
- [125] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor: „Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **7** (1984) 1349–1356, doi: 10.1039/dt9840001349.
- [126] F. A. Saad, J. C. Knight, B. M. Kariuki, A. J. Amoroso: „Co-ordination behaviour of a novel trithiourea tripodal ligand; structural variations in a series of transition metal complexes”, *Dalton Trans.*, **45** (2016) 10280–10288, doi: 10.1039/c6dt01148a.
- [127] F. A. Saad, N. J. Buurma, A. J. Amoroso, J. C. Knight, B. M. Kariuki: „Co-ordination behaviour of a novel bithiourea tripodal ligand: structural, spectroscopic and electrochemical properties of a series of transition metal complexes”, *Dalton Trans.*, **41** (2012) 4608, doi: 10.1039/c2dt11732k.
- [128] A. Bondi: „van der Waals Volumes and Radii”, *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441–451, doi: 10.1021/j100785a001.
- [129] H. Schmidbaur, A. Schier: „Argentophilic Interactions”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **54** (2014) 746–784, doi: 10.1002/anie.201405936.
- [130] 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, D. J. Nesbitt, „Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011),” *Pure and Applied Chemistry*, **83** (2011) 1637–1641, doi: 10.1351/pac-rec-10-01-02.
- [131] T. Steiner: „The Hydrogen Bond in the Solid State”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **41** (2002) 48–76, doi: 10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::aid-anie48>3.0.co;2-u.
- [132] G. R. Desiraju: „Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders”, *Accounts Chem. Res.*, **35** (2002) 565–573, doi: 10.1021/ar010054t.
- [133] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein: „Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals”, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, **46** (1990) 256–262, doi: 10.1107/S0108768189012929.
- [134] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang: „Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals”, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **34** (1995) 1555–1573, doi: 10.1002/anie.199515551.
- [135] A. M. Sweetman, S. P. Jarvis, H. Sang, I. Lekkas, P. Rahe, Y. Wang, J. Wang, N. R. Champness, L. Kantorovich, P. Moriarty: „Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly”, *Nature Commun.*, **5** (2014) doi: 10.1038/ncomms4931.

- [136] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill: „Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer”, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 10887–10893, doi: 10.1021/ja025896h.
- [137] R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt: „Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 3238, doi: 10.1039/c3cp54672a.
- [138] S. Burley, G. Petsko: „Aromatic-aromatic interaction: a mechanism of protein structure stabilization”, *Science*, **229** (1985) 23–28, doi: 10.1126/science.3892686.
- [139] E. T. Kool: „Hydrogen Bonding, Base Stacking, and Steric Effects in DNA Replication”, *Annu. Rev. Biophys. Biomolec. Struct.*, **30** (2001) 1–22, doi: 10.1146/annurev.biophys.30.1.1.
- [140] M. Goel, M. Jayakannan: „Supramolecular Liquid Crystalline  $\pi$ -Conjugates: The Role of Aromatic  $\pi$ -Stacking and van der Waals Forces on the Molecular Self-Assembly of Oligophenylenevinylenes”, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 12508–12519, doi: 10.1021/jp105839f.
- [141] S. Li, V. R. Cooper, T. Thonhauser, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth: „Stacking Interactions and DNA Intercalation”, *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 11166–11172, doi: 10.1021/jp905765c.
- [142] M. F. Brana, M. Cacho, A. Gradillas, B. de Pascual-Teresa, A. Ramos: „Intercalators as Anticancer Drugs”, *Curr. Pharm. Design*, **7** (2001) doi: 10.2174/1381612013397113.
- [143] H. Karabiyik, H. Karabiyik, N. Ocak Iskeleli: „Hydrogen-bridged chelate ring-assisted  $\pi$ -stacking interactions”, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, **68** (2012) 71–79, doi: 10.1107/s0108768111052608.
- [144] M. Palusiak, T. M. Krygowski: „Application of AIM Parameters at Ring Critical Points for Estimation of  $\pi$ -Electron Delocalization in Six-Membered Aromatic and Quasi-Aromatic Rings”, *Chem.-Eur. J.*, **13** (2007) 7996–8006, doi: 10.1002/chem.200700250.
- [145] A. Okuniewski: „Synteza i badania strukturalne związków kompleksowych miedzi(I) i rtęci(II) z wybranymi ligandami tioamidowymi”, Rozprawa doktorska, Gdańsk 2015.
- [146] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen: „Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013)”, *Pure Appl. Chem.*, **85** (2013) 1711–1713, doi: 10.1351/pac-rec-12-05-10.
- [147] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, P. Politzer: „Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole”, *J. Mol. Model.*, **13** (2006) 291–296, doi: 10.1007/s00894-006-0130-2.
- [148] A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera: „The Bright Future of Unconventional  $\sigma/\pi$ -Hole Interactions”, *ChemPhysChem*, **16** (2015) 2496–2517, doi: 10.1002/cphc.201500314.

- [149] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen: „The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen”, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 3108–3116, doi: 10.1021/ja953281x.
- [150] L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer: „Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry”, *Chem. Rev.*, **115** (2015) 7118–7195, doi: 10.1021/cr500674c.
- [151] V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemeč, D. Cinčić: „Halogen and Hydrogen Bonding between (N-Halogeno)-succinimides and Pyridine Derivatives in Solution, the Solid State and In Silico”, *Chem.-Eur. J.*, **23** (2017) 5244–5257, doi: 10.1002/chem.201605686.
- [152] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo: „The Halogen Bond”, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 2478–2601, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00484.
- [153] K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro: „Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials”, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 10121–10138, doi: 10.1039/c7dt01685a.
- [154] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark: „Halogen bonding and other  $\sigma$ -hole interactions: a perspective”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 11178, doi: 10.1039/c3cp00054k.
- [155] S. P. Thomas, D. Jayatilaka, T. N. Guru Row: „S $\cdots$ O chalcogen bonding in sulfa drugs: insights from multipole charge density and X-ray wavefunction of acetazolamide”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 25411–25420, doi: 10.1039/c5cp04412j.
- [156] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter: „Theoretical Investigations on Chalcogen–Chalcogen Interactions: What Makes These Nonbonded Interactions Bonding?”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 2666–2674, doi: 10.1021/ja056827g.
- [157] L. Fábíán, A. Kálmán: „Volumetric measure of isostructurality”, *Acta Cryst. B* **55** (1999) 1099–1108, doi:10.1107/s0108768199009325.
- [158] M. Kubicki, M. Szafranski: „Hydrogen bonding in two isomorphous bis-guanidinium salts: tetrachlorozincate(II) and tetrabromozincate(II)”, *J. Mol. Struct.* **446** (1998) 1–9, doi:10.1016/s0022-2860(97)00311-6.
- [159] L. J. Farrugia: „WinGXandORTEP for Windows: an update”, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854, doi: 10.1107/s0021889812029111.
- [160] G. M. Sheldrick: „A short history ofSHELX”, *Acta Cryst. A* **64** (2008) 112–122, doi: 10.1107/s0108767307043930.
- [161] G. M. Sheldrick: „SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination”, *Acta Cryst. A* **71** (2015) 3–8, doi: 10.1107/S2053273314026370.
- [162] G. M. Sheldrick: „Crystal structure refinement withSHELXL”, *Acta Cryst. C* **71** (2015) 3–8, doi: 10.1107/S2053229614024218.

- [163] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann: „OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program”, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339-341, doi: 10.1107/s0021889808042726.
- [164] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. 172 Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski i D. J. Fox, *Gaussian 09W Rev. B.01*, 2009, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [165] H. D. Flack: „On enantiomorph-polarity estimation,” *Acta Cryst. A* **39** (1983) 876–881, doi:10.1107/s0108767383001762
- [166] J.-K. Wang, Y.-X. Zong, X.-C. Wang, Y.-L. Hu, G.-R. Yue: „Synthesis of *N*-benzothiazol-2-yl-amides by Pd-catalyzed C(sp<sup>2</sup>)-H functionalization”, *Chin. Chem. Lett.*, **26** (2015) 1376–1380, doi: 10.1016/j.ccl.2015.08.001.
- [167] V. B. Rybakov, L. G. Boboshko, N. I. Burakov, M. Y. Zubritskii, V. I. Kovalenko, V. A. Savelova, A. F. Popov, V. A. Mikhailov: „X-ray mapping in heterocyclic design: XI. X-ray diffraction study of 1-benzoyl-3-(pyridin-2-yl)-thiocarbamide and the product of its reaction with oxidants”, *Crystallogr. Rep.*, **48** (2003) 576–582, doi: 10.1134/1.1595182.
- [168] D. P. Singh, S. Pratap, R. J. Butcher, S. K. Gupta: „Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Thiadiazoles Derived from Aroylthiourea”, *J. Chem. Crystallogr.*, **44** (2014) 115–122, doi: 10.1007/s10870-013-0488-9.
- [169] A. Corsaro, V. Pistarà: „Conversion of the thiocarbonyl group into the carbonyl group”, *Tetrahedron*, **54** (1998) 15027-15062, doi: 10.1016/s0040-4020(98)00880-1.
- [170] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: „*N*-Benzoyl-*N'*-phenylurea”, *Acta Cryst. E* **66** (2010) o414–o414, doi: 10.1107/s1600536810001807.
- [171] M. K. Rauf, Imtiaz-ud-Din, A. Badshah, M. Gielen, M. Ebihara, D. de Vos, S. Ahmed: „Synthesis, structural characterization and in vitro cytotoxicity and anti-bacterial activity of some copper(I) complexes with *N,N'*-disubstituted thioureas”, *J. Inorg. Biochem.*, **103** (2009) 1135–1144, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2009.05.014.
- [172] M. S. M. Yusof, B. M. Yamin, M. B. Kassim: „Bis(*o*-chlorophenylbenzoylthiourea-κS)diodomercury(II)”, *Acta Cryst. E*, **60** (2004) m98-m99, doi: 10.1107/s1600536803028654.
- [173] M. M. Rolies, C. J. De Ranter: „The crystal and molecular structure of di- $\mu$ -chloro-bis[thioacetamide(chloro)cadmium(II)]”, *Acta Cryst. B*, **34** (1978) 3216-3218, doi: 10.1107/s0567740878010523.
- [174] M. Kubiak, T. Glowiak: „Structure of *catena*-poly[(1,3-thiazolidine-2-thionecadmium)- $\mu$ -chloro- $\mu$ 3-chloro]”, *Acta Cryst. C*, **41** (1985) 1580-1582, doi: 10.1107/s0108270185008630.

- [175] N. A. Bell, W. Clegg, S. J. Coles, C. P. Constable, R. W. Harrington, M. B. Hursthouse, M. E. Light, E. S. Raper, C. Sammon, M. R. Walker: „Complexes of heterocyclic thiones and group 12 metals: Part VI. Preparation and characterisation of complexes of cadmium(II) halides with 1-methylimidazoline-2(3H)-thione, 1,3-thiazolidine-2-thione and 1,3-benzothiazoline-2-thione. Crystal structures of polymeric (1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium(II) chloride, bis(1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium(II) iodide and monomeric bis(1-methylimidazoline-2(3H)-thione)cadmium(II) bromide”, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004) 2091-2099, doi: 10.1016/j.ica.2003.10.036.
- [176] M. S. Bharara, C. H. Kim, S. Parkin, D. A. Atwood: „Synthesis and X-ray crystal structures of dinuclear hydrogen-bonded cadmium and lead 2-aminoethanethiolates”, *Polyhedron*, **24** (2005) 865-871, doi: 10.1016/j.poly.2005.01.019.
- [177] I. Rigane, S. Walha, A. B. Salah: „Hydrogen bonding in thiobenzamide synthon and its Cadmium complex: Crystal structure and Hirshfeld analysis”, *J. Chem. Sci.* **128** (2016) 1395-1404, doi: 10.1007/s12039-016-1133-x.
- [178] D. Wang, S.-Y. Wu, H.-P. Li, Y. Yang, H. W. Roesky: „Synthesis and Characterization of Copper Complexes with the *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N'*-acylthiourea Ligands”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017** (2017) 1406–1413, doi: 10.1002/ejic.201601451.
- [179] N. Selvakumaran, L. Sandhiya, N. S. P. Bhuvanesh, K. Senthilkumar, R. Karvembu: „Structural diversity in aroylthiourea copper complexes – formation and biological evaluation of [Cu(I)( $\mu$ -S)SCl]<sub>2</sub>, *cis*-Cu(II)S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *trans*-Cu(II)S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Cu(I)S<sub>3</sub> cores”, *New J. Chem.*, **40** (2016) 5401–5413, doi: 10.1039/c5nj03536h.
- [180] V. Kopský, D. B. Litvin, Eds., „International Tables for Crystallography, Volume E: Subperiodic groups” *International Tables for Crystallography*, (2010) doi: 10.1107/97809553602060000109.
- [181] U. Müller Symmetry Relationships between Crystal Structures Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry, *Oxford University Press*, (2013) doi: 10.1093/acprof:oso/9780199669950.001.0001.
- [182] S. Hull, D. A. Keen: „High-pressure polymorphism of the copper(I) halides: A neutron-diffraction study to  $\sim 10$  GPa”, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 5868-5885, doi:10.1103/physrevb.50.5868.