



ZOFIA LIPKOWSKA

BADANIA RENTGENOSTRUKTURALNE  
NADCHŁORANOW ORGANICZNYCH KOMPLEKSOW NIKŁOWYCH

Praca przedstawiona Radzie Naukowej  
Instytutu Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk  
celem uzyskania stopnia  
doktora nauk chemicznych

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.97/75**



80000000109518

Instytut Chemii Organicznej PAN  
Warszawa 1975



B Og 97/75

Promotor:

Doc. dr hab. Zygmunt Kałuski

Opiekun naukowy:

Dr Janusz Krajewski

Promotorowi

Docentowi Doktorowi Habilitowanemu

Zygmuntowi Kałuskiemu

i opiekunowi naukowemu

Doktorowi Januszowi Krajewskiemu

składam najserdeczniejsze podziękowania

za wybór tematu, opiekę, cenne wskazówki

i dużo wyrozumiałości

w toku wykonywania niniejszej pracy

## SPIS TREŚCI

	str.
I. WSTĘP .....	1
II. CEL PRACY .....	6
III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....	7
III.1. Chemiczne i spektroskopowe badania kompleksów metali przejściowych z 14-członowymi zasadami Schiffa .....	7
III.2. Badania rentgenostrukturalne kompleksów metali przejściowych z 14-członowymi zasadami Schiffa .....	11
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	15
IV.1. Problemy obliczeń rentgenostrukturalnych .....	17
IV.1.1. Wstępne przetworzenie danych .....	17
IV.1.2. Funkcja wektorów międzyatomowych - synteza Pattersona .....	20
IV.1.3. Obliczenie teoretycznych amplitud struktury ..	20
IV.1.4. Funkcja rozkładu gęstości elektronowej - synte- za Fouriera .....	21
IV.1.5. Uściślanie współrzędnych metodą najmniejszych kwadratów .....	23
IV.1.6. Program obliczający długości wiązań i kąty między wiązaniami .....	24
IV.1.7. Programy pomocnicze .....	25
IV.2. Badania własne .....	26
IV.2.1. Rentgenograficzne ustalenie danych krystalogra- ficznych .....	26
IV.2.2. Analiza rentgenostrukturalna izomeru A $\alpha$ .....	27
A/ Zebranie danych eksperymentalnych .....	27
B/ Rozwiązanie funkcji wektorów międzyatomowych - syntezy Pattersona .....	28
C/ Obliczenie rozkładu gęstości elektronowej - ustalenie współrzędnych atomów lekkich .....	29
D/ Uściślanie współrzędnych metodą najmniej - szych kwadratów .....	31

## SPIS TREŚCI

	str.
IV.2.3. Geometria cząsteczki izomeru A $\alpha$ .....	34
IV.2.4. Budowa krystaliczna izomeru A $\alpha$ .....	44
IV.2.5. Analiza rentgenostrukturalna izomeru B $\alpha$ ..	47
A/ Zebranie danych eksperymentalnych .....	47
B/ Rozwiązanie funkcji wektorów międzyatomo- wych .....	48
C/ Obliczenie rozkładu gęstości elektronowej - ustalenie współrzędnych atomów lekkich	48
D/ Uściślanie współrzędnych metodą najmnie- jszych kwadratów .....	49
IV.2.6. Geometria izomeru B $\alpha$ .....	53
IV.2.7. Budowa krystaliczna izomeru B $\alpha$ .....	59
V.    PODSUMOWANIE .....	63
VI.   TABLICE .....	66
VII.  LITERATURA CYTOWANA .....	82

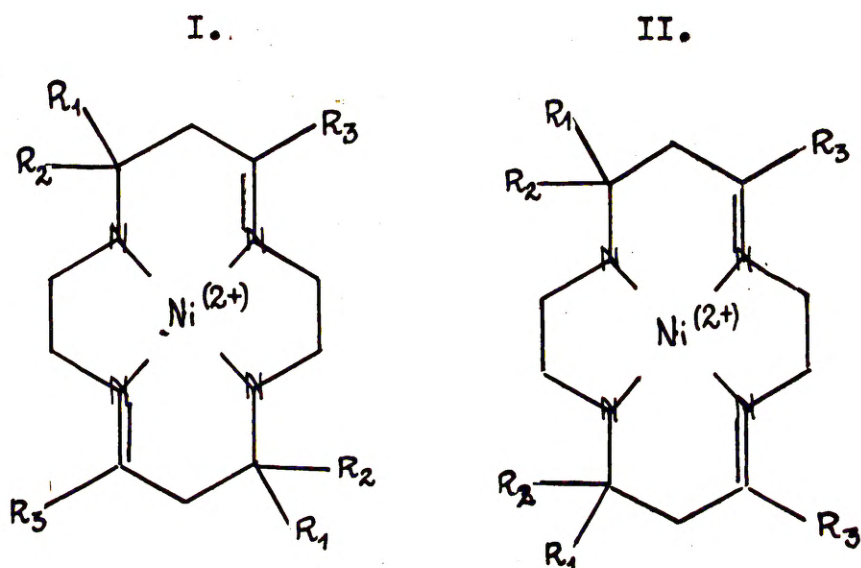
## I. WSTĘP

Wraz z odkryciem naturalnych związków heterocyklicznych, takich jak porfiryny, hemina, chlorofil czy witamina B<sub>12</sub> rozpoczęto badania nad cyklicznymi związkami organicznymi zawierającymi azot. Jednocześnie rozpoczęto poszukiwania związków prostszych, takich które mogłyby służyć jako związki modelowe w badaniach nad konformacją tych i bardziej skomplikowanych układów.

Związki heterocykliczne ze względu na swoją ważną rolę biologiczną były również od początku obiektem badań rentgenografów. I tak do chwili obecnej znane są pełne struktury kompleksów metalicznych ftalocyjanin<sup>1/ 2/ 3/ 4/</sup> i samej ftalocyjaniny<sup>5/</sup>, porfiry<sup>6/</sup> i jej kompleksów<sup>7/ 8/ 9/ 10/</sup> oraz analogów<sup>11/</sup>, heminy<sup>12</sup> chlorofilu<sup>13/</sup> i witaminy B<sub>12</sub><sup>14/</sup>. Wiele analogów szeregu porfiry zostało zsyntetyzowanych i nie mają one odpowiedników naturalnych

W roku 1960 N. F. Curtis<sup>15/ 16/</sup> zaproponował reakcję kondensacji ketonów  $\alpha,\beta$ -nienasyconych z mononadchloranem etylenodwuaminy, prowadzącą do dwunadchloranów 14-członowych, cyklicznych zasad Schiffa. W reakcji z octanem niklowym otrzymano cykliczne kompleksy niklu /II/. Curtis<sup>17/</sup> przypisał produktom reakcji konformacje 4, 11- /I/ i 4, 14-dienów /II/. Kluczowym związkiem stał się dwunadchloran 5,7,7,12,14,14-sześciometylo-1,4,8,11-tetra-azacyklotetradeka-4,11-dienu niklu /II/, z którego Curtis wyodrębnił dwa izomery będące





w roztworach w stanie równowagi. Izomeria ta spowodowana była obecnością dwóch chiralnych atomów azotu w drugorzędowych grupach aminowych. Ligandom w tych izomerach przypisano struktur N-mezo i N-racemiczną.

Kompleksy te mają bardzo ciekawe własności chemiczne i fizyczne. Nie ulegają hydrolizie podczas działania rozcieńczonymi kwasami i rozkładają się nieznacznie pod wpływem alkaliów. Bardzo łatwo natomiast ulegają uwodornieniu i utlenieniu. Grupa metylowa przy węglu  $sp^2$  wyraźnie zwiększa trwałość kompleksu<sup>18/</sup>.

Kompleksy z innymi metalami przejściowymi, jak np. Cu/II/ lub Co/II/ są mniej trwałe od kompleksów niklowych.

Zsyntetyzowano<sup>19/</sup> również kompleksy w których atomy azotu zastąpione zostały dwoma lub czterema atomami tlenu lub siarki. Kompleksy takie otrzymano z jonami metali przejściowych i ziem

alkalicznych.

Pod działaniem jonów cyjankowych<sup>20/ 21/ 22/</sup> z kompleksów takich wydzielić można wolne zasady Schiffa w postaci cyklicznych 14-członowych tetraamin. Uwodornione 14-członowe zasady Schiffa są pochodnymi cyklamu, cyklicznej tetraaminy z czterema takimi samymi donorowymi atomami azotu. Mogą one tworzyć z jonami metali przejściowych sztywne kompleksy płaskie lub oktaedryczne. Coops<sup>23/</sup> porównując ciepła spalania cykloalkanów o łańcuchach średniej wielkości, zauważył, że wielkość ciepła spalania zależy od wielkości pierścienia i jest w szeregu rosnących wartości rozmiarów pierścienia, najniższa dla pierścieni 14-członowych. Wielkość ciepła spalania jest nieco tylko wyższa od ciepła spalania cykloheksanu i świadczy o trwałej strukturze bez wewnętrznych naprężeń dla takich pierścieni.

Dunitz i Mayer badali rentgenograficznie struktury dwubromowodor-ku 1,8-diazacyklotetradekanu<sup>24/ 25/</sup> oraz 1,8-diazacyklotetradeka-1,8-diolu. Stwierdzili oni, że pierścienie posiadające  $n=4m+2$  atomów węgla w pierścieniu mają przy symetrii  $2/m / C_{2h} /$  układ atomów analogiczny do beznapięzeniowej struktury diamentu.

Poniżej podana jest tablica współrzędnych atomów 1,8-diazacyklo-tetradekanu w porównaniu ze współrzędnymi zajmowanymi przez atomy węgla w sieci diamentu /wg Dunitza/: Autorzy<sup>24/</sup> podają, że średnia wartość odchylenia standardowego położenia atomów węgla lub azotu od analogicznych położenia atomów węgla w struk-

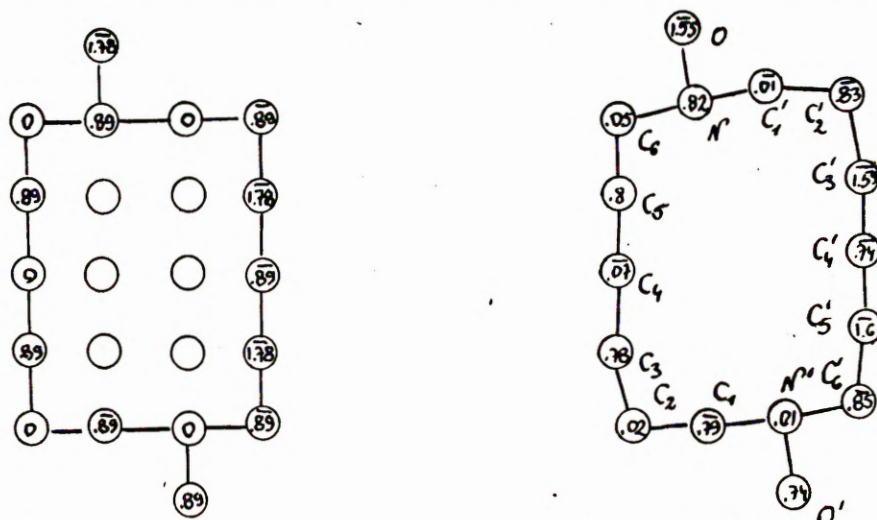
Tablica 1

Porównanie współrzędnych atomów 1,8-diazacyklotetradekanu i diamentu<sup>24/</sup>.

Atom	1,8-diazacyklotetradekan			diament		
	X	Y	Z	X	Y	Z
C <sub>1</sub>	0.56Å	1.88Å	2.48Å	0.445	1.892	2.552
C <sub>2</sub>	1.33	2.04	1.25	1.333	1.892	1.261
C <sub>3</sub>	0.44	2.03	0.04	0.445	1.892	0.000
C <sub>4</sub>	1.37	1.93	-1.22	1.333	1.892	-1.261
N/C <sub>5</sub>	0.50	1.82	-2.42	0.445	1.892	-2.522
C <sub>6</sub>	-0.43	0.61	-2.55	-0.445	0.631	-2.522
C <sub>7</sub>	0.37	-0.64	-2.68	0.445	-0.631	-2.522

turze diamentu wynosi około 0.13Å i tylko dla atomu węgla C<sub>7</sub> osiąga wartość 0.18Å. Jest to dopasowanie prawie idealne i konformacja taka jest postulowana również dla pierścieni większych, zawierających n=4m+2 elementów w pierścieniu.

Brown<sup>26/</sup> oprócz podobnej tablicy zestawionej dla rozwiązanej przez siebie struktury 1,8-dihydroksy-1,8-diazacyklotetradekanu, podał odchylenia od struktury diamentu /rysunek 1/.



Rys. 1. Porównanie struktury diamentu i 1,8-dihydroksy-1,8-diazacyklotetradekanu.

Wszyscy badacze udowadniają, że zastąpienie atomów węgla w strukturze diamentu atomami azotu lub wprowadzenie wiązań podwójnych nie zaburza diamentowej konformacji w sposób radykalnie zmniejszający trwałość struktury. Dowodem może być wyjątkowa trwałość kompleksów 4,11- lub 4,14-dienów.

W przypadku gdy  $n=4m$  / np dla pierścieni 12-członowych /, cząsteczka posiada symetrię  $222 / D_2 /$  i pełna analogia ze strukturą diamentu jest niemożliwa. Cząsteczki takie bardzo chętnie koordynują niewielkie cząsteczki rozpuszczalnika, zajmujące luki w strukturze.

Większość kompleksów niklowych 4,11- i 4,14-dienów jest diamagnetyczna<sup>18/</sup>, co sugeruje że atomy azotu i jon metalu ułożone są planarnie. Płasko-kwadratowa strefa koordynacyjna niklu /II/ jest zaburzona przez niewielkie zniekształcenia kątów między atomami azotu  $N/sp^3/-Ni-N/sp^2/ \neq 90^\circ$ , spowodowane obecnością wiązania podwójnego i różnymi rozmiarami pierścieni węglowych.

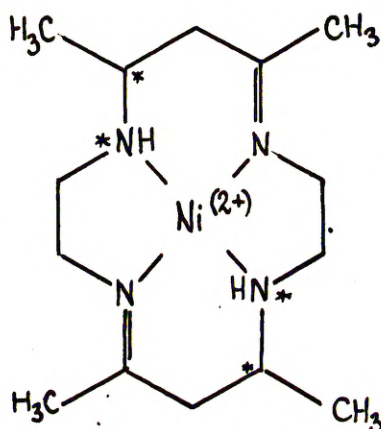
Ze względu na odchylenia konformacji pierścienia sześcioczłonowego od konformacji cykloheksanu, spowodowane przez płaską koordynację atomu niklu/II/, podstawniki w pozycjach 7,7' i 14, 14' rozważa się jako pseudoaksjalne lub pseudoekwatorialne.

Małe jednoatomowe lub liniowe aniony<sup>0</sup> dużej sile ligandu jak np aniony chlorowców mogą tworzyć kompleksy oktaedryczne.

Liniowy anion  $SCN^-$  w niektórych przypadkach tworzy diamagnetyczne płaskie kompleksy / gdy anion  $SCN^-$  nie jest koordynowany /, ale na ogół tworzy oktaedryczne kompleksy paramagnetyczne.

## II. CEL PRACY.

W roku 1969 ukazała się publikacja Kolińskiego i Daszkiewicz<sup>22/</sup> o syntezie dwunadchloranu 5,7,12,14-czterometylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienu niklu /II/ /rys.2/.



Rys.2. Kation 5,7,12,14-czterometylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienu niklu /II/.

Związek ten jest bardzo ciekawy ze względu na obecność czterech atomów asymetrycznych: dwóch atomów azotu i dwóch atomów węgla, oraz ze względu na utrwalone konformacje drugorzędowego azotu. Nowością w stosunku do związków wcześniej badanych<sup>I5/ I6/</sup> jest obecność dwóch dodatkowych asymetrycznych atomów węgla, które powiększają liczbę możliwych izomerów i przez to komplikują badania nad ich konformacją. W celu stwierdzenia budowy przestrzennej wyodrębnionych izomerów podjęto więc badania rentgenostrukturalne. W przypadku potwierdzenia na drodze analizy rentgenowskiej wniosków wypływających z innych badań, związki te mogłyby służyć jako związki modelowe. Jednocześnie dałoby to materiał porównawczy w dalszych pracach nad rozdzielaniem i ustalaniem konformacji izomerów powstających w reakcji Curtisa.

### III. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.

#### III.I. Chemiczne i spektroskopowe badania kompleksów metali przejściowych z I4-członowymi zasadami Schiffa.

Najczęściej badanymi kompleksami I4-członowych zasad Schiffa były kompleksy dwuwartościowego niklu. Większość zsyntetyzowanych kompleksów ma barwę od słomkowo-żółtej do czerwono-pomarańczowej. Charakteryzują się one absorpcją 440 nm w widmie UV. Są to właściwości charakterystyczne dla płaskich czterokoordynacyjnych kompleksów niklu dwuwartościowego<sup>27/</sup>.

W stanie podstawowym w kompleksach o konformacji płaskiej Ni/II/ występuje na poziomie singletowym i powinien odznaczać się właściwościami diamagnetycznymi. W rzeczywistości, większość kompleksów nadchloranowych jest diamagnetyczna. W przypadku silnie koordynujących anionów o małych rozmiarach lub małych wymaganiach sterycznych liczba koordynacyjna Ni/II/ wynosi 6. Wielościann koordynacyjny jest wtedy oktaedrem zdeformowanym i kompleks jest paramagnetyczny. Fakt ten potwierdziło rozwiązanie rentgenograficznej struktury dwuchloru 1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu niklu/II/<sup>28/</sup>. Również Hanic i Mikloš<sup>29/</sup> donoszą o otrzymaniu paramagnetycznego, fioletowego izomeru mezo dwurodanku 5,7,7,12,14,14-sześciometylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienu niklu/II/, który był nietrwały i szybko przecho-

dził w roztworze w diamagnetyczną żółtą formę. Płaskość koordynacyjną niklu/II/ potwierdzono rentgenograficznie dla wszystkich nadchloranów<sup>30/ 31/ 32/ 33/ 34/</sup>.

Obecność dwóch chiralnych atomów azotu powoduje, że powstają dwie trwałe w stanie krystalicznym konformacje ligandu zwane N-mezo i N-rac<sup>36/</sup>. Bush i wsp.<sup>36/</sup> rozdzielili racemiczny izomer na enancjomery i stwierdzili również, że w temperaturze pokojowej widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wykazuje dwa różne sygnały od grup gem-dwumetylowych. Oznacza to trwałość konformacyjną izomerów w tych warunkach. Bush i wsp.<sup>37/</sup> badali widmo magnetycznego rezonansu jądrowego wymienionych izomerów w różnych rozpuszczalnikach i przypisał sygnał przy wyższym polu pseudoekwatorialnym grupom metylowym, sygnał zaś przy polu niższym, grupom pseudoaksjalnym.

Grupa pseudoaksjalna znajduje się poza płaszczyzną centralną  $NiN_4$ , w pobliżu atomu niklu. Bush i wsp. posłużyli się w badaniach analogią do płasko-kwadratowych kompleksów Pt/II/<sup>38/</sup> dla których zaobserwowano znaczny efekt odsłaniający jonu platyny na protony leżące w pobliżu, a znajdujące się poza pięcioatomową centralną płaszczyzną ligandu  $PtL_4$ .

Identyfikacja sygnałów protonów grup metylowych w położeniu  $\alpha$  do podwójnego wiązania jest prosta na podstawie widma związku deuterowanego.

Związki będące przedmiotem mojej pracy otrzymano w 1969 roku

/ Koliński i Daszkiewicz<sup>22/</sup> /. Kondensując etylidenoaceton z etylenodwuaminą w środowisku wodno-alkoholowym w obecności kwasu nadchlorawego i jonów niklawych otrzymano dwunadchloran 5,7,12,14-czterometylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dienu niklu/II/. W momencie rozpoczęcia niniejszej pracy z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębniono trzy izomery oznaczone symbolami  $A\alpha$ ,  $A\beta$ , oraz  $B\alpha$ <sup>39/</sup>. Kompleks ten posiada cztery atomy chiralne - dwa atomy azotu i dwa węgla. Determinuje to występowanie dziesięciu enancjomerów - dwóch form mezo i czterech mieszanin racemicznych. Do chwili obecnej wyodrębniono już pięć diastereoizomerów<sup>40/</sup>. Dla trzech z nich wykonano<sup>39/</sup> badania absorpcji w ultrafiolecie, podczerwieni, pomiary magnetycznego rezonansu jądrowego i podatności magnetycznej. Ponieważ izomer  $A\alpha$  i  $A\beta$  przechodziły w siebie w środowisku zasadowym, zaś izomer  $B\alpha$  był w tych warunkach trwały, sugerowano, że  $A\alpha$  i  $A\beta$  różnią się konfiguracją jednego z atomów azotu, zaś grupy A i B różnią się konfiguracją asymetrycznego atomu węgla.

Przyjęcie to potwierdzono wyodrębnieniem dwóch różnych zasad Schiffa A i B. Z widm magnetycznego rezonansu jądrowego wynika, że izomer  $A\alpha$  występował z jedną pseudoekwatorialną i jedną pseudoaksjalną grupą metylową. W pozostałych dwóch izomerach grupy metylowe są parami równocenne - w izomerze  $A\beta$  obie są pseudoekwatorialne, natomiast w izomerze  $B\alpha$  obie są pseudoaksjalne. Na tej podstawie każdemu z izomerów autorzy



przypisał po dwie możliwe struktury<sup>39/</sup>/tablica 2/.

Tablica 2

Kompleks	Przesunięcia chemiczne grup CH <sub>3</sub>			ε Pasma d → d	Alternatywne struktury
	CH <sub>3</sub> imin.	CH <sub>3</sub> ax.	CH <sub>3</sub> eq.		
Aα	2.22s/6/	1.73d/3/	1.25d/3/	90	C-rac-N-mezo C-mezo-N-rac
Aβ	2.20s/6/	-	1.20d/3/	87	C-rac-N-rac C-mezo-N-mezo
Bα	2.20s/6/	1.87d/6/	-	85	C-mezo-N-mezo C-rac-N-rac

Podczas rozszyfrowania widm magnetycznego rezonansu jądrowego posłużono się również analogią do płasko-kwadratowych kompleksów platyny, przypisując impulsy przy niższym polu <sup>pseudo-</sup>aksjalnym grupom metylowym, zaś przy polu wyższym grupom pseudoekwatorialnym.

Ponieważ jednocześnie stwierdzono że intensywność pasm absorpcji przejść d → d jest na ogół wyższa dla związków kompleksowych bez środka symetrii, oraz udało się rozdzielić na antypody optyczne izomer Bα, sugerowano dla tych trzech kompleksów następujące konformacje:

Aα : N-rac-C-mezo; Aβ : N-mezo-C-mezo; Bα : N-rac-C-rac.

Ponieważ postulowane struktury przyjęte zostały na podstawie analogii eksperymentalnych ze związkami o znanej budowie, lub na podstawie pewnych założeń teoretycznych, celowym stało się jednoznaczne ustalenie budowy przestrzennej otrzymanych izomerów. Podjęto w tym celu badania rentgenostrukturalne. Najbardziej

celowym wydawało się rozwiązanie w pierwszej kolejności struktury izomeru  $A\alpha$ , jako najbardziej bogatego w informacje odnośnie położenia grup metylowych. W ten sposób izomer  $A\beta$  różniący się tylko konfiguracją na jednym z atomów azotu, miałby ustaloną strukturę. Potwierdzeniem byłoby rentgenograficzne zbadanie struktury izomeru  $B\alpha$ .

### III.2. Badania rentgenostrukturalne kompleksów metali przejściowych z 14-członowymi zasadami Schiffa.

W badaniach nad ustaleniem struktury izomerów otrzymanych w reakcji Curtisa, od samego początku brali udział krystalografowie. Rentgenograficzne badania struktury na ogół bardzo dobrze potwierdziły wnioski wypływające z innych badań fizykochemicznych, dając dodatkowe informacje odnośnie charakteru i siły wiązań wewnątrz cząsteczki, czy oddziaływań międzycząsteczkowych.

Z drugiej jednak strony wiadomo, że zachowanie się cząsteczek w roztworach może być nieco inne niż na to wskazują dane rentgenograficzne, co jest spowodowane innym rozłożeniem cząsteczek w roztworze i oddziaływaniem rozpuszczalnika.

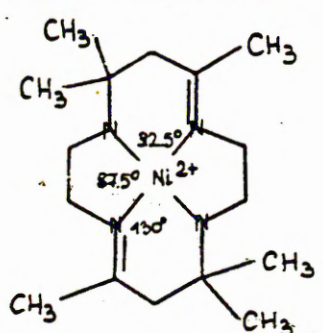
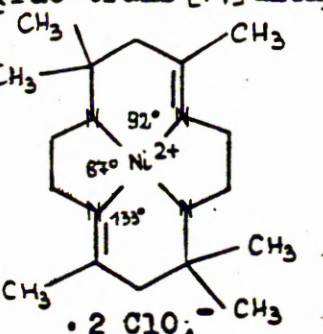
Tablica 3 podaje struktury kompleksów metali przejściowych z 14-członowymi zasadami Schiffa rozwiązane do chwili obecnej.

Obok wzoru strukturalnego badanego związku podane są dane krystalograficzne, rodzaj izomerii, uśrednione kąty i odległości między atomami charakteryzujące konformacje cząsteczki.

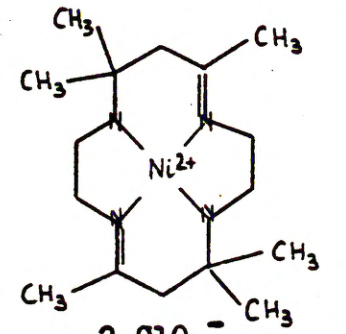
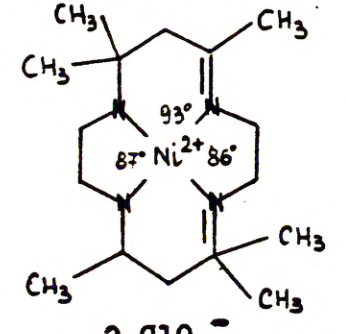
Z przytoczonej tablicy widać, że bez względu na rodzaj izomerii

Tablica 3.

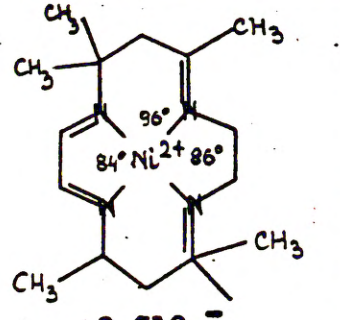
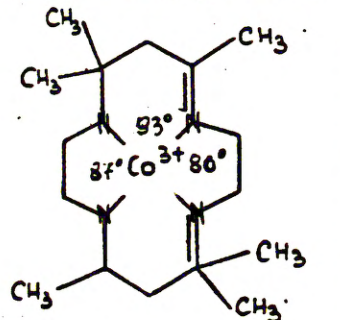
Wyniki badań rentgenostrukturalnych kompleksów metali przejściowych z 4,11- i 4,14-dienami

L.p.	Wzór związku	Parametry komórki	Symetria	Charakterystyczne długości wiązań						Literatura
				Ni-N(sp) <sup>2</sup>	Ni-N(sp) <sup>3</sup>	N(sp) <sup>2</sup> -C(sp) <sup>2</sup>	N(sp) <sup>2</sup> -C(sp) <sup>3</sup>	C(sp) <sup>2</sup> -C(sp) <sup>3</sup>	C(sp) <sup>3</sup> -C(sp) <sup>3</sup>	
1.	 <p><math>\cdot (\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}</math>  <math>\text{Ni}[(\text{rac-trans } [14] \text{ dien})]^{2+}</math></p>	$a = 7.334 \text{ \AA}$ $b = 8.808$ $c = 21.039$ $\alpha = 63.7^\circ$ $\beta = 103.8^\circ$ $\gamma = 110.2^\circ$ $N = 2$ $P\bar{1}$	Mieszani- na race- miczna $A\alpha$	1.86	1.90	1.28-1.30	1.46-1.47	1.48-1.51	1.51-1.56	29
2.	 <p><math>\cdot 2 \text{ ClO}_4^-</math>  <math>\text{Ni}[(\text{rac-trans } [14] \text{ dien})]^{2+}</math></p>	$a = 19.73 \text{ \AA}$ $b = 17.01$ $c = 13.69$ $N = 8$ $Pbca$	Mieszani- na race- miczna $A\alpha$	1.85	1.90	1.26-1.29	1.47-1.50	1.47-1.51	1.48-1.56	30

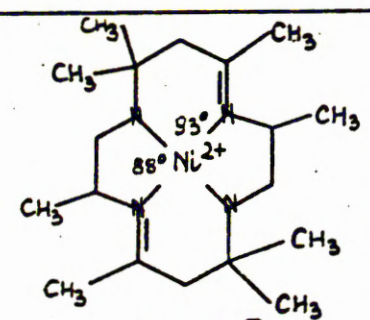
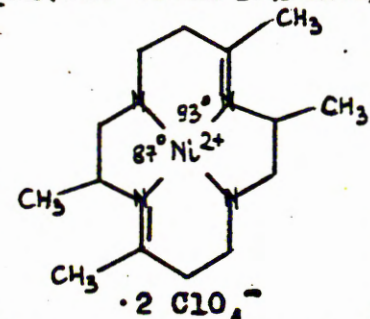
Tablica 3. C.d.

L.p.	Wzór związku	Parametry komórki	Symetria	Charakterystyczne długości wiązań						Litera
				Ni-N <sub>sp</sub> <sup>2</sup>	Ni-N <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	N <sub>sp</sub> <sup>2</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>2</sup>	N <sub>sp</sub> <sup>2</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	C <sub>sp</sub> <sup>2</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	C <sub>sp</sub> <sup>3</sup> -C <sub>sp</sub> <sup>3</sup>	
3.	 <p><math>\cdot 2 \text{ClO}_4^-</math> [Ni(mezo-trans [14] dien)]<sup>2+</sup></p>	<p>a= 9.65 b=10.76 c=10.90 <math>\beta=99.9^\circ</math> N=2 P2<sub>1</sub>/c</p>	<p>C<sub>1</sub> Forma mezo A <math>\beta</math></p>							31
4.	 <p><math>\cdot 2 \text{ClO}_4^-</math> [Ni(rac-cis [14] dien)]<sup>2+</sup></p>	<p>a=10.60A b=11.11 c=19.16 <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math> N=4 Pbcn</p>	<p>C<sub>2</sub> Mieszani- na race- miczna B <math>\alpha</math></p>	1.89	1.93	1.30	1.45	1.50	1.54	32

Tablica 3.  
C.d.

L.p.	Wzór związku	Parametry komórki	Symetria	Charakterystyczne długości wiązań						Litera-tura
				Ni-Nsp <sup>2</sup>	Ni-Nsp <sup>3</sup>	Nsp <sup>2</sup> -Csp <sup>2</sup>	Nsp <sup>2</sup> -Csp <sup>3</sup>	Csp <sup>2</sup> -Csp <sup>3</sup>	Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>3</sup>	
5.	 <p><math>\cdot 2 \text{ClO}_4^-</math> [Ni(rac-cis [14]tetrad)]<sup>2+</sup></p>	<p>a=10.62Å b=11.18 c=18.81 <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math> N=4 Pbcn</p>	<p>C<sub>2</sub> B<math>\alpha</math></p>	1.88	-	1.30-1.31	1.46-1.49	1.49-1.50	1.48-1.56	33
6.	 <p><math>\cdot (\text{CN})_2 \cdot \text{ClO}_4^-</math> [Co(meso-cis [14]dien(CN)<sub>2</sub>)]</p>	<p>a=12.80Å b=21.28 c=18.45 <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math> N=8 Pbca</p>	<p>Mieszana racemiczna</p>	1.94	1.97	1.26	1.48	1.52	1.51-1.60	34

Tablica 3. C.d.

L.p.	Wzór związku	Parametry komórki	Symetria	Charakterystyczne długości wiązań						Literatura
				Ni-Nsp <sup>2</sup>	Ni-Nsp <sup>3</sup>	Nsp <sup>2</sup> -Csp <sup>2</sup>	Nsp <sup>2</sup> -Csp <sup>3</sup>	Csp <sup>2</sup> -Csp <sup>3</sup>	Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>3</sup>	
7.	 <p><math>\cdot 2 \text{ClO}_4^-</math> [Ni(rac-trans [14]dien)]<sup>2+</sup></p>	$a=16.401\text{\AA}$ $b=10.856$ $c=15.072$ $\beta=91.07^\circ$ $N=4$ $P2_1/c$	Mieszani -na race -miczna  $C_2$	1.89	1.93	1.26-1.27	1.50-1.51	1.49-1.52	1.5-1.56	35
8.	 <p><math>\cdot 2 \text{ClO}_4^-</math> [Ni(meso-trans [14]dien)]<sup>2+</sup></p>	$a=7.68\text{\AA}$ $b=8.04$ $c=17.49$ $\beta=95.75^\circ$ $N=2$ $P2_1/c$	$C_1$ Forma mezo	1.87	1.91	1.33	1.53	1.43-1.51	1.46-1.48	30

szczególnie dobrze zachowana jest konformacja płaska centralnej części ligandu  $\text{MeL}_4$ . Odchylenia długości wiązań od średniej nie przekraczają kilku setnych angströma. Nieco większe są odchylenia od średniej długości wiązań dla pierścieni pięcio- i sześcioczłonowych. Prawdopodobnie jest to spowodowane faktem, że struktury rozwiązane wcześniej opierają się na danych doświadczalnych zbieranych metodą fotograficzną, natomiast publikowane ostatnio rozwiązywane są na podstawie danych dyfraktonetrycznych. Przy rozwiązywaniu struktur szczególnie ostro ujawnił się problem wiązania anionów przez heterokation. Badano na ogół kompleksy z anionami  $\text{ClO}_4^-$ , a więc diamagnetyczne o strukturze płaskiej.

Diamagnetyczny kompleks rodankowy / pozycja 1 w tab. 3 / posiada jedną z grup rodankowych w odległości  $3.26\text{\AA}$  od atomu Ni, druga natomiast znajduje się powyżej  $4.5\text{\AA}$  i jest wiązana siłami elektrostatycznymi. W nadchloranie / poz. 2 / sieć zawiera kationy 14-członowe oraz aniony  $\text{ClO}_4^-$  wiązane siłami elektrostatycznymi, siłami Van der Waalsa i słabymi wiązaniami wodorowymi. Każdy anion tworzy wiązanie wodorowe poprzez azoty drugorzędowe / odległość  $\text{O3}\cdots\text{N1} = 3.04\text{\AA}$ ;  $\text{O6}\cdots\text{N3} = 3.03\text{\AA}$  /.

Najkrótsze niewiążące odległości od kationu są między atomami tlenu i węgla /  $\text{O6} - \text{C13} = 3.25\text{\AA}$ ;  $\text{O7} - \text{C11} = 3.18\text{\AA}$  / oraz między atomami tlenu i niklu /  $\text{O8} - \text{Ni} = 3.26\text{\AA}$  /.

Nadchlorany niklowych kompleksów 4,14 dienów / poz. 4 i 5 /

mają podobne stałe sieci i tę samą grupę przestrzenną, co świadczy o tym, że są izomorficzne. Również pozycje atomów są w obydwu przypadkach prawie identyczne. Dla obydwu przypadków również kompleks leży na dwukrotnej osi symetrii.

Maxwell i Bailey<sup>33/ 41/</sup> sugerują, że różnica między tymi izomerami polega głównie na małych odchyleniach w upakowaniu grup nadchloranowych. W kompleksie 4 można sugerować istnienie bardzo słabego wiązania wodorowego  $O1 \cdots N2 = 3.19 \text{ \AA}$ . Wśród krótkich oddziaływań niewiążących wyróżnia się odległość  $O3 - C8 = 3.26 \text{ \AA}$  / przy czym C8 jest atomem węgla etylenowym w pierścieniu pięcioczłonowym /.

W kompleksie 5 brak również prostych oddziaływań między atomem niklu a grupami  $ClO_4^-$ . Z ułożenia cząsteczek w komórce elementarnej wynika, że kationy ułożone są sandwiczowo, prostopadle do osi a, natomiast grupy  $ClO_4^-$  leżą między nimi związane centrum symetrii. Tlen O1 skierowany jest w kierunku grupy metylowej C7 i odległość  $O1 - C7$  wynosi  $3.26 \text{ \AA}$ . Odległość ta nie jest jednak w sposób wyraźny niższa od oczekiwanej dla oddziaływań Van der Waalsa wartości  $CH_3 - O = 3.4 \text{ \AA}$ <sup>42/</sup>.

Oktaedryczny kompleks 6 z dwiema grupami  $CN^-$  i jedną grupą  $ClO_4^-$  ma zachowaną płaską centralną część ligandu. Grupa  $ClO_4^-$  jest słabo wiązana poprzez węgiel metylu C15 /  $O3 - C15 = 3.20 \text{ \AA}$  /. Bardzo ciekawy przykład wiązania wodorowego wykazuje nadchloranowy kompleks 7. Każdy kation jest tutaj wiązany przez drugo-



rzędowe grupy aminowe. Sposób wiązania jest taki, że dwa atomy tlenu są wiązane przez ten sam atom azotu tworząc jedno silne i jedno nieco słabsze wiązanie wodorowe. Dla przykładu:

$$N1---O2 = 2.25\text{\AA}$$

$$N3---O5 = 2.33\text{\AA}$$

$$N1---O3 = 2.62\text{\AA}$$

$$N3---O6 = 2.65\text{\AA}$$

Pozycja 8 w tablicy 3 zawiera dane nieuściślone  $/R=0.175/$ , stąd duże odchylenia długości wiązań od wartości średniej. Można jednak już powiedzieć, że i w tym przypadku anion nadchloranowy jest wiązany przez kation słabym wiązaniem wodorowym poprzez atom azotu  $/ N1---O3 \approx 3.2\text{\AA} /$ .

We wszystkich kompleksach widoczna jest tendencja do układania się atomów węgla  $sp^2$  i grup metylowych z nimi związanych w płaszczyźnie  $MeL_4$ .

Z przytoczonych przykładów wynika, że poza jednym przypadkiem  $/$ pozycja 7 $/$ aniony nadchloranowe wiązane są dość słabo przez heterokationy.

W roku 1973 ukazały się prace o rozwiązaniu pełnych struktur trzech izomerów niklowych kompleksów nie zawierających wiązań podwójnych<sup>44/</sup> i kompleksu  $Cu/II/$  zawierającego bardzo ciekawy mostek chlorowy między atomami miedzi dwóch sąsiednich cząsteczek<sup>46</sup>.

Z punktu widzenia analizy rentgenostrukturalnej bardzo ciekawym wydaje się fakt rozdzielenia dwóch enancjomerów nadchloranu rac-5,7,7,12,12,14-sześciometylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradekanu  $Ni/II/$ <sup>45/</sup>, jako potencjalnego obiektu do porównania konfiguracji znalezionej z badań rentgenowskich z wynikami innych badań.

#### IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W roku 1912 Max von Laue, Friedrich i Knipping wykazali doświadczalnie, że promieniowanie rentgenowskie uginane jest przez sieć kryształu<sup>60/</sup>. Efektem ugięcia jest tzw amplituda struktury  $F/hkl/$  definiowana jako rezultat dodawania fal uginanych w kierunku refleksu  $hkl$  przez  $j$  atomów w komórce elementarnej. Dodatkowo zakłada się, że wypadkowa siła rozpraszania chmury elektronowej każdego atomu skoncentrowana jest w centrum jądra.

Z drugiej strony amplitudę struktury można rozważać jako sumę fal ugiętych na nieskończenie małych elementach gęstości elektronowej w komórce elementarnej  $\rho/xyz/$ , bez jakichkolwiek założeń co do charakteru jej rozkładu.

Ponieważ gęstość elektronowa  $\rho/xyz/$  definiowana jest jako liczba elektronów w jednostce objętości, stąd w elemencie objętości  $dv$  liczba elektronów wynosi<sup>61/</sup>:

$$1/ \rho(xyz) dv$$

Fala rozpraszana przez ten element objętości ma postać:

$$2/ \rho(xyz) \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv$$

Sumowanie po wszystkich elementach komórki elementarnej daje:

$$3/ F(hkl) = \int_V \rho(xyz) \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv$$

Rozkład gęstości elektronowej  $\rho/xyz/$  w komórce elementarnej jest periodyczny i jako taki opisywany jest przez szereg Fouriera o tych samych własnościach:

$$4/ \rho(xyz) = \sum_h \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} \cdot e^{2\pi i(h'x + k'y + l'z)}$$

gdzie  $C_{h',k',l'}$  - jest współczynnikiem rozwinięcia szeregu; sumowanie natomiast przebiega dla  $h', k', l'$  od  $-\infty$  do  $+\infty$ .

Amplituda struktury ma wtedy postać

$$5/ F(hkl) = \int_V \sum_h \sum_{k'} \sum_{l'} C_{h'k'l'} e^{2\pi i[(h+h')x + (k+k')y + (l+l')z]} dv$$

Całka ta jest różna od zera tylko dla przypadku gdy  $h' = -h$ ,  $k' = -k$  i  $l' = -l$  co odpowiada:

$$6/ F(hkl) = \int_V C_{\bar{h}kl} \cdot dv = V C_{\bar{h}kl}$$

stąd można obliczyć

$$7/ C_{\bar{h}kl} = \frac{1}{V} \cdot F(hkl)$$

Podstawiając 7/ do wzoru 4/ otrzymujemy

$$8/ \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_{k'} \sum_{l'} F(hkl) \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Porównując wzory 3/ i 8/ widać, że amplituda struktury i gęstość elektronowa są ze sobą ściśle związane.

Gęstość elektronowa  $\rho(xyz)$  opisana w sieci rzeczywistej może być wyrażona przez amplitudę struktury  $F(hkl)$  opisaną w sieci odwrotnej. Inaczej, gęstość elektronowa jest transformatą Fouriera amplitudy struktury i odwrotnie<sup>62/</sup>.

Znajomość amplitud struktury pozwala zatem obliczyć gęstość elektronową. W doświadczeniu otrzymuje się jednak nie amplitudy struktury, a intensywność refleksów  $I(hkl)$ . Z nich dopiero można wyznaczyć amplitudy struktury

$$9/ |F(hkl)| \sim \sqrt{I(hkl)}$$

Tok analizy rentgenostrukturalnej zasadniczo składa się z dwóch

etapów:

a. Wykonanie eksperymentu i obliczenie  $|F/hkl/|$

b. Znalezienie faz  $\Phi$  amplitud struktury

$$I_0/ |F/hkl/ = |F/hkl/| e^{i\Phi/hx+ky+lz/}$$

Etap drugi zwany "problemem fazowym" jest najbardziej istotnym etapem analizy rentgenostrukturalnej.

#### IV.1. Problemy obliczeń rentgenostrukturalnych.

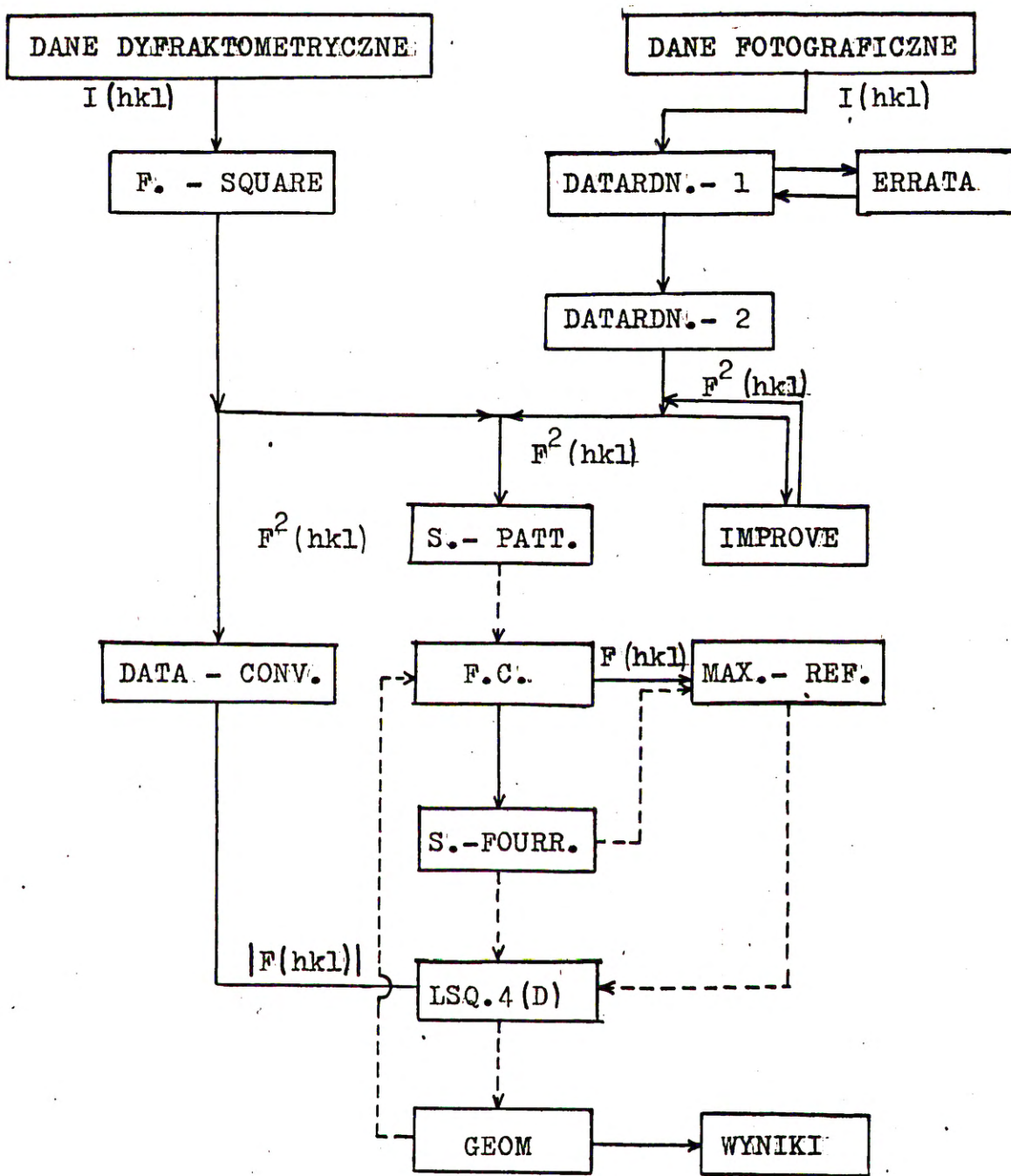
Programy do obliczeń rentgenostrukturalnych zostały napisane w języku Algol-1204, na maszynie cyfrową Odra-1204.

W celu optymalizacji czasu obliczeń pewne procedury napisano w języku wewnętrznym. Do systemu zaadoptowano program LSQ-4 otrzymany z INTBiS we Wrocławiu, uściślający współrzędne atomów metodą najmniejszych kwadratów. Na rysunku 3 pokazany jest schemat obliczeń stosowany przy rozwiązywaniu struktur zamieszczonych w pracy. Zawiera on zbiór programów do obliczeń rengenostukturalnych prowadzonych metodą "atomu ciężkiego".

W zależności od metodyki pomiaru, możliwe jest opracowanie danych doświadczalnych zebranych metodą fotograficzną lub dyfraktometrycznie. Programy są tak napisane, że wyniki poprzedniego są jednocześnie danymi do jednego lub więcej programów następujących.

##### IV.1.1. Wstępne przetworzenie danych.

Dane doświadczalne do badań rentgenograficznych możemy otrzymać dwoma metodami, metodą fotograficzną lub dyfraktometry-



Rys.3. Schemat programów do obliczeń rentgenograficznych.

...ozmie. Przetworzeniem materiału doświadczalnego otrzymanego metodą fotograficzną zajmują się programy DATARDN - 1 i DATARDN - 2. Zadaniem programu DATARDN - 1 jest:

1. Usrednienie intensywności refleksów  $I/hkl/$  dla poszczególnych warstwic, poprzez znalezienie doświadczalnych czynników

przeliczeniowych między pakietami filmów.

2. Przygotowanie tablicy zawierającej średnią intensywność  $I/hkl/$  każdego refleksu, która stanowi dane do programu DATARDN-2  
Zadaniem programu DATARDN-2 jest:

1. Uwzględnienie poprawki na rozciągnięcie lub zciągnięcie refleksu, przez wprowadzenie wagi  $w$ :

$$11/ \quad w = 1 + k \cos \vartheta \quad \text{gdzie } k = \frac{I/\overline{hkl}/}{I/hkl/}$$

a  $\vartheta$  jest kątem odbłyску od danej płaszczyzny sieciowej <sup>47/</sup>.

2. Sprowadzenia intensywności dwóch kierunków krystalograficznych do wspólnej skali  $w/g$  Rolleta i Sparksa <sup>48/</sup>.

3. Obliczenie  $\sin \vartheta / \lambda$ , oraz czynnika Lorentza i polaryzacyjnego. <sup>49/</sup>

4. Obliczenie doświadczalnych czynników struktury  $|F/hkl/|^2$ :

$$12/ \quad |F/hkl/|^2 = \frac{I/hkl/}{LP}$$

gdzie  $LP$  - czynnik Lorentza - polaryzacyjny

Obliczona podczas tych operacji tablica zawiera dla każdego refleksu doświadczalne czynniki struktury  $F_o/hkl/{}^2$ , które są podstawowym zbiorem danych do takich programów jak: synteza Pattersona, obliczanie teoretycznych amplitud struktury  $F_c/hkl/{}^2$  czy syntezy Fouriera.

Dane otrzymane z dyfraktometru nie wymagają na ogół sprowadzenia intensywności refleksów do wspólnej skali. Czynność ta wykonywana jest automatycznie podczas pomiaru przez porównanie intensywności mierzonego refleksu z intensywnością refleksu kontrolnego. Program FSQUARE koryguje intensywności czynnikiem Lorentza-polaryzacyjnym i oblicza tablicę  $F_o/hkl/{}^2$ .

#### IV.1.2. Funkcja wektorów międzyatomowych - synteza Pattersona.

Punktem wyjściowym w metodzie atomu ciężkiego jest obliczenie i rozwiązanie trójwymiarowej funkcji wektorów międzyatomowych tzw. syntezy Pattersona.<sup>67/</sup> W najogólniejszej postaci funkcję tę można przedstawić w postaci:

$$13/ \quad P/uvw/ = 1/V \sum_h \sum_k \sum_l |F_o/hkl/|^2 \cos 2\pi / hu+kv+lw /$$

gdzie:  $uvw$  - współrzędne wektorów

$hkl$  - wskaźniki Müllera

$F/hkl/$  - doświadczalna amplituda struktury

Wynikiem obliczenia syntezy Pattersona są mapy wektorowe. Rozwiązanie takiej przestrzeni polega na odzieleniu pików powstałych przez nakładanie się oddziaływań atomów ciężkich od wszystkich innych.<sup>53/</sup> W tym momencie bardzo ważny jest wybór rodzaju atomu ciężkiego.<sup>51/</sup> Z jednej bowiem strony atom ciężki pozwala na ustalenie faz amplitud strukturalnych i tym samym określenie współrzędnych pozostałych atomów, z drugiej jednak strony w przypadku gdy jest on zbyt "ciężki" współrzędne te mogą być bardzo niedokładne. Oprócz klasycznego przypadku zastosowania metody atomu ciężkiego, coraz częściej stosuje się metodę podstawienia izomorficznego lub metodę dyspersji anomalnej, pozwalającą określić konfigurację absolutną.<sup>50/68/</sup>

#### IV.1.3. Obliczenie teoretycznych amplitud struktury.

Dalszy przebieg analizy rentgenostrukturalnej jest wynikiem wykorzystania informacji o współrzędnych atomów ciężkich.<sup>51/</sup> Na ich

Podstawie oblicza się teoretyczne amplitudy struktury  $F_c/hkl/$ .

W ogólnym przypadku amplituda struktury ma postać liczby zespolonej

$$14/ F_c/hkl/ = A + iB$$

gdzie A jest członem cosinusowym, zaś B członem sinusowym.

Dla grup symetrii przestrzennej posiadających środek symetrii urojony człon równania znika i  $F_c/hkl/ = A$ . W postaci rozwiniętej równanie to ma postać<sup>49/</sup>

$$15/ F_c/hkl/ = \left[ \sum_j f_j \cos 2\pi/hx_j + ky_j + lz_j/ \right] + \\ + \left[ \sum_j f_j \sin 2\pi/hx_j + ky_j + lz_j/ \right]$$

gdzie:  $f_j$  - amplituda atomowa j-tego atomu

$j$  - liczba atomów

$x_j, y_j, z_j$  - współrzędne j-tego atomu

Program ten oblicza również tzw czynnik rozbieżności R:

$$16/ R = \frac{\sum k |F_o/hkl/| - |F_c/hkl/|}{\sum k |F_o/hkl/|}$$

gdzie  $k$  - czynnik skali

Pozwala on porównać na ile zbliżone są do siebie doświadczalne i teoretyczne amplitudy struktury, tzn stwierdzić praktycznie na ile stworzony przez nas model struktury pasuje do struktury rzeczywistej.

#### IV.1.4. Funkcja rozkładu gęstości elektronowej - synteza Fouriera.

Następnym etapem rozwiązywania struktury jest obliczanie funkcji rozkładu gęstości elektronowej w rzeczywistej komórce



elementarnej. Ponieważ rozkład atomów w komórce nie jest ciągły, również funkcję gęstości elektronowej rozwinięto w okresowy szereg <sup>61/</sup>Fouriera. Współczynnikami rozwinięcia funkcji gęstości elektronowej w szereg są doświadczalne amplitudy struktury, ze znakami przypisanymi na podstawie porównania z teoretycznymi amplitudami struktury:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l \left[ F_{ohkl} \cos 2\pi(hx+ky+lz) - F_{o/hkl} \sin 2\pi(hx+ky+lz) \right]$$

gdzie:  $\rho(xyz)$  - funkcja gęstości elektronowej

$v$  - objętość komórki elementarnej

$F_{ohkl}$  - doświadczalna amplituda struktury / z fazą /

$x, y, z$  - dowolny punkt przestrzeni trójwymiarowej

oraz: sumowanie zachodzi po wszystkich  $h, k, l$  od  $-\infty$  do  $+\infty$ .

W wyniku obliczenia syntezy Fouriera otrzymujemy rozkład gęstości elektronowej tzn maksima które wskazują na występowanie w tym punkcie przestrzeni atomów. Po sprawdzeniu czy wybrane współrzędne tworzą poprawny model cząsteczki, mogą one stanowić materiał do skorygowania znaków doświadczalnych amplitud struktury.

Program ten przewiduje również obliczanie tzw syntezy różnicowej. Jest ona szczególnie przydatna w przypadku niewłaściwego doboru atomów ciężkich. Aby zmniejszyć wpływ tych atomów, od doświadczalnych amplitud struktury odejmujemy część pochodzącą od atomów ciężkich. Drugim problemem jest znalezienie współrzędnych atomów obdarzonych dużymi drganiem termicznymi. Może to być spowodowane bądź faktem bardzo luźnego wiązania pewnych atomów lub

ich grup w strukturze, bądź szczególnymi oddziaływaniami między atomami, które znajdują się w strukturze np na końcach łańcuchów alifatycznych.

IV.1.5. Uściślanie współrzędnych metodą najmniejszych kwadratów.

Współrzędne atomów otrzymanych w wyniku analizy strukturalnej można udokładować metodą najmniejszych kwadratów. Metoda ta polega na minimalizacji funkcji D: <sup>63/69/</sup>

$$18/ \quad D = \sum_m w \left[ |F_o/hkl| - |F_c/hkl| \right]^2$$

gdzie: m - liczba niezależnych refleksów

$F_o/hkl/$  - obserwowana amplituda struktury

$F_c/hkl/$  - obliczona amplituda struktury

w - waga obliczona wg równania 19/

$$19/ \quad w = \left[ A + |F_o/hkl| + C |F_o/hkl|^2 \right]^{-1}$$

Przy doborze stałych często stosuje się schemat Cruikshanka <sup>55-57/</sup>

$$A = 2F_o^{\min}/hkl/ \quad C = 2/F_o^{\max}/hkl/$$

Uściślaniu podlegają dla każdego atomu trzy współrzędne xyz, indywidualny izotropowy czynnik temperaturowy  $B_j$  oraz ogólny czynnik skali k. Program ten ma możliwość dyskryminowania doświadczalnych amplitud strukturalnych  $F_o/hkl/$ , które wykazują duże odstępstwa od obliczonych amplitud strukturalnych  $F_c/hkl/$ , przez wprowadzenie arbitralnych parametrów dyskryminacji D i Z. Dany refleks jest ignorowany w cyklu uściślania gdy  $F_c/hkl/ - F_o/hkl/ > D$  lub gdy  $F_c/hkl//F_o/hkl/ < Z$ . Atomy których współrzędne uważamy za poprawne, można "wyłączyć" z procesu

uściślenia wprowadzając indywidualne czynniki tłumienia. Indywidualne czynniki tłumienia dają również możliwość sterowania procesem uściślenia.<sup>54/</sup>

Program wykorzystywany w naszym systemie obliczeń stosuje w obliczeniach tylko diagonalne elementy macierzy, powstałej przez przyrównanie m pierwszych pochodnych równania 18/ do zera. Programem tym obecnie można uściślać maksymalnie trzydzieści atomów z kompletem refleksów nie przekraczającym dwóch tysięcy. Po modyfikacjach, obecnie w program wbudowany jest program GEOM w nieco zmienionej wersji. Rezultatem jego działania jest obliczanie po każdym cyklu odległości i kątów, dla atomów podlegających procesowi uściślenia. W przypadku gdy wartości odległości między atomami i kątów między wiązaniami osiągną poprawne wartości, atomy takie można wykluczyć z dalszego uściślenia.

#### IV.1.6. Program obliczający długości wiązań i kąty między wiązaniami.

Ostatnim etapem analizy rentgenostrukturalnej jest obliczenie geometrii cząsteczki.<sup>64/</sup> Daje to informacje o rodzajach i sile wiązań, ukształtowaniu przestrzennym cząsteczki, występowaniu wiązań wodorowych czy sile sieci krystalicznej. Obliczenia tego typu były zadaniem programu GEOM. Program ten oblicza:

1. Długości wiązań między atomami.
2. Kąty między wiązaniami.
3. Współrzędne do rysunku perspektywicznego cząsteczki w rzu-

-cie na płaszczyznę  $xy$  w układzie ortogonalnym.

#### IV.1.7. Programy pomocnicze.

W toku analizy rentgenostrukturalnej znalazły również zastosowanie mniejsze programy, mające na celu maksymalne wyeliminowanie pracy ręcznej:

1. Program ERRATA - współpracujący z programem DATARDN-1.

Daje on możliwość wprowadzenia poprawek do odczytów intensywności, tam gdzie program DATARDN-1 wykaże odchylenia  $n$  odczytów od średniej większe niż 20%.

2. Program IMPROVE - powoduje usuwanie lub korygowanie wielkości  $F_0/hkl/2$ , na taśmie danych podstawowych.

3. Program ITERATION - program uściślający współrzędne maksimum z map Pattersona lub Fouriera metodą iteracyjną.

Programy wchodzące w skład systemu opracowane zostały w Instytucie Chemii Organicznej PAN przez doktora Przemysława Gluzińskiego. Jedynie program LSQ-4/Geom/ otrzymany z INTBS we Wrocławiu, został zaadoptowany do systemu i rozszerzony, tak aby mógł uściślać większą liczbę parametrów.

#### IV.2. BADANIA WŁASNE

W celu rozwiązania problemów konformacyjnych zasygnalizowanych w poprzednim rozdziale, podjęto kompleksowe badania wstępne mające w efekcie zdecydować, który z izomerów będzie poddany procesowi analizy rentgenostrukturalnej. Otrzymane trzy izomery nadchloranu 5,7,12,14-czterometylo-1,4,8,11-tetraazacyklotetradeka-4,11-dieniu niklu/II/ zostały rozdzielone metodą wielokrotnej krystalizacji frakcjonowanej<sup>39/</sup>.

Ze względu na fakt, że badania rentgenostrukturalne miały być przeprowadzone metodą atomu ciężkiego obliczono stosunek kwadratów liczb atomowych:

$$\frac{\sum Z_{Ni}^2 + Z_{Cl}^2}{\sum Z_C^2 + Z_H^2 + Z_N^2 + Z_O^2} = 1.1$$

Stosunek ten bardzo dobrze zgadzał się z wartością teoretyczną<sup>61/</sup>

##### IV.2.1. Rentgenograficzne ustalenie danych krystalograficznych.

Aby otrzymać do badań rentgenostrukturalnych monokryształy odpowiedniej wielkości ponownie przekryształizowano każdy z izomerów z mieszaniny wody i alkoholu metylowego lub etylowego. Wybrane monokryształy nie przekraczające 0.5 mm zbadano pod mikroskopem polaryzacyjnym. Badania wykazały, że izomery A $\alpha$  i B $\alpha$ , krystalizujące w postaci igieł były monokryształami, natomiast niektóre kryształy izomeru A $\beta$  były zbliźniaczone.

Dla monokryształów wykonano zdjęcia oscylacyjne, zdjęcia sieci odwrotnej w kamerze typu KFOR, oraz zdjęcia Weissenberga. Pomiarów te wykonano przynajmniej dla dwóch kierunków krystalograficznych używając filtrowanego promieniowania miedzi  $\text{CuK}_\alpha$  /  $\lambda = 1.542\text{\AA}$  /. Ze zdjęć tych obliczono i uściślono metodą najmniejszych kwadratów parametry komórek elementarnych oraz badając wygaszania systematyczne określono grupy symetrii przestrzennej. Zbadano również gęstości kryształów metodą piknometryczną w układzie woda - chlorek kadmu. Na tej podstawie obliczono gęstości rentgenograficzne. Dane te zestawiono w tabeli 4.

#### IV.2.2. Analiza rentgenostrukturalna izomeru A $\alpha$ .

##### A. Zebranie danych eksperymentalnych.

Dane eksperymentalne o intensywności refleksów I/hkl/ zebrano z rozwinięcia warstwic na rentgenogramach Weissenberga metodą równokątową. Do eksperymentu użyto filtrowanego niklem promieniowania miedziowego  $\text{CuK}_\alpha$  .

Dla każdej następnej warstwicy stosowano wydłużenie czasu naświetlania o 20%. Wykonano komplety rentgenogramów dla dwóch kierunków krystalograficznych: h0l - h5l oraz 0kl - lkl.

Otrzymano 755 niezależnych refleksów, których intensywności oznaczano wizualnie, przez porównanie ze standardową skalą zaczerpień. Intensywności refleksów zostały sprowadzone do skali ogólnej, a następnie przeliczone do czynników struk-

Tabela 4.

Dane krystalograficzne badanych izomerów.

Nazwa umowna izomeru wg [40]	A $\alpha$	A $\beta$	B $\alpha$
Barwa	żółta	pomarańczowa	pom.-żółta
Stałe sieci	$a = 10.57 \text{ \AA}$ $b = 17.29$ $c = 12.21$ $\alpha = 106^{\circ} 11'$	$a = 14.28 \text{ \AA}$ $b = 16.79$ $c = 8.24$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	$a = 9.78 \text{ \AA}$ $b = 19.75$ $c = 11.97$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Wygaszania	$/h0l/ : l=2n$ $/0k0/ : k=2n$	$/h+k/ : h=2n$ $/k+l/ : k=2n$ $/h+l/ : l=2n$	$h+k+l=2n \quad l=2n$ $/0kl/ : k=2n$ $/h0l/ : h=2n$ $/hk0/ : h+k=2n$
Grupa symetrii przestrzennej	$P2_1/c$ $Z = 4$	$Pbca$ $Z = 4$	$Iba2$ $Z = 4$
Elementy symetrii cząsteczki	brak	$C_i$	$C_2$
Postulowany rodzaj izomerii	mieszanina racemiczna	Forma mezo	mieszanina racemiczna
Gęstość	$d_m = 1.58 \text{ g/cm}^3$	$d_m = 1.60 \text{ g/cm}^3$	$d_m = 1.60 \text{ g/cm}^3$
Gęstość rtg	$d_x = 1.58 \text{ g/cm}^3$	$d_x = 1.62 \text{ g/cm}^3$	$d_x = 1.63 \text{ g/cm}^3$

turalnych  $F/hkl/2$  z uwzględnieniem czynnika Lorentza i polaryzacyjnego. Obliczony dla tych izomerów liniowy czynnik absorpcji  $\mu/CuK_{\alpha}/ = 28.35 \text{ cm}^{-1}$ .

Wobec tego jednak, że wymiary kryształu były równomierne i wynosiły we wszystkich kierunkach 0.2 mm, nie przeprowadzono korekcji czynnikiem absorpcji.

Obliczenia funkcji wektorów atomowych oraz pierwszej funkcji rozkładu gęstości elektronowej przeprowadzono w Instytucie Związków Metaloorganicznych w Moskwie na maszynie cyfrowej BESM-4. Analogiczne obliczenia wykonano następnie w Centrum Obliczeniowym Polskiej Akademii Nauk. Pozwoliło to na wytestowanie programów wchodzących w skład systemu.

#### B. Rozwiązanie funkcji wektorów międzyatomowych - syntezy Pattersona.

Pozycje atomów ciężkich tzn. atomu niklu i dwóch atomów chloru znaleziono z maksimów wektorów, po obliczeniu syntezy Pattersona  $P2/m$ . Współrzędne atomu niklu znaleziono z maksimów pierwszego rodzaju, natomiast współrzędne atomów chloru z maksimów drugiego rodzaju. Poniżej podano tzw. "surowe" współrzędne z map wektorowych dla których czynnik rozbieżności wynosił 0.55

Atom	X	Y	Z
Ni	0.250	0.125	0.250
Cl 1	0.150	0.400	0.300
Cl 2	0.600	0.450	0.150



C. Obliczenie rozkładu gęstości elektronowej - ustalenie współrzędnych atomów lekkich.

Doświadczalne amplitudy struktury ze znakami przypisanymi na podstawie współrzędnych atomów niklu i chloru, użyto następnie jako współczynników rozwinięcia funkcji rozkładu gęstości elektronowej w szereg Fouriera. Otrzymane rozkłady gęstości wykazały obecność dodatkowych siedemnastu atomów. Po czterech cyklach uściślenia metodą kolejnych przybliżeń<sup>66/</sup>, czynnik rozbieżności R dla tego kompletu atomów osiągnął 0.39. Wszystkie otrzymane początkowo atomy poza trzema atomami ciężkimi przyjęto za atomy azotu. Po następnej fazie uściślenia czynnik R obniżył się do 0.34. Na tym etapie analizy strukturalnej ustalono również współrzędne atomów tlenu. Jak wiadomo z literatury<sup>31/ 41/</sup> grupy nadchloranowe są dla związku tego typu, w rzadkich przypadkach wiązane przez heterokation wiązaniami wodorowymi. Najczęściej siły wiążące są typu sił Van der Waalsa, lub typu pośredniego między wiązaniem wodorowym a siłami elektrostatycznymi. Dlatego też posiadające dużo stopni swobody aniony mają atomy tlenu bardzo trudne do dokładnego zlokalizowania. Dunitz aby zrealizować ten problem w procesie uściślenia zastosował tzw schemat Wasera<sup>58/</sup>, sprowadzający się do narzucania kierunku uściślenia w stronę standardowych wartości odległości i kątów.

W naszych obliczeniach spotkano się z tym samym faktem.

Pomocną okazało się obliczenie syntezy różnicowej z wygaszeniem

atomów chloru. Tablica nr. 5 pokazuje współrzędne 20 atomów dla których czynnik rozbieżności wynosił 0.39.

Tablica 5

Współrzędne pierwszego zestawu atomów / R = 0.39 /

Atom	X	Y	Z
Ni	0.229	0.121	0.232
Cl 1	.169	.412	.320
Cl 2	.578	.163	.441
N 1	.183	.250	.092
N 2	.075	.633	.100
N 3	.012	.725	.350
N 4	.425	.142	.167
N 5	.137	.225	.175
N 6	.001	.633	.183
N 7	.062	.708	.251
N 8	.117	.108	.312
N 9	.312	.025	.300
N 10	.200	.983	.312
N 11	.075	.400	.362
N 12	.437	.183	.432
N 13	.325	.808	.450
N 14	.167	.033	.392
N 15	.262	.467	.400
N 16	.250	.325	.375
N 17	.137	.408	.200

Na tym etapie rozwiązywania struktury tzw. "surowe" współrzędne atomów uściślano z map gęstości elektronowej programem ITERATION.

D. Uściślanie współrzędnych metodą najmniejszych kwadratów.

Proces uściślania rozpoczęto od korekcji danych doświadczalnych. Dane te zostały ograniczone do  $731 F_o/hkl/2$ .

Usunięto doświadczalne amplitudy struktury bliskie zeru oraz te dla których stosunek

$$\frac{F_o/hkl/}{F_c/hkl/} \gg 3$$

Uściślanie współrzędnych 29-ciu atomów izomeru  $A\alpha$  prowadzono w kolejności malejącej wartości ciężaru atomowego. Wyjątkiem były atomy tlenu, których współrzędne uściślano na końcu.

Program LSQ-4 za pomocą którego uściślano parametry atomów wykorzystywał tylko diagonalne elementy macierzy minimalizacji, dlatego proces uściślania przebiegał bardzo wolno. Poza współrzędnymi atomów, program uściślał czynnik ogólny sprowadzenia do wspólnej skali  $k$ , oraz indywidualne izotropowe czynniki temperaturowe  $B_j$ . Na jeden uściślany parametr przypadało około sześciu doświadczalnych amplitud strukturalnych. W tablicy 6 zestawiono wyniki dwóch etapów uściślania dla  $R = 0.22$  i  $R = 0.17$ . Końcowy czynnik rozbieżności  $R$  osiągnął wartość  $0.144$ .

Dla współrzędnych z ostatniego cyklu uściślania obliczono następnie syntezy różnicową w celu ewentualnego znalezienia w strukturze krystalicznej cząsteczek rozpuszczalnika. Ostatecznie możliwość tę wykluczono. W tablicy nr 7 podano współrzędne atomów, indywidualne czynniki temperaturowe oraz odchylenia

tablica 6

Współrzędne dwóch kolejnych etapów uściślenia / R=0.22, R=0.174 /

Atom	R <sub>1</sub> = 0.22			R = 0.174		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Ni	0.227	0.119	0.230	0.227	0.119	0.229
Cl 1	.176	.410	.319	.179	.411	.317
Cl 2	.420	-.163	.055	.422	-.166	.054
N 1	.115	.097	.313	.112	.099	.319
N 2	.138	.214	.182	.143	.217	.182
N 3	.346	.140	.154	.349	.139	.157
N 4	.314	.025	.278	.314	.019	.280
C 1	.015	.139	.320	.007	.139	.319
C 2	-.052	.210	.251	-.051	.205	.250
C 3	-.008	.210	.140	-.012	.218	.143
C 4	-.070	.122	.400	-.065	.114	.397
C 5	-.071	.146	.056	-.076	.146	.055
C 6	.345	-.022	.187	.345	-.021	.188
C 7	.466	.020	.167	.465	.024	.165
C 8	.447	.106	.135	.446	.104	.136
C 9	.397	-.104	.220	.390	-.108	.222
C 10	.549	.140	.084	.551	.135	.095
C 11	.343	.222	.116	.336	.219	.129
C 12	.197	.244	.095	.198	.246	.099
C 13	.169	.036	.397	.169	.033	.395
C 14	.205	-.017	.309	.199	-.025	.317
O 1	.267	.348	.350	.267	.349	.353
O 2	.251	.468	.392	.251	.468	.381
O 3	.122	.415	.197	.124	.415	.204
O 4	.097	.407	.366	.069	.394	.363
O 5	.411	-.080	.074	.416	-.082	.060
O 6	.558	-.181	.072	.556	-.183	.070
O 7	.387	-.202	.147	.380	-.200	.145
O 8	.335	-.189	-.052	.337	-.186	-.056

Tablica 7

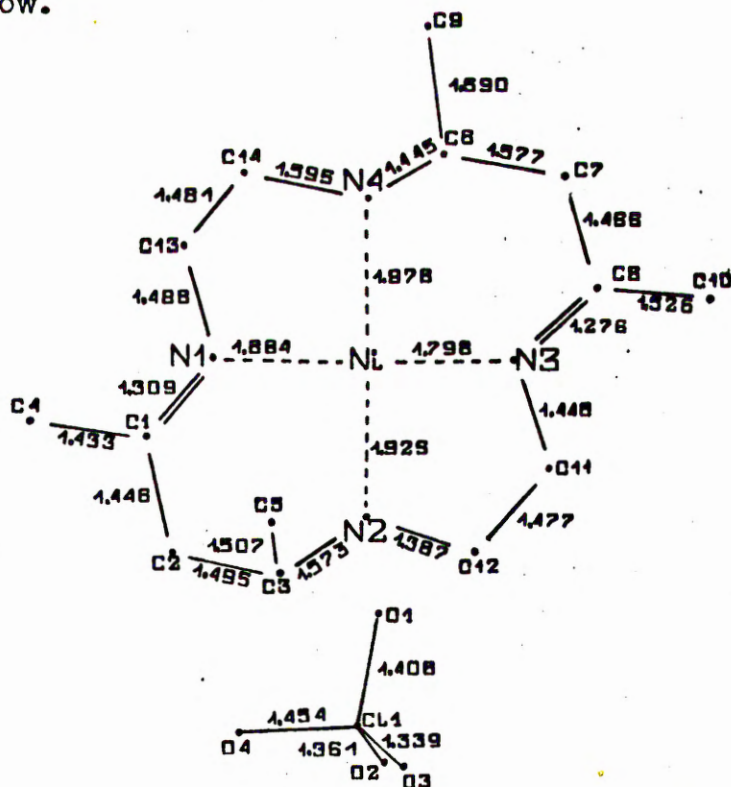
Współrzędne atomów xyz, czynniki temperaturowe  $B_j$  oraz odchylenia standardowe  $\sigma$  ostatniego etapu uściślenia izomeru  $A\alpha/R=0.144/$ .

L.p.	Atom	x,/ $\sigma(x)$ /	y,/ $\sigma(y)$ /	z,/ $\sigma(z)$ /	$B_j$ ,/ $\sigma(B_j)$ /
1	Ni	0.2283/4/	0.1181/3/	0.2294/4/	4.22/1/
2	Cl 1	.1792/7/	.4103/6/	.3174/7/	4.43/3/
3	Cl 2	.4214/7/	-.1673/6/	.5571/7/	4.14/4/
4	N 1	.109/2/	.097/2/	.316/2/	4.17/18/
5	N 2	.141/2/	.218/2/	.178/2/	4.0/1/
6	N 3	.351/2/	.140/2/	.157/2/	3.8/1/
7	N 4	.317/2/	.019/2/	.283/2/	4.7/1/
8	C 1	.010/3/	.140/2/	.319/2/	4.2/1/
9	C 2	-.052/3/	.205/2/	.246/2/	4.1/1/
10	C 3	-.015/3/	.213/2/	.143/3/	4.1/1/
11	C 4	-.067/3/	.114/2/	.394/2/	3.9/1/
12	C 5	-.072/3/	.055/3/	.148/2/	4.1/1/
13	C 6	.341/3/	-.022/2/	.191/2/	3.9/1/
14	C 7	.461/3/	.024/2/	.163/2/	3.7/2/
15	C 8	.441/3/	.102/2/	.133/2/	4.0/1/
16	C 9	.393/3/	-.105/2/	.224/2/	4.1/1/
17	C 10	.551/3/	.131/2/	.091/2/	4.0/1/
18	C 11	.341/3/	.217/2/	.128/3/	4.2/1/
19	C 12	.198/3/	.249/2/	.099/2/	4.3/1/
20	C 13	.172/3/	.035/2/	.397/3/	4.8/1/
21	C 14	.198/3/	-.026/2/	.315/3/	4.6/1/
22	O 1	.267/2/	.349/2/	.352/2/	4.6/1/
23	O 2	.252/2/	.466/1/	.376/2/	4.5/1/
24	O 3	.124/2/	.416/2/	.205/2/	4.4/1/
25	O 4	.071/2/	.395/1/	.366/2/	4.3/1/
26	O 5	.415/2/	-.082/1/	.558/2/	4.1/1/
27	O 6	.553/2/	-.194/1/	.575/2/	4.4/1/
28	O 7	.378/2/	-.203/1/	.643/2/	4.3/1/
29	O 8	.340/2/	-.185/1/	.446/2/	4.3/1/

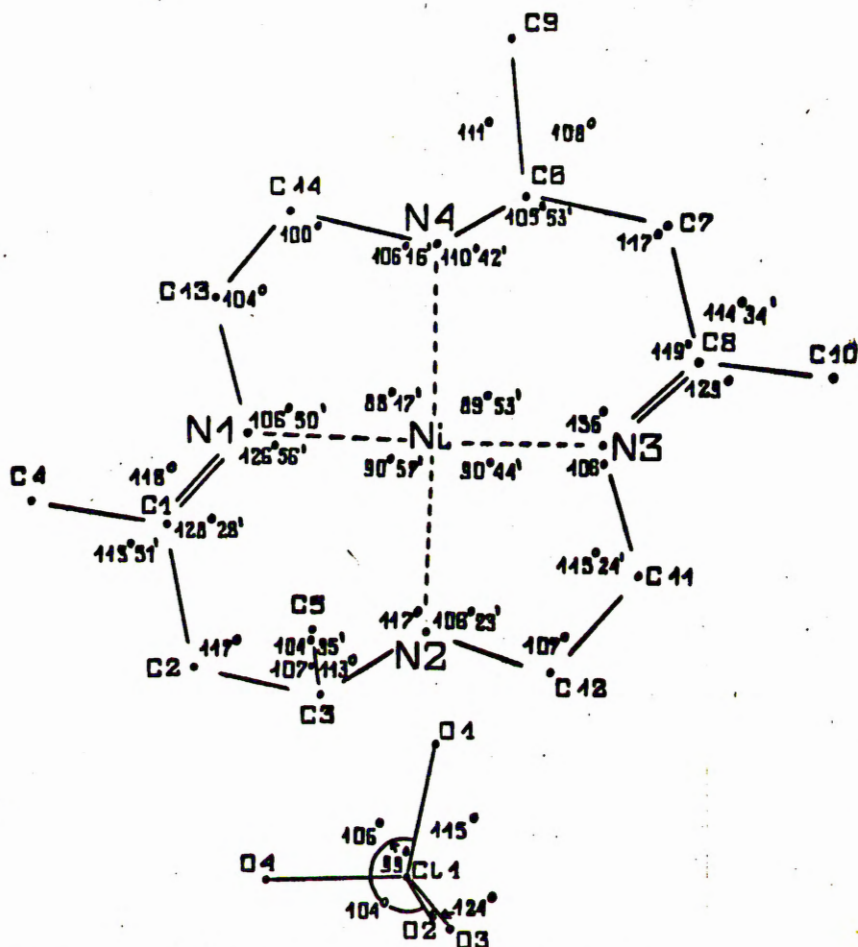
standardowe ostatniego cyklu uściślenia. W tabelicy 17 /str. 66, podano ostateczne wartości teoretycznych  $F_c$  oraz obserwowanych  $F_o$  amplitud strukturalnych izomeru A $\alpha$ .

IV.2.3. Geometria cząsteczki izomeru A $\alpha$ .

W wyniku przeprowadzonych obliczeń wyznaczono współrzędne 29-ciu atomów występujących w cząsteczce izomeru A $\alpha$ . Stanowiło to materiał do obliczenia długości wiązań między atomami oraz kątów walencyjnych. Na rysunku 4 i 5 przedstawiono schematycznie długości wiązań i kąty charakteryzujące cząsteczkę. Wartości te zestawiono w tabelicy 8 i 9 uwzględniając odchylenia standardowe odległości i kątów.



Rysunek 4. Odległości między atomami w izomerze A $\alpha$   
/ rzut cząsteczki na płaszczyznę xy /.



Rys. 5. Kąty między wiązaniem w izomerze AC6  
/ rzut cząsteczki na płaszczyznę xy /.

Tablica 8

Długości wiązań  $d$  i odchylenia standardowe  $\sigma/d$  występujące w izomerze AC6.

L.p.	Wiązanie	$d$ /Å/	$\sigma/d$ /Å/
1	Ni - NN 1	1.882	0.03
2	Ni - N 2	1.927	.03
3	Ni - N 3	1.795	.03
4	Ni - N 4	1.973	.03
5	N 1 - C 1	1.309	.04
6	C 1 - C 4	1.433	.05
7	C 1 - C 2	1.446	.05

Tablica 8 c.d.

L.p.	Wiązanie	d /Å/	$\sigma/a/$ /Å/
8	C 2 - C 3	1.495	.05
9	C 3 - N 2	1.573	.04
10	N 2 - C 12	1.387	.04
11	C 12 - C 11	1.477	.05
12	C 11 - N 3	1.420	.05
13	N 3 - C 8	1.279	.04
14	C 8 - C 10	1.442	.05
15	C 8 - C 7	1.417	.05
16	C 7 - C 6	1.579	.05
17	C 6 - C 9	1.590	.05
18	C 6 - N 4	1.445	.04
19	N 4 - C 14	1.595	.04
20	C 14 - C 13	1.481	.05
21	C 13 - N 1	1.488	.04
22	O 1 - C1 1	1.408	.03
23	O 2 - C1 1	1.361	.02
24	O 3 - C1 1	1.339	.02
25	O 4 - C1 1	1.454	.02
26	O 5 - C1 2	1.450	.03
27	O 6 - C1 2	1.407	.02
28	O 7 - C1 2	1.427	.02
29	O 8 - C1 2	1.437	.02
30	Ni - O 6	3.118	.02
31	N 2 - O 1	3.137	.04
32	N 2 - O 3	3.449	.04
33	N 3 - O 6	3.280	.03
34	N 3 - O 7	3.385	.03
35	N 4 - O 5	3.149	.03
36	N 4 - O 6	3.567	.03



Tablica 9

Kąty między wiązaniami i ich odchylenia standardowe.

L.p.	Atomy tworzące wiązanie	$\alpha$ /°/	$\sigma(\alpha)$ /°/
1	N 1 - Ni - N 4	88° 17'	1.23
2	N 4 - Ni - N 3	89° 53'	1.26
3	N 3 - Ni - N 2	90° 44'	1.27
4	N 2 - Ni - N 1	90° 57'	1.23
5	Ni - N 1 - C 1	126° 56'	2.52
6	N 1 - C 1 - C 2	128° 28'	2.96
7	N 1 - C 1 - C 4	118° 01'	2.89
8	C 4 - C 1 - C 2	113° 31'	2.79
9	C 1 - C 2 - C 3	117° 08'	2.88
10	C 2 - C 3 - N 2	104° 35'	2.37
11	C 2 - C 3 - C 5	106° 57'	2.91
12	C 5 - C 3 - N 2	112° 56'	2.80
13	Ni - N 2 - C 3	117° 03'	2.16
14	Ni - N 2 - C 12	106° 23'	2.10
15	N 2 - C 12 - C 11	107° 00'	2.44
16	C 12 - C 11 - N 3	113° 24'	2.71
17	Ni - N 3 - C 11	106° 00'	2.30
18	Ni - N 3 - C 8	136° 22'	2.84
19	N 3 - C 8 - C 7	119° 110'	3.18
20	N 3 - C 8 - C 10	129° 00'	3.28
21	C 10 - C 8 - C 7	114° 34'	2.84
22	C 8 - C 7 - C 6	117° 12'	2.50
23	C 7 - C 6 - N 4	105° 53'	2.42
24	C 7 - C 6 - C 9	108° 11'	2.48
25	C 9 - C 6 - N 4	111° 44'	2.32
26	Ni - N 4 - C 6	110° 42'	1.90
27	Ni - N 4 - C 14	106° 46'	1.65
28	N 4 - C 14 - C 13	100° 03'	2.50

Tablica 9 c.d.

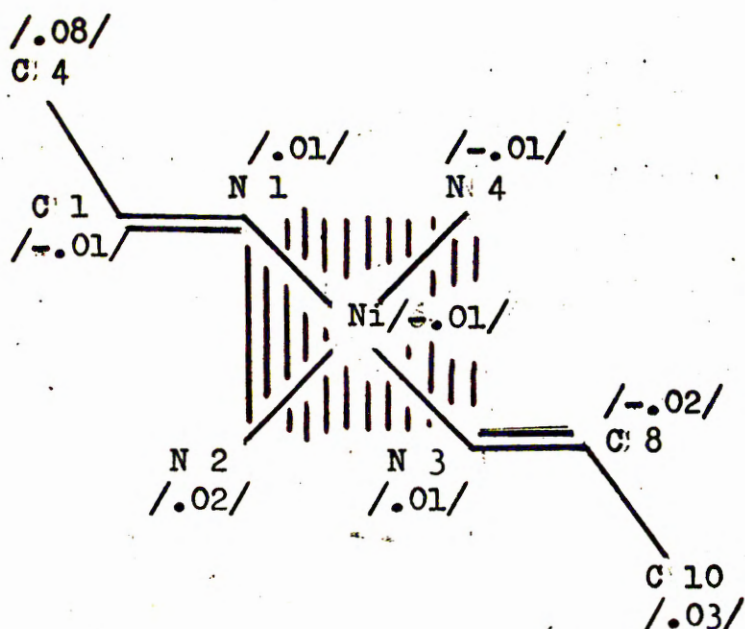
L.p.	Atomy tworzące wiązanie	$\alpha / ^\circ /$	$\sigma(\alpha) / ^\circ /$
29	C 14 - C 13 - N 1	104° 00'	2.69
30	Ni - N 1 - C 13	106° 50'	1.97
31	O 1 - Cl 1 - O 2	99° 06'	1.41
32	O 1 - Cl 1 - O 3	114° 50'	1.51
33	O 1 - Cl 1 - O 4	107° 47'	1.47
34	O 2 - Cl 1 - O 3	124° 43'	1.46
35	O 3 - Cl 1 - O 4	104° 06'	1.50
36	O 2 - Cl 1 - O 4	107° 48'	1.36
37	O 5 - Cl 2 - O 6	104° 56'	1.20
38	O 5 - Cl 2 - O 7	110° 41'	1.44
39	O 5 - Cl 2 - O 8	105° 14'	1.34
40	O 6 - Cl 2 - O 7	108° 15'	1.34
41	O 6 - Cl 2 - O 8	115° 34'	1.44
42	O 7 - Cl 2 - O 8	111° 57'	1.22

Badania konformacyjne cząsteczki rozpoczęto od obliczenia płaszczyzny najmniejszych kwadratów dla kilku wariantów ułożenia atomów. Wzięto pod uwagę konformację centralnej, w założeniu płaskiej części heterokationu oraz konformacje pierścieni pięcio i sześcioczłonowych. W podanych przykładach cyfry w nawiasach oznaczają odległości danego atomu od płaszczyzny najmniejszych kwadratów w Å.

a/ Centralna część heterokationu

1. Równanie płaszczyzny najmniejszych kwadratów:

$$4.17x + 7.78y + 8.03z = 3.73$$

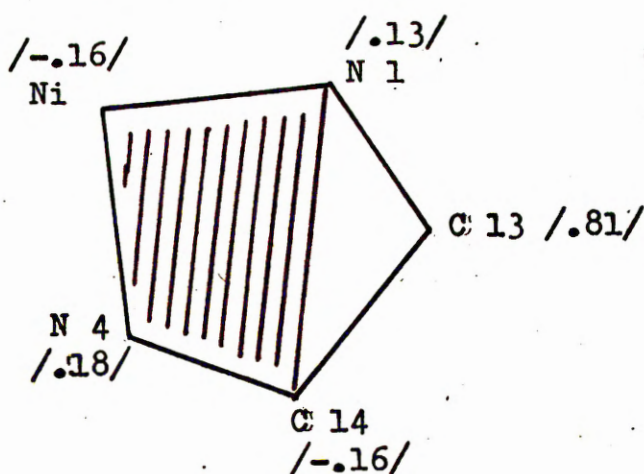


Centralna część heterokationu ma konformację płaską. Poza atomem niklu i czterema atomami azotu w płaszczyźnie tej znajdują się również dwa węgle  $sp^2$  / C 1 i C 8 /, jak również grupy metylowe C 2 i C 10 znajdujące się przy atomach węgla  $sp^2$ .

b/ Pierścienie pięcioczłonowe:

2. Równanie płaszczyzny najmniejszych kwadratów

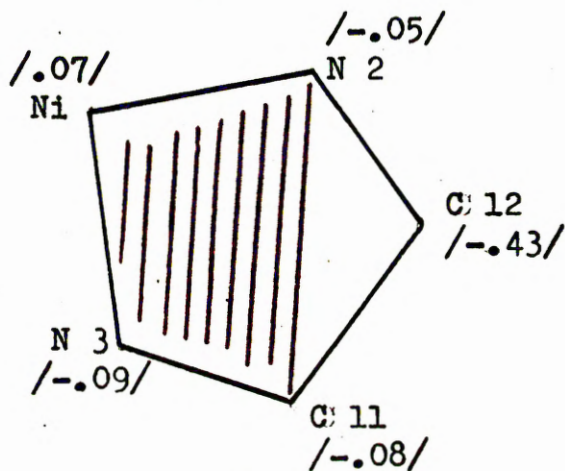
$$3.57x + 4.85y + 9.37z = 3.69$$



Pierścień ten ma konformację koperty z jednym rogiem zagiętym do góry.

3. Równanie płaszczyzny najmniejszych kwadratów

$$3.03x + 6.23y + 9.42z = 3.51$$

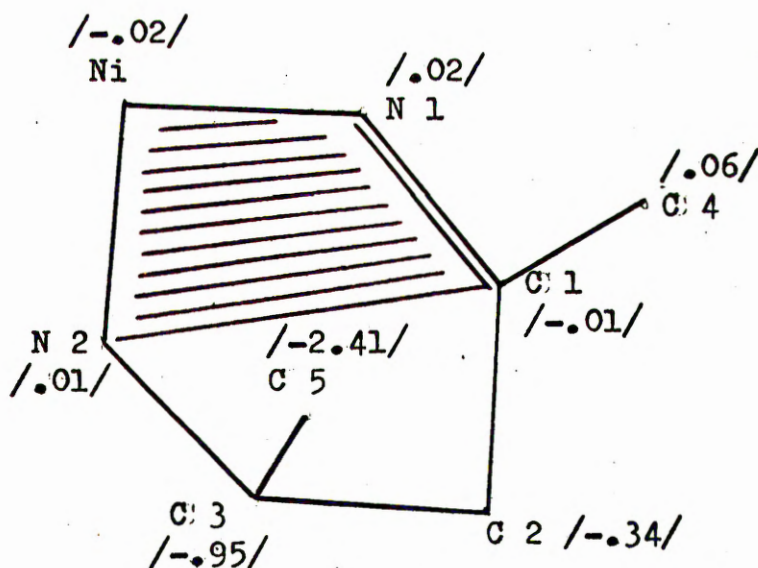


Pierścień ma konformację koperty z jednym rogiem zagiętym w dół.

c/. Pierścienie sześcioczłonowe:

4. Równanie płaszczyzny najmniejszych kwadratów

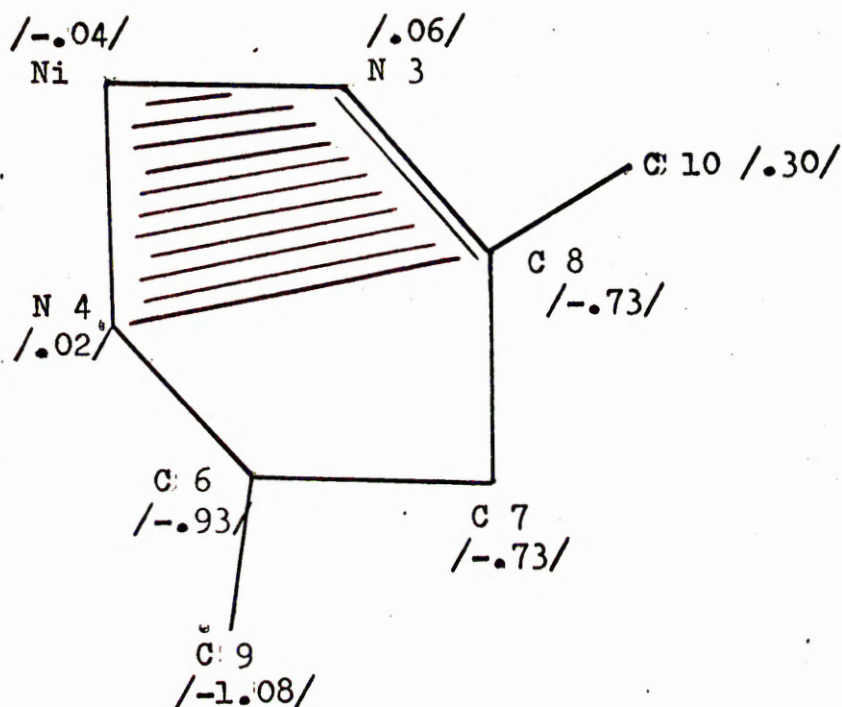
$$4.12x + 7.93y + 8.02z = 3.73$$



Grupa metylowa C 5 znajduje się w konformacji pseudoaksjalnej.

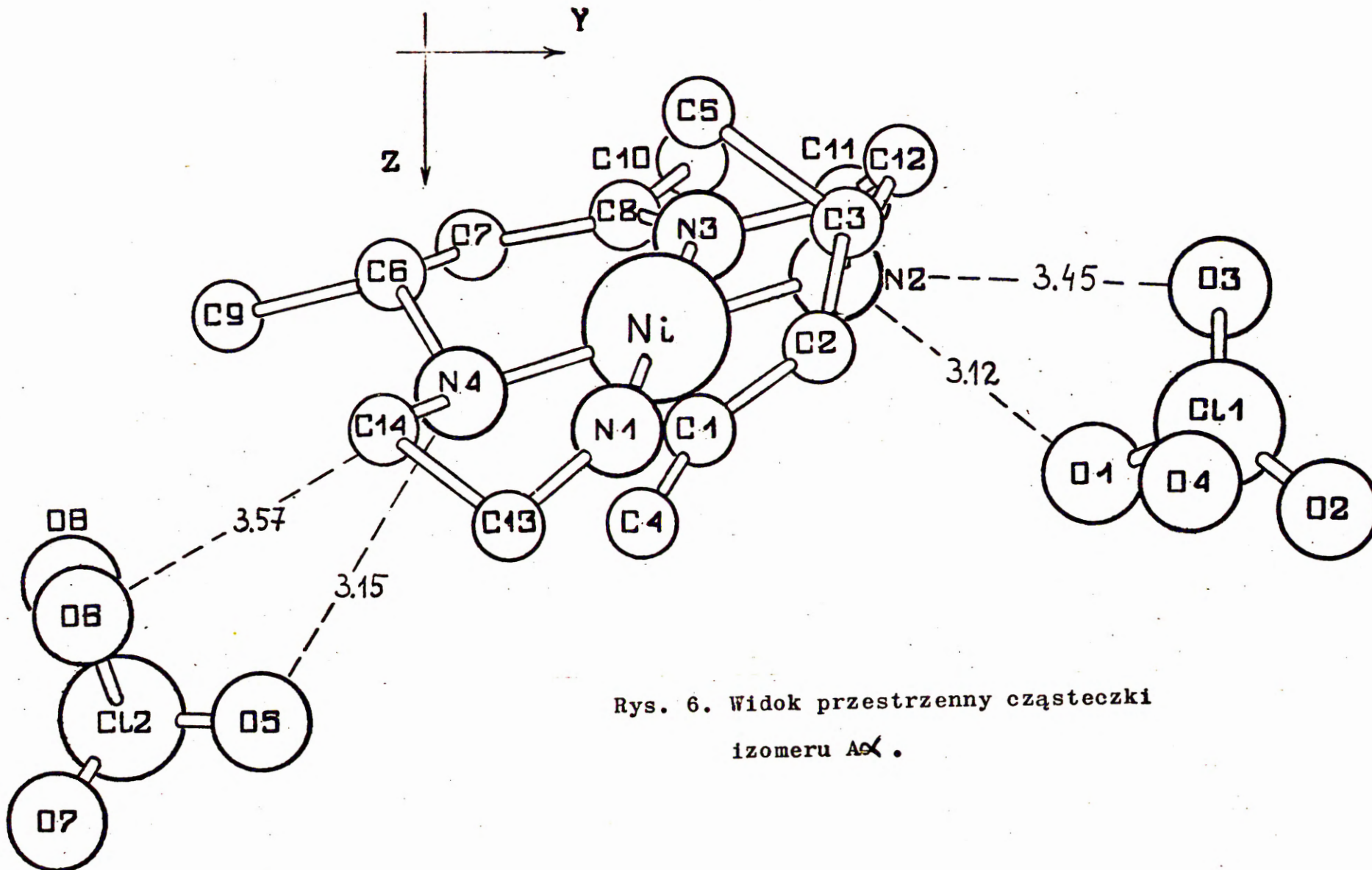
5. Równanie płaszczyzny najmniejszych kwadratów

$$4.20x + 7.59y + 8.08z = 3.73$$



Grupa metylowa C 9 znajduje się w pozycji pseudoekwatorialnej. Z obliczeń tych wynika, że o ile pierścienie pięcioczłonowe zagięte są, jeden nad drugi pod płaszczyznę  $\text{NiN}_4$ , o tyle obydwie pierścienie sześcioczłonowe odchylone są od tej płaszczyzny w tę samą stronę.

Rysunek nr 6 pokazuje widok przestrzenny cząsteczki izomeru A  $\alpha$ . Uwidoczniona jest na nim płaska część heterokationu, składająca się z atomu niklu i czterech atomów azotu. Potwierdza to dobrze fakt, że izomer jest diamagnetyczny, a więc powinien posiadać strukturę płaską. W płaszczyźnie tej układają się również atomy węgla  $\text{sp}^2$ , jak również grupy metylowe znajdujące się przy tych węglach. Grupy metylowe przy chiralnych atomach węgla nie są równocenne. Grupa metylowa C 9 jest pseudoekwatorialna, grupa metylowa C 5 jest pseudoaksjalna.



Rys. 6. Widok przestrzenny cząsteczki izomeru A $\alpha$ .

Obydwie grupy nadchloranowe znajdują się po tej samej stronie heterokationu. Są one powiązane z nim bardzo słabymi wiązaniami wodorowymi, poprzez drugorzędowe atomy azotu. Wiązanie zachodzi w ten sposób, że jedna z odległości azot tlen jest krótsza i jedna dłuższa:

grupa nadchloranowa przy Cl 1

N 2 ..... H ..... O 1 - 3.12 Å

N 2 ..... H ..... O 3 - 3.45 Å

grupa nadchloranowa przy Cl 2

N 4 ..... H ..... O 5 - 3.15 Å

N 4 ..... H ..... O 6 - 3.57 Å

Odległości większe nie są typu wiązania wodorowego, ale świadczą raczej o słabszych oddziaływaniach typu elektrostatycznego.

Znaleziono również odległości między azotem  $sp^2$ , a tlenami

grup nadchloranowych, wskazujące na słabe oddziaływania:

N 3 - - O 6 - 3.28 Å

N 3 - - O 7 - 3.39 Å

W izomerze tym zaobserwowano również fakt skrócenia długości

wiązań Cl - O. W każdej z grup  $ClO_4^-$  tylko jedno z wiązań osiąga typową wartość około 1.46 Å. Dunitz<sup>65/32/</sup> przypuszcza,

że skrócenie to zachodzi na skutek ruchu obrotowego grup

nadchloranowych wokół najdłuższego wiązania tzn. Cl 1 - O 4

/ 1.454 Å / i Cl 2 - O 5 / 1.45 Å / . Najbliższa odległość

atomów tlenu od atomu niklu wynosi Ni - O 6 = 3.12 Å.

Odległości atomów chloru od atomu niklu są, tak jak oczekiwano

duże i wynoszą Ni - Cl 1 równe 5.22 Å i Ni - Cl 2 równe 3.99 Å. Świadczy to o bardzo luźnym powiązaniu anionów i kationu, co jest charakterystyczne dla wszystkich kompleksów tego typu.

#### IV.2.4 Budowa krystaliczna izomeru Aα.

Cztery cząsteczki izomeru Aα układają się w komórce elementarnej w sposób podany na rysunku 7. Na tle elementów symetrii, dla wykonanego na płaszczyznę xy rzutu komórki, widoczna jest spirala o okresie identyczności równym parametrowi b, składająca się z kolejnych cząsteczek izomeru Aα. Wiązanie kolejnych elementów spirali odbywa się za pośrednictwem grup nadchloranowych, co jest pokazane na rysunku 8.

Obliczono odległości międzycząsteczkowe mniejsze od 3.5 Å:

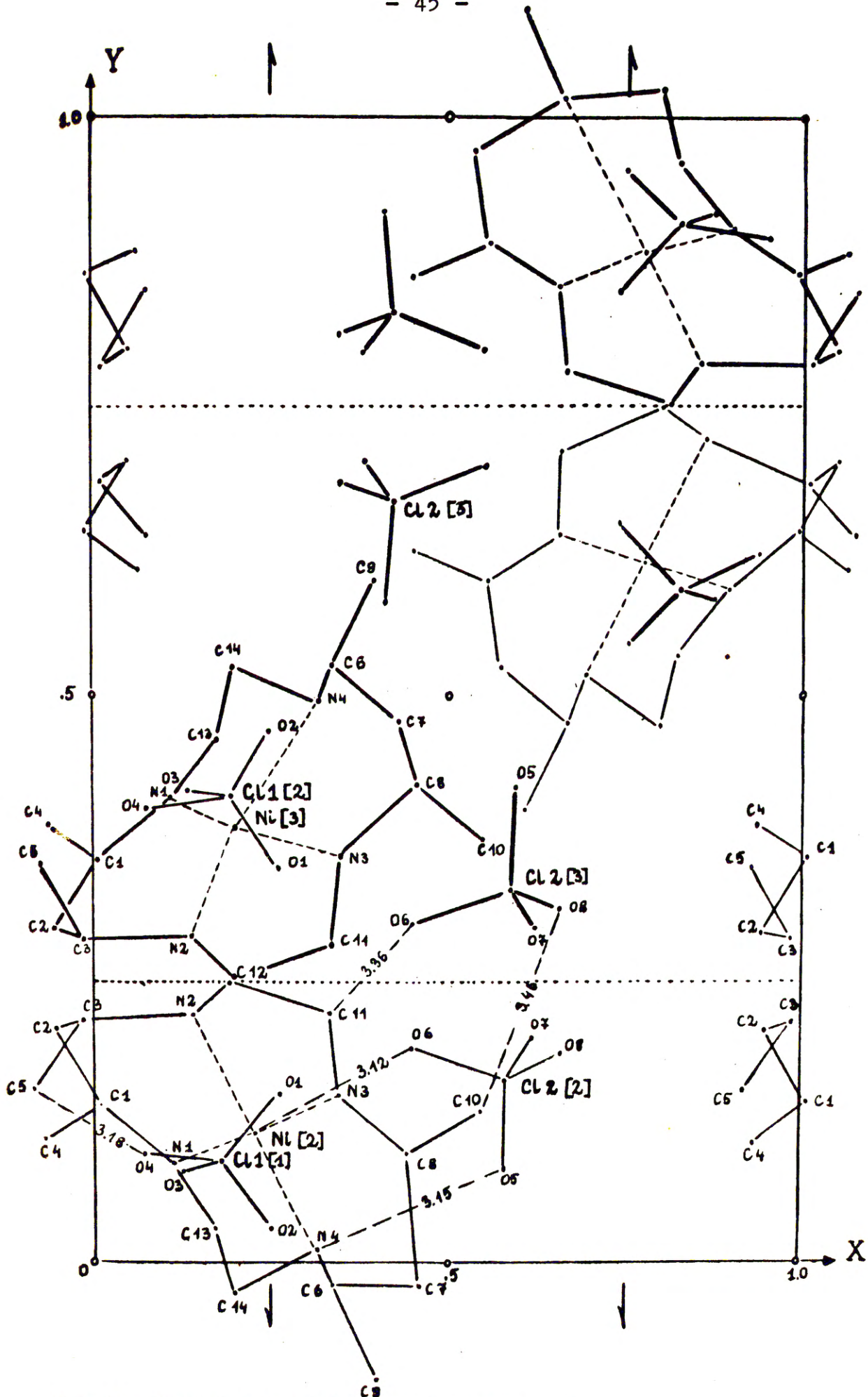
O/4/ [1] <sup>x</sup> - C/5/ [2]	3.18 Å	/ tlen - grupa metylowa /
C/11/ [2] - O/6/ [3]	3.36 Å	/ tlen - grupa metylenowa /
C/10/ [2] - O/8/ [3]	3.46 Å	/ tlen - grupa metylowa /

<sup>x</sup> - wielkość w nawiasie kwadratowym oznacza numer kolejny cząsteczki spirali.

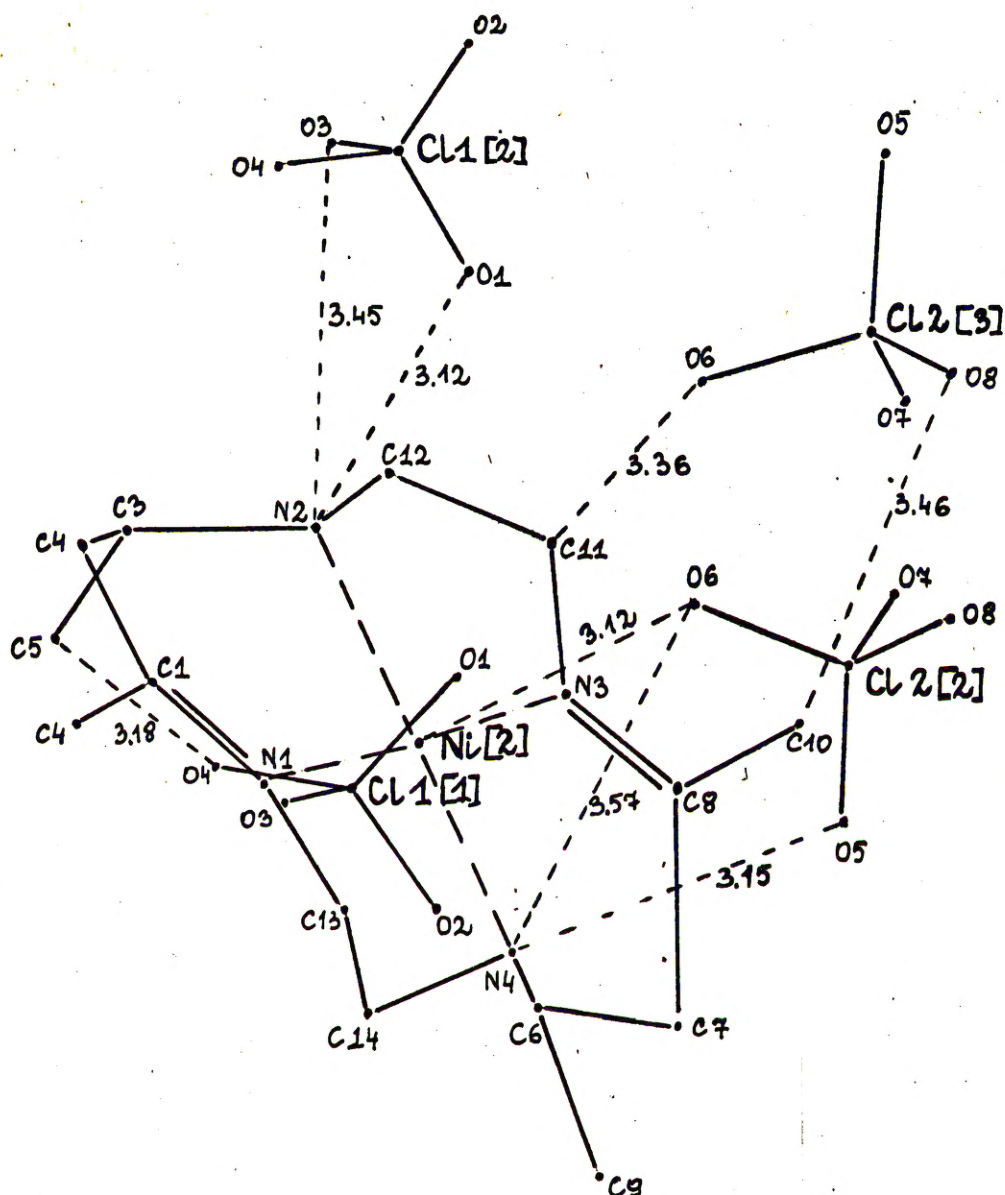
Każda grupa nadchloranowa jest związana z macierzystą cząsteczką słabymi wiązaniami wodorowymi / patrz rozdział poprzedni /.

Te same grupy oddziałują z sąsiednimi cząsteczkami. I tak przyjmując, że cząsteczka [1] jest cząsteczką wyjściową, grupa nadchloranowa Cl/1/ [1] oddziałuje z pseudoaksjalną grupą metylową C/5/[2] od cząsteczki [2]. Grupa metylowa C/10/ i mety-





Rys.7. Budowa krystaliczna izomeru A.



Rys. 8. Sposób wiązania cząsteczek izomeru A $\alpha$  w spiralę.

-lenową C/11/ pochodząca od pierścienia sześcioczłonowej cząsteczki [2], oddziałują z tlenami grupy nadchloranowej cząsteczki [3]. Odległości te świadczą, że są to niewiążące oddziaływania typu Van der Waalsa. Przyjęto uważać odległość 3.4 Å za wielkość charakterystyczną dla oddziaływań  $\text{CH}_3 \cdots \text{O}$ . Tę samą wartość można przyjąć w przypadku grupy metylenowej

/ postuluje się ten sam promień Van der Waalsa równy  $2 \text{ \AA}$  dla obydwu grup <sup>62/70/</sup>  $\sqrt{42}$ . Dwie z powyższych odległości są więc wielkościami typowymi. Odległość  $3.18 \text{ \AA}$  jest mniejsza od tej wartości co jest faktem znanym dla związków tego typu <sup>33/</sup>.

#### IV.2.5. Analiza strukturalna izomeru B $\alpha$ .

##### A. Dane eksperymentalne.

Pomiary intensywności dla izomeru B $\alpha$  wykonano na dyfrakto-  
tometrze czterokołowym firmy Hilger & Waats. Użyto promieniowania  
molibdenowego filtrowanego cyrkonem  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$  /. Parametry  
komórki elementarnej uściślono dyfraktometrycznie na podstawie  
pięciu wybranych refleksów stosując metodę najmniejszych  
kwadratów w/g Doblera i Duerra <sup>59/</sup> :

$$a = 9.187 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$b = 19.458 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$V = 2130.5 \text{ \AA}^3$$

$$c = 11.918 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

Pomiar intensywności był kontrolowany co 50 refleksów. Otrzymano  
652 niezależnych refleksów. Po zastosowaniu kryterium  $3\sigma/I$   
odrzucono 28 refleksów. W celu otrzymania czynników struktury,  
intensywności skorygowano czynnikiem Lorentza i polaryzacyjnym.  
Nie stosowano poprawki na absorpcję kryształu ze względu  
na jednakowe wymiary kryształów we wszystkich kierunkach.

### B. Rozwiązanie funkcji wektorów międzyatomowych.

Obliczono trójwymiarową syntezę Pattersona  $I_{\text{min}}$  dla niezależnej części komórki /  $1/2X, 1/2Y, 1/2Z$  /. Otrzymany zestaw maksimów rozszyfrowany został metodą cięć Harkera. Liczba cząsteczek w komórce elementarnej wskazywała na to, że kation powinien wykazywać symetrię  $C_2$ . Z dwóch zestawów pozycji równoważnych związanych z obecnością osi dwukrotnej wybrano dla atomu niklu współrzędne:

0,0,z      0,0,1/2+z      1/2,1/2,1/2+z      1/2,1/2,z

Współrzędne atomu chloru obliczono z wektorów drugiego rodzaju:

Cl:    0.375      0.150      0.250

Czynnik rozbieżności dla tych atomów przy czynniku temperatury 3.5 Å<sup>2</sup>, wynosił 0.39.

### C. Obliczenie rozkładu gęstości elektronowej - ustalenie współrzędnych atomów lekkich.

Na podstawie współrzędnych atomów ciężkich przypisano znaki 396 amplitudom struktury. Obliczono dla nich trójwymiarowy rozkład gęstości elektronowej, który ujawnił współrzędne wszystkich atomów lekkich, poza atomem węgla od grupy metylowej przy węglu asymetrycznym. Poprawne współrzędne atomów azotu i współrzędne węgla metylowego otrzymano z syntezy różnicowej z "wygaszaniem" atomu niklu. Ostatecznie została ona zlokalizowana w pozycji pseudoaksjalnej. Również pozycje atomów tlenu grupy nadchloranowej uściślono metodą syntezy różnicowej.

Tablica 10 podaje przybliżony zestaw atomów uzyskany z kolejnych syntez Fouriera i syntez różnicowych.

Tablica 10.

Przybliżone współrzędne atomów  $R = 0.28$ ,  $B_1 = 3$ .

Atom	x	y	z
Ni	0	0	0
Cl 1	.383	.146	.244
N 1	-.163	-.060	.000
N 2	.142	-.069	.005
C 1	.125	.131	-.050
C 2	.100	.113	-.1875
C 3	.013	.175	.000
C 4	-.125	.137	.000
C 5	-.225	.137	.000
C 6	-.225	.187	.062
C 7	.287	.015	-.040
O 1	.475	.125	.175
O 2	.450	.200	.325
O 3	.300	.188	.175
O 4	.275	.088	.250

D. Uściślanie współrzędnych metodą najmniejszych kwadratów.

Współrzędne atomów otrzymane w poprzednich etapach analizy rentgenostrukturalnej poddano następnie uściślaniu programem LSQ4-Geom.

Uściślanie prowadzono etapami:

1 - uściślenie współrzędnych atomów Ni i 2 N

2 - uściślenie współrzędnych atomów grupy nadchloranowej

3 - uściślenie współrzędnych atomów węgla w pierścieniu sześcioczołowym

4 - uściślenie współrzędnych atomów węgla w pierścieniu pięcioczołowym.

Ze względu na fakt, że program przez nas posiadany stosował tylko diagonalne elementy macierzy co przy grupie przestrzennej bez centrum symetrii jest niewystarczające, zdecydowano uzupełnienie programu uściślającego programem "Geom". Dało to możliwość dokładnej obserwacji zmiany długości wiązań i odkształceń kątów podczas procesu uściślenia, po każdym cyklu.

Umożliwiło to swobodne manewrowanie indywidualnymi czynnikami tłumienia i szybką obserwację słuszności prowadzonych wag lub parametrów dyskryminacji.

Do uściślenia wykorzystano zbiór doświadczalnych amplitud struktury, który powstał w wyniku zastosowania kryterium  $3\sigma/F^2 \geq 1.5$ . Ostateczny czynnik rozbieżności osiągnął 0.097 przy indywidualnych izotropowych czynnikach temperaturowych.

Poniżej podana jest tablica w której umieszczono wyniki dwóch kolejnych etapów uściślenia. Współrzędne ostatniego cyklu uściślenia były danymi do obliczenia teoretycznych amplitud struktury  $F_c$ , które zestawiono w tablicy 118 na stronie 74 razem z doświadczalnymi amplitudami strukturalnymi  $F_o$ . Ostateczne współrzędne atomów izomeru B $\alpha$  przedstawiono w tablicy 12.

Tablica 111

Współrzędne atomów z dwóch etapów uściślenia / R=0.158, R=0.12

Atom	R = 0.158			R = 0.12		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cl	.378	.1375	.237	.388	.137	.233
N 1	-.142	.073	.001	-.140	.071	.000
N 2	-.165	-.064	-.003	-.162	-.063	-.004
C 1	.139	.125	-.064	.137	.127	-.065
C 2	.100	.113	-.183	.101	.111	-.188
C 3	.027	.167	-.001	.024	.167	-.001
C 4	-.125	.138	.007	-.123	.137	.006
C 5	-.245	.138	.062	-.246	.137	.052
C 6	.286	-.043	.030	.284	-.042	.036
C 7	.295	.022	-.030	.298	.021	-.032
O 1	.320	.200	.197	.323	.199	.196
O 2	.502	.120	.164	.496	.124	.163
O 3	.274	.088	.246	.276	.091	.247
O 4	.423	.150	.354	.423	.152	.351

Tablica 12

Współrzędne atomów xyz, czynniki temperaturowe  $B_j$  oraz odchylenia standardowe  $\sigma$  ostatniego etapu uściślenia izomeru  $B/R=0.097/$ .

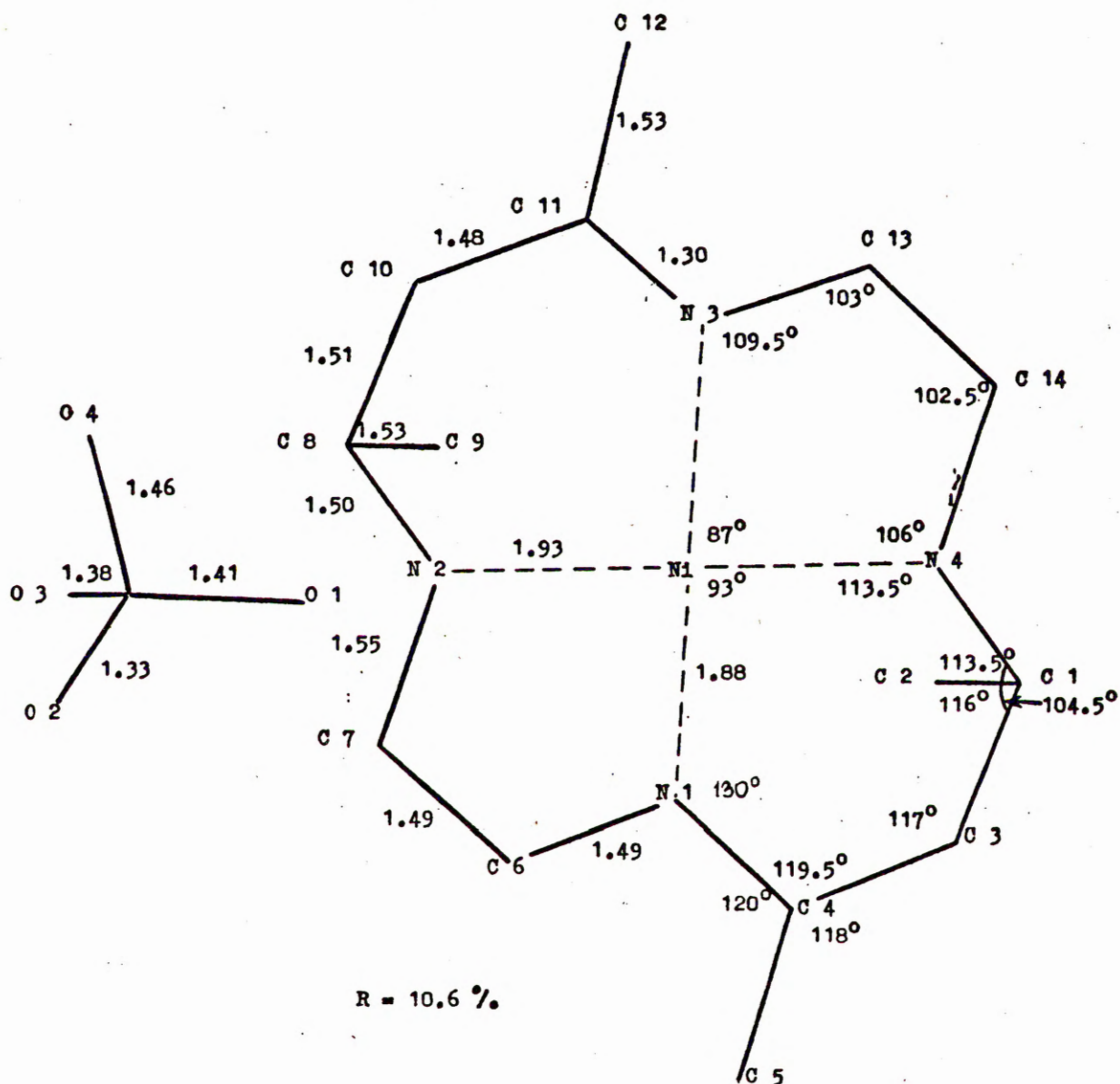
L.p.	Atom	x,/ $\sigma(x)$ /	y,/ $\sigma(y)$ /	z,/ $\sigma(z)$ /	$B_j$ ,/ $\sigma(B_j)$ /
1	Ni	0.000	0.000	0.000	2.94/1/
2	Cl	.3883/8/	.1375/3/	.2331/8/	3.33/1/
3	N 1	-.140/2/	.071/1/	.000/2/	4.1/1/
4	N 2	-.162/2/	-.063/1/	-.004/2/	3.2/1/
5	C 1	.137/3/	.127/1/	-.065/2/	2.7/1/
6	C 2	.191/3/	.111/1/	-.188/2/	3.1/1/
7	C 3	.024/3/	.167/1/	-.001/3/	3.5/1/
8	C 4	-.123/2/	.137/1/	.006/2/	2.8/1/
9	C 5	-.246/3/	.137/1/	.052/2/	2.9/1/
10	C 6	.284/3/	-.042/1/	.036/2/	3.3/1/
11	C 7	.298/3/	.021/1/	-.032/2/	3.4/1/
12	O 1	.323/2/	.199/1/	.196/2/	4.2/1/
13	O 2	.496/4/	.124/1/	.163/2/	4.0/1/
14	O 3	.276/2/	.091/1/	.247/3/	4.0/1/
15	O 4	.423/2/	.152/1/	.351/2/	3.4/1/



#### IV.2.6. Geometria izomeru B $\alpha$ .

Jak wynikało ze wstępnych danych krystalograficznych, izomer B $\alpha$  podobnie jak izomer A $\alpha$  jest mieszaniną racemiczną, zawierającą równomolowe ilości obydwu enancjomerów. Od izomeru A $\alpha$  różni się obecnością osi symetrii C<sub>2</sub> w cząsteczce. W wyniku tego konformacje pierścieni pięcio- i sześcioczłonowych są parami równocenne. Współrzędne atomów z ostatniego cyklu uściślenia posłużyły do obliczenia długości wiązań i kątów walencyjnych. W sposób schematyczny przedstawione są one na rysunku 9. Uzupełnieniem rysunku 9 są tablice 13 i 14. Tablica 13 zawiera zestawienie odległości między atomami wraz z odchyleniami standardowymi. Kąty między wiązaniami i ich odchylenia standardowe zestawiono w tablicy 14.

Z tablic tych wynika, że hybrydyzacja sp<sup>2</sup> występuje na azocie N 1 i węglu C 4. Nie obserwuje się, podobnie jak w izomerze A $\alpha$  skrócenia długości wiązania Ni - Nsp<sup>2</sup> poniżej wartości 1.884Å.<sup>[33]</sup> Podobnie jak w izomerze A $\alpha$  obserwuje się odkształcenia kątów w pierścieniu sześcioczłonowym od wartości średnich. Kąt Ni - Nsp<sup>2</sup> - Csp<sup>2</sup> jest dużo większy od 120° i osiąga wartość 130°. Natomiast kąt Csp<sup>2</sup> - Csp<sup>3</sup> - Csp<sup>2</sup> jest również większy od 109.5° i wynosi 117°. Również w przypadku pierścieni pięcioczłonowych obserwuje się zmniejszenie wartości kątów opartych na obydwu atomach węgla do około 103°. Z przytoczonych przykładów wynika, że siły zamykające obydwa pierścienie są dość znaczne i powodują ich pofałdowanie.



Rys.9. Długości wiązań i kąty walencyjne występujące w cząsteczce izomeru B  $\alpha$  / rzut cząsteczki na płaszczyznę xy /.

Tablica 13

Odległości między atomami oraz ich odchylenia standardowe  $\sigma$ .

L.p.	Wiązanie	d /Å/	$\sigma$ (d) /Å/
1	Ni - N 3	1.883	0.03
2	Ni - N 4	1.933	0.03
3	N 4 - C 1	1.498	0.03
4	C 1 - C 2	1.535	0.04
5	C 1 - C 3	1.509	0.04
6	C 3 - C 4	1.479	0.03
7	C 4 - C 5	1.530	0.04
8	C 4 - N 1	1.303	0.03
9	N 1 - C 6	1.494	0.04
10	C 6 - C 7	1.494	0.04
11	C 7 - N 2	1.557	0.04
12	Cl - O 1	1.410	0.02
13	Cl - O 2	1.330	0.03
14	Cl - O 3	1.384	0.02
15	Cl - O 4	1.460	0.02
16	N 2 - O 3	3.126	0.04
17	N 3 - O 3	3.282	0.04

Tablica 14

Kąty między wiązaniami i ich odchylenia standardowe.

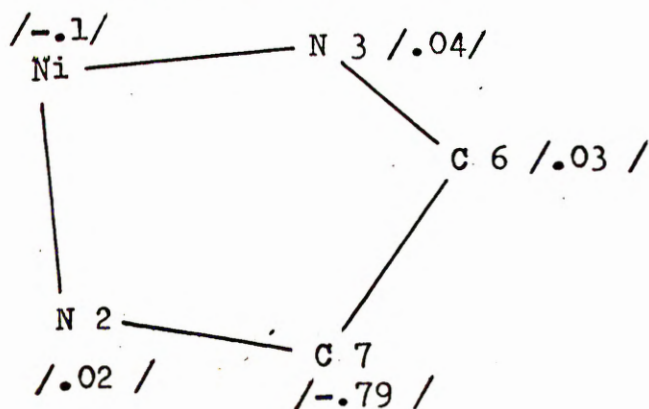
L.p.	Atomy tworzące wiązanie	$\alpha$ / ° /	$\sigma(\alpha)$ / ° /
1	N 3 - Ni - N 4	86° 44'	0.08
2	N 4 - Ni - N 1	93° 18'	0.08
3	Ni - N 1 - C 6	109° 30'	1.4
4	N 1 - C 6 - C 7	102° 45'	2.0
5	C 6 - C 7 - N 2	102° 27'	2.0
6	Ni - N 2 - C 7	105° 57'	1.3
7	Ni - N 4 - C 1	113° 22'	1.6
8	N 4 - C 1 - C 2	113° 24'	1.7
9	N 4 - C 1 - C 3	104° 21'	2.0
10	C 2 - C 1 - C 3	115° 52'	2.3
11	C 1 - C 3 - C 4	117° 17'	2.0
12	C 3 - C 4 - C 5	118° 17'	2.0
13	C 3 - C 4 - N 1	119° 36'	1.9
14	Ni - N 1 - C 4	130° 6'	1.5
15	O 1 - C 1 - O 2	106° 12'	1.3
16	O 1 - C 1 - O 3	106° 29'	1.2
17	O 1 - C 1 - O 4	103° 42'	1.2
18	O 2 - C 1 - O 3	119° 52'	1.5
19	O 2 - C 1 - O 4	118° 31'	1.6
20	O 3 - C 1 - O 4	100° 12'	1.8
21	C 5 - C 4 - N 1	120° 7'	1.8

Perspektywiczny rysunek cząsteczki izomeru B $\alpha$  / rys. 10 / pokazuje konformację cząsteczki. Jak wynika z tablicy 13, odległość N 2 - O 3 wskazuje na prawdopodobne występowanie słabego wiązania wodorowego między atomem tlenu grupy nadchloranowej a drugorzędowym atomem azotu. Izomer B  $\alpha$  podobnie jak izomer A $\alpha$  posiada makrocycliczny ligand przykoordynowany czterema atomami azotu do jonu niklu, tworząc strukturę płasko-kwadratową. Obydwie grupy nadchloranowe oraz obydwie grupy metylowe przy węglach asymetrycznych są równocenne. Grupy metylowe znajdują się w pozycji pseudoaksjalnej. Konformacje pierścieni pięcio- i sześcioczłonowych uwidocznione są najlepiej po obliczeniu płaszczyzn najmniejszych kwadratów. Poniżej podane są równania odpowiednich płaszczyzn, oraz odchylenia atomów od tych płaszczyzn w Å.

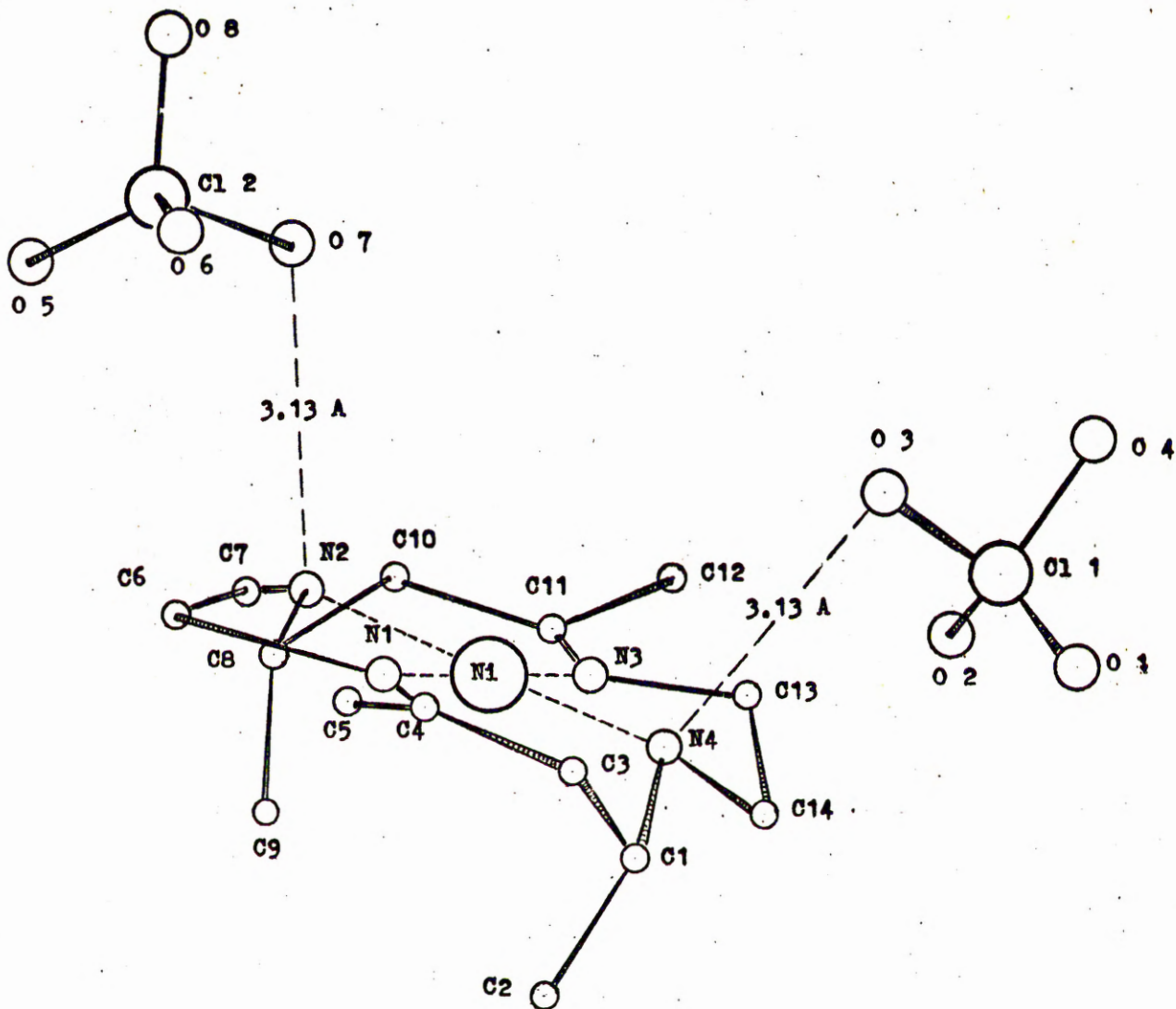
a/ Pierścień pięcioczłonowy.

1. Równanie płaszczyzny

$$-1.04x - 0.05y + 11.84z = 0.1$$



Pierścień pięcioczłonowy występuje w konformacji kopertowej z jednym rogiem zagiętym w dół.



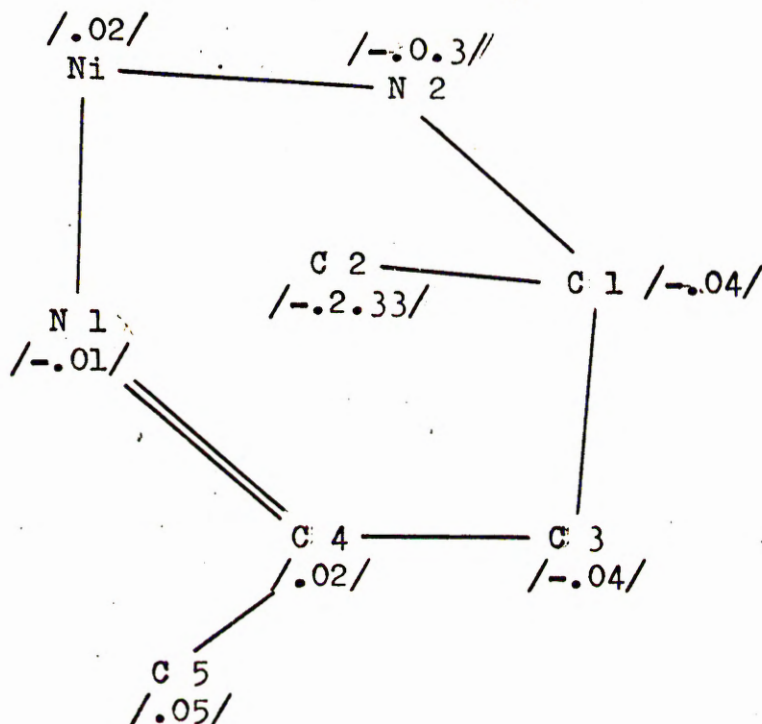
Rys. 10. Przestrzenny widok cząsteczki izomeru B $\alpha$ .

/ rzut cząsteczki na płaszczyznę xz /.

b/ Pierścień sześcioczłonowy

2.. Równanie płaszczyzny

$$0.22x - 0.32y + 11.92z = -0.02$$



Obydwa pierścienie sześcioczłonowe występują w konformacji "wypłaszczonego krzesła". Grupa metylowa C 5 układa się powyżej Średniej płaszczyzny, natomiast grupa metylowa C 2 znajduje się w konformacji pseudoaksjalnej.

IV.2.7. Budowa krystaliczna izomeru B α.

Cztery cząsteczki izomeru B α tworzą w komórce elementarnej strukturę warstwową. Każde dwie warstwy składające się z heterokationów, przedzielone są warstwą składającą się z anionów nadchloranowych. Powiązanie warstw zachodzi na skutek różnorodnych oddziaływań warstw kationowych i anionowych. Problem ten ilustruje rysunek 11 i 12. Odległości międzycząstecz-

kowe mniejsze od 3.5 Å zestawiono w tablicy 15.

Tablica 15

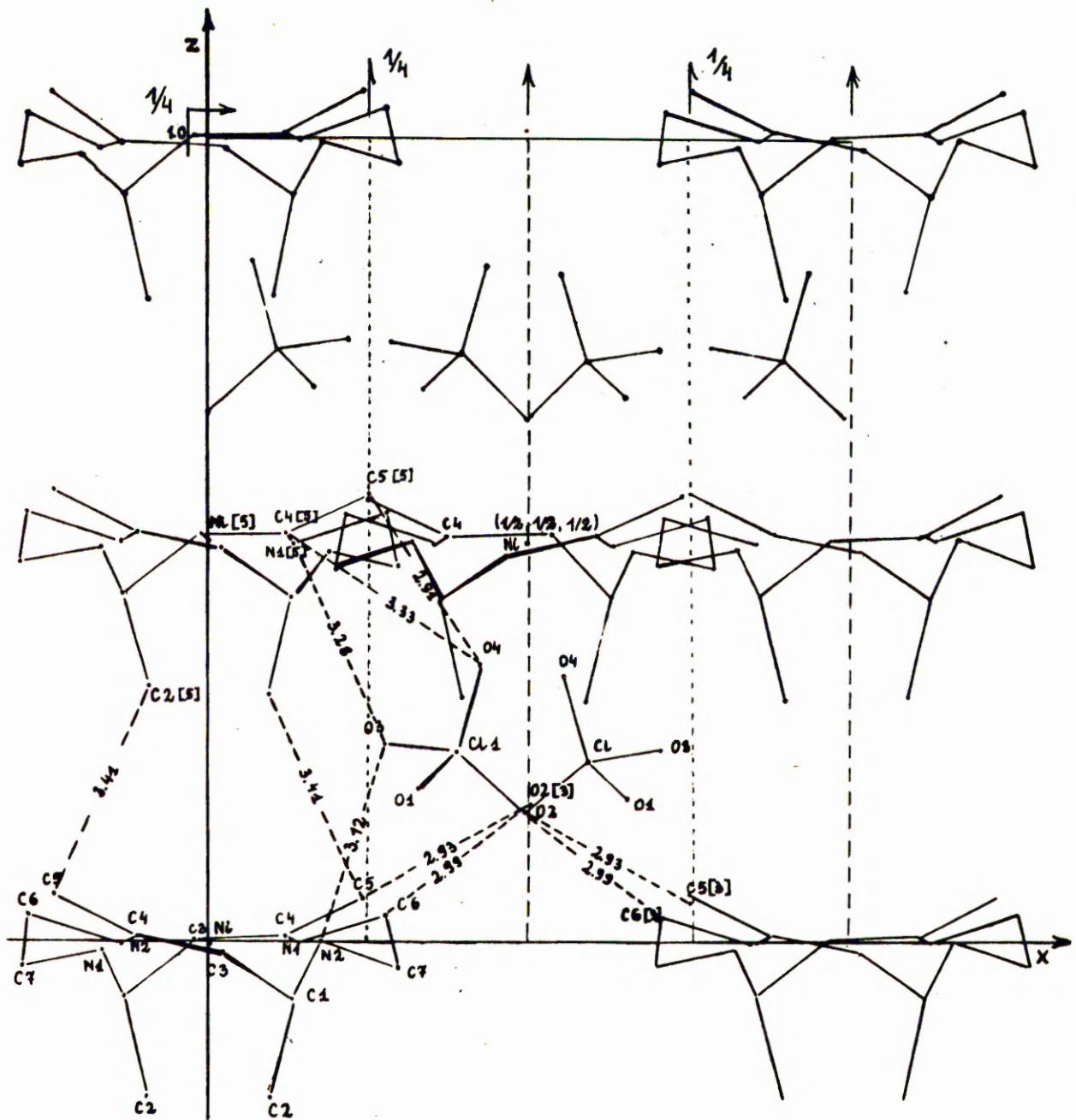
Odległości międzycząsteczkowe > 3.5 Å, występujące w sieci krystalicznej izomeru Bα.

Wiązanie	Długość /Å/	/I/ /Å/
O 2 - C 5 [1] <sup>x</sup>	2.931	0.04
O 2 - C 6 [3]	2.987	0.04
O 3 - N 1 [5]	3.280	0.04
O 3 - N 2	3.126	0.04
O 4 - C 5 [5]	2.910	0.03
C 5 - C 2 [5]	3.41b	0.03
O 4 - C 4 [5]	3.331	0.03
C 7 - O 3 [8]	3.425	0.04
C 6 - O 4 [8]	3.328	0.03

<sup>x</sup> - Cyfry w nawiasach kwadratowych oznaczają przeniesienie atomów połowy cząsteczki podstawowej / umieszczonej w początku układu / przez elementy symetrii charakterystyczne dla grupy symetrii Iba2.

Z rysunku 12 wynika, że właściwie nie można ustalić do których heterokationów należą które aniony nadchloranowe. W literaturze<sup>30</sup> sugeruje się, że odległości O.....N/sp<sup>3</sup>/ wynoszące około 3.1 Å, świadczą o bardzo słabych oddziaływaniach typu wiązania wodorowego. Tymczasem dla izomeru Bα nie widać zasadniczej różnicy między długością wiązania między tlenem O 3 i azotem sp<sup>3</sup> / O 3 - N 2 = 3.126 Å /, a tlenem O 3 i azotem sp<sup>2</sup> / O 3 - N 1 / [5] = 3.280 Å /. Pierwszy z atomów azotu pochodzi





Rys.12. Budowa krystaliczna izomeru BCl/rzut na płaszczyznę xz/.

od cząsteczki podstawowej, drugi należy do następnej warstwy kationów. Tlen O 2 od tej samej grupy nadchloranowej oddziałuje silnie z grupą metylową C 5 i grupą metylenową C 6, należącymi do kationu umiejscowionego w tej samej warstwie co cząsteczka podstawowa / 2.931 Å i 2.987 Å /. Oddziaływania te są typu oddziaływań Van der Waalsa CH<sub>3</sub> -- O i CH<sub>2</sub> -- O. Są one silniejsze niż w innych związkach tego typu o czym świadczą małe odległości między odpowiednimi atomami, wobec wartości literaturowej wynoszącej 3.4 Å<sup>42</sup>/. Tego samego typu są oddziaływania O 4 - C 5 [5] / 2.91 Å /, oraz O 4 - C 4 [5] / 3.33 Å /.

Tak więc jedna grupa nadchloranowa znajduje się w polu oddziaływań zarówno dwóch kolejnych cząsteczek należących do tej samej warstwy, jak również w polu oddziaływań dwóch następujących po sobie warstw heterokationów. Z przytoczonych w tablicy 15 wartości długości wiązań wynika, że siły wiążące cząsteczki izomeru B α w sieci krystalicznej są większe niż dla izomeru A α. Jest to być może spowodowane faktem, że struktura warstwowa jest strukturą uprzywilejowaną energetycznie w przypadku gdy znaczna część cząsteczki ma konformację płaską.

## V. PODSUMOWANIE

Wyniki przedstawione w poprzedniej części pracy pozwalają jednoznacznie określić konformacje badanych izomerów i odpowiedzieć na stereochemiczne problemy przedstawione w celu pracy. Jednocześnie pozwalają na wyciągnięcie ciekawych wniosków krystalochemicznych.

### IV.1. Wnioski dotyczące konformacji badanych izomerów.

- a/ Badane kompleksy posiadają oczekiwaną geometrię "trans" podwójnych wiązań.
- b/ Makrocycliczne ligandy w obydwu izomerach przykoor-  
nowane są czterema atomami azotu do jonu  $Ni^{2+}$  tworząc  
strukturę płasko-kwadratową. W płaszczyźnie  $NiN_4$   
znajdują się również atomy węgla  $sp^2$  i grupy metylowe  
z nimi związane.
- c/ Grupy metylowe w izomerze A $\alpha$  znajdują się, jedna  
w konformacji pseudoaksjalnej, druga w konformacji  
pseudoekwatorialnej. Obydwie grupy metylowe w izomerze  
B $\alpha$  znajdują się w konformacji pseudoaksjalnej.
- Potwierdza to wnioski z innych badań fizykochemicznych.  
Na tej podstawie oraz na podstawie faktu, że cząsteczka  
izomeru A $\beta$  jest centrosymetryczna wynika, że kon-  
formacje obydwu grup metylowych w tym izomerze jest  
pseudoekwatorialna. Izomer A $\beta$  jest więc formą mezo.

d/ Pierścienie pięcio- i sześcioczłonowe wykazują znaczne odchylenia od oczekiwanych wartości kątów między wiązaniami. Również obliczenia płaszczyzn najmniejszych kwadratów wykazują, że pierścienie są pofałdowane w sposób obniżający energię wewnętrzną tych kompleksów.

e/ Poniżej podano w tablicy 16 zestawienie średnich wartości charakteryzujących długość wiązań znalezionych dla trans kompleksów / liczby oznaczają numery kompleksów w tablicy 3 /.

Tablica 15

Porównanie długości wiązań w izomerach "trans".

	1	2	7	Aα	Bα
Ni - Nsp <sup>2</sup>	1.86	1.85	1.89	1.86	1.88
Ni - Nsp <sup>3</sup>	1.90	1.90	1.93	1.95	1.93
Nsp <sup>2</sup> - Csp <sup>2</sup>	1.29	1.275	1.27	1.29	1.30
Nsp <sup>2</sup> - Csp <sup>3</sup>	1.475	1.485	1.505	1.47	1.49
Csp <sup>2</sup> - Csp <sup>3</sup>	1.49	1.49	1.505	1.48	1.505
Csp <sup>2</sup> - Csp <sup>3</sup>	1.535	1.52	1.53	1.55	1.51

f/ Grupy nadchloranowe mają w obydwu przypadkach znacznie skrócone długości wiązań Cl-O. W każdej z nich tylko jedno wiązanie zachowuje typową długość ok. 1.46 Å. Fakty te przemawiają za dużymi drganiami termicznymi anionów w sieci kryształu. Ruchy oscylacyjne i rotacyjne odbywają się wokół najdłuższego wiązania

/ jest to widoczne między innymi w niskiej wartości czynnika temperaturowego  $B_j$  dla atomu O 4 w izomerze B $\alpha$ , oddalonego od atomu chloru, o 1.45 Å.

g/ Dla obydwu izomerów obserwuje się bardzo słabe wiązania wodorowe N---H---O.

## V.2. Uwagi krystalochemiczne.

a/ W obydwu przypadkach sieć kryształu składa się z kationów Ni/rac-trans 14 dien<sup>2+</sup> i anionów ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> powiązanych siłami Van der Waalsa, siłami elektrostatycznymi i słabymi wiązaniami wodorowymi / wiązania wodorowe nie są obserwowane w podczerwieni /.

Na skutek spłaszczenia znacznej części obydwu izomerów, oddziaływanie w sieci kryształu izomeru B $\alpha$ , który posiada w sieci krystalicznej strukturę warstwową, jest większe niż w przypadku izomeru A $\alpha$ , który posiada w sieci krystalicznej strukturę spiralną, dotychczas niespotykaną w tego typu kompleksach. Być może, że struktura warstwowa jest uprzywilejowana przy takiej konformacji cząsteczek.

VI. TABLICE

Tablica 17

Teoretyczne  $F_c$  i doświadczalne  $F_o$  amplitudy struktury izomeru A $\alpha$ .

$h,l$	$F_c$ $k=0$	$F_o$	$h,l$	$F_c$	$F_o$
0 2	-49.12	61.48	-9 0	8.31	9.92
0 4	-18.22	22.10	-9 4	-7.86	7.39
0 8	-8.62	12.68	-10 6	8.26	8.21
0 10	-6.28	7.06	-10 8	-5.08	5.98
-1 0	-6.40	6.61	1 8	13.08	16.40
-1 2	-35.00	41.92	1 12	6.88	6.52
-1 6	20.99	19.51	2 2	65.25	78.01
-1 10	15.79	16.33	3 2	-8.74	9.30
-2 0	-15.33	15.07	3 4	-6.49	7.52
-2 2	2.78	2.38	5 6	-14.75	12.50
-2 4	5.52	4.25	6 2	-7.32	6.78
-2 8	21.28	25.18	6 6	9.90	10.48
-3 2	31.77	32.39	7 2	16.05	16.12
-3 4	-3.41	4.07	8 0	-5.65	5.86
-3 10	-12.78	13.54	9 0	8.31	9.84
-4 0	-5.48	5.09	9 4	10.86	8.73
-4 2	-20.86	20.49		$k=1$	
-4 4	21.42	22.73	0 3	-31.68	31.35
-4 8	12.74	14.76	0 4	7.93	7.30
-4 10	-9.24	8.43	0 5	8.15	11.82
-5 0	23.64	24.74	0 7	8.59	6.39
-5 2	-13.44	13.88	0 8	7.59	5.87
-5 6	10.90	8.31	0 10	-7.16	7.32
-5 8	-10.22	7.81	-1 0	-34.50	37.81
-6 8	-16.02	16.33	-1 1	23.59	21.66
-6 10	14.03	14.65	-1 2	-41.97	43.37
-7 2	4.14	5.74	-1 4	-16.60	16.88
-8 0	-5.65	5.86	-1 5	9.66	7.78
-8 2	-11.42	11.31	-1 6	-6.96	6.52
-8 4	17.55	15.55	-1 7	-11.39	14.16
-8 6	8.17	6.75	-1 8	15.81	6.72
-8 8	9.77	7.76	-1 12	6.39	5.13
-8 10	-5.74	6.42	-2 1	-29.17	29.19
			-2 4	11.73	12.32

Tablica 17

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-2 6	14.22	14.29	-8 3	7.30	9.13
-2 7	5.13	5.08	-8 7	-6.98	7.92
-2 8	-18.97	20.31	-9 9	4.13	4.37
-3 1	13.43	14.02	-9 10	-6.99	6.45
-3 3	7.02	7.11	-9 11	4.90	4.27
-3 4	-19.99	17.39	1 1	-12.07	13.86
-3 5	-32.27	30.19	1 2	28.26	32.03
-3 6	20.62	20.27	1 3	43.03	47.07
-3 7	8.56	10.53	1 4	-8.90	11.09
-3 8	7.94	10.86	1 5	-16.44	15.52
-3 10	9.93	8.75	1 6	-13.96	12.51
-3 1	8.43	7.17	1 9	-4.85	5.14
-4 4	-6.00	5.44	2 1	8.53	7.59
-4 8	5.18	5.21	2 2	12.13	11.61
-4 10	-8.11	8.59	2 5	-15.25	16.85
-4 11	-6.42	5.40	2 6	10.66	12.81
-5 4	13.66	15.01	2 7	10.36	11.58
-5 5	17.00	17.32	3 1	10.95	9.06
-5 7	-6.35	7.09	3 2	-3.87	3.85
-5 8	11.87	13.54	3 5	12.37	13.25
-5 9	7.20	8.41	3 6	-11.07	9.64
-6 2	-14.43	14.85	3 8	-4.19	4.69
-6 3	-5.30	6.41	4 2	-10.90	10.32
-6 4	-6.11	5.66	4 4	5.57	5.20
-6 5	10.85	10.54	4 7	-12.34	10.84
-6 9	-10.19	9.15	4 8	4.83	5.26
-7 1	-7.70	7.54	5 1	-5.71	5.74
-7 2	10.59	8.92	5 2	6.84	7.71
-7 3	12.15	10.52	5 5	6.55	7.25
-7 5	-8.96	8.28	5 6	6.91	6.33
-7 6	13.58	12.24	6 4	-11.53	10.36
-7 7	8.79	7.72	7 4	8.08	8.48
-7 8	5.94	5.01	8 1	11.23	10.64
-7 11	4.34	4.27	8 2	-5.04	4.84
-7 12	-4.85	4.59	10 1	-8.05	8.22
-8 1	-9.94	9.21	10 2	6.07	6.88

Tablica 17  
C.d.

$h, l$	$F_c$	$F_o$	$h, l$	$F_c$	$F_o$
10 3	6.01	6.71	-6 5	26.79	24.24
	$k=2$		-6 7	-6.33	6.92
0 1	-36.59	40.26	-7 3	-19.30	19.36
0 2	-24.93	24.84	-7 5	7.39	7.49
0 3	-16.25	18.43	-7 8	7.88	9.15
0 4	5.95	5.20	-8 3	14.16	1359
0 5	-25.35	29.49	-8 6	-10.80	9.84
0 6	6.31	7.69	-9 1	15.20	14.59
0 7	8.41	8.55	1 1	-20.55	19.73
-1 1	37.27	37.79	1 2	35.76	34.93
-1 2	-11.40	11.41	1 3	45.96	38.47
-1 5	6.45	6.33	1 4	-12.42	15.06
-1 11	-9.19	7.93	1 5	-9.89	8.82
-2 0	-20.25	23.15	1 6	-8.86	7.99
-2 1	-26.19	25.02	1 7	6.21	5.66
-2 3	-46.68	45.81	2 2	20.65	22.53
-2 5	18.41	20.71	2 3	-24.19	28.23
-2 7	-15.77	16.94	2 4	-5.62	6.00
-2 9	16.26	18.41	2 7	-11.01	12.15
-3 0	-17.88	19.03	3 3	-10.34	12.15
-3 2	11.15	12.12	3 4	5.77	7.05
-3 3	21.16	20.52	3 5	26.53	28.28
-3 4	9.41	10.06	4 3	16.12	14.85
-3 6	-6.39	8.37	5 7	-12.38	10.41
-3 9	-8.31	8.42	5 2	-7.93	7.43
-4 0	5.08	5.88	5 5	-9.09	8.60
-4 1	-20.01	17.98	6 1	4.77	5.46
-4 2	10.95	8.94		$k=3$	
-4 3	30.29	31.29	0 1	9.59	10.69
-4 5	-36.21	34.62	0 2	30.22	37.58
-4 6	6.22	5.68	0 3	22.01	23.25
-4 7	19.34	18.43	0 5	11.40	13.74
-5 0	-4.66	4.70	0 8	7.04	7.28
-5 1	-8.32	8.85	0 9	-10.93	11.73
-5 2	9.62	12.42	0 10	-6.62	8.29
-6 1	17.71	17.16	0 12	5.94	5.97



Tablica 17

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-1 0	39.53	37.77	-4 11	6.91	5.67
-1 1	-25.38	25.03	-5 0	5.89	6.44
-1 2	-6.37	5.50	-5 1	5.57	6.60
-1 3	5.47	6.03	-5 2	-10.22	9.60
-1 4	-2.69	2.72	-5 3	17.57	18.66
-1 5	15.36	11.21	-5 4	6.80	9.38
-1 6	-10.82	10.51	-5 5	-6.36	6.43
-1 7	12.94	13.87	-5 7	9.24	8.09
-1 8	7.44	7.90	-5 8	12.76	11.11
-1 9	4.54	3.87	-5 9	-4.15	4.97
-1 10	-4.26	-5.27	-5 10	-9.54	9.25
-1 11	3.50	3.56	-6 0	6.51	6.12
-2 0	26.96	28.66	-6 1	-9.23	9.72
-2 1	7.73	5.91	-7 1	11.95	11.16
-2 2	-25.74	26.73	-7 3	7.88	6.87
-2 3	-5.64	5.52	-7 4	-5.54	7.29
-2 5	9.98	12.51	-7 5	5.53	5.84
-2 6	6.64	6.57	-7 6	11.91	12.91
-2 7	-13.53	14.19	-7 7	-11.11	10.85
-2 8	-10.37	9.11	-8 1	4.74	3.91
-2 10	9.36	8.84	-8 2	1.31	1.13
-3 0	-14.66	15.78	-8 3	-1.39	1.87
-3 1	20.21	19.19	-8 4	-3.75	5.01
-3 3	4.87	4.65	-8 5	6.34	6.31
-3 4	-11.15	10.71	-9 6	-7.20	6.27
-3 5	19.40	23.63	-9 8	6.29	7.49
-3 6	17.28	16.82	-9 9	-4.49	4.80
-3 7	-10.79	9.24	-9 11	2.94	3.34
-3 8	-5.53	5.39	-10 6	-3.40	4.06
-3 9	5.39	5.73	-10 7	3.24	3.74
-3 10	8.22	6.78	1 1	-23.49	24.44
-3 12	-5.34	4.74	1 2	56.75	49.80
-4 3	-16.03	15.08	1 3	-15.66	18.54
-4 4	10.53	8.17	1 4	20.07	23.15
-4 6	-16.38	19.06	1 5	9.49	8.33
-4 8	5.98	5.48	1 6	-13.68	10.80

Tablica 17  
C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
1 9	9.55	8.68	-1 3	-11.28	12.03
2 1	15.41	14.36	-1 5	-4.82	4.16
2 2	9.13	7.64	-1 6	-20.06	18.20
2 3	-18.94	21.59	-1 8	12.99	13.62
2 4	-12.53	10.72	-1 10	-12.85	14.58
2 5	11.52	12.12	-2 0	-3.05	4.14
2 6	8.75	6.52	-2 1	18.81	15.88
2 7	-4.25	4.06	-2 2	-15.89	19.18
3 1	-11.22	10.57	-2 4	15.69	14.45
3 2	-3.46	3.69	-2 5	15.57	15.97
3 3	-4.81	4.32	-2 6	5.13	4.63
3 4	13.41	11.64	-2 8	11.26	13.58
3 5	-8.33	8.26	-2 10	8.52	7.71
3 6	-8.92	7.71	-3 1	-4.05	3.81
4 1	-10.58	9.66	-3 2	-8.43	7.21
4 2	-13.19	15.15	-3 3	7.47	7.17
4 3	11.73	12.55	-3 4	-3.46	4.54
4 4	5.98	5.45	-3 5	-17.24	20.43
4 5	-4.32	3.74	-3 8	-6.07	5.40
4 7	9.75	9.52	-3 9	7.49	7.22
4 8	4.29	4.29	-4 0	-5.99	5.61
5 2	11.33	12.46	-4 1	-15.34	13.04
5 3	-6.56	5.52	-4 2	16.85	15.53
5 7	-3.85	5.27	-4 3	18.09	14.47
6 2	9.23	11.52	-4 4	-10.10	12.08
6 4	-9.32	9.72	-4 6	11.53	11.91
6 5	6.87	5.70	-4 8	-5.39	4.53
7 3	7.25	5.64	-5 0	-10.42	7.97
8 1	-6.38	7.12	-5 1	21.99	19.39
9 1	6.08	5.30	-5 3	-7.74	8.13
	k=4		-5 4	-10.55	7.75
0 1	32.86	33.53	-5 7	6.60	7.66
0 2	15.65	12.09	-6 0	20.23	16.99
0 4	-12.81	15.97	-6 1	3.94	4.13
0 7	6.06	5.57	-6 2	-8.08	9.05
-1 2	16.22	16.83	-6 3	-14.21	10.83

Tablica 17

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-6 4	9.63	11.29	6 5	-12.09	9.99
-6 5	-3.72	4.29	7 2	-10.92	11.98
-6 6	-14.38	16.10		k=5	
-6 8	6.62	5.79	0 2	-3.34	4.06
-7 0	4.27	5.21	0 4	-2.98	3.49
-7 2	-3.55	3.38	0 5	-5.29	5.18
-7 4	2.96	3.99	0 7	10.63	10.30
-8 2	7.03	6.16	0 8	-6.41	6.37
-8 4	-15.72	13.87	0 9	-3.04	3.98
-8 6	5.15	6.42	0 10	4.71	4.42
-9 3	7.24	6.74	0 11	5.80	6.16
-9 6	6.63	7.18	-1 0	5.51	7.48
1 1	17.19	16.13	-1 1	15.60	15.69
1 2	11.53	10.12	-1 2	14.27	10.53
1 3	-11.09	13.28	-1 3	10.42	10.42
1 4	-1.99	2.03	-1 5	-12.37	11.89
1 5	-6.09	7.08	-1 7	8.93	8.64
1 6	4.49	4.81	-1 8	-2.91	3.73
1 8	-10.56	8.26	-1 9	-9.51	9.18
1 10	6.23	5.34	-1 10	2.75	2.81
2 1	-8.43	7.99	-2 3	-11.12	10.49
2 2	-32.74	30.61	-2 9	3.27	3.98
2 3	8.65	6.69	-2 12	3.76	5.02
2 4	18.30	16.32	-3 0	18.88	16.52
2 5	9.71	10.39	-3 2	-3.16	2.65
2 6	-5.98	7.96	-3 7	-10.45	9.73
3 4	19.21	20.24	-3 10	-6.36	6.38
3 6	-7.02	9.05	-4 0	-6.08	7.39
3 7	-9.27	9.14	-4 1	5.26	5.81
3 8	5.30	6.13	-4 4	11.54	12.40
4 2	8.08	6.98	-4 10	5.26	5.65
4 3	-6.47	6.91	-4 12	-3.27	3.14
4 4	-9.52	10.59	-5 0	-5.11	4.80
5 2	13.72	13.25	-5 2	8.63	7.87
5 4	-14.42	13.69	-5 4	-13.14	11.86
5 6	7.71	8.14	-5 7	5.82	5.40

Tablica 17

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-6 0	-7.86	6.76	6 4	5.65	4.87
-6 8	3.79	3.30	10 2	-4.30	3.73
-7 0	4.28	4.31		k=6	
-7 3	-9.17	7.59	0 1	7.78	6.13
-7 5	8.25	7.57	0 2	21.83	23.51
-7 6	-9.86	10.62	0 5	15.09	12.28
-8 0	4.29	5.30	0 6	-4.57	3.84
-8 1	8.31	7.74	0 10	-6.35	5.71
-8 2	-3.14	3.85	-1 0	-27.96	22.55
-8 4	7.76	7.42	-1 1	3.33	2.96
-8 5	4.12	3.52	-1 2	-3.35	3.85
-9 0	-4.56	4.14	-1 3	4.47	5.01
-9 6	2.79	2.78	-1 5	-6.25	6.05
-9 7	6.58	7.08	-1 8	13.09	12.19
-9 10	4.34	3.62	-1 9	-9.11	10.07
-9 12	-1.66	1.85	-1 1	3.80	4.50
-10 1	-4.41	5.10	-2 1	-27.44	22.35
-10 5	-2.52	2.87	-2 2	3.25	3.23
1 2	-18.33	15.66	-2 6	-5.79	4.92
1 5	6.99	7.31	-2 7	5.95	7.15
1 6	6.10	7.39	-2 9	-11.26	9.30
1 8	4.48	5.52	-2 11	5.85	4.69
2 4	12.34	11.17	-3 1	-4.65	5.70
2 6	-11.56	12.29	-3 2	6.85	7.35
2 7	-10.45	8.82	-3 11	-4.31	4.08
3 3	-5.19	5.51	-4 1	17.48	14.46
3 5	-5.53	4.67	-4 3	-4.39	4.40
3 6	5.97	6.61	-4 4	-3.34	3.02
3 7	4.50	5.32	-4 5	5.96	5.19
4 3	3.12	3.53	-4 9	4.21	4.78
4 5	-12.40	10.73	-4 10	6.05	4.92
4 6	6.02	6.55	-5 0	-3.93	3.82
4 8	-6.82	6.80	-5 1	3.17	3.38
5 1	9.98	9.01	-5 3	-6.45	7.64
5 2	-9.63	9.71	-5 4	4.10	4.75

Tablica 17

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-6 1	-9.80	8.31	5 1	9.65	8.60
-6 3	7.71	7.16	5 2	8.13	6.90
-6 5	-7.34	7.36	5 3	-11.73	9.13
-6 7	10.77	10.83	5 4	-5.36	4.39
-6 8	5.82	6.13	5 5	5.11	4.27
-6 9	-4.75	3.47	6 1	-6.75	5.47
-7 0	3.66	3.11	7 1	6.25	6.60
-7 1	-10.99	9.17	9 1	6.56	5.70
-7 2	3.38	2.62		k=7	
-7 3	7.85	6.66	0 1	5.98	5.36
-7 6	-3.22	3.67	0 2	11.04	8.61
-8 1	2.88	2.85	0 4	6.59	5.62
-8 3	-7.40	7.98	-1 1	8.53	6.46
-8 5	8.78	8.44	-1 4	-15.66	12.20
-8 7	-6.61	5.38	-1 7	-4.22	5.13
-8 11	-2.55	3.10	-2 2	12.68	11.80
-9 1	10.47	8.51	-2 5	3.10	2.93
-9 3	-7.50	7.02	-2 8	8.37	8.24
-10 7	4.23	4.96	-3 2	-14.80	12.54
-10 9	-3.30	3.25	-3 5	-7.78	6.39
-10 11	2.82	3.29	-3 8	8.34	8.81
1 2	8.13	7.69	-3 9	-3.34	3.69
1 3	-8.22	7.95	-4 0	8.82	7.09
1 7	-6.86	6.53	-4 2	-2.62	2.30
1 9	5.14	3.95	-4 3	2.28	2.65
1 10	5.11	4.73	-4 8	-7.23	6.44
2 1	-12.75	10.30	-5 2	12.53	10.54
2 2	-2.66	3.08	-5 3	-2.87	2.65
2 3	12.40	13.63	-5 6	6.72	7.51
2 4	9.28	7.96	-5 7	-4.97	4.62
2 5	-14.52	11.59	-5 9	8.09	6.99
3 1	-7.07	5.74	-6 1	5.65	5.88
3 3	12.63	12.18	-6 4	-3.25	3.63
3 5	-13.45	11.91	-7 4	11.25	9.40
3 7	11.90	9.65	-7 5	-8.34	9.09

Tablica 18

Teoretyczne  $F_c$  i doświadczalne  $F_o$  amplitudy struktury izomeru BcC.

k=0							
h,l		$F_c$	$F_o$	h,l		$F_c$	$F_o$
-10	0	4.40	5.15	-3	2	2.33	3.07
-8	0	11.05	9.76	-3	4	9.57	9.13
-8	4	8.51	8.44	-3	8	5.69	5.64
-8	6	1.98	2.79	-9	2	4.74	4.12
-6	0	7.18	6.60	-9	4	1.41	1.99
-6	2	13.88	13.92	-8	1	2.91	3.87
-6	4	9.64	9.89	-2	1	24.01	23.85
-6	6	11.03	8.83	-2	3	9.26	7.41
-6	8	4.40	3.86	-2	5	9.80	7.93
-6	10	6.94	5.75	-2	9	6.09	5.94
-4	2	12.16	12.12	-2	11	1.99	1.97
-4	4	3.63	4.42	-1	0	13.38	13.10
-4	6	5.78	6.25	-1	4	19.07	17.90
-4	10	5.21	5.42	-1	8	7.60	8.23
-2	0	2.29	2.10	-1	12	4.14	3.68
-2	8	6.84	7.18	-8	3	3.23	2.20
-2	10	4.96	4.82				
						k=2	
				-6	2	10.44	9.34
				-6	4	6.89	8.00
				-6	6	5.58	7.71
				-6	8	5.06	4.75
				-6	10	2.14	3.28
				-4	0	7.63	9.90
				-4	4	6.25	7.40
				-4	6	2.54	3.21
				-4	8	3.97	4.61
				-4	10	1.46	2.26
				-3	1	6.71	7.55
				-3	9	4.36	3.94
				-10	0	2.54	2.17
				-9	3	2.09	1.70
				-8	0	3.98	4.62
				-8	2	2.71	2.7

Tablica 18

C.d.

$h, l$	$F_c$	$F_o$	$h, l$	$F_c$	$F_o$
-8 4	2.93	3.74	-3 6	9.63	8.62
-8 6	4.05	4.13	-3 10	1.81	2.18
-7 1	4.67	5.02	-2 1	11.41	11.83
-2 0	1.78	1.85	-2 5	5.50	5.20
-2 2	5.39	4.15	-2 9	5.35	5.21
-2 4	2.68	2.46	-9 0	3.38	3.77
-2 6	5.90	5.08	-7 0	6.27	7.26
-2 10	4.76	4.27	-7 2	6.01	6.02
-2 12	2.09	1.69	-9 4	4.01	4.40
-7 3	6.59	7.77	-8 3	3.58	2.69
-7 5	3.16	3.60	-1 0	24.47	23.56
-7 7	6.35	5.40	-1 2	10.27	10.87
-1 1	17.06	16.92	-1 4	8.80	8.79
-1 3	23.81	23.07	-1 8	8.84	8.82
-1 7	11.93	11.45	-1 12	3.82	3.82
-1 11	2.17	2.22	-7 4	6.49	7.07
0 0	22.36	19.83	-7 6	3.89	3.55
0 2	30.74	25.71	-7 8	2.73	3.53
0 4	21.86	21.92		$k=4$	
0 6	13.16	13.73	-6 0	9.70	11.70
0 8	10.99	10.88	-6 2	3.07	3.30
0 10	5.09	5.33	-6 4	7.85	8.02
0 12	3.79	3.15	-6 6	3.11	2.86
	$k=3$		-5 1	4.74	4.53
-6 1	4.04	4.54	-5 3	3.30	3.41
-6 3	2.94	3.43	-5 5	3.30	2.59
-6 5	4.38	4.68	-5 7	1.23	1.15
-6 7	2.14	1.91	-6 8	5.64	5.93
-5 2	8.24	10.15	-4 0	20.04	21.67
-5 4	1.71	1.68	-4 2	10.28	11.86
-5 6	9.14	9.73	-4 4	15.42	12.94
-5 8	4.55	3.96	-4 6	3.23	3.19
-5 10	5.60	6.19	-4 8	7.77	6.05
-4 1	3.98	3.91	-4 10	5.78	5.25
-3 0	7.65	9.05	-3 1	9.73	10.84
-3 2	16.62	16.83	-3 7	2.95	2.05

Tablica 18

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-2 2	9.71	8.48	-3 8	3.53	3.68
-2 4	11.78	9.53	-3 10	6.65	6.58
-2 8	6.57	6.39	-3 12	3.40	3.04
-2 10	4.68	3.10	-2 1	17.75	15.77
-2 12	2.67	3.16	-2 5	7.35	6.99
-9 1	1.93	1.70	-2 9	6.25	5.80
-1 1	5.37	6.81	-2 11	2.78	2.16
-8 2	5.29	6.38	-9 0	5.70	5.17
-8 6	3.59	4.48	-9 2	1.83	1.85
-7 3	1.73	1.46	-5 0	9.29	10.17
-7 9	1.51	1.75	-5 2	7.21	8.55
0 0	29.69	26.51	-5 4	5.63	8.53
0 2	27.50	30.49	-5 6	7.53	7.78
0 6	8.79	9.07	-5 8	4.85	4.63
0 8	2.34	2.09	-1 0	7.18	7.34
0 10	8.69	8.69	-1 2	7.17	8.64
0 12	2.70	2.53	-1 4	7.67	8.64
	k=5		-1 6	4.41	5.45
-9 4	4.50	4.27	-1 8	7.74	7.81
-6 1	4.79	5.35	-1 12	3.69	3.88
-6 3	5.38	4.90	-5 10	3.02	3.88
-8 1	3.12	3.42		k=6	
-8 5	1.76	2.43	-8 0	3.63	3.97
-8 7	1.33	1.74	-8 2	3.49	3.79
-4 1	6.54	4.95	-8 4	4.38	3.92
-4 3	4.30	2.81	-4 0	10.26	10.84
-4 7	4.35	3.78	-4 2	21.42	19.72
-6 5	4.17	5.26	-4 4	9.10	7.89
-6 7	3.65	3.01	-4 6	12.46	11.53
-7 6	4.59	3.96	-4 8	4.09	4.11
-7 8	1.43	1.61	-4 10	6.39	6.63
-7 2	3.51	3.79	-6 0	1.91	1.57
-3 0	26.12	22.89	-6 2	2.79	3.03
-3 2	18.01	16.68	-6 4	4.70	3.32
-3 4	12.55	12.91	-6 6	3.49	4.38
-3 6	15.79	14.27	-3 3	9.26	10.08



Tablica 18

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-3 7	7.38	6.95	-6 1	1.79	2.04
-3 9	8.02	2.98	-7 2	5.65	5.96
-3 11	1.74	1.71	-4 9	2.93	2.62
-6 8	2.02	2.48	-2 1	3.99	4.53
-2 0	17.79	16.53	-2 3	3.08	3.83
-2 2	7.61	8.86	-2 5	5.20	4.44
-2 4	13.67	11.47	-2 7	3.11	2.81
-2 6	7.92	9.30	-2 9	2.31	2.81
-2 10	4.23	5.19	-9 0	1.27	1.56
-2 12	5.21	5.14	-9 2	6.97	6.42
-7 1	5.11	3.87	-9 4	2.98	3.66
-7 3	4.34	3.84	-1 2	15.29	15.54
-7 5	4.64	3.87	-1 4	4.72	4.25
-1 1	4.97	4.35	-1 6	6.05	6.29
-1 3	2.75	2.54	-1 8	3.32	3.39
-1 5	7.44	7.29	-1 10	6.33	6.07
-1 7	5.56	6.29	-7 0	2.10	2.68
-1 9	5.98	5.37	-5 0	13.61	11.09
-1 11	3.24	3.05	-5 2	1.92	1.88
-7 7	3.96	3.73	-5 4	10.48	9.22
-5 3	3.98	3.74	-5 6	5.08	4.15
-5 7	3.46	2.53	-5 8	7.75	6.50
0 0	15.78	19.56		k=8	
0 2	7.72	7.21	-5 1	1.89	1.86
0 4	3.72	3.27	-5 5	3.87	2.87
0 6	7.55	8.33	-3 1	12.36	12.14
0 8	4.95	6.75	-3 5	4.25	3.76
0 12	1.11	1.07	-3 7	3.39	3.47
	k=7		-3 9	4.29	3.50
-7 6	2.70	2.74	-6 0	1.48	1.91
-3 0	12.56	16.42	-6 2	6.11	7.05
-3 2	16.05	15.16	-8 4	4.88	5.58
-3 4	17.31	15.36	-4 2	11.59	11.34
-3 6	7.11	8.25	-7 3	2.99	3.11
-3 8	11.23	11.28	-7 7	2.04	1.97
-3 10	5.48	5.08	-2 0	21.98	21.90

Tablica 18

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>	h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
-2 4	8.72	9.48	-6 5	6.79	6.79
-2 6	9.68	8.81	-9 0	2.96	3.23
-2 8	4.13	5.97	-4 1	7.81	7.61
-2 10	2.26	2.33	-4 5	3.25	2.70
-6 8	2.38	2.19	-4 9	2.34	1.84
-4 6	12.95	12.35	-5 6	1.96	2.31
-4 8	5.21	4.70	-5 8	3.72	3.85
-8 0	6.77	7.10	-1 0	3.82	3.91
-4 10	6.74	5.39	-1 2	7.61	7.38
-7 3	4.54	3.85	-1 6	2.46	2.31
-1 5	5.52	4.36	-1 8	1.89	2.34
-1 9	2.63	1.89	-1 10	2.12	2.73
0 0	11.40	10.47		k=10	
0 2	9.23	9.44	-5 3	3.97	4.02
0 4	6.96	8.61	-8 2	4.20	4.93
0 8	4.45	5.83	-3 1	3.64	3.13
0 10	2.87	3.31	-2 2	12.76	9.90
0 12	3.88	2.79	-2 4	5.54	7.08
	k=9		-2 6	6.82	7.67
-9 2	3.56	4.89	-2 8	4.00	4.02
-5 4	5.46	6.05	-2 10	4.09	3.97
-8 3	2.15	2.15	-3 3	6.66	7.18
-5 2	7.35	7.13	-3 5	3.86	3.69
-3 0	8.47	8.53	-6 0	6.08	6.18
-3 2	9.46	9.61	-6 6	3.72	2.80
-3 4	10.67	9.26	-6 8	3.02	3.32
-3 6	6.06	7.39	-3 7	3.81	4.73
-3 8	7.06	6.25	-5 5	1.44	1.83
-3 10	4.42	3.65	-3 9	3.17	2.96
-2 1	7.54	7.04	-7 1	2.71	2.64
-2 3	3.45	4.16	-7 5	3.33	2.95
-2 5	4.06	4.61	-4 0	13.67	13.99
-2 7	4.69	4.73	-4 2	3.61	4.13
-2 9	4.91	4.26	-4 4	10.83	11.03
-2 11	3.39	3.65	-4 4	3.02	3.43
-6 1	6.37	6.38	-4 8	7.87	6.19

Tablica 18 C.d.

$h, l$	$F_c$	$F_o$	$h, l$	$F_c$	$F_o$
-1 1	6.22	4.81	-6 6	2.73	3.03
-4 10	1.73	2.30	-2 0	5.16	5.30
-5 1	2.07	2.09	-2 2	11.09	11.29
0 2	3.15	3.67	-2 4	6.00	8.29
0 4	3.22	2.78	-3 1	8.16	7.69
0 6	5.03	5.56	-3 3	6.15	5.69
0 8	2.72	2.59	-2 6	6.26	6.55
0 10	5.10	5.67	-2 8	3.22	3.81
	$k=11$		-2 10	4.22	3.56
-2 1	1.74	1.70	-7 1	3.95	3.39
-2 3	3.40	3.38	-7 3	2.62	2.02
-6 1	4.30	4.43	-1 1	4.35	3.96
-5 0	1.56	1.83	-1 5	3.58	3.53
-3 0	9.33	7.96	-6 0	2.77	2.57
-3 4	4.96	5.56	-4 0	9.32	10.37
-7 0	6.37	3.05	-4 2	2.87	3.98
-5 2	12.75	11.89	-5 3	3.51	2.64
-5 4	1.64	2.39	-6 2	5.37	4.54
-5 6	8.28	7.88	-4 4	7.42	8.91
-5 8	3.94	3.73	-4 8	4.37	4.28
-3 6	7.94	8.02	-3 7	4.38	4.23
-3 8	3.32	3.75	0 2	12.64	10.85
-3 10	3.85	3.86	0 4	8.63	7.39
-7 2	1.28	1.51	0 6	6.45	8.50
-7 4	3.99	4.24	0 8	7.72	8.06
-1 0	14.80	13.68	0 10	4.53	4.63
-1 2	2.07	2.41		$k=13$	
-1 4	8.42	9.57	-6 1	4.07	4.19
-1 6	5.25	4.30	-7 0	5.60	4.77
-1 8	6.50	6.75	-2 1	6.09	5.69
-1 10	1.57	1.73	-2 3	3.53	3.36
-6 3	2.18	3.00	-2 5	6.52	5.62
-4 1	2.40	2.74	-2 7	1.91	2.68
-6 5	2.99	2.51	-2 9	4.13	4.49
	$k=12$		-1 0	7.38	6.86
-8 2	3.93	4.53	-1 2	11.65	10.78
-6 4	6.08	6.08	-1 4	8.51	9.28

Tablica 18

C.d.

$h, l$	$F_c$	$F_o$	$h, l$	$F_c$	$F_o$
-1 6	7.58	8.09	0 8	9.87	8.03
-1 8	5.11	4.97		$k=15$	
-1 10	4.63	4.57	-5 4	5.68	5.48
-5 0	9.88	9.56	-2 3	3.11	3.58
-5 4	3.43	3.79	-2 5	2.95	2.73
-5 9	4.84	4.79	-1 0	2.83	2.52
-5 8	1.41	1.54	-1 2	12.29	11.25
-3 8	2.07	2.78	-1 4	4.28	4.26
-4 1	3.06	3.54	-1 6	5.88	6.62
-4 3	3.14	3.55	-1 8	3.31	3.61
-3 0	3.74	3.53	-7 2	5.15	4.91
-3 2	1.69	1.48	-3 4	1.45	1.59
-3 4	2.21	2.20	-3 6	2.04	1.71
-3 6	2.32	2.57	-2 8	2.08	2.81
-7 2	2.74	2.62	-4 1	2.54	2.29
	$k=14$		-2 7	2.25	1.97
-3 3	3.69	3.48	-5 0	5.07	5.47
-2 0	7.27	7.93		$k=16$	
-3 5	3.17	3.44	-3 5	1.54	2.29
-1 3	4.06	2.27	-4 6	3.30	3.23
-2 2	4.98	5.86	-2 4	4.46	3.78
-2 4	4.78	5.40	-2 6	2.54	3.50
-2 6	2.87	3.28	-2 8	2.86	2.84
-6 0	4.25	4.28	-1 1	5.39	4.60
-3 1	2.77	2.66	-1 3	3.45	3.08
-4 2	2.85	2.52	-6 2	2.70	2.73
-4 6	4.76	4.83	-1 7	3.44	3.01
-5 1	3.12	4.22	-3 1	5.35	4.87
-6 4	3.99	4.37	-3 7	2.94	2.55
-6 6	3.95	4.19	-3 3	4.16	4.26
-6 2	6.24	5.43	-2 0	4.71	4.25
-5 3	2.31	2.75	-5 3	3.10	3.18
0 0	13.47	13.87	-6 0	5.31	4.75
0 2	3.87	3.87	0 0	9.24	10.11
0 4	11.61	11.12	0 2	7.88	8.26
0 6	5.47	4.28	0 4	6.70	8.07

Tablica 18

C.d.

h,l	F <sub>c</sub>	F <sub>o</sub>
0 6	4.83	5.44
0 8	2.53	2.69
	k=17	
-1 0	8.89	8.57
-1 2	3.61	4.55
-1 4	5.99	5.78
-3 2	4.75	4.97
-3 4	2.39	3.22
-5 2	5.31	5.76
-5 4	3.57	4.06
-5 0	1.70	1.89
-1 6	2.88	3.09
-2 1	4.71	3.66
-2 3	2.21	1.99
-2 5	5.95	4.36
	k=18	
-2 0	5.58	5.21
-4 0	6.13	6.59
-4 4	5.75	5.98
-2 4	3.99	4.25
-2 6	3.33	3.30
0 2	7.59	7.45
0 6	6.48	6.15
	k=19	
-3 0	3.61	4.16
-3 2	5.00	5.05
-1 0	4.49	4.45
-2 1	2.88	2.34
-1 4	4.28	4.23
	k=20	
-3 1	2.39	2.09
-2 2	4.26	4.14
-2 0	2.39	2.89
-1 1	3.25	3.07
-1 3	4.03	3.79
0 2	1.06	1.30

VII LITERATURA CYTOWANA.

1. Robertson J. M., Woodward I., J. Chem. Soc. 1937, 219
2. Brown C. J., J. Chem. Soc. 1968, 2488
3. Linstead R. P., Robertson J. M., J. Chem. Soc. 1936, 1736
4. Speakman J. C., Acta Cryst. 6, 784 /1953/
5. Robertson J. M., J. Chem. Soc. 1936, 1195
6. O'Daniel H., Damaslike A., Z. Krist. 104, 114 /1942/
7. Fleisher E., Miller C., Webb L., J. Am. Chem. Soc. 86, 2342, /1964/
8. Hoard J. L., Cohen G. H., Glick M. D., J. Am. Chem. Soc. 89, 1992 /1967/
9. Clerist C. L., Harker D., Am. Mineralogist 27, 219 /1952/
10. Fleisher E. B., J. Am. Chem. Soc. 85, 146 /1963/
11. Silvers S., Tulinsky A., J. Am. Chem. Soc. 86, 927 /1964/
12. Koenig D. F., Acta Cryst. 18, 663 /1965/
13. Crowford-Hodgin D., "Die Röntgenstrukturanalyse einiger biochemisch interessanter Moleküle" 1965
14. Crowford-Hodgin D., White J. H., Proc. Roy. Soc. /London/ A 288, 284 /1965/
15. Curtis N. F., J. Chem Soc. 1960, 4409
16. Curtis N. F., House D. A., Chem. and Ind. /London/ 1961, 1708
17. Curtis N. F., Curtis Y. M., Powell H. K. J., J. Chem. Soc. A 1966, 1115
18. Curtis N. F., House D. A., J. Chem. Soc. A 1967, 537
19. Sundberg R. J., Martin R. B., Chem. Rev. 74, 471 /1974/
20. Curtis N. F., J. Chem. Soc. 1964, 2644
21. Curtis N. F., J. Chem. Soc. 1965, 924
22. Koliński R. A., Daszkiewicz B. K., Proceedings of the XIII-th J.C.C.C., Cracow-Zakopane, Poland, (1970), vol. I, p. 320.
23. Dunitz J. D., Ibers J. A., "Perspectives in Structural Chemistry" 1, 1 /1967/
24. Dunitz J. D., Mayer E. F., Helv. Chim. Acta 48, 1441 /1965/

25. Dunitz J. D., Pure Applied Chem. 25, 495 /1971/
26. Brown J. C., J. Chem. Soc. C 1966, 1108
27. Orgel L. E., "Wstęp do chemii metali przejściowych" PWN, 1965
28. Bonish B., Mason R., Pauling P. J., Robertson G. B.,  
Tobe J. M., Chem. Comm. 6, 97 /1965/
29. Hanic F., Miclos D., Proc. of the III Conf. on Coordination  
Chem., Bratislava 1971
30. Maxwell J. E., Bailey M. F., J.S.C. Dalton 1972, 938
31. Bailey M. F., Maxwell J. E., Chem. Comm. 1966, 908
32. Kilbourn B. T., Ryan R. R., Dunitz J. D., J. Chem. Soc. A  
1969, 2407
33. Maxwell J. E., Bailey M. F., J.S.C. Dalton 1972, 935
34. Ireland P. R., Robinson W. T., J. Chem. Soc. A 1970, 663
35. Swann D. A., Waters T. M., J.S.C. Dalton 1972, 1115
36. Warner L. G., Rose N. J., Bush D. H., J. Am. Chem. Soc. 89,  
703 /1967/
37. Warner L. G., Rose N. J., Bush D. H., J. Am. Chem. Soc. 90,  
6938 /1968/
38. Buckingham A. D., Stephens P. J., J. Chem. Soc. 1964, 4583
39. Korybut-Daszkiewicz B., Dissertation 1974, IChO PAN W-wa
40. Koliński R. A., Daszkiewicz B. K., Inorg. Chim. Acta  
w druku /1975/
41. Maxwell J. E., Bailey M. F., Chem. Comm. 1966, 883
42. Pauling L. "The Nature of the Chemical Bonds" Cornell Univ.  
Press, N. Y. 1960
43. Krajewski J., Urbańczyk-Lipkowska Z., Gluziński P.,  
Bull. Pol. Acad. Sci. Ser. Sci. Chim. 1974, 22, 889
44. Curtis N.F., Swann D.A., Waters T.N., J.S.C. Dalton 1973, 1963
45. Bryan A., Philips S., Dabrowiak J.C., Inorg. Chem., 14, 299, /1975/
46. Bauer R.A., Robinson W.R., Margerum D.W., J.S.C. Chem. Comm.,  
1973, 289
47. Buerger M.J., "Crystal Structure Analysis" J. Wiley,  
New York /1960/

48. Rollet J.S., Sparks R.A., Acta Cryst., 13, 273 /1960/
49. International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham - London /1952/
50. North A.C.T., Acta Cryst., 18, 212 /1965/
51. Hodgkin D.C., Lindsay J., Mackay M. and Trueblood K.N., Proc. Roy. Soc./London/ A 266, 475 /1962/
52. Kitajgorodzki A.I., "Organiczeskaja kristalochimia", I-stwo Akademii Nauk ZSRR /1955/
53. Buerger M.J., "Vector Space", J. Wiley, New York /1959/
54. Łukaszewicz K., Metody obliczeniowe w badaniach rentgenostrukturalnych w "Fizykochemii ciała stałego" PWN /1967/
55. Cruikshank D.W.J., Acta Cryst. 2, 65 /1949/
56. Cruikshank D.W.J., Acta Cryst. 3, 72 /1950/
57. Cruikshank D.W.J., Acta Cryst. 7, 519 /1954/
58. Waser J., Acta Cryst., 16, 1091 /1963/
59. Dobler M., Duer B.,
60. Friedrich W., Knipping P., v. Laue M., Ann. Physik, 41, 971/1913/
61. Jensen L.H., Stout G.H., "X-Ray Structure Determination", Mackmillan Comp., London /1970/
62. Woolfson M.M., "An Introduction to X-Ray Crystallography" Cambridge Univ. Press /1970/
63. Rollet J.S., "Computing Methods in Crystallography", Pergamon Press, Oxford/1969/
64. Ahmed F.R., Hall J.S., Huber S.R., "Crystallographic Computing", Munksgaard, Copenhagen /1970/
65. Poraj - Koszyc M.A., Bokij G.B., "Prakticzeskij kurs rentgenostrukturalnogo analiza", t.1, 2, I - stwo Moskowskiego Uniwersiteta, Moskwa /1951/
66. Sutton L.E., i współpr., "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Chem. Soc. Special Publ., 18 /1965/
67. Nyburg S.C., "X - Ray Analysis of Organic Structures", Academic Press, New York /1961/



68. Ramachandran G.N., Srinivasan R., "Fourier Methods in Crystallography", Pergamon Press, Oxford /1970/
69. Łukaszewicz K., "Instrukcje do programów krystalograficznych na maszynę Eliot-803", Wrocław, /1968/
70. Hamilton W.C., Ibers J.A., "Hydrogen Bonding in Solids", Benjamin Inc., Amsterdam /1968/



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.97/75



80000000109518