

## BETAINY JAKO AKCEPTORY PROTONU

## BETAINES AS PROTON-ACCEPTORS

**Zofia Dega-Szafran\*, Mirosław Szafran**

*Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza  
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań  
\*e-mail: degasz@amu.edu.pl*

---

*Praca dedykowana Profesorowi Lucjanowi Sobczykowi z okazji 90. rocznicy urodzin*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Kompleksy betain alifatycznych z kwasami
2. Betainy pirydyny i jej pochodne jako akceptory protonu
3. Kompleksy betain N-alkilopiperdyn
4. Betainy 1,4-dimetylopiperazyny jako akceptory protonu
5. Betainy chinuklidyny i ich kompleksy z kwasami
6. Betainy DABCO i ich kompleksy z kwasami
7. Kompleksy betainy N-metylomorfoliny

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

**Prof. dr hab. Zofia Dega-Szafran**, profesor senior Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Studia chemiczne ukończyła w 1955 r. na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza. W latach 1955–1974 pracowała w Instytucie Chemii Organicznej PAN, a od 1974 r. do 2005 r na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Stopień doktora nauk przyrodniczych uzyskała w 1964 r., stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych w 1976 r., a tytuł profesora zwyczajnego w 1991 r. W latach 1982–1992 odbyła trzy staże naukowe w grupie profesora Alana Katritzky'ego na Uniwersytecie Floryda, Gainesville, USA. Powadzi badania obejmujące oddziaływania molekularne i przeniesienia protonu w kompleksach kwasowo-zasadowych. Zainteresowanie IV-rzędowymi solami amoniowymi z atomem azotu wbudowanym w pierścień alicykliczny wiąże się z ich właściwościami powierzchniowo-czynnymi oraz potencjalną aktywnością biologiczną. Współpraca z grupą poznańskich krystalografów, o światowej renomie, zaowocowała wspólnymi pracami dotyczącymi struktury molekularnej wielu kompleksów z wiązaniem wodorowym, scharakteryzowanych również metodami spektroskopowymi i metodami chemii kwantowej. Dotychczasowy dorobek naukowy obejmuje 325 pozycji, w większości opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

**Prof. dr hab. Mirosław Szafran**, ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w 1956 r. i podjął pracę w Katedrze Chemii Organicznej. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 1960 r. W roku 1964 uzyskał stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych na podstawie rozprawy na temat silnych wiązań wodorowych w kompleksach N-tlenków pirydyn badanych spektroskopią IR. W latach 1967–1968 jako stypendysta British Council odbył staż w Norwich, Anglia, a w latach 1987–1989 i 1991–1992 współpracował z profesorem Alanem R. Katritzky'ym na Uniwersytecie Floryda, Gainesville, USA. W 1972 r. uzyskał tytuł profesora nadzwyczajnego, a w 1979 profesora zwyczajnego. Od 2004 r. jest profesorem seniorem Wydziału Chemii UAM. Obecnie zajmuje się syntezą betain i ich kompleksów z kwasami, określaniem ich struktur i właściwości spektroskopowych. Jest promotorem 14 rozpraw doktorskich. Dorobek naukowy to 399 publikacji.

## ABSTRACT

Ammonium alkanoates (ammonioalkanocarboxylates) are zwitterions (or inner salts, or betaines), because they possess formally charged ammonium and carboxylate groups separated by one or more  $sp^3$  carbon atoms. The chemistry of betaines has become a subject of particular interest due to their applications in biological research, especially with regard to their important role in aminoacid synthesis as methyl transfer agents. The crystals of many betaine complexes display interesting physical properties, exhibiting phase transitions with ferroelectric, antiferroelectric and ferroelastic behavior. Betaines containing a hydrophobic chain in the range of 8–20 carbon atoms show the unique properties characteristic for amphoteric surfactants and their current industrial application is in toiletries and personal care products.

The conformational structure of zwitterionic molecules depends on several factors. The electrostatic attraction between two charged groups depends strongly on arm flexibility (energy differences between rotational *trans* and *gauche* isomers), bulkiness and hydration of charged groups preventing their close approach, solvent and arm electrical properties which control electrostatic attraction between two opposite charged groups, and polarization of solvent around the molecule caused by the dielectric discontinuity between solvent and solute interior (image charge effect). Electrostatic interaction is the common determinant and probably the most important element in structure-reactivity correlation in organic and biological systems. On the other hand, organic compounds are thought to be pure even though they may be a mixture of conformational isomers. This is because the isomers convert rapidly with each other at room temperature and their individual reactivities are little known. Occasionally the conformers may be stabilized in the crystallographic matrixes of polymorphic structures.

This article describes structures of seven groups of aliphatic, aromatic and alicyclic betaines and numbers of their new hydrogen-bonded complexes with mineral and organic acids.

Keywords: betaines, hydrogen-bonded complexes, molecular structures

Słowa kluczowe: betainy, kompleksy z wiązaniem wodorowym, struktura

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AH	– kwas
ax	– pozycja aksjalna
B	– betaina
DABCO	– 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DCA	– kwas dichlorooctowy
DCNP	– 2,6-dichloro-4-nitrofenol
DNP	– 3,4-dinitrofenol
eq	– pozycja ekwatorialna
HBA	– kwas <i>p</i> -hydroksybenzoesowy
IBA	– kwas 3-iodobenzoesowy
SQ	– kwas kwadratowy (3,4-dihydroxy-3-cyklobuten-1,2-dion)
TA	– kwas L-winowy
<i>m</i> -TA	– kwas <i>mezo</i> -winowy

## WPROWADZENIE

Betainy to dipolarne związki chemiczne (wewnętrzne sole, jony amfoteryczne), w których ładunek dodatni zlokalizowany jest na atomach azotu, siarki, fosforu, a ładunek ujemny na atomach tlenu związanych z atomami węgla, siarki lub fosforu. Najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie są karboksy betainy, uważane za alkilowe pochodne aminokwasów. *N,N,N*-trimetyloglicyna (trimetyloamoniocetan) zwana jest powszechnie betainą, od łacińskiej nazwy buraka cukrowego (*beta vulgaris*), z którego została wydzielona [1]. Nazwa ta została rozszerzona na związki o podobnej strukturze [2].

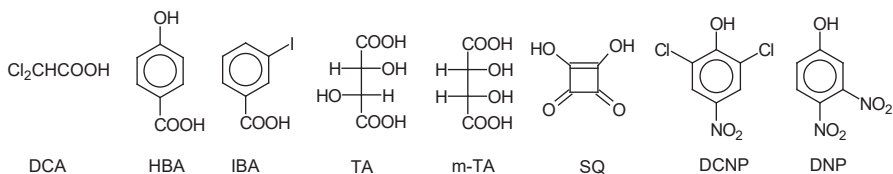
Modyfikacja betainy  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-]$  przez wprowadzenie czwartorzędowego atomu azotu do pierścienia aromatycznego oraz pięcio- lub sześcioczłonowych cykloalkanów rozszerza grupę betain o szereg związków o interesujących właściwościach fizykochemicznych [3].

W karboksy betainach dodatnio naładowany atom azotu i ujemnie naładowana grupa karboksylanowa są rozdzielone co najmniej jedną grupą  $\text{CH}_2$ . Zasadowość grupy karboksylanowej maleje wraz ze wzrostem ilości grup metylenowych rozdzielających przeciwnie naładowane centra cząsteczki [4–7].

Amonio-alkanokarboksylany zawierające łańcuch hydrofobowy o długości 8–12 atomów węgla wykazują właściwości powierzchniowoczynne i znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w przemyśle włókienniczym, kosmetycznym i farmaceutycznym [1, 8, 9]. Związki te wykazują również aktywność przeciw bakteryjną i przeciw grzybiczną [10–14].

Betainy (B) jako protono-akceptory tworzą kompleksy z kwasami nieorganicznymi i organicznymi (AH) w różnym stosunku molowym betaina:kwas (B : HA). Wiele kompleksów betain z kwasami mineralnymi wykazuje ferroelastyczne, ferroelektryczne i antyferroelektryczne przejścia fazowe [15–19]. Struktury wielu kompleksów betain z kwasami zostały określone metodami dyfrakcji promieni X, zmierzone w podczerwieni, magnetycznym rezonansem jądrowym oraz obliczone metodami chemii kwantowej.

Utworzenie wiązania wodorowego pomiędzy betainami a kwasem Lewisa (AH) ma ogromny wpływ na strukturę utworzonego kompleksu. Zależy ona od protono-akceptorowych właściwości betainy, objętości i giętkości podstawnika karboksy-alkilowego, hydratacji anionu, stosunku stechiometrycznego komponentów oraz protono-donorowych właściwości kwasu. W badanych układach tworzą się kompleksy molekularne, w których nie zachodzi przeniesienie protonu od kwasu do grupy karboksylanowej betainy,  $\text{COO}^- \cdots \text{HA}$  lub utworzenie pary jonowej związanej wodorowo z transferem protonu do betainy,  $\text{COOH} \cdots \text{A}^-$ .



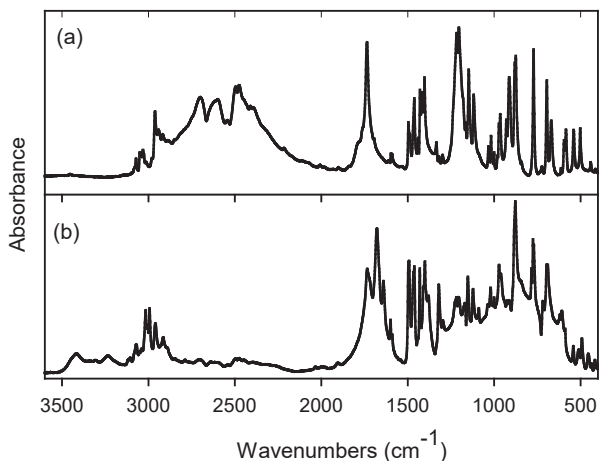
Rysunek 1. Struktury kwasu dichlorooctowego (DCA), kwasu *p*-hydroksybenzoesowego (HBA), kwasu 3-iodobenzoesowego (IBA), kwasu L-winowego (TA), kwasu *mezo*-winowego (*m*-TA), kwasu kwadratowego (SQ), 2,6-dichloro-4-nitrofenolu (DCNP), 3,4-dinitrofenolu (DNP)

Figure 1. Structures of dichloroacetic acid (DCA), *p*-hydroxybenzoic acid (HBA), 3-iodobenzoic acid (IBA), L-tartaric acid (TA), *meso*-tartaric acid (*m*-TA), squaric acid (SQ), 2,6-dichloro-4-nitrophenol (DCNP), 3,4-dinitrophenol (DNP)

Niniejsza praca jest przeglądem struktur i wiązań wodorowych w kompleksach betain alifatycznych, aromatycznych i alicyklicznych typu  $\geq\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$  z kwasami mineralnymi i organicznymi (Rys. 1), obejmującym badania z okresu 2008–2017 r. Jest kontynuacją wcześniejszego opracowania literaturowego dotyczącego betain [3].

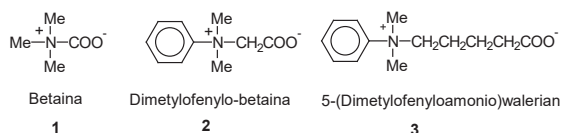
## 1. KOMPLEKSY BETAIN ALIFATYCZNYCH Z KWASAMI

Betainy z kwasami nieorganicznymi tworzą zarówno kompleksy o stechiometrii 1:1, jak 2:1 [3]. Wiązanie wodorowe OHO w kompleksach 2:1 jest krótkie i prawie symetryczne. Widma w podczerwieni tych kompleksów charakteryzują się brakiem pasm  $\nu\text{OH}$  w przedziale  $3900\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  oraz szeroką absorpcją w przedziale poniżej  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Rysunek 2 przedstawia widma w podczerwieni chlorowodorków dimetylofenylo-betainy o stechiometrii 1:1 i 2:1 [20, 21].



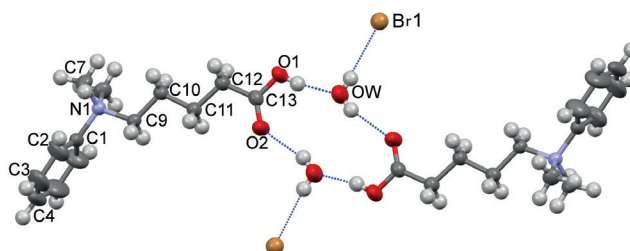
Rysunek 2. Widma w podczerwieni chlorowodorków dimetylofenylo betainy o stechiometrii (a) 1:1 [20] i (b) 2:1 [21]

Figure 2. Infrared spectra of dimethylphenyl betaine hydrochloride at the ratio (a) 1:1 [20] and (b) 2:1 [21]



Rysunek 3. Struktury betain alifatycznych  
Figure 3. Structures of aliphatic betaines

W Tabeli 1 zestawiono wyniki badań strukturalnych nowych kompleksów betainy (1), dimetylofenylo-betainy (2) i 5-(dimetylofenyloammonio)walerianianu (3) (Rys. 3) z kwasami. W Tabelach atomy tlenu grupy karboksylanowej betainy oznaczone są C-O<sub>1</sub> i C-O<sub>2</sub>, a grupy COOH i OH protono-donorów zaznaczone są w subskrypcie odpowiednimi skrótami kwasów jak na Rysunku 1. Atomy tlenu cząsteczki wody oznaczono subskryptem W.



Rysunek 4. Struktura hydratu bromowodoru 5-(dimetylofenyloammonio)walerianowego  
Figure 4. Structure of 5-(dimethylphenylammonium)valerate bromide hydrate

Kompleks 5-(dimetylofenyloammonio)walerianianu z HBr i H<sub>2</sub>O jest ciekawym przykładem oddziaływania kationu z przeciwjonem poprzez cząsteczkę wody (Rys. 4) [25].

Tabela 1. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów betainy (1), dimetylofenylo-betainy (2) i 5-(dimetylofenyloammonio)walerianianu (3) z kwasami

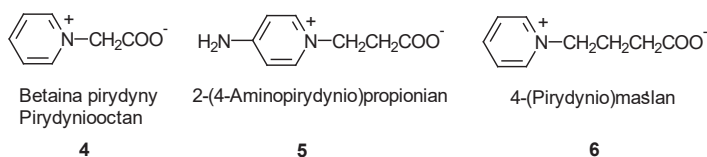
Table 1. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical (Å) parameters of complexes of betaine (1), dimethylphenyl-betaine (2) and 5-(dimethylphenylammonium)valerate (3) with acids

Kwas	B:HA	Kryształ	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Betaina (1)</b>						
SQ	2:2	Rombowy <i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	C-O <sub>1</sub> -H...O <sub>SQ</sub> O <sub>SQ</sub> H...O <sub>SQ</sub>	2,559(4) 2,503(4)	2.473 2,591	[22]
<b>Dimetylofenylo-betaina (2)</b>						
HCl	1:1	Jednoskośny <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	C-O <sub>1</sub> -H ...Cl	2,943(2)	2.961	[20]

Kwas	B:HA	Kryształ	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
HCl, H <sub>2</sub> O	2:1:1		C-O <sub>1</sub> -H ... O <sub>1</sub> -C' C=O <sub>2</sub> ...HO <sub>W</sub> O <sub>W</sub> H...Cl	-	2,439 3,069 3,167	[21]
DCA	1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub></i>	C-O <sub>1</sub> -H...OOC <sub>DCA</sub>	2,480(2)	2,491	[23]
DCNP	1:2	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	C-O <sub>1</sub> ...HO <sub>DCNP</sub> C-O <sub>2</sub> ...HO <sub>DCNP</sub>	2,473(4) 2,688(4)	2,629 2,611	[24]
<b>5-(Dimetylofenyloamoni)walerianianu (3)</b>						
HBr, H <sub>2</sub> O	1:1:1	Jednoskośny <i>C2/m</i>	C-O <sub>1</sub> H...O <sub>W</sub> C-O <sub>2</sub> ...HO <sub>W</sub> O <sub>W</sub> H...Br	2,602(3) 2,861(4) 3,216(3)	2,638 3,273	[25]

## 2. BETAINA PIRYDYNY I JEJ POCHODNE JAKO AKCEPTORY PROTONU

Betaina pirydyny została zsyntezowana w 1935 r. [26], a jej struktura krystalograficzna określona w 1998 r. [27]. Betaina pirydyny krystalizuje jako monohydrat. Betaina pirydyny w reakcji z solą betainy pirydyny tworzy homokonjugowany kation stabilizowany anionem danej soli, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>2</sub>COO·H·OOCCH<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> X<sup>-</sup>. Struktury wielu kompleksów o stechiometrii 2:1 opisano w literaturze [3].



Rysunek 5. Struktury betainy pirydyny i jej pochodnych  
Figure 5. Structures of pyridine betaine and its derivatives

Betaina pirydyny jako protono-akceptor oddziałuje również z kwasami organicznymi. Zbadano jej kompleksy z kwasem *p*-hydroksybenzoesowym [28], L-winowym [29] i kwadratowym [30]. Reakcja pirydyny z kwasami ω-bromoalkanokarboksyłowymi stwarza możliwości utworzenia nowych połączeń (Rys. 5). Wyniki badań strukturalnych nowych kompleksów betainy pirydyny i jej pochodnych zestawiono w Tabeli 2.



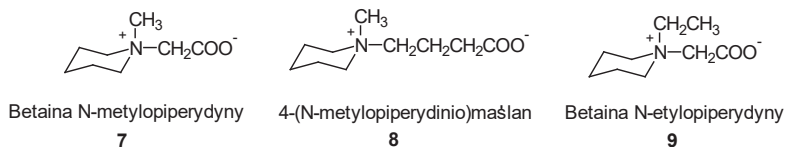
Tabela 2. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów betainy pirydyny (4) i jej pochodnych z kwasami ω-alkanokarboksyłowymi (5, 6)

Table 2. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical (Å) parameters of complexes of pyridine betaine (4) and its ω-alkylcarboxylic acids derivatives (5) and (6)

Kwas	B:HA	Kryształ	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Betaina pirydyny (4)</b>						
HBA	1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>HBA</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>HBA</sub>	2,589(1) 2,588(2)	2,574 2,674	[28]
TA	2:1	Rombowy <i>P2<sub>2</sub>,2</i>	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>TA</sub>	2,443(2) 2,816(3)		[29]
	3:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub></i>	COOP <sub>Y</sub> -H-OOC <sub>Py</sub> C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>TA</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>TA</sub>	2,481(2) 2,772(2) 2,738(2)		
SQ	2:2	Jednoskośny <i>C2/c</i>	C-O <sub>1</sub> ...H...O1-C <sub>Py</sub> C-OSQH...O=C <sub>SQ</sub>	2,463(2) 2,453(2)		[30]
<b>2-(4-Aminopirydynio)propionian (5)</b>						
HBr, H <sub>2</sub> O	1:1:½	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	N-H...Br C-O <sub>1</sub> H...O <sub>W</sub> O <sub>W</sub> -H...Br	3,414(2) 2,631(2) 3,308(2)	3,293 2,619 3,273	[31]
<b>4-(Pirydynio)maślan (6)</b>						
HBr	1:1	Rombowy <i>Pna2<sub>1</sub></i>	C-O <sub>1</sub> -H...Br	3,185(2)	3,323	[32]

### 3. KOMPLEKSY BETAIN ALKILOPIPERYDYN

Betaina *N*-metylopiperydyny (7) jest jedną z nielicznych betain, która krystalizuje jako związek bezwodny [33]. Pierścień piperydyny ma konformację krzesłową. Grupa metylowa zajmuje pozycję aksjalną (ax) a bardziej objętościowa grupa karboksymetylowa pozycję ekwatorialną (eq). W wielu kompleksach betainy *N*-metylopiperydyny z kwasami pozycja grupy metylowej zależy od efektów sterycznych i upakowania cząsteczek w kryształach. Struktury badanych betain alkiłopiperidyn przedstawiono na Rysunku 6, a wyniki badań molekularnych zestawiono w Tabeli 3.



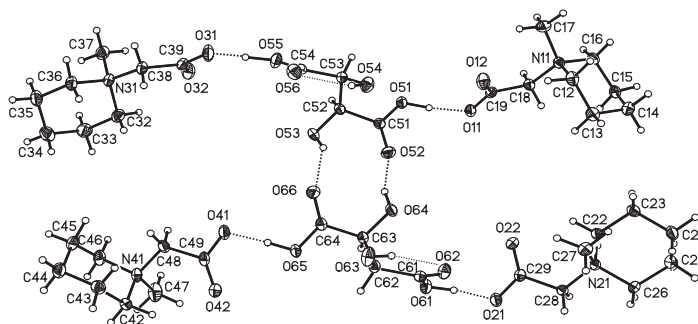
Rysunek 6. Struktury betain pochodnych *N*-alkilopiperidyny  
Figure 6. Structures of *N*-alkylpiperidine betaines

Tabela 3. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów betainy *N*-metylopiperydyny (7), 4-(*N*-metylopiperydinio)maślanu (8) i betainy *N*-etylopiperydyny (9) z kwasami

Table 3. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical parameters (Å) of complexes of betaine *N*-methylpiperidine (7), 4-(*N*-methylpiperidinium)butyrate (8) and *N*-ethylpiperidine (9) with acids

Kwas	B:HA	Kryształ	Grupa CH <sub>3</sub>	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Betaina <i>N</i>-metylopiperydyny (7)</b>							
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2:1	Trójskośny <i>P</i> 1	ax eq	COO-H...OOC	2,458(3)		[34]
HBA	1:1	Jednoskośny <i>P</i> 1	eq	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>HBA</sub> C-O <sub>2</sub> ...HO <sub>HBA</sub>	2,622(1) 2,617(3)	2,684 2,741	[35]
TA	2:1	Jednoskośny <i>P</i> 2 <sub>1</sub>	ax eq	COO...HOOC <sub>TA</sub> O-H <sub>TA</sub> ...O=C <sub>TA</sub>	2,493(1) 2,496(1) 2,786(1) 2,761(1)	2,509 2,554 2,676 2,671	[36]
SQ	1:1	<i>Pbca</i>	eq	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>SQ</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>SQ</sub>	2,472(1) 2,508(2)	2,652 2,651	[37]
<b>4-(<i>N</i>-metylopiperydinio)maślan (8)</b>							
HBr	2:1	Jednoskośny <i>C</i> 2/ <i>c</i>	eq	C-O <sub>1</sub> ...H...O <sub>1</sub> -C'	2,436(2)	2,580	[38]
<b>Betaina <i>N</i>-etylopiperydyny (9)</b>							
H <sub>2</sub> O	1:1	Rombowy <i>P</i> 1	ax	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>w</sub>	2,817(1) 2,863(1)	2,828 2,930	[39]
SQ	1:1	Jednoskośny <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	ax	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>SQ</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>SQ</sub>	2,450(1) 2,489(1)	2,640 2,653	[39]

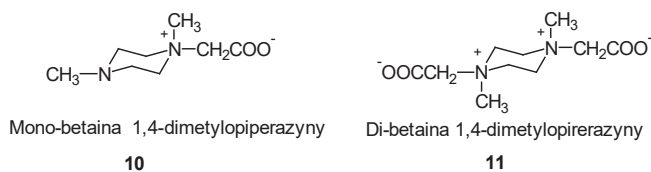
Dwie cząsteczki kwasu L-winowego i cztery cząsteczki betainy *N*-metylopiperydyny tworzą sześciocząsteczkowy klastery. Każda cząsteczka kwasu L-winowego oddziałuje z dwoma cząsteczkami betainy *N*-metylopiperydyny, posiadającymi grupy karboksymetylowe w pozycjach aksjalnej i ekwatorialnej. Cząsteczki kwasu L-winowego połączone są wiązaniami wodorowymi typu O-H...O=C w cykliczny asymetryczny dimer. Klasterzy połączone wiązaniami wodorowymi tworzą nieskończone łańcuchy (Rys. 7) [36].



Rysunek 7. Struktura kompleksu betainy *N*-metylopiperydyny z kwasem *L*-winowym  
 Figure 7. Crystal structure of the complex of *N*-methylpiperidine betaine with *L*-tartaric acid

#### 4. BETAINY 1,4-DIMETYLOPIPERAZYNY JAKO AKCEPTORY PROTONU

Synteżowano dwie betainy 1,4-dimetylopiperazyny, mono-betainę 1,4-dimetylopiperazyny, **10** (dipolarny jon 1,4-dimetylo-1-karboksymetylopiperazyniowy), oraz di-betainę 1,4-dimetylopiperazyny, **11** (podwójny dipolarny jon 1,4-dimetylo-1,4-dikarboksymetylopiperazyniowy) (Rys. 8) [40, 41]. Obie betainy **10** i **11** krystalizują jako hydraty (Tab. 4). Mono-betaina 1,4-dimetylopiperazyny tworzy z wodą cykliczne agregaty. Natomiast di-hydraty di-betainy 1,4-dimetylopiperazyny tworzą łańcuchy, przy czym cząsteczki wody łączą się tylko z jednym z atomów tlenu grup karboksylanowych. W kompleksach z kwasami grupy metylowe zajmują zarówno pozycje aksjalne (ax), jak i ekwatorialne (eq), w zależności od warunków sterycznych w kryształach.



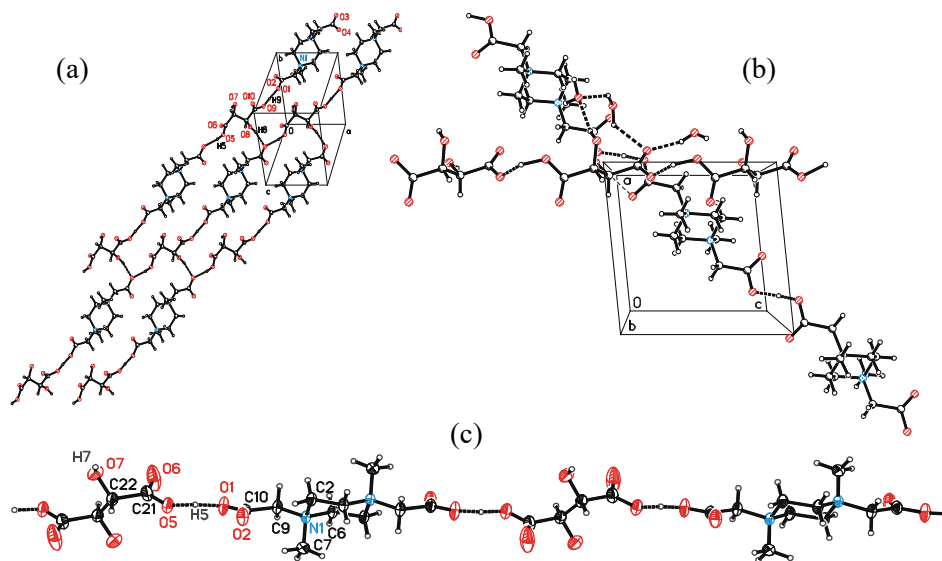
Rysunek 8. Struktury betain 1,4-dimetylopiperazyny  
 Figure 8. Structures of 1,4-dimethylpiperazine betaines

Tabela 4. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów mono- i di-betainy 1,4-dimetylopiperazyny z kwasami  
 Table 4. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical (Å) parameters of complexes of 1,4-dimethylpiperazine mono- and di-betaines with acids

Kwas	B:HA	Kryształ	Grupa CH <sub>3</sub>	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Mono-betaina 1,4-dimetylopiperazyny (10)</b>							
H <sub>2</sub> O	1:1	Rombowy <i>Pccn</i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> ax N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> eq	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>w</sub> N <sub>4</sub> ...H-O <sub>w</sub>	2,769(1) 2,902(1)	2,768 3,200	[40]

Kwas	B:HA	Kryształ	Grupa CH <sub>3</sub>	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
3-IBA	1:2	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> eq N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> eq	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>IBA</sub> N <sub>4</sub> ...HOOC <sub>IBA</sub>	2,550 2,695	2,543 2,639	[42]
SQ	1:2	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> ax N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> eq	C-O <sub>1</sub> H...O-C <sub>SQ</sub> C=O <sub>SQ</sub> ...HO-C <sub>SQ</sub> N <sub>4</sub> -H...O=C <sub>SQ</sub>	2,527(4) 2,516(4) 2,607(3)	2,489	[43]
<b>Di-betaina 1,4-dimetylopiperazyny (11)</b>							
H <sub>2</sub> O	1:2	Trójskośny <i>P 1</i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> ax N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ax	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>W</sub> C-O <sub>3</sub> ...H-O <sub>W</sub>	2,771(2) 2,810(2)	2,893	[41]
TA	1:1	Trójskośny <i>P 1</i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> eq N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> eq	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>TA</sub>	2,485(3)	2,485	[44]
TA, H <sub>2</sub> O	1:1:2½	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub></i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> eq N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> eq	C-O <sub>1</sub> H...O <sub>1</sub> -C <sub>P2'</sub> COO <sub>TA</sub> ...H...OOC <sub>TA</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>TA</sub> O <sub>TA</sub> -H...O <sub>W</sub>	2,476(3) 2,464(3) 3,230(4) 2,801(4)	2,446 2,506	[45]
<i>m</i> -TA	1:1	Trójskośny <i>P 1</i>	N <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> ax N <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ax	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub><i>m</i>-TA</sub>	2,536(2)	2,442	[46]

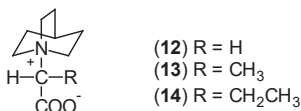
Upakowanie w kryształach kompleksów di-betajiny 1,4-dimetylopiperazyny z kwasem L-winowym (bezwodnego i hydratu), oraz kwasem *mezo*-winowym pokazano na Rysunku 9.



Rysunek 9. Upakowanie w kryształach (a) L-winianu di-betajiny 1,4-dimetylopiperazyny; (b) hydratu L-winianu di-betajiny 1,4-dimetylopiperazyny; (c) *mezo*-winianu di-betajiny 1,4-dimetylopiperazyny  
Figure 9. Crystal packing of the 1,4-dimethylpiperazine di-betaine with (a) L-tartaric acid, (b) hydrate of L-tartaric acid; (c) *meso*-tartaric acid

## 5. BETAINY CHINUKLIDYNY I ICH KOMPLEKSY Z KWASAMI

Betaina chinuklidyny, **12**, (chinuklidyniooctan,) (Rys. 10) krystalizuje jako hydrat, którego dwie cząsteczki tworzą cykliczny dimer [47]. Z kwasami mineralnymi i wybranymi kwasami organicznymi betaina chinuklidyny tworzy krystaliczne kompleksy (Tab. 5).



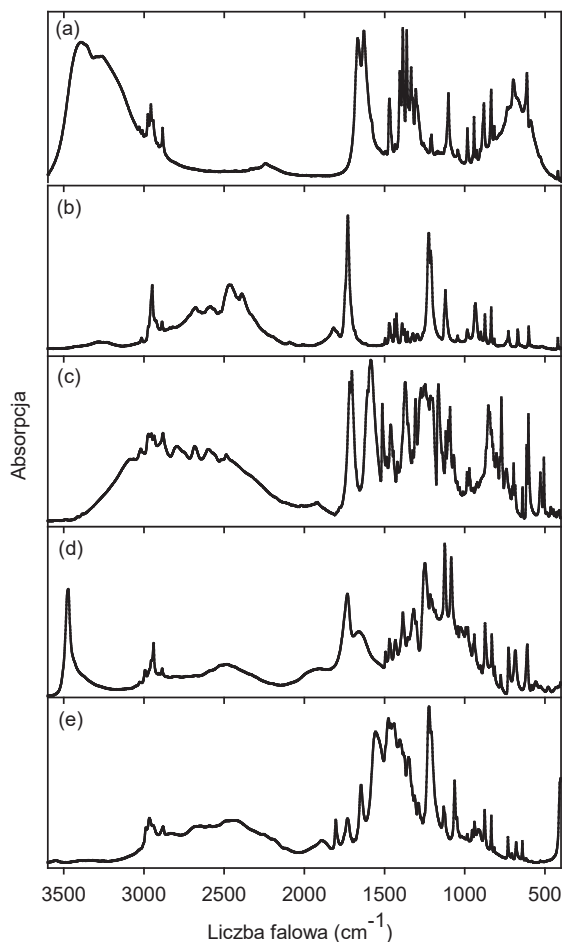
Rysunek 10. Struktury betain pochodnych chinuklidyny  
Figure 10. Structures of betaine quinuclidine derivatives

Tabela 5. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów betainy chinuklidyny (12), 2-(chinuklidynio)propionianu (13) i 2-(chinuklidynio)maślanu (14)

Table 5. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical (Å) parameters of complexes of quinuclidine betaine (12), 2-(quinuclidinium)propionate (13) and 2-(quinuclidinium)butyrate (14)

Kwas	B:HA	Kryształ	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Betaina chinuklidyny (12)</b>						
H <sub>2</sub> O	1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>w</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>w'</sub>	2,731(1) 2,760(1)	2,839 2,891	[47]
HCl	1:1	Rombowy <i>Pnma</i>	C-O <sub>1</sub> H...Cl	2,921(2)	2,895	[48]
HCl	2:1	Jednoskośny <i>C2/c</i>	C-O <sub>1</sub> ...H...O <sub>1</sub> -C'	2,461(2)	2,494	[49]
HBA	1:1	Trójskośny <i>P1</i>	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>HBA</sub> C-O <sub>2</sub> ...H=O <sub>HBA</sub>	2,591(2) 2,609(2)	2,616 2,713	[50]
TA	1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub></i>	C-O <sub>1</sub> H...OOC <sub>TA</sub> COOH <sub>TA</sub> ...OOC <sub>TA'</sub>	2,472(4) 2,885(5)	2,473 2,584	[51]
SQ	1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	C-O <sub>1</sub> H...O-C <sub>SQ</sub> O-H <sub>SQ</sub> ...O=C <sub>SQ'</sub>	2,553(2) 2,536(2)	2,522 2,603	[52]
DCNP	1:2	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	C-O <sub>1</sub> ...O-H <sub>DCNP(1)</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>DCNP(2)</sub>	3,395(7) 2,447(6)	- -	[53]
<b>2-(Chinuklidynio)propionian (13)</b>						
HBr·H <sub>2</sub> O	1:1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	C-O <sub>1</sub> -H...O <sub>w</sub> O <sub>w</sub> -H <sub>w</sub> ...Br	2,602(4) 3,340(3)	2,508 3,115	[54]
HBr	2:1	Trójskośny <i>P1</i>	C-O <sub>1</sub> ...H...O <sub>1</sub> -C' N...Br	2,449(3) 4,037(2)	2,533 3,746	[55]
SQ	1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>SQ</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>SQ</sub>	2,476(2) 2,482(1)	2,662 2,635	[56]
<b>2-(Chinuklidynio)maślan (14)</b>						
HBr·H <sub>2</sub> O	1:1:1	Jednoskośny <i>P2<sub>1</sub></i>	C-O <sub>1</sub> H...O <sub>w</sub> O <sub>w</sub> -H...Br	2,575(3) 3,293(2)	2,496 3,129	[57]

HBr	4:2	Jednoskośny $P2_1/c$	$C-O_1 \cdots H \cdots O_1-C'$ $N \cdots Br$	2,418(2) 4,321(7)	2,440	[58]
HBA	1:2	Trójskośny $P \bar{1}$	$C-O_1 \cdots H-O_{HBA}$ $C-O_2 \cdots HOOC_{HBA}$	2,652(3) 2,680(3)	2,589 2,599	[59]

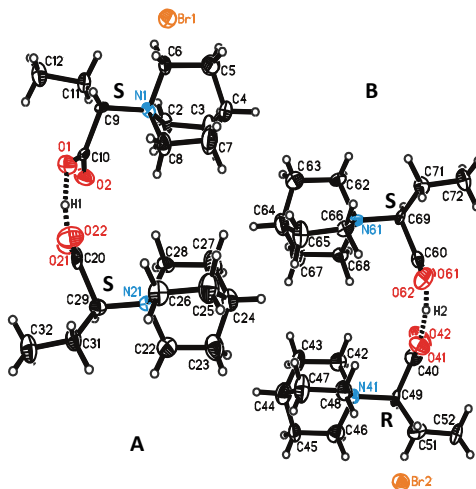


Rysunek 11. Widma w podczerwieni (a) hydratu betainy chinuklidyny i jej kompleksów (b) z kwasem solnym; (c) z kwasem *p*-hydroksybenzoesowym; (d) kwasem *L*-winowym; (e) kwasem kwadratowym

Figure 11. Infrared spectra of (a) betaine quinuclidine hydrate; and its complexes with (b) hydrochloric acid; (c) *p*-hydroxybenzoic acid; (d) *L*-tartaric acid; (e) squaric acid

Widma w podczerwieni kompleksów betainy chinuklidyny z kwasami organicznymi pokazano na Rysunku 11. Obserwowana szeroka absorpcja zależy od długości wiązania wodorowego łączącego komponenty kompleksu i od oddziaływań pomiędzy betainami, anionami oraz drgań szkieletowych obu składowych kompleksu.

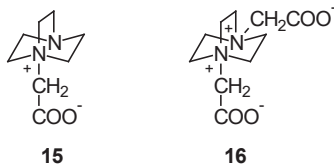
W reakcji 2-(chinuklidynio)maślanu z jego bromowodorkiem powstaje kompleks o stechiometrii 4:2 zbudowany z dwóch niezależnych homokoniugowanych kationów zawierających dwie reszty 2-(chinuklidynio)maślanu o konfiguracji *S* (A) lub o konfiguracji *S* i *R* (B) (Rys. 12) [58].



Rysunek 12. Dwa niezależne metrycznie bromowodorki bis(2-chinuklidynio)maślanu w kryształach [58]  
Figure 12. Two symmetry independent bis(2-quinuclidinium) butyrate hydrobromide in the crystal [58]

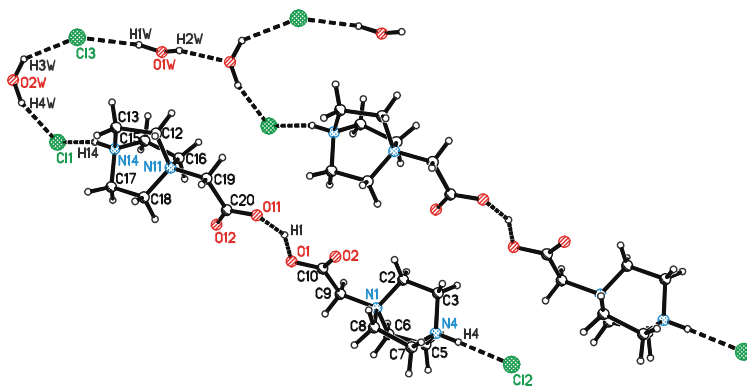
## 6. BETAINY DABCO I ICH KOMPLEKSY Z KWASAMI

DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan) jest silną zasadą i substratem do syntezy mono-betainy DABCO (15) i di-betainy DABCO (16) (Rys. 13). Obie betainy krystalizują jako hydraty [60, 61].



Rysunek 13. Struktury mono-betainy DABCO (15) i di-betainy DABCO (16)  
Figure 13. Structures of DABCO mono-betaine (15) and DABCO dibetaine (16)

Parametry strukturalne, doświadczalne i obliczone, nowych kompleksów betain DABCO zestawiono w Tabeli 6. Mono-betaina DABCO z HCl i H<sub>2</sub>O tworzy kompleks złożony z homokoniugowanego kationu, trzech anionów chlorkowych i dwóch cząsteczek wody (Rys. 14) [62].



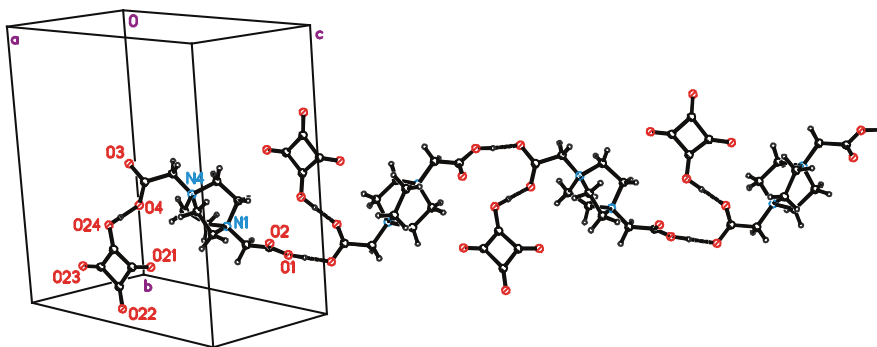
Rysunek 14. Struktura dihydratu trichlorowodoru bis(1,4-diazoniobicyklo[2.2.2]oktano-octanu  
Figure 14. Structure of bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane-acetate trihydrochloride dihydrate

Tabela 6. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów betain [mono- (15) i di- (16)] 1,4-diazabicyklo(2,2,2)oktanu, DABCO  
Table 6. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical (Å) parameters of complexes of betaines of 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, DABCO [mono- (15) and di- (16)]

Kwas	B:HA	Kryształ	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Mono-betaina DABCO (15)</b>						
H <sub>2</sub> O	1:1	Rombowy <i>Pmm2</i> <sub>1</sub>	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>w1</sub> N <sub>4</sub> -H...H-O <sub>w'</sub>	2,707(2) 2,875(2)	2,856 2,850	[60]
HCl·H <sub>2</sub> O	2:3:2	Trójskośny <i>P</i> $\bar{1}$	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>1</sub> -C' N <sub>4</sub> -H...Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> -H' <sub>1</sub> ...Cl <sub>1</sub> O <sub>w</sub> -H...Cl <sub>1</sub> O <sub>w</sub> -H...Cl <sub>3</sub> O <sub>w2</sub> -H...Cl <sub>3</sub>	2,470(3) 3,049(2) 3,027(3) 3,104(3) 3,087(3) 3,174(4)	2,520 2,826 3,092 3,095 3,092	[62]
HBA	1:1	Jednoskośny <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>m</i>	C-O <sub>1</sub> ...HOOC <sub>HBA</sub> N <sub>4</sub> ...H-O <sub>HBA'</sub>	2,604(1) 2,771(2)	2,637 2,798	[63]
SQ	1:1	Trójskośny <i>P</i> $\bar{1}$	C-O <sub>1</sub> -H...O-C <sub>SQ</sub> N <sub>4</sub> -H...O-C <sub>SQ'</sub>	2,445(2) 2,582(2)	2,401 2,506	[64]
<b>Di-betaina DABCO (16)</b>						
HBA, H <sub>2</sub> O	1:2½:2	Trójskośny <i>P</i> $\bar{1}$	C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>HBA'</sub> C-O <sub>3</sub> ...HOOC <sub>HBA''</sub> C-O <sub>1</sub> ...H-O <sub>w2</sub> O <sub>w1</sub> -H...O-C <sub>HBA''</sub> C-O <sub>3</sub> ...H-O <sub>w1</sub>	2,621(2) 2,750(2) 2,743(2) 2,594(2) 2,850(1)	2,681 2,701 2,807 2,828 2,681	[65]
SQ	1:1	Jednoskośny <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	C-O <sub>1</sub> -H...OOC <sub>DABCO'</sub> C-O <sub>2</sub> ...H-O <sub>SQ</sub>	2,526(2) 2,600(2)	2,592 2,672	[66]



W kompleksie di-betainy DABCO z kwasem kwadratowym jeden proton kwasu kwadratowego jest przeniesiony do jednej z grup karboksylanowych di-betainy DABCO i powstały kation oddziałuje z sąsiednim kationem tworząc długi zgięty łańcuch. Mono-anion kwasu kwadratowego oddziałuje z grupą karboksylanową kationu di-betainy DABCO sąsiedniej cząsteeczki (Rys. 15) [66].

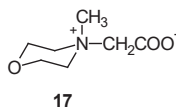


Rysunek 15. Łańcuch połączonych wiązaniami wodorowymi kationów mono-protonowanej dibetainy DABCO i związanych z nim mono-anionów kwasu kwadratowego

Figure 15. The chain of hydrogen-bonded mono-protonated DABCO di-betaine cations linked with hydrogen squarate anions

## 7. KOMPLEKSY BETAINY N-METYLOMORFOLINY

*N*-metylomorfolina jest cyklicznym amino-eterem. Mimo, że betaina *N*-metylomorfoliny (17) (Rys. 16) jest hygroscopijna, jej kompleksy z protono-donorami krystalizują jako związki bezwodne [3]. W kompleksach betainy *N*-metylomorfoliny grupa metylowa może zajmować zarówno pozycję aksjalną (ax) jak i ekwatorialną (eq).



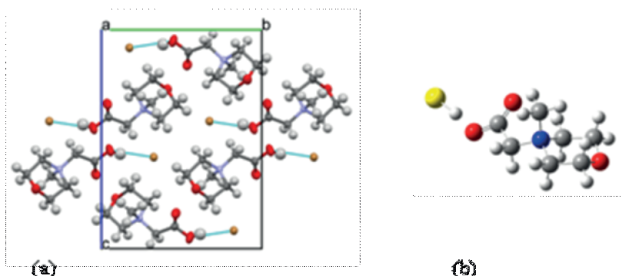
Rysunek 16. Struktura betainy *N*-metylomorfoliny

Figure 16. Structure of *N*-methylmorpholine betaine

Tabela 7. Eksperymentalne i obliczone metodą B3LYP/6-311++G(d,p) parametry strukturalne i geometryczne (Å) kompleksów betainy *N*-metylomorfoliny (17) z kwasami  
 Table 7. Experimental and calculated by the B3LYP/6-311++G(d,p) approach structural and geometrical parameters (Å) of complexes of betaine *N*-methylmorpholine (17) with acids

Kwas	B:HA	Kryształ	Grupa CH <sub>3</sub>	Wiązanie wodorowe	Eksp.	Obl.	Lit.
<b>Betaina <i>N</i>-metylomorfoliny (17)</b>							
HBr	1:1	Jednoskośny <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	ax	C-O <sub>1</sub> H...Br	3,107(2)	3,069	[67]
DNP	1:1	Jednoskośny <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	eq	C-O <sub>1</sub> H...O-C <sub>DNP</sub>	2,471(2)	2,614	[68]

Na Rysunku 17 porównano strukturę krystaliczną i optymalizowaną metodą B3LYP/6-311++G(d,p), bromowodoru *N*-metylomorfoliny. W kompleksie krystalicznym proton jest przeniesiony od cząsteczki HBr do betainy *N*-metylomorfoliny tworząc parę jonową związaną wodorowo, natomiast w modelu optymalizowanym występuje kompleks molekularny bez przeniesienia protonu. Jest to różnica często obserwowana pomiędzy strukturą w kryształach a izolowaną cząsteczką.



Rysunek 17. Bromowodorek betainy *N*-metylomorfoliny (a) upakowanie cząsteczek w kryształach, (b) optymalizowana struktura metodą B3LYP/6-311++G(d,p)  
 Figure 17. Betaine *N*-methylmorpholine hydrobromide (a) arrangement in the crystal, (b) the structure of optimized at the B3LYP/6-311++G(d,p) level

## PODSUMOWANIE

Betainy amin alifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych, jako silne protono-akceptory, tworzą krystaliczne kompleksy z kwasami mineralnymi i organicznymi o różnym składzie molowym betaina : kwas. Ich geometria zależy od budowy i warunków sterycznych zarówno cząsteczek betainy jak i kwasu.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] X. Domingo, Betaine „Amphoteric Surfactants”, Vol. 59, E.G. Lomax Mercel Dekker, New York 1966.
- [2] J. W. Brühl, Ber., 1876, **9**, 34.
- [3] M. Szafran, Z. Dega-Szafran, *Na pograniczu chemii i biologii*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2007, 18, 255.
- [4] R.G. Laughlin, Langmuir, 1991, **7**, 842.
- [5] J.G. Weers, J.F. Rathman, F.U. Axe, C.A. Crichlow, L.D. Foland, D.R. Scheuning, R.J. Wiersema, A.G. Zielske, Langmuir, 1991, **7**, 854.
- [6] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, M. Szafran, Polish. J. Chem., 1998, **73**, 277.
- [7] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, E. Dulewicz, M. Petryna, Polish J. Chem., 2000, **74**, 1149.
- [8] M. Szafran, Z. Dega-Szafran, I. Kowalczyk, P. Barczyński, Przemysł Chem., 2010, **88**, 1533.
- [9] I. Kowalczyk, Z. Dega-Szafran, M. Szafran, Postępy Kosmetologii, 2010, **1**, 85.
- [10] D.R. Smith, M. Maienthal, R.L. Either, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 2964.
- [11] E. Woźniak, A. Mozrzyk, A. Czarny, M. Kocięba, B. Różycka-Roszak, Z. Dega-Szafran, E. Dulewicz, M. Petryna, Z. Naturforsch., 2004, **59c**, 782.
- [12] Z. Dega-Szafran, E. Dulewicz, B. Brycki, ARKIVOC 2007, **VI**, 90.
- [13] B. Brycki, Z. Dega-Szafran, I. Mirska, Polish. J. Microbiol., 2010, **59**, 49.
- [14] B. Różycka-Roszak, P. Misiak, E. Woźniak, A. Mozrzyk, Z. Dega-Szafran, Colloids Surf., 2008, **318**, 301.
- [15] W. Schildkamp, J. Spilker, Z. Kristallogr., 1984, **168**, 159
- [16] W. Schildkamp, G. Schäfer, J. Spilker, Z. Kristallogr., 1984, **168**, 187.
- [17] J. Albers, Ferroelectrics, 1988, **78**, 3.
- [18] S. Haussuhl, Z. Kristallogr., 1989, **199**, 311.
- [19] M.M. Ilczyszyn, H. Ratajczak, J. Mol. Struct. 1996, **375**, 23.
- [20] M. Szafran, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, I. Kowalczyk, J. Mol. Struct., 2013, **1031**, 49.
- [21] M. Szafran, A. Komasa, Z. Dega-Szafran, Vib. Spectr., 2015, **79**, 16.
- [22] M. Anioła, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, New. J. Chem., 2014, **38**, 3556.
- [23] M. Szafran, A. Komasa, M. Anioła, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, Vib. Spectr., 2016, **84**, 92.
- [24] M. Szafran, A. Komasa, K. Ostrowska, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, Spectr. Chim. Acta A, 2016, **136**, 24.
- [25] M. Szafran, K. Roszak, A. Komasa, A. Katrusiak, Z. Dega-Szafran, P. Barczyński, Vibr. Spectr., 2017, **92**, 188.
- [26] J.T. Edsall, J. Wyman Jr., J. Am. Chem. Soc., 1935, **57**, 1964.
- [27] M. Szafran, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, G. Buczak, T. Głowiak, J. Sitkowski, L. Stefaniak, J. Org. Chem., 1998, **63**, 2898.
- [28] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, J. Mol. Struct., 2009, **923**, 72.
- [29] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, J. Mol. Struct., 2010, **976**, 129.
- [30] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, J. Mol. Struct., 2012, **1029**, 28.
- [31] I. Kowalczyk, A. Katrusiak, M. Szafran, Z. Dega-Szafran, J. Mol. Struct., 2012, **1026**, 150.
- [32] M. Szafran, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, A. Komasa, Vib. Spectr., 2017, **88**, 40.
- [33] Z. Dega-Szafran, Z. Kosturkiewicz, E. Dulewicz, M. Szafran, J. Mol. Struct., 1999, **478**, 49.
- [34] R. Thaimattam, M. Szafran, Z. Dega-Szafran, M. Jaskólski, Acta Cryst. B, 2008, **64**, 483.
- [35] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, J. Mol. Struct., 2008, **875**, 346.
- [36] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, J. Mol. Struct., 2008, **889**, 286.
- [37] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, J. Mol. Struct., 2012, **1015**, 86.

- [38] E. Bartoszak-Adamska, Z. Dega-Szafran, M. Jaskólski, M. Szafran, *J. Phys. Org. Chem.* 2009, **22**, 356.
- [39] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1054**, 170.
- [40] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2008, **880**, 69.
- [41] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2008, **887**, 92.
- [42] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2008, **875**, 577.
- [43] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, A. Komasa, M. Szafran, *Supramol. Chem.*, 2013, **25**, 432.
- [44] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2008, **891**, 258.
- [45] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2008, **892**, 353.
- [46] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2009, **920**, 202.
- [47] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2009, **921**, 295.
- [48] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2009, **929**, 182.
- [49] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2010, **971**, 1.
- [50] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2010, **967**, 80.
- [51] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2009, **936**, 9.
- [52] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1030**, 184.
- [53] Z. Dega-Szafran, A. Olejniczak, A. Katrusiak, w przygotowaniu.
- [54] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2010, **971**, 53.
- [55] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2010, **980**, 88.
- [56] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *Aust J. Chem.*, 2013, **66**, 836.
- [57] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, P. Barczyński, *J. Mol. Struct.*, 2010, **975**, 357.
- [58] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2010, **984**, 157.
- [59] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2011, **994**, 144.
- [60] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, W. Perdoch, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2009, **933**, 46.
- [61] D.-D. Wu, T.C.W. Mak, *J. Chem. Cryst.* 1997, **27**, 11.
- [62] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, W. Perdoch, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2009, **938**, 283.
- [63] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2011, **1000**, 127.
- [64] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1013**, 95.
- [65] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2011, **994**, 131.
- [66] P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2011, **1018**, 28.
- [67] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, A. Komasa, K. Ostrowska, M. Szafran, *Vib. Spectr.*, 2015, **80**, 36.
- [68] Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, 2007, **841**, 125.