



UNIwersytet JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Klaudia Nowakowska

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Otrzymywanie i charakterystyka strukturalna nowych
wieloskładnikowych materiałów krystalicznych opartych na
komponentach organicznych o wysokiej symetrii**

**Praca wykonana
w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki
w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej
pod kierunkiem prof. dr hab. Wiesława Łasochy oraz dr Marcina Kozięła**

*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Kierunek Chemia*

Kraków 2023

Od Autora

„Najważniejszą rzeczą jest nie osiągnięcie celu, ale to, czego się po drodze uczymy i jak się rozwijamy...” – Andrew Matthews

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom, które towarzyszyły mi i wspierały mój wysiłek w tej trudnej a zarazem ekscytującej i niezapomnianej podróży.

Szczególne podziękowania kieruję do Pana prof. dr hab. Wiesława Łasochy, przede wszystkim za umożliwienie współpracy i bycia członkiem wspaniałego Zespołu Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej. Dziękuję za opiekę naukową, poświęcony czas oraz nieocenioną pomoc w realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję Panu dr Marcinowi Kozielowi za niezwykle zaangażowanie, cenne uwagi merytoryczne, okazane wsparcie i dobre słowo w trudnych chwilach a także za mnóstwo zabawnych i radosnych momentów, przez które każdy dzień spędzony w pracy był przyjemniejszy i które na długo pozostaną w mojej pamięci.

Dziękuję również Pani dr hab. Marlenie Gryl, prof. UJ za możliwość współpracy, która zaowocowała niezwykle i zaskakującymi wynikami. Za nieocenioną pomoc i okazane wsparcie w rozwoju naukowym, a także za stworzenie przyjaznej i radosnej atmosfery, dzięki której praca w laboratorium była przyjemnością.

Dziękuję Pani dr Katarzynie Ostrowskiej i Panu dr Wojciechowi Nitkowi za poświęcony czas oraz pomoc w realizacji badań, rozwiązywaniu trudności i dylematów naukowych.

Z całego serca dziękuję Rodzicom za bezgraniczną wiarę w moje możliwości; bez Was niczego bym nie osiągnęła.

Dziękuję również Tomkowi za wsparcie, cierpliwość, wyrozumiałość i przede wszystkim za obecność.

Babciu, Dziadku, wiem że bylibyście dumni...

Klaudia Nowakowska

Spis treści:

1. Wstęp	1
1.1. Inżynieria krystaliczna.....	1
1.2. Interakcje w kryształach.....	2
1.2.1. Oddziaływania typu jon – jon	2
1.2.2. Oddziaływania typu jon – dipol	3
1.2.3. Oddziaływania typu dipol – dipol	3
1.2.4. Oddziaływania typu π - π	4
1.2.5. Oddziaływania Van der Waalsa	5
1.2.6. Wiązania wodorowe	5
1.2.7. Wiązania halogenowe	8
1.3. Symetria sieci krystalicznej a właściwości materiału	8
1.3.1. Piro- i piezoelektryczność	11
1.3.2. Optyka kryształów.....	13
1.3.2.1. Barwa i dichroizm	15
1.3.3. Optyka nieliniowa	15
1.3.4. Właściwości magnetyczne	16
1.4. Projektowanie materiałów krystalicznych.....	19
1.4.1. Strategia projektowania.....	19
1.4.2. Charakterystyczne motywy strukturalne	19
1.4.3. Ligandy wysokosymetryczne w projektowaniu materiałów	21
1.4.4. Przewidywanie struktur krystalicznych	29
1.5. Rentgenografia strukturalna	31
1.5.1. Promieniowanie rentgenowskie	31
1.5.2. Zjawisko dyfrakcji.....	33
1.5.3. Dyfraktometria rentgenowska	39
1.6. Wyznaczanie struktur krystalicznych.....	43
1.6.1. Przygotowanie próbki polikrystalicznej.....	43
1.6.2. Rejestrowanie danych	43
1.6.3. Analiza danych	44
1.6.3.1. Identyfikacja fazy	44
1.6.3.2. Wskaźnikowanie dyfraktogramu proszkowego	45
1.6.3.3. Czynniki struktury	47

1.6.3.4. Wyznaczanie grupy przestrzennej.....	49
1.6.3.5. Rozwiązanie struktury.....	49
1.6.4. Udokładniania modelu struktury.....	54
2. Motywacja i cel.....	57
2.1. Motywacja badawcza.....	57
2.2. Cel pracy.....	64
3. Część doświadczalna.....	67
3.1. Opis syntez.....	67
3.1.1. Synteza układu z kwasem trimesowym: T1	67
3.1.2. Synteza układów zawierających urotropinę: U1, U2, U3, U4	67
3.1.3. Synteza karbaminianów: 12-propCO₂, 13-propCO₂, 13-pentCO₂	68
3.1.4. Synteza ko-kryształu barbitалу i tyraminy: C1	69
3.2. Odczynniki, aparatura i wykorzystywane programy.....	70
4. Wyniki i dyskusja.....	73
4.1. Charakterystyka strukturalna układu z kwasem trimesowym.....	73
4.2. Charakterystyka strukturalna układów z urotropiną.....	83
4.3. Charakterystyka strukturalna karbaminianów.....	107
4.4. Charakterystyka strukturalna ko-kryształu.....	119
5. Podsumowanie i wnioski końcowe.....	128
6. Lista skrótów i symboli.....	133
7. Wykaz rysunków.....	135
8. Wykaz tabel.....	141
9. Bibliografia.....	143
10. Dorobek naukowy.....	152



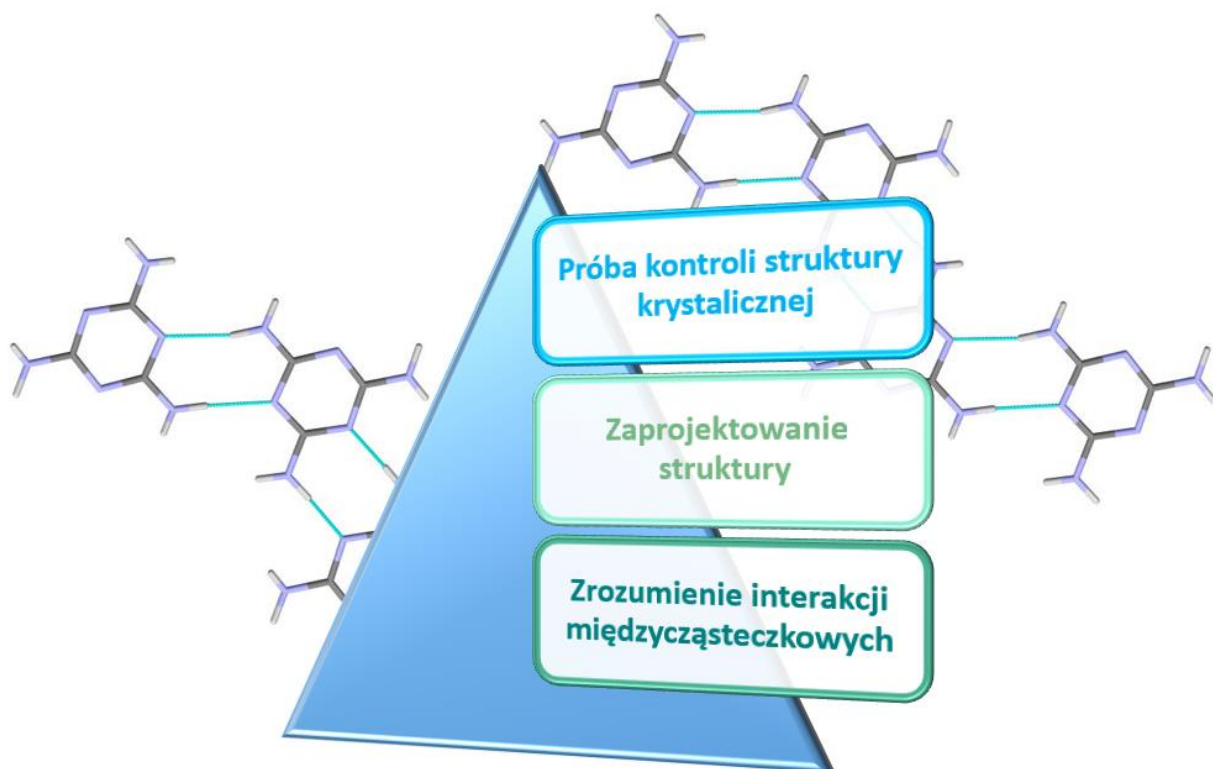
Wstep

1. Wstęp

1.1. Inżynieria krystaliczna

Inżynieria krystaliczna to szybko rozwijająca się dziedzina chemii, która cieszy się coraz większym zainteresowaniem, ze względu na szeroki wachlarz możliwości pozwalający na projektowanie nowych materiałów krystalicznych o sprecyzowanych właściwościach i zastosowaniach [1]. Narzędzia oferowane przez inżynierię krystaliczną wykorzystywane są między innymi do uzyskania materiałów zdolnych do separacji i magazynowania gazów [2-4], ko-kryształów farmaceutycznych o efektywniejszych właściwościach leczniczych [5-7], kryształów polarnych do aplikacji w optyce nieliniowej [8-11], magnezów molekularnych zdolnych do przechowywania i przetwarzania danych [12,13].

Podstawę inżynierii krystalicznej stanowi zrozumienie interakcji międzycząsteczkowych w kontekście upakowania cząsteczek albo atomów w kryształach i wykorzystanie wiedzy z tego zakresu w projektowaniu ciał stałych o pożądanych właściwościach zarówno chemicznych jak i fizycznych. Głównym obszarem zainteresowań inżynierii krystalicznej jest natura słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Kryształy są makroskopowymi obiektami wykazującymi uporządkowanie dalekiego zasięgu i różnorodne właściwości masowe, jak przewodnictwo elektryczne, czy pojemność cieplna. Synteza takich obiektów jest procesem trudnym do kontrolowania, ze względu na konieczność manipulacji synergiczną całością oddziaływań zarówno dalekiego jak i bliskiego zasięgu. Niektóre interakcje (np. dyspersja) szybko zanikają wraz z odległością, podczas gdy inne, jak wiązania wodorowe i interakcje dipolowe mogą wykazywać znaczny wpływ nawet na duże odległości. Zrozumienie relacji pomiędzy strukturą krystaliczną a właściwościami kryształów molekularnych umożliwia nie tylko projektowanie materiału ale również kontrolę procesu samoskładania struktur ciał stałych [14].



Rysunek 1. Podstawy inżynierii krystalicznej.

1.2. Interakcje w kryształach

1.2.1. Oddziaływania typu jon – jon

Siła wiązania jonowego jest porównywalna do siły wiązania kowalencyjnego i mieści się w zakresie $100 - 350 \text{ kJmol}^{-1}$. Energia interakcji między dwoma jonami określana jest przez prawo Coulomba:

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

gdzie: q_1, q_2 – ładunki cząstek

ϵ – przenikalność elektryczna rozpuszczalnika, medium

ϵ_0 – przenikalność elektryczna w próżni

r – odległość między naładowanymi cząstkami

Oddziaływania elektrostatyczne są oddziaływaniami przyciągającymi dalekiego zasięgu, ponieważ jak wynika z powyższego wzoru, ich energia jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między naładowanymi cząstkami [15].

1.2.2. Oddziaływania typu jon – dipol

Siła oddziaływania jonu z cząsteczką polarną mieści się w zakresie około 50 - 200 kJmol⁻¹, a energia określana jest wzorem:

$$E = \frac{\mu q_2 \cos\theta}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

gdzie:

θ – kąt pomiędzy dipolem a ładunkiem punktowym

μ – moment dipolowy ($\mu = q_1 l$, zachodzi gdy $r \gg l$, l – odległość między ładunkami tworzącymi dipol)

q_2 – ładunki cząstek

ϵ – przenikalność elektryczna rozpuszczalnika, medium

ϵ_0 – przenikalność elektryczna w próżni

r – odległość między dipolem i naładowaną cząstką

Takie oddziaływania spotykane są zarówno w ciele stałym jak i w roztworze. Obejmują również wiązania koordynacyjne, które w przypadku oddziaływań niespolaryzowanych kationów metali i twardych zasad mają głównie charakter elektrostatyczny [15].

1.2.3. Oddziaływanie typu dipol – dipol

Energie oddziaływań dipolowych zależne są od orientacji obu dipoli, zazwyczaj są słabe i mieszczą się w zakresie 4 – 25 kJmol⁻¹. Energia interakcji między dipolami położonymi w tej samej płaszczyźnie wyrażana jest wzorem:

$$E = \frac{-\mu_1 \mu_2 q_2 (3 \cos^2 \theta - 1)}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}$$

θ – kąt pomiędzy dipolami

μ_1, μ_2 – momenty dipolowe

q_2 – ładunki cząstek

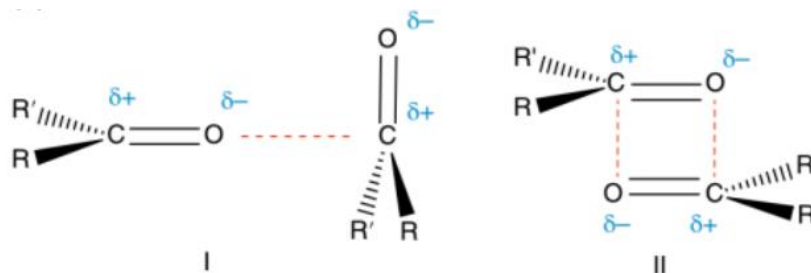
ϵ – przenikalność elektryczna rozpuszczalnika, medium

ϵ_0 – przenikalność elektryczna w próżni

r – odległość między dipolami

Wyróżnia się dwa typy interakcji pomiędzy dipolami, co przedstawiono na Rysunku 2. Oddziaływania typu I występują, gdy dojdzie do dopasowania pojedynczej pary

biegunów na sąsiednich cząsteczkach. Są dość słabe, a ich energia szacowana jest na około $3 - 10 \text{ kJmol}^{-1}$. W przypadku II typu oddziaływań, obserwuje się przeciwne ustawienie jednego dipola z drugim. Energia tego typu oddziaływań porównywalna jest z energią umiarkowanego wiązania wodorowego i wynosi około 20 kJmol^{-1} [15].



Rysunek 2. Oddziaływania dipol – dipol. Po lewej typu I, po prawej typu II [15].

1.2.4. Oddziaływania typu $\pi - \pi$

Aromatyczne oddziaływania typu $\pi - \pi$ występują pomiędzy pierścieniami aromatycznymi. Wyróżnia się dwa główne typy oddziaływań określane jako: *face-to-face* i *edge-to-face*, co obrazuje Rysunek 3.



Rysunek 3. Dwa główne typy oddziaływań $\pi - \pi$ [15].¹

Najbardziej znanym przykładem interakcji typu *face-to-face* są oddziaływania, obserwowane pomiędzy pierścieniami aromatycznymi zasad nukleinowych, odpowiedzialne za stabilizację podwójnej helisy DNA. Oddziaływania *edge-to-face* często uważane są za słabe formy oddziaływań wodorowych, występujących między atomami wodoru z jednego pierścienia aromatycznego a chmurą elektronową drugiego pierścienia aromatycznego [15]. Oddziaływania typu $\pi - \pi$ nie muszą występować pomiędzy układami aromatycznymi ale dowolnymi układami π – elektronowymi.

¹ Patrz: *Wykaz skrótów i symboli*, str. 132

1.2.5. Oddziaływania Van der Waalsa

Oddziaływania Van der Waalsa wynikają z polaryzacji chmury elektronowej powodowanej bliskością sąsiedniego jądra, co skutkuje słabym przyciąganiem elektrostatycznym. Najczęściej obserwowane są między cząsteczkami tworzącymi pod względem elektrostatycznym trwałe dipole. Oddziaływania te są stosunkowo słabe i bezkierunkowe, dlatego mają ograniczone zastosowanie w projektowaniu struktur. Korzystnie wpływają jednak na ogólną stabilność kryształu i stanowią siłę napędową w kierunku ścisłego upakowania [15].

1.2.6. Wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe można uznać za szczególny rodzaj oddziaływania dipol-dipol, w którym atom wodoru przyłączony do atomu elektroujemnego lub grupy elektronoakceptorowej jest przyciągany przez atom lub grupę funkcyjną sąsiedniej cząsteczki. Obecnie obowiązująca definicja wiązania wodorowego wprowadzona została w 2011 roku przez IUPAC i określa je jako „przyciągające oddziaływanie między atomem wodoru z cząsteczki lub fragmentu cząsteczki X-H, w którym X jest bardziej elektroujemny niż H, a atomem lub grupą atomów w tej samej lub innej cząsteczce, w którym występuje dowód tworzenia się wiązania”.

„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.” [16]

Typowe wiązanie wodorowe można przedstawić w postaci wzoru $D - H \cdots A$, gdzie **D** – **H** oznacza atom donora wiązania wodorowego. Akceptorem wiązania wodorowego **A** może być atom, anion, fragment cząsteczki lub cała cząsteczka. W każdym przypadku akceptorem jest obszar bogaty w elektrony, na przykład w postaci wolnej pary elektronowej. Dowody na tworzenie wiązań wodorowych mogą być zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne, najlepszą sytuacją jest oczywiście połączenie obydwu. IUPAC podaje kilka kryteriów oraz typowych cech wiązań wodorowych, z których im większa liczba jest spełniona, tym bardziej wiarygodne jest występowanie wiązania wodorowego. Kryteria te przedstawiają się następująco [16]:

1. W tworzeniu wiązania wodorowego biorą udział siły pochodzenia elektrostatycznego, siły wynikające z przeniesienia ładunku między donorem i

akceptorem, prowadzące do utworzenia częściowego wiązania kowalencyjnego między H i A oraz siły pochodzące z dyspersji.

2. Atomy D i H połączone są ze sobą wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym, siła wiązania $H\cdots A$ rośnie wraz ze wzrostem elektroujemności A.
3. Kąt $D - H\cdots A$ jest zwykle bliski 180° , a im miara kąta jest bliższa 180° , tym silniejsze jest wiązanie wodorowe i tym krótsza odległość $H\cdots A$.
4. Długość wiązania $D - H$ zwykle wzrasta w wyniku tworzenia się wiązania wodorowego co prowadzi do przesunięcia w kierunku fal dłuższych (*red shift*) częstotliwości drgań rozciągających wiązania $D - H$ w podczerwieni. Im większe jest wydłużenie wiązania $D - H$ w układzie $D - H\cdots A$, tym silniejsze jest wiązanie $H\cdots A$. Jednocześnie generowane są nowe mody wibracyjne związane z tworzeniem się wiązania $H\cdots A$.
5. Wiązanie wodorowe prowadzi do charakterystycznych sygnałów widmie NMR, które zazwyczaj obejmują odsłanianie protonów dla H w $D - H$, sprzężenia spinowo-spinowe wiązań wodorowych między D i A oraz jądrowe wzmocnienie Overhausera.

Wiązania wodorowe występują w szerokim zakresie długości, mocy i geometrii, z tego powodu podzielone zostały na trzy kategorie, których właściwości przedstawiono w Tabeli 1. Silne wiązanie wodorowe ma charakter zbliżony do wiązania kowalencyjnego, a atom wodoru znajduje się w podobnej odległości zarówno od donora jak i akceptora. Charakteryzuje się kątem $D - H\cdots A$ bliskim 180° i krótką odległością $H\cdots A$, czemu towarzyszy wydłużenie odległości $D - H$. Taki rodzaj wiązań wodorowych obserwuje się pomiędzy mocnym kwasem a dobrym akceptorem wiązań wodorowych, np. w wodzie, jonach lub kompleksach tak zwanych „gąbek protonowych”. Silne wiązania wodorowe odgrywają znaczną rolę w układach biochemicznych, biorąc udział w katalizie enzymatycznej, reakcjach przenoszenia protonu w fotoreceptorach i kanałach jonowych, procesie samoasocjacji kwasów karboksylowych oraz interakcjach amidowych w białkach. Średniej mocy wiązania wodorowe są zdecydowanie najpowszechniejszym spotykanym typem, są wszechobecne w układach biologicznych i szczególnie przyczyniają się do stabilizacji III-rzędowej struktury białek. Zazwyczaj nie mają geometrii liniowej, kąt wiązania $D - H\cdots A$ mieści się w zakresie pomiędzy 140° a 178° . Słabe wiązania wodorowe obejmują słabe donory, np. wiązanie C-H, oraz słabe akceptory, jak elektrony π i metale ciężkie. Odległości i kąty obejmują szerokie

zakresy, a niewielki spadek oddziaływań elektrostatycznych obserwowany wraz z odległością (zależność r^{-1}) oznacza, że nawet dość dużych odległości rzędu 4 Å nie można pominąć. W przypadku braku silnych oddziaływań, słabe wiązania wodorowe mogą całkowicie zdominować strukturę.

W przypadku wiązań wodorowych tworzących się pomiędzy cząsteczkami obojętymi, obserwuje się wyraźną korelację między siłą wiązania pod względem energii tworzenia a odległością między donorem a akceptorem wiązania wodorowego. Odległości te są zwykle krótsze dla wiązań wodorowych między jonami. Siła podobnych wiązań wodorowych może być bardzo różna dla różnych układów. Wpływa na to rodzaj atomu elektroujemnego, do którego przyłączony jest atom wodoru oraz geometria jaką przyjmuje wiązanie wodorowe. Najsilniejsze wiązania wodorowe są silniejsze niż najslabsze wiązania kowalencyjne, podczas gdy najslabsze wiązania wodorowe są praktycznie nie do odróżnienia pod względem energii od oddziaływań van der Waalsa. To pośredni zakres energii wielu wiązań wodorowych sprawia, że są one w stanie szybko łączyć się i dysocjować w temperaturach otoczenia [15].

Tabela 1. Właściwości wiązań wodorowych. A – akceptor wiązania wodorowego; D-H – donor wiązania wodorowego [15].

	Silne	Średniej mocy	Słabe
Charakter oddziaływania D - H...A	Bardziej kowalencyjne	Bardziej elektrostatyczne	elektrostatyczne
Energia wiązania (kJmol ⁻¹)	60-161	16-60	<12
Długość wiązania (Å)			
H...A	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
D...A	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
Kąt wiązania (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Względne przesunięcie drgań w IR (rozciągających symetrycznych, cm ⁻¹)	25	10 – 25	<10
Chemiczne przesunięcie na widmie ¹ H NMR w dół pola (ppm)	14 – 22	<14	?
Przykłady	Dimery w fazie gazowej z silnymi kwasami/zasadami Gąbki protonowe Kompleksy HF	Kwasy Alkohole Cząsteczki biologiczne	Niewielkie komponenty o rozgałęzionych wiązaniach Wiązania wodorowe C – H Wiązania wodorowe O – H ...π

1.2.7. Wiązania halogenowe

Duży potencjał z punktu widzenia inżynierii krystalicznej wykazują wiązania halogenowe należące do niekowalencyjnych oddziaływań o umiarkowanej sile i dużej kierunkowości, występujących pomiędzy atomem halogenu o charakterze elektrofilowym (kwas Lewisa) a nukleofilem (zasada Lewisa). Według definicji IUPAC z 2013 roku „wiązanie halogenowe występuje gdy istnieją dowody na oddziaływanie pomiędzy obszarem elektrofilowym związanym z atomem halogenu w jednostce molekularnej a obszarem nukleofilowym w tej samej lub innej jednostce molekularnej” [17]. Atomy halogenów w wiązaniach halogenowych zachowują się jak kwasy Lewisa. Siła oddziaływań określona jest zależnością: $F < Cl < Br < I$. Tendencja ta zależy od zdolności grupy, z którą związany jest atom halogenu do wyciągania elektronów oraz od polaryzowalności samego atomu halogenu. Fluor wykazuje najmniejszą zdolność do polaryzacji. Z tego względu może pełnić rolę donora wiązania halogenowego tylko wtedy, gdy jest związany z grupą silnie przyciągającą elektrony. Energia oddziaływań mieści się zazwyczaj w zakresie $5 - 30 \text{ kJmol}^{-1}$ [18].

1.3. Symetria sieci krystalicznej a właściwości materiału

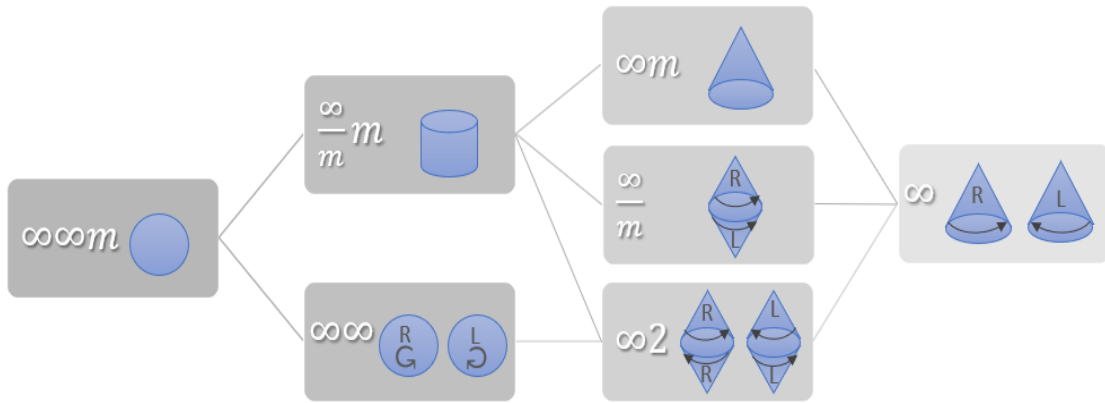
Przestrzenne ułożenie cząsteczek i indywiduów chemicznych w krystalicznym ciele stałym jest integralnie związane z symetrią sieci krystalicznej, która stanowi charakterystyczną cechę danego materiału. Symetria sieci krystalicznej rzutuje nie tylko na pokrój kryształu ale determinuje także występowanie interesujących właściwości fizycznych. Wiele z nich zależy od kierunku, co oznacza, że dla różnych orientacji kryształu w przestrzeni obserwuje się odmienne efekty. Zjawisko to świadczy o występowaniu anizotropii danej właściwości fizycznej.

Każdy materiał krystaliczny można scharakteryzować za pomocą podstawowych elementów symetrii, takich jak: inwersja, płaszczyzna symetrii i osie symetrii, które stanowią podstawę istnienia 32 krystalograficznych grup punktowych. W przypadku monokryształów, dla każdej z 32 klas krystalicznych wyróżnia się minimalne wymagania dotyczące symetrii, które opisują operacje transformacji potrzebne do opracowania macierzy właściwości fizycznych (Tabela 2.) [19].

Tabela 2. Minimalne elementy symetrii dla 32 grup punktowych.

<i>Grupa punktowa</i>	<i>Elementy symetrii</i>
1	1
$\bar{1}$	$\bar{1}$
2	2 y
m	m ⊥ y
2/m	2 y, m ⊥ y
222	2 x, 2 y
mm2	m ⊥ x, m ⊥ y
mmm	m ⊥ x, m ⊥ y, m ⊥ z
3	3 z
$\bar{3}$	$\bar{3}$ z
32	3 z, 2 x
3m	3 z, m ⊥ x
$\bar{3}m$	$\bar{3}$ z, m ⊥ x
4	4 z
$\bar{4}$	$\bar{4}$ z
4/m	4 z, m ⊥ z
422	4 z, 2 x
4mm	4 z, m ⊥ x
$\bar{4}2m$	$\bar{4}$ z, 2 x
4/mmm	4 z, m ⊥ z, m ⊥ x
6	6 z
$\bar{6}$	$\bar{6}$ z
6/m	6 z, m ⊥ z
622	6 z, 2 x
6mm	6 z, m ⊥ x
$\bar{6}m2$	$\bar{6}$ z, m ⊥ x
6/mmm	6 z, m ⊥ z, m ⊥ x
23	2 x, 3 < 111 >
m3	m ⊥ x, 3 < 111 >
432	4 z, 3 < 111 >
$\bar{4}3m$	$\bar{4}$ z, 3 < 111 >
m3m	m ⊥ x, 3 < 111 >, m ⊥ < 110 >

Symetria materiałów polikrystalicznych, wykazujących teksturę, czyli preferowaną orientację krystalitów, sprawia że ich właściwości są anizotropowe; są one opisywane za pomocą symetrii grup Curie, zwanych grupami granicznymi. Siedem grup granicznych przedstawiono na Rysunku 4 [19].



Rysunek 4. Siedem grup Curie z reprezentacją graficzną.

Wspólnym elementem symetrii wszystkich grup granicznych jest ∞ -krotna oś obrotu. Oś ∞ -krotną równoległą do kierunku [001] (z) reprezentuje poniższa macierz transformacji:

$$\infty \parallel z \begin{vmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix},$$

co jest prawdziwe dla wszystkich wartości θ .

Według zasady Neumana symetria własności fizycznej kryształu nie może być niższa od symetrii grupy punktowej kryształu [19]:

“The symmetry of any physical property of a crystal must include the symmetry elements of the point group of the crystal.”

Z tego wynika, że symetria kryształu określa minimalną symetrię własności. Bazując na znajomości materiału krystalicznego nie jesteśmy w stanie stwierdzić, czy dany efekt lub zjawisko na pewno w nim wystąpi. Możliwa jest jednak sytuacja odwrotna, a więc jeśli w kryształach stwierdzi się obecność danego efektu to można wykluczyć występowanie niektórych elementów symetrii. Najczęściej jest to związane z obecnością środka symetrii. Grupa symetrii kryształu stanowi istotny punkt odniesienia pozwalający na przewidzenie występowania pewnych efektów.

1.3.1. Piro- i piezoelektryczność

Efekty piro – i piezoelektryczny mogą występować w kryształach posiadających 2, 3, 4 i 6-krotną oś symetrii ale nieposiadających środka symetrii.

Piroelektryczność to własność opisywana tensorem pierwszego rzędu, która wiąże zmianę polaryzacji P_i ze zmianą temperatury δT :

$$P_i = p_i \delta T \text{ [C/m}^2\text{]}$$

Współczynnik piroelektryczny p_i wyrażany jest zwykle w jednostkach $\mu\text{C/m}^2\text{K}$ i może mieć znak dodatni lub ujemny. Wzrost temperatury kryształu powoduje powstanie na końcach osi polarnej ładunków o przeciwnych znakach. Obniżanie temperatury prowadzi do zamiany znaku ładunków. Ze względu na to, że pole elektryczne wykazuje symetrię ∞m to zjawisko piroelektryczne obserwuje się w kryształach należących do dwóch grup granicznych ∞ i ∞m .

Jak już wspomniano powyżej, piroelektryczności nie obserwuje się w materiałach centrosymetrycznych. Tensor pierwszego rzędu opisywany jest zazwyczaj przez trzy niezerowe współczynniki p_1 , p_2 i p_3 , które odpowiadają wartościom współczynników piroelektrycznych odpowiednio wzdłuż wyróżnionych osi x , y , z układu. Tensor ten zapisywany jest w postaci macierzowej:

$$\begin{matrix} 3 \times 1 & 3 \times 3 & 3 \times 1 \\ (\mathbf{p}') & = & (a) \quad (\mathbf{p}) \end{matrix}$$

gdzie (a) to macierz reprezentująca dany element symetrii. Dla materiałów centrosymetrycznych można zapisać:

$$(\mathbf{p}') = \begin{vmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{vmatrix} = -(\mathbf{p})$$

Zgodnie z zasadą Neumanna:

$$\begin{vmatrix} -p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{vmatrix}$$

co jest spełnione tylko w przypadku gdy wartości wszystkich trzech współczynników są równe 0: $p_1 = p_2 = p_3 = 0$. Z tego powodu wszystkie kryształy należące do grup punktowych zawierających środek symetrii nie wykazują własności piroelektrycznych. Macierze reprezentujące tensor piroelektryczności dla 10 grup krystalograficznych i 2 grup Curie przedstawiono w Tabeli 3 [19].

Tabela 3. Dziesięć klas krystalograficznych i dwie grupy Curie, w których obserwuje się efekt piroelektryczny, wraz z reprezentacjami macierzowymi tensora.

Grupa punktowa	Reprezentacja macierzowa tensora
1	$\begin{vmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{vmatrix}$
2	$\begin{vmatrix} 0 \\ p_2 \\ 0 \end{vmatrix}$
m	$\begin{vmatrix} p_1 \\ 0 \\ p_3 \end{vmatrix}$
$mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm, \infty, \infty m$	$\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{vmatrix}$

Jak można zauważyć, w grupach punktowych o wysokiej symetrii, wystarczy wykonanie pomiaru tylko w jednym kierunku. Kierunek osi biegunowej narzucany jest przez symetrię występującą w tych klasach krystalograficznych i nie ulega zmianie pod wpływem temperatury ani ciśnienia. Zmieniać może się jedynie wartość współczynnika p_3 .

Naprężenia mechaniczne lub odkształcenia powodują pojawienie się ładunków elektrycznych w kryształach niecentrosymetrycznych. Efekt ten, zwany jest piezoelektrycznością. Piezoelektryczność wynikająca z liniowego sprzężenia między naprężeniem mechanicznym a polaryzacją elektryczną określana jest mianem bezpośredniego efektu piezoelektrycznego. Odwrotny efekt obserwowany jest w przypadku sprzężenia pomiędzy naprężeniem mechanicznym a przyłożonym polem elektrycznym. Polaryzacja P i naprężenie X w efekcie bezpośrednim oraz odkształcenie x i pole elektryczne E w efekcie odwrotnym powiązane są ze sobą matematycznie za pomocą głównego współczynnika piezoelektrycznego d :

$$P = dX$$

$$x = dE$$

Ze względu na to, że polaryzacja jest wielkością wektorową a naprężenie tensorem drugiego rzędu to piezoelektryczność jest tensorem polarnym trzeciego rzędu. Tensor trzeciego rzędu opisywany jest przez $3^3 = 27$ współczynników. Biorąc pod uwagę, że naprężenie jest tensorem symetrycznym: $X_{ij} = X_{ji}$, to liczba niezależnych

współczynników wynosi 18. W związku z tym efekt piezoelektryczny można opisać za pomocą macierzy 6×3 :

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix}$$

Efekt piezoelektryczny może występować w 20 grupach punktowych i 3 grupach Curie: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, 222, 32, 42, 62, $\bar{6}m2$, $\bar{4}2m$, 23, $\bar{4}3m$, ∞ , $\infty 2$, $\infty \infty m$. [19]

1.3.2. Optyka kryształów

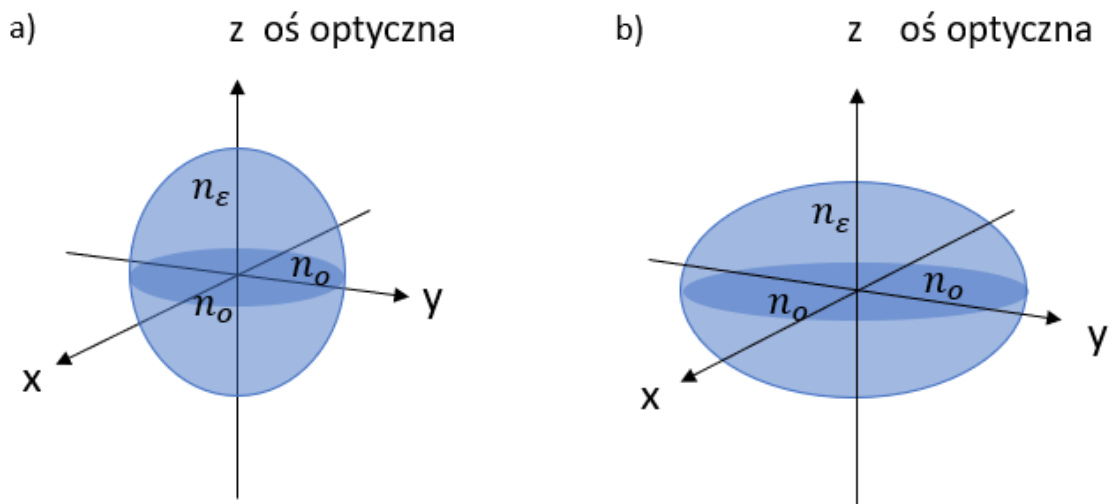
Prędkość z jaką światło porusza się w różnych kierunkach w ośrodkach krystalicznych zależy od symetrii kryształu, a wynikające z tego współczynniki załamania światła mogą być różne w zależności od rozpatrywanego kierunku. Współczynnik załamania światła, określany jest jako stosunek prędkości rozchodzenia się fali w ośrodku pierwszym – powietrzu v_1 do prędkości w ośrodku drugim – kryształ v_2 :

$$n = \frac{v_1}{v_2}$$

Ze względu na właściwości optyczne, kryształy dzieli się na trzy grupy: optycznie izotropowe, jedno – i dwuosiowe. Właściwości optyczne kryształów można przedstawić graficznie za pomocą indyktrysy, czyli jednopowłokowej powierzchni, określającej współczynniki załamania światła w zależności od kierunku rozchodzenia się światła. Każdy wektor od środka do powierzchni indyktrysy, reprezentujący kierunek czoła fali, odpowiada prostopadłemu do tego wektora eliptycznemu przekrojowi indyktrysy. Długości promieni tego eliptycznego przekroju są miarą współczynników załamania dla promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego. Różne wartości współczynników załamania światła są wynikiem rozszczepienia padającej fali po przejściu przez granicę faz na dwie fale, spolaryzowane poprzecznie we wzajemnie prostopadłych kierunkach, które poruszają się z różnymi prędkościami. Efekt podwójnego załamania światła, zwany dwójłomnością jest przejawem anizotropii optycznej kryształu i obserwowany jest dla kryształów należących do wszystkich układów krystalograficznych z wyjątkiem układu regularnego. Zjawisko polaryzacji

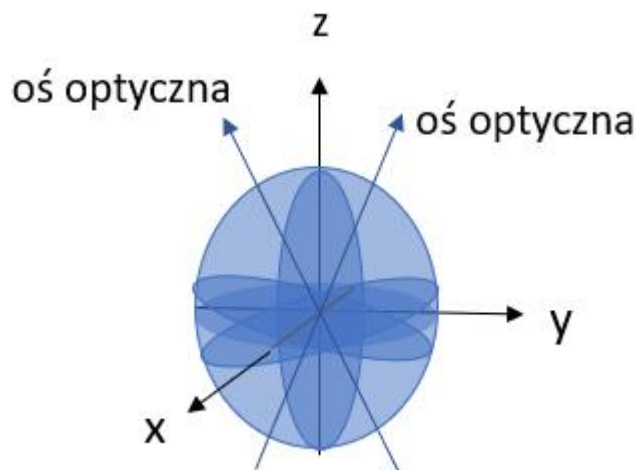
zachodzi dla fal rozchodzących się we wszystkich kierunkach poza kierunkami osi optycznych kryształu.

W układach krystalograficznych o wysokiej symetrii jak układy trygonalny, tetragonalny i heksagonalny, wyróżnioną osią jest oś z. Kryształy należące do tych układów są optycznie jednoosiowe. Dwa główne współczynniki załamania światła związane są z falami spolaryzowanymi prostopadle i równoległe do osi optycznej z kryształu. Określane są jako współczynnik zwyczajny n_o i nadzwyczajny n_e . W przypadku gdy $n_o < n_e$, kryształ jest dodatni optycznie, a indykatrysa ma postać wydłużonej elipsoidy obrotowej (Rysunek 5a). W sytuacji odwrotnej, gdy $n_o > n_e$, kryształ nazywany jest optycznie ujemnym, a indykatrysa reprezentowana jest przez spłaszczoną elipsoidę obrotową (Rysunek 5b).



Rysunek 5. Indykatrysa dla kryształów jednoosiowych: optycznie dodatnich (a), optycznie ujemnych (b).

Dla kryształów należących do układów trójskośnego, jednoskośnego i rombowego obserwuje się trzy różne wartości współczynników załamania światła $n_1 \neq n_2 \neq n_3$. Jest to związane z występowaniem dwóch kierunków, w których nie zachodzi polaryzacja światła. Kryształy te są optycznie dwuosiowe, a ich indykatrysa ma postać elipsoidy trójosiowej, opartej na trzech wektorach o różnej długości, prostopadłych do siebie, co przedstawia Rysunek 6.



Rysunek 6. Indykatrysa dla kryształów dwuosiowych z zaznaczonymi dwoma osiami optycznymi zorientowanymi prostopadłe do dwóch kołowych przekrojów elipsoidy.

Związki krystalizujące w układzie regularnym określane są jako optycznie izotropowe, co oznacza że światło rozchodzi się w nich z taką samą prędkością we wszystkich kierunkach, a współczynnik załamania światła ma jednakową wartość. Indykatrysa dla kryształów optycznie izotropowych przyjmuje postać sfery o promieniu n [20].

1.3.2.1. Barwa i dichroizm

Zachwycające nas kolory kamieni szlachetnych i kryształów są wynikiem absorpcji fal elektromagnetycznych w zakresie światła widzialnego i związane są z przejściami elektronów między poziomami o różnej energii w cząsteczkach. W niektórych kryształach, w zależności od ich symetrii, obserwuje się różną zdolność absorpcji światła w różnych kierunkach polaryzacji. Zjawisko to określane jest mianem pleochroizmu w przypadku kryształów dwuosiowych i dichroizmu dla kryształów jednoosiowych. Kryształy optycznie izotropowe, należące do układu regularnego, nie wykazują efektu anizotropii absorpcji światła w warunkach normalnych [19].

1.3.3. Optyka nieliniowa

Dla większości dielektryków obserwuje się liniową zależność pomiędzy polaryzacją elektryczną a przyłożonym polem elektrycznym, co wynika z niezwykle małych przemieszczeń atomów. Indukowaną polaryzację można zapisać jako szereg potęgowy:

$$\mathbf{P} = \chi\mathbf{E} + d\mathbf{E}^2 + \dots$$

gdzie: \mathbf{P} – polaryzacja elektryczna

\mathbf{E} – pole elektryczne

χ – liniowa podatność elektryczna

d – współczynnik drugiego rzędu, od którego zależy natężenie światła.

Ze względu na to, że pole elektryczne związane z padającym światłem jest sinusoidalne to:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \sin \omega t$$

Drugi człon w szeregu przyjmuje wówczas postać:

$$d\mathbf{E}_0^2 \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} d\mathbf{E}_0^2 (1 - \cos 2\omega t).$$

Jak widać składowa polaryzacji ma częstotliwość dwukrotnie większą od częstotliwości wywieranego pola \mathbf{E} i jest źródłem tzw. drugiej harmonicznej składowej rozpraszanego światła.

Jednym z czynników wpływających na występowanie efektu drugiego rzędu jest odpowiednia symetria kryształu. Jedynie kryształy nie posiadające środka symetrii mogą stanowić materiały optyczne generujące drugą harmoniczną. Wzmocnienie efektu można osiągnąć w przypadku, gdy prędkości fal podstawowych i harmonicznych są równe. Takie dopasowanie fazowe jest możliwe w kryształach dwójłomnych, jeśli różnicę współczynnika załamania światła spowodowaną dyspersją można dopasować za pomocą dwójłomności.

1.3.4. Właściwości magnetyczne

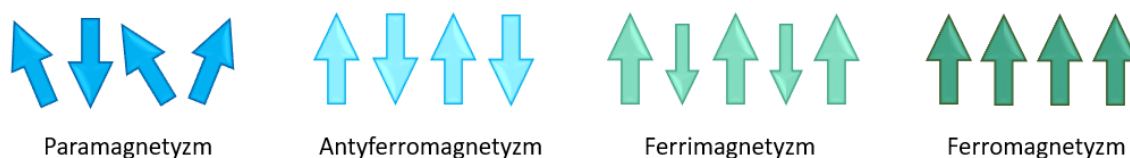
Magnetyzacja jest wielkością wyrażającą magnetyczny moment dipolowy na jednostkę objętości. Wszystkie materiały pod wpływem pola magnetycznego wytwarzają magnetyzację $\mathbf{I} = \chi\mathbf{H}$ i indukcję magnetyczną $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ (χ – podatność magnetyczna, μ – przenikalność magnetyczna).

W materiałach paramagnetycznych niesparowane elektrony oddziałują ze sobą bardzo słabo. Obserwuje się losowe zorientowanie spinów w podwyższonych temperaturach, które ulega nieznacznemu równoległemu uporządkowaniu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola. W wysokich temperaturach uporządkowanie orientacji spinów jest trudniejsze, co wiąże się ze spadkiem podatności wraz z temperaturą zgodnie z prawem Curie.

W przypadku gdy oddziaływanie spinów sąsiednich atomów jest znaczące, występują trzy rodzaje uporządkowania: antyferromagnetyzm, ferromagnetyzm i ferrimagnetyzm. Wszystkie trzy rodzaje materiałów wykazują zachowanie zgodne z prawem Curie-Weissa w wysokich temperaturach w obszarze paramagnetycznym. Obniżanie temperatury powoduje przemianę fazową materiałów do stanu, w którym spiny są uporządkowane, nawet przy braku zewnętrznego pola.

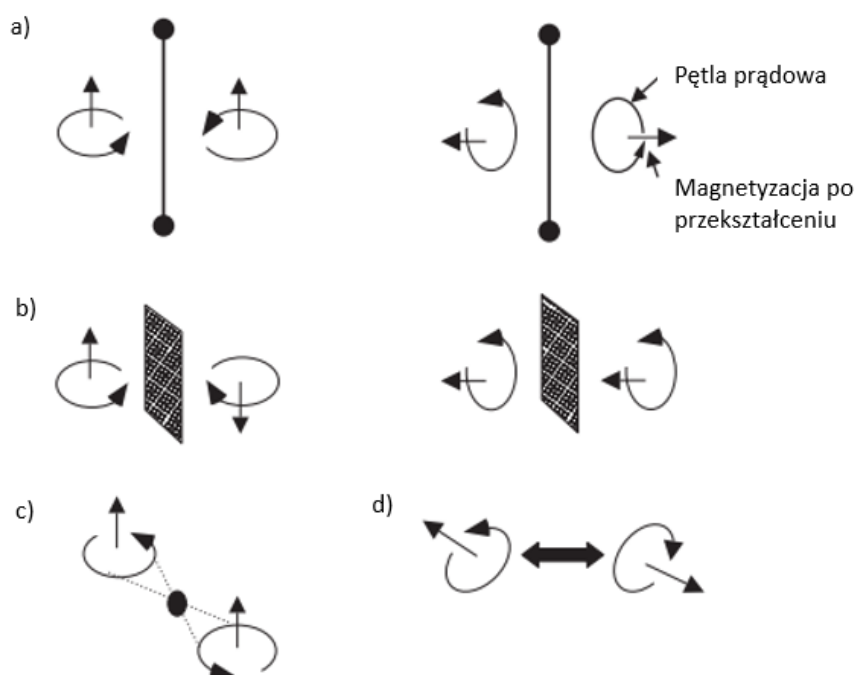
Najczęściej spotykany jest antyferromagnetyzm, w którym sąsiednie spiny zorientowane są w kierunkach antyrównoległych, wytwarzając zerowy moment wypadkowy przy zerowym polu. Możliwe są również spiralne, ukośne i inne bardziej skomplikowane układy antyferromagnetyczne. Podatność magnetyczna jest niewielka i nie zależy od pola. W pobliżu temperatury przejścia obserwuje się wyraźne maksimum, jest to tak zwany punkt Néela.

Ferromagnetyki i ferrimagnetyki należą do najbardziej użytecznych materiałów magnetycznych. W obecności przyłożonego pola wykazują magnetyzację z histerezą, która zanika w temperaturze Curie. Układ ferromagnetyczny charakteryzuje się równoległe zorientowanymi spinami. W ferrimagnetyku natomiast sąsiednie spiny są antyrównoległe i nierówne pod względem wielkości albo nierówne pod względem liczby.



Rysunek 7. Schemat orientacji spinów w układach: paramagnetycznym, antyferromagnetycznym, ferrimagnetycznym i ferromagnetycznym.

Właściwości magnetyczne układów można uwzględnić w rozważaniu symetrii. Należy w tym celu wprowadzić dodatkowo operację odwrócenia czasu (*ang. time reversal*). W wyniku tego otrzymuje się 90 dodatkowych magnetycznych grup punktowych. Jeśli rozważymy spin lub moment magnetyczny jako pętlę prądową, odwrócenie czasu jest nieprzestrzenną operacją symetrii, która odwraca kierunek przepływu prądu, odwracając kierunek magnetyzacji. Przekształcenie pętli prądowej względem różnych elementów symetrii przedstawia Rysunek 8.



Rysunek 8. Przekształcenie pętli prądowej względem: osi 2-krotnej (a), płaszczyzny (b), inwersji (c), odwrócenia czasowego (d) [19].

W wyniku działania osi 2-krotnej kierunek momentów magnetycznych zorientowanych prostopadle do osi zostaje odwrócony, natomiast orientacja momentów równoległych do osi nie zostaje zmieniona. Obecność płaszczyzny zwierciadlanej powoduje odwrócenie momentów magnetycznych równoległych do płaszczyzny, ale nie zmienia momentów prostopadłych. Środek symetrii nie wpływa na momenty magnetyczne niezależnie od ich orientacji [19].

Materiałami magnetycznymi cieszącymi się obecnie dużym zainteresowaniem są tak zwane pojedyncze magnesy molekularne *SMM* (*ang. single molecule magnet*) i magnesy jednołańcuchowe *SCM* (*ang. single chain magnet*). Jednocząsteczkowymi magnesami molekularnymi określane są skończone jednostki molekularne wykazujące powolną relaksację magnetyczną bez konieczności uporządkowania dalekiego zasięgu [21]. Magnesy jednołańcuchowe to jednowymiarowe polimery koordynacyjne, wykazujące bistabilność magnetyczną. Zwykle są to magnetycznie izolowane łańcuchy złożone z anizotropowych jednostek magnetycznych połączonych poprzez wiązania wodorowe lub oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$, które wykazują powolną relaksację magnetyczną [22]. Dzięki takiemu zachowaniu oba rodzaje układów stanowią materiały o obiecującej perspektywie w wielu zastosowaniach, jak przechowywanie danych o

dużej gęstości, szybsze przetwarzanie informacji w obliczeniach kwantowych, w spintronice molekularnej, elektronice oraz magnetoptyce [23].

1.4. Projektowanie materiałów krystalicznych

1.4.1. Strategia projektowania

Projektowanie nowego materiału stanowi pierwszy i zarazem najważniejszy etap w procesie otrzymywania układów funkcjonalnych o zadanych właściwościach. To tak naprawdę przewidywanie struktury materiału krystalicznego związane z występowaniem określonych motywów strukturalnych, topologii sieci koordynacyjnych i stechiometrii. Opiera się przede wszystkim na doborze odpowiednich bloków budulcowych, charakteryzujących się konkretną symetrią własną oraz zdolnością do tworzenia określonych połączeń, co w decydujący sposób wpływa na ostateczną postać produktu. Przy wyborze bloków budulcowych uwagę należy zwrócić na kształt i rozmiar cząsteczek, ich topologię i właściwości elektronowe.

Kolejnym krokiem jest analiza struktur już istniejących, zawierających wybrane przez nas komponenty, polegająca na porównaniu geometrii wewnątrz- i międzycząsteczkowej. Idealnie sprawdza się tutaj krystalograficzna baza danych CSD (Cambridge Structural Database), zawierająca obecnie dane krystalograficzne dla ponad 1,2 miliona struktur związków organicznych i metaloorganicznych. Struktury te stanowią prawdziwe bogactwo wiedzy, którą bez wątpienia można wykorzystać do projektowania nowych materiałów krystalicznych od podstaw. Związki zawierające w strukturze interesujące nas komponenty analizuje się pod kątem możliwości łączenia się z innymi cząsteczkami, jonami metali przejściowych i jonami kompleksowymi. Uwagę skupia się przede wszystkim na specyficznych, powtarzających się motywach strukturalnych i układach wiązań wodorowych występujących pomiędzy danymi cząsteczkami. Posiadając wiedzę w tym zakresie projektuje się strukturę związku, a więc aranżuje ułożenie wybranych bloków budulcowych w przestrzeni trójwymiarowej, bazując na sposobach łączenia się poszczególnych komponentów ze sobą [24].

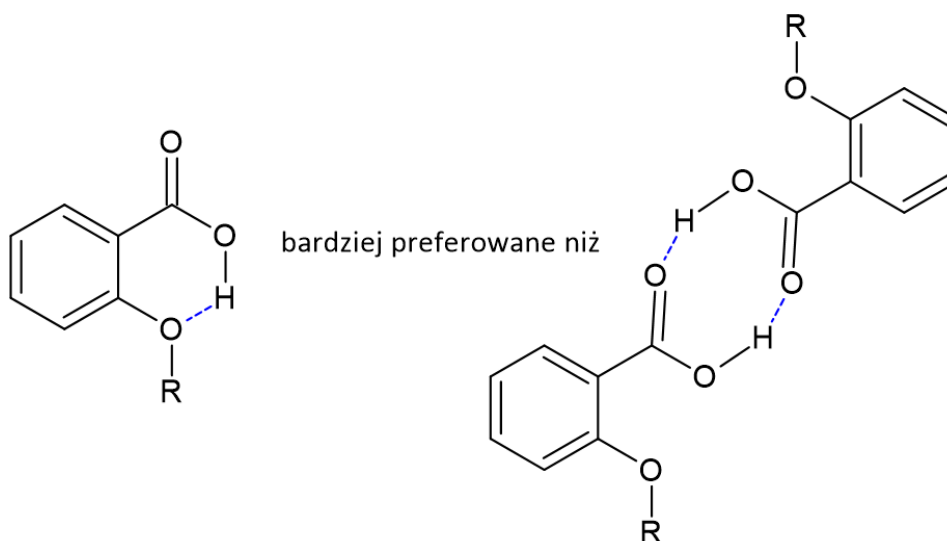
1.4.2. Charakterystyczne motywy strukturalne

Predyspozycja cząsteczek do tworzenia określonych połączeń odgrywa niezwykle istotną rolę w projektowaniu struktury związku, ponieważ wszystkie

oddziaływania pojawiające się pomiędzy wybranymi komponentami determinują strukturę materiału krystalicznego. Podstawę stanowią interakcje międzycząsteczkowe, obejmujące bezkierunkowe siły jonowe i dyspersyjne oraz szereg oddziaływań kierunkowych, takich jak oddziaływania π - π i inne interakcje pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, oddziaływania typu donor-akceptor, jak na przykład: wiązania wodorowe, halogenowe, czy koordynacyjne [25-27].

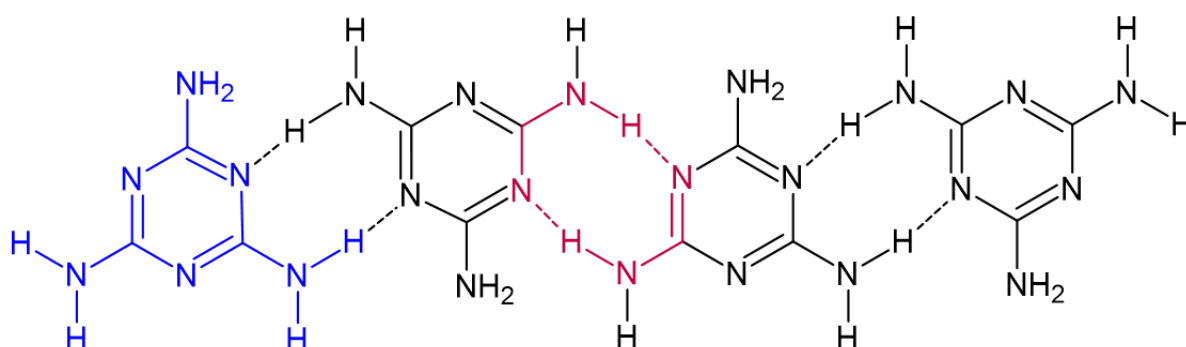
Z oddziaływań wyżej wymienionych zdecydowanie największe zainteresowanie wzbudzają wiązania wodorowe. Ze względu na swoją silną i wysoce kierunkową naturę, stanowią one kluczowe interakcje w chemii supramolekularnej. W inżynierii krystalicznej uznawane są za oddziaływania mające decydujący wpływ na tworzenie i stabilizację struktur krystalicznych ciał stałych, a dopasowanie geometrycznie zgodnych donorów i akceptorów wiązań wodorowych jest jedną z oczywistych i często stosowanych w inżynierii krystalicznej strategii projektowania [28,29]. Niezwykle cenne i pomocne, przy projektowaniu struktur organicznych są zasady zaproponowane przez Etter [30]. Według tych reguł:

- 1) w tworzeniu wiązań wodorowych biorą udział wszystkie dobre donory i akceptory wiązań wodorowych;
- 2) korzystniejsze jest utworzenie sześciocząłowego pierścienia z udziałem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego niż międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, co przedstawiono na Rysunku 9 [31];
- 3) donory i akceptory pozostałe po utworzeniu wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych biorą udział w tworzeniu wiązań międzycząsteczkowych.



Rysunek 9. Preferencja tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Szersze spojrzenie na interakcje międzycząsteczkowe i głębsza analiza wiązań wodorowych występujących w różnych strukturach krystalicznych doprowadziły do utworzenia koncepcji „syntonów supramolekularnych”. Termin ten odnosi się do motywu interakcji międzycząsteczkowych, tworzącego się pomiędzy blokami budulcowymi zwanymi **tektonami**. Motyw ten jest charakterystyczny i dobrze zdefiniowany dla danych jednostek strukturalnych i powtarza się w różnych strukturach krystalicznych („*structural units within supermolecules which can be formed and/or assembled by known or conceivable synthetic operations involving intermolecular interactions*”) [32]. Przykład syntonów dla jednowymiarowej sieci wiązań wodorowych obserwowanych pomiędzy cząsteczkami melaminy przedstawiono na Rysunku 10. Koncepcja ta nie odnosi się tylko i wyłącznie do wiązań wodorowych ale obejmuje różne typy oddziaływań, głównie kierunkowe i o charakterze elektrostatycznym, zarówno silne jak i relatywnie słabe.



Rysunek 10. Układ wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami melaminy w strukturze czystej melaminy z molekularnym blokiem budulcowym (tektonem) zaznaczonym na niebiesko i syntonem supramolekularnym zaznaczonym na czerwono [33].

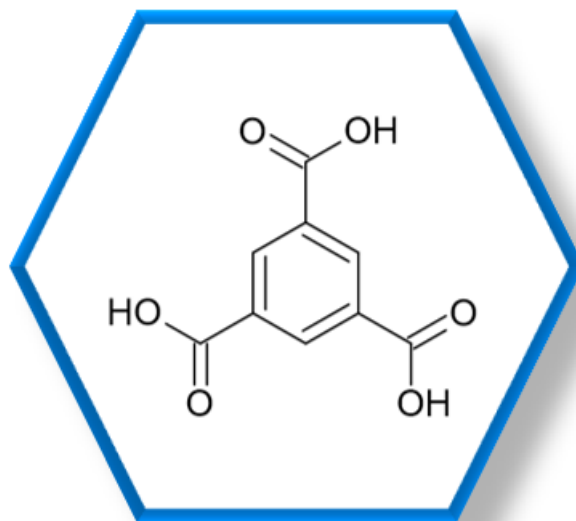
Znajomość syntonów jest niezbędna w inżynierii krystalicznej i zdecydowanie ułatwia przewidywanie a także daje możliwość kontrolowania procesu tworzenia się struktury krystalicznej.

1.4.3. Ligandy wysokosymetryczne w projektowaniu materiałów

Jak już wiadomo, najistotniejszym etapem projektowania nowych materiałów jest dobór odpowiednich bloków budulcowych. Najlepszym wyborem wydają się być ligandy o sztywnych szkieletach, które mają ograniczone możliwości dopasowania się

do sfery koordynacyjnej atomu centralnego. Z tego powodu dużo łatwiej przewidzieć możliwości ułożenia się takiego bloku budulcowego w przestrzeni trójwymiarowej. Idealnie wpisują się w tę koncepcję **płaskie aromatyczne ligandy organiczne** charakteryzujące się wysoką symetrią własną cząsteczki. Natura cząsteczek aromatycznych sprawia, że niektóre interakcje międzycząsteczkowe, jak np. $\pi - \pi$, C-H \cdots O w strukturze krystalicznej są słabsze w porównaniu do O-H \cdots O czy N-H \cdots O w różnych kierunkach. W związku z tym dwuwymiarową kontrolę strukturalną można łatwo osiągnąć w płaszczyznach pierścieni aromatycznych, ale kontrola w trzecim wymiarze jest z reguły nieuchwytna. Wyzwanie polega więc na unikaniu interferencji strukturalnych z konkurencyjnych interakcji [34].

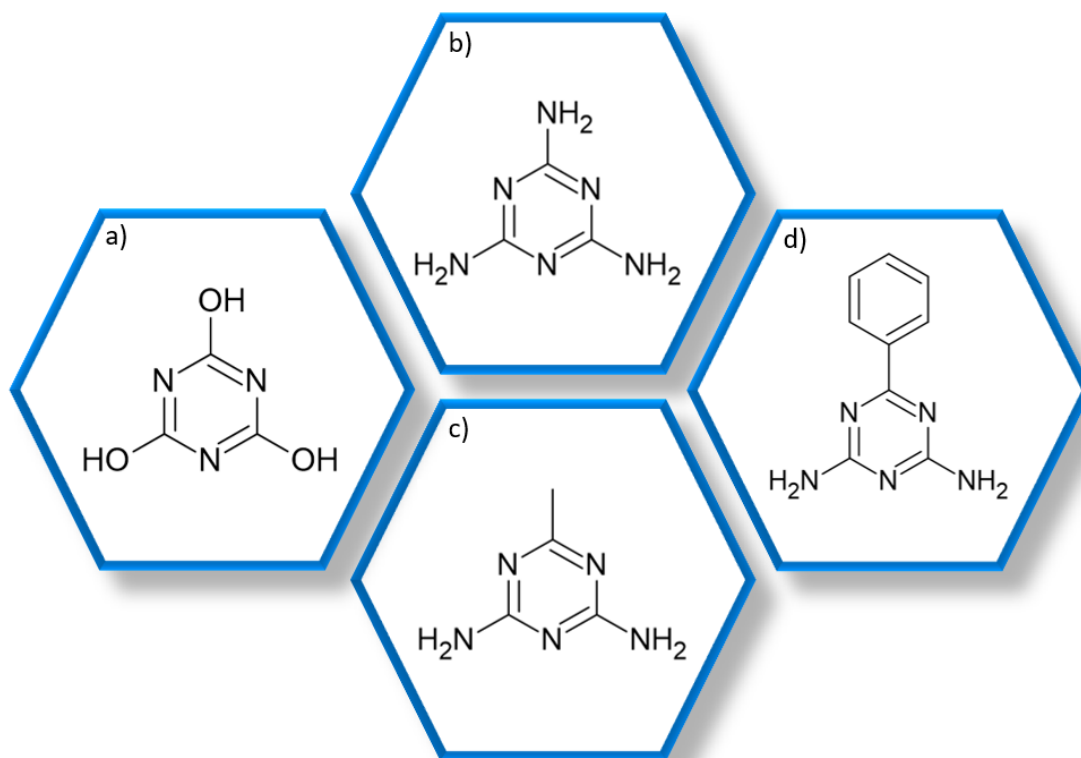
Często wykorzystywanym organicznym ligandem aromatycznym, szczególnie w chemii supramolekularnej, jest **kwasy 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (kwasy trimesowy)**. Strukturę cząsteczki przedstawia Rysunek 11. Trzy grupy karboksylowe stanowią potencjalne miejsca wiążące jony metali, umożliwiając jednocześnie pełnienie roli liganda mostkowego [35]. Ponadto grupy karboksylowe mogą również skutecznie angażować się w tworzenie wiązań wodorowych [36]. Z tych względów kwas trimesowy został wybrany jako jeden z ligandów w prezentowanych badaniach.



Rysunek 11. Wzór strukturalny kwasu trimesowego.

Znaczny potencjał w zastosowaniu jako bloki budulcowe wykazują **heterocykliczne ligandy aromatyczne**. Ich cechy topologiczne oraz możliwość tworzenia licznych oddziaływań międzycząsteczkowych ułatwiają przewidywanie struktury i właściwości oraz uzyskiwanie sieci krystalicznej o wysokiej symetrii [37].

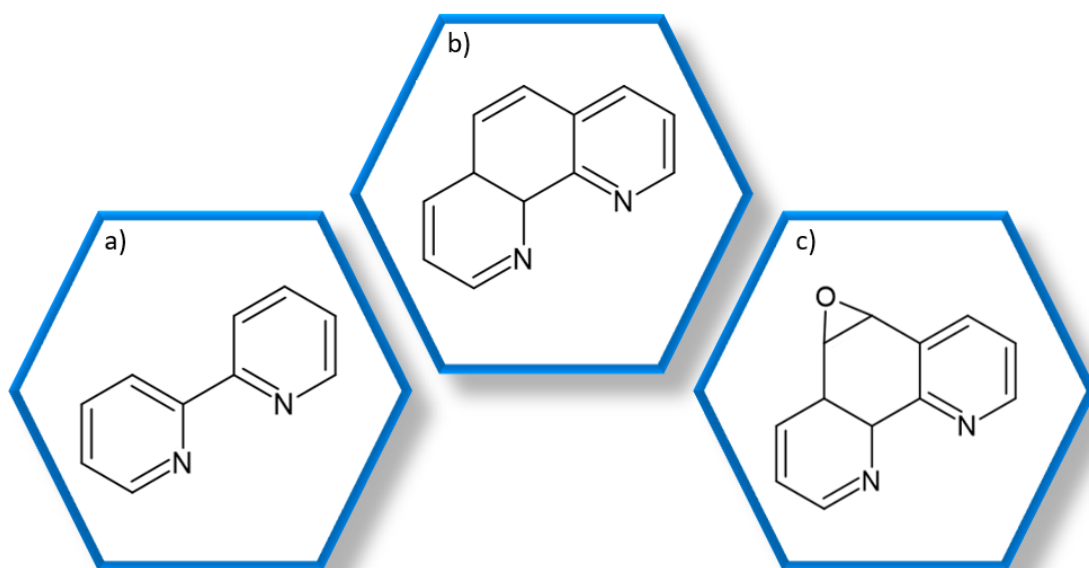
Na szczególną uwagę zasługują **ligandy oparte na triazynie** [38]. Triazyna jest analogiem benzenu posiadającym w pierścieniu trzy atomy azotu. W pochodnych triazyny pozycje 2,4,6 w pierścieniu aromatycznym podstawione są grupami funkcyjnymi, które umożliwiają tworzenie licznych interakcji międzycząsteczkowych. Dodatkowo wolne pary elektronowe zlokalizowane na atomach azotu w pierścieniu wspierają tworzenie wiązań koordynacyjnych i wodorowych. Dzięki temu cząsteczki mogą być wykorzystywane jako wielokleszczowe ligandy (*ang. polydentate ligands*). Ze względu na swoją budowę mogą pełnić rolę zarówno donorów jak i akceptorów wiązań wodorowych, co sprawia, że idealnie sprawdzają się w tworzeniu syntonów w chemii supramolekularnej. Biorąc pod uwagę wymienione wyżej właściwości, w pracy wybrane zostały planarne ligandy o wysokiej symetrii własnej cząsteczki z pierścieniem triazyny podstawionym trzema grupami funkcyjnymi tego samego rodzaju jak **2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna** (melamina) i **1,3,5-triazyno-2,4,6-trion** (kwas cyjanurowy) a także posiadające jeden podstawnik różniący się od pozostałych: grupę metylową $-CH_3$ w przypadku **2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazyny** oraz grupę fenyłową w cząsteczce **2,4-diamino-6-fenylo-1,3,5-triazyny**. Wzory strukturalne związków przedstawia Rysunek 12.



Rysunek 12. Wzory strukturalne: kwas cyjanurowy (a), melamina (b); 2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazyna (c); 2,4-diamino-6-fenylo-1,3,5-triazyna (d).

Ligandy te ze względu na swoje cechy topologiczne wykazują duży potencjał do tworzenia struktur o wysokiej symetrii sieci krystalicznej. W bazie danych CSD zdeponowanych jest dziesięć związków krystalizujących w układzie heksagonalnym posiadających w strukturze melaminę [39], w tym siedem układów, gdzie melamina koordynuje jony metali przejściowych [40]. W przypadku kwasu cyjanurowego znaleziono tylko 3 struktury, w których kwas występuje jako niezwiązana cząsteczka [41]. Z analizy dwunastu struktur zdeponowanych w bazie danych CSD zawierających 2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazynę wynika, że cząsteczki te chętnie wchodzi w sferę koordynacyjną jonów metali przejściowych. Miejscami koordynującymi są tylko atomy azotu obecne w pierścieniu aromatycznym. Najczęściej 2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazyna pełni rolę liganda monodentnego [42] lub bidentnego [43]. Tylko w układzie *KAVPUV* koordynuje przez wszystkie trzy atomy azotu [44]. W przypadku 2,4-diamino-6-fenilo-1,3,5-triazyny, w bazie danych znajdują się 34 struktury, w których cząsteczki związku zachowują się podobnie do 2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazyny. Ligand koordynuje jony metali przejściowych najczęściej przez jeden [45] lub dwa [46] atomy azotu z pierścienia aromatycznego. Tylko w czterech strukturach pełni rolę liganda tridentnego [47].

Interesującą grupę pod względem strukturalnym stanowią **bidentne ligandy chelatowe** często wykorzystywane w chemii koordynacyjnej i supramolekularnej. **2,2'-bipirydyna (bpy)** i **1,10-fenantrolina (phen)** to heterocykliczne związki o charakterze zasadowym zawierające w swojej strukturze dwa atomy azotu, które stanowią donory pary elektronowej. Strukturę związków przedstawia Rysunek 13. W tych sztywnych i płaskich układach atomy azotu rozmieszczone są w idealny sposób pozwalający na wiązanie jonów metali przejściowych, dzięki temu zarówno bpy jak i phen charakteryzują się bogatą chemią związków kompleksowych, wykazujących różnorodne właściwości luminescencyjne [48].

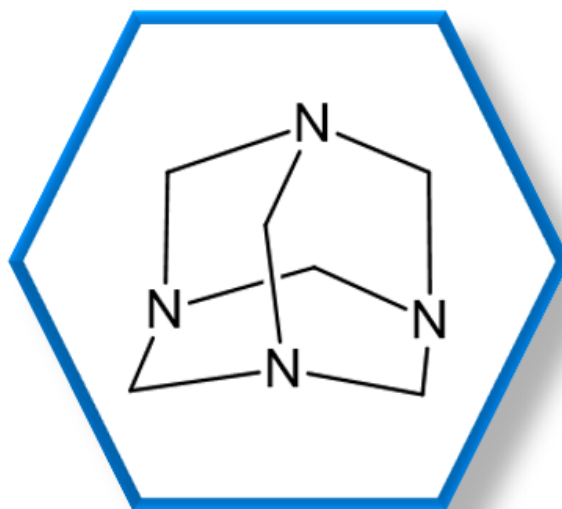


Rysunek 13. Wzory strukturalne: 2,2'-bipirydyna (a); 1,10'-fenantrolina (b); 5,6-epoxy-5,6-dihydro-[1,10]-fenantrolina (c).

[5,6-epoxy-5,6-dihydro-\[1,10\]-fenantrolina](#) jest pochodną phen, która w strukturze zawiera dodatkowy atom tlenu (Rysunek 13c). Dzięki temu związek może pełnić rolę akceptora wiązań wodorowych i umożliwia tworzenie licznych oddziaływań międzycząsteczkowych. Co ciekawe, znalazł potencjalne zastosowanie w chemii biologicznej i medycynie. Epoksydowa grupa wykazuje istotny wpływ na strukturę kompleksu srebra(I) i wspomaga działanie przeciwdrobnoustrojowe i antyproliferacyjne [49]. W bazie danych znajduje się tylko 13 scharakteryzowanych strukturalnie związków zawierających ten ligand [50].

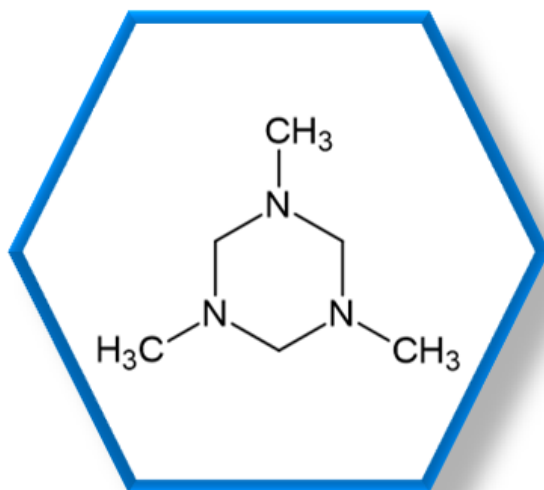
Prostym związkiem heterocyklicznym o dużym potencjale wykorzystywanym w chemii nowych materiałów jako blok budulcowy i łącznik do budowy sieci koordynacyjnych jest [heksametylenotetraamina](#), znana bardziej jako [urotropina](#). Wzór strukturalny związku przedstawiony został na Rysunku 14. Związek ten o strukturze przypominającej klatkę posiada cztery atomy azotu, stanowiące miejsca wiążące jony metali i dające możliwość tworzenia różnych koordynacji od terminalnych jednokleszczowych [51] do mostkowych dwu- [52], trój- [53] i czterokleszczowych [54]. Daje to możliwość otrzymania polimerów koordynacyjnych o niezwykłych sieciach jedno-, dwu- i trójwymiarowych [55]. Ponadto ze względu na charakter akceptora wiązań wodorowych stanowi idealny ligand do budowy struktur supramolekularnych [56]. Aktualna baza danych CSD zawiera ponad 900 struktur

zawierających urotropinę, wśród których znajdują się 33 związki krystalizujące w heksagonalnym układzie krystalograficznym [57].



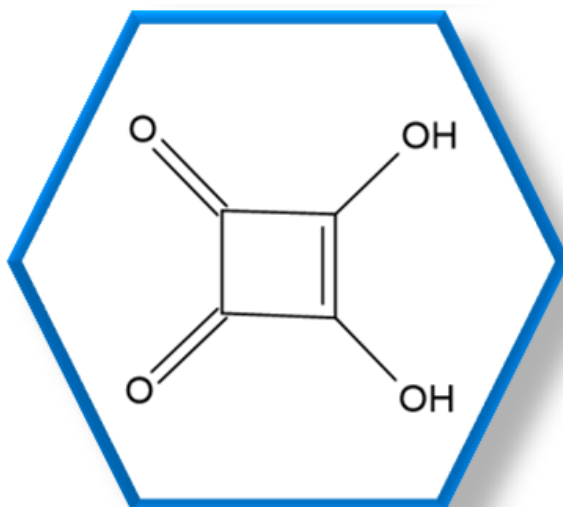
Rysunek 14. Wzór strukturalny urotropiny.

Kolejnym związkiem stosowanym w badaniach jako blok budulcowy o wysokiej symetrii była [1,3,5-trimetyloheksahydro-1,3,5-triazyna \(Me₃TAC\)](#). Mimo że w nazwie związku występuje przyrostek *-triazyna* to jego cząsteczka nie jest oparta na pierścieniu aromatycznym. Wzór strukturalny przedstawia Rysunek 15. Występujące w cząsteczce trzy atomy azotu pomimo związanych grup metylowych, stanowią idealne miejsca koordynujące jony metali. Z analizy zdeponowanych w bazie danych CSD 79 układów zawierających w strukturze Me₃TAC wynika, że najczęściej związek ten pełni rolę liganda chelatującego. Trzy atomy azotu koordynują jeden jon centralny [58]. Tylko w dwóch układach Me₃TAC występuje jako bidentny ligand chelatujący [59]. Związek ten może również pełnić rolę liganda mostkowego, koordynując przez trzy [60] lub dwa atomy azotu [61]. Rzadko zdarza się, aby tylko jeden atom azotu brał udział w wiązaniu koordynacyjnym [62]. Wśród związków znajdujących się w bazie danych tylko trzy krystalizują w heksagonalnym układzie krystalograficznym [63].



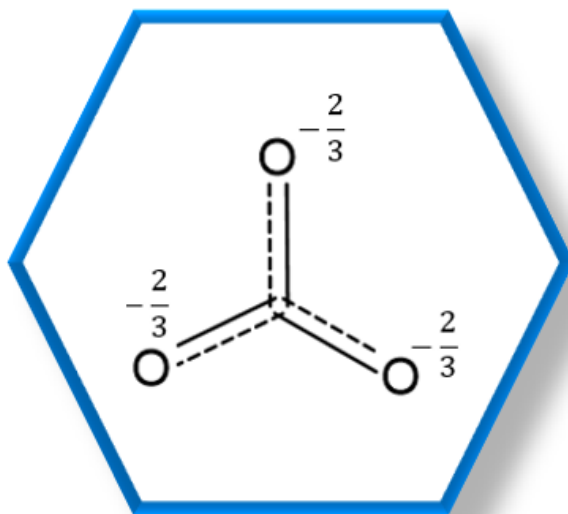
Rysunek 15. Wzór strukturalny Me₃TAC.

Dość słabo rozpowszechnionym wysokosymetrycznym planarnym ligandem jest [3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dion](#), ze względu na swoją charakterystyczną i ciekawą budowę cząsteczki zwany [kwasem kwadratowym](#). Wzór strukturalny przedstawia Rysunek 16. W swojej strukturze posiada cztery atomy tlenu stanowiące potencjalne miejsca wiążące jony metali. Z tego względu może tworzyć różnorodne związki kompleksowe, w których pełni rolę liganda monodentnego [64] oraz mostkowego łączącego dwa [65], trzy [66] a nawet cztery jony centralne [67]. Jest idealnym akceptorem i donorem wiązań wodorowych. Ponadto topologia kwasu kwadratowego pozwala na utworzenie polimerów koordynacyjnych [68]. W bazie danych znaleźć można jedynie 143 układy zawierające w strukturze kwas kwadratowy, z czego 94 to związki kompleksowe.



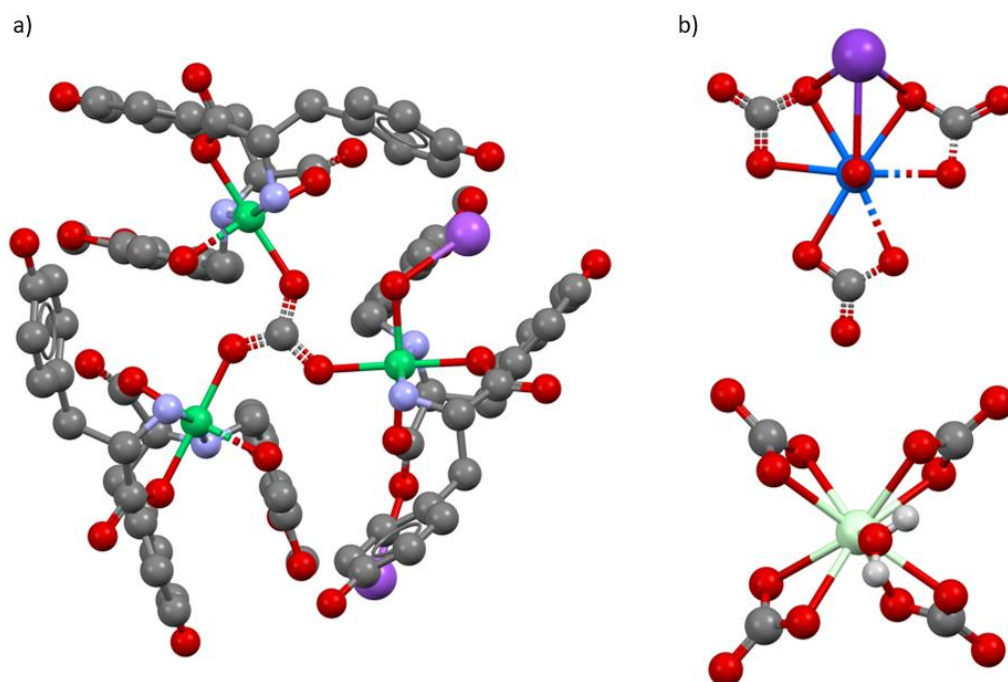
Rysunek 16. Wzór strukturalny kwasu kwadratowego.

Anion węglanowy(IV) CO_3^{2-} , którego wzór strukturalny przedstawia Rysunek 17, charakteryzuje się wysoką symetrią własną D_{3h} .



Rysunek 17. Wzór strukturalny anionu węglanowego(IV).

Ze względu na trzy atomy tlenu idealnie sprawdza się jako ligand mostkowy [69] oraz chelatowy [70] (Rysunek 18). Ponadto może pełnić rolę akceptora wiązań wodorowych. Planarna budowa anionu w połączeniu z wysoką symetrią własną i możliwością tworzenia interakcji międzycząsteczkowych może stanowić czynnik determinujący wysoką symetrię sieci krystalicznej. W strukturach charakteryzujących się wysoką symetrią sieci krystalicznej, środek ciężkości anionu węglanowego(IV) (atom węgla) znajduje się przeważnie w pozycji szczególnej na osi trójrotnej [69,71]. W bazie danych CSD zdeponowanych jest 337 struktur zawierających anion węglanowy, z czego 95 należy do układu heksagonalnego.



Rysunek 18. Anion węglanowy jako ligand mostkowy (*DUZNEU*) (a); chelatowy (*VUSBET* – góra, *WAQVOZ02* – dół) (b).

Połączenie chemii koordynacyjnej i supramolekularnej daje możliwość precyzyjnego określenia zarówno struktury krystalicznej jak i właściwości. Integracja oddziaływań w jednym materiale zapewnia ogromny potencjał modulowania i kontrolowania relacji pomiędzy strukturą a właściwościami.

1.4.4. Przewidywanie struktur krystalicznych

Projektowanie w inżynierii krystalicznej odnosi się raczej do tak zwanego „miękkiego” przewidywania struktury, które oparte jest na występowaniu określonych syntonów, topologii sieci koordynacyjnej, stechiometrii i cech strukturalnych. Nie skupia uwagi na pełnym przewidywaniu szczegółów upakowania komórki elementarnej, symetrii i grupy przestrzennej kryształu. Te elementy uwzględnia natomiast przewidywanie „twarde” struktury krystalicznej, które oparte jest głównie na metodach obliczeniowych. Jest dużo bardziej skomplikowane w porównywaniu do projektowania ze względu na występowanie odmian polimorficznych, solwatów i kokryształów. Wymaga dobrej znajomości najbardziej stabilnej, czy prawdopodobnej struktury cząsteczkowej, co nie jest łatwe w przypadku cząsteczek elastycznych konformacyjnie. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę, że struktura krystaliczna zależna

jest od energii sieci krystalicznej, czynników kinetycznych zarodkowania i wzrostu kryształu [15].

Jednym z podejść przewidywania struktury krystalicznej jest [metoda wyprowadzania modelu upakowania kryształu](#) (ang. *DCP model, Derived Crystal Packing model*). Polega na ekstrakcji periodycznych fragmentów znanej struktury krystalicznej, zwanej fazą macierzystą. Wyodrębnione fragmenty wykorzystywane są następnie do generowania nowych teoretycznych faz potomnych poprzez zastosowanie prawdopodobnych operacji symetrii. Różnice energii sieci między fazami potomnymi zależą od interakcji między fragmentami periodycznymi. Jeśli oddziaływania w obrębie fragmentu są silniejsze w porównaniu do oddziaływań pomiędzy fragmentami wówczas fazy potomne będą miały podobne energie względem siebie i kryształu macierzystego. Z tego względu mogą reprezentować modele strukturalne rzeczywistych polimorfów. Takie podejście umożliwia rozwiązanie problemów zbliźniczenia, epitaksjalnego wzrostu jednej fazy krystalicznej na drugiej, polimorfizmu i polimorfizmu współistniejącego [72].

Typowa procedura obliczeń stosowana w przewidywaniu „twardym” składa się z następujących etapów [15]:

1) Wyznaczenie struktury trójwymiarowej kryształu metodami obliczeniowymi
Na podstawie określonej struktury dwuwymiarowej, czyli danej cząsteczki i wiedzy dotyczącej możliwości tworzonych przez nią oddziaływań, wyznaczana jest struktura 3D przy użyciu procedury optymalizacji energii mechaniki kwantowej. W przypadku cząsteczek elastycznych rozważany jest szereg możliwych konformerów i analizowane są struktury z bazy CSD pod kątem znanych pokrewnych związków w celu wyboru odpowiedniego konformera.

2) Losowe generowanie próbnych struktur krystalicznych
Wykorzystywana jest tak zwana „metoda klastrów” (ang. cluster method), która polega na zastosowaniu najpowszechniejszych elementów symetrii w celu wygenerowania prawdopodobnych dimerów lub małych skupisk cząsteczek (klastrów). Dla uproszczenia zakładane jest $Z' = 1$ i wyprowadzone jest ograniczenie dotyczące możliwych grup przestrzennych obejmujące tylko te najbardziej powszechne.

3) Minimalizacja energii sieci
Stanowi główny etap metod obliczeniowych wyznaczania struktury, w wyniku którego otrzymywane są energie sieci dla wszystkich struktur próbnych, teoretycznie przy zerowej wartości temperatury $T=0K$.

4) Parametryzacja procedury minimalizacji energii

Pomiar ciepła sublimacji kryształu pozwala na weryfikację prawdziwych energii sieci krystalicznej. Dzięki temu możliwa jest parametryzacja procedury minimalizacji energii, która prowadzi do utworzenia rankingu struktur krystalicznych o najniższej możliwej energii sieci, które są uszeregowane według rosnącej wartości energii. O sukcesie procedury świadczy energia w granicach ok. 5 kJmol⁻¹ dla struktury o najniższej energii. Pozostałe struktury o podobnej energii mogą reprezentować możliwe nieodkryte polimorfy.

CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center) co kilka lat organizuje [ślepe testy przewidywania struktur krystalicznych](#) (*ang. blind test*), w ramach których sprawdzane są najnowsze sposoby obliczeń. Testy obejmują cząsteczki, których struktura krystaliczna jest znana administratorom testów ale nie jest udostępniana uczestnikom. Ostatni przeprowadzony test obejmował pięć układów: małą prawie sztywną cząsteczkę, polimorficzny kandydat na lek, hydrat soli chlorkowej, kokryształ oraz elastyczną cząsteczkę [73]. Na podstawie diagramów 2D testowanych związków przedstawiane są trzy przewidywania dotyczące najbardziej prawdopodobnej struktury dla każdego z nich. Nie ma ograniczeń dla grupy przestrzennej i dozwolone są struktury o $Z'=1$ i $Z'=2$ [74]. Wyniki przeprowadzonych testów wskazują, że większość przewidywań zakończyła się sukcesem i uzyskane struktury są poprawne. Najłatwiejsze do przewidzenia są struktury zbudowane z cząsteczek o stosunkowo prostej budowie, sztywne i pozbawione giętkich łańcuchów bocznych. Wyznaczenie struktur złożonych z cząsteczek o wielu konformacyjnych stopniach swobody i możliwości tworzenia licznych interakcji międzycząsteczkowych jest o wiele bardziej skomplikowane. Wynika to z bardzo zbliżonych wartości energii sieci lub podobnej stabilności struktur krystalicznych możliwych konformerów i polimorfów w określonych warunkach [75].

1.5. Rentgenografia strukturalna

1.5.1. Promieniowanie rentgenowskie

Natura światła opisywana jest przez fizykę za pomocą dwóch modeli, według których światło można traktować jako fale lub jako cząstki: fotony, kwanty. Wprowadzone modele wyrażają różne aspekty kwantowo – mechanicznej interpretacji światła i określają podstawową własność materii, jaką jest dualizm korpuskularno –

falowy. Według hipotezy postawionej przez Louisa de Broglie'a w 1924 roku, każdej cząstce można przypisać falę o długości opisanej wzorem:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

gdzie

h – stała Plancka,

p – pęd cząstki

Oznacza to, że materia, a więc elektrony, protony i innego rodzaju cząstki wykazują charakter zarówno falowy jak i cząsteczkowy. Podobnie jest w przypadku światła i każdego innego promieniowania elektromagnetycznego, których charakter falowy i cząsteczkowy można powiązać prostym wzorem Plancka:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

gdzie: E - energią fotonu,

c – prędkość światła ($\sim 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$),

λ – długość fali,

h – stała Plancka ($6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$).

Promieniowanie rentgenowskie to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali znacznie krótszej od światła widzialnego, w zakresie pomiędzy nadfioletem a promieniowaniem gamma. Zostało odkryte przez Wilhelma Conrada Roentgena. 22 grudnia 1895 roku wykonał on pierwsze w historii zdjęcie rentgenowskie, na którym zarejestrował rękę swojej żony. Słynne zdjęcie kośćca z widocznym na palcu pierścieniem zapisało się na kartach historii jako przełomowe odkrycie dla całego środowiska naukowego, a w szczególności medycyny z zakresu diagnostyki chirurgicznej i przyczyniło się do rozwoju rentgenografii i radiologii [76].



Rysunek 19. Pierwsze zdjęcie rentgenowskie wykonane przez Röntgen, przedstawiające dłoń jego żony, zaprezentowane na zebraniu Towarzystwa Fizykalno – Lekarskiego (Physikalisch-Medizinische Gesellschaft zu Würzburg) w styczniu 1896 roku w Würzburgu [77].

1.5.2. Zjawisko dyfrakcji

Znajomość struktury materii na poziomie atomowym jest warunkiem koniecznym do zrozumienia i przewidywania właściwości istotnych pod względem naukowym i technologicznym materiałów. Struktura materiału to uśrednione w czasie i przestrzeni periodyczne położenia atomów w wyidealizowanej, trójwymiarowej sieci krystalicznej. Występujące w sieci niedoskonałości, dyslokacje i wszelkiego rodzaju zaburzenia tworzą tak zwaną mikrostrukturę, która często odpowiada za charakterystyczne właściwości materiału. Określenie pełnej struktury ciała krystalicznego umożliwiają metody dyfrakcyjne, zwłaszcza rentgenowska analiza strukturalna. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią przebiega na różne sposoby. Gdy fotony promieniowania padającego posiadają wystarczająco dużą energię mogą spowodować wybite elektronu z wewnętrznych powłok atomu próbki, na którą padają. W wyniku uzupełniania wybitych elektronów, elektronami z wyższych poziomów energetycznych następuje emisja promieniowania o długości fali charakterystycznej dla wzbudzanego atomu. Takie promieniowanie nosi nazwę fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego. Niektóre fotony wiązki pierwotnej promieniowania rentgenowskiego ulegają rozproszeniu na atomach materiału próbki. Niekiedy zderzenie fotonów z elektronami atomów powoduje nadanie

elektronom pewnej energii kinetycznej kosztem zmniejszenia energii fotonu i zmiany jego kierunku. Skutkiem tego jest powstanie promieniowania rentgenowskiego o długości fali większej niż wiązki padającej, czyli niekoherentnego (niespójnego) promieniowania rozproszonego. Zjawisko to nosi nazwę efektu Comptona. Promieniowanie rozproszone o takiej samej długości fali jak padające promieniowanie rentgenowskie, o stałej różnicy faz względem promieniowania padającego, zwane jest natomiast promieniowaniem koherentnym, lub inaczej spójnym. Źródłem tego rodzaju promieniowania są elektrony. Wraz ze wzrostem liczby elektronów wzrasta zdolność rozpraszania atomu. Promieniowanie koherentne rozchodzi się we wszystkich kierunkach i może ulegać interferencji [78].

Zjawisko rozpraszania i interferencji promieniowania określane jest mianem dyfrakcji. Interferencja koherentnego promieniowania rentgenowskiego na elektronach materiału krystalicznego przyczynia się do selektywnego wzmocnienia niektórych wiązek promieniowania. Takie wzmocnienie obserwowane jest jedynie w określonych kierunkach, natomiast w kierunkach pozostałych następuje osłabienie lub całkowite wygaszenie promieniowania. W kierunkach, w których zachodzi interferencja konstruktywna, powstają tak zwane refleksy dyfrakcyjne, stanowiące podstawę rentgenowskiej analizy strukturalnej. Zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na ciałach krystalicznych było przedmiotem niezależnych rozważań Maxa von Lauego, Williama H. i Williama L. Braggów oraz Paula Ewalda.

Prosty kryształ, w którym motywem sieci krystalicznej jest pojedynczy atom, można uznać za zbudowany z rzędów atomów rozchodzących się w trzech wymiarach. Każdy z atomów stanowi centrum rozpraszania promieniowania padającego. Rozważając jednowymiarowy przypadek dyfrakcji dla fal rozpraszanych przez atomy położone w odległości a od siebie wzdłuż kierunku x , warunek konstruktywnej interferencji można sprowadzić do różnicy dróg fal rozproszonych przez sąsiednie atomy, przy czym różnica ta musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali (Rysunek 20):

$$(AC - DB) = a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = n_x\lambda$$

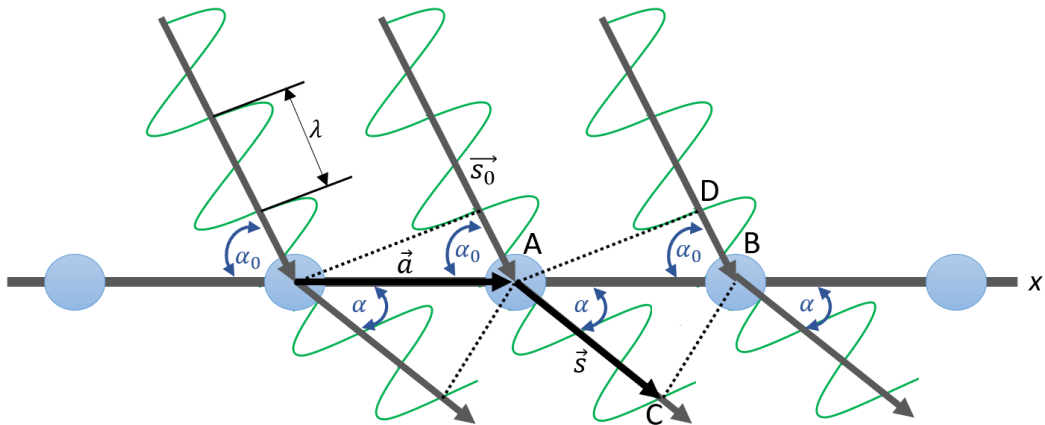
gdzie

a – odległość między sąsiednimi atomami

α – kąt między wiązką ugiętą a osią x ,

α_0 – kąty między wiązką padającą a osią x ,

n_x – liczba całkowita (rzęd dyfrakcji).



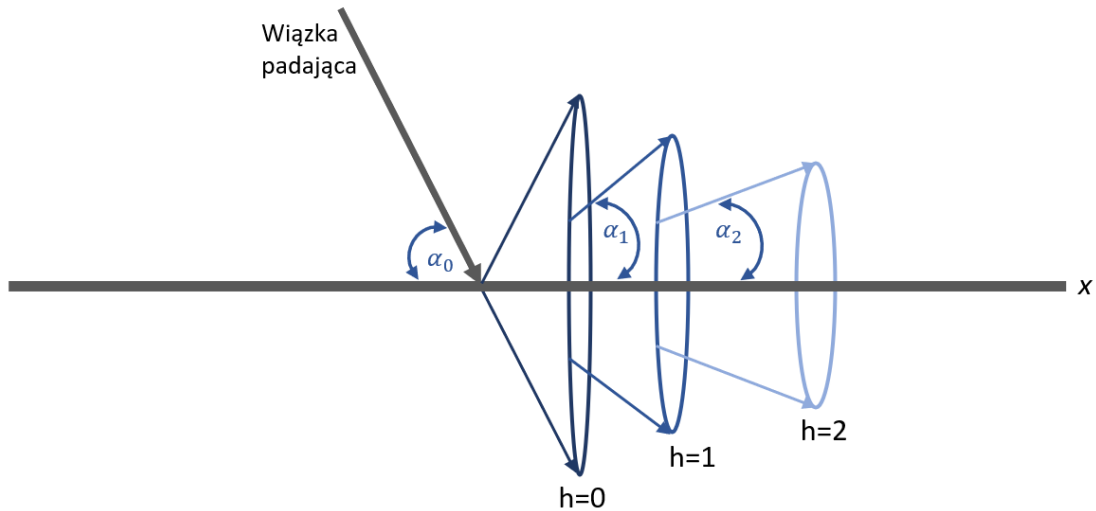
Rysunek 20. Geometria dyfrakcji promieni rentgenowskich na jednowymiarowej sieci atomów położonych wzdłuż kierunku x .

Zakładając, że \vec{a} jest wektorem opisującym odległość między dwoma kolejnymi atomami rozpraszającymi oraz, że \vec{s}_0 i \vec{s} są wektorami jednostkowymi odpowiednio wzdłuż kierunków wiązki padającej i ugiętej, warunek dyfrakcji można zapisać w notacji wektorowej jako:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = n_x \lambda$$

$$\vec{a} \cdot \vec{S} = h.$$

Jest to pierwszy warunek Lauego dotyczący dyfrakcji na prostej sieciowej, gdzie \vec{S} jest wektorem opisującym różnicę dróg między falami rozpraszonymi przez sąsiednie atomy. Warunek ten spełniają fale ugięte pod kątem α układające się na tworzących stożków współosiowych wokół kierunku \vec{a} . Stożki dyfrakcyjne powstające w wyniku rozpraszania wiązki padającej na sąsiednich atomach położonych wzdłuż kierunku x , pod różnymi kątami α_i przedstawia Rysunek 21.



Rysunek 21. Stożki dyfrakcyjne reprezentujące utworzone przez promienie rozproszone na atomach położonych wzdłuż kierunku x , z różnicami dróg promieni padającego i ugiętego równych odpowiednio 0λ ($h=0$), 1λ ($h=1$), 2λ ($h=2$).

Pierwszy warunek Lauego można rozszerzyć do trójwymiarowej sieci atomowej, rozpatrując rozproszenie wiązki padającej na atomach położonych wzdłuż dwóch dodatkowych kierunków: y i z . Rozważania prowadzą do uzyskania trzech równań Lauego [80]:

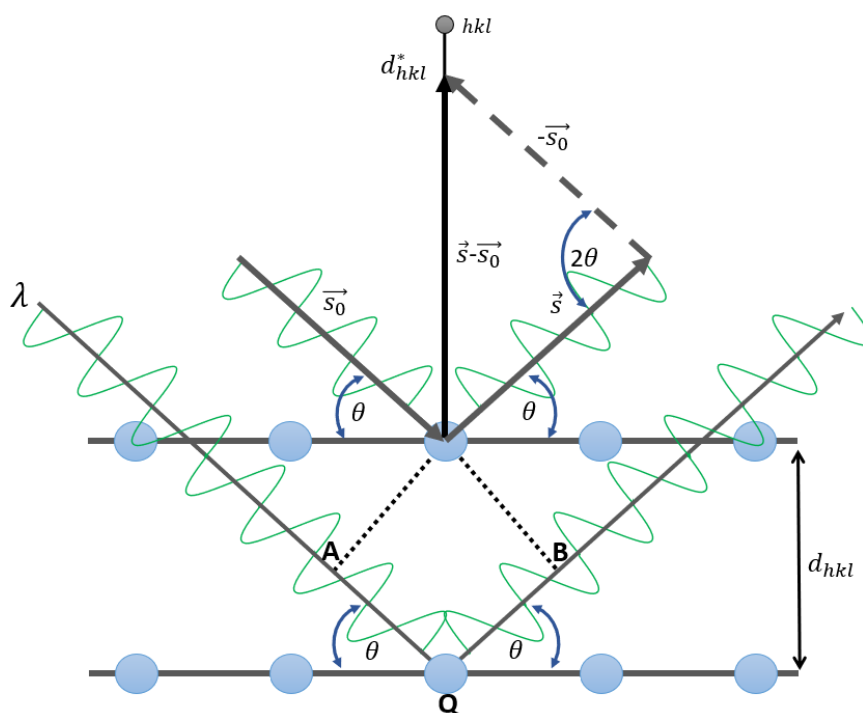
$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \vec{S} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{S} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{S} &= l\end{aligned}$$

Interferencyjne wzmocnienie wiązek ugiętych na atomach w trójwymiarowej sieci krystalicznej nastąpi tylko w przypadku, gdy wszystkie trzy równania Lauego są spełnione jednocześnie. Jest to równoważne z warunkiem geometrycznym, dotyczącym występowania wiązek ugiętych tylko w tych kierunkach, w których przecinają się trzy stożki Lauego utworzone wokół osi x , y i z . Każda ugięta wiązka opisywana jest przez trzy liczby całkowite h , k i l , które reprezentują wskaźniki odbijających płaszczyzn sieciowych w kryształach. Otrzymane w ten sposób spektrum definiowane jest przez jednostkowe wektory sieci odwrotnej \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* , które można wyrazić za pomocą wektorów jednostkowych sieci rzeczywistej:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}\end{aligned}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}$$

Nieco inny sposób opisu dyfrakcji promieni rentgenowskich zaproponowany został przez Lawrence'a i jego ojca Williama Henry'ego Braggów. Sieć krystaliczna rozpatrywana jest w tym przypadku jako zbiór równoległych względem siebie płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach hkl , odseparowanych od siebie o odległość d_{hkl} , zwaną odległością międzypłaszczyznową, wynikającą z geometrii sieci krystalicznej. Zjawisko wzmocnienia interferencyjnego przedstawia się jako ugięcie wiązki padającej od zespołu równoległych płaszczyzn sieciowych, co obrazuje Rysunek 22.



Rysunek 22. Graficzna reprezentacja dyfrakcji promieni rentgenowskich zachodzącej zgodnie z prawem Bragga. Wektory $(\vec{s} - \vec{s}_0)$ i d_{hkl}^* są równoległe, a stosunek modułów wynosi λ .

Różnica dróg promieni rozproszonych na dwóch równoległych względem siebie płaszczyznach sieciowych jest dana wzorem:

$$(AQ + QB) = (d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta) = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Konstruktywna interferencja zachodzi tylko wówczas, gdy różnica dróg promieni rozproszonych jest równa całkowitej długości fali promieniowania padającego. Te proste rozważania geometryczne prowadzą do uzyskania równania zwanego prawem

Bragga, które w jednoznaczny sposób określa kierunek rozchodzenia się wzmocnionego promieniowania interferencyjnego [80]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

gdzie:

d_{hkl} – odległość między sąsiednimi płaszczyznami sieciowymi

θ – kąt dyfrakcji

n – rząd odbicia (ugięcia), przyjmuje wartości całkowite

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego

Prawo Bragga można również przedstawić w notacji wektorowej. Zakładając, że \vec{s} i \vec{s}_0 są wektorami jednostkowymi wzdłuż kierunków wiązki odpowiednio ugiętej i padającej, to wektor wyrażający ich różnicę ($\vec{s} - \vec{s}_0$) jest równoległy do wektora sieci odwrotnej d_{hkl}^* . Wektorową reprezentację zjawiska dyfrakcji zgodnie z prawem Bragga przedstawia Rysunek 22. Stosunek modułów obu wektorów: $|(\vec{s} - \vec{s}_0)| = 2\sin\theta$ i $|d_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$ jest równy λ , stąd prawo Bragga można zapisać w postaci:

$$\frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

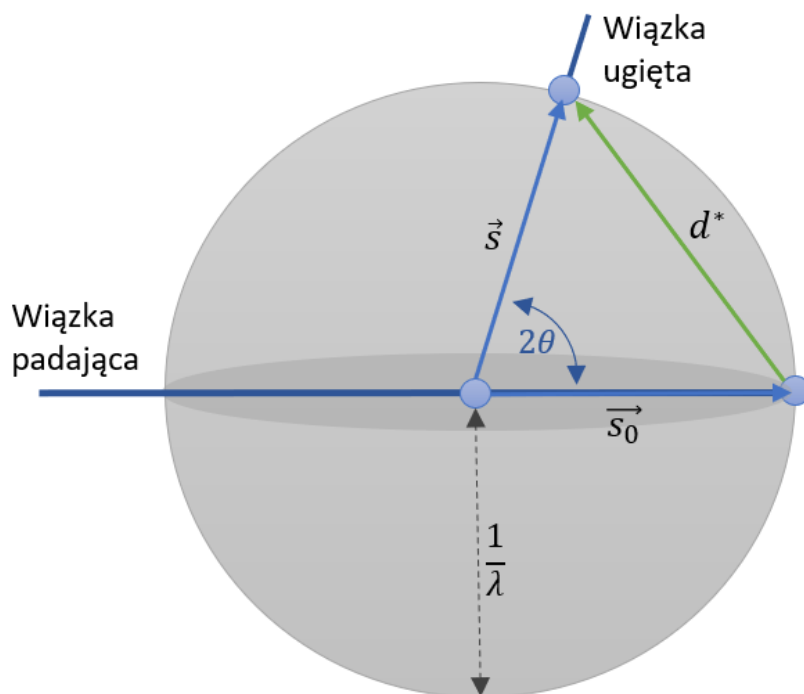
Konstruktywna interferencja zachodzi gdy wektor $\frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda}$ pokrywa się z wektorem d_{hkl}^* w sieci odwrotnej.

Prosta geometryczna interpretacja warunku dyfrakcji zaproponowana została przez Ewalda, który w swoich rozważaniach uwzględnił wiązkę padającą o pewnym wektorze falowym \vec{s}_0 i długości λ . W konstrukcji Ewalda przyjmuje się, że długość wektora \vec{s}_0 jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali padającej. Jeżeli fala padająca ulega rozproszeniu elastycznemu to długość fali pozostaje taka sama. Wówczas każda fala rozproszona charakteryzuje się innym wektorem falowym \vec{s} o takiej samej długości fali jak wektor \vec{s}_0 .

$$|\vec{s}_0| = |\vec{s}| = \frac{1}{\lambda}$$

Kąt pomiędzy wektorami falowymi \vec{s}_0 i \vec{s} wynosi 2θ . Nakładając na te dwa wektory sieć odwrotną w taki sposób aby koniec wektora \vec{s}_0 pokrywał się z początkiem sieci, można zauważyć, że dyfrakcja w kierunku \vec{s} nastąpi tylko wtedy, gdy koniec wektora będzie pokrywał się z punktem (węzłem) sieci odwrotnej. Biorąc pod uwagę, że długości wektorów falowych \vec{s}_0 i \vec{s} są identyczne, to końce wszystkich wektorów

falowych wiązek ugiętych będą leżały na powierzchni kuli o promieniu $\frac{1}{\lambda}$, zwanej sferą Ewalda. Konstrukcja sfery Ewalda przedstawiona została na Rysunku 23 [81].



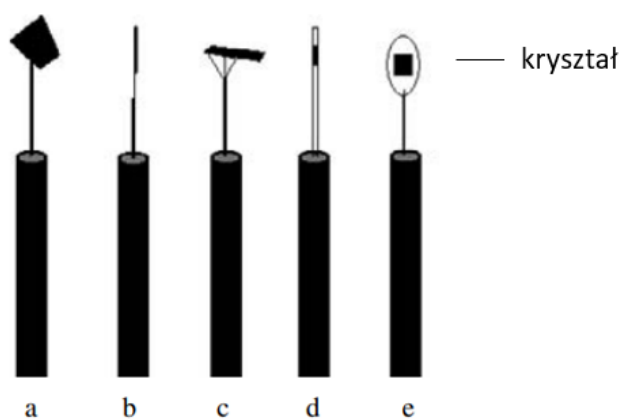
Rysunek 23. Konstrukcja Ewalda, w środku sfery znajduje się kryształ, początek sieci odwrotnej to punkt gdzie wiązka padająca przebija sferę.

Sfera Ewalda i sieć odwrotna stanowią niezwykle istotne narzędzia w wizualizacji i interpretacji trójwymiarowych dyfraktogramów uzyskiwanych w pomiarach dyfrakcyjnych z użyciem nie tylko monokryształów ale także próbek proszkowych.

1.5.3. Dyfraktometria rentgenowska

Najczęściej stosowaną techniką określania struktury ciał krystalicznych jest tak zwana analiza strukturalna pojedynczego kryształu (*ang. single crystal analysis*). Prawidłowa interpretacja uzyskanych w pomiarze rentgenogramów uzależniona jest od jakości wybranego do badania monokryształu a także od jego odpowiedniego zorientowania w kamerze rentgenowskiej. Zwykle wykorzystuje się kryształy o rozmiarach w zakresie 0,1 – 0,5 mm w każdym kierunku, które przed zamontowaniem na główce goniometru należy dokładnie obejrzeć pod mikroskopem polaryzacyjnym w celu wyeliminowania pozrastanych i zbliźnionych kryształów. W świetle

spolaryzowanym przy obrocie stolika mikroskopu wraz z monokryształem o 90° obserwuje się naprzemienne, równomierne rozjaśnianie i ściemnianie kryształu. Jeżeli analizowany kryształ jest zbliźniaczony, albo oglądana próbka składa się z pozrastanych ze sobą kryształów, to przy innym ustawieniu kątowym rozjaśnia się tylko pewna część kryształu. Taki obiekt nie nadaje się do badań rentgenograficznych. Wyselekcjonowany, dobrej jakości kryształ, który jest stabilny w warunkach otoczenia, takich jak powietrze, światło i wilgoć, przymocowywany jest za pomocą kleju lub oleju do specjalnej igły lub pętelki. Różne sposoby montowania kryształu przedstawia Rysunek 24. W przypadku kryształów nietrwałych, wrażliwych na warunki zewnętrzne, ulegających rozpadowi, na przykład na skutek desolwatacji, pomiary wykonywane są z użyciem kapilary. Kryształy wraz z roztworem macierzystym umieszczane są w szklanej kapilarze o cienkich ściankach.



Rysunek 24. Niektóre metody mocowania kryształów: na włóknie szklanym (a); na światłowodzie dwufazowym (b); na włóknie szklanym zwieńczonym kilkoma krótkimi odcinkami wełny szklanej (c); w rurce kapilarnej (d); w pętelce z włókna z kroplą roztworu (e) [82].

Przyklejony kryształ umieszczany jest na główce goniometrycznej i montowany na głowicy goniometru w dyfraktometrze. Przed pomiarem kryształ należy odpowiednio zorientować i wycentrować, tak aby jego środek nie przemieszczał się w trakcie obrotów związanych z pomiarem dyfrakcyjnym [82].

Uzyskanie monokryształów o odpowiedniej wielkości i jakości, nadających się do pomiaru, często wiąże się z wymagającymi czasu próbami optymalizacji procesu syntezy i doboru metod krystalizacji. Niejednokrotnie okazuje się, że dany produkt można otrzymać wyłącznie w postaci polikrystalicznej. W takim wypadku najbliższą i

najskuteczniejszą alternatywą uzyskania informacji o strukturze materiału jest technika zwana dyfraktometrią proszkową. W przypadku tej techniki otrzymujemy informację o całym materiale wypełniającym uchwyt pomiarowy, co stanowi zdecydowanie przewagę nad analizą monokryształów, która dostarcza wiedzy jedynie dla pojedynczego kryształu wybranego z całej próbki. Ponadto dyfrakcja proszkowa jest techniką rutynowo stosowaną do określania właściwości mikrostrukturalnych i charakteryzowania nieporządku w materiałach krystalicznych. Umożliwia badanie naprężeń wewnętrznych i tekstury krystalograficznej, czyli uprzywilejowanej orientacji kryształitów a także wyznaczanie ich wielkości. Dyfrakcja proszkowa stanowi kluczowe narzędzie do charakteryzowania materiałów. Daje możliwość nie tylko analizy jakościowej, której celem jest określenie faz krystalicznych znajdujących się w danej próbce o nieznanym składzie, ale także analizy ilościowej, która dostarcza informacji o procentowym udziale danego składnika w badanej mieszaninie [83].

Pomiary dyfrakcyjne wykonywane są przy użyciu promieniowania monochromatycznego, czyli o ściśle określonej długości fali. Do powszechnie stosowanych źródeł promieniowania w dyfrakcji proszkowej należą lampy rentgenowskie o anodzie wykonanej z miedzi (długość fali $\lambda_{Cu} = 1,54178 \text{ \AA}$) oraz molibdenu (długość fali $\lambda_{Mo} = 0,71073 \text{ \AA}$). W trakcie pomiaru długość fali promieniowania jest stała w czasie, zmianie ulega natomiast kąt padania promieniowania, w sposób umożliwiający 'odbicie' od płaszczyzn sieciowych należących do wszystkich możliwych zespołów równoległych względem siebie płaszczyzn sieciowych. Rezultatem przeprowadzonych pomiarów jest dyfraktogram, przedstawiający zależność intensywności refleksu od kąta braggowskiego 2θ . Rejestrowany obraz dyfrakcyjny jest niepowtarzalnym układem położenia refleksów charakterystycznym dla danej fazy krystalicznej. Można powiedzieć, że jest pewnego rodzaju odciskiem palca, który pozwala zidentyfikować substancję.

Proszkowy obraz dyfrakcyjny stanowi bogate źródło wiedzy, dotyczącej nie tylko czystości substancji krystalicznej. Do opisu dyfraktogramu wykorzystuje się położenia zarejestrowanych maksimumów, ich intensywności oraz kształt. Każdy z wymienionych parametrów zawiera informacje na temat struktury krystalicznej i właściwości badanego materiału a także parametrów instrumentalnych. Położenie refleksów dyfrakcyjnych na skali kąta 2θ zależy od parametrów komórki elementarnej, czyli długości periodów a_0 , b_0 , c_0 i kątów α , β , γ . Każde zarejestrowane maksimum odpowiada płaszczyźnie sieciowej o danych wskaźnikach Millera hkl . Intensywność

refleksów uwarunkowana jest rodzajem i przestrzennym rozmieszczeniem atomów w komórce elementarnej. Na kształt maksimów natomiast, który opisywany jest za pomocą funkcji kształtu linii, szerokości połówkowej FWHM, parametrów asymetrii, wpływa specyfika aparatury pomiarowej oraz wielkość krystalitów w badanej próbce. Dobrej jakości dyfraktogram przedstawia wyraźnie rozseparowane, ostre maksima o dość wysokiej intensywności w zakresie niskokątowym. Szerokie maksima są sygnałem słabo wykształconych krystalitów. Proszkowy obraz dyfrakcyjny pozwala również wykryć obecność fazy amorficznej w próbce. Obserwuje się wówczas wyraźne podniesienie tła, tak zwane garby amorficzne o szerokości kilku stopni, co spowodowane jest niekoherentnym rozpraszaniem promieniowania padającego i świadczy o braku uporządkowania struktury [84].

Porównując metody badań dyfrakcyjnych na monokryształach i preparatach polikrystalicznych można zauważyć, że w eksperymencie dyfrakcyjnym z użyciem pojedynczego kryształu wiązka monochromatycznych promieni rentgenowskich pada na odpowiednio zamontowany i zorientowany monokryształ. Silne refleksy dyfrakcyjne obserwowane są jedynie dla pewnych, ściśle określonych orientacji monokryształu, przy których spełniony jest warunek Bragga w odniesieniu do jednej z rodzin płaszczyzn sieciowych. Aby obserwować odbicia Bragga od różnych grup płaszczyzn sieciowych, należy obracać monokryształ rejestrując jednocześnie położenia wiązek odbitych. W obrazach dyfrakcyjnych uzyskiwanych dla monokryształów występują setki, bądź nawet tysiące, rozseparowanych linii, z których każda niesie informację strukturalną. W eksperymencie proszkowym, zamiast pojedynczego kryształu wykorzystywana jest próbka w postaci proszku, a więc składająca się z losowo zorientowanych krystalitów, których ułożenia nie można kontrolować. Padające promieniowanie rentgenowskie ulega ugięciu na różnie zorientowanych płaszczyznach sieciowych. Warunek dyfrakcji spełniony jest więc wielokrotnie dla wszystkich możliwych kątów braggowskich. Można stwierdzić, że każde z ziaren krystalicznych tworzy własny dyfraktogram, a poszczególne refleksy rejestrowane są tworząc charakterystyczne okręgi, którym można przypisać wskaźniki hkl . Klasyczny dyfraktogram proszkowy jest przekrojem poprzez tworzące się okręgi, czyli jest wykresem dwuwymiarowym. Taka rejestracja danych powoduje nakładanie się linii, zwłaszcza w zakresie wysokokątowym, co skutkuje tym, że na proszkowym obrazie dyfrakcyjnym wiarygodnie można określić intensywności jedynie kilkudziesięciu linii. Tekstura i szybki zanik intensywności dodatkowo utrudniają interpretację [81].

1.6. Wyznaczanie struktur krystalicznych

1.6.1. Przygotowanie próbki polikrystalicznej

Uzyskanie dobrej jakości dyfraktogramu proszkowego wymaga równomiernego rozłożenia wszystkich możliwych orientacji krystalograficznych krystalitów tworzących próbkę. Taki przypadek jest oczywiście wyidealizowany i niestety nie ma odzwierciedlenia w rzeczywistości. W pomiarach próbek rzeczywistych, które nie wykazują uprzywilejowanej orientacji, jakość obrazu dyfrakcyjnego można poprawić poprzez zmniejszenie wielkości ziaren tworzących próbkę i zwiększenie tym samym populacji krystalitów o równomiernym rozkładzie orientacji. W tym celu odpowiednio przygotowaną próbkę uciera się przy użyciu moździerza i ucieraka (pot. tłuczka), a następnie umieszcza na specjalnie przystosowanym do tego uchwycie i dociska aby uzyskać, gładką powierzchnię. Pomiar wykonywany jest wówczas w geometrii Bragga – Brentano. W przypadku próbek nietrwałych w warunkach otoczenia, ulegających rozpadowi po wyjęciu z roztworu macierzystego, badania prowadzone są z użyciem szklanej, cienkościennej kapilary, a pomiar wykonywany jest w geometrii Debye'a – Scherrera. Początkowo kapilarę wypełnia się roztworem macierzystym, w którym wykrył się produkt, a następnie wprowadza się za pomocą pipety drobnokrystaliczny materiał. Próbka powinna być dość gęsto upakowana, tak aby zminimalizować ilość wolnych przestrzeni pomiędzy krystalitami. Przygotowaną w ten sposób kapilarę zatapia się za pomocą wosku w metalowym uchwycie i umieszcza w główce goniometru. W badaniach stosowane są kapilary o przekroju w zakresie 0,3 – 1 mm. Optymalna ilość próbki to około 10 mg. W obu opisanych przypadkach próbka jest obracana w czasie trwania pomiaru, w celu uśrednienia rozkładu orientacji.

1.6.2. Rejestrowanie danych

W pomiarach rentgenograficznych materiałów proszkowych wykorzystywane są najczęściej dwa rodzaje geometrii dyfrakcji: transmisyjna i odbiciowa. Para-ogniskująca geometria odbiciowa, powszechnie znana jako geometria „Bragga – Brentano” pozwala na uzyskanie wysokiej intensywności wiązek ugiętych, ze względu na stosunkowo dużą ilość badanej próbki oraz dobrej rozdzielczości. Niestety, biorąc pod uwagę sposób przygotowania próbki do pomiaru, istnieje możliwość pojawienia się preferowanej orientacji krystalitów. W przypadku geometrii transmisyjnej „Debye'a – Scherrera” łatwiej uniknąć preferowanej orientacji, ponieważ próbka umieszczana jest w kapilarze

bez dociskania i wygładzania powierzchni. Poza tym obraz dyfrakcyjny tworzony jest wynikiem oddziaływania wiązki padającej z całą objętością materiału a nie tylko jego powierzchnią. Główną wadą stosowania tej geometrii jest mały przekrój próbki, co przyczynia się do niskiej intensywności wiązki ugiętej. Duża część promieniowania rentgenowskiego nigdy nie dociera do próbki i zostaje rozproszona w powietrzu. W celu zniwelowania tego efektu, stosuje się w pomiarach wyspecjalizowaną optykę, taką jak zwierciadła równoległe lub skupiające. Innym sposobem jest wykorzystanie promieniowania synchrotronowego, które pozwala na uzyskanie dużej intensywności skolimowanej wiązki padającej. Dodatkową zaletą geometrii transmisyjnej jest mała grubość próbki, dzięki czemu rejestrowane maksima dyfrakcyjne są węższe w porównaniu do refleksów uzyskiwanych w geometrii odbiciowej, co zdecydowanie ułatwia analizę danych ze względu na zmniejszenie nakładania maksimów.

1.6.3. Analiza danych

1.6.3.1. Identyfikacja fazy

Analiza jakościowa, której celem jest identyfikacja fazy krystalicznej w materiale polikrystalicznym, jest jednym z głównych zastosowań techniki dyfrakcji proszkowej i cieszy się coraz większym zainteresowaniem nie tylko w badaniach naukowych związanych z chemią organiczną, nieorganiczną, farmaceutyczną czy mineralogią ale wykorzystywana jest również w bardziej przemysłowych aplikacjach jak na przykład proces wytwarzania i kontrola jakości cementów, wyrobów hutniczych, farmaceutyków.

Stosunkowo prosta i szybka identyfikacja faz krystalicznych, obecnie prowadzona jest zazwyczaj z użyciem odpowiedniego oprogramowania komputerowego. Zebrane refleksy dyfrakcyjne analizowane są przez porównanie ze wzorcowymi dyfraktogramami proszkowymi zgromadzonymi w bazie danych, na przykład PDF4+. Proces ten składa się z kilku podstawowych kroków i możliwy jest do wykonania za pomocą wielu dostępnych oprogramowań. Jednym z nich jest program HighScore, oferowany przez firmę Malvern – PANalytical. Na wstępie oceniana jest intensywność I zarejestrowanych maksimów oraz odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} dla każdego z nich w celu utworzenia zbioru wartości (d_{hkl}, I) . Kolejnym etapem jest wyszukanie w bazie danych odpowiednich faz krystalicznych, które charakteryzują się najlepszym dopasowaniem do utworzonego zbioru (d_{hkl}, I) . W celu ułatwienia

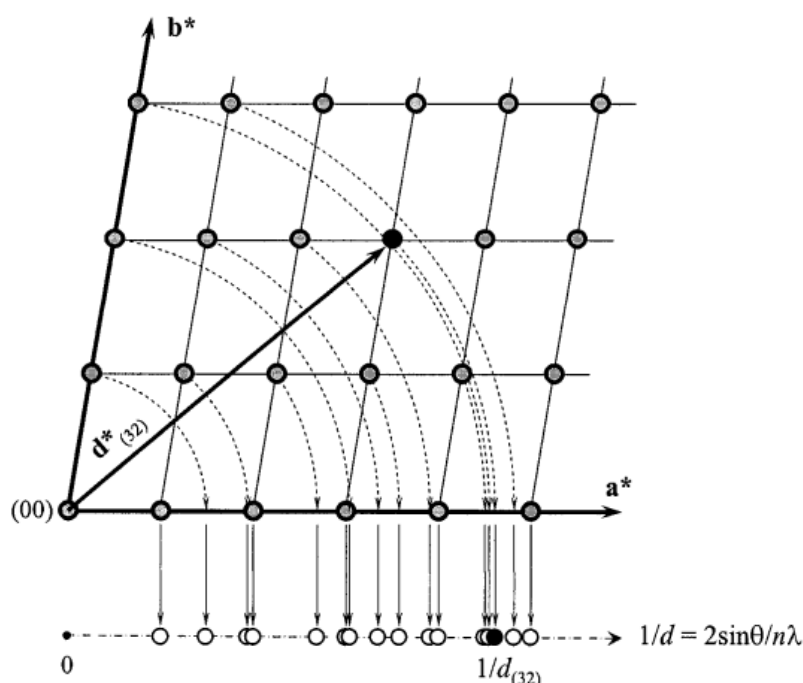
przeszukiwania bazy danych istnieje możliwość zastosowania pewnych ograniczeń i wskazówek, obejmujących skład chemiczny, rodzaj związku (organiczny, nieorganiczny), grupę do której należy (pigmenty, minerały, ceramika, cement, produkty korozji), symetrię (grupa przestrzenna, układ krystalograficzny), parametry i objętość komórki elementarnej. Program HighScore umożliwia również wyszukiwania związku poprzez wprowadzenie jego nazwy, czy wzoru chemicznego. Wykorzystując informacje na temat analizowanej próbki oraz zgromadzoną wiedzę z zakresu chemii wybiera się spośród utworzonego rankingu kandydujących faz krystalicznych te, których występowanie jest najbardziej prawdopodobne.

Do analizy jakościowej uzyskanego dyfraktogramu proszkowego, można również zastosować program QUALX, który działa na podobnej zasadzie jak HighScore. W przeciwieństwie do HighScore, program jest bezpłatny i ogólnodostępny. Ze względu na to, jako wzorcowe dyfraktogramy wykorzystywane są dane zgromadzone w bazie danych POW_COD, generowanej na podstawie informacji strukturalnych zawartych w Otwartej Bazie Krystalograficznej (Crystallography Open Database). Dla użytkowników posiadających dostęp do bazy komercyjnej PDF4+ program QUALX daje również możliwość korzystania z danych tam zgromadzonych [82].

1.6.3.2. Wskaźnikowanie dyfraktogramu proszkowego

Wskaźnikowanie jest podstawowym etapem procesu rozwiązywania struktury z danych proszkowych. Jego głównym celem jest uzyskanie parametrów komórki elementarnej, czyli periodów identyczności a , b , c oraz kątów α , β , γ , poprzez przypisanie odpowiednich wskaźników Millera (hkl) dla każdej obserwowanej linii dyfrakcyjnej. Niewłaściwie wybrana komórka elementarna jest odpowiedzialna za niepowodzenie procesu rozwiązywania struktury. Znalezienie prawidłowej komórki elementarnej, może wiązać się ze znacznymi trudnościami, ponieważ dane eksperymentalne są jednowymiarowym odwzorowaniem trójwymiarowej sieci odwrotnej, zarejestrowanym jako funkcja pojedynczej zmiennej niezależnej - kąta Bragga 2θ . Na skutek tego, z eksperymentu dyfrakcji proszkowej można uzyskać jedynie długości wektorów w przestrzeni odwrotnej, natomiast informacje o ich kierunkach są tracone. Inaczej jest w przypadku dyfrakcji na pojedynczym kryształ, gdzie w rejestrowanych danych zachowana jest informacja zarówno na temat długości, jak i kierunku każdego wektora w sieci odwrotnej, pod warunkiem, że intensywność

odpowiedniego maksimum przewyższa tło i jest mierzalna. Utrata informacji na temat kierunków wektorów dla przypadku dwuwymiarowej sieci odwrotnej zobrażowana została na Rysunku 25. Jak można zauważyć, w wyniku rzutowania różnych wektorów sieci odwrotnej na oś $\frac{1}{d}$, zyskują one ten sam kierunek i są rozróżnialne tylko na podstawie ich długości. Rozkład punktów wzdłuż osi $\frac{1}{d}$ określa kąty braggowskie, przy których obserwowane są refleksy dyfrakcyjne w eksperymencie dyfrakcji proszkowej, co wynika bezpośrednio z prawa Braggów [81].



Rysunek 25. Dwuwymiarowa sieć odwrotna (na górze) i jej jednowymiarowy rzut na oś $1/d$ (na dole). Skale w obu częściach rysunku są identyczne, ponieważ $1/d = d^*$. Oś $1/d$ jest przesunięta w dół względem początku sieci odwrotnej dla przejrzystości rysunku [81].

Każdy punkt w przestrzeni odwrotnej (\vec{d}^*) reprezentuje szereg płaszczyzn krystalograficznych (\vec{d}), powiązanych zależnością $d^* = \frac{1}{d}$. Opis danych dyfrakcyjnych za pomocą dowolnej sieci można zatem sprowadzić do przypisania trójek wskaźników Millera każdemu obserwowanemu maksimum. Znając parametry komórki elementarnej, każde maksimum dyfrakcyjne można wyindeksować wykorzystując metryczne równanie tensorowe w przestrzeni odwrotnej [79]:

$$H_{hkl} = d^{*2} = \vec{d}^* \cdot \vec{d}^* = a^{*2}h^2 + b^{*2}k^2 + c^{*2}l^2 + 2a^*b^*\cos\gamma^*hk + 2a^*c^*\cos\beta^*hl + 2c^*b^*\cos\alpha^*kl$$

Ze względu na brak informacji dotyczących parametrów komórki elementarnej, proces indeksowania otrzymanych w badaniach dyfraktogramów proszkowych przeprowadzono metodą prób i błędów określaną jako *indeksowanie ab initio*. Do tego celu wykorzystano program **N-TREOR** [86], który jest jednym z szeregu narzędzi oferowanych przez program EXPO2014 [87].

Algorytm wykorzystywany przez program N-TREOR oparty jest na permutacji indeksów dla wybranego zestawu maksimów dyfrakcyjnych zarejestrowanych przy najniższym kącie 2θ . Liczba maksimów tworzących zestaw bazowy określana jest przez liczbę niezależnych parametrów komórki elementarnej i wynosi od 1 do 6 dla danego układu krystalograficznego. Po każdej permutacji indeksów, program wyznacza próbną komórkę elementarną i rozpoczyna próbę indeksowania pierwszych 20 maksimów z proponowaną komórką elementarną. Najbardziej poprawne rozwiązanie udokładniane jest metodą najmniejszych kwadratów. Wybrane wskaźniki poddawane są ocenie statystycznej w celu sprawdzenia występowania dodatkowego centrowania sieci, wynikającego z wygaszeń systematycznych.

1.6.3.3. Czynniki struktury

Idealny obraz dyfrakcyjny jest zestawem dyskretnych refleksów, z których każdy reprezentuje falę z określoną amplitudą i względną fazą. Rejestrowany dyfraktogram jest sumą fal rozproszonych przez poszczególne atomy materiału próbki i zależy od ich położenia (xyz) oraz zdolności rozpraszania, określanej przez atomowy czynnik rozpraszania f_j . Zdolność rozpraszania promieniowania przez komórkę elementarną określana jest mianem czynnika struktury F_{hkl} i wyrażana jest za pomocą transformaty Fouriera [78]:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Obraz dyfrakcyjny jest transformatą Fouriera struktury krystalicznej. Odwrotna transformata Fouriera określa natomiast strukturę kryształu wyrażaną jako gęstość elektronową:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

gdzie V – objętość komórki elementarnej w sieci rzeczywistej.

Rozwiązanie struktury krystalicznej na podstawie obrazu dyfrakcyjnego, niezależnie czy jest to materiał proszkowy czy monokryształ, wymaga informacji na temat zintegrowanych intensywności, które uzyskuje się w wyniku pomiaru dyfrakcyjnego. W przypadku monokryształów, uzyskanie zintegrowanych intensywności obejmuje skanowanie każdej klatki dyfraktogramu w celu zbudowania trójwymiarowego obrazu wszystkich refleksów. Dla każdego refleksu liczba zliczeń detektora zarejestrowana w każdym punkcie komórki jest dodawana, w ten sposób uzyskiwana jest intensywność danego refleksu. W przypadku materiałów polikrystalicznych intensywność refleksu wyznaczana jest na podstawie sumy intensywności profilu dla określonego maksimum, czyli tzw. intensywności każdego zebranego punktu (Y_i^{obs}) pomniejszonej o tło w tym punkcie b_i :

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^n (Y_i^{obs} - b_i)$$

gdzie i – numer kolejnego punktu, n – całkowita liczba danych.

W dyfrakcji proszkowej zintegrowana intensywność jest funkcją struktury atomowej i kilku czynników związanych z próbką i geometrią przyrządu pomiarowego. Wielkość tą można wyrazić za pomocą iloczynu [81]:

$$I_{hkl} = k p_{hkl} L_{\theta} P_{\theta} A_{\theta} T_{hkl} E_{\theta} |F_{hkl}|^2$$

gdzie:

k – ogólny współczynnik skali,

p_{hkl} – krotność danej płaszczyzny (hkl),

L_{θ} – czynnik Lorentza określany przez geometrię dyfrakcji;

P_{θ} – współczynnik polaryzacji, który odpowiada za częściową polaryzację ugiętej fali elektromagnetycznej,

A_{θ} – współczynnik absorpcji, uwzględniający absorpcję ugiętej i padającej wiązki,

T_{hkl} – preferowany czynnik orientacji,

E_{θ} – współczynnik ekstynkcji, odpowiedzialny za odchylenia od kinematycznego modelu dyfrakcji,

Z teorii dyfrakcji promieni rentgenowskich na materiałach krystalicznych wynika, że intensywności refleksów dyfrakcyjnych są wprost proporcjonalne do kwadratu modułu czynnika struktury:

$$I \sim |F_{hkl}|^2$$

W związku z tym z pomiaru dyfrakcyjnego nie otrzymuje się bezpośrednio wartości czynników struktury a jedynie kwadrat ich modułów. To oznacza, że tracona jest informacja na temat kąta fazowego. Wszystkie wektory F_{hkl} o tym samym module lub amplitudzie dają takie samo obserwowane natężenie I_{hkl} . Jest to tak zwany **problem fazowy**, który musi zostać rozwiązany, ponieważ informacja o kącie fazowym jest niezbędna do odtworzenia położenia atomów w komórce elementarnej [79]. Odtworzenie struktury krystalicznej poprzez zastosowanie transformacji Fouriera do danych dyfrakcyjnych nie jest tak łatwe jak się wydaje.

1.6.3.4. Wyznaczanie grupy przestrzennej

Jednoznaczne określenie grupy przestrzennej na podstawie danych proszkowych nie należy do rzeczy prostych. Zazwyczaj więcej niż jedna grupa przestrzenna może być zgodna z eksperymentalnym rozkładem intensywności na dyfraktogramie. Możliwość nakładania się maksimum dyfrakcyjnych, nieprawidłowego oszacowania tła, występowania tekstury i obecności refleksów pochodzących od zanieczyszczeń dodatkowo komplikuje proces. Program EXPO2014 w sposób ilościowy dostarcza informacji na temat prawdopodobieństwa dla każdej grupy wygaszeń zgodnej z wcześniej ustaloną symetrią sieci. W pierwszym etapie zarejestrowany dyfraktogram proszkowy rozkładany jest na pojedyncze intensywności w klasie Lauego o najwyższej symetrii dla rozpatrywanego układu krystalograficznego. Następnie znormalizowane intensywności poddawane są analizie systematycznej w celu określenia symetrii grupy przestrzennej. Na koniec oceniane jest prawdopodobieństwo każdej grupy wygaszeń zgodnej z ustaloną w procesie wskaźnikowania symetrią sieci. Wyboru grupy przestrzennej, spośród tych proponowanych przez program, można dokonać na dwa sposoby: na podstawie znajomości grup przestrzennych związków podobnych i ze względu na ograniczenia wynikające z obserwowanych właściwości materiału albo przez próby uzyskania rozsądnego modelu struktury w najbardziej prawdopodobnych grupach przestrzennych [88].

1.6.3.5. Rozwiązanie struktury

Wyznaczanie struktury próbki polikrystalicznej jest procesem znacznie bardziej złożonym w porównaniu do monokryształu. Wykorzystywane są głównie dwa rodzaje

metod rozwiązujących: metody przestrzeni odwrotnej i metody przestrzeni rzeczywistej [89].

Metody przestrzeni odwrotnej (ang. *reciprocal space methods; direct methods*) określane są również jako metody *ab initio*, ponieważ do ich zastosowania wymagana jest znajomość minimalnej ilości informacji, takich jak parametry komórki elementarnej, grupa przestrzenna, wzór chemiczny i eksperymentalne dane proszkowe. Istotą metod bezpośrednich jest oszacowanie faz czynników struktury wyodrębnionych z eksperymentalnego profilu dyfrakcyjnego. Procedurę wykorzystywaną przez program EXPO2014 można przedstawić w kilku najistotniejszych etapach [90].

1) Wyodrębnienie zintegrowanych intensywności

Proces wyodrębnienia zintegrowanych intensywności związanych z każdym refleksem rejestrowanym na profilu eksperymentalnym zwykle prowadzony jest iteracyjną metodą Le Baila połączoną z procedurą dopasowania profilu.

2) Normalizacja czynników struktury

Intensywności refleksów dyfrakcyjnych $|F_h|^2$ z eksperymentu otrzymywane są w skali względnej k i ze średnim izotropowym współczynnikiem temperaturowym B . To oznacza, że refleksów mierzonych przy różnych wartościach kąta θ , nie można porównywać bezpośrednio. Z tego względu przeprowadzany jest proces normalizacji, w wyniku którego otrzymuje się tak zwane znormalizowane czynniki struktury E_h . Ich wartości są niezależne od kąta rozpraszania θ i odpowiadają wyidealizowanej strukturze złożonej z atomów tego samego rodzaju.

3) Estymacja niezmienników struktury

Początek komórki elementarnej może zostać wybrany dowolnie. Czynniki struktury zarówno znormalizowany E_h jaki i nie F_h odniesiony do nowego początku komórki elementarnej ulega zmianie, ale jego moduł pozostaje niezmienny $|E'_h| = |E_h|$. Z tego powodu, z modułu nie jest możliwe uzyskanie informacji o fazach a jedynie o kombinacjach faz. Stanowią one tak zwane niezmienniki struktury, czyli iloczyny n czynników struktury, które są niezmiennie bez względu na początek komórki elementarnej. Najistotniejszą rolę w metodach bezpośrednich odgrywają niezmienniki trypletowe, zwane po prostu trypletami. Formuła probabilistyczna, umożliwiająca oszacowanie trypletów po raz pierwszy podana została przez Cochran [91].

4) Fazowanie (określanie faz refleksów)

W wyniku procesu fazowania uzyskuje się dużą liczbę możliwych zestawów faz, których wiarygodność oceniana jest przez tak zwany parametr dobroci dopasowania (*ang. goodness of fit*). Fazowanie składa się z dwóch etapów:

- a) przypisywania znormalizowanym czynnikom struktury losowych wartości faz z zakresu od 0 do 360° albo ustalenia pochodzenia wybranych najsilniejszych refleksów;
- b) udokładnienia fazy silnych refleksów z wykorzystaniem zależności trypletowych, opierającego się na wzorze tangensowym opracowanym przez Karle'a i Hauptmana [92].

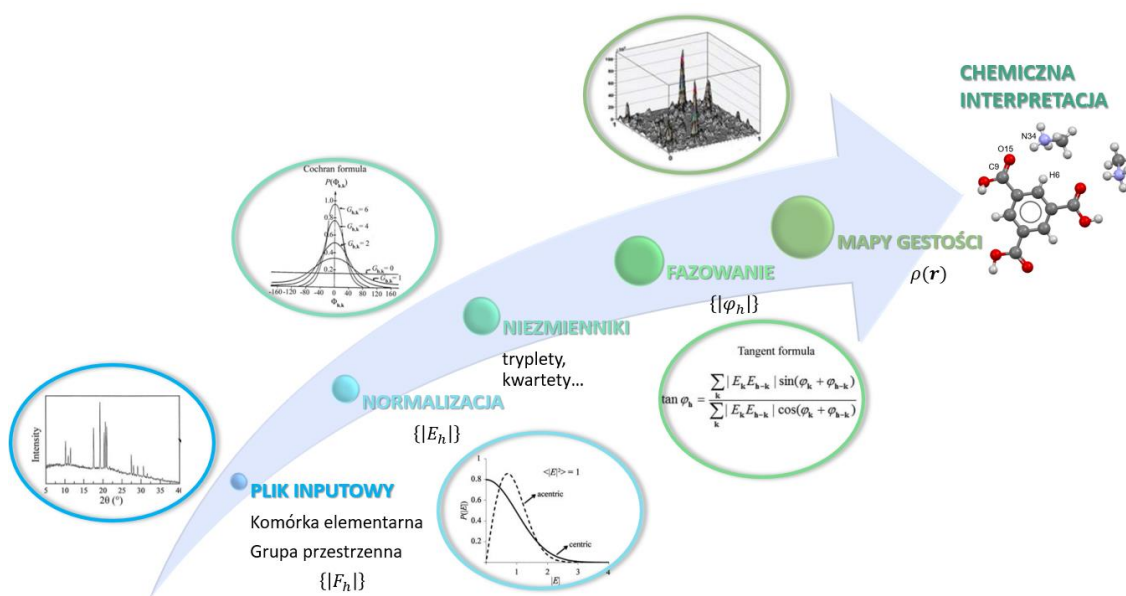
5) Uzupełnienie i udokładnienie modelu struktury

Najlepszy zestaw faz używany jest do obliczenia mapy gęstości elektronowej $\rho(\mathbf{r})$ z wykorzystaniem syntezy Fouriera, dla której współczynnikami są $|E_h|$.

$$\rho(\mathbf{r}) \cong \frac{1}{V} \sum_h |E_h| e^{i\varphi_h} e^{-2\pi i h \mathbf{r}}$$

6) Interpretacja chemiczna

Maksima obserwowane na mapie gęstości elektronowej, odpowiadają pozycjom atomów w komórce elementarnej. Analiza pozycji maksimów umożliwia w większości przypadków otrzymanie informacji o przestrzennym ułożeniu atomów w komórce elementarnej.



Rysunek 26. Metody przestrzeni odwrotnej. Sześć-etapowy proces rozwiązywania struktury na podstawie schematu zaproponowanego przez A. Altomare [90].

W **metodach przestrzeni rzeczywistej**, poza znajomością podstawowych informacji wykorzystywanych w metodach przestrzeni odwrotnej, wymagany jest wyjściowy model struktury zgodny z oczekiwaną geometrią. Wstępny model struktury można otrzymać w programie przeznaczonym do modelowania molekularnego albo zaimportować z już rozwiązanej podobnej struktury [88].

Metody przestrzeni rzeczywistej polegają na iteracyjnej sekwencyjnej modyfikacji położenia podstawowych fragmentów struktury w komórce elementarnej. Wynikowy obraz dyfrakcyjny oceniany jest pod względem dopasowania do danych dyfrakcyjnych i porównywany do rezultatów otrzymanych w poprzedniej próbie. Lepsze wyniki zostają zaakceptowane i użyte jako parametry wyjściowe w następnej iteracji. Proces jest powtarzany aż do osiągnięcia zoptymalizowanego modelu struktury, dla którego występuje najmniejsza różnica pomiędzy eksperymentalnym a obliczonym obrazem dyfrakcyjnym. Poprawność dopasowania oceniana jest za pomocą tak zwanych funkcji oceny: parametr dobroci dopasowania *g.o.f.* (*ang. goodness-of-fit*), ważony współczynnik rozbieżności R_{wp} (*ang. weighted R-factor*) i oczekiwany współczynnik rozbieżności R_{exp} (*ang. expected R-factor*) [93]:

$$g.o.f. = \frac{S^2}{N - P + C}$$

gdzie $S^2 = \sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$, N – liczba obserwacji, P – liczba parametrów, C – liczba więzów

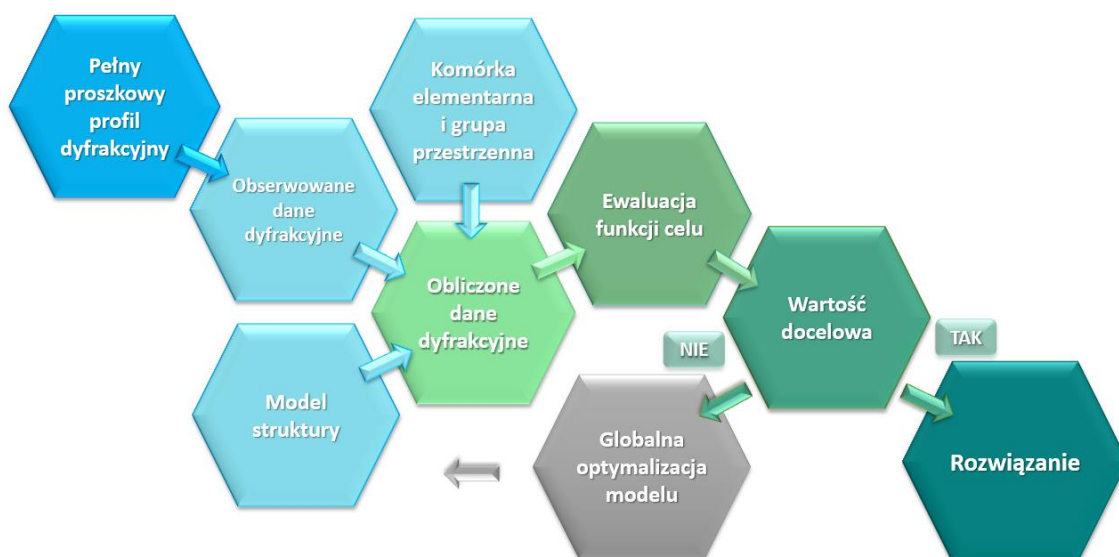
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{S^2}{\sum_i w_i Y_i^{obs^2}}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i Y_i^{obs^2}}}$$

Celem metod przestrzeni rzeczywistej jest osiągnięcie globalnego minimum hiperpowierzchni funkcji celu χ^2 . Parametry początkowe mogą znajdować się w dowolnym punkcie hiperpowierzchni. Z tego względu niezbędny jest algorytm globalnej optymalizacji, który skieruje model struktury do globalnego minimum a także rozpozna i umożliwi wyjście z każdego lokalnego minimum, bez względu na położenie punktu początkowego. Do oceny skuteczności analizy hiperpowierzchni rozwiązań wykorzystywany jest specjalny wskaźnik dopasowania (*ang. figure of merit*), tak zwana

funkcja celu (*ang. cost function, CF*), która określa ilościowo zgodność pomiędzy eksperymentalnym a obliczonym modelem.

Skuteczne algorytmy globalnej optymalizacji oferuje program FOX (*ang. Free Objects for Crystallography*), który został wykorzystany przy rozwiązywaniu kilku struktur prezentowanych w niniejszej pracy. Program oparty jest na tak zwanym odwrotnym **podjęciu Monte Carlo**, polegającym na wyborze przypadkowej konfiguracji startowej i losowej zmianie wartości zmiennych niezależnych. Uzyskane konfiguracje porównywane są ze sobą za pomocą funkcji kosztu, zdefiniowanej przy użyciu informacji o związku takich jak koordynacja atomów, długości wiązań, itp. oraz danych dyfrakcyjnych. Aby osiągnąć zbieżność przebiegu procesu Monte Carlo, konieczne jest dostosowanie parametru temperatury optymalizacji T. Do tego celu wykorzystywana jest metoda ‘symulowanego wyżarzania’ (*ang. simulated annealing*), polegająca na stopniowym obniżaniu temperatury. Jeżeli temperatura obniży się przedwcześnie istnieje ryzyko, że algorytm zostanie uwięziony w lokalnym minimum z niskim prawdopodobieństwem wyjścia. Aby uniknąć tego problemu FOX wykorzystuje algorytm ‘równoległego odpuszczania’ (*ang. parallel tempering*), polegający na wykonywaniu niewielkiej liczby równoległych optymalizacji przy uwzględnieniu różnej wartości parametru T. Po przeprowadzeniu określonej liczby iteracji następuje zmiana konfiguracji początkowej na konfigurację z najlepszą funkcją celu [93,94].



Rysunek 27. Metody przestrzeni rzeczywistej. Schemat opracowany na podstawie działania programu FOX [93].

1.6.4. Udokładnienie modelu struktury

Udokładnianie struktur związków polikrystalicznych prezentowanych w pracy przeprowadzono przy użyciu programu [JANA2006](#) z wykorzystaniem [metody Rietvelda](#). Metoda opiera się na minimalizacji funkcji S , która jest ważoną sumą kwadratu różnicy między punktami obserwowanymi Y_i^{obs} z proszkowych danych dyfrakcyjnych i obliczonymi Y_i^{calc} uzyskanymi z modelu struktury i parametrów instrumentalnych [94]:

$$S = \sum_i^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$$
$$w_i = \sigma^{-2}(Y_i^{obs})$$

Wielkość w_i to odpowiednia waga dla danej obserwowanej intensywności, związana z odchyleniem standardowym, gdzie $\sigma(y)$ jest oczekiwaną niepewnością eksperymentalną obserwacji Y .

Ze względu na możliwość nakładania się kilku refleksów, powyższe równanie można przedstawić jako:

$$S = \sum_i^n w_i \left(Y_i^{obs} - \left[b_i + K \sum_j^m I_j Y_j(x_j) \right] \right)^2$$

Gdzie b_i – tło i -tego punktu, K - czynnik skali, m – liczba refleksów Braggowskich składających się na intensywność i -tego punktu, I_j – zintegrowana intensywność j -tego Braggowskiego refleksu, $Y_j(x_j)$ – funkcja kształtu maksimum dyfrakcyjnego.

Z uwagi na złożony charakter funkcji S , proces minimalizacji prowadzony jest iteracyjnie nieliniową metodą najmniejszych kwadratów. W kolejnych cyklach obliczane są poprawki do udokładnianych parametrów, a stosunek obliczonej poprawki do szacowanego odchylenia standardowego jest miarą postępu procesu uściślenia. W dyfrakcji proszkowej metoda Rietvelda wykorzystywana jest zazwyczaj do udokładniania:

- 1) parametrów reprezentujących tło (od jednego do kilkunastu);
- 2) poprawki przesunięcia zerowego (*ang. zero-shift correction*);
- 3) parametrów kształtu linii, obejmujących szerokość połówkową maksimum, asymetrię i zmienne zależne od typu wybranej funkcji reprezentującej kształt maksimum;

- 4) parametrów komórki elementarnej: od jednego do sześciu w zależności od układu krystalograficznego;
- 5) tekstury, absorpcji, ekstynkcji;
- 6) współczynnika skali;
- 7) parametrów położenia (xyz) wszystkich atomów niezależnych w modelu
- 8) parametrów przemieszczeń atomów: jednego dla przybliżenia izotropowego i do sześciu dla przybliżenia anizotropowego.

Przedstawione parametry w różnym stopniu wpływają na różnicę między obserwowanymi Y_i^{obs} , a obliczonymi Y_i^{calc} punktami na obrazie dyfrakcyjnym. Z tego powodu istotna jest kolejność uściślenia poszczególnych parametrów. Typowa strategia polega na udokładnieniu w pierwszej kolejności pozycji maksimum i tła, następnie parametrów profilu i wreszcie parametrów strukturalnych. W końcowym etapie procesu wszystkie parametry niezależne powinny być udokładniane jednocześnie, w celu uzyskania prawidłowych matematycznie odchyleń standardowych.

Do oceny poprawności i jakości procesu udokładniania najczęściej stosowane są takie wskaźniki jak: parametr dobroci dopasowania *g.o.f.*, ważony współczynnik rozbieżności R_{wp} i oczekiwany współczynnik rozbieżności R_{exp} . Niska wartość R_{wp} i R_{exp} oraz parametr χ^2 bliski jedności oznaczają, że proces udokładniania zakończył się powodzeniem a uzyskany końcowy model struktury jest wiarygodny. R_{wp} powinien być nieco większy od R_{exp} , a wartość χ^2 powinna być bliska 1. Poza obowiązującymi formalnymi ograniczeniami wskaźników niezbędna jest oczywiście poprawność chemiczna uzyskanej struktury i zgodność z wynikami analizy chemicznej [95].



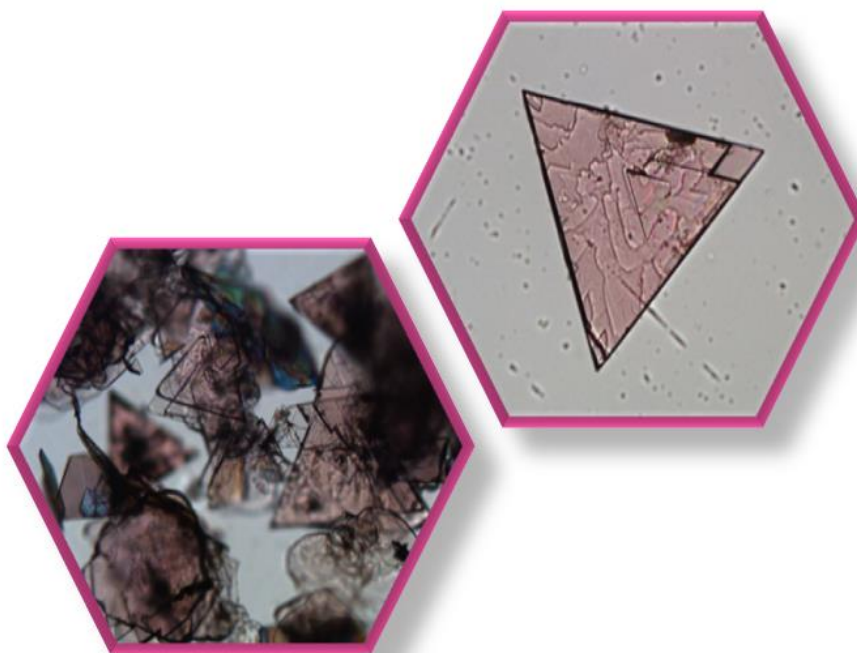
Motywacja i cel

2. Motywacja i cel

2.1. Motywacja badawcza

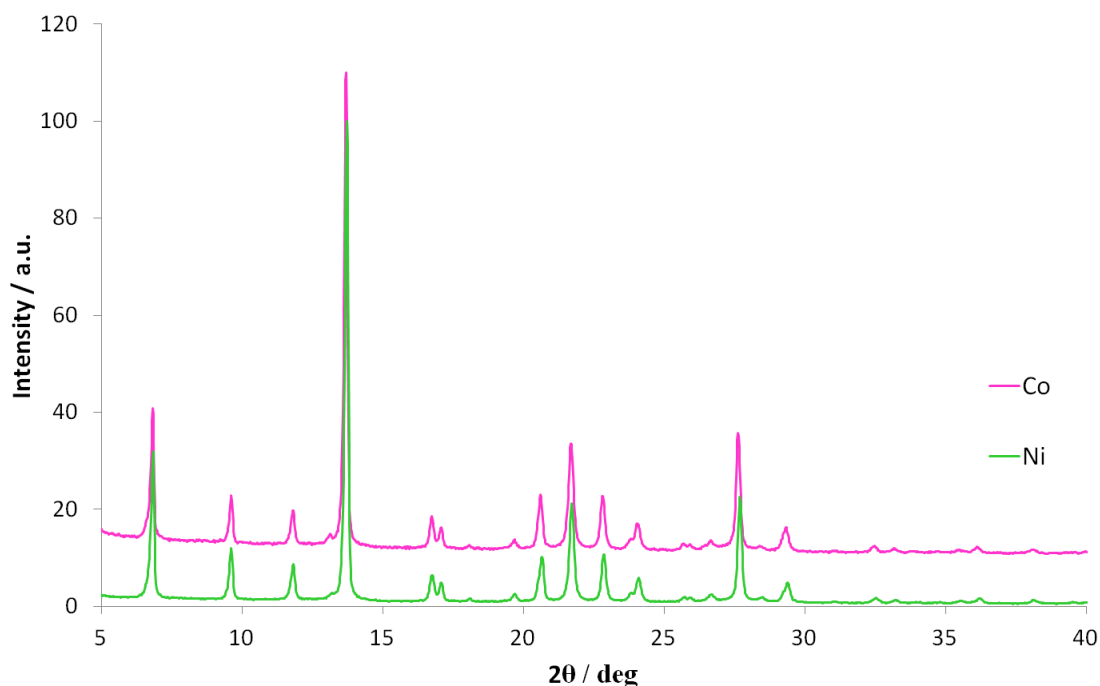
Badania prowadzone na poprzednich etapach pracy naukowej zaowocowały interesującymi wynikami i obserwacjami, które przyczyniły się do kontynuacji badań związanych z tematyką wysokiej symetrii. Motywację badawczą stanowiła chęć otrzymania materiałów wieloskładnikowych charakteryzujących się wysoką symetrią sieci krystalicznej. Aby kontrolować oddziaływania międzycząsteczkowe i przestrzenne ułożenie bloków budulcowych, uwagę skupiono na wysokosymetrycznych komponentach organicznych o określonych cechach strukturalnych. Wiedza na temat interakcji międzycząsteczkowych preferowanych przez bloki budulcowe o wysokiej symetrii własnej pozwala na zaprojektowanie struktury materiału i daje możliwość częściowej kontroli nad symetrią powstającego produktu. Takie podejście pozwoli dodatkowo na otrzymanie materiałów funkcjonalnych, ze względu na to, że symetria sieci krystalicznej ciał stałych przekłada się na niektóre właściwości fizyczne.

Rezultatem wcześniej prowadzonych badań, poświęconych syntezie materiałów nieorganiczno-organicznych opartych na połączeniach wysokosymetrycznych komponentów z jonami wybranych metali 3d, z powodzeniem uzyskano szereg nowych związków chemicznych, z których kilka należy do wysokosymetrycznych grup przestrzennych. Szczególnie atrakcyjnymi układami są związki zawierające w swojej strukturze melaminę: $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ i $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$. Uzyskane monokryształy posiadały rzadką formę płaskich płytek w kształcie trójkąta równobocznego, co można zobaczyć na Rysunku 28.



Rysunek 28. Obraz mikroskopowy monokryształów $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$. Po prawej obraz w powiększeniu x200.

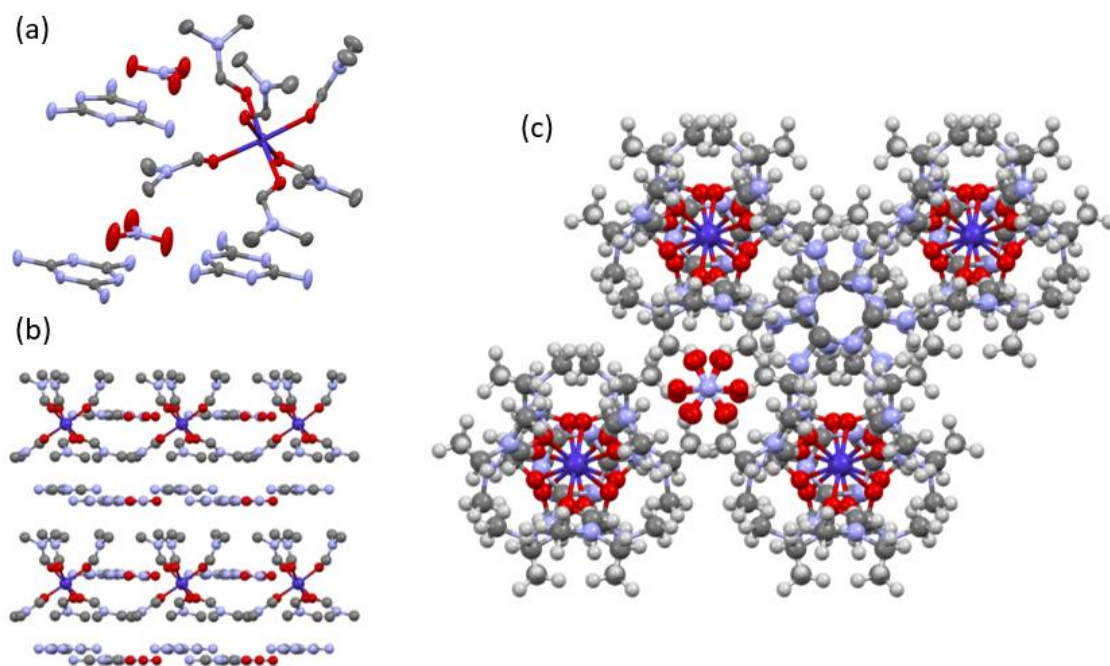
Produkty te uzyskano na drodze syntez prowadzonych z wykorzystaniem melaminy, soli kobaltu(II) i niklu(II) w obecności N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika. Otrzymane związki są izostrukuralne i należą do niezwykle rzadkiej grupy przestrzennej $P3c1$ układu trygonalnego ($a = 10,5435(3) \text{ \AA}$; $c = 25,0494(10) \text{ \AA}$; $R_1 = 4,3 \%$). Izostrukturalność stwierdzona została na podstawie analizy uzyskanych dyfraktogramów proszkowych, zamieszczonych na Rysunku 29.



Rysunek 29. Porównanie dyfraktogramów proszkowych $[M(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) pokazujące izostrukturalność.

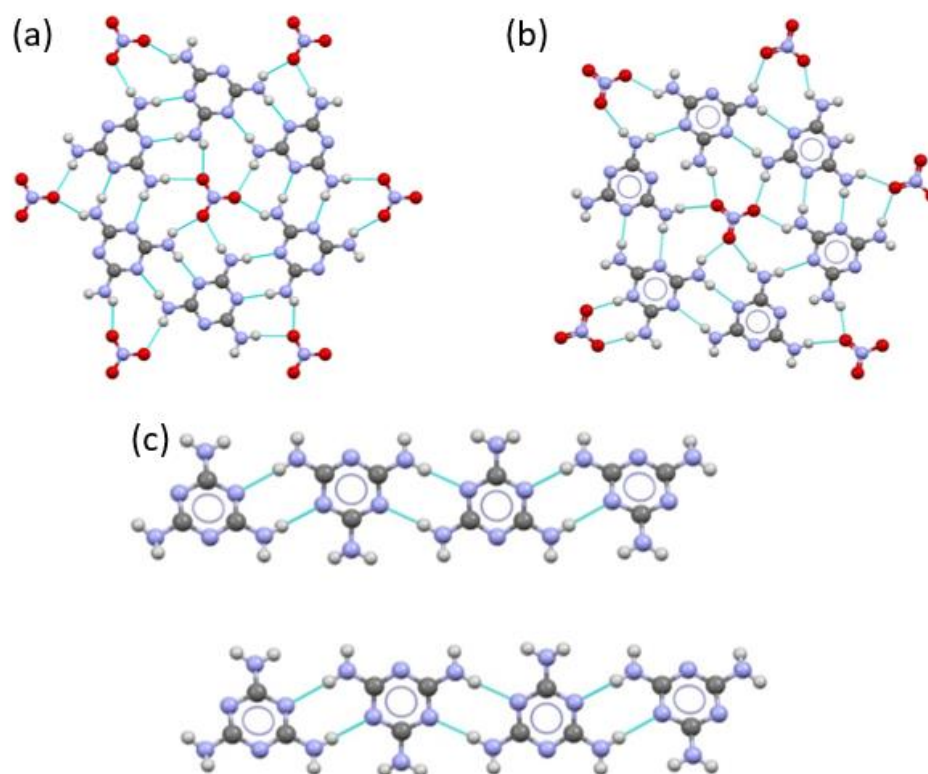
Jak można zauważyć charakterystyczne refleksy dyfrakcyjne dla obu związków rejestrowane są przy podobnych wartościach kąta 2θ . Na podstawie tego stwierdzono, że parametry opisujące komórki elementarne obu układów są zbliżone, a przestrzenna aranżacja indywiduów chemicznych budujących strukturę jest w obu przypadkach taka sama.

Struktura związku $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ zbudowana jest z jonów kompleksowych $[\text{Co}(\text{DMF})_6]^{2+}$, jonów azotanowych(V) oraz cząsteczki melaminy. Drugi uzyskany układ $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$, zawierający jony $[\text{Ni}(\text{DMF})_6]^{2+}$ zbudowany jest w analogiczny sposób. Jon metalu, atom azotu z anionu azotanowego(V) oraz środek ciężkości cząsteczki melaminy znajdują się w pozycjach szczególnych na osi 3-krotnej. Model struktury związków ilustruje Rysunek 30a. Otrzymane układy składają się z prawie współpłaszczyznowych, wysoce symetrycznych warstw tworzonych przez cząsteczki melaminy i jony azotanowe(V) z gęstą siecią wiązań wodorowych. Pomiedzy warstwami znajdują się filarowo złożone kationy $[M(\text{DMF})_6]^{2+}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$). Budowa warstwowa związku i upakowanie komórki elementarnej przedstawiono na Rysunku 30b i c.



Rysunek 30. Struktura układu $[M(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$): ułożenie bloków budulcowych (a); budowa warstwowa (widok wzdłuż $[100]$) (b); upakowanie w komórce elementarnej (widok wzdłuż $[001]$) (c).

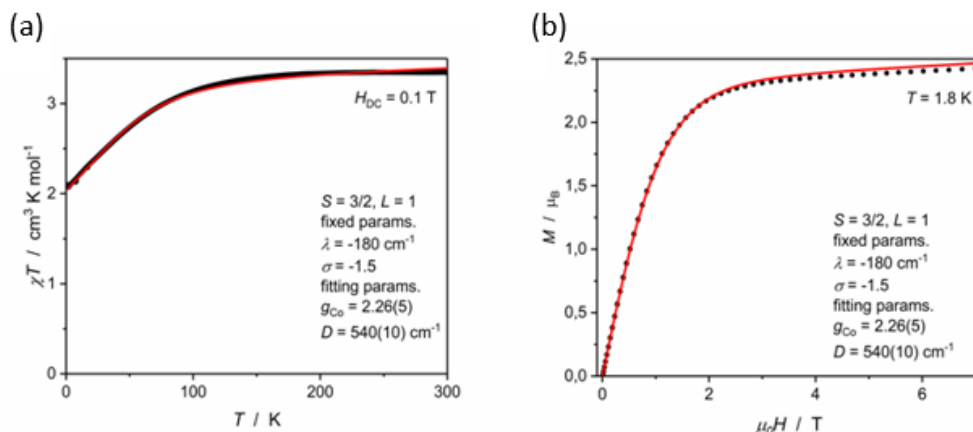
Struktury układów determinowane są licznymi intermolekularnymi wiązaniami wodorowymi. Grupy aminowe cząsteczek melaminy pełnią rolę rozgałęzionego donora wiązań wodorowych, w roli akceptora natomiast występują jony azotanowe(V) oraz atomy azotu z pierścienia aromatycznego cząsteczki melaminy. Cząsteczki melaminy łączą się ze sobą tworząc charakterystyczne ośmioczłonowe pierścienie. Bardzo podobne motywy strukturalne można znaleźć w monohydracie azotanu melaminy [96], jednak w tym drugim przypadku warstwy są modyfikowane przez cząsteczki wody krystalizacyjnej i przesunięte względem siebie, co prowadzi do znacznie niższej symetrii grupy przestrzennej $P\bar{1}$. Charakterystyczny układ wiązań wodorowych tworzący się pomiędzy cząsteczkami melaminy występuje również w strukturze czystej melaminy [97]. Porównanie motywów wiązań wodorowych występujących w uzyskanych układach oraz związkach znajdujących się w bazie danych CSD przedstawiono na Rysunku 31.



Rysunek 31. Sieć wiązań wodorowych w: warstwach zawierających cząsteczki melaminy i jony azotanowe(V) w $[M(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ (a); monohydracie azotanu(V) melaminy (b) [96] oraz strukturze czystej melaminy (c) [97].

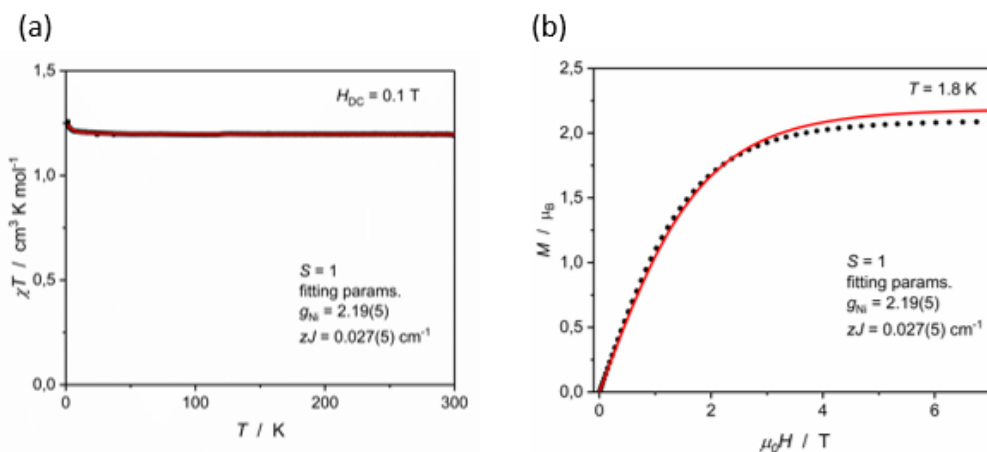
Gęsta sieć wiązań wodorowych obserwowana w warstwie cząsteczek melaminy i jonów azotanowych(V) wymusza wysoką symetrię zarówno na cechach strukturalnych jak również własnościach otrzymanych związków. Jak pokazały pomiary przeprowadzone pod kątem właściwości magnetycznych, związek $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ charakteryzuje się nietypową, wysoką wartością parametru anizotropii pola krystalicznego D . Najprawdopodobniej związane jest to ze zniekształceniem lokalnego pola ligandów w wyniku rzadko występującej symetrii osi trójrotnej. Położenie jonów kobaltu(II) na osi symetrii C_3 powoduje, że pierwsza sfera koordynacyjna Co^{2+} przyjmuje geometrię trygonalnie zdeformowanego oktaedru. Parametr anizotropii pola krystalicznego wyznaczony został na podstawie dopasowania teoretycznych wartości zależności iloczynu podatności magnetycznej i temperatury od temperatury do eksperymentalnego przebiegu tej zależności. Wartości te obliczone zostały z wykorzystaniem Hamiltonianu $\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - 1/3\hat{S}^2) + \lambda\sigma\hat{S}L + \mu_B\sigma L\hat{H} + \mu_B\hat{S}gH$, przy założeniu następujących parametrów: $S=3/2$, niewygaszony wkład orbitalny $L=1$ i stała sprzężenia spinowo-orbitalnego -180 mc^{-1} [98] oraz orbitalny

współczynnik redukcji równy $-1,5$. Właściwości magnetyczne układu kobaltu(II) przedstawia Rysunek 32.



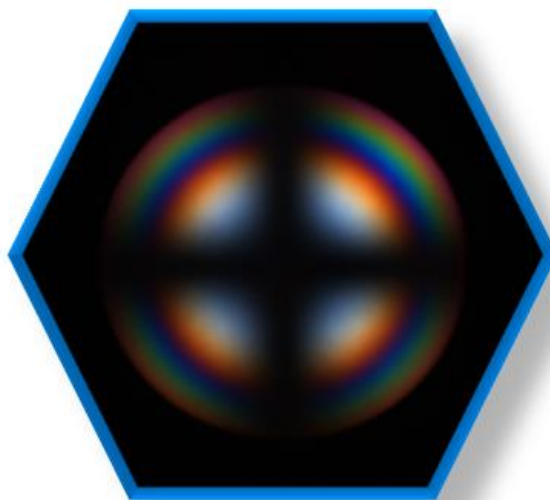
Rysunek 32. Eksperymentalna zależność χT od T (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) sprzężenia spinowo-orbitalnego (a) oraz eksperymentalna zależność M od H (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) dla $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ (b).

W przypadku związku $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$, przeprowadzone badania magnetyczne wykazały słabe oddziaływania ferromagnetyczne poniżej temperatury 7K , co jest dość nieoczekiwane biorąc pod uwagę, że kationy niklu(II) są dobrze izolowane i oddalone od siebie ($zJ = 0,027(5) \text{ cm}^{-1}$). Najlepiej dopasowane teoretyczne wartości zależności iloczynu podatności magnetycznej i temperatury od temperatury do eksperymentalnego przebiegu tej zależności wyznaczone zostały z wykorzystaniem Hamiltonianu $\hat{H} = \mu_B \hat{S} g H$, przy założeniu że $S=1$. Właściwości magnetyczne zarejestrowane dla związku niklu(II) pokazano na Rysunku 33.



Rysunek 33. Eksperymentalna zależność χT od T (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) sprzężenia spinowo-orbitalnego (a) oraz eksperymentalna zależność M od H (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) dla $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ (b).

Wysoka symetria otrzymanych związków potwierdzona została badaniami dyfrakcyjnymi z wykorzystaniem zarówno metod proszkowych jak i na monokryształach. Dodatkowo, zarejestrowany obraz konoskopowy, przedstawiony na Rysunku 34, jest charakterystyczny dla kryształów jednoosiowych krystalizujących w układach trygonalnym, tetragonalnym i heksagonalnym, a więc układów o wysokiej symetrii.



Rysunek 34. Obraz konoskopowy dla monokryształu $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ zarejestrowany w kierunku $[001]$ (kryształ jednoosiowy, widok wzdłuż osi optycznej).

2.2. Cel pracy

Głównym celem niniejszej pracy jest otrzymanie i charakterystyka strukturalna nowych wieloskładnikowych materiałów funkcjonalnych, opartych na wysokosymetrycznych komponentach organicznych. Jako „materiał wieloskładnikowy” (*ang. multicomponent material*) rozumie się tutaj układ, którego struktura krystaliczna zbudowana jest z więcej niż jednego rodzaju indywiduów chemicznych, postrzeganych jako atomy, jony czy cząsteczki. W centrum zainteresowania znajdują się układy charakteryzujące się wysoką symetrią sieci krystalicznej. Ponadto celem badań jest zrozumienie związku pomiędzy symetrią bloków budulcowych a symetrią produktów krystalicznych powstających w procesie samoorganizacji.

Użycie do syntezy ligandów organicznych o wysokiej symetrii, zawierających w strukturze heteroatomy zapewni zwiększenie odporności na odkształcenia i stabilizację układu ze względu na obecność potencjalnych miejsc wiążących oraz naturalną sztywność tych bloków budulcowych. Dodatkowe zastosowanie jonów metali przejściowych może przyczynić się do zwiększenia funkcjonalności otrzymanych połączeń w kierunku materiałów wykazujących szereg właściwości magnetycznych, fotomagnetycznych czy luminescencyjnych. Zdolność tworzenia licznych wiązań wodorowych i koordynacyjnych w połączeniu z wysoką symetrią bloków budulcowych zwiększa szansę na przewidzenie struktury produktu i daje w pewnym stopniu możliwość kontroli jej tworzenia.

Przestudiowano dostępną literaturę w celu usystematyzowania wiedzy na temat chemii koordynacyjnej jonów określonych metali przejściowych. Na podstawie zdobytych informacji wyselekcjonowano wysokosymetryczne komponenty organiczne i przeanalizowano układy zawierające w strukturze wybrane bloki budulcowe zdeponowane w bazie danych CSD (The Cambridge Structural Database). Zaprojektowano struktury pożądanego materiału opierając się na wiedzy zdobytej w dotychczas prowadzonych badaniach naukowych oraz z wykorzystaniem metod i narzędzi oferowanych przez inżynierię krystaliczną.

Zaplanowano przeprowadzenie syntez materiałów zawierających następujące aminy i kwasy o wysokiej symetrii własnej cząsteczki:

- 2,4-diamino-6-metylo-1,3,5-triazyna
- 2,4-diamino-6-fenilo-1,3,5-triazyna
- 5,6-epoxy-5,6-dihydro-[1,10]-fenantrolina

- 3,4-dihydroksycyklobut-3-eno-1,2-dion (kwas kwadratowy)
- 1,3,5-triazyno-2,4,6-trion (kwas cyjanurowy)
- kwas 1,3,5-benzenotrikarboksylowy (kwas trimesowy)
- 1,3,5-trimetyloheksahydro-1,3,5-triazyna (Me₃TAC)
- 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna (melamina)
- 2,2'-bipirydyna
- 1,10'-fenantrolina
- heksametylenotetraamina (urotropina, hmt)

W badaniach uwagę skupiono również wokół anionu węglanowego(IV).

Zaplanowano charakterystykę otrzymanych w wyniku syntezy produktów pod względem strukturalnym z wykorzystaniem metod dyfrakcji promieni rentgenowskich na materiałach proszkowych i monokryształach. Skład związków określony został na podstawie elementarnej analizy spaleninowej.

W trakcie wykonywania badań przeprowadzono próby z wykorzystaniem wszystkich prezentowanych powyżej związków. Ze względu na to, że nie każda próba zakończyła się uzyskaniem oczekiwanych i interesujących faz krystalicznych, nie są one opisywane w niniejszej pracy. Nie jest wykluczone jednak, że będą one stanowić temat dalszych badań w przyszłości.



Część doświadczalna

3. Część doświadczalna

3.1. Opis syntez

3.1.1. Synteza układu z kwasem trimesowym

$(2\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6^-, 2\text{CH}_3\text{NH}_3^+) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (T1)

Do 6 ml roztworu alkoholu etylowego i wody (zmieszanych w stosunku objętościowym 1:1) zawierającego 375 mg kwasu trimesowego (1,8 mmol) dodano 0,17 ml Me_3TAC (1,2 mmol). Przygotowany roztwór mieszano przez 5 min w temperaturze 150°C w reaktorze mikrofalowym. Bezbarwny klarowny roztwór pozostawiono do krystalizacji. Otrzymane bezbarwne monokryształy odsączono, przemyto zimną wodą i wysuszono na powietrzu. Masa uzyskanego produktu wynosiła 160 mg. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=34,56\%$. Analiza elementarna obliczona dla $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_{14}\text{N}_2$: C 46,34%; H 5,06%; N 5,40%; wartości eksperymentalne: C 46,11%; H 5,070%; N 5,17%

3.1.2. Synteza układów z urotropiną

Synteza $\{\text{Cd}_2(\text{hmt})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4\}_n$ (U1)

W kolbie okrągłodennej umieszczono 272 mg CdBr_2 (10 mmol) i 140 mg urotropiny (10 mmol), następnie dodano 20 ml wody i 30 ml etanolu. Tak przygotowaną mieszaninę gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 2h. Otrzymany mętny roztwór po osiągnięciu temperatury pokojowej przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Po kilku dniach otrzymano produkt w postaci bezbarwnych monokryształów, który odsączono, przemyto niewielką ilością zimnej wody i wysuszono na powietrzu. Masa produktu wyniosła 237 mg. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=32,62\%$. Analiza elementarna obliczona dla $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_4\text{Cd}_2$: C 10,00%; H 2,24%; N 7,77%; wartości eksperymentalne: C 16,00 %; H 3,052%; N 12,17%

Synteza $[\text{Cd}(\text{hmt})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$ (U2)

W kolbie okrągłodennej umieszczono 272 mg CdBr_2 (10 mmol) i 140 mg urotropiny (10 mmol), następnie dodano 60 ml izopropanolu. Tak przygotowaną mieszaninę

gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 2h. Otrzymany mętny roztwór po osiągnięciu temperatury pokojowej przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Po kilku dniach otrzymano produkt w postaci bezbarwnych monokryształów, który odsączono, przemyto niewielką ilością izopropanolu i wysuszono na powietrzu. Masa produktu wyniosła 228 mg. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=77,82\%$. Analiza elementarna obliczona dla $C_{12}H_{28}O_2N_8Br_2Cd$: C 12,27%; H 2,49%; N 10,73%; wartości eksperymentalne: C 17,32%; H 2,959%; N 12,86%

Synteza $\{Cd_2(hmt)(DMF)Br_4\}_n \cdot 2n(DMF)$ (U3)

W kolbie okrągłodennej umieszczono 272 mg $CdBr_2$ (10 mmol) i 140 mg urotropiny (10 mmol), następnie dodano 60 ml DMF. Tak przygotowaną mieszaninę gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 2h. Otrzymany mętny roztwór po osiągnięciu temperatury pokojowej przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Po kilku dniach otrzymano bezbarwny krystaliczny produkt, który odsączono, przemyto niewielką ilością DMF i wysuszono na powietrzu. Masa produktu wyniosła 741 mg. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=81,97\%$. Analiza elementarna obliczona dla $C_{15}H_{34}O_3N_7Br_4Cd_2$: C 19,91%; H 3,79%; N 10,83%; wartości eksperymentalne: C 18,75%; H 3,938%; N 11,01%

Synteza $\{[CoBr_4]^{2-}, 2CH_3(hmt)^+\}$ (U4)

Odważono 20 mg urotropiny (0,14 mmol) i 31 mg $CoBr_2$ (0,14 mmol). Następnie dodano 20 ml metanolu. Przygotowaną mieszaninę umieszczono w reaktorze mikrofalowym i mieszano przez 5 min w temperaturze $140^\circ C$. Otrzymany klarowny roztwór pozostawiono do krystalizacji. Po kilku dniach otrzymano niewielką ilość produktu w postaci różowych monokryształów.

3.1.3. Synteza karbaminianów

Synteza 12-propCO₂

5 ml 1,2-diaminopropanu dodano do 20 ml wody, zlewkę z uzyskanym roztworem przykryto bibułą filtracyjną i pozostawiono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po dwóch miesiącach otrzymano produkt w postaci białego proszku o masie 6,538 g. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=92,40\%$. Rekrytalizacja z toluenu nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Analiza elementarna obliczona dla

$C_4H_{10}N_2O_2$: C 40,67 %, H 8.53 %, N 23.71 %; wartości eksperymentalne: C 40,59%, H 8,092%, N 23,57%.

Synteza 13-propCO₂

5 ml 1,3-diaminopropanu dodano do 20 ml wody, zlewkę z uzyskanym roztworem przykryto bibułą filtracyjną i pozostawiono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po dwóch miesiącach otrzymano produkt w postaci białego proszku o masie 6,435 g. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=90,94\%$. Rekrystalizacja z toluenu nie przyniosła oczekiwanych rezultatów. Analiza elementarna obliczona dla $C_4H_{10}N_2O_2$: C 40,67 %, H 8.53 %, N 23.71 %; wartości eksperymentalne: C 39,00%, H 8,992%, N 21,69%.

Synteza 13-pentCO₂

5 ml 1,3-diaminopentanu dodano do 20 ml wody, zlewkę z uzyskanym roztworem przykryto bibułą filtracyjną i pozostawiono na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po dwóch miesiącach otrzymano produkt w postaci białego proszku o masie 5,865 g. Przeprowadzona synteza przebiegła z wydajnością $\eta=95,89\%$. Odważono 0,2 g otrzymanego produktu i rozpuszczono w 10 ml toluenu. W rezultacie uzyskano bezbarwne monokryształy. Analiza elementarna obliczona dla $C_6H_{14}N_2O_2$: C 49,30%, H 9,65%, N 19,16%; wartości eksperymentalne: C 49,30%, H 9,627%, N 18,76%.

3.1.4. Synteza ko-kryształu barbitalu i tyraminy



50 mg tyraminy (0.36 mmol) i 66 mg barbitalu (0.36 mmol) rozpuszczono w 6 ml acetonitrylu. Syntezę przeprowadzono w reaktorze mikrofalowym. Próbkę ogrzewano przez 5 min w temperaturze 150 °C a następnie ochłodzono do 70 °C. Otrzymany klarowny bezbarwny roztwór pozostawiono do powolnej krystalizacji. Po całkowitym odparowaniu roztworu, na dnie zlewki zaobserwowano duże pomarańczowe monokryształy.

3.2. Odczynniki, aparatura i wykorzystywane programy

Wykorzystywane w badaniach substraty oraz rozpuszczalniki zakupione zostały ze źródeł komercyjnych. Przed użyciem nie zostały poddane żadnym dodatkowym procesom oczyszczania.

Analiza elementarna otrzymanych związków wykonana została w Zakładzie Chemii Organicznej na Wydziale Chemii UJ przez mgr Katarzynę Jelską-Houde.

Rentgenograficzne badania strukturalne na materiale proszkowym otrzymanych związków wykonano w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej na Wydziale Chemii UJ z użyciem dyfraktometru proszkowego PANalytical X'Pert PRO MPD. Zastosowano źródło promieniowania Cu K α z monochromatorem grafitowym ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) oraz detektor PIXcel 1D (ustawienie generatora: 40 kV i 30 mA). Pomiary wykonywano w temperaturze 298 K. Dane dyfrakcyjne zbierano z wielkością kroku $0,02^\circ$. Rozbieżność wiązki promieniowania rentgenowskiego wynosiła $0,25^\circ$. Czystość otrzymanych produktów sprawdzono poprzez szczegółową analizę danych dyfrakcji proszkowej z wykorzystaniem programu PANalytical X'pert Highscore oraz bazy danych PDF-4+.

Proces wskaźnikowania otrzymanych dyfraktogramów proszkowych przeprowadzony został z użyciem programu N-TREOR zaimplementowanego w programie EXPO2014. Wyznaczenie parametrów sieciowych i wybór grupy przestrzennej dokonany został na podstawie maksimów dyfrakcyjnych wybranych w procesie wskaźnikowania. Zintegrowane intensywności obserwowanych refleksów wyodrębniono z użyciem metody Le Baila z wykorzystaniem programu EXPO2014. Struktury rozwiązane zostały poprzez globalną optymalizację otrzymanych wstępnych modeli przy użyciu programu FOX. Najlepsze otrzymane rozwiązania zostały udokładnione metodą Rietvelda w programie Jana2006.

Rentgenograficzne badania strukturalne na monokryształach przeprowadzone zostały w Zespole Inżynierii Krystalicznej i Analizy Strukturalnej na Wydziale Chemii UJ przez dr hab. Marlenę Gryl, prof. UJ z wykorzystaniem dyfraktometru Rigaku XtaLAB Synergy S i źródła promieniowania Mo K α z mikroźródłem PhotonJet ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) oraz detektorem HyPix. Pomiary prowadzone zostały w temperaturze 100 K. Do redukcji i integracji danych wykorzystane zostało oprogramowanie CrysAlisPro

[99]. Rozwiązanie i udokładnienie struktur przeprowadzono z użyciem programów SHELX [100] i SHELXL-2018 [101] zaimplementowanych w graficznym interfejsie WinGX [102]. Pozycje atomów wodoru udokładniono metodą „riding model”.

Szczegółową analizę oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturach uzyskanych związków przeprowadzono przy użyciu powierzchni Hirshfelda [103] i wykresów „*odcisku palca*” (ang. *fingerprint plot*) [104] za pomocą programu CrystalExplorer [105]. Gęstość elektronowa promolekuł zrekonstruowana została na podstawie danych eksperymentalnych (pliki CIF), na każdej powierzchni Hirshfelda zmapowana została wartość znormalizowanej odległości d_{norm} . Wykres odcisku palca obrazuje zależność d_e i d_i , które odpowiadają odległości od powierzchni do najbliższego atomu odpowiednio na zewnątrz i wewnątrz powierzchni Hirshfelda.

Do graficznej reprezentacji danych wykorzystano programy Mercury 4.0 [106], ChemSketch [107], Origin(Pro) 2021 [108] oraz Microsoft Excel [109].

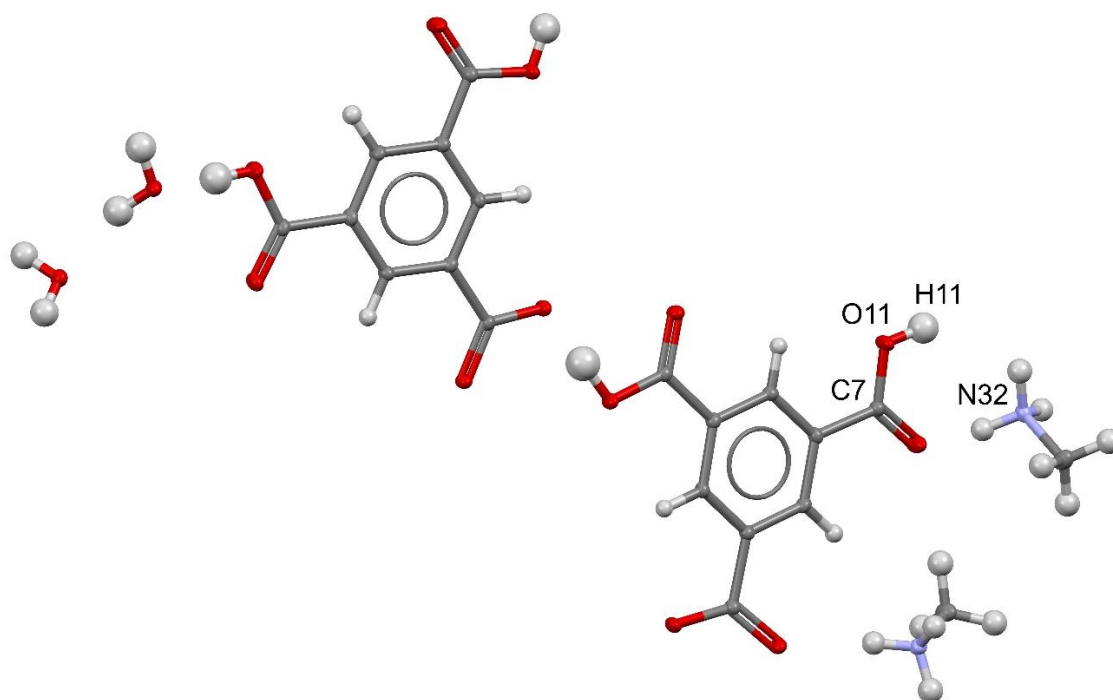


Wyniki i dyskusja

4. Wyniki i dyskusja

4.1. Charakterystyka strukturalna układu z kwasem trimesowym

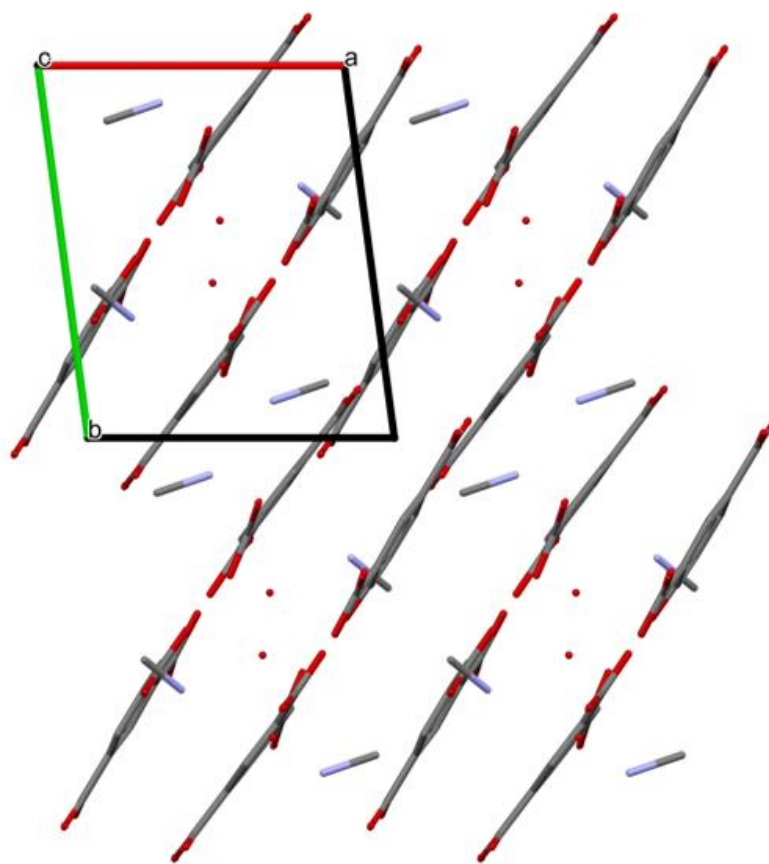
Związek **T1** krystalizuje w grupie przestrzennej $P\bar{1}$ układu trójskośnego. Część asymetryczna zbudowana jest z dwóch anionów kwasu trimesowego, dwóch sprotonowanych cząsteczek metyloaminy oraz dwóch cząsteczek wody (Rysunek. 35) Podstawowe dane krystalograficzne dla związku **T1** zebrano w Tabeli 4.



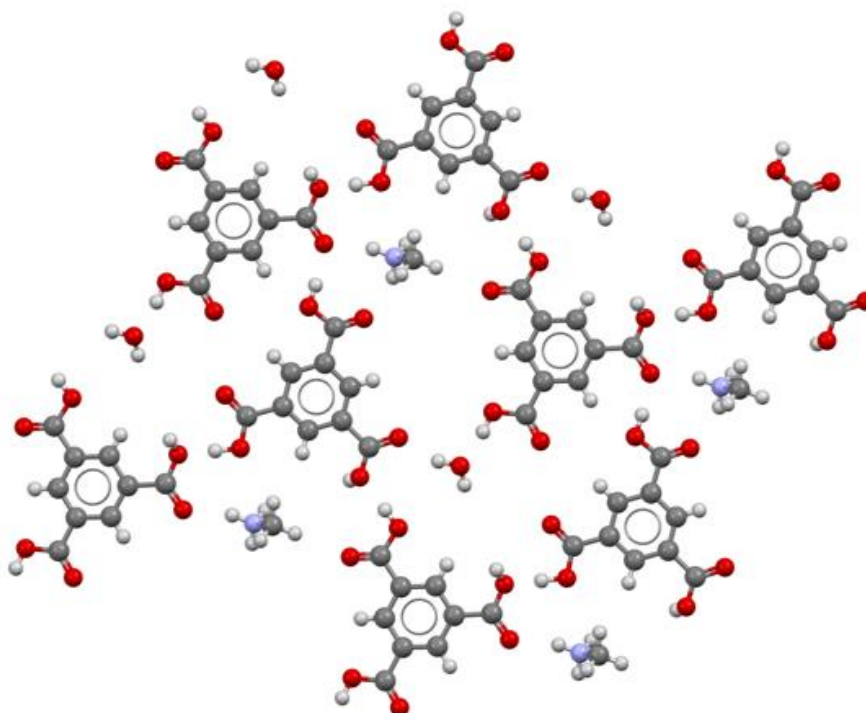
Rysunek 35. Model części asymetrycznej układu **T1**. Elipsoidy 50%.

Układ charakteryzuje się budową warstwową. Pojedyncze warstwy złożone z anionów kwasu trimesowego i kationów metyloaminy rozchodzą się równoległe do kierunku $[1\bar{1}0]$. Pomiędzy warstwami znajdują się na przemian cząsteczki wody i kationy metyloaminy, co pokazuje Rysunek 36a. Upakowanie cząsteczek w przestrzeni prezentuje Rysunek 37.

(a)

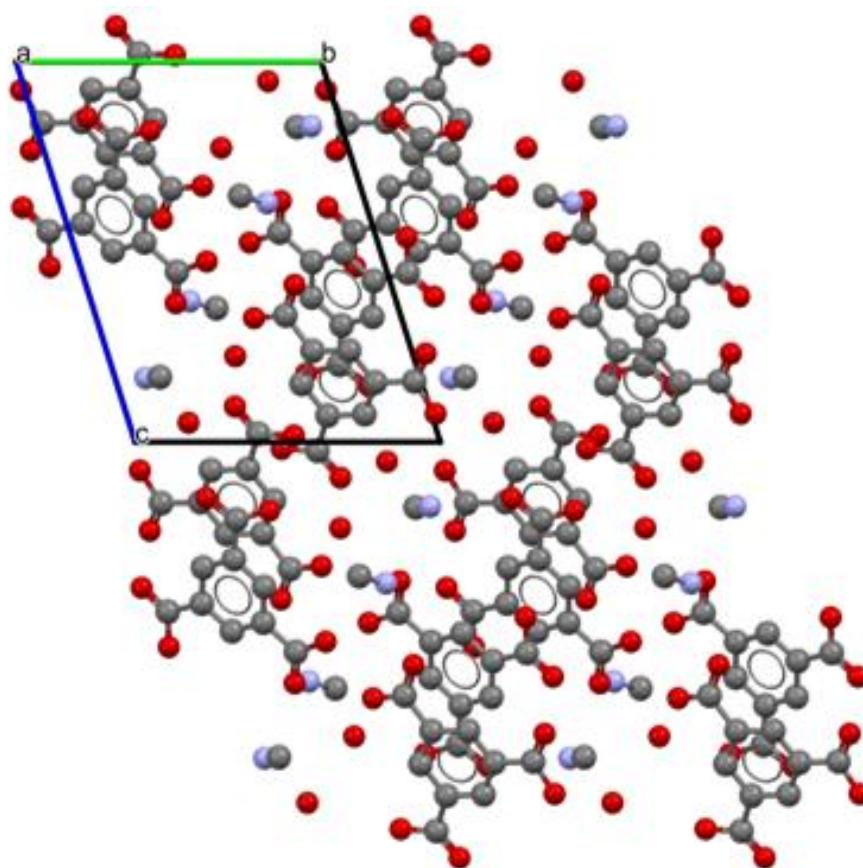


(b)

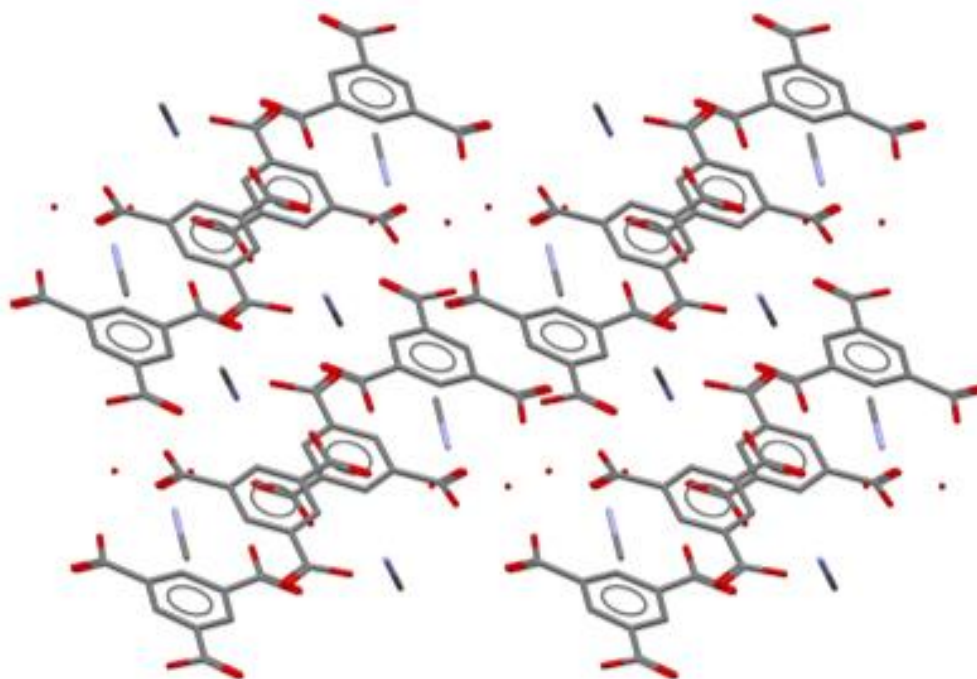


Rysunek 36. Warstwowa budowa układu **T1**; widok wzdłuż kierunku [001]. Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunku (a). Pojedyncza warstwa (b).

(a)

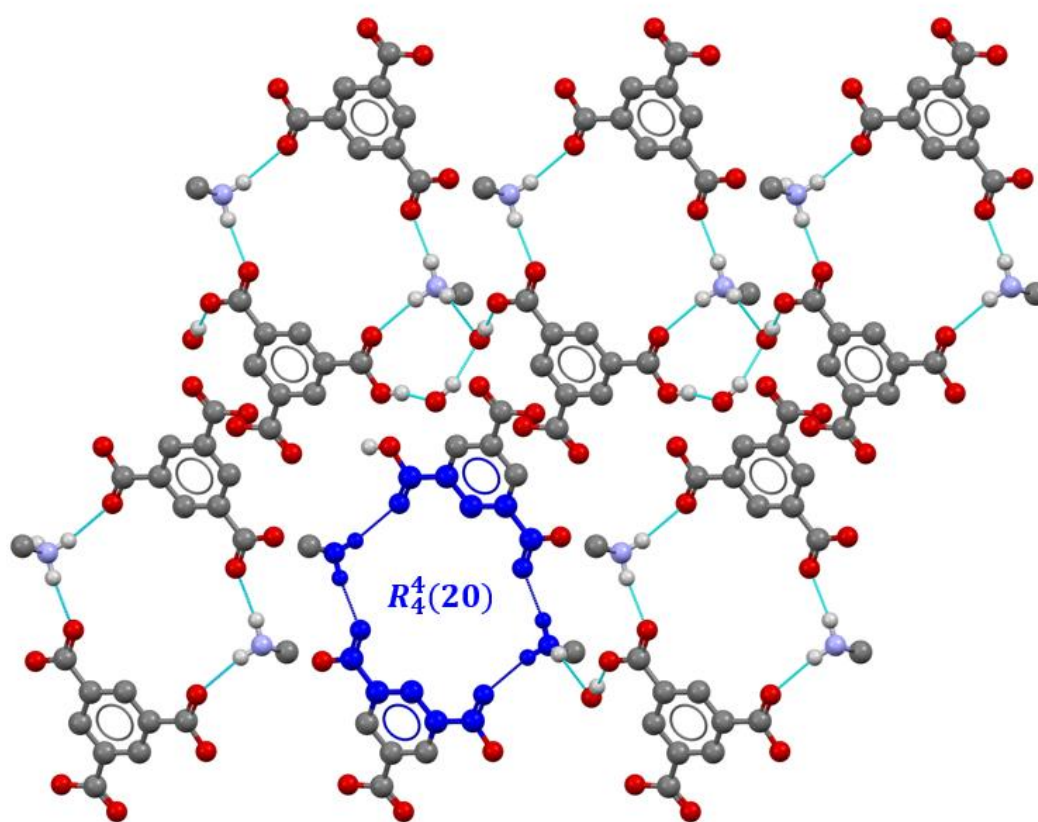


(b)



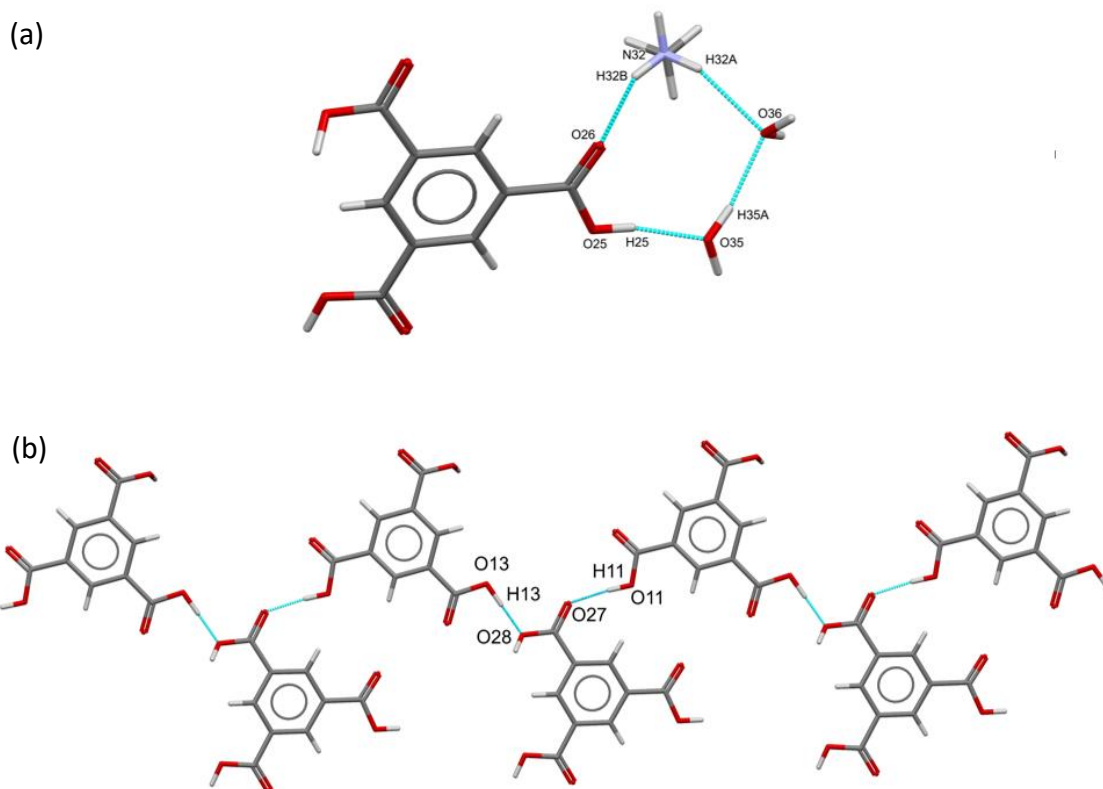
Rysunek 37. Upakowanie cząsteczek w przestrzeni w układzie **T1**: widok wzdłuż kierunku [100] (a); [010] (b). Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunków.

Struktura układu **T1** stabilizowana jest przez gęstą sieć wiązań wodorowych, które obserwuje się zarówno w pojedynczych warstwach jak i pomiędzy warstwami. Donorami wiązań wodorowych są sprotonowane cząsteczki metyloaminy. Aniony kwasu trimesowego i cząsteczki wody pełnią rolę akceptorów jak również donorów wiązań wodorowych. W strukturze związku obserwuje się duży cykliczny motyw wiązań wodorowych $R_4^4(20)$ (drugi poziom metody grafów [110,111]) z udziałem anionów kwasu i sprotonowanych cząsteczek metyloaminy poprzez wiązania wodorowe $N32 - H32C \cdots O27$ i $N32 - H32B \cdots O26$. Motyw ten przedstawiono na Rysunku 38.



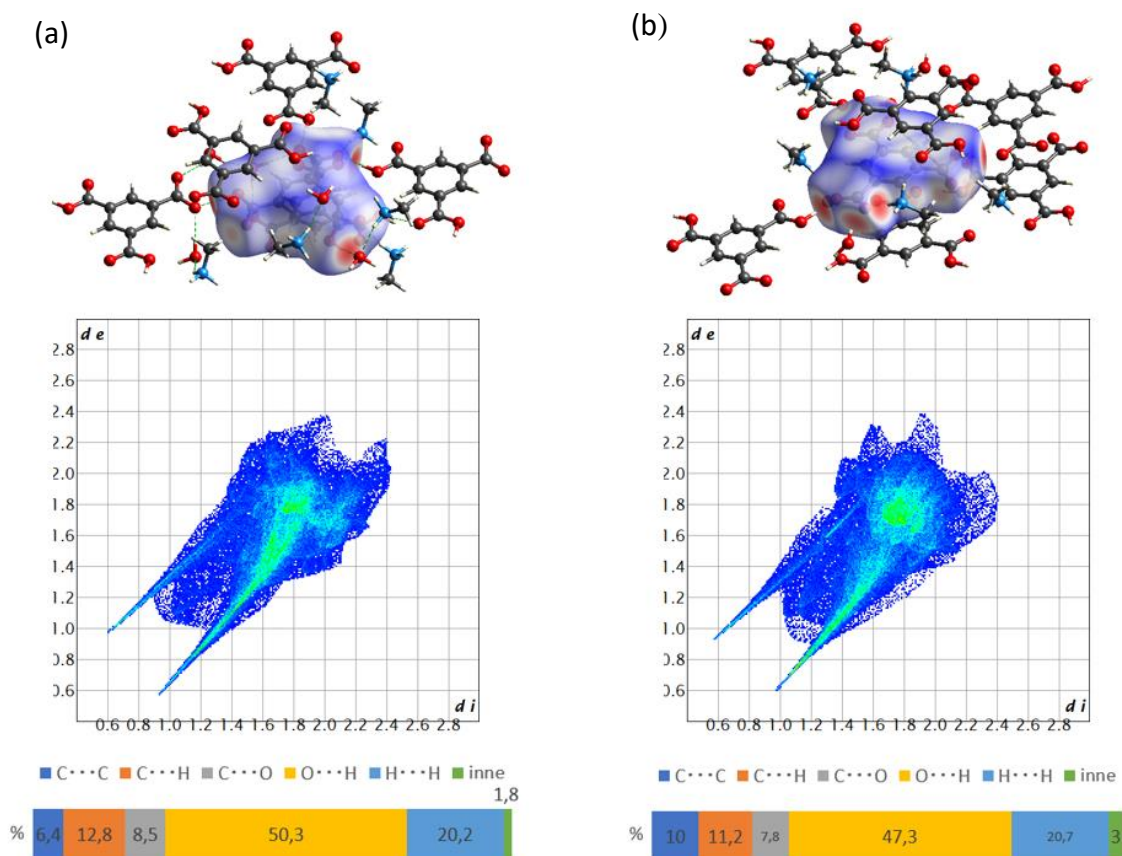
Rysunek 38. Motyw wiązań wodorowych $R_4^4(20)$, zaznaczony na niebiesko, w strukturze **T1**, widok wzdłuż kierunku [100].

Aniony kwasu łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe $O13 - H13 \cdots O28$ i $O11 - H11 \cdots O27$ tworząc motyw jednowymiarowego zygzakowatego łańcucha rozciągającego się wzdłuż kierunku $[1\bar{1}0]$. Ponadto anion ten wraz z dwiema cząsteczkami wody i sprotonowaną cząsteczką metyloaminy tworzy pierścieniowy układ poprzez następujące wiązania wodorowe: $N32 - H32B \cdots O26$, $O25 - H25 \cdots O35$, $O35 - H35A \cdots O36$ i $N32 - H32A \cdots O36$. Omówione motywy wiązań wodorowych przedstawia Rysunek 39. Wiązania wodorowe występujące w strukturze związku **T1** zebrane zostały w Tabeli 5.



Rysunek 39. Wiązania wodorowe z udziałem anionu kwasu trimesowego w strukturze **T1**: motyw pierścieniowy (a), zygzakowaty łańcuch jednowymiarowy (b).

Do szczegółowej analizy oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturze otrzymanego związku **T1**, wykorzystano powierzchnie Hirshfelda i wykresy „odcisku palca”, wygenerowane dla anionów kwasu trimesowego. Jak można zobaczyć na wykresach zamieszczonych na Rysunku 40, najistotniejszą rolę w tworzeniu struktury krystalicznej **T1** odgrywają oddziaływania typu H···O, które stanowią około 50% wszystkich oddziaływań. Znaczny wpływ na strukturę mają również interakcje typu H···H, których udział wynosi około 20%. Pozostałe oddziaływania o wkładzie niższym niż 15%, nie wywierają tak istotnego wpływu na stabilizowanie struktury krystalicznej.



Rysunek 40. Powierzchnie Hirshfelda i wykresy „odcisku palca” dla pierwszego (a) i drugiego anionu kwasu trimesowego (b) w strukturze krystalicznej **T1**. Diagram poniżej wykresów przedstawia procentowy udział poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych.

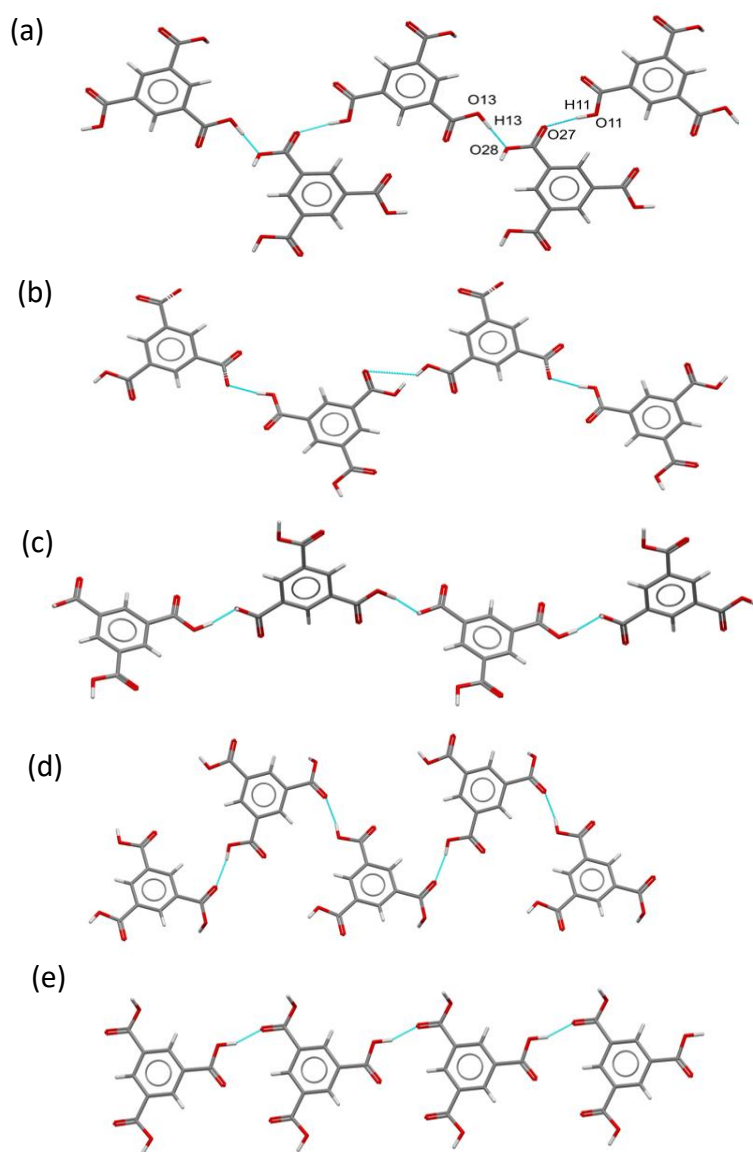
Tabela 4. Podstawowe dane krystalograficzne dla układu **T1**.

Wzór sumaryczny	$C_{20}H_{26}N_2O_{14}$
Masa molowa	524,47
Temperatura pomiaru / K	99,99 (10)
Długość fali promieniowania / Å	1,54184
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	8,45090 (10)
$b/\text{Å}$	10,5643 (2)
$c/\text{Å}$	14,0372 (2)
$\alpha/^\circ$	70,158 (2)
$\beta/^\circ$	73,901 (2)
$\gamma/^\circ$	77,603 (2)
$V/\text{Å}^3$	1122,46 (4)
Z	2
Gęstość obliczona ρ g/cm ³	1,552
Współczynnik absorpcji μ / mm ⁻¹	1,144
Rozmiar kryształu /mm	0,531 × 0,404 × 0,305
Zakres kąta θ / °	3,433 – 80,624
Liczba refleksów zmierzonych	27899
Liczba refleksów niezależnych	4798
S	1,053
Końcowe wskaźniki R_1 ; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0317; 0,0840
Końcowe wskaźniki R_1 ; wR_2 (wszystkie dane)	0,0322; 0,0846

Tabela 5. Wiązania wodorowe w układzie **T1** [Å, °]. Operacje symetrii: (i) 1+x,-1+y,z; (ii) 2-x,-y,1-z; (iii) -x,2-y,1-z; (iv) -x,1-y,1-z; (v) 1-x,-y,1-z; (vi) x,y,1+z; (vii) -1+x,1+y,1+z

D - H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O11–H11...O27 ⁱ	0,91 (2)	1,69 (2)	2,6012 (11)	173,4 (19)
O13 – H13...O28	1,01 (2)	1,48 (2)	2,4966 (10)	180 (2)
N32 – H32A...O12 ⁱⁱ	0,894 (17)	2,263 (16)	2,8742 (12)	125,4 (13)
O36 – H36A...O14 ⁱⁱⁱ	0,857 (19)	1,917(19)	2,7740 (11)	178,9 (17)
N34 – H34A...O35 ^{iv}	0,900 (18)	2,026 (17)	2,8615 (12)	153,9 (15)
N34 – H34B...O12 ^v	0,909 (17)	1,930 (17)	2,7774 (12)	154,1 (14)
N34 – H34C...O15	0,885 (17)	1,893 (17)	2,7738 (12)	173,0 (15)
O25–H25...O35	0,89 (2)	1,75 (2)	2,6213 (11)	164,0 (19)
O29–H29...O14 ^{vi}	0,90 (2)	1,68 (2)	2,5773 (11)	178,1 (18)
O35–H35A...O36	0,88 (2)	1,90 (2)	2,7595 (11)	165,3 (18)
O35–H35B...O15 ^{vii}	0,89 (2)	1,85 (2)	2,7088 (11)	161,2 (18)

W bazie danych CSD zdeponowanych jest 647 układów zawierających w strukturze anion kwasu trimesowego, z czego 119 to struktury organiczne. Analiza znalezionych układów wskazuje, że aniony kwasu trimesowego na skutek międzycząsteczkowych wiązań wodorowych tworzą w sieci krystalicznej dimery [112,113], czego nie obserwuje się w strukturze uzyskanego związku **T1**. Często powtarzającym się motywem jest łańcuch tworzony poprzez wiązania wodorowe $O-H \cdots O$. Ze względu na różne otoczenie anionu kwasu, obserwuje się różne ułożenie anionów w tym motywie [113,114]. Porównanie motywów łańcucha tworzonego poprzez wiązania wodorowe w strukturach z bazy danych i uzyskanym układzie **T1** przedstawia Rysunek 41.



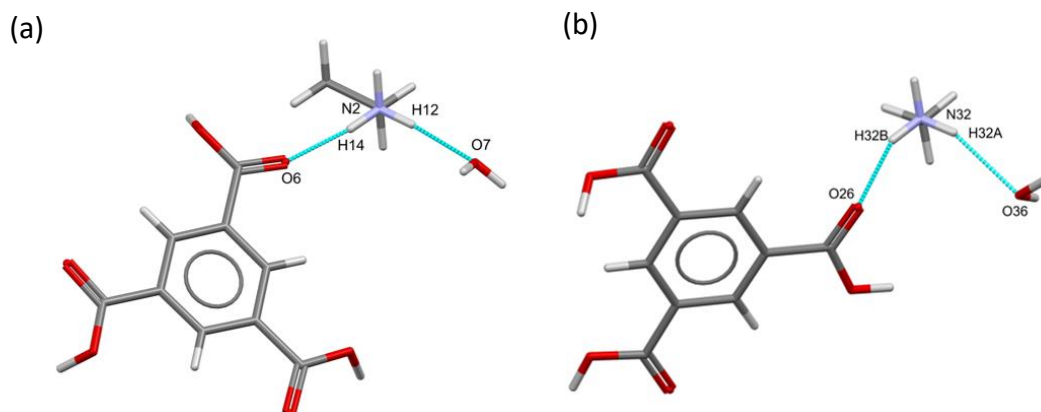
Rysunek 41. Łańcuchowe motywy wiązań wodorowych tworzone przez aniony kwasu trimesowego w strukturach: **T1** (a), *LWWWEI* (b), *CAVXEF* (c), *JIKVEH* (d), *JOCBAH* (e).

Wśród znalezionych związków, 23 układy zawierają anion kwasu trimesowego i cząsteczki organiczne ze sprotonowanymi grupami aminowymi -NH_3^+ , pomiędzy którymi tworzą się pojedyncze wiązania wodorowe typ $N - H \cdots O$, tak jak ma to miejsce w strukturze otrzymanego związku **T1**. Analiza znalezionych struktur wykazała, że średnia długość wiązania $N - H$ jest równa 0,913 Å, średnia długość wiązania wodorowego $H \cdots O$ to 2,078 Å a średnia odległość donor – akceptor $N \cdots O$ wynosi 2,916 Å. Kąt wiązania wodorowego mieści się w zakresie 129,22 – 173,27°. Wartości odległości i miary kątów w uzyskanym związku **T1** odpowiadają wartościom literaturowym. Zestawienie geometrii wiązań wodorowych dla omawianego powyżej motywu z kilku wybranych struktur [115] i związku **T1** zamieszczono w Tabeli 6.

Tabela 6. Geometria wiązania wodorowego $N-H \cdots O$ występującego między anionem kwasu trimesowego i sprotonowaną cząsteczką aminy dla wybranych związków i układu **T1** [Å, °].

Związek	d(N-H)	d(H \cdots O)	d(N \cdots O)	<(NHO)
T1	0,879	2,178	2,985	152,38
	0,927	2,031	2,933	164,20
AWAXAY	0,924	1,943	2,820	157,73
AWAXEC	0,975	1,929	2,854	157,57
CENNOA	0,911	2,408	3,261	155,95
HOWRUH	0,849	2,323	2,934	129,22
IJEQIX	0,890	2,427	3,168	141,00

Zdeponowany w bazie danych związek *LEZQUF* [116] zawiera w strukturze cząsteczki sprotonowanej aminy alifatycznej i cząsteczki wody, które tworzą z anionem kwasu trimesowego podobny układ wiązań wodorowych, jaki obserwuje się w strukturze związku **T1** (Rysunek 42). Porównanie geometrii wiązań wodorowych dla obu układów zamieszczono w Tabeli 7.



Rysunek 42. Porównanie układu wiązań wodorowych pomiędzy sprotonowaną cząsteczką aminy a anionem kwasu trimesowego i cząsteczką wody w *LEZQUF* (a) i **T1** (b).

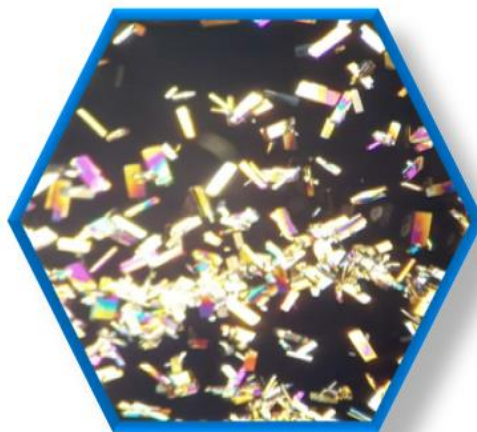
Tabela 7. Porównanie geometrii wiązań wodorowych pomiędzy sprotonowaną cząsteczką aminy a anionem kwasu trimesowego i cząsteczką wody w *LEZQUF* i **T1** [Å, °].

Związek	D - H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
T1	N32 – H32B...O26	0,879	2,178	2,985	152,38
<i>LEZQUF</i>	N2 – H14...O6	0,890	1,797	2,682	172,56
T1	N32 – H32A...O36	0,897	2,117	2,901	145,44
<i>LEZQUF</i>	N2 – H12...O7	0,890	1,915	2,801	173,27

4.2. Charakterystyka strukturalna układów z uotropiną

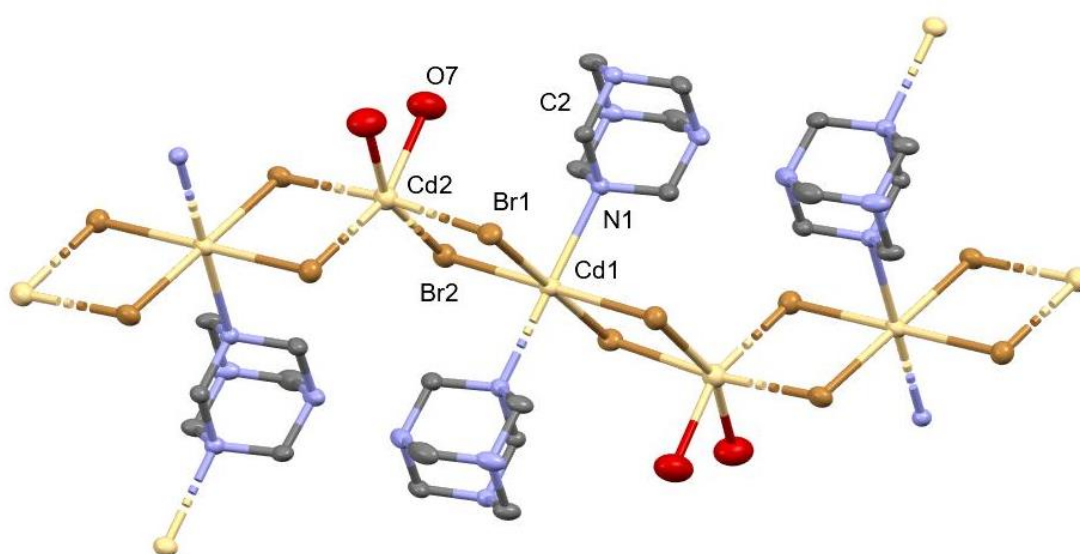
Charakterystyka strukturalna układu U1

Związek uzyskano w postaci bezbarwnych monokryształów, których obraz mikroskopowy przedstawia Rysunek 43. Struktura ustalona została na podstawie badań strukturalnych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Parametry sieciowe uzyskanego układu **U1** zamieszczono w Tabeli 13.



Rysunek 43. Obraz mikroskopowy monokryształów związku **U1**.

Otrzymany związek krystalizuje w grupie przestrzennej *Pnna* układu rombowego. Struktura krystaliczna układu **U1** składa się z jonów kadmu, cząsteczek uotropiny, anionów bromkowych oraz cząsteczek wody. Model struktury przedstawiono na Rysunku 44.

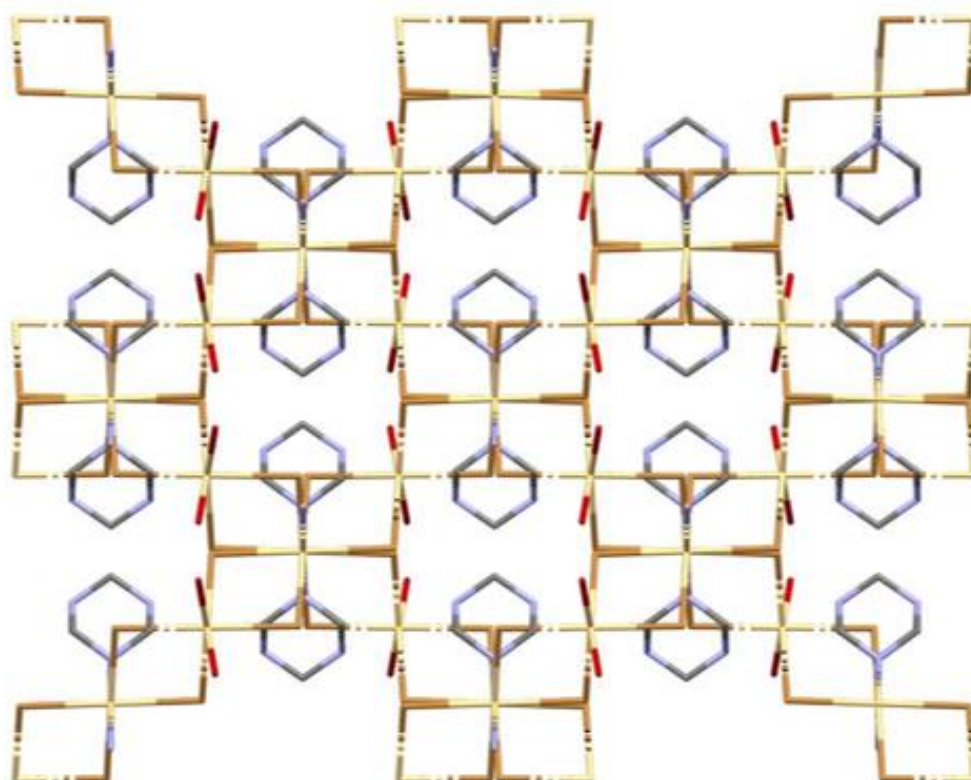


Rysunek 44. Fragment struktury związku **U1**. Elipsoidy 50%. Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości rysunku.

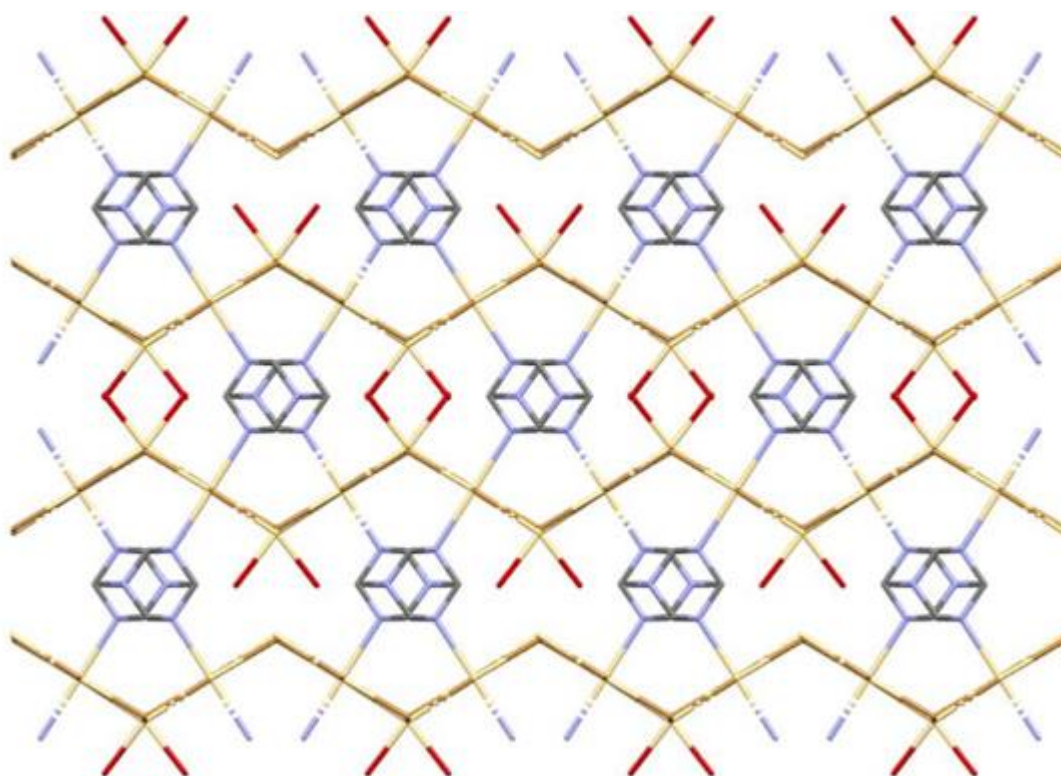
Każdy jon kadmu otoczony jest przez sześć innych atomów, tworząc bryły o pokroju zniekształconego oktaedru. Jony Cd^{2+} rozmieszczone są w dwóch nierównoważnych pozycjach i współdzielą ze sobą dwa aniony bromkowe. Kation Cd1(II) posiada dodatkowo w otoczeniu dwa jony bromkowe i dwie cząsteczki urotropiny. Skoordynowane cząsteczki urotropiny położone są względem siebie w pozycji *trans*. W sferze koordynacyjnej kationu Cd2(II) znajdują się dodatkowo dwa aniony bromkowe i dwie cząsteczki wody, przy czym cząsteczki wody położone są względem siebie w pozycji *cis*. Aniony bromkowe oraz cząsteczki urotropiny pełnią rolę ligandów mostkowych łączących jony centralne Cd(II) , co w konsekwencji prowadzi do utworzenia w sieci krystalicznej dwuwymiarowych łańcuchów polimerowych (Rysunek 44,45).

Długość wiązań Cd-O wynosi 2,379 Å, długość wiązań Cd-N jest równa 2,537 Å natomiast średnia długość wiązań Cd-Br wynosi 2,771 Å. Kąty N-Cd-Br między cząsteczkami urotropiny a anionami bromkowymi mieszczą się w zakresie 87,63°-92,37°, zakres kątów O-Cd-Br pomiędzy cząsteczkami wody a anionami bromkowymi wynosi 85,63°-98,45°. Kąt Br-Cd-Br między współdzielonymi anionami bromkowymi wynosi 84,99° dla anionów bromkowych związanych z kationem Cd1(II) i 84,41° dla anionów bromkowych związanych z kationem Cd2(II) . Wartości te są zgodne z danymi prezentowanymi w literaturze [117]. Wybrane odległości oraz kąty zamieszczono w Tabeli 8. W pozycji szczególnej na środku symetrii położony jest jon centralny Cd1(II) . Jon Cd2(II) oraz atomy węgla C2 i C5 z cząsteczki urotropiny położone są w pozycji szczególnej na osi 2-krotnej. Oba kationy kadmu(II) dodatkowo znajdują się na płaszczyźnie poślizgu, podobnie jak jeden z anionów bromkowych Br2 .

(a)

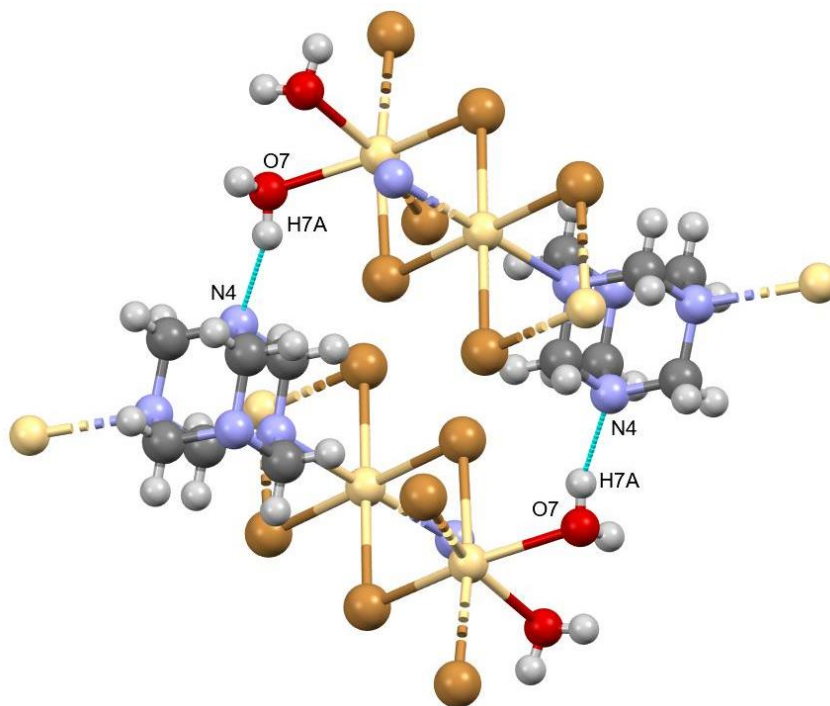


(b)



Rysunek 45. Upakowanie przestrzenne atomów w związku **U1**. Rzut w kierunku [100] (a), [010] (b). Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości rysunku.

Struktura układu stabilizowana jest przez pojedyncze wiązania wodorowe, które tworzą się pomiędzy atomem wodoru H7A cząsteczki wody a atomem azotu N4 cząsteczki urotropiny, co pokazane zostało na Rysunku 46. Parametry tych wiązań przedstawiono w Tabeli 9.



Rysunek 46. Wiązania wodorowe w strukturze układu **U1**.

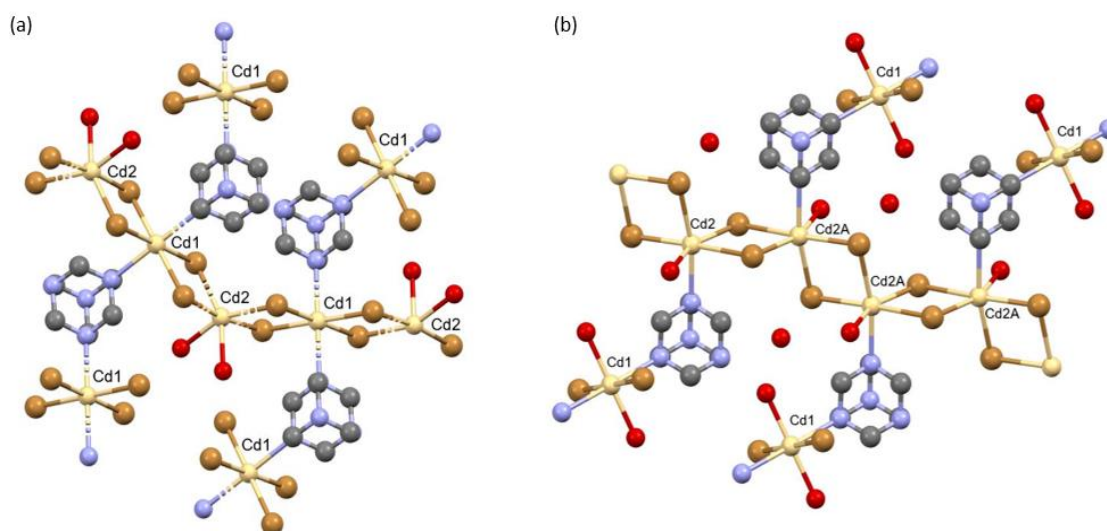
Tabela 8. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla otoczenia koordynacyjnego kationu Cd(II) w układzie U1. Operacje symetrii: (i) 1-x,1-y,1-z; (ii) 1-x,-1/2+y,-1/2+z; (iii) x,1/2-y,1/2-z

Cd1 – Br1	2,6931 (4)
Cd1 – Br1 ⁱ	2,6931 (4)
Cd1 – Br2 ⁱ	2,8329 (5)
Cd1 – Br2	2,8329 (5)
Cd1 – N1	2,537 (3)
Cd1 – N1 ⁱ	2,537 (3)
Cd2 – Br1 ⁱ	2,8558 (5)
Cd2 – Br1 ⁱⁱ	2,8558 (5)
Cd2 – Br2 ⁱⁱⁱ	2,7007 (5)
Cd2 – Br2	2,7008 (5)
Cd2 – O7 ⁱⁱⁱ	2,379 (4)
Cd2 – O7	2,379 (4)
Br1 – Cd1 – Br2	95,001 (14)
Br1 – Cd1 – Br2 ⁱ	84,998 (14)
Br1 ⁱ – Cd1 – Br2 ⁱ	95,003 (14)
Br1 ⁱ – Cd1 – Br2	84,998 (14)
N1 – Cd1 – Br1	92,37 (7)
N1 ⁱ – Cd1 – Br1 ⁱ	92,37 (7)
N1 – Cd1 – Br1 ⁱ	87,63 (7)
N1 ⁱ – Cd1 – Br1	87,63 (7)
N1 – Cd1 – Br2 ⁱ	90,04 (6)
N1 ⁱ – Cd1 – Br2 ⁱ	89,96 (6)
N1 – Cd1 – Br2	89,96 (6)
N1 ⁱ – Cd1 – Br2	90,04 (6)
Br1 ⁱ – Cd2 – Br1 ⁱⁱ	173,24 (2)
Br2 – Cd2 – Br1 ⁱⁱ	91,917 (14)
Br2 ⁱⁱⁱ – Cd2 – Br1 ⁱ	91,918 (14)
Br2 – Cd2 – Br1 ⁱ	84,413 (13)
Br2 ⁱⁱⁱ – Cd2 – Br1 ⁱⁱ	84,413 (13)
Br2 ⁱⁱⁱ – Cd2 – Br2	114,36 (2)
O7 – Cd2 – Br1 ⁱ	86,90 (11)
O7 ⁱⁱⁱ – Cd2 – Br1 ⁱ	98,45 (11)
O7 – Cd2 – Br2 ⁱⁱⁱ	85,63 (12)
O7 – Cd2 – Br2	158,39 (12)
O7 – Cd2 – O7 ⁱⁱⁱ	76,1 (2)

Tabela 9. Wiązania wodorowe w układzie U1 [Å, °]. Operacja symetrii: (i) -1/2+x,y,-z

D - H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O7 – H7A...N4 ⁱ	0,854	2,173	2,928	147,29

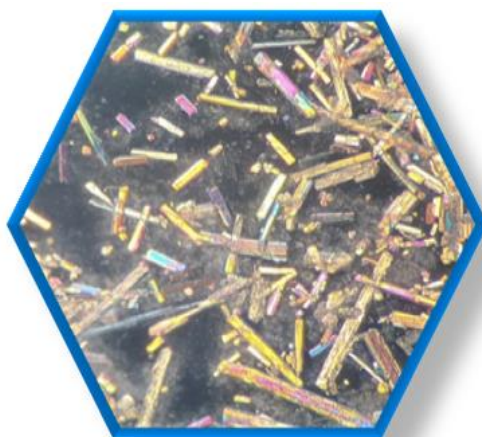
Analizując układy występujące w krystalograficznej bazie danych CSD znaleziono wpis dotyczący polimeru koordynacyjnego *WOBGOJ* [118]. Tak jak otrzymany układ **U1**, polimer ten zawiera w swojej strukturze dwa symetrycznie nierównoważne kationy kadmu Cd(II) o otoczeniu oktaedrycznym. Jony centralne nie współdzielą jednak dwóch anionów bromkowych. Mimo to w strukturze *WOBGOJ* obserwuje się podobny układ wiązań koordynacyjnych pomiędzy jonem Cd(II) a anionami bromkowymi, rozciągający strukturę w jednym wymiarze. Motyw ten odtwarzany jest w sieci krystalicznej przez element symetrii jakim jest inwersja. Częsteczki urotropiny występujące w strukturze polimeru, pełnią rolę ligandów mostkowych łączących jony centralne, rozciągając strukturę w drugim wymiarze, tak jak w otrzymanym układzie **U1**. Porównanie motywów strukturalnych układu **U1** i związku zdeponowanego w bazie danych przedstawiono na Rysunku 47.



Rysunek 47. Porównanie motywów strukturalnych występujących w układzie **U1** (a) i w związku *WOBGOJ* znajdującym się w bazie danych [100] (b).

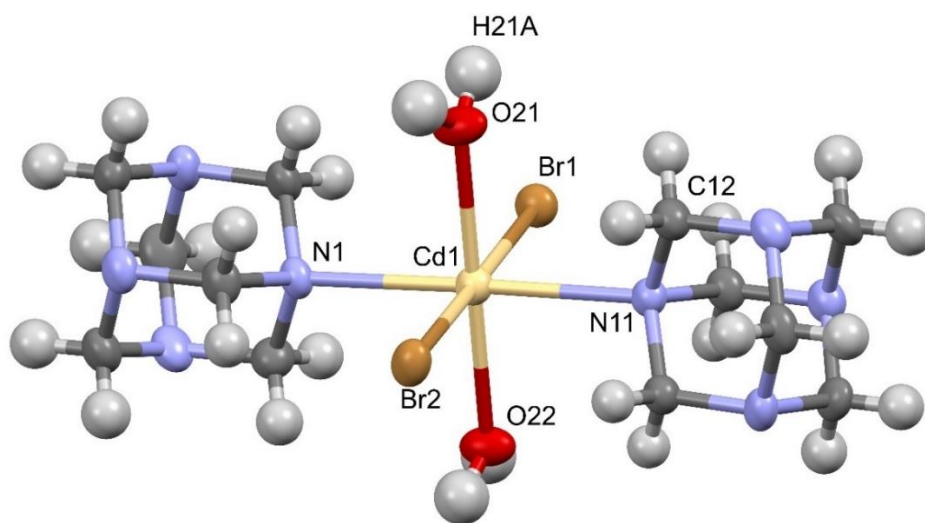
Charakterystyka strukturalna układu U2

Związek uzyskano w postaci bezbarwnych monokryształów o pokroju długich igieł. Obraz mikroskopowy otrzymanego produktu przedstawiono na Rysunku 48. Struktura układu ustalona została na podstawie badań strukturalnych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Parametry sieciowe uzyskanego układu zamieszczono w Tabeli 13.



Rysunek 48. Obraz mikroskopowy monokryształów związku U2.

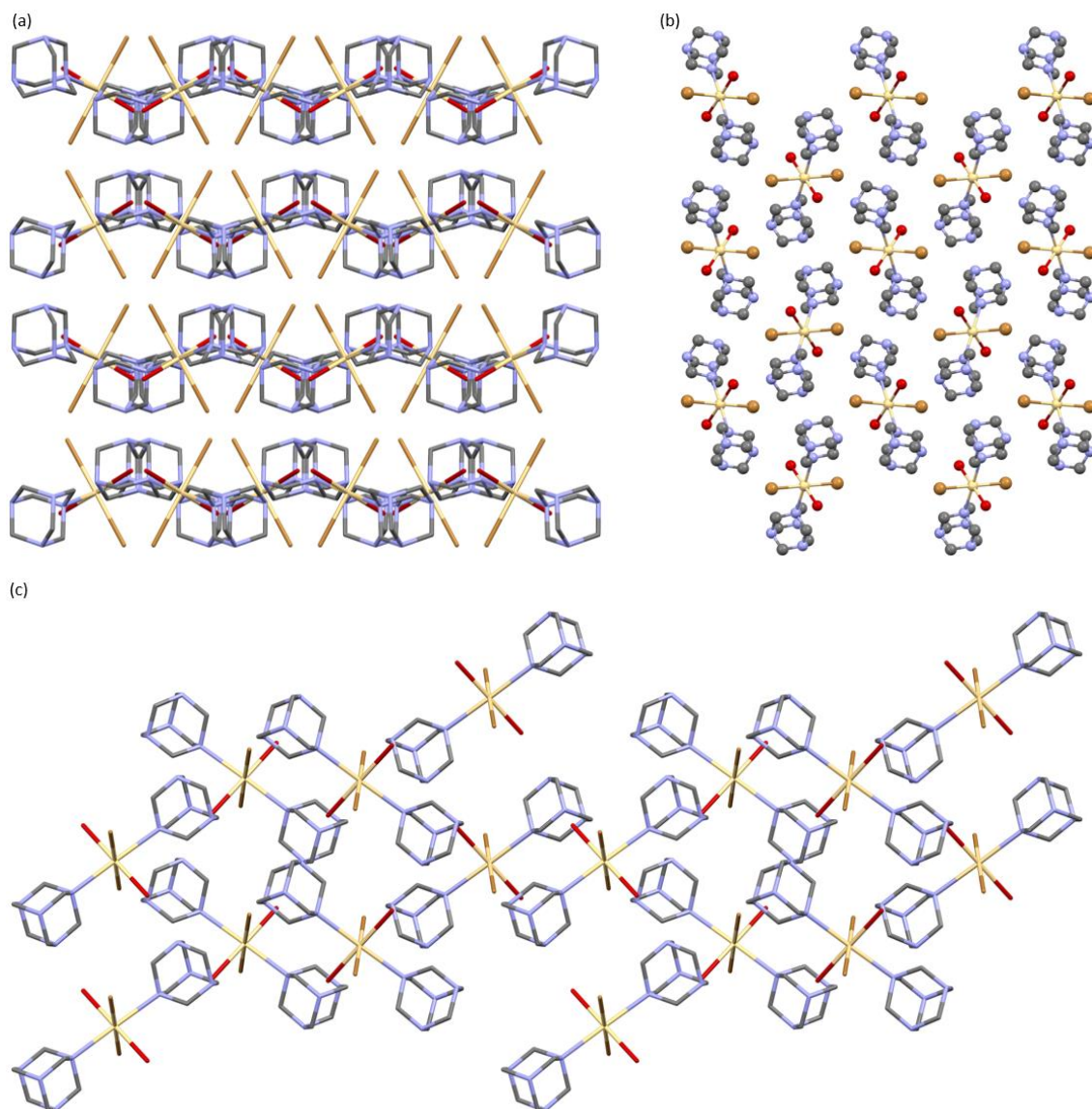
Związek krystalizuje w grupie przestrzennej $Pna2_1$ układu rombowego. Część asymetryczna układu U2 zbudowana jest z kationu kadmu Cd(II), dwóch skoordynowanych cząsteczek wody, dwóch skoordynowanych cząsteczek urotropiny oraz dwóch anionów bromkowych. Model części asymetrycznej przedstawia Rysunek 49.



Rysunek 49. Model części asymetrycznej układu U2. Elipsoidy 50 %.

Jon centralny o liczbie koordynacyjnej $LK=6$ posiada otoczenie zdeformowanego oktaedru. Średnia długość wiązań Cd-O wynosi 2,339 Å, długość wiązań Cd-N jest równa 2,518 Å natomiast długość wiązań Cd-Br jest równa 2,668 Å. Kąty O-Cd-N między cząsteczkami wody a cząsteczkami urotropiny mieszczą się w zakresie $89,00^\circ - 90,60^\circ$; zakres kątów O-Cd-Br pomiędzy cząsteczkami wody a anionami bromkowymi wynosi $88,60^\circ - 90,60^\circ$; natomiast zakres kątów N-Cd-Br między cząsteczkami urotropiny a anionami bromkowymi wynosi $89,37^\circ - 90,53^\circ$. Jest to zgodne z danymi prezentowanymi w literaturze [117]. Długości wiązań i miary kątów zamieszczone zostały w Tabeli 10.

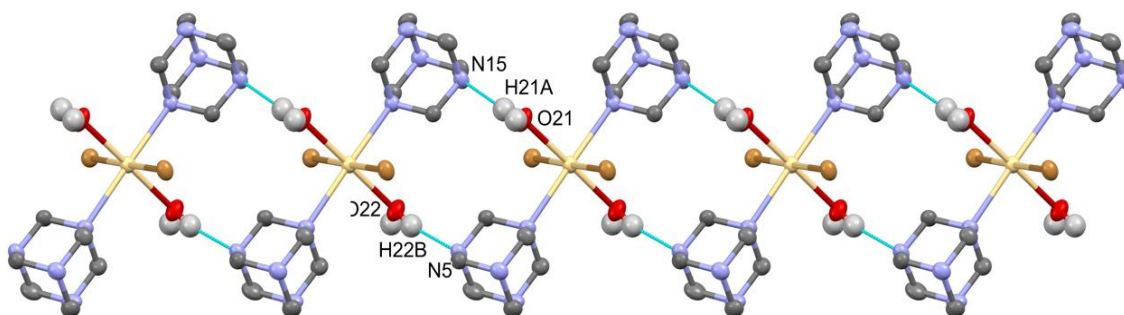
Skoordynowane cząsteczki wody położone są względem siebie w pozycji *trans*, analogicznie jest w przypadku skoordynowanych cząsteczek urotropiny i anionów bromkowych. W pozycji szczególnej na osi 2-krotnej śrubowej znajduje się atom azotu N10 jednej z cząsteczek urotropiny. Atomy azotu N8 i węgla C7 jednej cząsteczki urotropiny oraz atomy azotu N22 i węgla C24 drugiej cząsteczki urotropiny położone są w pozycji szczególnej na płaszczyźnie poślizgu. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej przedstawia Rysunek 50.



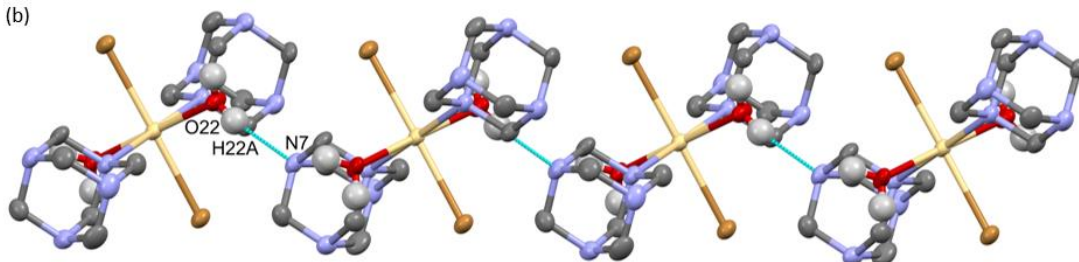
Rysunek 50. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej układu **U₂**. Rzut w kierunku [100] (a), rzut w kierunku [010] (b), rzut w kierunku [001] (c). Atomy wodoru zostały pominięte ze względu na przejrzystość rysunków.

Donorami wiązań wodorowych w układzie **U2** są cząsteczki wody. Rolę akceptorów natomiast pełnią atomy azotu z cząsteczek urotropiny. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe obserwuje się pomiędzy atomami wodoru H21A i H22B cząsteczek wody a atomami azotu N15 i N5 cząsteczek urotropiny. W wyniku tworzących się wiązań wodorowych cząsteczki związku układają się w motyw wstęgi, co przedstawiono na Rysunku 51a. Oddziaływania $O22 - H22A \cdots N7$ i $O21 - H21B \cdots N17$ powodują powstanie jednowymiarowych zygzakowatych łańcuchów, rozciągających się wzdłuż osi z (Rysunek 51b i 51c).

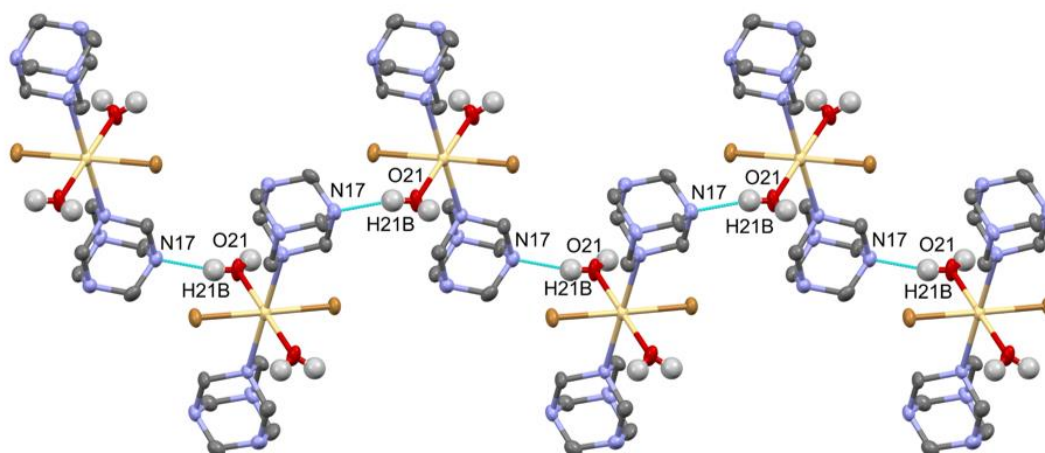
(a)



(b)



(c)



Rysunek 51. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w strukturze układu **U2**: motyw wstęgi, widok wzdłuż kierunku [001] (a); jednowymiarowe zygzakowate łańcuchy, widok wzdłuż kierunku [100] (b) i [010] (c).

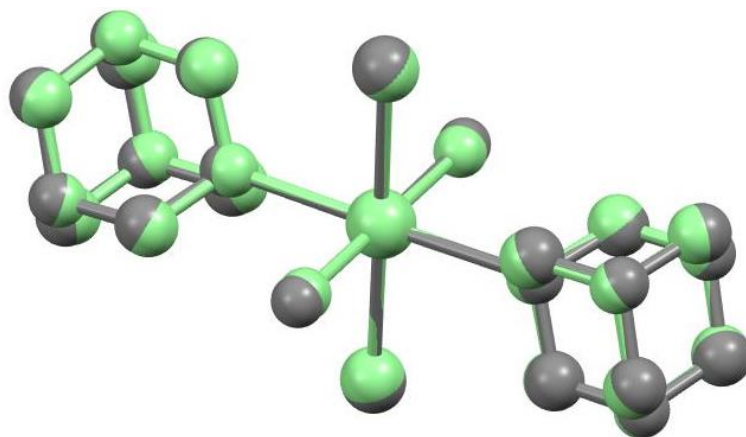
Tabela 10. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla otoczenia koordynacyjnego kationu Cd(II) w układzie **U2**.

Cd1 – Br1	2,6675 (10)
Cd1 – N1	2,534 (6)
Cd1 – Br2	2,6677 (11)
Cd1 – N11	2,502 (6)
Cd1 – O21	2,323 (6)
Cd1 – O22	2,355 (6)
Br1 – Cd1 – Br2	179,11 (4)
N1 – Cd1 – Br1	89,81 (14)
N1 – Cd1 – Br2	90,31 (14)
N11 – Cd1 – Br1	90,53 (15)
N11 – Cd1 – N1	178,7 (2)
N11 – Cd1 – Br2	89,37 (14)
O21 – Cd1 – Br1	88,60 (14)
O21 – Cd1 – N1	90,6 (2)
O21 – Cd1 – Br2	90,52 (14)
O21 – Cd1 – N11	90,6 (2)
O21 – Cd1 – O22	179,1 (2)
O22 – Cd1 – Br1	90,60 (13)
O22 – Cd1 – N1	89,0 (2)
O22 – Cd1 – Br2	90,28 (13)
O22 – Cd1 – N11	89,8 (2)

Tabela 11. Wiązania wodorowe w układzie **U2** [Å, °]. Operacje symetrii: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $1-x, 1-y, -1/2+z$; (iii) $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$, (iv) $x, 1+y, z$

D - H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O21 – H21A...N15 ⁱ	0,85 (3)	1,96 (3)	2,810 (9)	173 (10)
O21 – H21B...N17 ⁱⁱ	0,83 (3)	2,05 (3)	2,862 (9)	168 (11)
O22 – H22A...N7 ⁱⁱⁱ	0,84 (3)	2,05 (4)	2,864 (9)	163 (10)
O22 – H22B...N5 ^{iv}	0,84 (3)	2,06 (4)	2,878 (9)	167 (10)

Analizując struktury zdeponowane w bazie danych CSD znaleziono związek analogiczny do układu **U2**, posiadający w swojej strukturze Mn(II) jako jon centralny (*CEHMAE*) [119]. Porównania struktur uzyskanego układu **U2** oraz związku Mn(II) dokonano na podstawie nałożenia na siebie obu struktur, co pokazuje Rysunek 52. Jak można zauważyć, obie struktury wykazują duże podobieństwo, jednak występują pewne odchylenia w położeniach odpowiadających sobie atomów.



Rysunek 52. Nałożenie struktury układu **U2** (kolor szary) ze strukturą *CEHMAE* (kolor zielony). Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunku.

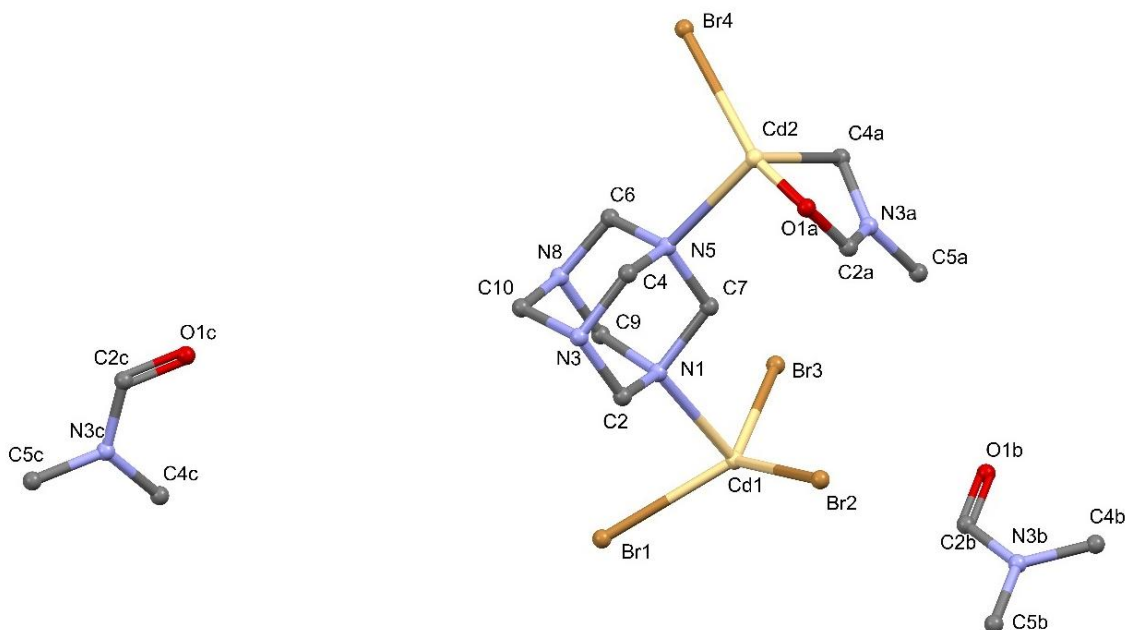
Długości odpowiadających sobie wiązań oraz miary kątów dla obu struktur zestawione zostały w Tabeli 12. Największą różnicę, rzędu 0,17 Å obserwuje się w przypadku długości wiązań między jonem centralnym a cząsteczkami wody M – O. Nieco mniejsze różnice występują dla długości wiązań pomiędzy jonem centralnym a anionem bromkowym M – Br oraz jonem centralnym a cząsteczkami urotropiny M – N, wynoszą one odpowiednio: 0,029 Å i 0,058 Å. Miary odpowiadających sobie kątów pomiędzy ligandami w sferze koordynacyjnej jonów metali są do siebie zbliżone. Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że układ **U2** jest izostrukuralny względem związku Mn(II) znajdującego się w bazie danych CSD.

Tabela 12. Porównanie długości wiązań (Å) i miar kątów (°) dla uzyskanego układu **U2** i *CEHMAE* (M – jon metalu).

Związek	U2	<i>CEHMAE</i>
M – O	2,323 (6)	2,158
	2,355 (6)	2,176
M – N	2,502 (6)	2,447
	2,534 (6)	2,469
M – Br	2,668 (1)	2,641
	2,668 (1)	2,639
O – M – N	89,0 (2)	88,65
	89,8 (2)	90,59
	90,6 (2)	90,38
	90,6 (2)	90,38
O – M – Br	88,60 (14)	88,35
	90,28 (13)	90,72
	90,52 (14)	90,50
	90,60 (13)	90,44
N – M – Br	89,37 (14)	90,00
	89,81 (14)	89,61
	90,31 (14)	90,17
	90,53 (15)	90,24

Charakterystyka strukturalna układu U3

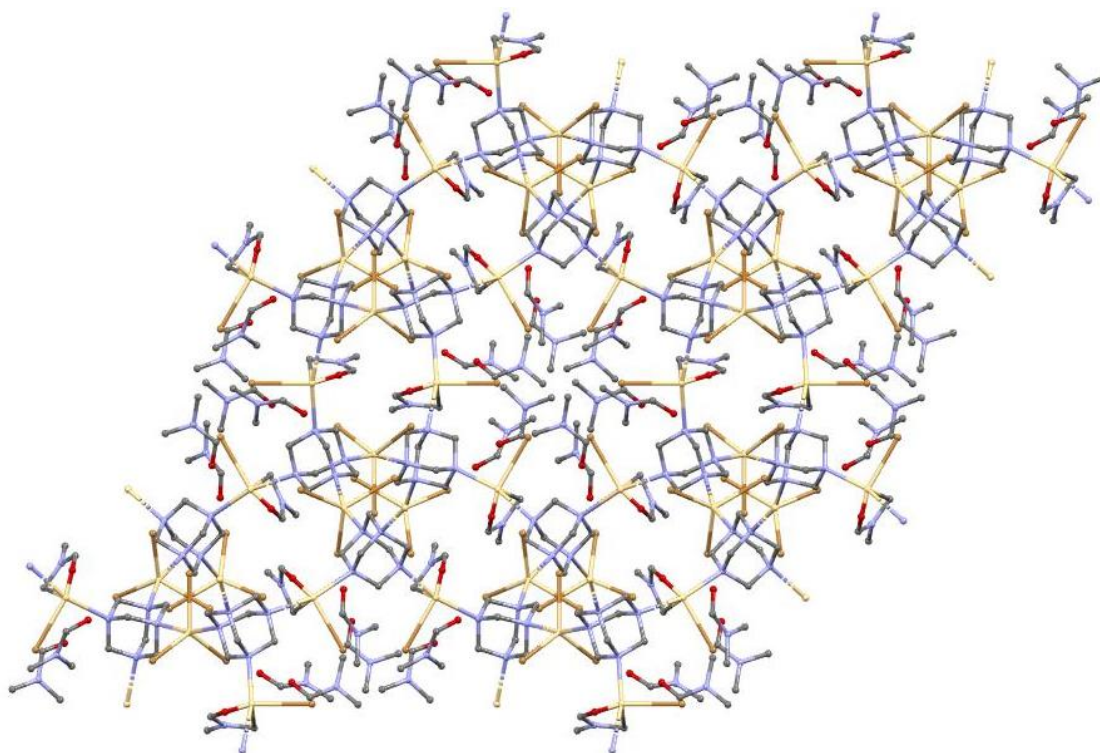
Związek krystalizuje w rzadkiej grupie przestrzennej $P6_1$ układu heksagonalnego. Część asymetryczna złożona jest z dwóch kationów kadmu(II), jednej skoordynowanej cząsteczki urotropiny, czterech anionów bromkowych i jednej skoordynowanej cząsteczki rozpuszczalnika DMF oraz dwóch niezwiązanych cząsteczek rozpuszczalnika. Model części asymetrycznej przedstawia Rysunek 53. Podstawowe dane krystalograficzne dla związku U3 zebrano w Tabeli 13.



Rysunek 53. Model części asymetrycznej układu U3. Elipsoidy 50%.

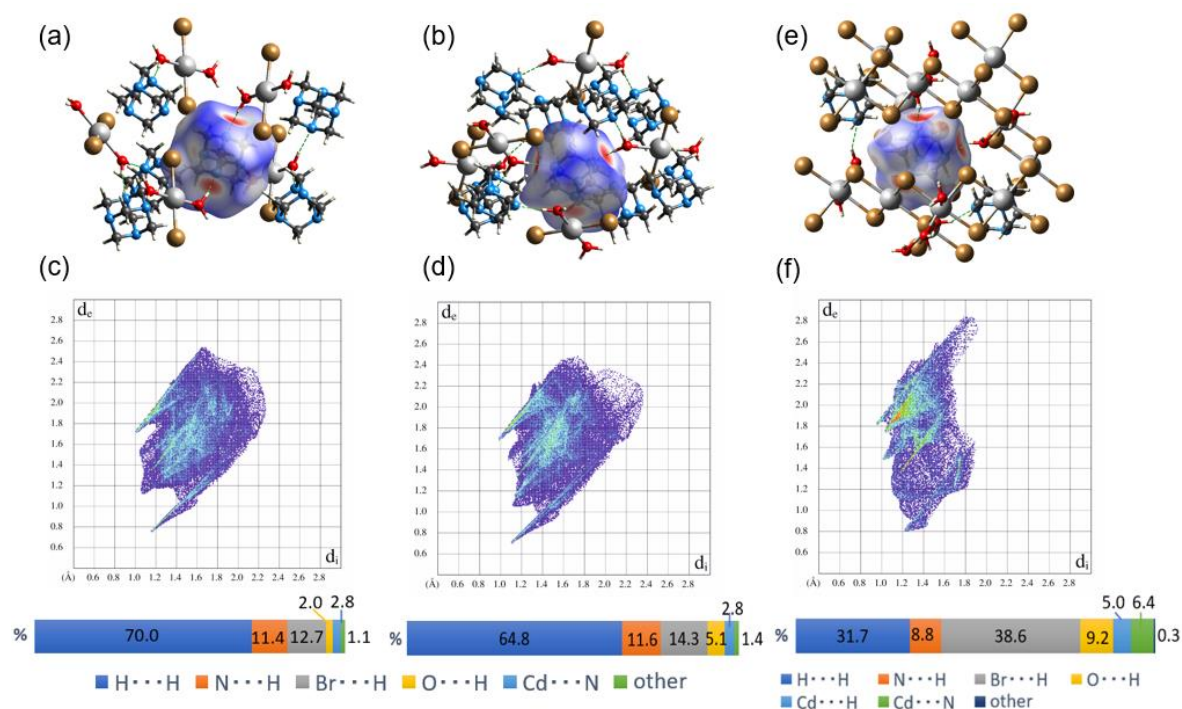
Liczba koordynacyjna jonów centralnych wynosi $LK = 5$. Kation kadmu Cd1(II) otoczony jest przez trzy aniony bromkowe i dwie skoordynowane cząsteczki urotropiny. Sfera koordynacyjna kationu Cd2(II) wypełniona jest dwoma cząsteczkami urotropiny, anionem bromkowym i jedną cząsteczką rozpuszczalnika. Cząsteczki urotropiny pełnią rolę ligandów mostkowych łączących cztery jony centralne, rozciągając strukturę związku w trzech wymiarach i tworząc w ten sposób polimer koordynacyjny. Struktura układu przedstawiona została na Rysunku 54. Związek U3 otrzymano wyłącznie w postaci proszkowej. Uzyskanie modelu tak dużej struktury trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego, który dodatkowo krystalizuje w wysokosymetrycznym układzie heksagonalnym, z danych proszkowych stanowi prawdziwe wyzwanie ze względu na bardzo małą liczbę danych rejestrowanych w trakcie pomiaru dyfrakcyjnego w porównaniu do ilości informacji jaką uzyskuje się z pomiaru dla pojedynczego kryształu. W związku z tym, struktura układu U3 nie jest udokładniona z precyzją

porównywalną do struktur rozwiązywanych z danych monokrystalicznych i panuje w niej duży nieporządek związany z położeniami cząsteczek rozpuszczalnika.



Rysunek 54. Upakowanie cząsteczek w przestrzeni w układzie **U3**. Rzut wzdłuż kierunku [001].

Szczegółową analizę oddziaływań międzycząsteczkowych dla układów **U1** i **U2** przeprowadzono z użyciem powierzchni Hirshfelda i wykresów „*odcisku palca*”. Ze względu na panujący w strukturze **U3** duży nieporządek związany z położeniem cząsteczek rozpuszczalnika, nie jest możliwe uzyskanie informacji na temat interakcji międzycząsteczkowych z powierzchni Hirshfelda ani wykresu „*odcisku palca*”. Analiza powierzchni Hirshfelda (Rysunek 55), wskazuje, że struktura związku **U1** stabilizowana jest głównie przez słabe oddziaływania typu $H \cdots H$ reprezentowane przez punkty rozproszone w centrum wykresu. W przypadku układu **U2**, główną rolę w formowaniu struktury pełnią oddziaływania halogenowe stanowiące aż 38% i wiązania wodorowe stanowiące około 30% wszystkich oddziaływań.



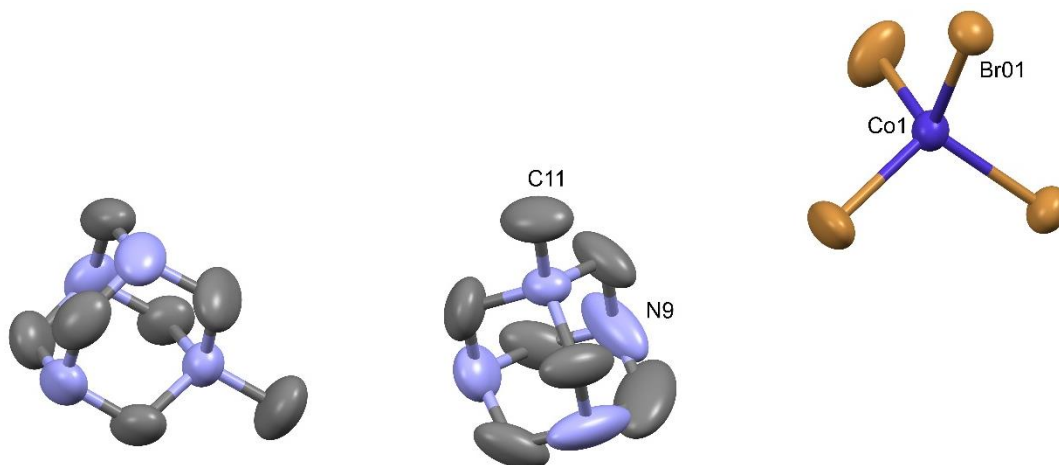
Rysunek 55. Powierzchnie Hirshfelda dla pierwszej (a) i drugiej (b) cząsteczki urotropiny w układzie **U1** i cząsteczki urotropiny w układzie **U2** (e). Wykres „*odcisku palca*” dla pierwszej (c) i drugiej (d) cząsteczki urotropiny w układzie **U1** i cząsteczki urotropiny w układzie **U2** (f). Diagramy poniżej przedstawiają procentowy udział oddziaływań międzycząsteczkowych.

Tabela 13. Podstawowe dane krystalograficzne dla otrzymanych układów U1, U2 i U3.

	<i>U1</i>	<i>U2</i>	<i>U3</i>
Wzór sumaryczny	C ₆ H ₁₆ Br ₄ Cd ₂ N ₄ O ₂	C ₁₂ H ₂₈ Br ₂ CdN ₈ O ₂	C ₁₅ H ₃₄ Br ₄ Cd ₂ N ₇ O
Masa molowa	720,67	588,64	902,90
Temperatura pomiaru / K	293(2)	293(2)	293(2)
Długość fali promieniowania / Å	1,54184	1,54184	0,400868
Układ krystalograficzny	rombowy	rombowy	heksagonalny
Grupa przestrzenna	<i>Pnna</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P6₁</i>
<i>a</i> /Å	13,44980 (10)	22,0529 (6)	17,5842 (4)
<i>b</i> /Å	11,91750 (10)	7,4449 (2)	17,5842 (4)
<i>c</i> /Å	9,41490 (10)	12,0193 (3)	18,4459 (4)
α /°	90	90	90
β /°	90	90	90
γ /°	90	90	120
<i>V</i> /Å ³	1509,10 (2)	1973,35 (9)	4939,442 (8)
<i>Z</i>	4	4	6
Gęstość obliczona ρ g/cm ³	3,172	1,981	1,8233
Współczynnik absorpcji μ /mm ⁻¹	35,001	5,180	2,68
Rozmiar kryształu /mm	0,244 x 0,072 x 0,045	0,207 x 0,062 x 0,06	-
Zakres kąta θ / °	5,736 – 80,536	5,014 – 61,500	0,502 – 19,040
Liczba refleksów	45058	54347	9270
Liczba refleksów niezależnych	1650	5392	2592
<i>S</i>	1,133	1,042	6,4415
Końcowe wskaźniki <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0267; 0,0805	0,0404; 0,0942	0,3625; 0,3257
Końcowe wskaźniki <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (wszystkie dane)	0,0271; 0,0808	0,0559; 0,1000	0,5740; 0,3409

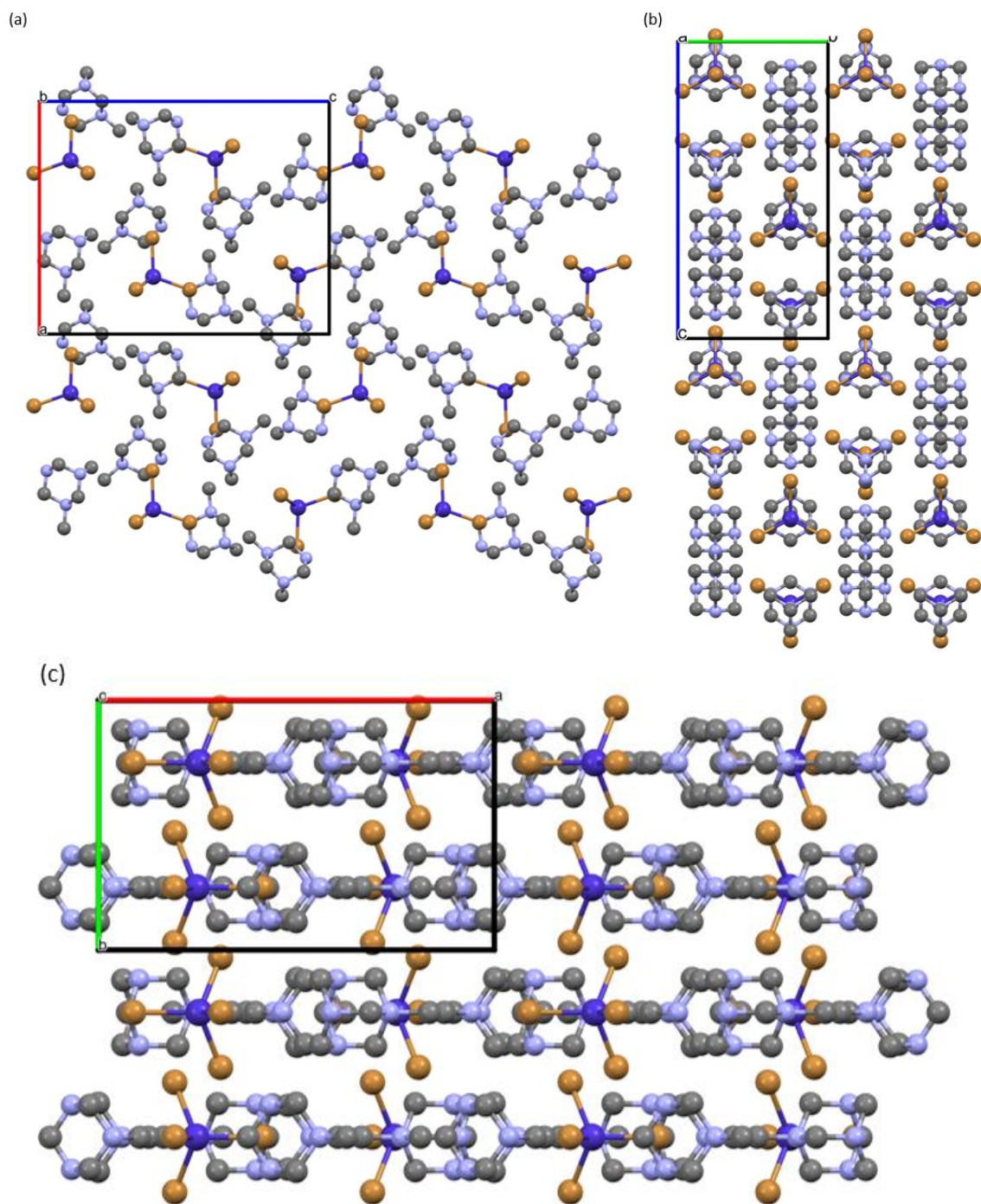
Charakterystyka strukturalna układu U4

Związek uzyskano w postaci jasnoniebieskich monokryształów. Struktura ustalona została na podstawie badań strukturalnych metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Parametry sieciowe uzyskanego układu **U4** zamieszczono w Tabeli 14. Otrzymany związek krystalizuje w grupie przestrzennej $Pnma$ układu rombowego. Złożony jest z dwóch kationów metylourotropiny i anionu koordynacyjnego $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, co przedstawia Rysunek 56.



Rysunek 56. Model związku **U4**. Elipsoidy 50%. Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunku.

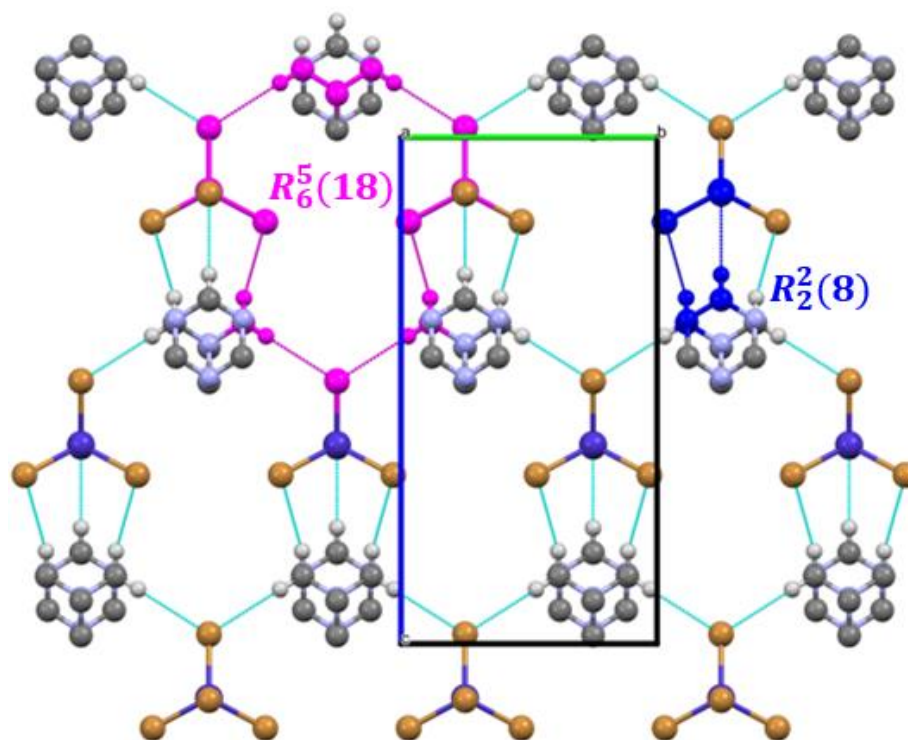
Kation kobaltu(II) posiada otoczenie tetraedryczne ($LK=4$). Sfera koordynacyjna wypełniona jest czterema anionami bromkowymi. Średnia długość wiązania $\text{Co} - \text{Br}$ jest równa $2,401 \text{ \AA}$ a średnia miara kąta $\text{Br} - \text{Co} - \text{Br}$ wynosi $109,57^\circ$. Długości wybranych wiązań i miary kątów dla układu **U4** zebrano w Tabeli 15. W pozycjach szczególnych na płaszczyźnie symetrii znajdują się dwa jony bromkowe i jon centralny z anionu koordynacyjnego oraz dwa atomy azotu i trzy atomy węgla z obu kationów metylourotropiny. Jon kobaltu(II) położony jest dodatkowo na płaszczyźnie translacyjno – zwierciadlanej. Upakowanie w komórce elementarnej przedstawia Rysunek 57. Struktura układu **U4** charakteryzuje się budową warstwową. Równoległe względem siebie warstwy cząsteczek, determinowane przez liczne wiązania wodorowe, rozciągają się w płaszczyźnie xz .



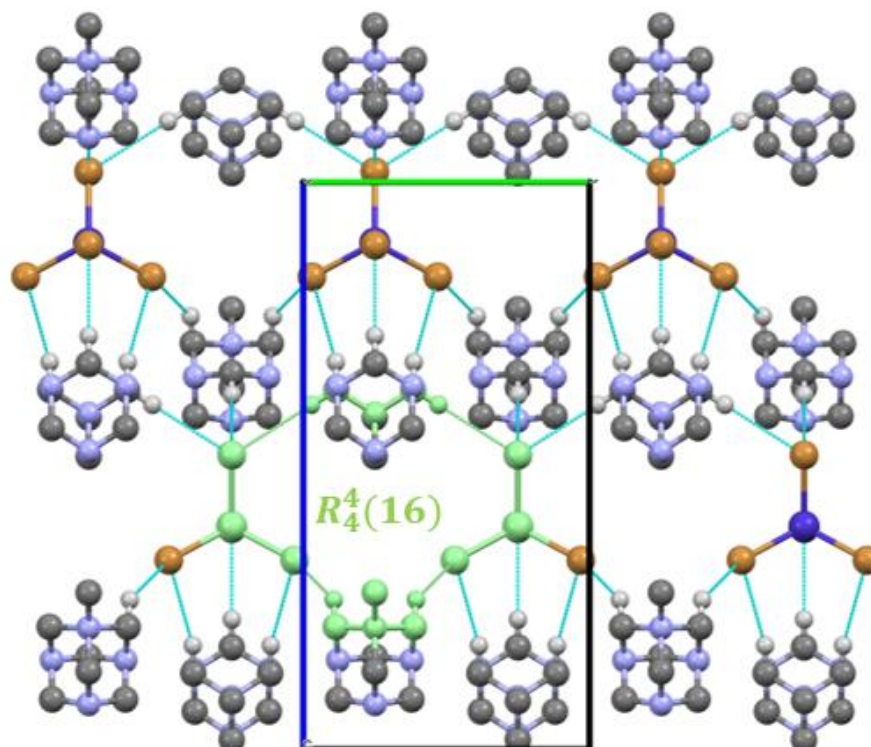
Rysunek 57. Upakowanie w komórce elementarnej układu **U4**; rzut w kierunku [010] (a); [001] (b); [100] (c). Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunków.

Donorami wiązań wodorowych w układzie **U4** są grupy $-CH_2-$ występujące w cząsteczkach metylourotropiny. Rolę akceptorów natomiast pełnią skoordynowane aniony bromkowe Br^- . W strukturze układu **U4** obserwuje się ciekawe duże pierścieniowe motywy $R_6^5(18)$ (drugi poziom metody grafów) utworzone poprzez wiązania wodorowe: $C00A - H00B \cdots Br01^{ii}$ i $C00A - H00A \cdots Br04^i$ oraz $R_4^4(16)$ (drugi poziom metody grafów) tworzony przez układ wiązań: $C00A - H00B \cdots Br01^{ii}$ i $C00F - H00H \cdots Br04$. W strukturze znaleźć można także mniejszy motyw pierścieniowy $R_2^2(8)$ (drugi poziom metody grafów) determinowany przez wiązania wodorowe: $C00A - H00A \cdots Br04^i$ i $C00I - H00F \cdots Br02^i$. Opisane układy wiązań wodorowych przedstawiono na Rysunku 58. Wiązania wodorowe występujące w strukturze układu **U4** zebrano w Tabeli 16.

(a)



(b)



Rysunek 58. Charakterystyczne pierścieniowe motywy wiązań wodorowych $R_6^5(18)$ (różowy), $R_2^2(8)$ (niebieski) (a) i $R_4^4(16)$ (zielony) (b), występujące w strukturze układu **U4**; widok wzdłuż kierunku [100].

Tabela 14. Podstawowe dane krystalograficzne dla otrzymanego układu **U4**.

U4	
Wzór sumaryczny	C ₁₄ H ₃₀ Br ₄ CoN ₈
Masa molowa	689,03
Temperatura pomiaru / K	293(2)
Długość fali promieniowania / Å	0,71073
Układ krystalograficzny	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	14,4329(3)
<i>b</i> /Å	9,1021(2)
<i>c</i> /Å	17,9965(4)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
<i>V</i> /Å ³	2364,19(9)
<i>Z</i>	4
Gęstość obliczona ρ g/cm ³	1,936
Współczynnik absorpcji μ / mm ⁻¹	7,503
Rozmiar kryształu /mm	0,12 x 0,09 x 0,06
Zakres kąta θ /°	2,263 – 30,834
Liczba refleksów zmierzonych	70589
Liczba refleksów niezależnych	3658
<i>S</i>	1,152
Końcowe wskaźniki <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,0777; 0,1550
Końcowe wskaźniki <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (wszystkie dane)	0,1096; 0,1664

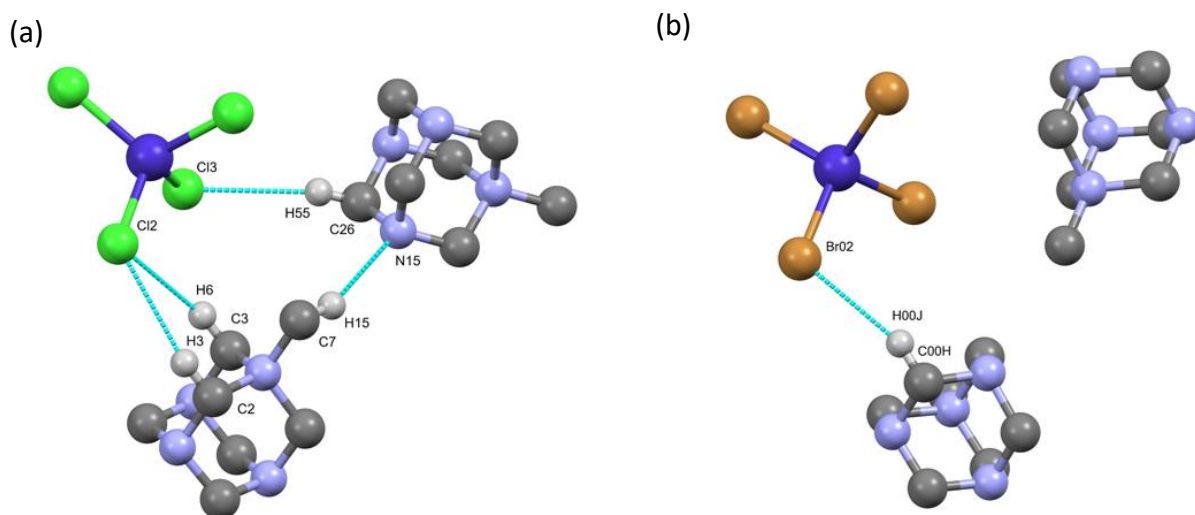
Tabela 15. Długości wybranych wiązań (Å) i miary kątów (°) w układzie U4. Operacje symetrii: (i) $x, -y+3/2, z$ (ii) $x, -y+1/2, z$

Co1 – Br01	2,4030 (13)
Co1 – Br02	2,3992 (13)
Co1 – Br04	2,4004 (9)
Co1 – Br04i	2,4004 (9)
N005 – C12	1,475 (12)
N006 – C11	1,485 (11)
N006 – C00Fii	1,5063 (79)
N007 – C00A	1,4242 (82)
N007 – C00I	1,4484 (81)
N008 – C5	1,4422 (98)
N10 – C00Hii	1,4444 (98)
C5 -H5A	0,9700
C5 – H5B	0,9700
C00F – N9	1,439 (98)
C00F – N006	1,5063 (79)
C4 – N9	1,413 (12)
C11 – N006	1,485 (11)
Br04 – Co1 – Br02	108,21 (3)
Br04i – Co1 – Br02	108,21 (3)
Br01 – Co1 – Br02	110,92 (5)
C00C – N005 – C12	111,28 (54)
C00A – N005 – C12	111,28 (54)
C00Fii – N006 – C11	111,03 (50)
C00J – N006 – C11	112,94 (89)
C5 – N007 – C00A	108,83 (62)
C5 – N008 – C00C	109,17 (54)
C00F – N9 – C00H	109,04 (84)
N10 – C00H – N9	111,94 (65)
N007 – C5 – N008	111,71 (61)
H5A – C5 – N008	109,28
H00J – C00H – N9	109,23
H4A – C4 – N9	109,18

Tabela 16. Wiązania wodorowe w układzie U4 [Å, °]. Operacje symetrii: (i) $1/2+x, y, 3/2-z$; (ii) $1-x, 1/2+y, 1-z$; (iii) $1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; (iv) $3/2-x, 1-y, 1/2+z$

D - H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C001 – H00F...Br02 ⁱⁱ	0,969	2,889	3,776	152,48
C00A – H00A...Br04 ⁱⁱ	0,969	3,043	3,993	166,57
C00A – H00B...Br01 ⁱⁱⁱ	0,970	3,015	3,922	156,05
C00F – H00H...Br04	0,970	2,908	3,715	141,20
C4 – H4B...Br01 ^{iv}	0,969	2,775	3,744	177,80
C00H – H00J...Br02 ⁱ	0,970	2,834	3,765	160,86
C00j – H00K...Br04 ⁱⁱⁱ	0,970	3,025	3,928	155,51

W bazie danych CSD zdeponowane są tylko 23 związki, zawierające w strukturze metylourotropinę, w tym jeden związek *BAKSAI* [120] zawierający anion koordynacyjny $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ analogiczny do anionu występującego w otrzymanym układzie **U4** - $[\text{CoBr}_4]^{2-}$. Z porównania oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturach obu związków wynika, że metylourotropina w związku *BAKSAI* również pełni rolę donora wiązań wodorowych. Wiązania te występują pomiędzy atomami wodoru z grup $-\text{CH}_2-$ cząsteczki metylourotropiny a atomami chloru z jonu koordynacyjnego, podobnie jak w strukturze układu **U4**. W układzie *BAKSAI* wiązania wodorowe występują dodatkowo pomiędzy atomami wodoru z grupy metylowej jednej cząsteczki metylourotropiny a atomem azotu z drugiej cząsteczki metylourotropiny. Tego typu wiązań wodorowych nie obserwuje się w strukturze otrzymanego związku **U4**. Wiązania wodorowe w obu układach przedstawia Rysunek 59.



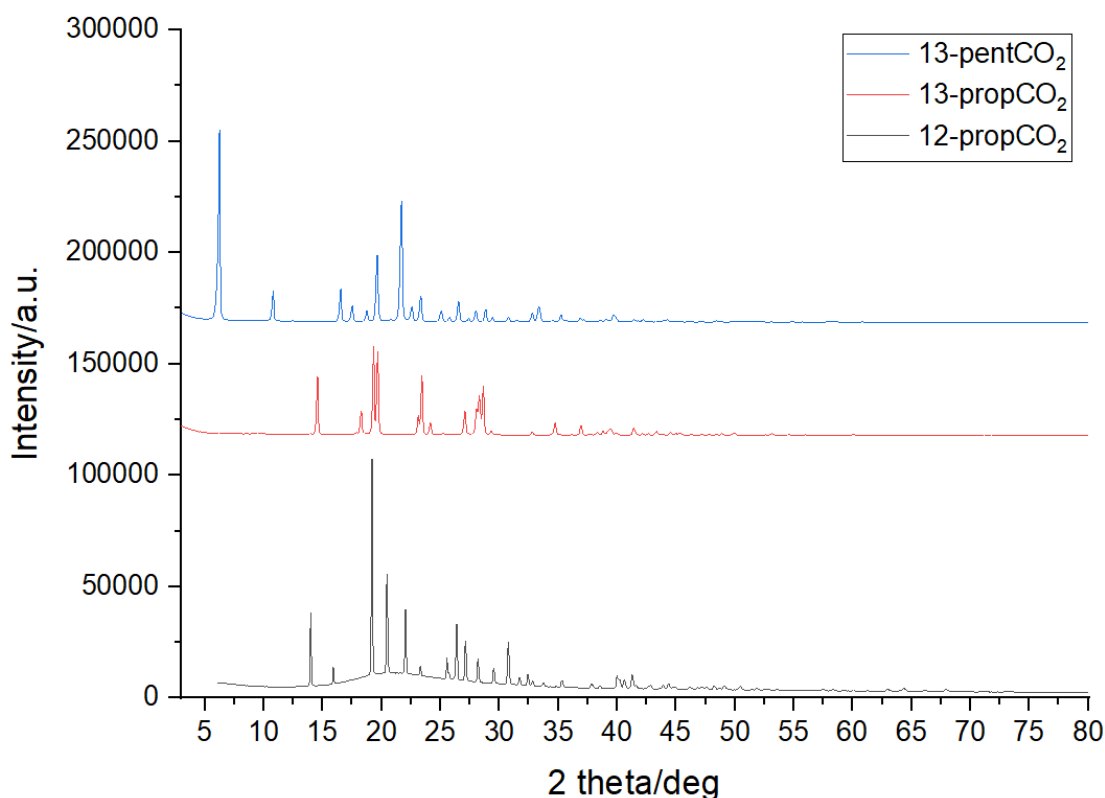
Rysunek 59. Porównanie wiązań wodorowych w układzie *BAKSAI* (a) i **U4** (b).

Ze względu na panujący w strukturze nieporządek związany z położeniem atomów wodoru w cząsteczkach metylourotropiny nie jest możliwe wygenerowanie powierzchni Hirshfelda i szczegółowa analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturze układu **U4**.

4.3. Charakterystyka strukturalna karbaminianów

Anion węglanowy(IV) ze względu na symetrię własną może stanowić czynnik wymuszający wysoką symetrię sieci krystalicznej. Jak pokazuje dostępna literatura, w wyniku reakcji zachodzącej z użyciem wodnych roztworów amin i tlenku węgla(IV) z powietrza atmosferycznego, tworzy się sieć węglanowa, w której anion CO_3^{2-} stanowi element łączący cząsteczki amin [121]. Zdolność amin do wyłapywania dwutlenku węgla z powietrza jest dodatkowym atutem, podnoszącym atrakcyjność badań pod kątem redukcji stężenia tego gazu w atmosferze i działań na rzecz ochrony środowiska naturalnego.

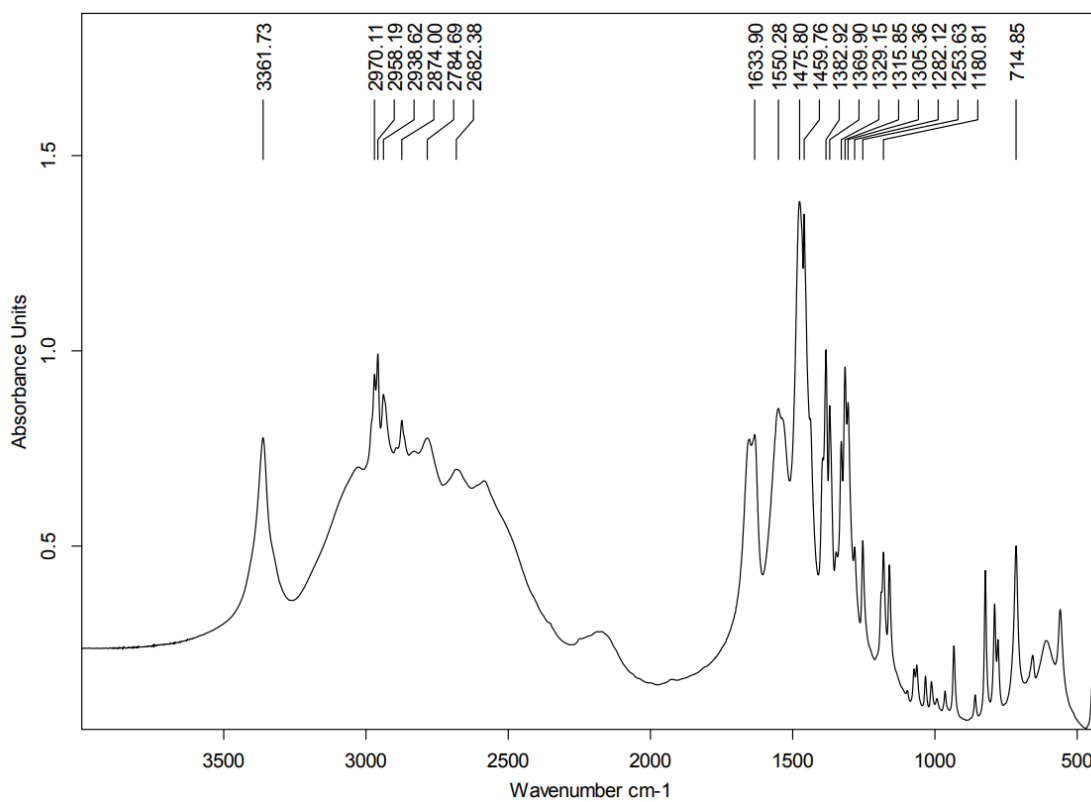
W prezentowanej części badań, wodne roztwory diamin alifatycznych wystawiono na powolne działanie atmosferycznego tlenku węgla(IV). Otrzymane w ten sposób związki: **12-propCO₂**, **13-propCO₂** i **13-pentCO₂** krystalizują w formie białego proszku. Tylko w przypadku **13-pentCO₂**, w wyniku procesu rekrytalizacji produkt otrzymano w postaci bezbarwnych monokryształów. **13-propCO₂** i **13-pentCO₂** dokładnie utarło i umieszczono w płaskim holderze. Pomiar dyfrakcyjne przeprowadzono w geometrii refleksyjnej Bragga-Brentano. W przypadku **12-propCO₂** pomiary wykonano z użyciem cienkościennej szklanej kapilary ($d=0,01$ mm; $2r=0,6$ mm) wypełnionej uzyskanym produktem i 1,2-diaminopropanem. Pomiary dyfrakcji proszkowej i analiza elementarna potwierdziły, że uzyskane produkty są związkami jednofazowymi i wskazują w każdym przypadku na monokarbaminiany. Eksperymentalne dyfraktogramy proszkowe zestawiono na Rysunku 60. Podstawowe dane krystalograficzne dla wszystkich trzech związków zebrane są w Tabeli 21.



Rysunek 60. Eksperymentalne dyfraktogramy proszkowe analizowanych karbaminianów: **12-propCO₂** (czarny), **13-propCO₂** (czerwony), **13-pentCO₂** (niebieski).

Proces wskaźnikowania dyfraktogramu proszkowego zarejestrowanego dla **13-pentCO₂** wskazywał na to, że związek najprawdopodobniej krystalizuje w grupie przestrzennej o wysokiej symetrii. Pomimo dobrej jakości uzyskanych danych dyfrakcyjnych, otrzymanie wstępnego modelu struktury i jego udokładnienie dla związku organicznego o bardzo dużej komórce elementarnej, nieposiadającego ciężkich atomów w strukturze w oparciu tylko o dyfrakcyjne dane proszkowe stanowi nie małe wyzwanie. Z tego powodu, w celu uzyskania większej ilości informacji na temat nierównocennych atomów węgla oraz obecności grup karboksylowych i aminowych, związek został przebadany dodatkowo z wykorzystaniem alternatywnych metod. Przeprowadzone zostały pomiary FTIR, MS, ¹H and ¹³C NMR. Niestety zarejestrowane widma NMR i MS są bardzo złożone i trudne do analizy. Porównanie uzyskanych wyników ze strukturą rozwiązaną z danych monokrystalicznych wskazuje, że **13-pentCO₂** w niesprzyjających warunkach tworzy różne formy uwodnione. Dodatek rozpuszczalnika prawdopodobnie powoduje tworzenie się solwatów, co skutkuje złożonymi widmami NMR i MS. Widmo FTIR (Rysunek 61) również jest dość złożone, można jednak

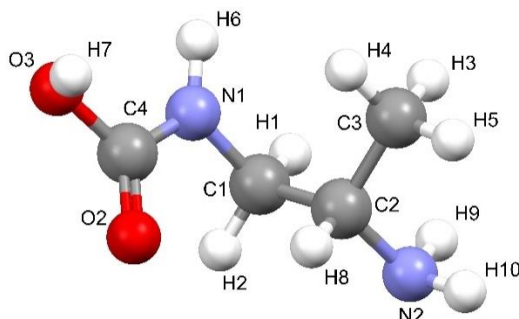
zaobserwować na nim sygnał przy 1382 cm^{-1} , związany drganiami rozciągającymi anionu karbaminianowego, co potwierdza obecność form monokarbaminianowych.



Rysunek 61. Widmo FTIR dla **13-pentCO₂**.

Analiza strukturalna 12-propCO₂

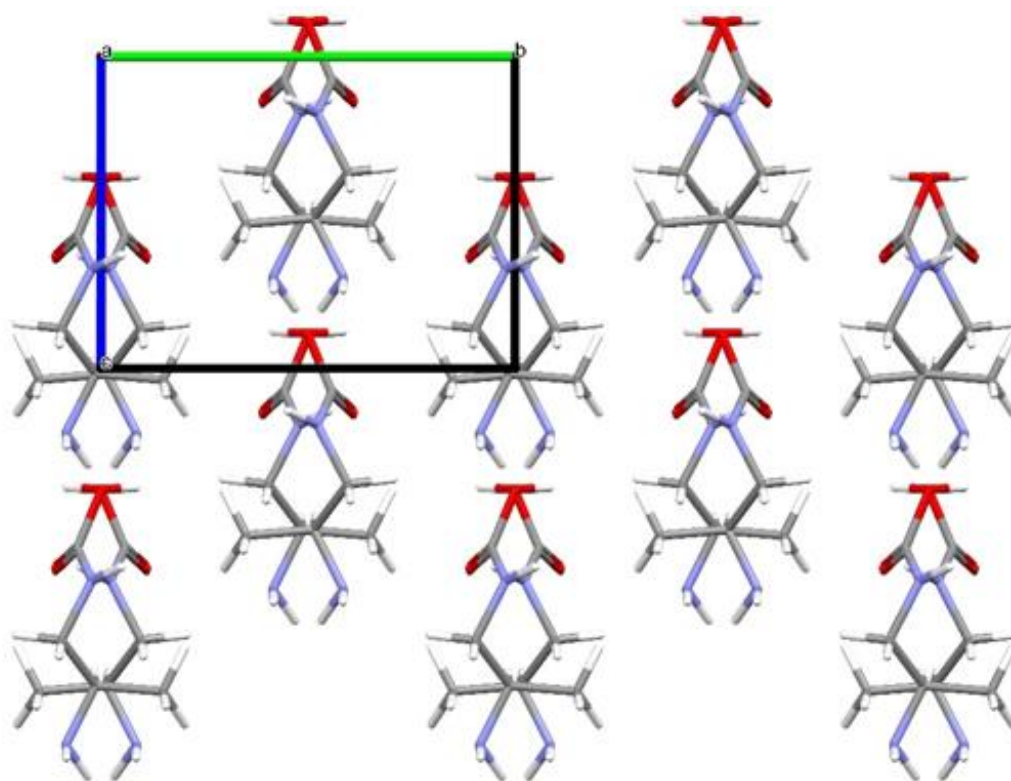
Związek krystalizuje w grupie przestrzennej *Ia* układu jednoskośnego. Część asymetryczna układu zawiera jedną cząsteczkę monokarbaminianu, co przedstawia Rysunek 62.



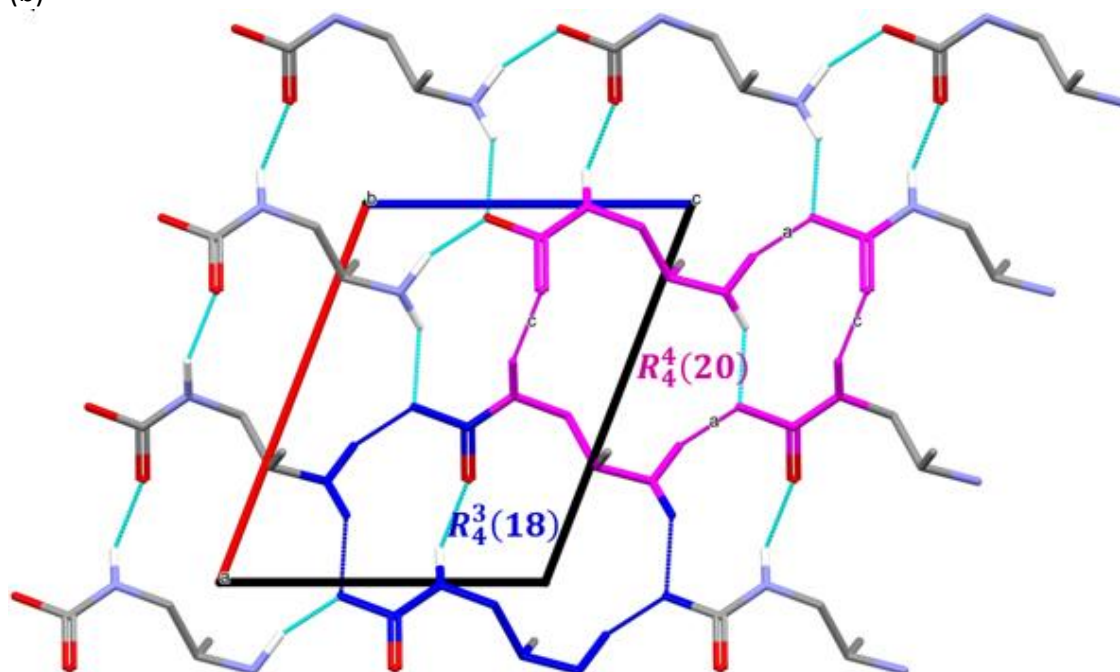
Rysunek 62. Część asymetryczna układu **12-propCO₂**.

Struktura krystaliczna **12-propCO₂** charakteryzuje się budową warstwową. Każda z warstw stabilizowana jest przez gęstą sieć wiązań wodorowych, a co ciekawe wiązanie te nie występują pomiędzy warstwami. Długości wybranych wiązań i miary kątów w układzie **12-propCO₂** zestawiono w Tabeli 17. Cząsteczki monokarbaminianu tworzą pierścieniowe motywy $R_4^3(18)$ (drugi poziom teorii grafów) poprzez wiązania wodorowe $N2 - H9 \cdots O3^{ii}$ i $N2 - H10 \cdots O3^{iii}$ oraz $R_4^4(20)$ (drugi poziom teorii grafów) poprzez wiązania wodorowe $N1 - H6 \cdots O2^i$ i $N2 - H9 \cdots O3^{ii}$. Struktura układu przedstawiona została na Rysunku 63.

(a)



(b)



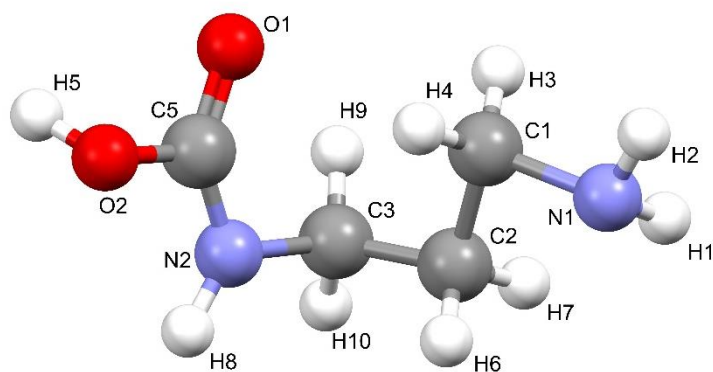
Rysunek 63. Struktura związku **12-propCO₂**: (a) budowa warstwowa (widok wzdłuż kierunku [100]); (b) pojedyncza warstwa dla y=1 z zaznaczonymi motywami wiązań wodorowych: $R_4^3(18)$ (niebieski) i $R_4^4(20)$ (różowy) (widok w kierunku [010]).

Tabela 17. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla **12-propCO₂**. Operacje symetrii: (i) 1-x,1-y,1-z; (ii) 1-x,-1/2+y,-1/2+z; (iii) x,1/2-y,1/2-z

N2 – C2	1,495 (4)
O2 – C4	1,296 (4)
O3 – C4	1,427 (4)
C4 – N1	1,320 (4)
N1 – C1	1,486 (4)
C1 – C2	1,535 (4)
C2 – C3	1,556 (4)
N2 – C2 – C1	107,916 (4)
N2 – C2 – C3	109,383 (4)
O2 – C4 – O3	116,930 (4)
O2 – C4 – N1	126,063 (4)
O3 – C4 – N1	114,911 (4)
C4 – N1 – C1	112,725 (4)
N1 – C1 – C2	110,669 (4)
C1 – C2 – C3	112,916 (4)

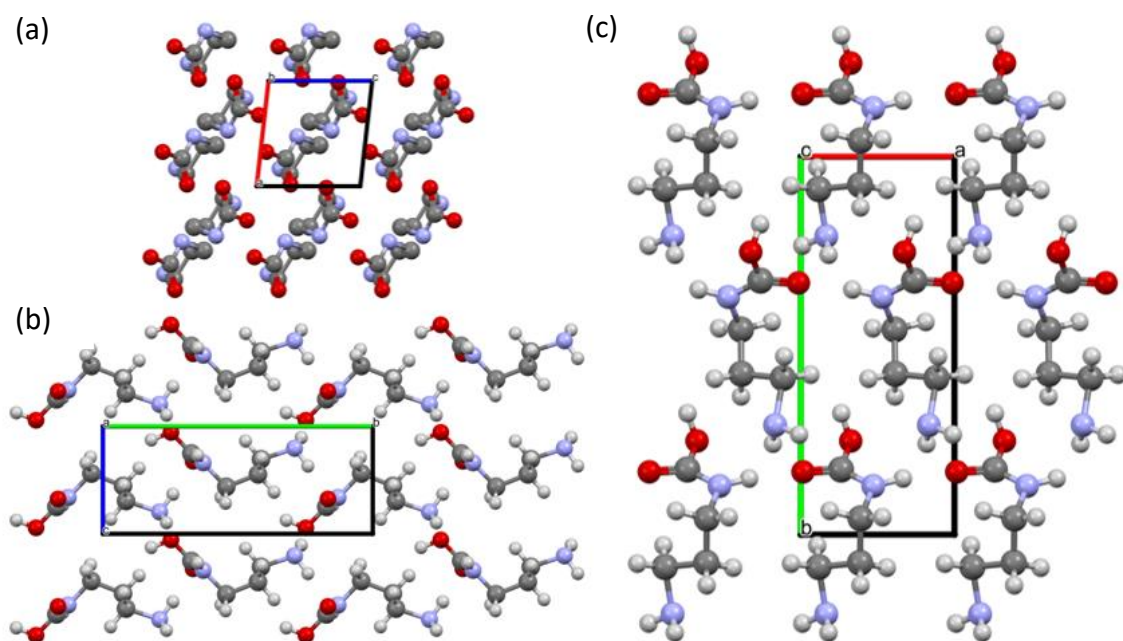
Analiza strukturalna **13-propCO₂**

Struktura krystaliczna **13-propCO₂** charakteryzuje się symetrią grupy przestrzennej $P2_1$. Część asymetryczna, przedstawiona na Rysunku 64, zawiera jedną cząsteczkę monokarbaminianu.

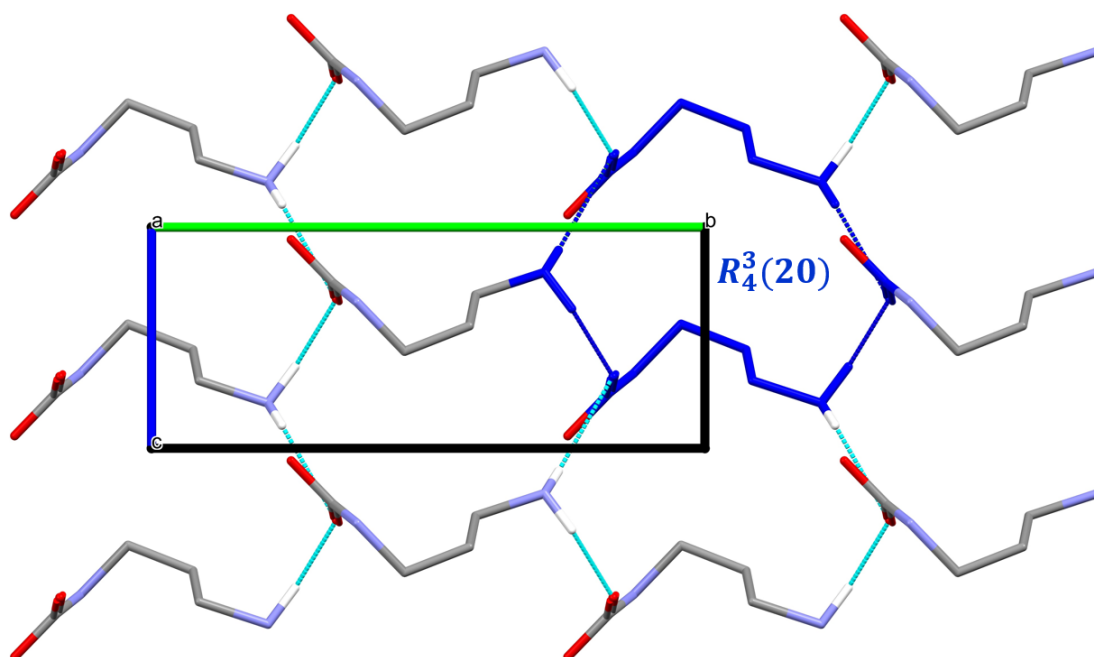


Rysunek 64. Część asymetryczna układu **13-propCO₂**.

Struktura **13-propCO₂** zbudowana jest z warstw rozchodzących się równolegle do kierunku $[10\bar{1}]$ (Rysunek 65a), które determinowane są przez wiązania wodorowe występujące pomiędzy warstwami. Cząsteczki monokarbaminianu układają się w motyw pierścienia $R_4^3(20)$ (drugi poziom teorii grafów) poprzez wiązania wodorowe $N1 - H5 \cdots O1^{ii}$ i $N1 - H4 \cdots O1^{ii}$ (Rysunek 66). Długości wybranych wiązań i miary kątów w układzie **13-propCO₂** zebrano w Tabeli 18.



Rysunek 65. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej układu **13-propCO₂**, widok wzdłuż kierunku [010] (a), [100] (b), [001] (c).



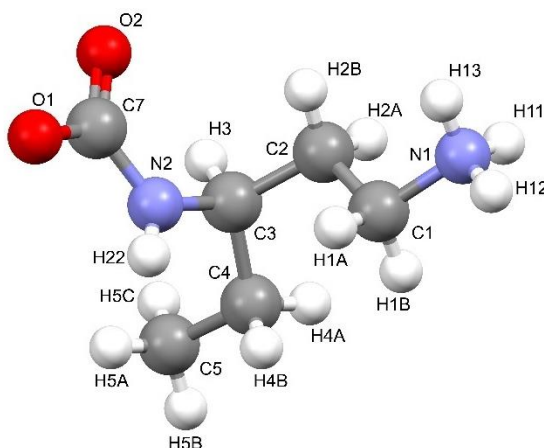
Rysunek 66. Motyw wiązań wodorowych w strukturze **13-propCO₂**: $R_4^3(20)$, zaznaczony na niebiesko, widok wzdłuż kierunku [100].

Tabela 18. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla **13-propCO₂**. Operacje symetrii: (i) 1-x,1-y,1-z; (ii) 1-x,-1/2+y,-1/2+z; (iii) x,1/2-y,1/2-z

O1 – C5	1,30 (6)
O2 – C5	1,37 (5)
N1 – C1	1,60 (5)
N2 – C3	1,52 (5)
N2 – C5	1,38 (6)
C1 – C2	1,51 (3)
C2 – C3	1,50 (5)
C3 – N2 – C5	123 (4)
N1 – C1 – C2	108 (4)
C1 – C2 – C3	113 (4)
N2 – C3 – C2	109 (3)
O1 – C5 – O2	120 (4)
O1 – C5 – N2	123 (4)
O2 – C5 – N2	116 (4)

Analiza strukturalna **13-pentCO₂**

Związek **13-pentCO₂** krystalizuje w rzadkiej grupie przestrzennej $R\bar{3}$. Komórka elementarna charakteryzuje się bardzo krótką długością periodu c (5,1675 Å). Część asymetryczna zawiera jedną cząsteczkę monokarbaminianu w formie zwitterjonu. (Rysunek 67). Długości wybranych wiązań i miary kątów dla układu **13-pentCO₂** zebrano w Tabeli 19.

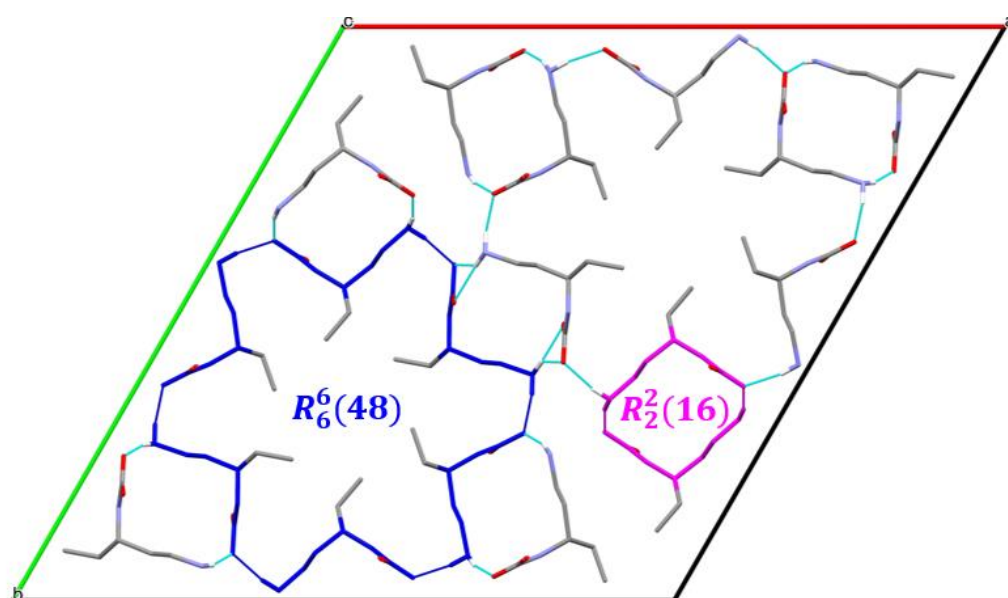


Rysunek 67. Część asymetryczna układu **13-pentCO₂**.

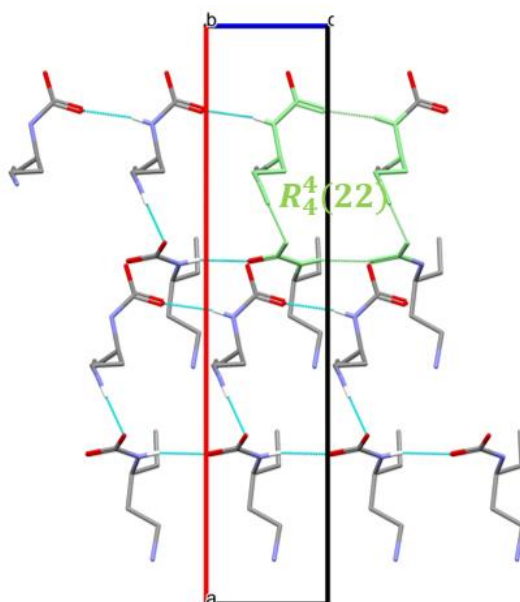
Wiązania wodorowe $N1 - H11 \cdots O1^{ii}$ w strukturze **13-pentCO₂** tworzą duże motywy $R_6^6(48)$ (pierwszy poziom teorii grafów) układające się w charakterystyczny kształt gwiazdy, co przedstawiono na Rysunku 68a. Obserwuje się również mniejsze motywy $R_2^2(16)$ (pierwszy poziom teorii grafów) tworzone poprzez wiązania wodorowe $N1 - H12 \cdots O1^{iii}$ (Rysunek 68a), które rozciągają strukturę w płaszczyźnie xy i tworzą

warstwę na wysokości $z=1/2$. Dodatkowo struktura determinowana jest przez wiązania wodorowe $N1 - H11 \cdots O1^{ii}$ and $N2 - H22 \cdots O2^i$, które tworzą motyw $R_4^4(22)$ (drugi poziom teorii grafów) (Rysunek 68b). Geometria wiązań wodorowych w układzie **13-pentCO₂** przedstawiona została w Tabeli 20.

(a)



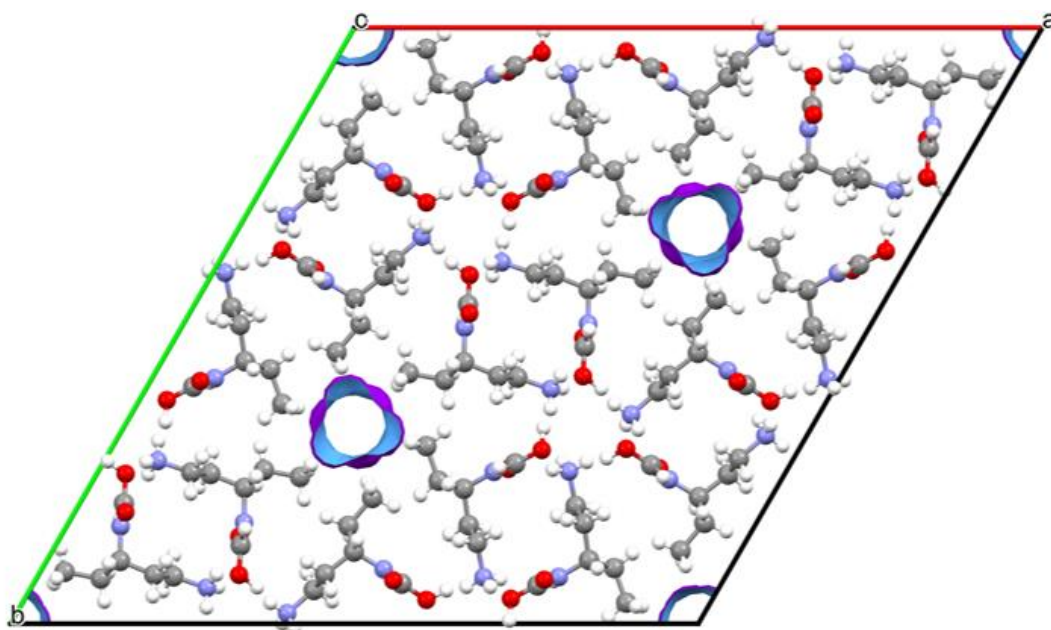
(b)



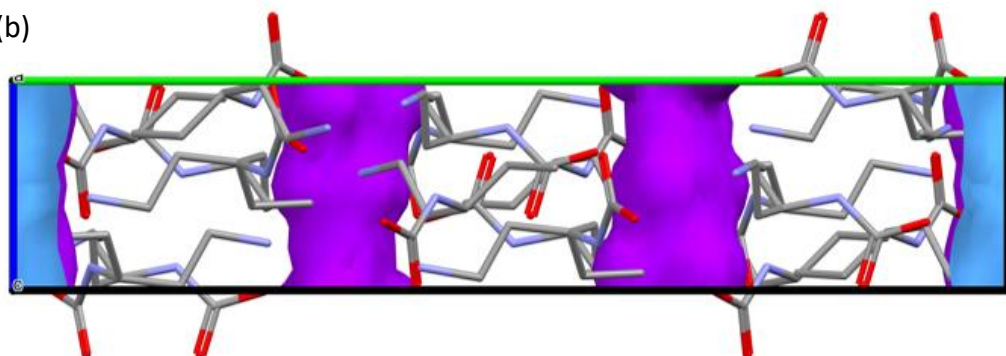
Rysunek 68. Warstwa w strukturze **13-pentCO₂** utworzona przez zwitterjony na wysokości $z=1/2$ z zaznaczonymi motywami wiązań wodorowych: $R_6^6(48)$ – niebieski, $R_2^2(16)$ – różowy; widok wzdłuż kierunku [001] (a); motyw wiązań wodorowych $R_4^4(22)$ zaznaczony na zielono, widok wzdłuż kierunku [010] (b).

W strukturze **13-pentCO₂** obserwowane są kanały rozciągające się równoległe do kierunku [001], co przedstawia Rysunek 69a. Te puste przestrzenie tworzą się na skutek specyficznego ułożenia zwitterjonów determinowanego przez wiązania wodorowe pomiędzy grupami aminowymi i karboksylowymi. Puste przestrzenie (*probe radius* = 1,0 Å and *grid spacing* = 0,5 Å) zwizualizowano za pomocą programu Mercury (Rysunek 69b). Wolne przestrzenie stanowią 3,5% objętości komórki elementarnej (obliczonej przez program Mercury), co odpowiada 126,99 Å³.

(a)



(b)



Rysunek 69. Widok kanałów z zaznaczonymi pustymi przestrzeniami na fioletowo; widok wzdłuż kierunku: [001](a) i [100] (b).

Tabela 19. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla **13-pentCO₂**.

O1-C7	1,2778 (15)
O2-C7	1,2503 (15)
N2-C7	1,3585 (15)
N2-C3	1,4579 (15)
N2-H22	0,826 (17)
N1-C1	1,4793 (17)
N1-H11	0,8623
N1-H12	0,9271
C3-C4	1,5257 (18)
C3-C2	1,5293 (18)
C3-H3	1,02 (2)
C2-C1	1,5182 (17)
C2-H2A	0,9700
C4-C5	1,512(2)
C4-H4A	0,9700
C4-H4B	0,9700
C7-N2-C3	122,88 (10)
C7-N2-H22	117,5 (11)
C3-N2-H22	119,5 (11)
C1-N1-H11	108,7
C1-N1-H12	114,3
C1-N1-H13	107,8
H11-N1-H13	112,0
H12-N1-H13	108,4
O2-C7-N2	119,27 (11)
O1-C7-N2	117,74 (11)
N2-C3-C4	109,88 (10)
N2-C3-C2	112,16 (11)
C4-C3-C2	112,71 (10)
N2-C3-H3	107,1 (12)
C4-C3-H3	108,5 (13)
C2-C3-H3	106,2 (13)
C1-C2-C3	113,70 (10)
C3-C4-H4B	108,8
H4A-C4-H4B	107,7
C4-C5-H5A	109,5

Tabela 20. Wiązania wodorowe dla **13-pentCO₂** [Å, °]. Operacje symetrii: (i) x,y,z-1; (ii) x-y+2/3,x+1/3,-z+4/3; (iii) -x+1/3,-y+2/3,-z+2/3; (iv) -x+1/3,-y+2/3,-z+5/3

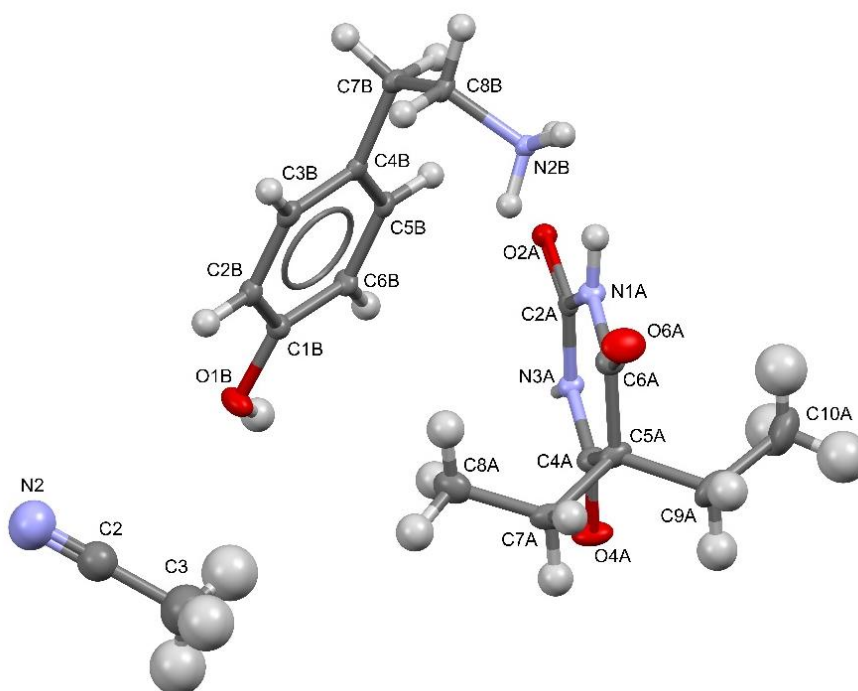
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N2 – H22 ... O2 ⁱ	0,826 (17)	2,253 (17)	3,0619 (13)	166,3 (15)
N1 – H11 ... O1 ⁱⁱ	0,86	1,92	2,7787 (13)	170,9
N1 – H12 ... O1 ⁱⁱⁱ	0,93	1,84	2,7237 (13)	157,6
N1 – H13... O1 ^{iv}	0,92	2,43	3,1828 (14)	138,1
N1 – H13... O2 ^{iv}	0,92	1,92	2,8131 (14)	160,9

Tabela 21. Dane strukturalne dla **12-propCO₂**, **13-propCO₂** (dyfrakcja proszkowa) i **13-pentCO₂** (dyfrakcja monokrystaliczna).

Związek	12-propCO₂	13-propCO₂	13-pentCO₂
Wzór sumaryczny	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₂
Masa molowa	118,13	118,13	146,19
Temperatura pomiaru / K	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Długość fali promieniowania / Å	1,541874	1,541874	1,541874
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	trygonalny
Grupa przestrzenna	<i>Ia</i>	<i>P</i> ₂₁	R -3
<i>a</i> / Å	9,299(3)	5,0023 (17)	28,3934 (4)
<i>b</i> / Å	9,244(3)	12,2001 (23)	28,3934 (4)
<i>c</i> / Å	7,4690(19)	4,8988 (18)	5,16750 (10)
α / °	90,0	90	90
β / °	111,210(15)	96,459 (10)	90
γ / °	90,0	90	120
<i>V</i> / Å ³	599,210(3)	297,07 (17)	3607,83 (12)
<i>Z</i>	4	2	18
Gęstość obliczona ρ Mg/m ³	1,1966	1,208	1,211
Współczynnik absorpcji μ / mm ⁻¹	0,876	0,884	0,750
Rozmiary kryształu / mm	-	-	0,220 x 0,050 x 0,050
Zakres kąta θ / °	6,020 – 99,980	3,020 – 79,980	3,113 – 79,510
Liczba refleksów zmierzonych	4699	3849	35641
Liczba refleksów niezależnych	216	108	1749
<i>S</i>	6,3825	3,5624	1,105
<i>R</i> _{int}	0,038605	0,0737	0,0350
Końcowe wskaźniki <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0,24472; 0,20757	0,0553; 0,0673	0,0398; 0,1072
Końcowe wskaźniki <i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ (wszystkie dane)	-	0,0566; 0,0675	0,0418; 0,1088

4.4. Charakterystyka strukturalna kokryształu barbitalu i tyraminy

Związek **C1** krystalizuje w grupie przestrzennej $R\bar{3}c$. Komórka elementarna charakteryzuje się bardzo długim periodem c równym 62,5609 Å. Część asymetryczna, przedstawiona na Rysunku 70, zawiera jeden anion barbitalowy, jeden kation tyraminy i dwie cząsteczki acetonitrylu. Długości wybranych wiązań i miary kątów w układzie **C1** przedstawiono w Tabeli 22. Podstawowe dane krystalograficzne zamieszczono w Tabeli 24.



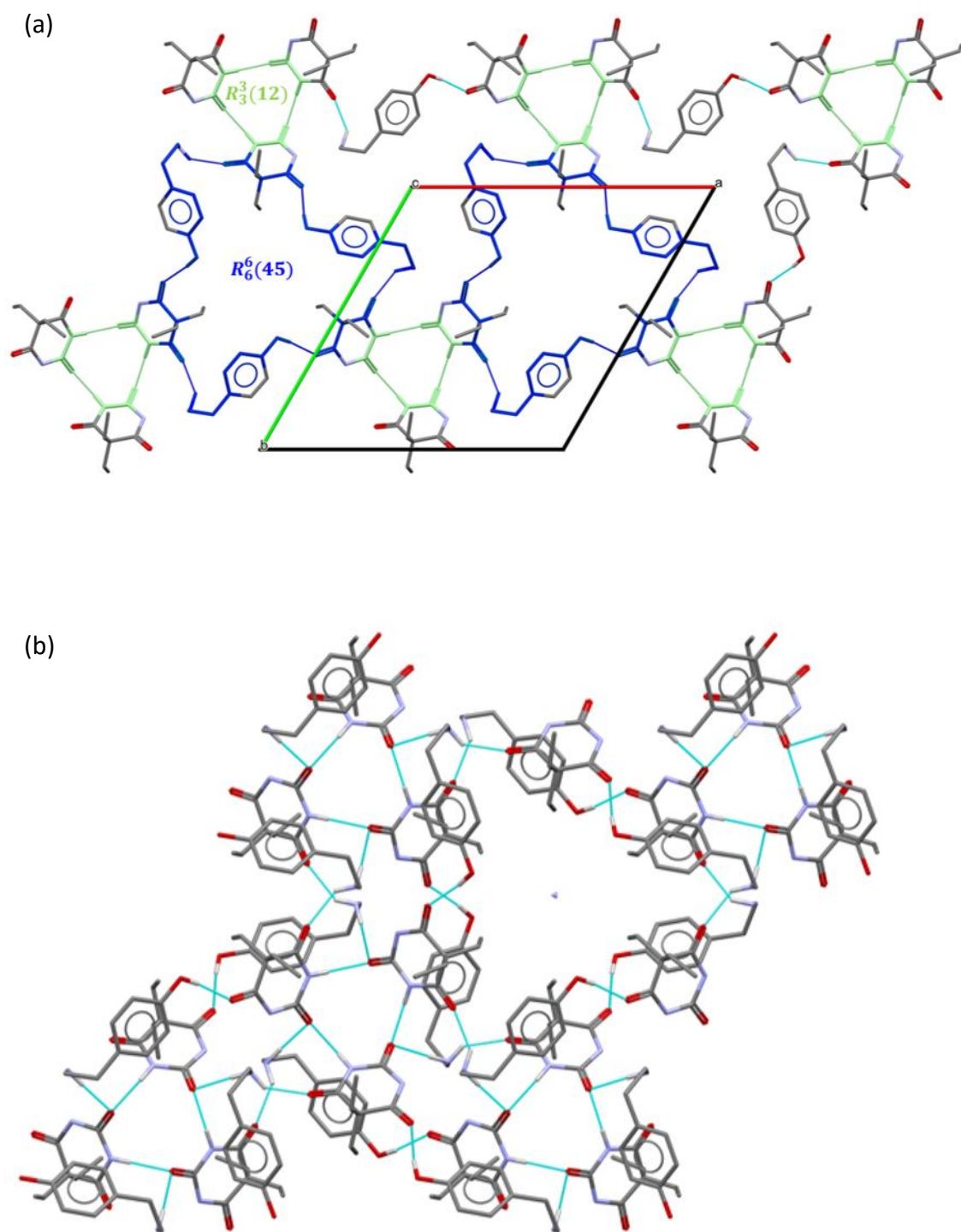
Rysunek 70. Część asymetryczna związku **C1**. Elipsoidy 50%.

W strukturze występuje rzadko spotykany jon barbitalowy utworzony przez deprotonację atomu azotu N3 z cząsteczki barbitalu. Jony barbitalowe układają się w motyw pierścienia $R_3^3(12)$ (drugi poziom teorii grafów) poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N1A – H1A \cdots O2Aⁱ tworząc trimery. Kationy tyraminy i aniony barbitalowe układają się w duże motywy $R_6^6(45)$ (drugi poziom teorii grafów) poprzez wiązania wodorowe N2B – H2BA \cdots O6Aⁱⁱ i O1B – H1B \cdots O4Aⁱⁱⁱ. Omawiane motywy wiązań wodorowych przedstawiono na Rysunku 71a. Geometria wiązań wodorowych w układzie **C1** zamieszczona została w Tabeli 23.

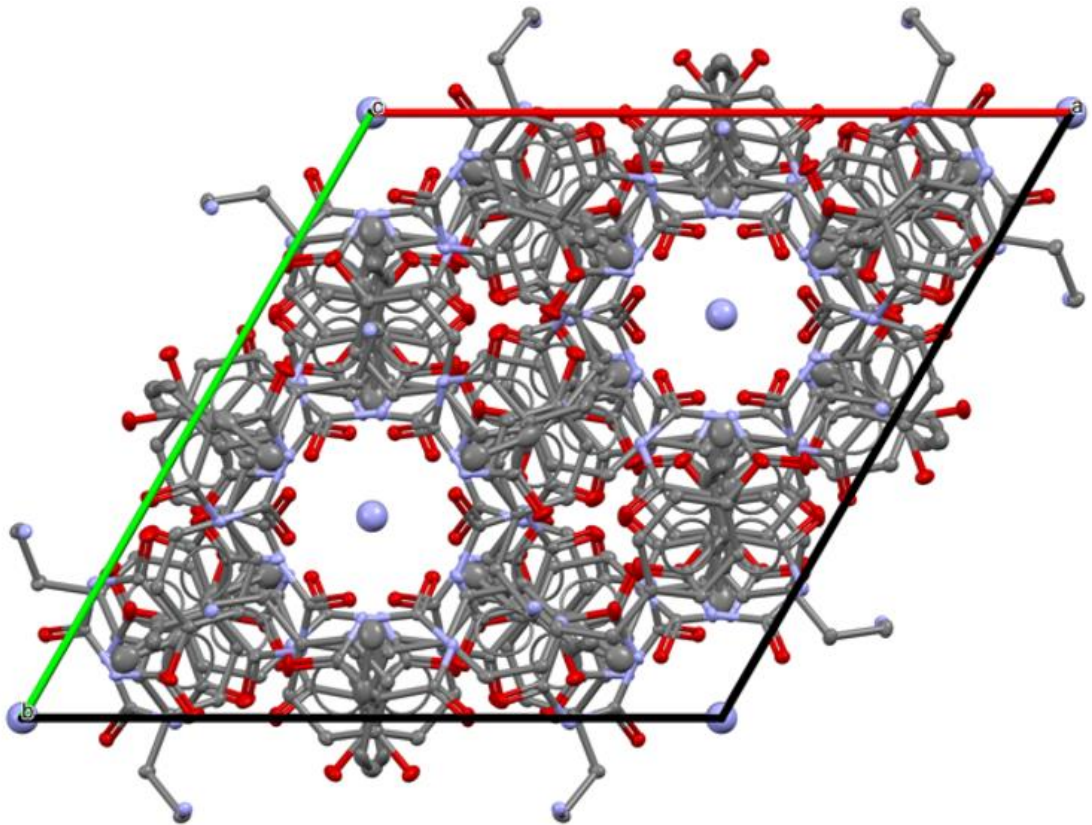
Struktura krystaliczna **C1** zbudowana jest z warstw. Każda z cienkich warstw zawiera dwa małe motywy barbitalowe i jeden duży motyw $R_6^6(45)$. Pojedyncza warstwa z

siecią wiązań wodorowych przedstawiona została na Rysunku 71b. Upakowanie w komórce elementarnej przedstawia Rysunek 72.

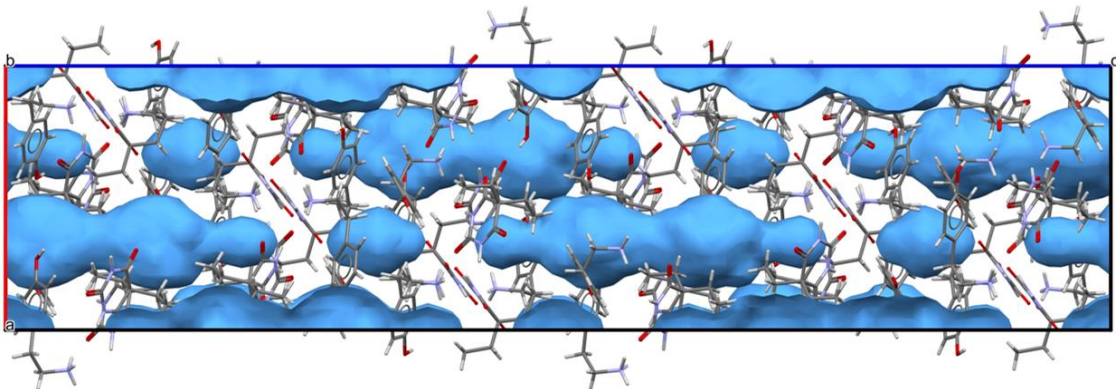
Cząsteczki rozpuszczalnika (acetonitrylu) zlokalizowane są w kanałach równoległych do kierunku [001] (Rysunek 72). Puste przestrzenie w strukturze **C1** (*probe radius* = $1,2 \text{ \AA}$ and *grid spacing* = $0,7 \text{ \AA}$) zwizualizowano przy użyciu programu Mercury (Rysunek 73). Wolne przestrzenie stanowią 10,7% objętości komórki elementarnej (obliczone przez program Mercury), co odpowiada $1722,48 \text{ \AA}^3$. Cząsteczki acetonitrylu zlokalizowane są w wolnych przestrzeniach i co istotne, nie uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych z otaczającymi je jonami barbitalowymi i tyraminy. Struktura układu **C1** charakteryzuje się dużym nieporządkiem związanym z dwoma możliwymi orientacjami cząsteczek rozpuszczalnika. Zajęcie obu pozycji jest równie prawdopodobne i wynosi 50%.



Rysunek 71. Motywy wiązań wodorowych w strukturze **C1**: $R_3^3(12)$ (zielony) i $R_6^6(45)$ (niebieski) (a). Sieć wiązań wodorowych w pojedynczej warstwie, widok wzdłuż kierunku [001] (b).

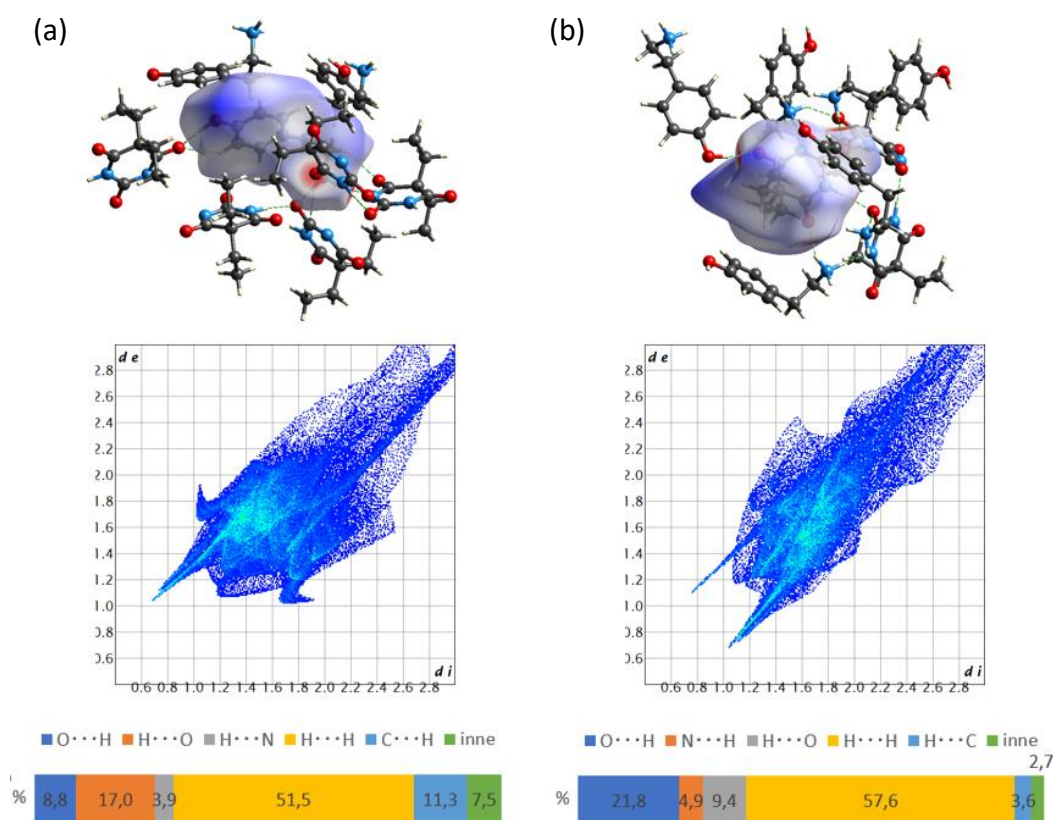


Rysunek 72. Upakowanie w komórce elementarnej układu C1 z uwzględnionymi cząsteczkami rozpuszczalnika, widok wzdłuż kierunku [001].



Rysunek 73. Widok kanałów z wolnymi przestrzeniami zaznaczonymi na niebiesko. Wizualizacja po przeprowadzeniu procedury SQUEEZE.

Szczegółową analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturze **C1** przeprowadzono na podstawie powierzchni Hirshfelda i wykresów „*odcisku palca*”. Jak można zauważyć na wykresie przedstawionym na Rysunku 74, oddziaływania H···H odgrywają istotną rolę w tworzeniu struktury krystalicznej **C1** i reprezentują ponad 50% wszystkich oddziaływań występujących w strukturze. Największa różnica pomiędzy kationem tyraminy a anionem barbitalowym obserwowana jest w udziale tych jonów w tworzeniu oddziaływań typu H_{in}···O_{out} i O_{in}···H_{out}. Procentowy udział oddziaływań H_{in}···O_{out} i O_{in}···H_{out} w przypadku kationu tyraminy wynosi odpowiednio 17,0% i 8,8%, natomiast dla anionu barbitalowego: 9,4% i 21,8%. Udział pozostałych interakcji jest niższy niż 10%, z tego względu ich wkład w stabilizowanie struktury nie jest tak znaczący. Należy zaznaczyć, że cząsteczki rozpuszczalnika zostały usunięte ze struktury **C1** w czasie procesu udokładniania. Z tego powodu wykres „*odcisku palca*”, prezentowany na Rysunku 74., nie odzwierciedla wszystkich oddziaływań, w szczególności interakcji typu rozpuszczalnik – jon.



Rysunek 74. Wykresy „*odcisku palca*” dla kationu tyraminy (a) i anionu barbitalowego (b) w strukturze krystalicznej **C1**. Diagram poniżej wykresów przedstawia procentowy udział poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Wizualizacja po przeprowadzeniu procedury SQUEEZE.

Tabela 22. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) w układzie C1. Operacje symetrii:

(i) 1-x,1-y,1-z; (ii) 1-x,-1/2+y,-1/2+z; (iii) x,1/2-y,1/2-z

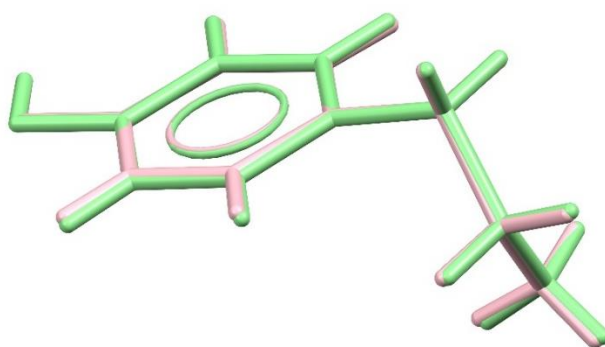
O2A – C2A	1,245 (2)
O4A – C4A	1,239 (2)
O1B – C1B	1,366 (2)
O1B – H1B	0,8400
N2B – C8B	1,495 (2)
N2B – H2BA	0,9100
N1A – C6A	1,363 (3)
N3A – C4A	1,351 (2)
C5B – C4B	1,391 (3)
C5B – C6B	1,392 (3)
C5B – H5B	0,9500
N2 – C2	1,108 (14)
C2 – C3	1,499 (2)
C3 – H3A	0,9800
C1B – O1B – H1B	109,5
H2BA – N2B – H2BB	109,5
H2BB – N2B – H2BC	109,5
C6A – N1A – C2A	125,05(16)
C2A – N3A – C4A	120,15(16)
C4B – C5B – C6B	121,59(17)
C4B – C7B – H7BA	108,6
O1B – C1B – C2B	118,08(17)
C2B – C1B – C6B	119,37(18)
O2A – C2A – N3A	121,91(17)
N3A – C2A – N1A	121,13(16)
O4A – C4A – C5A	118,05(17)
N3A – C4A – C5A	122,85(16)
N2B – C8B – H8BA	109,3
C7B – C8B – H8BA	109,3
C2B – C3B – C4B	121,23(17)
C4B – C3B – H3B	119,4
C6A – C5A – C7A	108,83(17)
C5B – C6B – C1B	119,87(17)
N2 – C2 – C3	180,0

Tabela 23. Wiązania wodorowe w strukturze C1 [Å, °]. Operacje symetrii: (i) -x+y,-x,z; (ii)

1/3+x-y,2/3-y,7/6-z; (iii) 1/3-x,2/3-x+y,7/6-z; (iv) 1/3+y,2/3+x,7/6-z

D - H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1B – H1B...O4A ⁱⁱⁱ	0,84	1,86	2,698 (2)	172,9
N2B – H2BA...O6A ⁱⁱ	0,91	1,01	2,783 (2)	141,3
N2B – H2BB...N3A ^{iv}	0,91	1,95	2,849 (2)	168,7
N2B – H2BC...O2A ⁱ	0,91	1,93	2,836 (2)	176,1
N1A – H1A...O2A ⁱ	0,88	1,99	2,868 (2)	172,4
C8B – H8BA...O4A ^{iv}	0,99	2,45	3,239 (3)	136,8
C6B – H6B...O4A ⁱⁱⁱ	0,95	2,44	3,144 (2)	131,3

W bazie danych CSD zdeponowanych jest czternaście struktur zawierających anion barbitalowy i tylko w przypadku pięciu struktur anion ten utworzony jest przez transfer protonu z grupy aminowej [122-124]. Analiza znalezionych struktur wykazała, że uzyskany związek **C1** jest izomorfem układu (II) otrzymanego w wyniku wcześniej prowadzonych badań [122]. Związek (II) tak jak analizowany układ **C1** krystalizuje w trygonalnej grupie przestrzennej $R\bar{3}c$ a komórka elementarna również charakteryzuje się długim periodem c (62,366 Å). W obu strukturach aniony barbitalowe uczestniczą w tworzeniu charakterystycznych motywów wiązań wodorowych $R_3^3(12)$ i $R_6^6(45)$. Łańcuch boczny kationu tyraminy w strukturze **C1** jest złożony w kierunku pierścienia aromatycznego, a miara kąta torsyjnego C4–C7–C8–N2 wynosi 64,5°; co jest charakterystyczne dla konformacji synklinalnej. W porównaniu do konformacji łańcucha bocznego kationu tyraminy w strukturze (II), wartości te praktycznie się nie różnią (64,8°). Wizualne porównanie konformacji kationów tyraminy w obydwu strukturach, poprzez nałożenie ich na siebie, pokazano na Rysunku 75.



Rysunek 75. Nałożenie kationów tyraminy z analizowanego związku **C1** (różowy) i jego izomorfu (II) (zielony). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.

W strukturze (II), podobnie jak w **C1**, obserwuje się puste przestrzenie rozciągające się równoległe do kierunku [001], w których znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika, w tym przypadku jest to etanol. Rozpuszczalnik stanowi jedyną obserwowaną różnicę między dwoma porównywanymi układami.

Tabela 24. Szczegóły eksperymentalne dla związku **C1** i jego izomorfu (II) z bazy danych CSD.
Dane dla obu związków uzyskane po przeprowadzeniu procedury SQUEEZE.

Związek	C1	(II)
Wzór sumaryczny	$C_8H_{12}NO^+, C_8H_{11}N_2O_3^-$	$C_8H_{12}NO^+, C_8H_{11}N_2O_3^-$
Masa molowa	321,37	321,37
Temperatura pomiaru / K	100 (2)	120
Długość fali promieniowania / Å	1,541874	1,541874
Układ krystalograficzny	trygonalny	Trygonalny
Grupa przestrzenna	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
a / Å	17,23550 (10)	17,3372 (3)
b / Å	17,23550 (10)	17,3372 (3)
c / Å	62,5609 (4)	62,3663 (12)
α / °	90	90
β / °	90	90
γ / °	120	120
V / Å ³	16094,6 (2)	16234,5 (6)
Z	36	36
Współczynnik absorpcji μ / mm ⁻¹	.*	0,71
Rozmiary kryształu / mm	.*	0,60 x 0,35 x 0,05
Zakres kąta θ / °	.*	4,3 – 77,5
Liczba refleksów zmierzonych	.*	3821
Liczba refleksów niezależnych	.*	3821
S	.*	1,06
Końcowe wskaźniki R_1 ; wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	.*	0,038; 0,108

*dane nie zostały udostępnione



Podsumowanie i wnioski

5. Podsumowanie i wnioski końcowe

W ramach niniejszej pracy otrzymano **dziewięć nowych połączeń** opartych na ligandach o wysokiej symetrii własnej:

- $2CH_3NH_3^+, 2C_9H_6O_6^- \cdot 2H_2O$ (**T1**)
- $\{Cd_2(hmt)(H_2O)_2Br_4\}_n$ (**U1**)
- $[Cd(hmt)_2(H_2O)_2Br_2]$ (**U2**)
- $\{Cd_2(hmt)(DMF)Br_4\}_n \cdot 2n(DMF)$ (**U3**)
- $\{[CoBr_4]^{2-}, 2CH_3(hmt)^+\}$ (**U4**)
- $C_4H_{10}N_2O_2$ (**12-propCO₂**)
- $C_4H_{10}N_2O_2$ (**13-propCO₂**)
- $C_6H_{14}N_2O_2$ (**13-pentCO₂**)
- $C_8H_{12}NO^+ \cdot C_8H_{11}N_2O_3^- \cdot CH_3CN$ (**C1**)

Wszystkie otrzymane układy scharakteryzowano strukturalnie za pomocą rentgenowskich pomiarów dyfrakcyjnych.

Związek **T1** krystalizuje w grupie $P\bar{1}$ niskosymetrycznego układu trójoskowego. Pomimo że w strukturę związku wbudował się ligand o wysokiej symetrii własnej – kwas trimesowy – w postaci anionu, to nie stanowi on czynnika wymuszającego wysoką symetrię sieci krystalicznej. W strukturze obecne są sprotonowane cząsteczki metyloaminy, które powstały prawdopodobnie na skutek częściowego rozpadu użytej w syntezie aminy Me₃TAC pod wpływem działania promieniowania mikrofalowego. Struktura **T1** charakteryzuje się budową warstwową stabilizowaną przez gęstą sieć wiązań wodorowych obserwowanych zarówno w pojedynczych warstwach, jak i pomiędzy nimi. Aniony kwasu trimesowego łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe typu $O - H \cdots O$, tworząc w ten sposób charakterystyczny zygzakowaty jednowymiarowy łańcuch. Motyw ten obserwowany jest również w podobnych strukturach zdeponowanych w bazie danych. Jak wykazała analiza interakcji międzycząsteczkowych, przeprowadzona na podstawie wygenerowanych powierzchni Hirshfelda i wykresów „*odcisku palca*”, główny wkład w tworzenie struktury **T1** mają oddziaływania wodorowe.

Wyjątkowa komplementarność cząsteczek urotropiny i jonów kadmu(II) doprowadziła do powstania trzech nowych związków koordynacyjnych, w tym dwóch polimerów koordynacyjnych o dwuwymiarowej (**U1**) i trójwymiarowej (**U3**) sieci. W

zależności od zastosowanego rozpuszczalnika obserwuje się różne zachowanie urotropiny jako liganda. W strukturze **U2** urotropina pełni rolę terminalnego liganda wchodzącego w sferę koordynacyjną jednego jonu centralnego. W dwóch pozostałych układach występuje w charakterze liganda mostkowego łączącego dwa (**U1**) oraz trzy jony centralne (**U3**). Tylko w przypadku związku **U3** cząsteczki użytego rozpuszczalnika wbudowały się w strukturę związku i co ciekawe, struktura ta charakteryzuje się wysoką symetrią sieci krystalicznej (układ heksagonalny, $P6_1$).

Łańcuchy polimerowe w strukturze **U1** stabilizowane są przez pojedyncze wiązania wodorowe tworzące się pomiędzy atomem tlenu ze skoordynowanej cząsteczki wody a atomem azotu ze skoordynowanej cząsteczki urotropiny. Podobnie jest w układzie **U2**, gdzie wiązania wodorowe występują między cząsteczkami związku koordynacyjnego. Rolę donora wiązania wodorowego, tak jak w układzie **U1**, pełni skoordynowana cząsteczka wody a akceptorem jest atom azotu cząsteczki urotropiny. Analiza interakcji międzycząsteczkowych na podstawie powierzchni Hirshfelda i wykresów „*odcisku palca*” wskazuje, że struktura dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego **U1** determinowana jest głównie przez słabe oddziaływania typu $H\cdots H$, w przeciwieństwie do związku **U2**, w strukturze którego główną rolę pełnią wiązania halogenowe i wiązania wodorowe. Wysokosymetryczna struktura trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego nie została udokładniona z precyzją porównywalną do struktur otrzymanych z danych monokrystalicznych ze względu na trudności związane z dostępnymi tylko proszkowymi danymi dyfrakcyjnymi. Analizując interakcję międzycząsteczkowe w układach **U1** i **U2** oraz biorąc pod uwagę występujące w sieci krystalicznej wolne i skoordynowane cząsteczki rozpuszczalnika, można przypuszczać, że główny udział w formowaniu struktury **U3** będą miały wiązania wodorowe. Istotne mogą być również wiązania halogenowe, ze względu na obecność skoordynowanych jonów bromkowych.

Związek **U4** otrzymano w wyniku reakcji prowadzonej w reaktorze mikrofalowym w obecności metanolu jako rozpuszczalnika. Pod wpływem fal mikrofalowych i wysokiej temperatury doszło do reakcji substratu z użytym rozpuszczalnikiem. Z tego względu w strukturze **U4** nie występują cząsteczki urotropiny a metylourotropiny. Mimo że metylourotropina posiada w swojej strukturze trzy potencjalne miejsca wiążące w postaci atomów azotu, nie tworzy wiązań koordynacyjnych z jonem centralnym $Co(II)$. Struktura krystaliczna **U4** należy do

symetrii układu rombowego i charakteryzuje się budową warstwową determinowaną przez liczne wiązania wodorowe.

W strukturach otrzymanych monokarbaminianów nie obserwuje się anionu węglanowego(IV), który mógłby wymuszać wysoką symetrię sieci krystalicznej. Pomimo tego jeden ze związków **13-pentCO₂** krystalizuje w rzadko spotykanej wysokosymetrycznej grupie przestrzennej $R\bar{3}$ układu trygonalnego. Struktura związku determinowana jest przez liczne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe tworzące się z udziałem sprotonowanych grup aminowych $-NH_3^+$ oraz zdeprotonowanych grup karboksylowych $-COO^-$. Szczególnie interesujący jest duży motyw $R_6^6(48)$ o charakterystycznym kształcie gwiazdy tworzony przez wiązania wodorowe $N1 - H11 \cdots O1^{ii}$. Sieci krystaliczne pozostałych dwóch związków **12-propCO₂** i **13-propCO₂** należą do niskosymetrycznego układu jednoskośnego. Struktury obydwu związków determinowane są przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe występujące pomiędzy atomami wodorów z grupy aminowej $-NH_2$ a atomem tlenu z grupy karboksylowej $-COOH$. Przeprowadzone badania wykazały dodatkowo, że wybrane diaminy alifatyczne są obiecującymi związkami o dużym potencjale zastosowania w technologiach wychwytu tlenku węgla(IV) z powietrza atmosferycznego. Biorąc pod uwagę obserwowane w ostatnim czasie gwałtowne zmiany klimatyczne i anomalie pogodowe, badania w tym zakresie mogą stanowić istotny aspekt w ochronie środowiska naturalnego i przyczynić się do pogłębienia świadomości ekologicznej. Z tego względu planowana jest kontynuacja badań w tym obszarze.

Ko-kryształ barbitalu i tyraminy **C1** uzyskano jako rezultat badań prowadzonych w ramach projektu naukowego. Jest przykładem związku, którego struktura charakteryzuje się wysoką symetrią sieci krystalicznej, pomimo że w syntezie nie używano bloków budulcowych o wysokiej symetrii własnej. Związek **C1** krystalizuje w niezwykle rzadkiej grupie przestrzennej $R\bar{3}c$ układu trygonalnego w formie dużych blokowych kryształów o barwie pomarańczowej. W strukturze obserwuje się ciekawe trimery tworzone przez trzy jony barbitalowe $R_3^3(12)$ poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe $N1A - H1A \cdots O2A^i$. Kationy tyraminy i aniony barbitalowe tworzą duże motywy $R_6^6(45)$ o charakterystycznym kształcie zbliżonym do trójkąta równobocznego poprzez wiązania wodorowe $N2B - H2BA \cdots O6A^{ii}$ i $O1B - H1B \cdots O4A^{iii}$. Opisywane syntony odzwierciedlają wysoką symetrię sieci krystalicznej i

wyraźne działanie osi 3-krotnej biegnącej przez środek obydwu motywów wiązań wodorowych. Co ciekawe, występujące w strukturze cząsteczki rozpuszczalnika – acetonitrylu, zlokalizowane w pustych kanałach, nie uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych z otaczającymi je jonami barbitalowymi i tyraminowymi. Podobne zachowanie cząsteczek rozpuszczalnika (etanolu) obserwuje się w strukturze znanego już związku (II), który jest izomorfem uzyskanego układu C1. Na tej podstawie można przypuszczać, że rodzaj rozpuszczalnika nie ma większego wpływu na aranżację przestrzenną pozostałych bloków budulcowych w sieci krystalicznej, jak miało to miejsce w przypadku otrzymanych związków z urotropiną. Struktura ko-kryształu C1 determinowana jest głównie przez słabe oddziaływania typu $H \cdots H$ i wiązania wodorowe pomiędzy jonami barbitalowymi i tyraminowymi, co potwierdza szczegółowa analiza z użyciem powierzchni Hirshfelda i wykresów „*odcisku palca*”.

Analiza otrzymanych struktur wskazuje, że główny wkład w ich tworzeniu mają oddziaływania wodorowe oraz słabe interakcje typu $H \cdots H$. W niektórych przypadkach, jak sugeruje seria związków z urotropiną, dobór z pozoru tak mało znaczącego czynnika jakim jest rozpuszczalnik, może mieć istotny wpływ na ostateczną postać produktu. Pojawiające się w strukturze słabe oddziaływania międzycząsteczkowe z udziałem cząsteczek rozpuszczalnika mogą drastycznie wpłynąć na przestrzenne ułożenie bloków budulcowych, a co za tym idzie na symetrię sieci krystalicznej. Istotne są również warunki w jakich prowadzona jest synteza. Stosowanie reaktorów czy fal mikrofalowych w połączeniu z wysokim ciśnieniem i temperaturą może doprowadzić do zaskakujących i trudnych do przewidzenia reakcji. Tego typu efekty nie są pożądane w zaplanowanym tworzeniu struktur materiałów krystalicznych i odsuwają od pożądanego produktu.

Projektowanie ma na celu rozwój szybszego i efektywniejszego pozyskiwania nowych materiałów krystalicznych o zaplanowanych, różnorodnych właściwościach, funkcjach i zastosowaniach. Nieodłącznym elementem tego przedsięwzięcia jest uświadomienie sobie faktu, że właściwości danego materiału zależne są od sposobu ułożenia poszczególnych składników molekularnych w sieci krystalicznej a także zachodzących pomiędzy nimi interakcji. Wybór odpowiednich bloków budulcowych w połączeniu z wiedzą na temat preferowanych przez nie oddziaływań w sieci krystalicznej, daje szansę nie tylko na uzyskiwanie nowych materiałów funkcjonalnych w przewidywalny sposób, ale także umożliwia swego rodzaju kontrolę nad procesem samo-składania struktur ciał stałych. Niestety otrzymanie układu o wysokiej symetrii

sieci krystalicznej nie jest tak proste do zrealizowania i stanowi prawdziwe wyzwanie. Użycie do syntezy wysokosymetrycznych bloków budulcowych nie gwarantuje uzyskania wysokosymetrycznego produktu. Problem jest o wiele bardziej złożony i wymaga połączenia projektowania struktury, opartego na występowaniu charakterystycznych motywów strukturalnych oraz interakcjach międzycząsteczkowych (moderowanych poprzez stechiometrię, rozpuszczalnik, warunki reakcji) z przewidywaniami bazującymi na metodach obliczeniowych uwzględniających szczegóły upakowania komórki elementarnej, elementy symetrii i grupę przestrzenną. Tylko podejście holistyczne, skupiające się na różnych czynnikach wpływających na tworzenie się struktury krystalicznej, może przyczynić się do efektywnego otrzymywania materiałów o z góry zaplanowanej strukturze i właściwościach, a także pozwolić na pewną kontrolę procesu samo-składania struktur ciał stałych.

6. Lista skrótów i symboli

Z uwagi na brak odpowiednich terminów w literaturze polskiej, niektóre określenia, zwłaszcza na rysunkach pozostawiono bez tłumaczenia na język polski

bpy – 2,2' - bipyrydyna

CF – (cost function) funkcja celu

COD – (Crystallography Open Database) ogólnodostępna baza danych krystalograficznych związków organicznych, metaloorganicznych, nieorganicznych i minerałów

CSD – (Cambridge Structural Database) Krystalograficzna baza danych związków organicznych i metaloorganicznych

DMF – N,N' -dimetyloformamid

DFT – (Density Functional Theory) metoda wykorzystująca teorię funkcjonału gęstości *ab initio* do obliczeń energii sieci.

FOX – (Free Objects for Crystallography) pakiet programów krystalograficznych, tworzonych w oparciu o ogólnodostępne biblioteki, bazy algorytmów, wykorzystywany m.in. do rozwiązywania struktur krystalicznych

hmt – urotropina;

IUCr – (International Union of Crystallography) Międzynarodowa Unia Krystalografii,

IUPAC – (International Union of Pure and Applied Chemistry) Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej

LK – liczba koordynacyjna

Mel – melamine; 2,4,6-triamino – 1,3,5 – triazyna

Me₃TAC – 1,3,5-trimetyloheksahydro-1,3,5-triazyna

PDF4+ – (Powder Diffraction Files) baza danych dyfrakcyjnych

phen – 1,10'-fenantrolina

POW_COD – ogólnodostępna baza danych krystalograficznych wykorzystywana przez program QualX

R_{wp} – (weighted R-factor) ważony współczynnik rozbieżności

R_{exp} – (expected R-factor) oczekiwany współczynnik rozbieżności

SCM – (Single Chain Magnet) jednołańcuchowe magnesy

SMM – (Single Molecule Magnet) pojedyncze magnesy molekularne

ρ_{xyz} – gęstość elektronowa

μ – przenikalność magnetyczna

χ – podatność magnetyczna

g.o.f. – (goodness of fit) parametr dobroci dopasowania

7. Wykaz rysunków

Rysunek 1. Podstawy inżynierii krystalicznej.	2
Rysunek 2. Oddziaływania dipol – dipol. Po lewej typu I, po prawej typu II.....	4
Rysunek 3. Dwa główne typy oddziaływań $\pi - \pi$	4
Rysunek 4. Siedem grup Curie z reprezentacją graficzną.	10
Rysunek 5. Indykatrysa dla kryształów jednoosiowych: optycznie dodatnich (a), optycznie ujemnych (b).	14
Rysunek 6. Indykatrysa dla kryształów dwuosiowych z zaznaczonymi dwoma osiami optycznymi zorientowanymi prostopadle do dwóch kołowych przekrojów elipsoidy..	15
Rysunek 7. Schemat orientacji spinów w układach: paramagnetycznym, antyferromagnetycznym, ferrimagnetycznym i ferromagnetycznym.	17
Rysunek 8. Przekształcenie pętli prądowej względem: osi 2-krotnej (a), płaszczyzny (b), inwersji (c), odwrócenia czasowego (d) [19].....	18
Rysunek 9. Preferencja tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.	20
Rysunek 10. Układ wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami melaminy w strukturze czystej melaminy z molekularnym blokiem budulcowym (tektonem) zaznaczonym na niebiesko i syntonom supramolekularnym zaznaczonym na czerwono [32].....	21
Rysunek 11. Wzór strukturalny kwasu trimesowego.	22
Rysunek 12. Wzory strukturalne: kwas cyjanurowy (a), melamina (b); 2,4-diamino- 6-metylo-1,3,5-triazyna (c); 2,4-diamino-6-fenyl-1,3,5-triazyna (d).	23
Rysunek 13. Wzory strukturalne: 2,2'-bipirydyna (a); 1,10'-fenantrolina (b); 5,6- epoxy-5,6-dihydro-[1,10]-fenantrolina (c).	25
Rysunek 14. Wzór strukturalny urotropiny.	26
Rysunek 15. Wzór strukturalny Me ₃ TAC.....	27
Rysunek 16. Wzór strukturalny kwasu kwadratowego.	27
Rysunek 17. Wzór strukturalny anionu węglanowego(IV).	28
Rysunek 18. Anion węglanowy jako ligand mostkowy (<i>DUZNEU</i>) (a); chelatowy (<i>VUSBET</i> – góra, <i>WAQVOZ02</i> – dół) (b).	29
Rysunek 19. Pierwsze zdjęcie rentgenowskie wykonane przez Röntgen, przedstawiające dłoń jego żony, zaprezentowane na zebraniu Towarzystwa Fizykałno – Lekarskiego	

(Physikalisch-Medizinische Gesellschaft zu Wurzburg) w styczniu 1896 roku w Wurzburgu [77].....	33
Rysunek 20. Geometria dyfrakcji promieni rentgenowskich na jednowymiarowej sieci atomów położonych wzdłuż kierunku x	35
Rysunek 21. Stożki dyfrakcyjne reprezentujące utworzone przez promienie rozproszone na atomach położonych wzdłuż kierunku x , z różnicami dróg promieni padającego i ugiętego równych odpowiednio 0λ ($h=0$), 1λ ($h=1$), 2λ ($h=2$).	36
Rysunek 22. Graficzna reprezentacja dyfrakcji promieni rentgenowskich zachodzącej zgodnie z prawem Bragga. Wektory $(\vec{s} - \vec{s}_0)$ i d_{hkl}^* są równoległe, a stosunek modułów wynosi λ	37
Rysunek 23. Konstrukcja Ewalda, w środku sfery znajduje się kryształ, początek sieci odwrotnej to punkt gdzie wiązka padająca przebiega sferę.	39
Rysunek 24. Niektóre metody mocowania kryształów: na włóknie szklanym (a); na światłowodzie dwufazowym (b); na włóknie szklanym zwieńczonym kilkoma krótkimi odcinkami wełny szklanej (c); w rurce kapilarnej (d); w pętelce z włókna z kroplą roztworu (e) [82].	40
Rysunek 25. Dwuwymiarowa sieć odwrotna (na górze) i jej jednowymiarowy rzut na oś l/d (na dole). Skale w obu częściach rysunku są identyczne, ponieważ $l/d = d^*$. Oś l/d jest przesunięta w dół względem początku sieci odwrotnej dla przejrzystości rysunku [81].	46
Rysunek 26. Metody przestrzeni odwrotnej. Sześć-etapowy proces rozwiązywania struktury na podstawie schematu zaproponowanego przez A. Altomare [90].	51
Rysunek 27. Metody przestrzeni rzeczywistej. Schemat opracowany na podstawie działania programu FOX [93].	53
Rysunek 28. Obraz mikroskopowy monokryształów $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{MeI}$. Po prawej obraz w powiększeniu $\times 200$	58
Rysunek 29. Porównanie dyfraktogramów proszkowych $[\text{M}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{MeI}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) pokazujące izostrukuralność.	59
Rysunek 30. Struktura układu $[\text{M}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{MeI}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$): ułożenie bloków budulcowych (a); budowa warstwowa (widok wzdłuż $[100]$) (b); upakowanie komórki elementarnej (widok wzdłuż $[001]$) (c).	60

Rysunek 31. Sieć wiązań wodorowych w: warstwach zawierających cząsteczki melaminy i jony azotanowe(V) w $[M(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ (a); monohydracie azotanu(V) melaminy (b) [96] oraz strukturze czystej melaminy (c) [97].	61
Rysunek 32. Eksperymentalna zależność χ_T od T (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) sprzężenia spinowo-orbitalnego (a) oraz eksperymentalna zależność M od H (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) dla $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ (b).	62
Rysunek 33. Eksperymentalna zależność χ_T od T (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) sprzężenia spinowo-orbitalnego (a) oraz eksperymentalna zależność M od H (czarny) i najlepsze dopasowanie (czerwony) dla $[\text{Ni}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ (b).	62
Rysunek 34. Obraz konoskopowy dla monokryształu $[\text{Co}(\text{DMF})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Mel}$ zarejestrowany w kierunku [001] (kryształ jednoosiowy, widok wzdłuż osi optycznej).	63
Rysunek 35. Model części asymetrycznej układu T1 . Elipsoidy 50%.	73
Rysunek 36. Warstwowa budowa układu T1 ; widok wzdłuż kierunku [001]. Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunku (a). Pojedyncza warstwa (b).	74
Rysunek 37. Upakowanie cząsteczek w przestrzeni w układzie T1 : widok wzdłuż kierunku [100] (a); [010] (b). Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunków.	75
Rysunek 38. Motyw wiązań wodorowych $R_4^4(20)$, zaznaczony na niebiesko, w strukturze T1 , widok wzdłuż kierunku [100].	76
Rysunek 39. Wiązania wodorowe z udziałem anionu kwasu trimesowego w strukturze T1 : motyw pierścieniowy (a), zygzakowaty łańcuch jednowymiarowy (b).	77
Rysunek 40. Powierzchnie Hirshfelda i wykresy „ <i>odcisku palca</i> ” dla pierwszego (a) i drugiego anionu kwasu trimesowego (b) w strukturze krystalicznej T1 . Diagram poniżej wykresów przedstawia procentowy udział poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych.	78
Rysunek 41. Łącuchowe motywy wiązań wodorowych tworzone przez aniony kwasu trimesowego w strukturach: T1 (a), <i>LUWWEI</i> (b), <i>CAVXEF</i> (c), <i>JIKVEH</i> (d), <i>JOCBAH</i> (e).	80

Rysunek 42. Porównanie układu wiązań wodorowych pomiędzy sprotonowaną cząsteczką aminy a anionem kwasu trimesowego i cząsteczką wody w <i>LEZQUF</i> (a) i T1 (b).	82
Rysunek 43. Obraz mikroskopowy monokryształów związku U1 .	83
Rysunek 44. Fragment struktury związku U1 . Elipsoidy 50%. Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości rysunku.	83
Rysunek 45. Upakowanie przestrzenne atomów w związku U1 . Rzut w kierunku [100] (a), [010] (b). Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości rysunku.	85
Rysunek 46. Wiązania wodorowe w strukturze układu U1 .	86
Rysunek 47. Porównanie motywów strukturalnych występujących w układzie U1 (a) i związku <i>WOBGOJ</i> znajdującego się w bazie danych [100] (b).	88
Rysunek 48. Obraz mikroskopowy monokryształów związku U2 .	89
Rysunek 49. Model części asymetrycznej układu U2 . Elipsoidy 50 %.	89
Rysunek 50. Upakowanie w komórce elementarnej układu U2 . Rzut w kierunku [100] (a), rzut w kierunku [010] (b), rzut w kierunku [001] (c). Atomy wodoru zostały pominięte ze względu na przejrzystość rysunków.	91
Rysunek 51. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w strukturze układu U2 : motyw wstęgi, widok wzdłuż kierunku [001] (a); jednowymiarowe zygzakowate łańcuchy, widok wzdłuż kierunku [100] (b) i [010] (c).	92
Rysunek 52. Nałożenie struktury układu U2 (kolor szary) ze strukturą <i>CEHMAE</i> (kolor zielony). Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunku.	94
Rysunek 53. Model części asymetrycznej układu U3 . Elipsoidy 50%.	96
Rysunek 54. Upakowanie cząsteczek w przestrzeni dla układu U3 . Rzut wzdłuż kierunku [001].	97
Rysunek 55. Powierzchnie Hirshfelda dla pierwszej (a) i drugiej (b) cząsteczki urotropiny w układzie U1 i cząsteczki urotropiny w układzie U2 (e). Wykres „ <i>odcisku palca</i> ” dla pierwszej (c) i drugiej (d) cząsteczki urotropiny w układzie U1 i cząsteczki urotropiny w układzie U2 (f). Diagramy poniżej przedstawiają procentowy udział oddziaływań międzycząsteczkowych.	98
Rysunek 56. Model związku U4 . Elipsoidy 50%. Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunku.	100
Rysunek 57. Upakowanie w komórce elementarnej układu U4 ; rzut w kierunku [010] (a); [001] (b); [100] (c). Atomy wodoru pominięte ze względu na przejrzystość rysunków.	101

Rysunek 58. Charakterystyczne pierścieniowe motywy wiązań wodorowych $R_6^5(18)$ (różowy), $R_2^2(8)$ (niebieski) (a) i $R_4^4(16)$ (zielony) (b), występujące w strukturze układu U4 ; widok wzdłuż kierunku [100].	103
Rysunek 59. Porównanie wiązań wodorowych w układzie <i>BAKSAI</i> (a) i U4 (b).	106
Rysunek 60. Eksperymentalne dyfraktogramy proszkowe analizowanych karbaminianów: 12-propCO₂ (czarny), 13-propCO₂ (czerwony), 13-pentCO₂ (niebieski).	108
Rysunek 61. Widmo FTIR dla 13-pentCO₂ .	109
Rysunek 62. Część asymetryczna układu 12-propCO₂ .	110
Rysunek 63. Struktura związku 12-propCO₂ : (a) budowa warstwowa (widok wzdłuż kierunku [100]); (b) pojedyncza warstwa dla $y=1$ z zaznaczonymi motywami wiązań wodorowych: $R_4^3(18)$ (niebieski) i $R_4^4(20)$ (różowy) (widok w kierunku [010]).	111
Rysunek 64. Część asymetryczna układu 13-propCO₂ .	112
Rysunek 65. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej układu 13-propCO₂ , widok wzdłuż kierunku [010] (a), [100] (b), [001] (c).	113
Rysunek 66. Motyw wiązań wodorowych w strukturze 13-propCO₂ : $R_4^3(20)$, zaznaczony na niebiesko, widok wzdłuż kierunku [100].	113
Rysunek 67. Część asymetryczna układu 13-pentCO₂ .	114
Rysunek 68. Warstwa w strukturze 13-pentCO₂ utworzona przez zwitterjony na wysokości $z=1/2$ z zaznaczonymi motywami wiązań wodorowych: $R_6^6(48)$ – niebieski, $R_2^2(16)$ – różowy; widok wzdłuż kierunku [001] (a); motyw wiązań wodorowych $R_4^4(22)$ zaznaczony na zielono, widok wzdłuż kierunku [010] (b).	115
Rysunek 69. Widok kanałów z zaznaczonymi pustymi przestrzeniami na fioletowo; widok wzdłuż kierunku: [001](a) i [100] (b).	116
Rysunek 70. Część asymetryczna związku C1 . Elipsoidy 50%	119
Rysunek 71. Motywy wiązań wodorowych w strukturze C1 : $R_3^3(12)$ (zielony) i $R_6^6(45)$ (niebieski) (a). Sieć wiązań wodorowych w pojedynczej warstwie, widok wzdłuż kierunku [001] (b).	121
Rysunek 72. Upakowanie w komórce elementarnej układu C1 z uwzględnionymi cząsteczkami rozpuszczalnika, widok wzdłuż kierunku [001].	122
Rysunek 73. Widok kanałów z wolnymi przestrzeniami zaznaczonymi na niebiesko. Wizualizacja po przeprowadzeniu procedury SQUEEZE.	122

Rysunek 74. Wykresy „ <i>odcisku palca</i> ” dla kationu tyraminy (a) i anionu barbitalowego (b) w strukturze krystalicznej C1 . Diagram poniżej wykresów przedstawia procentowy udział poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Wizualizacja po przeprowadzeniu procedury SQUEEZE.	123
Rysunek 75. Nałożenie kationów tyraminy z analizowanego związku C1 (różowy) i jego izomorfu (II) (zielony). Atomy wodoru zostały pominięte dla przejrzystości rysunku.....	125

8. Wykaz tabel

Tabela 1. Właściwości wiązań wodorowych. A – akceptor wiązania wodorowego; D-H – donor wiązania wodorowego.	7
Tabela 2. Minimalne elementy symetrii dla 32 grup punktowych.	9
Tabela 3. Dziesięć klas krystalograficznych i dwie grupy Curie, w których obserwuje się efekt piroelektryczny, wraz z reprezentacjami macierzowymi tensora.	12
Tabela 4. Podstawowe dane krystalograficzne dla układu T1	79
Tabela 5. Wiązania wodorowe w układzie T1 [Å, °]. Operacje symetrii: (i) $1+x, -1+y, z$; (ii) $2-x, -y, 1-z$; (iii) $-x, 2-y, 1-z$; (iv) $-x, 1-y, 1-z$; (v) $1-x, -y, 1-z$; (vi) $x, y, 1+z$; (vii) $-1+x, 1+y, 1+z$	79
Tabela 6. Geometria wiązania wodorowego N-H...O występującego między anionem kwasu trimesowego i sprotonowaną cząsteczką aminy dla wybranych związków i układu T1 [Å, °]	81
Tabela 7. Porównanie geometrii wiązań wodorowych pomiędzy sprotonowaną cząsteczką aminy a anionem kwasu trimesowego i cząsteczką wody w <i>LEZQUF</i> i T1	82
Tabela 8. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla otoczenia koordynacyjnego kationu Cd(II) w układzie U1 . Operacje symetrii: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, -1/2+y, -1/2+z$; (iii) $x, 1/2-y, 1/2-z$	87
Tabela 9. Wiązania wodorowe w układzie U1 [Å, °]. Operacja symetrii: (i) $-1/2+x, y, -z$	87
Tabela 10. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla otoczenia koordynacyjnego kationu Cd(II) w układzie U2	93
Tabela 11. Wiązania wodorowe w układzie U2 . Operacje symetrii: (i) $x, 1+y, z$; (ii) $1-x, 1-y, -1/2+z$; (iii) $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$, (iv) $x, 1+y, z$	93
Tabela 12. Porównanie długości wiązań (Å) i miar kątów (°) dla uzyskanego układu U2 i związku <i>CEHMAE</i> . (M – jon metalu).	95
Tabela 13. Podstawowe dane krystalograficzne dla otrzymanych układów U1 , U2 i U3	99
Tabela 14. Podstawowe dane krystalograficzne dla otrzymanego układu U4	104
Tabela 15. Długości wybranych wiązań (Å) i miary kątów (°) w układzie U4 . Operacje symetrii: (i) $x, -y+3/2, z$ (ii) $x, -y+1/2, z$	105

Tabela 16. Wiązania wodorowe w układzie U4 [Å, °]. Operacje symetrii: (i) $1/2+x, y, 3/2-z$; (ii) $1-x, 1/2+y, 1-z$; (iii) $1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; (iv) $3/2-x, 1-y, 1/2+z$	105
Tabela 17. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla 12-propCO₂ . Operacje symetrii: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, -1/2+y, -1/2+z$; (iii) $x, 1/2-y, 1/2-z$	112
Tabela 18. Długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla 13-propCO₂ . Operacje symetrii: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, -1/2+y, -1/2+z$; (iii) $x, 1/2-y, 1/2-z$	114
Tabela 19. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) dla 13-pentCO₂	117
Tabela 20. Wiązania wodorowe dla 13-pentCO₂ [Å, °]. Operacje symetrii: (i) $x, y, z-1$; (ii) $x-y+2/3, x+1/3, -z+4/3$; (iii) $-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3$; (iv) $-x+1/3, -y+2/3, -z+5/3$	117
Tabela 21. Dane strukturalne dla 12-propCO₂ , 13-propCO₂ (dyfrakcja proszkowa) i 13-pentCO₂ (dyfrakcja monokrystaliczna).....	118
Tabela 22. Wybrane długości wiązań (Å) i miary kątów (°) w układzie C1 . Operacje symetrii: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1-x, -1/2+y, -1/2+z$; (iii) $x, 1/2-y, 1/2-z$	124
Tabela 23. Wiązania wodorowe w strukturze C1 [Å, °]. Operacje symetrii: (i) $-x+y, -x, z$; (ii) $1/3+x-y, 2/3-y, 7/6-z$; (iii) $1/3-x, 2/3-x+y, 7/6-z$; (iv) $1/3+y, 2/3+x, 7/6-z$	124
Tabela 24. Szczegóły eksperymentalne dla związku C1 i jego izomorfu (II) z bazy danych CSD. Dane dla obu związków uzyskane po przeprowadzeniu procedury SQUEEZE.....	126

9. Bibliografia

1. M. Rahmani, V. Kumar, J. Bruno-Colmenarez, M.J. Zaworotko, “Crystal Engineering of Ionic Cocrystals Sustained by Azolium···Azole Heterosynthons”, *Pharmaceutics* **2022**, 14, 2321, <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14112321>
2. Gao, M.-Y.; Song, B.-Q.; Sensharma, D.; Zaworotko, M.J. “Crystal engineering of porous coordination networks for C3 hydrocarbon separation.”, *SmartMat* **2021**, 2, 38–55.
3. Z. Wang, H. Jiang, Y. Tian, X. Zou, G. Zhu, “Porous aromatic frameworks with engineered properties for gas separation membranes”, *Trends in Chemistry*, **2023**, 5, 6, 446-459, <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2023.02.011>
4. Z. Yang, Z. Wu, S. Bo Peh, Y. Ying, H. Yang, D. Zhao, “Mixed-Matrix Membranes Containing Porous Materials for Gas Separation: From Metal–Organic Frameworks to Discrete Molecular Cages”, *Engineering*, **2023**, 23, 40-55, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.07.022>
5. Bolla, G.; Sarma, B.; Nangia, A.K. “Crystal Engineering of Pharmaceutical Cocrystals in the Discovery and Development of Improved Drugs.”, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 11514–11603.
6. J.-Y. Li et al., “Hepatoprotective cocrystal of ethionamide: A new attempt to refurbish old drug through crystal engineering”, *Journal of Crystal Growth*, **2022**, 582, 126523, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2022.126523>
7. S. Jin, M.M. Haskins, C.-H. Deng, C.R.M.O. Matos, M. J. Zaworotko, “Crystal engineering of ionic cocrystals comprising Na/K salts of hesperetin with hesperetin molecules and solubility modulation”, *IUCrJ*, **2023**, 10, 3, 329-340, <https://doi.org/10.1107/S205225252300266X>
8. P. Sangeetha, D. Barathi, M. Uthayakumar, A. Dhandapani, M. Suresh, V. Shinde, “Crystal growth, structural and DFT study of novel single crystal (E)-N’-(2-chlorobenzylidene)-4-fluorobenzohydrazide for nonlinear optical applications”, *Optical Materials*, **2023**, 137, 113569, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113569>
9. H. Tian, C. Lin, Xin Zhao, S. Fang a, Han Li, C. Wang, Ning, Min Luo, “Design of a new ultraviolet nonlinear optical material KNO₃SO₃NH₃ exhibiting an unexpected strong second harmonic generation response”, *Materials Today Physics*, **2022**, 28, 100849, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100849>
10. Z. Bai, K. Min Ok, “Advances in aliovalent substitution strategy for the design and synthesis of nonlinear optical materials: d⁰ transition metal/gallium iodates and selenites”, *Coordination Chemistry Reviews*, **2023**, 490, 215212, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215212>
11. K. Xu, R. Chen, T. Wang et al., “Design, synthesis and characterization of organic second-order nonlinear optical crystal materials DOBS”, *Journal of Molecular Structure*, **2023**, 1282, 135237, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135237>
12. R. Han, S. Dong, D. Li et al., “Design and fabrication of Nd-Fe-B magnet with excellent thermal stability”, *Journal of Rare Earths* (Available online) **2023**, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.04.002>
13. Y. Liu, D. Shi, F. Xu, “Design of molecular magnetic materials based on a new family of mixed-lanthanide Co-Ln clusters by the use of the 1,3-

- Bis[*tris(hydroxymethyl)-methylamino*]propane ligand”, *Polyhedron*, **2022**, 217, 115754, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115754>
14. G.R. Desiraju, “Crystal Engineering: From Molecule to Crystal”, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 9952–9967, doi.org/10.1021/ja403264c
 15. Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood, *Supramolecular Chemistry* (John Wiley & Sons Ltd, **2022**)
 16. Arunan, Elangannan, Desiraju, et al., "Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)" *Pure and Applied Chemistry*, **2011**, 83, 8, 1637-1641. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02>
 17. R.G. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, C. A. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013), **2013**, 85, 1711.
 18. J. Teyssandier, K.S. Mali, S. De Feyter, “Halogen Bonding in Two-Dimensional Crystal Engineering”, *ChemistryOpen* **2020**, 9, 225–241. DOI: 10.1002/open.201900337
 19. Newnham, R. E. *Properties of materials*, USA: Oxford University Press., **2004**
 20. Penkala, T. *Optyka kryształów*, PWN, **1971**
 21. M.J. Giansiracusa, G.K. Gransbury, N.F. Chilton, D.P. Mills, Single Molecule Magnets, In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* [eibc2784] John Wiley & Sons Ltd., **2021** <https://doi.org/10.1002/9781119951438>
 22. J.-H. Wang, Z.-Y. Li, M. Yamashita, X.-H. Bu, Recent progress on cyano-bridged transition-metal-based single-molecule magnets and single-chain magnets, *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 428, 213617, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213617>
 23. A. Zabala-Lekuona, J.M. Seco, E. Colacio, Single-Molecule Magnets: From Mn12-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time, *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 441, 213984, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213984>
 24. V. Videnova-Adrabińska, “The hydrogen bond as a design element in crystal engineering. Two- and three-dimensional building blocks of crystal architecture.”, *Journal of Molecular Structure*, **1996**, 374, 199-222
 25. G.R. Desiraju, “Supramolecular Chemistry. Crystal Engineering: A Holistic View”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8342-8356
 26. C.B. Aakeroy, N.R. Champness, C. Janiak, “Recent advances in crystal engineering”, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 22-43
 27. D. Braga, G.R. Desiraju, J.S. Miller, A.G. Orpen, S.L. Price, “Innovation in crystal engineering”, *CrystEngComm.*, **2002**, 4, 500-509
 28. G. R. Desiraju, T. Steiner. *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford **1999**
 29. G. A. Jeffrey, W. Saenger. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer Verlag, Berlin, **1991**
 30. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120
 31. L. Brammer, “Developments in inorganic crystal engineering”, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 476 – 489
 32. G.R. Desiraju, “Supramolecular synthons in crystal engineering - a new organic synthesis”, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311 - 2327.
 33. F.R. Fronczek, *CSD Communication (Private Communication)* **2006**
 34. G. R. Desiraju, “Crystal Engineering: The Design of Organic Solids”, Elsevier, Amsterdam, **1989**
 35. a) M. Zhou, G. Liu, Z. Ju, K. Su, S. Du, Y. Tan, D. Yuan, *Cryst.Growth Des.*, **2020**, 20, 4127 (CUQJEG)

- b) Y. Dai, H.-M. Chai, R.-X. Zhang, J.-A. Min, Z. Wang, M. Zhang, Y. Zhang, J. Feng, C. Zhang, J. Wang, *Inorg.Chem.Commun.*, **2020**, 111, 107628 (DUGJEX)
- c) Y. Liu, H.-Y. Lin, N. Xu, X.-L. Wang, *Polyhedron*, **2020**, 179, 114358 (LUHPUC)
- d) D.-C. Hu, X.-R. Da, J.-J. Tan, X.-F. Guo, H. Feng, J.-C. Liu, *Polyhedron* **2020**, 186, 114613 (RUQKEW, RUQKIA)
36. a) O.O.Abosede, A.T.Gordon, T.O.Dembaremba, C.M.A.Lorentino, H.F.Frota, A.L.S.Santos, E.C.Hosten, A.S.Ogunlaja, *Cryst.Growth Des.*, **2020**, 20, 3510 (HUHQIN)
- b) Yuncheng Yan, B.M.Kariuki, C.E.Hughes, A.J.Logsdail, K.D.M.Harris, *Cryst.Growth Des.*, **2020**, 20, 5736 (LUWWEI)
- c) M.Rajkumar, P.Muthuraja, M.Dhandapani, A.Chandramohan, *Optics & Laser Techn.* **2020**, 124, 105970 (SUHRAR)
- d) Jing Li, Jinjian Liu, Yiwei Lu, *Inorg.Chem.Commun.* **2020**, 119, 108056 (WUZBIF)
37. X. Zhang, Y. Zhang, H. Hu, Z. Chen, Z. Yuan, “Double-layer structure, sorption and magnetism properties of metal–organic frameworks with trigonal planar ligand”, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 55, 65–68 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.03.015>
38. M.-H. Yu, X.-T. Liu, B. Space, Z. Chang, X.-H. Bu, “Metal-organic materials with triazine-based ligands: From structures to properties and applications”, *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 427, 213518, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213518>
39. a) W.M.Hutzler, M.Bolte, *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Chem.* **2018**, 74, 21 (NESXIV)
- b) R.F.M.Lange, F.H.Beijer, R.P.Sijbesma, R.W.W.Hooft, H.Kooijman, A.L.Spek, J.Kroon, E.W.Meijer, *Angew.Chem.,Int.Ed.* **1997**, 36, 969 (REGKET)
- c) A.Farhadipour, M.H.Alizadeh, H.Eshghi, A.R.Salimi, B.Notash, *J.Cluster Sci.* **2015**, 26, 1619 (SUMVUT)
40. a) D. Sun, Y.-H. Li, S.-T. Wu, H.-J. Hao, F.-J. Liu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **2011**, 13, 7311 (ICANAD, ICANEH)
- c) H. Zhang, M. Zhang, P. Lin, V. Malgras, J. Tang, S.M. Alshehri, Y.Yamauchi, S. Du, J. Zhang, *Chem.-Eur.J.* **2016**, 22, 1141 (IKUHUT)
- d) C. Chen, C-W. Yeh, J.-D. Chen, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1307 (UCUTAO)
- e) D. Sarma, K.V. Ramanujachary, N. Stock, S. Natarajan, *Cryst.Growth Des.* **2011**, 11, 1357 (UTOTIH)
- f) Y. Zhang, K. Chen, H.-T. Fan, *Inorg.Chem.Commun.* **2013**, 38, 47 (VOBTAJ)
- g) H. Zhang, M. Zhang, P. Lin, V. Malgras, J. Tang, S.M. Alshehri, Y. Yamauchi, S. Du, J. Zhang, *Chem.-Eur.J.* **2016**, 22, 1141 (VOBTAJ02)
41. a) R .Bourzami, H.C. AitYoucef, N. Hamdouni, M. Sebais, *Chem.Phys.Lett.* **2018**, 711, 220 (IDIDUX)
- b) H.C. AitYoucef, R .Bourzami, *J.Mol.Struct.* **2019**, 1191, 218 (POHFAW)
- c) W. Yu, M. Zhang, K. Liu, Y. Yang, L. Wang, *Chem.Res.Chin.Univ.* **2019**, 35, 806 (TUBMOV)
42. a) D. Sun, Y.-H. Li, H.-J. Hao, F.-J. Liu, Y. Zhao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **2011**, 13, 6431 (EBONAM, EBONEQ, EBONIU)
- b) S. Kulovi, S. Dalbera, S. Das, E. Zangrando, H. Puschmann, S. Dalai, *Chem. Sel.*, **2017**, 2, 9029 (EBONOA01, GITFIB)

- c) K. Aoki, M. Inaba, S. Teratani, H. Yamazaki, Y. Miyashita, *Inorg.Chem.*, **1994**, 33, 3018 (WIHDIA)
43. a) D. Sun, Y.-H. Li, H.-J. Hao, F.-J. Liu, Y. Zhao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 6431 (EBOMUF, EBONOA)
 b) D. Sun, Y.-H. Li, F.-J. Liu, H.-J. Hao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg.Chem.Commun.*, **2011**, 14, 1871 (GAWJAR)
 c) S. Kulovi, S. Dalbera, S. Das, E. Zangrando, H. Puschmann, S. Dalai, *Chem. Sel.*, **2017**, 2, 9029 (GITFAT)
 d) X.-B. Chen, S.-N. Wang, J.-F. Bai, Y.-Z. Li, *J.Coord.Chem.*, **2007**, 60, 1941 (TILGEB)
44. H.-J. Lun, Q. Chen, H.-J. Li, Y.-L. Bai, S.-S. Cui, H.-Y. Li, S.-B. Wang, Y.-M. Li, *Inorg.Nano-Metal Chem.*, **2017**, 47, 801 (KAVPUV)
45. a) X.-F. Li, X. Wang, H.-J. Lun, L.-Y. Jin, Y.-M. Li, J.-H. Yang, *J.Solid State Chem.*, **2017**, 246, 346 (HANBEG, HANBIK)
 b) B. Mirtamizdoust, M. Ghaedi, Y. Hanifehpour, J.T. Mague, S.W. Joo, *Mater.Chem.Phys.* **2016**, 182, 101 (OQOSAQ)
 c) H. Lun, J. Yang, L. Jin, S. Cui, Y. Bai, X. Zhang, Y. Li, *J.Solid State Chem.*, **2015**, 225, 135 (TOVZEL)
46. a) M.P. Carranza, B.R. Manzano, F.A. Jalon, K. Mereiter, *CSD Communication*, **2015** (VXUDJEN)
 b) D. Sun, H.-J. Hao, F.-J. Liu, H.-F. Su, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 480 (FAKTUI)
 c) H.-J. Hao, D. Sun, F.-J. Liu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J.Mol.Struct.*, **2012**, 1011, 105 (VAVGAC)
47. a) Y. Li, C. Xiao, S. Li, Q. Chen, B. Li, Q. Liao, J. Niu, *J.Solid State Chem.*, **2013**, 200, 251 (WIPDOQ, WIPDUW, WIPFAE)
 b) B.R. Manzano, F.A. Jalon, M.L. Soriano, M.C. Carrion, M.P. Carranza, K. Mereiter, A.M. Rodriguez, A.de la Hoz, A. Sanchez-Migallon, *Inorg.Chem.* **2008**, 47, 8957 (WOJNAL)
48. a) A. Bencini, V. Lippolis, 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes, *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 2096-2180, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.008>
 b) A. A. Mohamed, A.A. Nassr, S. A. Sadeek, H. S. Elshafie, "Synthesis and Spectral, Thermal and Antimicrobial Investigation of Mixed Ligand Metal Complexes of *N*-Salicylidene Aniline and 1,10-Phenanthroline", *Compounds*, **2023**, 3, 298-309, <https://doi.org/10.3390/compounds3010022>
 c) J. G. de Oliveira Neto, J. R. Viana, A. L.A. Butarelli, A. P.A. dos Santos, M. R. Lage, A. O. dos Santos, "Synthesis, physicochemical properties, and antitumor cytotoxic activity of the Mg(II) coordination complex containing 1,10-phenanthroline and sulfate ligands", *Inorganica Chimica Acta*, **2023**, 556, 121658, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121658>
 d) H. G. Sogukomerogullari, E. Başaran, A. O. Sarıoğlu, A. Köse, S. Akkoç, „Synthesis, Characterization, Photoluminescence Properties and Antiproliferative Activity of New Pd(II), Ni(II) and Cu(II) Mixed Complexes Bearing Schiff Base Ligand and 1,10-phenanthroline”, *ChemistrySelect*, **2023**, 8, e20230101, doi.org/10.1002/slct.20230101
 e) G. T. Tigineh, M. Abiye, A. Melese, "Synthesis, structural investigations, and in vitro biological activity of Co(II) and Fe(III) mixed ligand complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine", *Chem Biol Drug Des.* **2023**, 101, 479–488, DOI: 10.1111/cbdd.13967

- f) B. A. Ismail, Z. H. Abd El-Wahab, O. A. M. Ali, D. A. Nassa “Synthesis, structural characterization, and antimicrobial evaluation of new mononuclear mixed ligand complexes based on furfural-type imine ligand, and 2,2'-bipyridine”, *Scientific Reports*, **2023**, 13, 9196, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-36060-0>
- g) F. Yin, Z. Liu, J. Yan, L.-P. Zhou, C.-B. Tian, Q.-F. Sun, “Self-Assembly of Triple-Stranded Lanthanide Molecular Quasi-Lantern Containing 2,2'-Bipyridine Receptor: Luminescence Sensing and Magnetic Property”, *ACS Omega*, **2023**, 8, 27, 24477–24484, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02419>
49. S. Zuric, M. Mojicevic, S. Vojnovic, H. Wadepohl, T.P. Andrejevic, N.Lj Stevanovic, J. Nikodinovic-Runic, M.I. Djuran, B. Glisic, “Silver(I) complexes with 1,10-phenanthroline-based ligands: The influence of epoxide function on the complex structure and biological activity”, *Inorg.Chim.Acta* **2020**, 502, 119357, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119357>
50. a) J.D. Cope, H.U. Valle, R.S. Hall, K.M. Riley, E. Goel, S. Biswas, M.P. Hendrich, D.O. Wipf, S.L. Stokes, J. Emerson, *Eur.J.Inorg.Chem.*, **2020**, 1278 (JIJTEE01)
- b) N.K. Shee, M.G.B. Drew, D. Datta, *New J.Chem.*, **2017**, 41, 452 (UCUGOR)
- c) L. Kohler, D. Hayes, J. Hong, T.J. Carter, M.L. Shelby, K.A. Fransted, L.X. Chen, K.L. Mulfort, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9871 (MADXAT)
51. a) M. Darii, V.Ch Kravtsov, K. Kramer, J. Hauser, S. Decurtins, S.-X. Liu, M. Affronte, S.G. Baca, *Cryst.Growth Des.* **2020**, 20, 33 (CUFPIF)
- b) M. Hajji, N. Amiri, F.B. Taheur, A. Bujacz, H. Nasri, T. Guerfel, *Solid State Sciences* **2020**, 100, 106117 (JUFYUH)
- c) S.A. Sapchenko, M.O. Barsukova, T.V. Nokhrina, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, *Izv.Akad.Nauk SSSR,Ser.Khim.* **2020**, 69, 461 (VUNPIG)
52. a) M. Swiatkowski, R. Kruszynski, *Appl.Organomet.Chem.*, **2019**, 33, e4812 (POKQAK)
- b) A. Tulewicz, M. Wolska-Pietkiewicz, M. Jedrzejewska, T. Ratajczyk, I. Justyniak, J. Lewinski, *Chem.-Eur.J.* **2019**, 25, 14072 (PORCAD)
53. a) S.E.H .Etaiw, D.M.A .El-Aziz, S.N. Abdou, *Appl.Organomet.Chem.* **2020**, 34, e5301(FUNNAG)
- b) X. Wei, D. Aiqin, B. Guang-Ming, P. Xiong-Xin, S. Ting-Ting, H. Chun-Yan, Y. Hou-Qun, *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **2019**, 234, 25 (FOCQIA)
54. J. Jiang X.-X Li, H. Jiang, H. Wu, X.-W. Dong, *CSD Communication*, **2019** (FOJGIX)
55. a) E. Goreshnik, D. Schollmeyer, M. Myskiv, *CSD Communication*, **2020** (LUJWOF)
- b) J. Jiang, G. Yang, L.Y. Sun, C. Yan, F. Wang, *CSD Communication*, **2020** (UHOGUW)
- c) S.A. Sapchenko, M.O. Barsukova, T.V. Nokhrina, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, *Izv.Akad.Nauk SSSR,Ser.Khim.* **2020**, 69, 461 (VUNPUS)
- d) Bhaskaran, M. Trivedi, A.K. Yadav, G. Singh, A. Kumar, G. Kumar, A. Husain, N.P. Rath, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 10078 (KOHXAJ)
56. a) N. Tabassum, P.C. Varras, F. Arshad, M.I. Choudhary, S. Yousuf, *CrystEngComm*, **2020**, 22, 3439 (CUKKUR)
- b) H. Fu, S. Zhou, X. Fan, L. Zhang, J. Zhang, *Chin.Chem.Lett*, **2020** (NUYDAP)

- c) P.P. Mazzeo, C. Carraro, A. Monica, D. Capucci, P. Pelagatti, F. Bianchi, S. Agazzi, M. Careri, A. Raio, M. Carta, F. Menicucci, M. Belli, M. Michelozzi, A. Bacchi, *ACS Sustain.Chem.Eng.*, **2019**, 7, 17929 (WUTDUN)
57. a) P.P. Mazzeo, C. Carraro, A. Monica, D. Capucci, P. Pelagatti, F. Bianchi, S. Agazzi, M. Careri, A. Raio, M. Carta, F. Menicucci, M. Belli, M. Michelozzi, A. Bacchi, *ACS Sustain.Chem.Eng.*, **2019**, 7, 17929 (WUTFAV)
 b) Z. Basdouri, B. Trojette, L.R. Falvello, M. Graia, M. Tomas, *J.Mol.Struct.*, **2019**, 1176, 165 (FIHVUQ)
 c) V. Sharma, D. De, S. Pal, P. Saha, P.K. Bharadwaj, *Inorg.Chem.*, **2017**, 56, 8847 (XEFXEO)
58. A.A. Vinogradov, K.A. Lyssenko, I.V. Ananyev, I.E. Nifantev, D.M. Roitershtein, *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)*, **2020**, 65, 308 (VUVBOG, VUVCAT, VUVCEX)
59. a) R.D. Kohn, G. Seifert, Z. Pan, M.F. Mahon, G. Kociok-Kohn, *Angew.Chem.,Int.Ed.* **2003**, 42, 793, GUWQUK
 b) H.-H. Giese, T. Habereeder, H. Noth, W. Ponikwar, S. Thomas, M. Warchhold, *Inorg.Chem.*, **1999**, 38, 4188 (DEQNOC)
60. S. Kriech, H. Gorls, M. Westerhausen, *Organometallics*, **2010**, 29, 6790 (INASAS)
61. A. Venugopal, I. Kamps, D. Bojer, R.J.F. Berger, A. Mix, A. Willner, B. Neumann, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel, *Dalton Trans.*, **2009**, 5755 (GUDVOR)
62. M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **1993**, 619, 675 (HADVIR)
63. a) R.D. Kohn, G. Seifert, Z. Pan, M.F. Mahon, G. Kociok-Kohn, *Angew.Chem.,Int.Ed.*, **2003**, 42, 793 (GUWQUK)
 b) R. Fischer, H. Gorls, M. Westerhausen, *Angew.Chem.,Int.Ed.*, **2009**, 48, 9958, (SULNET)
 c) I. Kamps, B. Neumann, H.-G. Stammler, N.W. Mitzel, *Organometallics*, **2010**, 29, 4746 (ULOPER)
64. X.-Y. Lin, L.-M. Zhao, D.-H. Wang, Y.-K. Wang, M. Li, H.-H. Li, Z.-R. Chen, *Inorg.Chem.Front.* **2018**, 5, 189 (GEJHEL)
65. K. Liu, J. Nie, *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* **2018**, 233, 565 (PIMCAS)
66. S. Goswami, R. Saha, I.M. Steele, P. Dasgupta, A. Poddar, S. Kumar, *Inorg.Chim.Acta* **2014**, 410, 111 (ZIRNOF)
67. H. Zang, A. Surman, D. Long, L. Cronin, H.N. Miras, *Chem.Comm.* **2016**, 52, 9109, (QAJVOP)
68. Xiao-Yan Lin, Li-Ming Zhao, Dao-Hua Wang, Yu-Kang Wang, Min Li, Hao-Hong Li, Zhi-Rong Chen, *Inorg.Chem.Front.*, **2018**, 5, 189 (GEJPUJ, GEJQUE, KELNIY02)
69. A.R. Marquina, F. Movilla, O.C. Sanchez Montilva, E. Rentschler, L. Carrella, P. Albores, F. Di Salvo, *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.,Cryst.Eng. and Mat.* **2020**, 76, 825 (DUZNEU)
70. (a) I. Pidchenko, J. Marz, M.O.J.Y. Hunault, S. Bauters, S.M. Butorin, K.O. Kvashnina, *Inorg.Chem.* **2020**, 59, 11889 (VUSBET)
 (b) J. Li, L. Yin, S.-J. Xiong, X.-L. Wu, F. Yu, Z.-W. Ouyang, Z.-C. Xia, Y.-Q. Zhang, J. van Tol, Y. Song, Z. Wang, *iScience*, **2020**, 23, 100926 (WAQVOZ02)
71. (a) M. Nowakowska, C. Gamble, D.C. Leventis, *Acta Cryst.,Sect.E:Struct.Rep.Online*, **2012**, 68, o1159 (YAXNOC)

- (b) Jean-Eudes Odounga Odounga, N.B.Bathori, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 2208 (IHATAP)
72. M. Pauchet, C. Gervais, L. Courvoisier, G. Coquerel, “Successful Application of the Derived Crystal Packing (DCP) Model in Resolving the Crystal Structure of a Metastable Polymorph of (\pm) Modafinil”, *Crystal Growth & Design*, **2004**, *4*, 6, 1143–1151, <https://doi.org/10.1021/cg030069t>
 73. A. M. Reilly, et. all, Report on the sixth blind test of organic crystal structure prediction methods, *Acta Cryst.*, **2016**, B72, 439-459, <https://doi.org/10.1107/S2052520616007447>
 74. M.A. Neuman, F.J. Leusen, J. Kendric, “A major advance in crystal structure prediction”, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2008**, *47*, 2427-2430
 75. F. Hoffmann “*Introduction to Crystallography*”, (Springer **2020**)
 76. Panchbhai, Arati S. Wilhelm Conrad Röntgen and the discovery of X-rays: Revisited after centennial. *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology*, **2015**, *27*(1):p 90-95
 77. A. K. Banerjee, *A review of radiology and Nobel Prizes*, RAD Magazine, **2017**, *43*, 510, 22
 78. Giacovazzo, C. et al. *Fundamentals of Crystallography*. (IUCr/OXFORD University Press, **2000**).
 79. Hammond, C. *The Basic of Crystallography and Diffraction*. (IUCr/OXFORD University Press, **2009**).
 80. *Structure determination from powder diffraction data*. (IUCr/OXFORD University Press, **2006**).
 81. Pecharsky, V.K., Zavalij, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. (Springer **2005**)
 82. A.J. Blake, W. Clegg, J.M. Cole, et al. *Crystal Structure Analysis. Principles and Practice*. Second Edition. (IUCr/Oxford University Press, **2009**)
 83. *Powder Diffraction. Theory and Practice*, R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge, The Royal Society of Chemistry **2008**, Cambridge CB4 0WF, UK
 84. I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlett, A. Kern, Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction, *Z. Kristallogr.*, **2011**, *226*, 944 – 955
 85. A. Altomare, et al. “Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis”, *Powder Diffr.*, **2017**, *32*, S1, S129-S134
 86. A. Altomare, et al. “New techniques for indexing: n-TREOR in EXPO,” *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1180–1186.
 87. A. Altomare, et al. “EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data”, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 1231-1235
 88. A. J. Markvardsen, W. I. F. David, J. C. Johnson, K. Shankland, “A probabilistic approach to space-group determination from powder diffraction data”, *Acta Cryst.* **2001**, A57, 47-54
 89. A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, EXPO software for solving crystal structures by powder diffraction data: methods and application, *Cryst. Res. Technol.* **2015**, *50*, 9–10, 737–742, DOI 10.1002/crat.201500024
 90. A. Altomare, C. Cuocci, A. Moliterni and R. Rizzi, *Solving crystal structures using reciprocal-space methods*, *International Tables for Crystallography*, **2019**, H. 4.2, 395-413, <https://doi.org/10.1107/97809553602060000957>
 91. W. Cochran, *Relations between the phases of structure factors*. *Acta Cryst.*, **1995**, *8*, 473–478.

92. J. Karle, H. Hauptman, *A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P22, 3P12, 3P22*. *Acta Cryst.* **1956**, 9, 635–651
93. V. Favre-Nicolin, I. and R. Cerny, A better FOX: using flexible modelling and maximum likelihood to improve direct-space ab initio structure determination from powder diffraction, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 847–856
94. V. Favre-Nicolin, I. and R. Cerny, FOX: Modular approach to crystal structure determination from powder diffraction, *Materials Science Forum*, **2004**, 443–444, 35–39
95. B.H. Toby, Rietveld refinement, *International Tables for*, Vol. H , **2019**, 465–472, <https://doi.org/10.1107/97809553602060000962>
96. F. Adam, K.L. Sek, K.M. Hello, M. Hemamalini, H.K. Fun, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct.Rep.Online*, **2010**
97. F. R. Fronczek, CSD Communication (Private Communication), **2006**
98. Carlin, R. L. *Magnetochemistry*, Springer, **1986**
99. Rigaku OD. CrysAlis PRO. Rigaku Oxford Diffraction Ltd: Yarnton, Oxfordshire, England **2015**.
100. G.M. Sheldrick, A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, **2008**, 64(1), 112–122.
101. G.M. Sheldrick, SHELXL-2018/3 Program for Refinement of Crystal Structures. University of Gottingen: G € ottingen, Germany **2018**
102. L.J. Farrugia, WinGX suite for smallmolecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837±838
103. M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 19–32.
104. M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 378– 392.
105. S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, **2012**. CrystalExplorer. Version 3.1. University of Western Australia.
106. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Cryst.*, **2020**, 53, 226–235
107. ChemSketch, Version **2022.1.2**, Advanced Chemistry Development, Inc. (ACD/Labs), Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com
108. Origin(Pro), Version **2021**. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
109. Microsoft Excel, Microsoft Corporation, **2018**, <https://office.microsoft.com/excel>
110. M.C. Etter, J.C. MacDonald, Bernstein, “Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals”, *J. Acta Cryst.* **1990**, B46, 256–262, <https://doi.org/10.1107/S0108768189012929>
111. J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimoni, N. Chang, “Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1555–1573. <https://doi.org/10.1002/anie.199515551>
112. A. Garai, K. Biradha, *Cryst.Growth Des.* **2019**, 19, 4602 (WOLNUJ)
113. M.M. Jotani, S. Syed, S.N.A. Halim, E.R.T. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect.E:Cryst.Comm.*, **2016**, 72, 241 (GAGVUI)
114. (a)Y. Yan, B.M. Kariuki, C.E. Hughes, A.J. Logsdail, K.D.M. Harris, *Cryst.Growth Des.* **2020**, 20, 5736 (LUWWEI)

- (b) Y.-L. Wu, J. Chen, X. Yang, C.-K. Xia, J.-M. Xie, J. Huaxue(Chin.), *Chin.J.Struct.Chem.*, **2017**, 36, 761 (CAVXEF)
- (c) A.E.Ion, A.Dogaru, S.Shova, A.M.Madalan, O.Akintola, S.Ionescu, M.Voicescu, S.Nica, A.Buchholz, W.Plass, M.Andruh, *CrystEngComm*, **2018**, 20, 4463 (JIKVEH)
- (d) W.Falek, R.Benali-Cherif, L.Golea, S.Samai, N.Benali-Cherif, E.-E.Bendeif, I.Daoud, *J.Mol.Struct.*, **2019**, 1192, 132 (JOCBAH)
115. (a) S.Bhattacharya, B.K.Saha, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 2194 (AWAXAY, AWAXEC)
- (b) Y. Yan, C.E.Hughes, B.M.Kariuki, K.D.M.Harris, *Cryst.Growth Des.* **2013**, 13, 27 (CENNOA)
- (c) S.Eppel, J.Bernstein, *Cryst.Growth Des.* **2009**, 9, 1683 (HOWRUH)
- (d) D.E.Lynch, *Acta Crystallogr., Sect.E:Struct.Rep.Online*, **2003**, 59, o1076 (IJEQIX)
116. B.Dziuk, C.G.Gianopoulos, K.Ejsmont, B.Zarychta, *Struct.Chem.* **2018**, 29, 703 (LEZQUF)
117. (a) A.Banerjee, P.Maiti, T.Chattopadhyay, K.S.Banu, M.Ghosh, E.Suresh, E.Zangrando, D.Das, *Polyhedron* **2010**, 29, 951 (KUVZOR)
- (b) S.Banerjee, A.R.Choudhury, T.N.G.Row, S.Chaudhuri, A.Ghosh, *Polyhedron* **2007**, 26, 24
- (c) A.Banerjee, P.Maiti, T.Chattopadhyay, K.S.Banu, M.Ghosh, E.Suresh, E.Zangrando, D.Das, *Polyhedron* **2010**, 29, 951 (KUVZAD)
- (d) Hong-Bin Zhou, Ming-Tian Li, Shao-Min Shi, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct.Rep.Online* **2005**, 61, m2749
- (e) R.Kruszynski, T.Sieranski, M.Swiatkowski, M.Zielak, J.Wojciechowski, M.Dzierzawsk, B.Lewinski, *J.Coord.Chem.* **2014**, 67, 1332
- (f) D.Kumar, I.P.S.Kapoor, G.Singh, N.Goel, U.P.Singh, *Solid State Sciences* **2012**, 14, 495
118. Ming-Liang Tong, Shao-Liang Zheng, Xiao-Ming Chen, *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, 56, 960 (WOBGOJ)
119. B.J. Frost, C.M. Bautista, R. Huang, J. Shearer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9, 3481–3483
120. W. Li, S.-L. Zheng, C.-R. Zhu, Y.-X. Tong, X.-M. Chen, *Aust.J.Chem.* **2002**, 55, 561 (BAKSAI)
121. M. K. Leszczynski, D. Kornacki, M. Terlecki, et al., “Mechanochemical vs Wet Approach for Directing CO₂ Capture toward Various Carbonate and Bicarbonate Networks”, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, 10, 4374–4380
122. A. Rydz, M. Gryl, K.M. Stadnicka, “Solvomorphs of tyraminium 5,5-diethylbarbiturate: a rare example of the barbiturate R₃³(12) hydrogen bond motif and a crystal structure with Z'=4”, *Acta Cryst.* **2018**. C74, 1586–1594, <https://doi.org/10.1107/S205322961801433X>
123. I.-N. Hsu, D.P. Lesser, B.M. Craven, “The crystal structures of the barbital salts of 2-ethoxyethylamine and 2-dimethylaminoethylamine”, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 882– 889, <https://doi.org/10.1107/S0567740875003998>
124. R.J. McClure, B.M. Craven, “Guanidinium 5,5-diethylbarbiturate dihydrate”, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 1860–1864, <https://doi.org/10.1107/S0567740873005650>

10. Dorobek naukowy

Publikacja

K. Nowakowska, W. Łasocha, „X-ray powder diffraction data for three new compounds obtained as a result of CO₂ capture”, *Powder Diffraction*, 2023 (zaakceptowana dnia 20.09.2023, ID: PD-2023-0021.R1)

Artykuły

K. Nowakowska, M. Oszejca, W. Nitek, M. Gryl, M. Koziół, W. Łasocha „The synthesis and crystal structure of novel coordination polymers of cadmium(II) with hexamethylenetetramine ligand”, *Acta Cryst.*, 2022, A78, e473, DOI: [10.1107/s2053273322092713](https://doi.org/10.1107/s2053273322092713)

M. Gryl, M. Koziół, K. Nowakowska, „The mystery of a co-crystal disappearing polymorph – case solved with quantum crystallography methods”, *Acta Cryst.*, 2022, A78, e183, DOI: [10.1107/s2053273322095171](https://doi.org/10.1107/s2053273322095171)

M. Gryl, M. Koziół, K. Nowakowska, K. Ostrowska, „Quantum crystallography, spectroscopic methods, and hot stage microscopy in the study of chromic multicomponent materials”, *Acta Cryst.*, 2021, A77, C910, DOI: [10.1107/s0108767321087894](https://doi.org/10.1107/s0108767321087894)

M. Koziół, K. Nowakowska, M. Gryl, D. Pinkowicz, W. Łasocha „Magnetic properties of highly symmetrical compounds of cobalt(II) and nickel(II)”, *Acta Cryst.*, 2018, A74, e360, DOI: [10.1107/s2053273318089805](https://doi.org/10.1107/s2053273318089805)

Współdział w wystąpieniach na konferencjach krajowych i międzynarodowych

M. Koziół, K. Nowakowska, M. Gryl „Salt or co-crystal ambivalent system”, International Union of Crystallography (26th Congress IUCr), Melbourne, Australia, 2023

M. Gryl, M. Koziół, S. Grabowski, K. Nowakowska „Polimorfizm przez pryzmat krystalografii kwantowej”, 65 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń 2023

K. Nowakowska, M. Oszejca, W. Nitek, M. Gryl, M. Koziół, W. Łasocha “The synthesis and crystal structure of novel coordination polymers of cadmium(II) with hexamethylenetetramine ligand”, 33rd European Crystallographic Meeting (ECM33), Wersal, Francja, 2022

M. Gryl, M. Koziół, K. Nowakowska „The mystery of a co-crystal disappearing polymorph – case solved with quantum crystallography methods”, 33rd European Crystallographic Meeting (ECM33), Wersal, Francja, 2022

M. Gryl, M. Koziel, K. Nowakowska, K. Ostrowska "Quantum crystallography, spectroscopic methods, and hot stage microscopy in the study of chromic multicomponent materials ", International Union of Crystallography (25th Congress IUCr), Praga, Czechy, 2021

M. Koziel, K. Nowakowska, M. Gryl, D. Pinkowicz, W. Łasocha "Magnetic properties of highly symmetrical compounds of cobalt(II) and nickel(II)", 31st European Crystallographic Meeting (ECM31), Oviedo, Hiszpania, 2018

K. Nowakowska, M. Duda, W. Łasocha „Podstawowe operacje symetrii w muzyce dwudziestowiecznej na przykładzie twórczości Arnolda Schonberga i Witolda Lutosławskiego”, 60 Konwersatorium Krystallograficzne, Wrocław, 2018

K. Nowakowska, M. Koziel, M. Gryl, W. Łasocha „Synteza związków nieorganiczno-organicznych opartych na połączeniach metali 3d z melaminą” 59 Konwersatorium Krystallograficzne, Wrocław, 2017

K. Nowakowska, M. Koziel, M. Gryl, W. Łasocha „Synteza związków nieorganiczno-organicznych opartych na połączeniach metali 3d z melaminą” Horyzonty Nauki. Forum Prac Dyplomowych, Kraków, 2017

Prowadzone warsztaty

Warsztaty Naukowe Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego "Dyfraktometria proszkowa" 63 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2022

Wykład wygłoszony na zaproszenie

„The synthesis and structural characteristic of novel multicomponent crystal materials based on highly symmetrical organic components”, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 2022

Projekt naukowy

Wykonawca w projekcie NCN Sonata Bis 8, UMO-2018/30/E/ST5/00638, „Zastosowanie metod krystalografii kwantowej w projektowaniu nowych materiałów o wzmocnionych przez kokryształizację właściwościach optycznych”, Wydział Chemii UJ, 2021-2023