

AUTOREFERAT

Dr Marcin Podsiadło

Słabe oddziaływania międzycząsteczkowe w ściskanych kryształach



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Poznań, styczeń 2018

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko Marcin Podsiadło
Dane kontaktowe Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
 Wydział Chemii, Zakład Chemii Materiałów,
 ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań,
 e-mail: marcinp@amu.edu.pl
 tel.: +48 61 829 1648

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2005 magister chemii "Wysokociśnieniowe struktury dihalometanów",
 Wydział Chemii UAM,
 promotor: Prof. dr hab. Andrzej Katrusiak

2009 doktor "Siły spójności w kryształach halometanów"
nauk chemicznych Wydział Chemii UAM,
 promotor: Prof. dr hab. Andrzej Katrusiak

3. Informacje o zatrudnieniu

od 1 października 2009 adiunkt na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu,
 ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl obejmujący 13 publikacji (oznaczonych symbolami H1-H13) związanych tematycznie, zawierających wyniki i interpretację wybranych, prowadzonych przeze mnie badań.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

"Słabe oddziaływania międzycząsteczkowe w ściskanych kryształach"



- b) Wykaz tematycznie związanych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego:

H1. **Marcin Podsiadło**, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

"A New Ethane Polymorph"

Crystal Growth & Design, 2017, 17, 228–232

IF: 4.055; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami, na które zdobyłem fundusze. Opracowałem metodykę załadowania gazu do komory ciśnieniowej i wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy. Opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie napisałem manuskrypt pracy, który wysłałem do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 80%.

H2. **Marcin Podsiadło**, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

"Why Propane?"

J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 4759–4763

IF: 4.536; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami. Opracowałem metodykę załadowania gazów do komory ciśnieniowej i wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy. Opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie napisałem manuskrypt pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 80%.

H3. **Marcin Podsiadło**, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

"Halogen···halogen *contra* C–H···halogen interactions"

CrystEngComm., 2014, 16, 8279–8285

IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami. Opracowałem metodykę załadowania gazów do komory ciśnieniowej i wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy. Opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie napisałem manuskrypt pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 80%.

H4. **Marcin Podsiadło**, Maciej Bujak, Andrzej Katrusiak

"Chemistry of density: extension and structural origin of Carnelley's rule in chloroethanes"

CrystEngComm., 2012, 14, 4496–4500

IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami. Opracowałem metodykę załadowania gazu do komory ciśnieniowej oraz do kapilary szklanej, a następnie wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy i niskotemperaturowy. Opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie napisałem manuskrypt pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 80%.

H5. Maciej Bujak, **Marcin Podsiadło**, Andrzej Katrusiak

"Crystalline gas of 1,1,1-trichloroethane"

CrystEngComm., 2011, 13, 396–398

IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i przedstawieniu hipotez badawczych. Wykonałem eksperyment niskotemperaturowy oraz opracowałem część danych eksperymentalnych. Brałem udział w zinterpretowaniu otrzymanych wyników oraz napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 30%.

H6. Maciej Bujak, **Marcin Podsiadło**, Andrzej Katrusiak

"Halogen and hydrogen bonds in compressed pentachloroethane"

CrystEngComm., 2016, 18, 5393–5397

IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i przedstawieniu hipotez badawczych. Wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy oraz opracowałem część danych eksperymentalnych. Brałem udział w zinterpretowaniu otrzymanych wyników oraz napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 30%.

H7. Maciej Bujak, **Marcin Podsiadło**, Andrzej Katrusiak



"Relations between compression and thermal contraction in 1,2,4-trichlorobenzene and melting of trichlorobenzene isomers"

CrystEngComm., 2015, 17, 3446–3451

IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i przedstawieniu hipotez badawczych. Wykonałem eksperyment niskotemperaturowy oraz opracowałem część danych eksperymentalnych. Brałem udział w zinterpretowaniu otrzymanych wyników oraz napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swoją udział procentowy szacuję na 30%.

H8. Andrzej Katrusiak, **Marcin Podsiadło**, Armand Budzianowski

"Association $\text{CH}\cdots\pi$ and No van der Waals Contacts at the Lowest Limits of Crystalline Benzene I and II Stability Regions"

Crystal Growth & Design, 2010, 10, 3461–3465

IF: 4.055; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i przedstawieniu hipotez badawczych oraz koncepcji pracy. Wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy i opracowałem dane eksperymentalne. Brałem udział w zinterpretowaniu otrzymanych wyników oraz napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swoją udział procentowy szacuję na 40%.

H9. **Marcin Podsiadło**, Katarzyna Jakóbek, Andrzej Katrusiak

"Density, freezing and molecular aggregation in pyridazine, pyridine and benzene"

CrystEngComm., 2010, 12, 2561–2567

IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonych badań. Wykonałem część eksperymentu wysokociśnieniowego, opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie przedstawiłem koncepcję pracy i brałem wiodący udział w napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swoją udział procentowy szacuję na 70%.

H10. Ewa Patyk, **Marcin Podsiadło**, Andrzej Katrusiak

" $\text{CH}\cdots\text{N}$ Bonds and Dynamics in Isostructural Pyrimidine Polymorphs"

Crystal Growth & Design, 2015, 15, 4039–4044

M. Podsiadło

IF: 4.055; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i przedstawieniu hipotez badawczych oraz koncepcji pracy. Wykonałem część eksperymentu wysokociśnieniowego i niskotemperaturowego oraz opracowałem część danych eksperymentalnych. Brałem udział w zinterpretowaniu otrzymanych wyników oraz napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 40%.

H11. Ewa Patyk, **Marcin Podsiadło**, Andrzej Katrusiak

"Discrete CH...N Bonded Patterns Modified by Temperature and Pressure in Four Pyrazine Polymorphs"

Crystal Growth & Design, 2015, 15, 5670–5674

IF: 4.055; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu przeprowadzonych badań i przedstawieniu hipotez badawczych oraz koncepcji pracy. Wykonałem część eksperymentu wysokociśnieniowego i niskotemperaturowego oraz opracowałem część danych eksperymentalnych. Brałem udział w zinterpretowaniu otrzymanych wyników oraz napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 40%.

H12. **Marcin Podsiadło**, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

"Structure-Property Relations and Polymorphism in Compressed Methylamines"

Crystal Growth & Design, 2017, 17, 2218–2222

IF: 4.055; MNiSW: 40

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami, na które zdobyłem fundusze. Opracowałem metodykę załadowania gazów do komory ciśnieniowej i wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy. Opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie napisałem manuskrypt pracy, który wysłałem do druku zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 80%.

H13. **Marcin Podsiadło**, Ewa Patyk, Andrzej Katrusiak

"Chiral aggregation hierarchy in high-pressure resolved 2-butanol and 2,3-butanediol"

CrystEngComm., 2012, 14, 6419–6423



IF: 3.474; MNiSW: 35

Mój wkład w powstanie pracy polegał na zaplanowaniu i kierowaniu przeprowadzonymi badaniami. Wykonałem eksperyment wysokociśnieniowy, opracowałem dane eksperymentalne i zinterpretowałem otrzymane wyniki. Na tej podstawie przedstawiłem koncepcję pracy i brałem wiodący udział w napisaniu manuskryptu pracy zgodnie z wymogami czasopisma. Swój udział procentowy szacuję na 70%.

- c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania:

Streszczenie

Głównymi aspektami mojego osiągnięcia naukowego były krystalizacja i badania strukturalne prostych związków chemicznych, które w warunkach normalnych są gazami lub cieczami. Badania strukturalne takich układów mają podstawowe znaczenie w nauce, postępie technologicznym oraz przemyśle. Analiza struktur krystalograficznych i przemian fazowych wymuszonych wysokim ciśnieniem pozwoliła poznać i ocenić naturę słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Rola tych oddziaływań jest często bardzo trudna do oceny przy występowaniu innych silniejszych oddziaływań, które zafałszowują analizy statystyczne. Dodatkowym aspektem badań wysokociśnieniowych było tworzenie lub uaktualnianie diagramów fazowych, zależności ciśnienia od temperatury badanych substancji, o obszary występowania nowych odkrytych odmian polimorficznych.

Wstęp

Najliczniejszą grupę kryształów stanowią ciała złożone z cząsteczek lub jonów, w których wiązania atomowe prowadzą do charakterystycznej „geometrycznej odrębności”. W kryształach molekularnych łatwo można wydzielić cząsteczki o energii wiązań znacznie przewyższającej inne oddziaływania. Odpowiadające im najkrótsze odległości są często ponad dwukrotnie dłuższe niż te wewnątrz cząsteczki. Kryształy molekularne i molekularno-jonowe tworzone są przez większość związków organicznych. Ciała krystaliczne niektórych związków nieorganicznych można również zaliczyć do klasy kryształów molekularnych, są to np. połączenia, których cząsteczki składają się z atomów azotu i fosforu, siarki i fosforu, karbonylki metali oraz kryształy azotu, tlenu, gazów szlachetnych. Relatywnie jest to jednak nieliczna grupa, zatem możemy uznać za słuszne stwierdzenie Prof. Kitajgorodskiego, iż

M. Ułwik

„fizyka kryształów molekularnych jest w zasadzie fizyką kryształów organicznych” (Kitajgorodski, 1976).

Struktura i fizyczne właściwości kryształów molekularnych zależą od wzajemnego rozmieszczenia cząsteczek w sieci oraz od typu oddziaływań międzycząsteczkowych. Badanie sposobu upakowania cząsteczek, które jest często kompromisem pomiędzy dążeniem do najgęstszej upakowania a preferowaną geometrią oddziaływań międzycząsteczkowych, jest niezmiernie ważne dla rozwoju chemii supramolekularnej. Oddziaływania międzycząsteczkowe są odpowiedzialne w wielu przypadkach za stabilizację niezwykle ważnych cząsteczek, takich jak np. biopolimery DNA lub białka (Desiraju, 2001).

W kryształach molekularnych zwykle występuje kilku typów oddziaływań międzycząsteczkowych jednocześnie, szczególnie w przypadku zróżnicowanego składu atomowego cząsteczek tworzących kryształ. Ze względu na jednoczesne występowanie różnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych, badanie tych najsłabszych, wśród innych konkurencyjnych i silniejszych, jest niezwykle utrudnione. W związku z tym kluczowym wydaje się być dobór odpowiedniego obiektu badań, w którym niepożądane konkurencyjne efekty są możliwie jak najmniejsze.

W ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13) podjąłem badania podstawowych typów oddziaływań międzycząsteczkowych, słabych z energetycznego punktu widzenia, a jednocześnie mających często decydujący wpływ na właściwości fizyczne, chemiczne oraz symetrię wielu kryształów molekularnych. Były to oddziaływania typu: $H\cdots H$, $C-H\cdots\text{halogen}$, $\text{halogen}\cdots\text{halogen}$, $C-H\cdots\pi$, $\pi\cdots\pi$, $C-H\cdots N$ oraz $N-H\cdots N$. W skali energetyczności można je umieścić pomiędzy oddziaływaniami dyspersyjnymi, a silnymi wiązaniami wodorowymi typu $O-H\cdots O$. W celu zminimalizowania wpływu gęstego upakowania na powstającą strukturę krystaliczną, jako obiekt badań wybrałem m.in. etan, propan, butan, chlorometan, bromometan, chloroetan, benzen, pirydynę, pirydazynę, pirymidynę, pirazynę, metyloaminę, dimetyloaminę czy trimetyloaminę. Wszystkie te związki w warunkach normalnych są gazami lub cieciami, a większość z nich nie ulega przemianom konformacyjnym. Główną siłą spójności ich kryształów są w/w słabe oddziaływania międzycząsteczkowe, które stają się zatem najważniejszym czynnikiem decydującym o agregacji cząsteczek w kryształach.

Pierwszym i niezbędnym etapem badań mających na celu poznanie struktury mikroskopowej materiałów i substancji chemicznych jest krystalizacja, będąca jednym z podstawowych elementów wielu procesów technologicznych. Kryształy badanych związków w ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13) otrzymałem głównie poprzez podwyższenie ciśnienia. Krystalizacja ciśnieniowa jest metodą alternatywną do krystalizacji przez obniżenie

M. W. D.

temperatury lub odparowanie rozpuszczalnika. Jest ona coraz częściej wykorzystywana i zaczyna być rutynowo stosowaną techniką prowadzącą do odkrywania nowych faz wielu substancji. W przyrodzie występuje bardzo często, ale w przemyśle stosowana jest rzadko, a stosowane ciśnienia są stosunkowo niskie. Niezwykle istotny jest stały rozwój tej techniki, który będzie prowadził do wykonywania rutynowych badań w funkcji ciśnienia (takich jakimi obecnie są badania w funkcji temperatury). Należy pamiętać, że ciśnienie jest podstawowym parametrem termodynamicznym najefektywniej zmieniającym strukturę substancji.

Cel i znaczenie badań

Głównym celem badań podjętych w ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13) było opisanie roli poszczególnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych w asocjacji molekularnej i tworzeniu kryształu, wyznaczenie nowych struktur ważnych i prostych związków, określenie warunków powstawania nowych form krystalicznych (stworzenie lub uzupełnienie diagramów fazowych zależności ciśnienia od temperatury) oraz udoskonalenie metodyki ładowania gazów do komory wysokociśnieniowej.

Naturę słabych oddziaływań międzycząsteczkowych może określić sposób agregacji cząsteczek w kryształach otrzymanych w wyniku obniżenia temperatury lub podwyższenia ciśnienia. Zbadane związki w ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13) są modelowe, często stosowane w praktyce chemicznej, dlatego przeprowadzone przeze mnie badania poza charakterem poznawczym mają duże znaczenie dla rozwoju inżynierii chemicznej, fizycznej oraz biologicznej. Związki te były do tej pory badane różnymi metodami, ale w większości przypadków ich badania strukturalne są znacznie utrudnione ze względu na niskie temperatury wrzenia i zamarzania. Wyniki strukturalne dostępne do tej pory w literaturze, otrzymane przy zastosowaniu głównie dyfraktometrii proszkowej, obarczone były dużymi niepewnościami, zarówno dotyczącymi symetrii kryształów jak i geometrii cząsteczek. Dlatego dodatkowym celem moich badań było dostarczenie dokładnych danych krystalograficznych dla tych ważnych związków.

Metodyka badań

Większość występujących naturalnie i wytwarzanych, np. w przemyśle, materiałów występuje w formie krystalicznej, a ich właściwości zależą od struktury mikroskopowej oraz symetrii. Dotyczy to nie tylko metalurgii czy budownictwa, ale też elektroniki, farmacji, chemii polimerów czy pigmentów. Właściwości te zmieniają się w odmianach polimorficznych i dlatego niezwykle ważne jest poznawanie i udoskonalanie metod otrzymywania nowych

M. MUD

polimorfów, określanie warunków występowania poszczególnych faz oraz zbadanie ich właściwości. Jedną z takich metod jest właśnie krystalizacja wysokociśnieniowa (Katrusiak, 2008; Olejniczak *et al.*, 2014).

Krystalografia wysokociśnieniowa stale rozwija się i zaznacza swój ślad w wielu dziedzinach nauki. Na świecie powstaje coraz więcej, jednak ciągle jest stosunkowo niewiele ośrodków zajmujących się badaniami strukturalnymi monokryształów otrzymanych w wysokim ciśnieniu. Rozwój krystalografii wysokociśnieniowej polega m.in. na ulepszaniu technik otrzymywania kryształów w wysokich ciśnieniach (stosowanie nowatorskich konstrukcji, rodzajów materiałów, komór wysokociśnieniowych) lub doskonaleniu stosowanego oprogramowania, zarówno w trakcie, jak i po wykonaniu eksperymentu (np. w celu obliczania wszelakiego rodzaju poprawek). Prowadzi to do otrzymywania wyników pomiarowych coraz lepszej jakości, umożliwia m.in. rutynowe rozwiązywanie wysokociśnieniowych struktur krystalograficznych metodami bezpośrednimi i pozwala najdokładniej, z precyzją dochodzącą do 0.0001 Å wyznaczyć średnie położenia atomów w komórce elementarnej kryształów.

Dla zrealizowania celów w ramach przedstawionego cyklu prac zbudowałem, a następnie udoskonałem aparaturę do ładowania gazów do komory wysokociśnieniowej. Prace były przeprowadzone w latach 2012-2017, a ich finansowanie pochodziło głównie z projektu badawczego "Rozbudowa i udoskonalanie aparatury do ładowania gazów do komory wysokociśnieniowej wstępem do nowych polimorfów najprostszych substancji" (program "Iuventus Plus" MNiSW). Powstała instalacja umożliwiła załadowanie do komory wysokociśnieniowej substancji (gazów) agresywnych, żrących lub charakteryzujących się wartością prężności pary nawet powyżej 50 atmosfer w temperaturze pokojowej. Następnie przy użyciu wykonanej instalacji przeprowadziłem ładowanie do komory i wysokociśnieniową krystalizację gazów takich jak np. metyloamina, etan, czy chlorometan.

Monokryształy związków będących cieczami w warunkach normalnych otrzymałem w wysokim ciśnieniu w warunkach izochorycznych (poprzez ogrzanie masy polikrystalicznej we wnętrzu komory wysokociśnieniowej, stopienie kryształitów i pozostawienie jednego ziarna krystalicznego, którego wzrost następował wraz z obniżaniem temperatury komory) lub izotermicznie (poprzez delikatne zmiany objętości komory, analogicznie do powyższej metody). Niskotemperaturowe monokrystaliczne badania rentgenograficzne przeprowadziłem po uprzedniej krystalizacji związków w szklanych kapilarach bezpośrednio na dyfraktometrze.

M. Mito

Badania strukturalne wykonałem przy użyciu monokrystalicznych czterokołowych dyfraktometrów KM4 CCD lub Xcalibur EOS CCD zaopatrzonych w anodę molibdenową ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$) oraz przystawkę niskotemperaturową Oxford Diffraction Cryosystems (dokładność stabilizacji temperatury rzędu 0.1 K). Pomiary ciśnienia wewnątrz komory wysokociśnieniowej wykonałem z dokładnością 0.02-0.05 GPa przy użyciu spektrometru BETSA PRL w oparciu o metodę fluorescencji rubinu (Piermarini *et al.*, 1975).

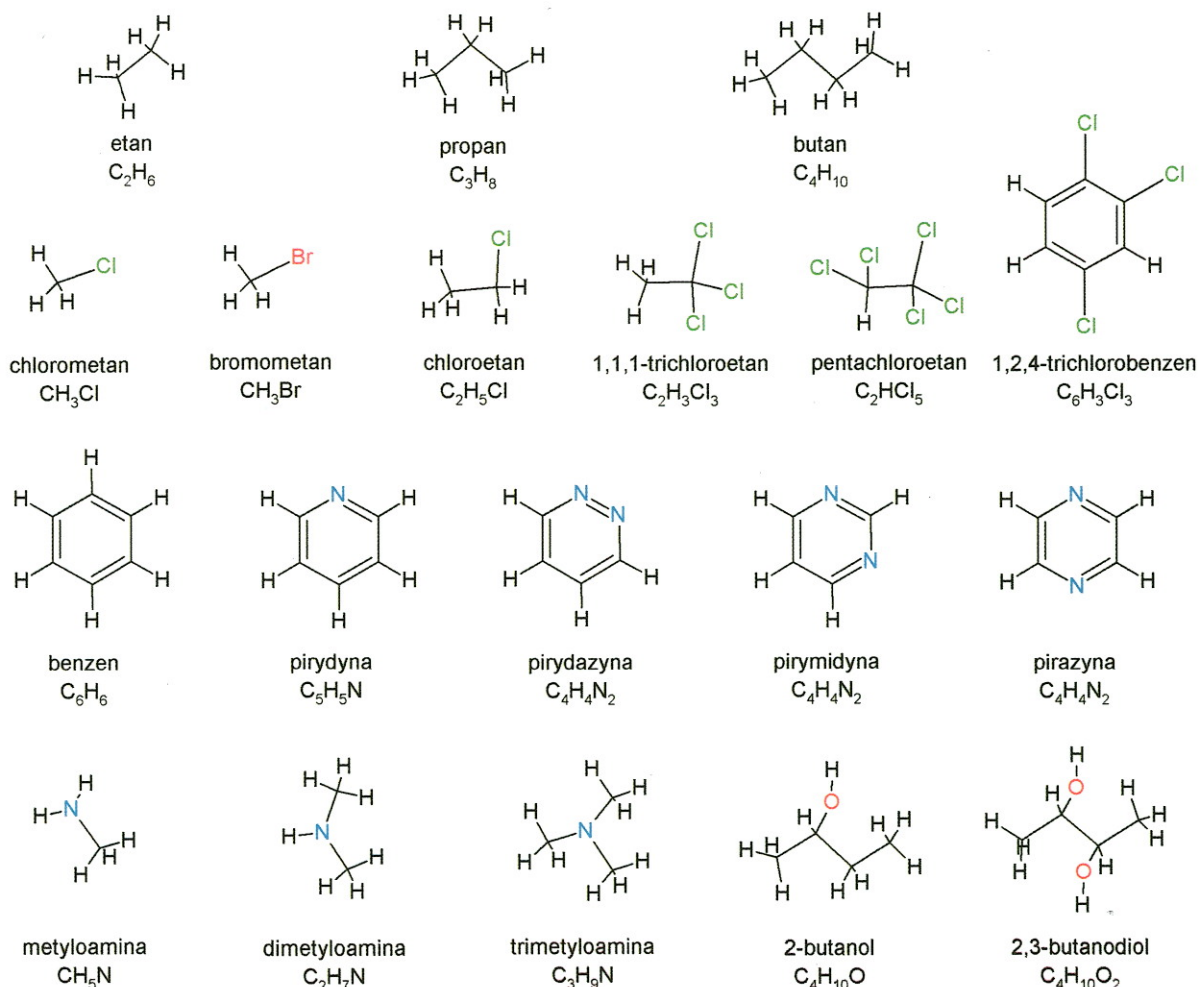
Wyniki badań

W ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13) przebadalem serię związków (rysunek 1): etan (C_2H_6), propan (C_3H_8), butan (C_4H_{10}), chlorometan (CH_3Cl), bromometan (CH_3Br), chloroetan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), 1,1,1-trichloroetan ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$), pentachloroetan (C_2HCl_5), 1,2,4-trichlorobenzen ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$), benzen (C_6H_6), pirydyna ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), pirydazyna ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), pirymidyna ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), pirazyna ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$), metyloamina (CH_5N), dimetyloamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$), trimetyloamina ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$), 2-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) oraz 2,3-butanodiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$). Związki te można podzielić na pięć grup. Pierwszą z nich stanowią węglowodory alifatyczne – etan, propan i butan. Ich kryształy zdominowane są przez oddziaływania typu $\text{H}\cdots\text{H}$. Drugą grupę stanowią: chlorometan, bromometan, chloroetan, 1,1,1-trichloroetan, pentachloroetan oraz 1,2,4-trichlorobenzen. Związki te stanowiły podstawę do rozważań na temat oddziaływań typu halogen \cdots halogen oraz $\text{C}-\text{H}\cdots$ halogen w ciele krystalicznym. Do trzeciej grupy można zaliczyć: benzen, pirydynę, pirydazyne, pirymidynę i pirazyne. Możliwe do zaobserwowania typy oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach to oddziaływania $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ i $\pi\cdots\pi$, konkurujące z oddziaływaniami typu $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ (z wyłączeniem benzenu). Czwartą grupę stanowią najprostsze aminy alifatyczne: metyloamina, dimetyloamina i trimetyloamina. Są one modelową grupą obrazującą właściwości oddziaływań typu $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ i $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$. Do piątej grupy można zaliczyć kryształy alkoholi 2-butanolu oraz 2,3-butanodiolu zdominowane przez wiązania wodorowe $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Dla otrzymanych wysokociśnieniowych i niskotemperaturowych polimorfów tych związków oznaczyłem symetrię, strukturę oraz właściwości molekularne za pomocą badań dyfrakcyjnych. Następnie przeprowadziłem szczegółowe badania sił spójności (kierunkowych oddziaływań międzycząsteczkowych) w wysokociśnieniowych i niskotemperaturowych strukturach. Substancje zostały dobrane w taki sposób, by zminimalizować wpływ gęstego upakowania na powstającą strukturę krystaliczną. Dzięki temu możliwa była analiza natury słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, przy jednoczesnym braku innych, silniejszych,

M. W. J.

wyżej energetycznych konkurencyjnych oddziaływań, zwykle występujących w strukturach kryształów molekularnych.



Rysunek 1. Wzory strukturalne oraz sumaryczne związków badanych w ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13).

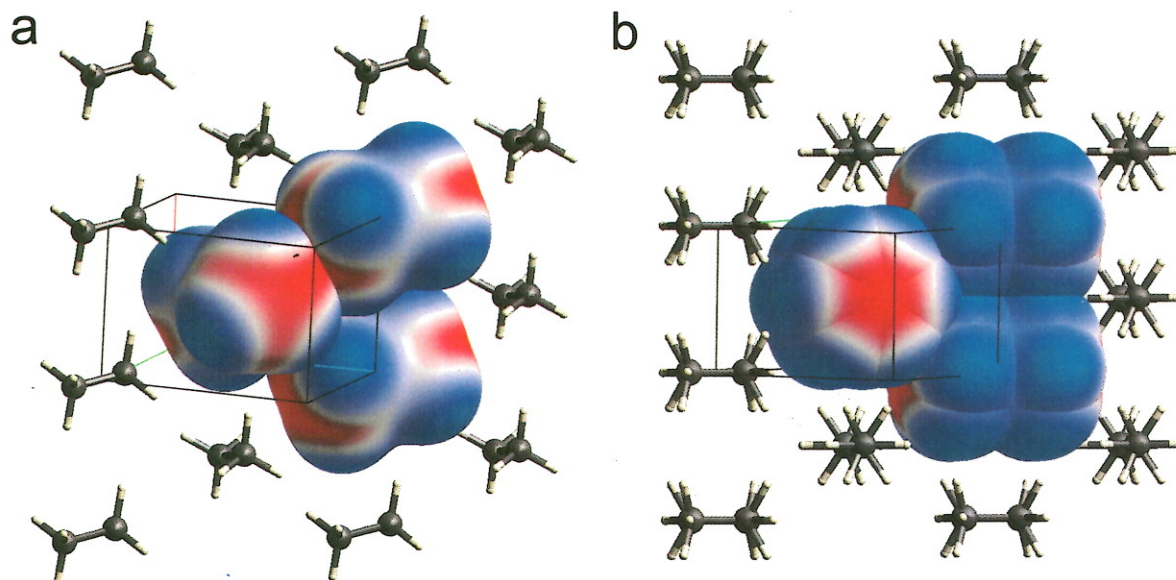
Węglowodory alifatyczne

Etan, propan i butan to obok metanu najprostsze węglowodory alifatyczne. Są to gazy w warunkach normalnych, dlatego do ich załadowania do komory wysokociśnieniowej użyłem instalacji do ładowania gazów. Dyskusja wyników badań wysokociśnieniowych na temat tych węglowodorów została opisana w pracach H1 i H2.

Etan to najprostszy węglowodór alifatyczny zawierający wiązanie C-C. Gaz ten charakteryzuje się wysoką prężnością pary w temperaturze pokojowej rzędu 50 atmosfer. Badania strukturalne etanu zostały dotychczas przeprowadzone w niskiej temperaturze w ciśnieniu atmosferycznym, gdzie udokumentowano istnienie trzech faz krystalicznych. Do tej pory brak było doniesień literaturowych na temat strukturalnych badań etanu

M. Nowo

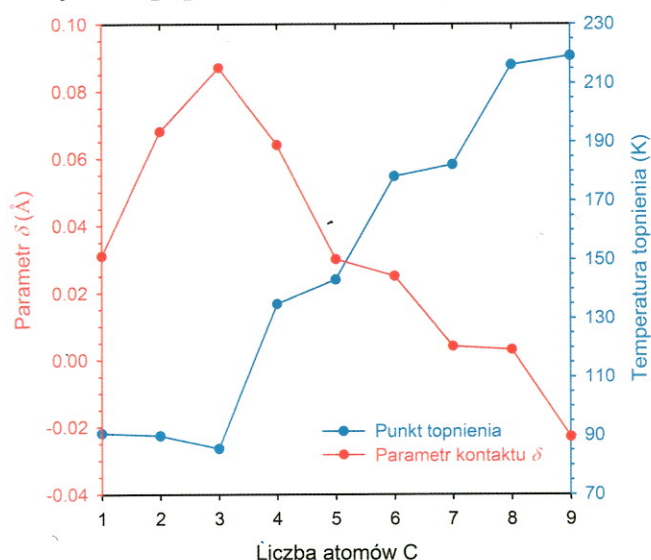
przeprowadzonych w wysokim ciśnieniu. Po zmodyfikowaniu aparatury do ładowania gazów został on załadowany do komory ciśnieniowej. Następnie wyhodowałem monokryształ etanu w wysokim ciśnieniu, a jego strukturę określiłem w ośmiu wartościach ciśnienia od 2.70 do 5.90 GPa oraz w temperaturze pokojowej. Odkryłem nową, nieznaną dotąd fazę IV etanu, stabilną w badanym zakresie ciśnienia i uaktualniłem diagram fazowy o obszar tej fazy. Etan w wysokim ciśnieniu krystalizuje w grupie przestrzennej $P4_2/mnm$ układu tetragonalnego. Cząsteczka etanu w kryształach fazy IV jest nieuporządkowana - obserwuje się jej rotację wzdłuż wiązania C-C. Nieporządek jest wymuszony przez symetrię kryształu i położenie specjalne cząsteczek w komórce elementarnej. Fazy III i IV etanu są ściśle powiązane ze sobą, jeżeli chodzi o ułożenie cząsteczek, ale w fazie III nie obserwuje się nieporządku. W kryształach obu tych faz cząsteczki etanu dopasowują się do siebie względem ułożenia korzystnego z elektrostatycznego punktu widzenia. Obszary cząsteczek z dodatnim potencjałem elektrostatycznym są w kontakcie z obszarami ujemnymi (rysunek 2). W fazie III obserwuje się jednak powstawanie luk w kryształach, a wysokie ciśnienie powoduje ich zapadnięcie się. Dzieje się to jednak kosztem powstania nieporządku i zwiększenia symetrii kryształu z grupy przestrzennej $P2_1/n$ układu jednoskośnego do tetragonalnej grupy $P4_2/mnm$. Tworzenie się nieporządku w kryształach w wysokim ciśnieniu, gdzie w strukturze niskotemperaturowej cząsteczki są uporządkowane, jest wbrew intuicji i świadczy o słabym charakterze oddziaływań międzycząsteczkowych.



Rysunek 2. Struktury krystaliczne etanu z obliczonym potencjałem elektrostatycznym zmieniającym się w skali kolorów od -0.024 a.u. (czerwony) do 0.121 a.u. (niebieski) naniesionym na izopowierzchnię gęstości elektronowej trzech centralnych cząsteczek: (a) w fazie III w 0.1 MPa/ 85 K; i (b) w fazie IV w 5.90 GPa/ 295 K.

M. Ułko

Propan i butan to gazy znajdujące powszechne zastosowanie w życiu człowieka głównie jako paliwa. Propan ma najniższą temperaturę zamarzania ze wszystkich związków organicznych. Właściwość tą wytłumaczyłem współistnieniem kilku czynników, takich jak: jego niska masa cząsteczkowa, kształt cząsteczki który nie sprzyja gęstemu upakowaniu, mała różnica między najniższą i najwyższą wartością potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząsteczki, niska symetria własna cząsteczki oraz "luźne" upakowanie cząsteczek w kryształach. Jest to przykład tzw. "luźnego kryształu" (Bujak *et al.*, 2011; Kaźmierczak & Katrusiak, 2013), w którym najkrótsze odległości międzycząsteczkowe są dłuższe niż suma promieni van der Waalsa. Taka właściwość uniemożliwia dopasowanie elektrostatyczne cząsteczek i zwarte wypełnienie przestrzeni. "Luźne kryształy" są zdefiniowane m.in. przez parametr δ , który jest powiązany bezpośrednio z sumą promieni van der Waalsa oddziałujących atomów (Kaźmierczak & Katrusiak, 2013). Dla niskotemperaturowych struktur *n*-alkanów parametr δ jest dodatni od metanu aż do *n*-oktanu. Luźne upakowanie kryształów *n*-alkanów zostało wyjaśnione obecnością słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Propan ma najwyższą wartość parametru δ wśród *n*-alkanów ($\delta = +0.087 \text{ \AA}$). Jest to powiązane z najniższą temperaturą zamarzania obserwowaną dla tego związku (rysunek 3). Wysokociśnieniowe badania monokrystaliczne propanu i *n*-butanu przeprowadziłem do ciśnienia około 6 GPa. W badanym zakresie ciśnienia symetria kryształów propanu i *n*-butanu jest taka sama jak otrzymana poprzez obniżenie temperatury w ciśnieniu atmosferycznym.



Rysunek 3. Parametr kontaktu δ (Å; czerwone koła) i temperatura topnienia (K; niebieskie koła) w funkcji liczby atomów węgla w grupie *n*-alkanów.

M. Ws

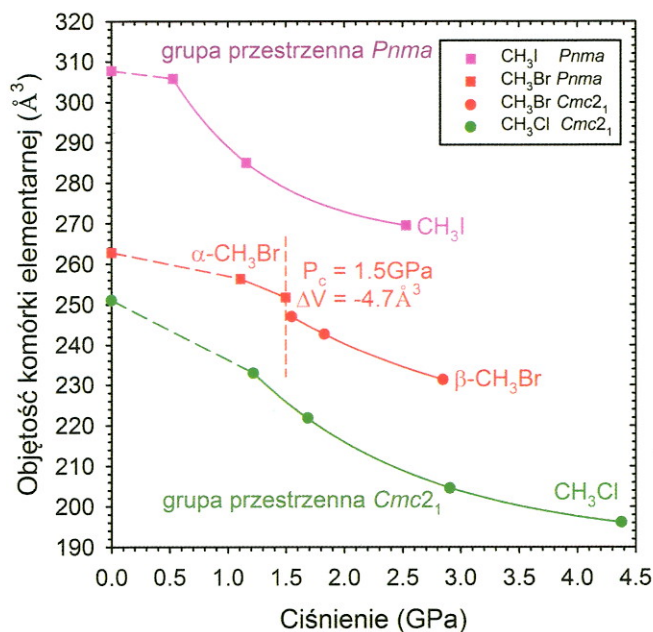
Halogenowe pochodne węglowodorów

W związkach organicznych atomy halogenowców zwykle umiejscowione są "na obrzeżach" cząsteczek, dlatego są one bardzo często zaangażowane w oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach (Metrangolo *et al.*, 2006, 2008). Przykładem oddziaływań halogenowych są międzycząsteczkowe oddziaływania pomiędzy dwoma atomami halogenowców lub słabe wiązania wodorowe typu C–H...halogen. Mimo, iż do tej pory wiele grup jest zaangażowanych w badania oddziaływań halogen...halogen oraz C–H...halogen w ciele krystalicznym, istnieje wiele kontrowersji dotyczących natury, charakteru i kierunkowości takich oddziaływań. Większość grup badawczych przychyliła się jednak do stwierdzenia, iż oddziaływania te są kierunkowe i mają charakter przyciągający (Bent, 1968; Desiraju & Parthasarathy, 1989; Reddy *et al.*, 2006). Z drugiej strony pojawiły się prace, w których autorzy na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych oraz analiz strukturalnych chlorowych pochodnych węglowodorów postulują, iż oddziaływania Cl...Cl nie są kierunkowe, lecz są jedynie rezultatem ścisłego upakowania anizotropowych atomów w kryształach (Nyburg & Wong-Ng, 1979; Price *et al.*, 1994). Skrajnie odmienny pogląd przedstawia oddziaływania Cl...Cl jako chlorofobowe (Grineva & Zorkii, 2001, 2002). W ramach prac H3-H7, poprzez optymalny dobór obiektów badań celem zbadania charakteru tychże oddziaływań, zminimalizowałem wpływ konkurencyjnych czynników mogących zakłócić ich obraz. Otrzymane przeze mnie wyniki wskazują na kierunkowy charakter oddziaływań międzycząsteczkowych typu halogen...halogen oraz C–H...halogen.

Wpływ wysokiego ciśnienia na współzawodnictwo oddziaływań typu halogen...halogen z wiązaniami wodorowymi C–H...halogen został opisany w pracy H3 w oparciu o struktury halogenowych pochodnych metanu. Bromometan w wysokim ciśnieniu krystalizuje w fazie α w grupie przestrzennej $Pnma$ układu rombowego. Kryształy fazy α CH₃Br są izostrukturalne z kryształami CH₃I otrzymanymi zarówno w wysokim ciśnieniu jak i niskiej temperaturze (Podsiadło & Katrusiak, 2009). Faza α CH₃Br zdominowana jest przez oddziaływania typu Br...Br. W ciśnieniu 1.5 GPa bromometan ulega przemianie fazowej do fazy β zdominowanej przez oddziaływania C–H...Br. Polarna faza β jest izostrukturalna z CH₃Cl oraz CH₃CN krystalizującymi w rombowej grupie przestrzennej $Cmc2_1$. Struktury chloro- i bromometanu wyznaczyłem w temperaturze pokojowej od ich ciśnienia krystalizacji do ciśnienia odpowiednio 4.38 i 2.85 GPa (rysunek 4). Zależności strukturalne halometanów pokazują, że ich cząsteczki efektywniej upakowują się w grupie przestrzennej $Cmc2_1$ zdominowanej przez kierunkowe oddziaływania C–H...halogen. W wysokim ciśnieniu są one faworyzowane w stosunku do kierunkowych oddziaływań halogen...halogen i można przypuszczać, że

M. M. S.

jodometan strukturalnie przebadany do ciśnienia 2.5 GPa (Podsiadło & Katrusiak, 2009) w wyższym ciśnieniu ulegnie przemianom fazowym z grupy przestrzennej $Pnma$ do $Cmc2_1$.

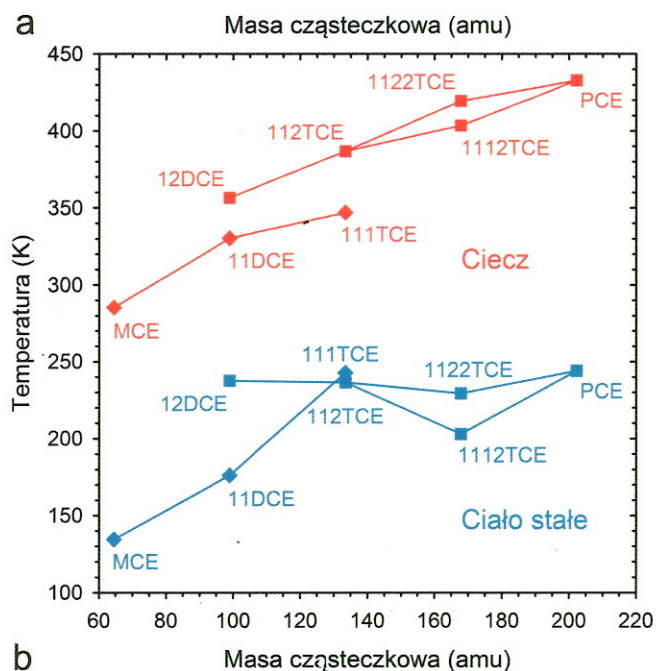
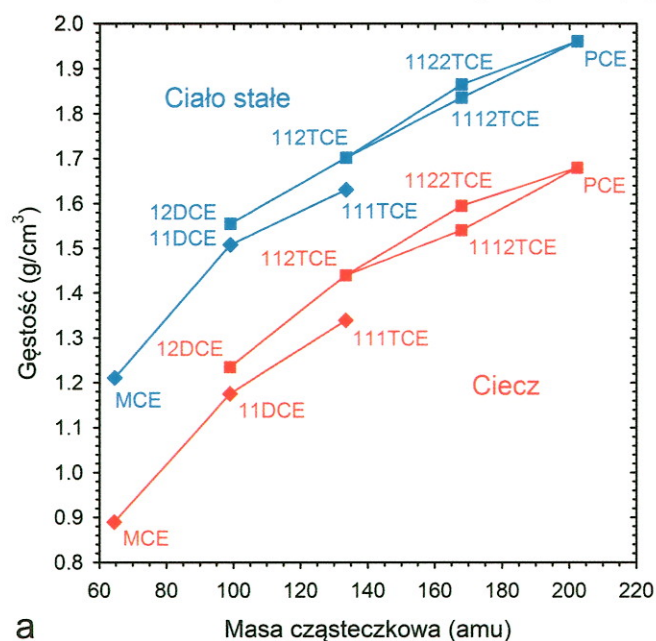


Rysunek 4. Objętość komórki elementarnej w funkcji ciśnienia dla CH_3Cl (zielony), CH_3Br (czerwony) i CH_3I (fioletowy). Symetria grupy przestrzennej $Cmc2_1$ jest przedstawiona jako koło, a symetria $Pnma$ jako kwadrat. Czerwona pionowa linia przerywana pokazuje ciśnienie przemiany z fazy α do β dla CH_3Br .

W pracy H4 wykazałem, że reguła Carnelley'a (Carnelley, 1882) jest spełniona również w przypadku gęstości związków organicznych. Co więcej, zależność symetrii własnej cząsteczki i gęstości sprawdza się nie tylko dla izomerów, ale również dla serii analogicznych kryształów molekularnych. Rozszerzenie reguły Carnelley'a w pracy H4 zostało przedstawione na przykładzie grupy chlorowych pochodnych etanu (rysunek 5). W ramach pracy wyznaczyłem struktury krystaliczne chloroetanu (MCE) otrzymane w niskiej temperaturze (faza I, grupa przestrzenna $P2_1/n$) oraz w wysokim ciśnieniu (faza II, grupa przestrzenna $P6_3/m$). Faza I to tzw. "luźny kryształ", a w fazie II otrzymanej w wysokim ciśnieniu gęsto upakowane cząsteczki chloroetanu układają się w warstwy z obserwowanymi krótkimi kontaktami typu $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{H}\cdots\text{Cl}$ oraz $\text{H}\cdots\text{H}$. W grupie chloroetanów cieczy o niskiej gęstości i kryształy, w których najkrótsze odległości międzycząsteczkowe są dłuższe niż suma promieni van der Waalsa obserwuje się w przypadku podstawienia atomu/atomów chloru tylko przy jednym atomie węgla (CH_2ClCH_3 (MCE), CHCl_2CH_3 (11DCE) i CCl_3CH_3 (111TCE)). Dla chloroetanów podstawionych przez atom chloru przy dwóch atomach węgla ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (12DCE), $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (112TCE), $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (1112TCE), $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$

M. Kwo

(1122TCE) oraz $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ (PCE)) nie obserwuje się występowania luźnych kryształów, nawet w ciśnieniu atmosferycznym. Chloroetany podstawione przy dwóch atomach węgla mają większą gęstość, niż te podstawione przez atom chloru tylko przy jednym węglu. Chloroetan ze względu na obecność tylko jednego atomu chloru w cząsteczce jest wyjątkowy w grupie chloroetanów. W wysokim ciśnieniu nie obserwujemy dla niego, tak jak w przypadku luźnych kryształów 1,1-dichloroetanu i 1,1,1-trichloroetanu monotonicznej ściśliwości długości kontaktów międzycząsteczkowych do odległości poniżej sumy promieni van der Waalsa. W wysokim ciśnieniu otrzymuje się bezpośrednio z cieczy fazę II chlorometanu, która jest od razu fazą o wysokiej gęstości.



M. W. D.

Rysunek 5. (a) Gęstość chloroetanów w funkcji masy cząsteczkowej w stanie ciekłym (czerwony), wszystkie pomiary wykonane w 293 K/0.1 MPa, a MCE w 298 K; oraz w stanie stałym (niebieski) w temperaturach najbliższych temperaturze topnienia: 120 K dla MCE, 160 K dla 11DCE, 223 K dla 12DCE, 220 K dla 111TCE i 112TCE, 195 K dla 1112TCE, 215 K dla 1122TCE, oraz 230 K dla PCE. (b) Analogiczny rysunek dla temperatur wrzenia (czerwony) i temperatur topnienia (niebieski).

W ramach publikacji H5 przeprowadziłem badania 1,1,1-trichloroetanu, gdzie po raz pierwszy użyłem pojęcia "krystaliczny gaz". W warunkach niskiej temperatury lub wysokiego ciśnienia bezpośrednio z cieczy otrzymuje się fazę I (Ia, którą można przeprowadzić w Ib). Faza ta jest fazą plastyczną, charakteryzującą się wysokim stopniem nieporządku cząsteczek w kryształach. Obniżenie temperatury poniżej 224 K lub podwyższenie ciśnienia powyżej 0.65 GPa wymusza przemianę z fazy I do II (grupa przestrzenna $Pnma$), w której obserwujemy uporządkowane cząsteczki 1,1,1-trichloroetanu. W całym badanym zakresie niskiej temperatury w ciśnieniu atmosferycznym oraz w ciśnieniu do 1.20 GPa w temperaturze pokojowej, 1,1,1-trichloroetan jest "luźnym kryształem" i dopiero powyżej tego ciśnienia obserwuje się skrócenie długości oddziaływań międzycząsteczkowych poniżej sumy promieni van der Waalsa (rysunek 6). Przez tę stosunkowo rzadko obserwowaną właściwość kryształy 1,1,1-trichloroetanu mogą być rozważane jako "zorientowany gaz".

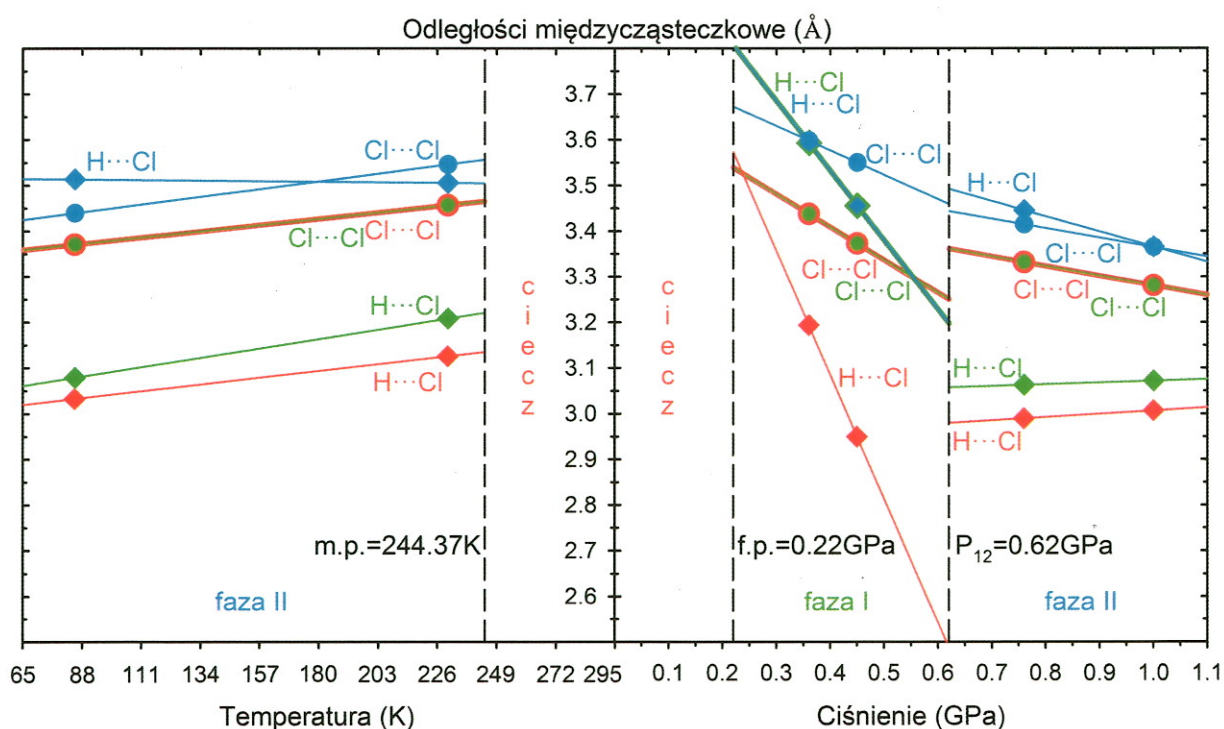


Rysunek 6. Powierzchnia Hirshfelda (Grimwood *et al.*, 2008) dla cząsteczki 111TCE w: (a) 220 K/0.1 MPa i (b) 2.15 GPa/295 K. Skala kolorów obrazuje odległości dłuższe (niebieski), równe (biały) i krótsze (czerwony) niż suma promieni van der Waalsa (Bondi, 1964).

Współzawodnictwo oddziaływań typu $Cl \cdots Cl$ z wiązaniami wodorowymi $C-H \cdots Cl$ zostało zbadane w przypadku pentachloroetanu i opisane w pracy H6. Ciekły pentachloroetan w temperaturze 295 K krystalizuje w ciśnieniu 0.22 GPa w fazie I, o symetrii rombowej grupy przestrzennej $Pnma$. W ramach tej fazy największą ściśliwością charakteryzują się kontakty $C-H \cdots Cl$. W ciśnieniu 0.62 GPa następuje przemiana do fazy II w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Rola oddziaływań $C-H \cdots Cl$ w fazie II jest zmniejszona, a struktura jest zdominowana

M. M. W.

wyłącznie przez oddziaływania Cl...Cl (rysunek 7). W niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym nie odkryłem występowania fazy I. Ciekły pentachloroetan krystalizuje w 244 K bezpośrednio w fazie II, która przy chłodzeniu jest stabilna przynajmniej do temperatury 85 K. W większości przypadków badań halogenowych węglowodorów wysokie ciśnienie faworyzuje wiązania wodorowe C-H...halogen w stosunku do oddziaływań halogen...halogen. Pentachloroetan jest wyjątkiem ujawniającym odwrotne preferencje hierarchii oddziaływań wraz ze wzrostem ciśnienia. Gęste upakowanie fazy II wymusza ograniczony dostęp do grupy CH atomów chloru, które występują w znacznej przewadze liczebnej w stosunku do wodoru w cząsteczce.

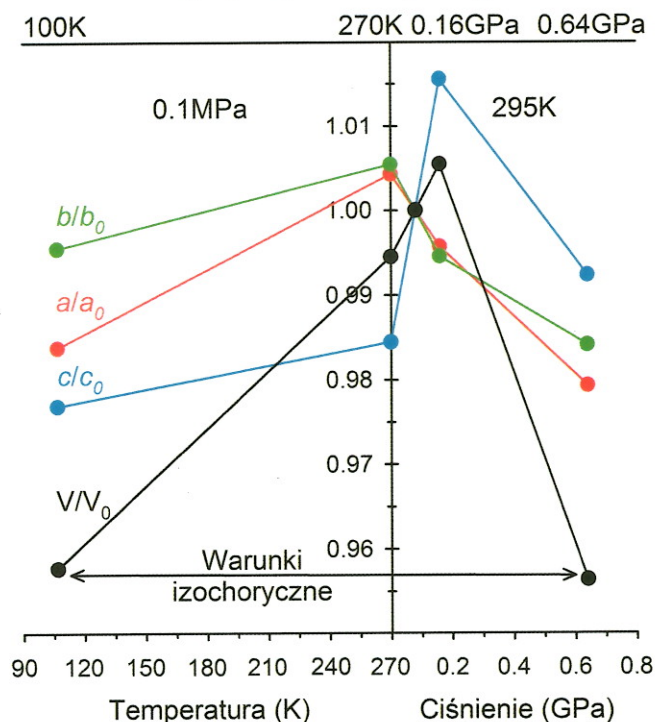


Rysunek 7. Najkrótsze odległości międzycząsteczkowe H...Cl i Cl...Cl (Å) w fazach I i II pentachloroetanu.

Ostatnim badanym związkiem w ramach przedstawionego cyklu prac w grupie halogenowych pochodnych węglowodorów był 1,2,4-trichlorobenzen (124TCB; praca H7). Rozszerzalność termiczna i ściśliwość dla krystalicznego 1,2,4-trichlorobenzenu otrzymanego w warunkach izobarycznych oraz izotermicznych, są w relacji odwrotnej, podobnie jak dla większości związków chemicznych. Kryształy 124TCB zostały otrzymane w: (I) 270 K/0.1 MPa i 295 K/0.16 GPa oraz (II) 100 K/0.1 MPa i 295 K/0.64 GPa. We wszystkich przypadkach udokumentowano występowanie jednej fazy 124TCB krystalizującego w grupie przestrzennej $P2_1/n$ układu jednoskośnego. W parach I i II otrzymałem kryształy poprzez

M. M. Wo

obniżenie temperatury lub podwyższenie ciśnienia o podobnej objętości komórki elementarnej (rysunek 8). Umożliwiło to zatem analizę ściśliwości komórki elementarnej kryształów 124TCB o zbliżonej gęstości otrzymanych różnymi metodami, policzenie i zobrazowanie graficzne tensora naprężeń. W pracy wykazałem też, że ściśliwość kryształu 124TCB otrzymanego w warunkach izobarycznych oraz izotermicznych oraz dominujących kontaktów międzycząsteczkowych typu $H\cdots Cl$ i $Cl\cdots Cl$ zachodzi w różnych kierunkach.



Rysunek 8. Względne zmiany parametrów komórki elementarnej dla 1,2,4-trichlorobenzenu. Parametry zostały odniesione do uśrednionych wartości z punktów 270 K/0.1 MPa oraz 295 K/0.16 GPa.

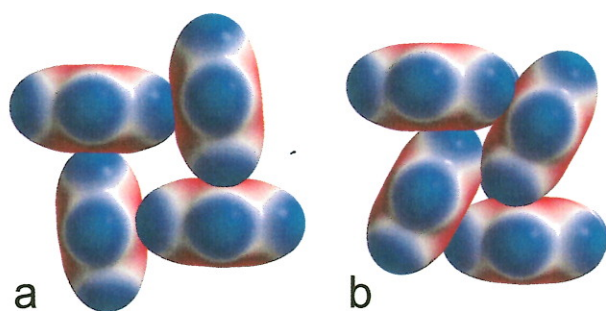
Benzen, pirydyna i diazyny

W ramach przedstawionego cyklu prac podjąłem badania strukturalne benzenu, pirydyny oraz diazyn (pirydazyny - 1,2-diazyny, pirymidyny - 1,3-diazyny i pirazyny - 1,4-diazyny). Wszystkie te związki to ciecze w warunkach normalnych. Dyskusja wyników badań strukturalnych wysokociśnieniowych i niskotemperaturowych na ich temat została opisana w pracach H8 - H11.

Benzen jest najprostszym związkiem aromatycznym, a jego struktura krystaliczna w niskiej temperaturze została wyznaczona już w 1932 roku (Cox, 1932). Do dzisiaj w niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym znana jest tylko jedna odmiana polimorficzna benzenu w grupie przestrzennej *Pbca* układu rombowego. Benzen był również jednym z

M. Uścis

pierwszych związków chemicznych, dla których wyznaczono strukturę krystaliczną w wysokim ciśnieniu. W 1969 roku opublikowano dane strukturalne drugiej odmiany polimorficznej benzenu (grupa przestrzenna $P2_1/c$ układu jednoskośnego) w 2.5 GPa (Piermarini *et al.*, 1969). Pomiar ciśnienia w tamtych czasach był jednak obarczony ogromnym błędem. Warto też wspomnieć, że jako pierwszy przemianę benzen I w benzen II odkrył Bridgman w swoich pomiarach kalorymetrycznych przeprowadzanych w wysokim ciśnieniu (Bridgman, 1914). W ramach pracy H8 zdecydowałem się otrzymać kryształ benzenu II w wysokim ciśnieniu (do tej pory jedyne dane strukturalne tego polimorfu to dane z 1969 roku). Otrzymałem zatem kryształy benzenu I i II w najniższych możliwych ciśnieniach, w których te odmiany są stabilne, odpowiednio w 0.15(5) i 0.91(5) GPa. Przemiana benzen I/II ma charakter destrukcyjny dla kryształu, ale można znaleźć zależności strukturalne pomiędzy tymi dwiema fazami. Główną siłą spójności kryształów benzenu są oddziaływania międzycząsteczkowe $C-H\cdots\pi$. W fazie I cząsteczki oddziałują ze sobą pod kątem niemal 90° i takie ułożenie skutkuje powstaniem luk w kryształach. Przemiana fazowa nie powoduje zmian schematu ułożenia oddziałujących cząsteczek i skrócenia odległości kontaktów $C-H\cdots\pi$ (pozostają one na podobnym poziomie). W trakcie przemiany fazowej do formy II kąt pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami zmniejsza się do ok 60° i luki załamują się (rysunek 9). Skok objętości kryształu jest jednak niewielki, ponieważ załamanie się luk pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami i związane z tym zmniejszenie objętości jest częściowo kompensowane przez zwiększenie grubości warstw oddziałujących cząsteczek w kryształach.



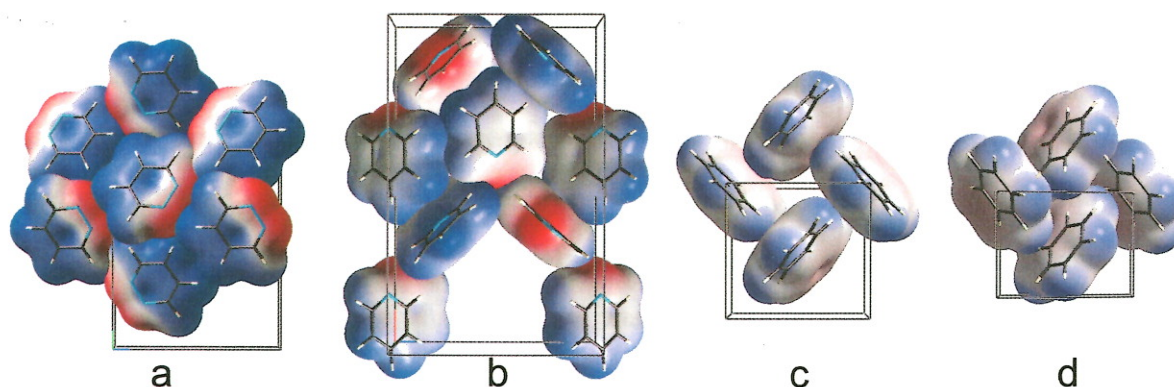
Rysunek 9. Ułożenie cząsteczek fazy I benzenu w 0.15 GPa/295 K (a) i fazy II benzenu w 0.91 GPa/295 K (b). Obliczony potencjał elektrostatyczny, naniesiony na izopowierzchnię gęstości elektronowej dla czterech oddziałujących cząsteczek, zmienia się w skali kolorów od -0.015 a.u. (czerwony) do 0.015 a.u. (niebieski).

Pirydazyna, pirydyna i benzen to trzy związki chemiczne rozważane w pracy H9. W tej serii atom azotu wymieniany jest przez grupę CH. Gęstość cieczy zmierzona w temperaturze

M. W. D.

295 K systematycznie maleje i wynosi dla pirydazyny 1.10 g/cm^3 , dla pirydyny 0.98 g/cm^3 , a dla benzenu 0.87 g/cm^3 . Temperatura zamarzania natomiast nie zmienia się systematycznie i ze względu na najwyższą symetrię własną cząsteczki benzenu w tej serii (klasa $6/mmm$) jest ona najwyższa i wynosi 279 K. Pirydazyna i pirydyna mają tę samą symetrię własną cząsteczki (klasa $mm2$), a ich temperatura zamarzania wynosi odpowiednio 265 i 231 K. W całym zakresie stosowanych ciśnień, podobnie jak w niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym, pirydazyna krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$ układu jednoskośnego. W kryształach główną siłą spójności są oddziaływania $C-H\cdots N$ łączące cząsteczki pirydazyny w warstwy, w których każdy atom azotu jest podwójnym akceptorem atomów wodoru (rysunek 10). Pomędzy warstwami obserwuje się oddziaływania typu staking, a w całej strukturze nie tworzą się oddziaływania typu $C-H\cdots\pi$. Pirydyna w niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym krystalizuje w fazie I (grupa przestrzenna $Pna2_1$) lub w przypadku użycia rozpuszczalnika do krystalizacji w fazie II (grupa przestrzenna $P2_12_12_1$). W wysokim ciśnieniu otrzymałem jedynie fazę I w warunkach izotermicznych. Wszystkie próby otrzymania fazy II z użyciem rozpuszczalnika prowadziły do powstania kokryształu. Struktura fazy I jest złożona - w kryształach obserwuje się cztery niezależne symetrycznie cząsteczki. Główną siłą spójności stanowią oddziaływania typu $C-H\cdots N$ i $C-H\cdots\pi$ (rysunek 10). W fazie II liczba cząsteczek w niezależnej symetrycznie części komórki elementarnej redukuje się do jednej, a niektóre z oddziaływań $C-H\cdots\pi$ są zastąpione przez wiązania wodorowe $C-H\cdots N$. W serii: pirydazyna, pirydyna i benzen różnica pomiędzy maksimum a minimum potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząsteczek maleje, a oddziaływania stanowiące główną siłą spójności zmieniają się od jedynie $C-H\cdots N$ obserwowanych w kryształach pirydazyny poprzez $C-H\cdots N$ i $C-H\cdots\pi$ w przypadku pirydyny, skończywszy na oddziaływaniach $C-H\cdots\pi$ dominujących w kryształach benzenu (rysunek 10). Można doszukać się pewnych podobieństw benzenu i pirydyny: ich przemiany fazowe z fazy I do fazy II w 295 K zachodzą w ciśnieniu około 1.2 GPa i mają charakter typu "sluggish"; w pomiarach ściśliwości przeprowadzonych do ciśnienia 2 GPa nie zaobserwowałem skoku objętości przy przemianie z fazy I do fazy II; ciśnienie zmienia wzajemne położenie warstw oddziałujących cząsteczek; przemiana fazowa ma destrukcyjny charakter dla kryształów. Najważniejsze dwie różnice to: brak przemiany fazowej benzenu w niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym, podczas gdy w pirydynie przemiana I/II zachodzi w 150 K; nachylenie granicy faz I/II na diagramie fazowym dla benzenu jest ujemne i duże ($-800 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$), a dla pirydyny jest dodatnie i małe ($73 \text{ K}\cdot\text{GPa}^{-1}$).

M. Udo



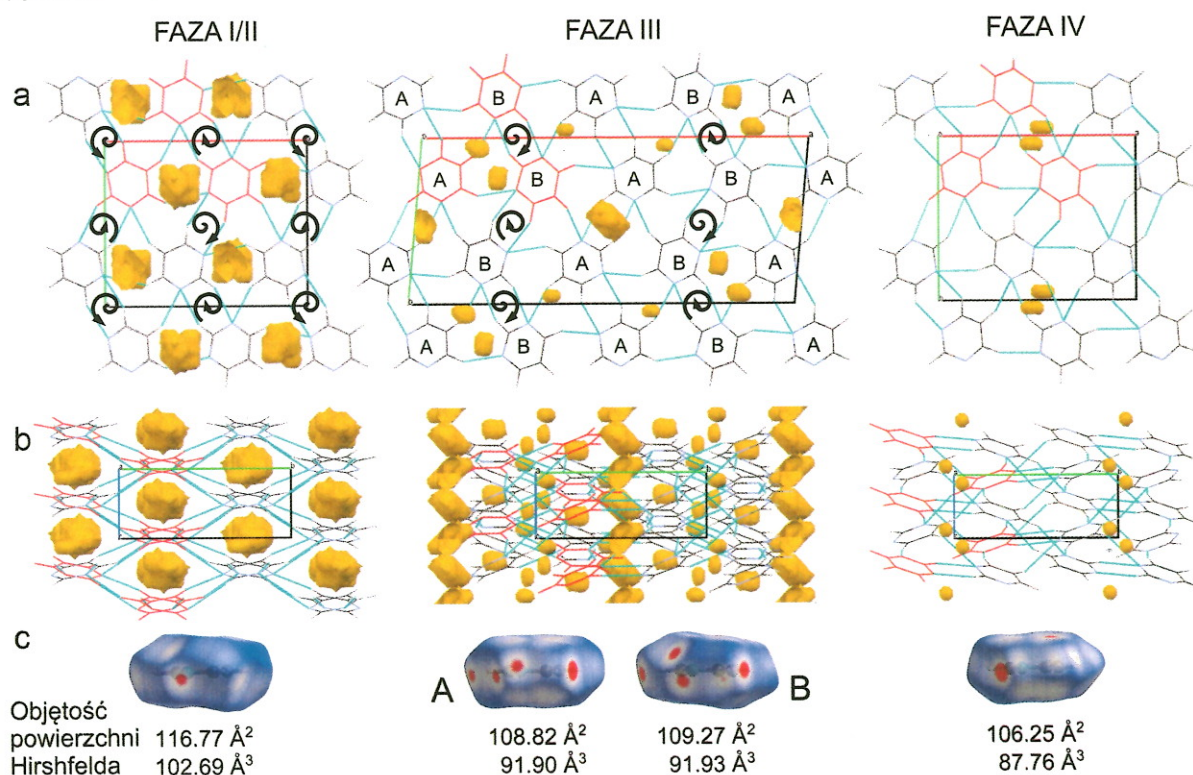
Rysunek 10. Ułożenie oddziałujących cząsteczek w strukturach: pirydazyny (a), fazy I pirydyny (b), fazy I benzenu (c) oraz fazy II benzenu (d). Obliczony potencjał elektrostatyczny naniesiony na izopowierzchnię gęstości elektronowej oddziałujących cząsteczek zmienia się we wspólnej dla rysunków (a–d) skali kolorów od -0.085 a.u. (czerwony) do 0.035 a.u. (niebieski).

W pracach H10 i H11 opisałem wyniki badań strukturalnych przeprowadzonych w niskiej temperaturze i wysokim ciśnieniu dla pirymidyny i pirazyny. Pierścień pirymidynowy występuje w wielu związkach naturalnych takich jak alkaloidy, kwasy nukleinowe czy witamina B1. Pirymidyna znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, a pirazyna natomiast jest powszechnie stosowana jako prekursor substancji czynnej w lekach głównie przeciwrakowych i przeciwcukrzycowych. Z tego względu podjęcie badań strukturalnych tych ważnych związków jest cenne z punktu widzenia rozwoju inżynierii krystalicznej i przemysłu farmaceutycznego. W strukturach krystalicznych tych dwóch związków mogą występować oddziaływania międzycząsteczkowe typu C–H \cdots N, C–H \cdots π oraz π -stacking. Oddziaływania C–H \cdots N stanowią około 2.7% z wszystkich możliwych typów oddziaływań związków zdeponowanych w bazie CCDC (Kaźmierczak & Katrusiak, 2014).

W ramach prac H10 i H11 wyhodowałem monokryształy czterech faz krystalicznych pirymidyny oraz czterech faz pirazyny. Faza I i II pirymidyny otrzymana w niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym krystalizuje w grupie przestrzennej $Pna2_1$ układu rombowego. W wysokim ciśnieniu pirymidyna krystalizuje w fazie I, która w ciśnieniu 0.82 GPa przekształca się w jednoskośną fazę III (grupa przestrzenna $P112_1/a$). Faza III przechodzi do fazy IV w ciśnieniu 1.16 GPa, która krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$ układu jednoskośnego. We wszystkich czterech fazach pirymidyny cząsteczki oddziałują poprzez oddziaływania C–H \cdots N. Struktury faz I-IV są bardzo podobne patrząc wzdłuż kierunku osi $[z]$, a ich wspólną cechą jest tworzenie przez każdą cząsteczkę ośmiu wiązań

M. Udo

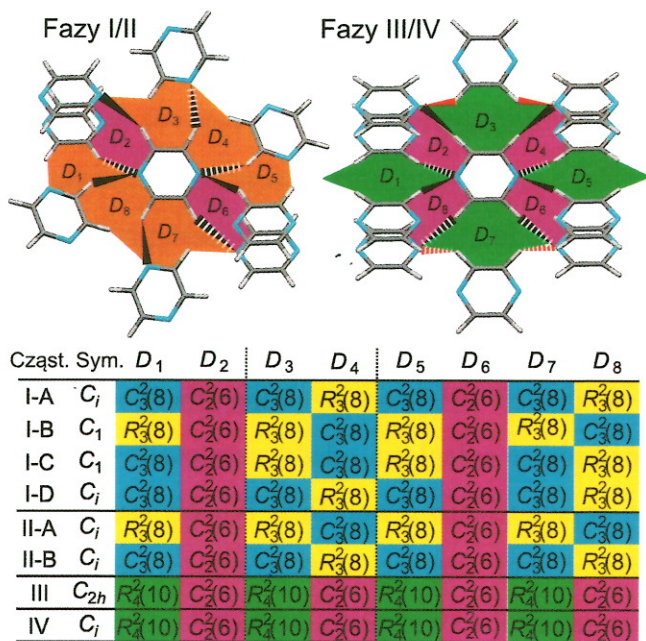
wodorowych (każda cząsteczka jest poczwórnym donorem i poczwórnym akceptorem wodoru) (rysunek 11). Cząsteczki faz I/II łączą się w helisy, a sposób ułożenia wiązań wodorowych może być opisany symbolem grafu $C_2^2(6)$ (Etter *et al.*, 1990; Grell *et al.*, 1999). W strukturach fazy I i II obserwuje się powstawanie luk w kryształach, które ulegają częściowemu załamaniu przy przejściu do fazy III. W fazie tej połowa helis zmienia się w pierścienie oddziaływujących cząsteczek opisane symbolem $R_2^2(6)$. Luki i helisy są całkowicie wyeliminowane w fazie IV, gdzie obserwuje się jedynie występowanie pierścieni $R_2^2(6)$ (rysunek 11).



Rysunek 11. Wiązania wodorowe typu C–H···N oraz luki w kryształach (obliczone w programie *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008)) obserwowane w strukturach pirymidyny: faza I (0.1 MPa/280 K), III (1.02 GPa/295 K) oraz IV (1.39 GPa/295 K), pokazane wzdłuż osi *c* (a) i *a* (b). Strzałki pokazują skrętność helisy $C_2^2(6)$ w fazach I/II i III (a); litery A i B opisują niezależne symetryczne cząsteczki w fazie III (a, c). Cząsteczki tworzące trzykolumnowy motyw helikalny są zaznaczone w kolorze czerwonym. (c) Powierzchnie Hirshfelda (Grimwood *et al.*, 2008) dla cząsteczek pirymidyny w fazach I/II, III i IV. Skala kolorów obrazuje odległości dłuższe (niebieski), równe (biały) i krótsze (czerwony) niż suma promieni van der Waalsa (Bondi, 1964).

M. A. D.

Symetria własna cząsteczki pirazyny jest najwyższa w grupie diazyn. Zgodnie z regułą Carnelley'a, najwyższą temperaturę topnienia i wrzenia w tej grupie obserwuje się dla pirazyny. W niskiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym otrzymałem monokryształy i wyznaczyłem struktury trzech faz pirazyny: metastabilną fazę I (grupa przestrzenna $P2_1/c$ układu jednoskośnego; $Z'=3$), fazę II (grupa przestrzenna $P2_1/c$ układu jednoskośnego; $Z'=1$) oraz fazę III w grupie przestrzennej $Pmnm$ układu rombowego z $Z'=0.25$. W ciśnieniu 1.10 GPa faza III pirazyny przekształca się do fazy IV (grupa przestrzenna $P2_1/n$ układu jednoskośnego; $Z'=0.5$). Faza ta jest stabilna do ciśnienia przynajmniej 2.40 GPa. Wszystkie fazy pirazyny są zdominowane przez oddziaływania typu C–H...N, a każda cząsteczka jest poczwórnym donorem i poczwórnym akceptorem wodoru. W kryształach pirazyny występują dwa typy agregacji cząsteczek: jeden charakterystyczny dla fazy I i II oraz drugi występujący w fazach III i IV. Typy te różnią się sposobem rozmieszczenia w przestrzeni oddziałujących cząsteczek, które układają się w różne łańcuchy oraz pierścienie. Wspólnym motywem obserwowanym we wszystkich fazach jest helisa $C_2^2(6)$: w fazach I i II każda cząsteczka tworzy dwie takie helisy, a w fazach III i IV cztery (rysunek 12). Podobnie jak dla innych diazyn w kryształach pirazyny nie obserwuje się występowania oddziaływań C–H... π . Wyniki otrzymane dla pirazyny, zgodne z tymi obserwowanymi dla pirymidyny, pokazują dominującą rolę oddziaływań C–H...N w agregacji cząsteczek przy jednoczesnym braku innych konkurencyjnych silnych oddziaływań.



Rysunek 12. Dwa typy agregacji cząsteczek obserwowane w fazach I/II oraz fazach III/IV kryształów pirazyny. D₁₋₈ oznacza łańcuchy C i pierścienie R (Etter *et al.*, 1990; Grell *et al.*, 1999) oddziałujących poprzez wiązania wodorowe C–H...N niezależnych symetrycznie

M. Mudo

cząsteczek A, B, C, D w fazie I, A, B w fazie II oraz cząsteczek w fazach III i IV; symetria pozycji cząsteczek w kryształach jest również pokazana na rysunku.

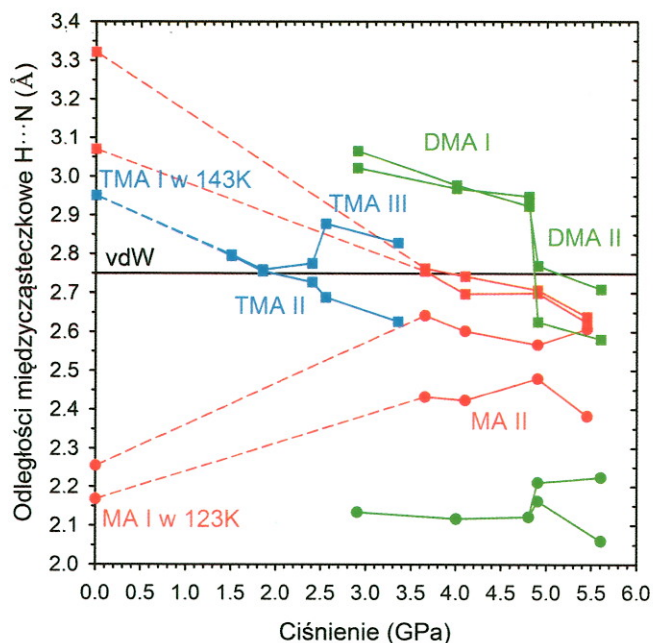
Aminy alifatyczne

Po wykonaniu modyfikacji aparatury do ładowania gazów o możliwość załadowania substancji żrących, załadowałem do komory ciśnieniowej kolejno trzy gazy: metyloaminę (MA), dimetyloaminę (DMA) oraz trimetyloaminę (TMA). Badania każdego z tych związków przeprowadziłem od najniższego możliwego ciśnienia (tuż za ciśnieniem krystalizacji, ale jednocześnie na tyle wyższe od niego, by zapewnić stabilność badanego kryształu w trakcie pomiaru dyfrakcyjnego), aż do maksymalnego możliwego ciśnienia (limitem była wytrzymałość termiczna komory ciśnieniowej w trakcie hodowli monokryształu). W wysokim ciśnieniu wyznaczyłem pięć nowych polimorfów tych najprostszyc amin alifatycznych będących pochodnymi amoniaku: fazę II MA (grupa przestrzenna $Fdd2$), dwie fazy DMA (faza I, grupa przestrzenna $C2/c$ i faza II, $P2_1/c$) oraz dwie fazy TMA (faza II, grupa przestrzenna $P2_1/n$ i faza III, $P2_1/m$).

W grupie amoniak, MA, DMA oraz TMA liczba atomów wodoru zaangażowanych w wiązania wodorowe $N-H\cdots N$ redukuje się z trzech dla amoniaku do zera w przypadku TMA. Jest to powiązane z temperaturą topnienia w ciśnieniu atmosferycznym, która to jest najwyższa dla amoniaku, prawie równa dla MA i DMA i najniższa dla TMA. Temperatury wrzenia zależą od masy cząsteczkowej i rosną systematycznie od amoniaku (240 K) poprzez MA (267 K) do DMA (280 K). Temperatura wrzenia TMA (276 K) jest niższa od spodziewanej w tej serii i może być wytłumaczona brakiem oddziaływań $N-H\cdots N$. Wartości ciśnienia zamrażania w serii amoniak, MA, DMA oraz TMA wyznaczone w temperaturze pokojowej są w zgodności z regułą Carnelley'a: amoniak i TMA o symetrii własnej cząsteczki C_{3v} krystalizują w okolicy 1 GPa, a ciśnienia zamrażania DMA i MA z cząsteczkami o symetrii C_s wynoszą odpowiednio w 2.5 i 3.4 GPa.

Odległości międzycząsteczkowe $H\cdots N$ w funkcji ciśnienia w grupie metyloamin są pokazane na rysunku 13. W przypadku MA najkrótsze odległości międzycząsteczkowe $H\cdots N$ (dla oddziaływań $N-H\cdots N$) są dłuższe w wysokociśnieniowej fazie II. Wyjaśniłem tą zaskakującą obserwację współzawodnictwem efektu gęstego upakowania z geometrią oddziaływań międzycząsteczkowych. Jednocześnie zaobserwowałem dużo krótsze odległości $H\cdots N$ (dla oddziaływań $C-H\cdots N$) w fazie II w porównaniu do tych obserwowanych w fazie I otrzymanej w ciśnieniu atmosferycznym (rysunek 13). Dyskusja otrzymanych wyników została przedstawiona w pracy H12.

M. M. W.



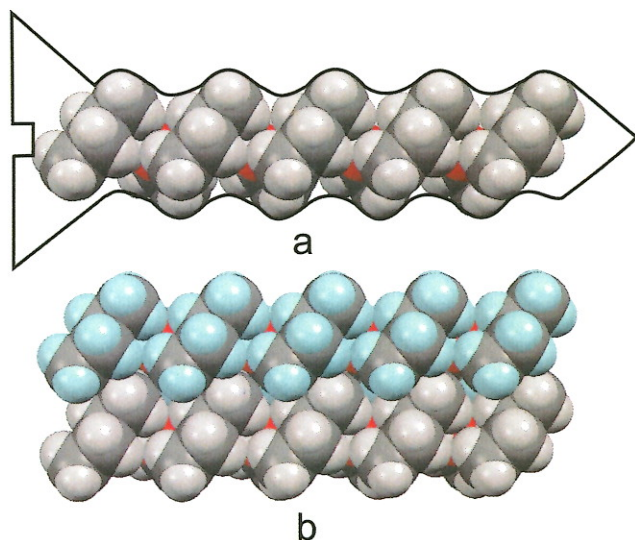
Rysunek 13. Odległości międzycząsteczkowe H...N w funkcji ciśnienia w grupie metyloamin. Na wykresie pokazane są dwie najkrótsze odległości dwóch możliwych rodzajów oddziaływań: koła przedstawiają oddziaływania N-H...N, a kwadraty C-H...N. Czarna pozioma linia pokazuje sumę promieni van der Waalsa dla atomów H oraz N wynoszącą 2.75 Å (Bondi, 1964). Odchylenia standardowe są mniejsze niż użyte na wykresie symbole.

2-Butanol oraz 2,3-butanodiol

Wykonałem eksperymenty wysokociśnieniowe mieszaniny racemicznej alkoholi 2-butanolu i 2,3-butanodiolu. Wyzaczyłem ciśnienia krystalizacji tych dwóch związków oraz określiłem struktury wysokociśnieniowe każdego z nich w dwóch ciśnieniach. Rezultatem eksperymentu był rozdział enancjomorficzny alkoholi pod wpływem wysokiego ciśnienia, co skutkowało otrzymaniem struktur w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Struktury krystaliczne obu alkoholi zdominowane są przez wiązania wodorowe O-H...O. Geometria tych oddziaływań jest taka sama: cząsteczki układają się w helisy, które możemy opisać symbolem $C_1^1(2)$ (rysunek 14). Helisy te łączą cząsteczki 2-butanolu w łańcuchy, a 2,3-butanodiolu w warstwy. Sieć trójwymiarowa złożona z tych helis lub warstw stabilizowana jest przez oddziaływania elektrostatyczne oraz oddziaływania van der Waalsa. Taka sieć jest korzystna energetycznie w odniesieniu do efektów sterycznych obserwowanych dla cząsteczek 2-butanolu i 2,3-butanodiolu. Należy podkreślić fakt bardzo trudnej krystalizacji tych związków w ciśnieniu atmosferycznym. Krystalizacja wysokociśnieniowa zakończona

M. M. M.

sukcesem i przeprowadzona w warunkach izotermicznych lub izochorycznych pokazuje skuteczność tej metody dla trudno krystalizujących związków.



Rysunek 14. Modele helisy 2-butanolu: (a) jedna helisa $C_1^1(2)$ pokazana w obrysie lewoskrętnej śruby; oraz (b) dwie takie helisy obserwowane w sieci krystalicznej 2-butanolu.

Podsumowanie

W ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13):

- a) odkryłem nową, nieznaną dotąd odmianę polimorficzną etanu, wyznaczyłem obszar jej stabilności w wysokim ciśnieniu oraz opisałem rolę oddziaływań typu $H\cdots H$ w kryształach fazy III i IV,
- b) przeprowadzając analizę strukturalną węglowodorów w odniesieniu do oddziaływań międzycząsteczkowych wyjaśniłem dlaczego propan ma najniższą temperaturę zamarzania ze wszystkich związków organicznych,
- c) na podstawie najprostszych haloalkanów, chlorometanu i bromometanu zobrazowałem konkurencję oddziaływań międzycząsteczkowych typu halogen \cdots halogen z wiązaniami wodorowymi $C-H\cdots$ halogen, które okazały się być faworyzowane przy gęstym upakowaniu obserwowanym w wysokim ciśnieniu,
- d) pokazałem na przykładzie grupy haloetanów zdominowanych przez oddziaływania halogen \cdots halogen i $C-H\cdots$ halogen, że reguła Carnelley'a może być spełniona również dla gęstości związków organicznych,
- e) użyłem określenia "krystaliczny gaz" dla 1,1,1-trichloroetanu, "luźnego kryształu" w którym wszystkie odległości międzycząsteczkowe są dłuższe niż suma promieni van der Waalsa,

M. W. S.

- f) wyjaśniłem dlaczego dla pentachloroetanu, w przeciwieństwie do większości halogenowych pochodnych węglowodorów, wysokie ciśnienie faworyzuje oddziaływania $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ w stosunku do $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$,
- g) otrzymałem kryształy 1,2,4-trichlorobenzenu o zbliżonej gęstości dwiema metodami, poprzez obniżenie temperatury oraz przez podwyższenie ciśnienia i wykazałem, że ściśliwość tak otrzymanych kryształów oraz dominujących kontaktów międzycząsteczkowych typu $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ zachodzi w różnych kierunkach,
- h) otrzymałem kryształy benzenu I i II w najniższych możliwych ciśnieniach, w których te odmiany są stabilne oraz wyjaśniłem mechanizm przemiany fazowej w oparciu o konkurencję efektu gęstego upakowania ze słabymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi,
- i) pokazałem, że w serii pirydazyna, pirydyna i benzen dominujące oddziaływania zmieniają się od $\text{C-H}\cdots\text{N}$ (dla pirydazyny i pirydyny) do $\text{C-H}\cdots\pi$ (dla pirydyny i benzenu) oraz że wysokie ciśnienie zwiększa rolę oddziaływań $\text{C-H}\cdots\text{N}$ w stosunku do $\text{C-H}\cdots\pi$,
- j) wyhodowałem monokryształy czterech faz pirymidyny oraz czterech faz pirazyny, wyznaczyłem ich struktury krystaliczne, opisałem mechanizmy przemian fazowych oraz rolę oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach tych związków,
- k) w grupie amoniak, MA, DMA oraz TMA odkryłem systematyczne zależności łączące oddziaływania międzycząsteczkowe i symetrię własną cząsteczek z właściwościami fizycznymi takimi jak np. ciśnienie krystalizacji lub temperatura topnienia, określiłem rolę oddziaływań międzycząsteczkowych (wiązań wodorowych typu $\text{N-H}\cdots\text{N}$ i $\text{C-H}\cdots\text{N}$) w asocjacji cząsteczek i tworzeniu kryształów molekularnych oraz stworzyłem diagramy fazowe zależności temperatury od ciśnienia dla metyloamin do ciśnienia 6 GPa,
- l) zaobserwowałem rozdział enancjomorficzny mieszaniny racemicznej alkoholi 2-butanolu i 2,3-butanodiolu pod wpływem wysokiego ciśnienia oraz opisałem rolę oddziaływań międzycząsteczkowych dla tworzących się kryształów.

W ramach przedstawionego cyklu prac (H1-H13) opisałem zatem rolę poszczególnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych w asocjacji molekularnej i tworzeniu kryształów. Wyznaczyłem nowe struktury ważnych i prostych związków, określiłem warunki powstawania nowych form krystalicznych oraz udoskonaliłem metodykę ładowania gazów do komory wysokociśnieniowej.

Literatura

Bent, H. A. Structural chemistry of donor-acceptor interactions. *Chem. Rev.* 1968, 68, 587–648.

M. Udo

- Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441–451.
- Bridgman, P. W. Change of phase under pressure. The phase diagram of eleven substances with especial reference to the melting curve. *Phys. Rev.* **1914**, *3*, 126–141, 153–203.
- Bujak, M., Podsiadło, M., Katrusiak, A. Crystalline gas of 1,1,1-Trichloroethane. *CrystEngComm*. **2011**, *13*, 396–398.
- Carnelley, T. Chemical Symmetry, or the Influence of Atomic Arrangement on the Physical Properties of Compounds. *Philos. Mag.* 5th series, **1882**, *13*, 112–130 i 180–193.
- Cox, E. G. The Crystalline Structure of Benzene. *Proc. R. Soc.* **1932**, *A135*, 491–497.
- Desiraju, G. R. Chemistry beyond the molecule. *Nature* **2001**, *412*, 397–400.
- Desiraju, G. R., Parthasarathy, R. The nature of halogen-halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms? *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725–8726.
- Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 256–262.
- Grell, J., Bernstein, J., Tinhofer, G. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns: some mathematical concepts. *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 1030–1043.
- Grimwood, D. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A., Wolff, S. K. *CrystalExplorer*, University of Western Australia, Crowley, ver. 2.1, **2008**.
- Grineva, O. V., Zorkii, P. M. Isostructural and nonisostructural compounds in series of halogenated organic crystal substances. Structure of hal-aggregates. *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 16–23.
- Grineva, O. V., Zorkii, P. M. Aggregation of halogen atoms in crystalline isomers. *J. Struct. Chem.* **2002**, *43*, 995–1005.
- Katrusiak, A. High-Pressure Crystallography. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 135–148.
- Kaźmierczak, M., Katrusiak, A. The Most Loose Crystals of Organic Compounds. *J. Phys. Chem.* **2013**, *C117*, 1441–1446.
- Kaźmierczak, M., Katrusiak, A. Bimodal Distribution of the Shortest Intermolecular Contacts in Crystals of Organic Compounds. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 2223–2229.
- Kitajgorodski, A. I. Krysztaly molekularne. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, Polska, **1976**.
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., Wood, P. A. *Mercury CSD 2.0* – new features for the visualization and investigation of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466–470.

- Metrangolo, P., Meyer, F., Pilati, T., Resnati, G., Terraneo, G. Halogen bonding in supramolecular chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G. Halogen bonding and other noncovalent interactions involving halogens: a terminology issue. *CrystEngComm.* **2006**, *8*, 946–947.
- Nyburg, S. C., Wong-Ng, W. Anisotropic atom-atom forces and the space group of solid chlorine. *Proc. R. Soc. London Ser.* **1979**, *A367*, 29–45.
- Olejniczak, A., Dziubek, K., Paliwoda, D., Zieliński, W., Podsiadło, M., Katrusiak, A. Krystalografia wysokich ciśnień, czyli jak zobaczyć strukturę materii... głębiej. *Wiadomości Chemiczne* **2014**, *68*, 5-6, 487–505.
- Piermarini, G. J., Block, S., Barnett, J. D., Forman, R. A. Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- Piermarini, G. J., Mighell, A. D., Weir, C. E., Block, S. Crystal Structure of Benzene II at 25 Kilobars. *Science* **1969**, *165*, 1250–1255.
- Podsiadło, M., Katrusiak, A. High-pressure crystal structure of methyl iodide: molecular aggregation in the crystals of halomethanes and their isostructural relations *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 1951–1957.
- Price, S. L., Stone, A. J., Lucas, J., Rowland, R. S., Thornley, A. E. The nature of Cl...Cl intermolecular interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4910–4918.
- Reddy, C. M., Kirchner, M. T., Gundakaram, R. V., Padmanabhan, K. A., Desiraju, G. R. Isostructurality, polymorphism and mechanical properties of some hexahalogenated benzenes: the nature of halogen...halogen interactions. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2222–2234.

M. Udo