



POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ I TEORETYCZNEJ

IZABELLA ANNA MOSSAKOWSKA

**DOŚWIADCZALNE I TEORETYCZNE BADANIA
STRUKTUR POLIMORFICZNYCH
MONOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH
NITROBENZENU**

Praca Doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Grażyna Wójcik

WROCŁAW 2006

Składam gorące podziękowania:

*Pani Promotor za wyrozumiałość,
Panu prof. Szczepanowi Roszakowi za dyskusje i cenne uwagi,
dr Jolancie Holband za „wprowadzenie”
i mgr Urszuli Okwiece za „wyprowadzenie”,
wszystkim, którzy mi pomagali
i wszystkim, którzy „trzymali za mnie kciuki”.*

*W pracy wykorzystano zasoby sprzętowe i programowe Wrocławskiego Centrum
Sieciowo-Superkomputerowego,
w szczególności pakiet Cerius² zakupiony w
ramach licencji krajowej Accelrys i pakiet Gaussian 03.*

SPIS TREŚCI

WSTĘP	9
1. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH. POLIMORFIZM I IZOSTRUKTURALNOŚĆ	11
1.1. Oddziaływania międzycząsteczkowe	11
1.1.1. Oddziaływania van der Waalsa	11
1.1.2. Wiązanie wodorowe	12
1.1.3. Oddziaływania halogen-halogen i wiązania halogenowe	12
1.1.4. Oddziaływania między grupami nitrowymi	14
1.1.5. Oddziaływania π - π	14
1.1.6. Wpływ oddziaływań na upakowanie w kryształach	15
1.2. Polimorfizm	16
1.2.1. Zjawisko polimorfizmu.....	16
1.2.2. Termodynamika polimorfizmu	17
1.2.3. Rola polimorfizmu	18
1.3. Izostrukturalność.....	18
2. STOSOWANE METODY BADAWCZE	21
2.1. Krystalografia strukturalna	21
2.1.1. Rentgenowska analiza strukturalna	22
2.1.2. Analiza drgań ciała sztywnego	23
2.1.2.1. Ruch atomów w kryształach.....	23
2.1.2.2. Anizotropowe parametry wychYLENIA	24
2.1.2.3. Interpretacja ADP	25
2.1.2.4. Model ciała sztywnego	26
2.1.2.5. Test na ciało sztywne i na sztywność wiązań	27
2.1.2.6. Ruchy wewnętrzne w cząsteczce	27
2.1.2.7. Korekcja długości wiązań.....	28
2.1.3. Rozszerzalność termiczna kryształów	28
2.2. Skaningowa różnicowa kalorymetria (DSC)	30
3. PRZEWIDYWANIE STRUKTUR KRYSZTAŁICZNYCH	31
3.1. Wprowadzenie	31
3.2. Minimum energii sieci	32
3.3. Model cząsteczki	33
3.4. Opis oddziaływań międzycząsteczkowych	34
3.5. Metody generowania struktur krystalicznych	35
3.7. Kryteria analizy wyników.....	37
3.8. Przykłady przewidywań struktur krystalicznych i odmian polimorficznych	38
3.9. Ograniczenia i rozwój metod	39
3.10.1. Etapy przewidywania struktur krystalicznych w Polymorph Predictor.....	41
3.10.2. Przygotowanie cząsteczek do obliczeń.....	42
3.10.3. Generowanie struktur krystalicznych	42
3.10.4. Obliczanie i optymalizacja energii	43
3.10.5. Pole siłowe Dreiding	44

3.10.6. Klasterowanie struktur krystalicznych	46
3.10.7. Analiza przewidzianych struktur krystalicznych	46
3.10.8. Ograniczenia metody.....	46

4. ODDZIAŁYWANIA I DRGANIA MOLEKULARNE W KRYSZTAŁACH

PARA-NITROFENOLU	49
4.1. Część doświadczalna.....	49
4.2. Charakterystyka materiału oraz cel badań	55
4.3. Wyniki własne.....	56
4.3.1. Struktury krystaliczne odmian polimorficznych <i>p</i> -nitrofenolu	56
4.3.2. Przemiana fazowa w kryształach <i>p</i> -nitrofenolu	60
4.3.3. Rozszerzalność termiczna kryształów <i>p</i> -nitrofenolu.....	61
4.3.4. Natura oddziaływań międzycząsteczkowych w odmianach <i>p</i> -nitrofenolu	63
4.3.5. Drgania molekularne w kryształach <i>p</i> -nitrofenolu.....	66
4.3.6. Porównanie oddziaływań i sytuacji fazowej w kryształach <i>para</i> - i <i>meta</i> -nitrofenolu	71

5. PRZEWIDYWANIE STRUKTUR KRYSZTAŁICZNYCH – WYNIKI

WŁASNE	75
5.1. Oprogramowanie wykorzystane do obliczeń. Test metody obliczeniowej.....	75
5.2. Dinitrobenzeny	79
5.3. Nitrofenole	89
5.4. Nitroaniliny	97
5.5. Chloronitrobenzeny	106
5.5.1. Struktura krystaliczna orto-chloronitrobenzenu.....	106
5.5.2. Przewidywania struktur krystalicznych chloronitrobenzenów	109
5.6. Bromonitrobenzeny	119
5.7. Jodonitrobenzeny	127
5.8. Nitrobenzoniuryle	133
5.9. Nitrobenzoizonitryle.....	140
5.10. Nitrobenzaldehydy	149
5.11. Metylonitrobenzeny	157
5.12. Kwasy nitrobenzoesowe.....	165
5.13. Wnioski	177

6. ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH

W MONOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH NITROBENZENU	179
6.1. Wiązania wodorowe.....	182
6.2. Oddziaływania między grupami nitrowymi.....	182
6.3. Oddziaływania halogenowe	185
6.4. Oddziaływania π - π	188
6.5. Ruch atomów i cząsteczek w kryształach	188
6.6. Upakowanie cząsteczek w kryształach	188
6.7. Podsumowanie	190

ZAKOŃCZENIE.....191

BIBLIOGRAFIA193

WSTĘP

Inżynieria krystaliczna zajmuje się korelacją właściwości materiałowych z budową kryształów. Jest to również dziedzina zajmująca się dostosowywaniem warunków krystalizacji do stworzenia kryształów o zadanej strukturze, w tym syntezą supramolekularną. Inżynieria krystaliczna obejmuje wiele metod doświadczalnych i teoretycznych służących do badania struktury krystalicznej. Ostatnio szczególnie rozwinęła się metoda teoretycznego przewidywania struktur krystalicznych tzw. „crystal structure prediction”.

Celem rozprawy było zbadanie oddziaływań międzycząsteczkowych w znanych lub przewidywanych strukturach krystalicznych oraz wpływu tych oddziaływań na upakowanie cząsteczek. Wybrano pochodne nitrobenzenów, ponieważ związki te charakteryzują się wieloma użytecznymi właściwościami np. często wykazują nieliniowość optyczną. Związki te mają duże znaczenie technologiczne, wykorzystywane są w produkcji środków wybuchowych, pigmentów i farmaceutyków. Wśród nitrobenzenów częstym zjawiskiem jest polimorfizm, który pozwala na uzyskanie większej liczby materiałów na bazie tego samego związku [1].

Wcześniejsze badania polimorfów *m*-nitrofenolu pokazały, iż na upakowanie cząsteczek w kryształach wpływają wiązania wodorowe pomiędzy grupą nitrową i hydroksylową, natomiast na przemianę fazową wpływ ma libracja cząsteczek wokół osi wyznaczającej kierunek tych wiązań [2]. Powodem podjęcia przeze mnie badań kryształów odmian polimorficznych *p*-nitrofenolu była chęć sprawdzenia, na ile sytuacja fazowa i przemiana polimorficzna w tym związku są podobne do tychże w *m*-nitrofenolu.

p-Chloronitrobenzen występuje również w 2 odmianach polimorficznych. W temp. 282 K zachodzi przemiana fazowa I rodzaju typu porządek-nieporządek [3]. Kryształy formy wysokotemperaturowej tego związku były również przeze mnie badane. Niestety, próby wyhodowania odmiany niskotemperaturowej (pomimo zastosowania różnych rozpuszczalników i zmian temperatury krystalizacji) nie powiodły się. W międzyczasie struktura niskotemperaturowej odmiany tego związku została wyznaczona metodą dyfrakcji na proszkach i opublikowana przez Meriles *et al.* [4].

Również inne pochodne nitrobenzenu np. kwasy nitrobenzoesowe, mają dwie, a nawet więcej znanych odmian polimorficznych. Z tego względu podjęłam próbę przewidywania struktur krystalicznych, początkowo związków przeze mnie badanych, a następnie rozszerzyłam swoje obliczenia o inne monopodstawione pochodne nitrobenzenu. Do tego celu wybrałam grupę związków izomerów *orto*, *meta* i *para* nitrobenzenu z przyłączoną grupą: nitrową, hydroksylową, aminową, aldehydową, metylową, karboksylową, nitylową, izonitylową lub atomem chloru, bromu lub jodu. W wielu przypadkach przewidywania zakończyły się powodzeniem i przewidywana niskoenergetyczna struktura okazała się znaną z eksperymentu (własnego lub którego wyniki znaleziono w bazie struktur krystalicznych CSD). Przewidywania dostarczyły również informacji o nieznanach, ale prawdopodobnych strukturach, czyli potencjalnych odmianach polimorficznych, co dostarczyło dodatkowych informacji na temat typu upakowania oraz oddziaływań w takich kryształach. Uzyskane wyniki mogą być przydatne przy wyznaczaniu nieznanach struktur krystalicznych (szczególnie metodami proszkowymi) i krystalizacji nowych odmian tych związków.

1. Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach molekularnych. Polimorfizm i izostrukturalność.

1.1. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Cząsteczki w kryształach oddziałują ze sobą. Te oddziaływania utrzymują je w niewielkiej odległości. Oddziaływania międzycząsteczkowe można podzielić na siły przyciągające (dalekiego zasięgu) i odpychające (bliskiego zasięgu), których wypadkowa prowadzi do stanu równowagi układu. Oddziaływania te nazywane są oddziaływaniami van der Waalsa. Do oddziaływań przyciągających zalicza się również oddziaływania kierunkowe związane z przesunięciem ładunku np. wiązania wodorowe, tworzenie kompleksów z przeniesieniem ładunku (*charge transfer*).

1.1.1. Oddziaływania van der Waalsa [5]

Oddziaływania van der Waalsa to słabe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami. Siły przyciągające utrzymują atomy blisko siebie, siły odpychające są wynikiem odpychania się jąder oraz elektronów niewalencyjnych. Cząsteczki o równomiernym rozkładzie ładunku elektrycznego mogą przyciągać się poprzez bliski kontakt elektronów w sferze zewnętrznej atomów i tworzeniu się chwilowych asymetrii rozkładu ładunku, oddziaływania te nazywane są dyspersyjnymi. Pomiedzy cząsteczkami z trwałymi momentami dipolowymi mogą wytworzyć się również przyciągające oddziaływania elektrostatyczne typu dipol-dipol, w których dodatni ładunek dipola jednej cząsteczki zbliża się do ujemnego ładunku dipola innej cząsteczki. Moment dipolowy może być również wyindukowany w cząsteczce znajdującej się w pobliżu cząsteczki polarnej, wtedy takie oddziaływanie nazywamy indukowanym. Oddziaływaniem van der Waalsa nazywa się sumę sił: dyspersyjnej, elektrostatycznej, indukcyjnej i walencyjnej (odpychającej). Często w literaturze oddziaływania elektrostatyczne są wyróżnione, taka konwencja zachowana jest w pracach obliczeniowych, jak również w tej pracy. Modele matematyczne opisujące oddziaływania międzycząsteczkowe omówione zostaną w rozdziale trzecim poświęconym przewidywaniom struktur krystalicznych.

Dla każdego atomu można wskazać tzw. promień van der Waalsa określające odległość, na jaką mogą zbliżyć się dwa atomy w ciele stałym bez oddziaływań

pomiędzy ich elektronami walencyjnymi. Standardowe wartości promieni zgromadzono w tab. 1.1.1.

Tab. 1.1.1. Standardowe długości [\AA] promieni van der Waalsa wybranych atomów.

Promienie van der Waals'a			
H	1,20	Cl	1,75
N	1,55	Br	1,85
O	1,52	I	1,98
C	1,70		

1.1.2. Wiązanie wodorowe [6]

Wiązanie wodorowe to oddziaływanie, w którym atom wodoru jest przyciągany przez dwa silnie elektroujemne atomy, pomiędzy którymi się znajduje. Elektron z wodoru przesuwają się w kierunku atomu, z którym wodor nie tworzy wiązania kowalencyjnego. Tworzy się specyficzny mostek pomiędzy donorem i akceptorem elektronów $D-H\cdots A$. Donorem mogą być między innymi ugrupowania: $O-H$, $N-H$ i $C-H$ a akceptorami: $N=$, $N\equiv$, $O=$. Oddziaływania wodorowe są kierunkowe i anizotropowe. Do silnych wiązań wodorowych należą kontakty $OH\cdots O$, $NH\cdots O$, $NH\cdots N$ o długościach między akceptorem i donorem w przedziale $2,40\div 2,80 \text{ \AA}$. Silne wiązania wodorowe mają charakter elektrostatyczny (w bardzo silnych wiązaniach obserwowany jest również wkład oddziaływań kowalencyjnych), w słabych – oddziaływania elektrostatyczne są mniejsze, a wiązanie zdominowane jest przez oddziaływania dyspersyjne. Najsilniejsze wiązania mają budowę liniową (kąt $D-H\cdots A$ równy jest $\sim 180^\circ$). Istnieją również bardzo słabe oddziaływania $C-H\cdots O$ i $C-H\cdots N$ oraz oddziaływania z chmurą elektronową $C-H\cdots \pi$ i $N-H\cdots \pi$, które wpływają na geometrię upakowania i można je odnaleźć w wielu strukturach krystalicznych. W strukturze można zidentyfikować całe sieci wiązań wodorowych. Mogą one być jedno-, dwu- lub trójwymiarowe.

1.1.3. Oddziaływania halogen-halogen i wiązania halogenowe

W kryształach związków aromatycznych podstawionych atomami chloru często obserwowane są krótkie kontakty pomiędzy atomami chloru. Badania pokazują, iż bliskie położenie względem siebie atomów Cl i innych halogenów, nie jest związane

z własnościami geometrycznymi (bliskie upakowanie), lecz kierunkowymi, specyficznymi oddziaływaniami związanymi z przesunięciem elektronów, a atom halogenu jest jednocześnie donorem i akceptorem elektronów [7]. Najkrótsze odległości między atomami chloru wynoszą 3,3 Å (promień van der Waalsa dla atomu chloru wynosi 1,8 Å), a kąt między atomami C-Cl...Cl jest zbliżony do 180°. Oddziaływanie ma charakter przyciągający, czego potwierdzeniem jest złamanie zasady zamiany atomu chloru na grupę metylową (Cl-Me) [8]. Atom chloru i grupa metylowa mają podobną wielkość, a kryształy chlorowych i metylowych pochodnych benzenu o analogicznym sposobie podstawienia są izomorficzne. Zasada Cl-Me jest łamana w przypadku większej liczby atomów chloru podstawionych do pierścienia benzenowego. Natomiast kryształy podobnych związków z podstawionymi atomami bromu są izomorficzne z kryształami pochodnych chlorowych. Atomy bromu są większe od atomów chloru, ale mają podobną strukturę elektronową.

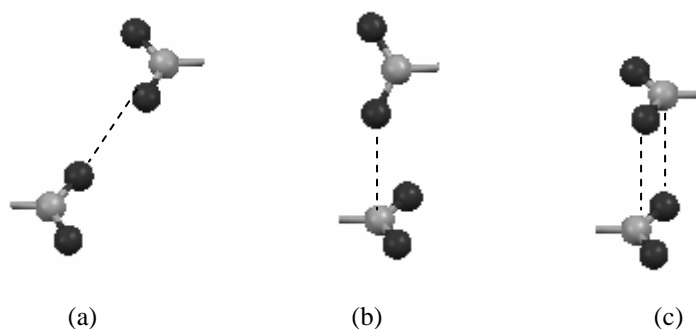
Krótkie odległości między halogenami prowadzą do płaskiego ułożenia się cząsteczek równolegle nad sobą. Również odległość między halogenami tych cząsteczek jest mała (3,4÷3,6 Å). Przy prostopadłym ułożeniu cząsteczek względem siebie, między atomami halogenów występują jedynie oddziaływania dyspersyjne o odległościach Cl...Cl ~3,6 Å.

Wśród oddziaływań, w które mogą być zaangażowane atomy halogenów wyróżniamy tzw. wiązanie halogenowe. Nazwane jest ono tak przez analogię do wiązania wodorowego [9]. Halogeny oddziałują z wolną parą elektronową innych atomów. Atom halogenu jest akceptorem elektronów, natomiast donorem elektronów może być na przykład atom azotu lub tlenu. Na podstawie analizy oddziaływań hal...O(N) stwierdzono, iż siła oddziaływań rośnie wraz ze wzrostem elektroujemności atomu Cl < Br < I [10]. Oddziaływanie to może być symetryczne lub antysymetryczne w zależności od tego czy halogen jest w bliskim kontakcie z jednym czy dwoma atomami tlenu z grupy nitrowej. Atomy bromu i jodu preferują tworzenie oddziaływań symetrycznych.

Znaczącymi okazują się również oddziaływania C-X...π (X-atom halogenu), wyraźnie kierunkowe, które wpływają na upakowanie, podobnie jak oddziaływania C-H...π i N-H...π. Oddziaływania te skracają odległość pomiędzy donorem i akceptorem elektronów π o około 0,2 Å [11].

1.1.4. Oddziaływania między grupami nitrowymi

Grupy nitrowe przyłączone do pierścieni aromatycznych są często przysunięte do siebie na odległość krótszą, nawet o 0,3 Å, niż suma ich promieni van der Waalsa. Związane jest to ze specyficzną budową grupy nitrowej, która ma nadmiar ładunku dodatniego na atomie azotu i nadmiar ładunku ujemnego na atomach tlenu. Między grupami nitrowymi może utworzyć się oddziaływanie o energii porównywalnej do energii słabego wiązania wodorowego. Stabilizacja takiego oddziaływania jest związana zarówno z oddziaływaniem elektrostatycznym, jak również z dyspersyjnym i/lub indukcyjnym [12]. W zależności od sposobu upakowania grup nitrowych dwóch cząsteczek obserwuje się najkrótsze odległości między atomami tlenu, atomem tlenu i atomem azotu oraz podwójną krótką odległość między atomami tlenu i azotu w cząsteczkach, których grupy nitrowe leżą w antyrównoległych stosach. Opisane typy połączeń przedstawiono na rys. 1.1.1.



Rys. 1.1.1. Typy połączeń między grupami nitrowymi: a) kontakt między atomami tlenu, b) kontakt między atomem tlenu i atomem azotu, c) podwójny kontakt między atomami tlenu i azotu.

1.1.5. Oddziaływania π - π

Oddziaływania π - π występują, gdy dwa pierścienie aromatyczne leżą w płaszczyznach równoległych do siebie. Odległość między płaszczyznami pierścieni wynosi 3,3÷3,6 Å. Natura oddziaływań pomiędzy pierścieniami nie jest do końca poznana. Niemniej przyjmuje się, iż oddziaływania elektrostatyczne są czynnikiem determinującym geometrię kompleksu, natomiast oddziaływania van der Waalsa dają największy wkład w oddziaływanie π - π [13]. Innym mechanizmem oddziaływania w tego typu kompleksach są oddziaływania typu „charge transfer”. Pojawiają się one wówczas, gdy do pierścienia aromatycznego podstawione są grupy elektronoakceptorowe.

Pierścienie aromatyczne zarówno homo-, jak i heterocykliczne mają tendencje do agregacji. Płaskie ułożenie pierścieni sprzyja często uzyskaniu dużej gęstości upakowania cząsteczek w kryształach.

1.1.6. Wpływ oddziaływań na upakowanie w kryształach

Cząsteczki w kryształach mogą upakowywać się w różny sposób. W przypadku cząsteczek aromatycznych najczęstszym sposobem upakowania są: stosy („stacking”) i jodełka („herringbone”). Stosy to ułożenie cząsteczek płaskich lub prawie płaskich w kolumny, równoległe jedna nad drugą. W takim ułożeniu pierścienie aromatyczne są oddalone od siebie jedynie o 3,3÷3,6 Å, są to wartości zbliżone do sumy promieni van der Waalsa dwóch atomów C w pierścieniach aromatycznych, która wynosi 3,4 Å. Oddziaływania między cząsteczkami w stosie są najczęściej związane, ale nie wyłącznie, z oddziaływaniami typu π - π . Często oddziałujące cząsteczki związane są operacją translacji, co powoduje, iż najkrótszy parametr komórki elementarnej ma wartość mniejszą niż 4 Å. Taką strukturę nazywa się „ β -strukturą”. Zdarza się czasem, iż kolumny cząsteczek nie biegną wzdłuż osi krystalograficznych i pomimo tworzenia stosów, szczególnie, jeśli występują duże podstawniki (np. atom jodu) w pierścieniu, parametry przekraczają kryterium 4 Å, wtedy takie struktury nazywamy „nie- β -struktury” („non- β -structures”). Dwie cząsteczki ułożone równoległe pierścieniami mogą być ustawione względem siebie „głowa do głowy”, jeżeli również przyłączone grupy leżą bezpośrednio nad sobą lub „głowa do ogona”, gdy przyłączone grupy leżą po przeciwnych stronach. Ułożenie typu „herringbone” oznacza upakowanie, w którym płaszczyzny sąsiadujących cząsteczek nachylone są względem siebie o kąt 70-90°.

W obu rodzajach struktur pojawiają się charakterystyczne oddziaływania. W ułożeniu typu „stacking”, oprócz oddziaływań π - π pierścieni pojawiają się również oddziaływania pomiędzy atomami przyłączonymi do pierścienia. Jak wspomniano wcześniej, atomy halogenów ułożonych nad sobą oddziałują ze sobą. W warstwach natomiast często tworzy się sieć słabych wiązań wodorowych typu C-H \cdots C, C-H \cdots O, C-H \cdots N w zależności od przyłączonych grup. W strukturze typu „herringbone” często występuje oddziaływanie C-H \cdots π lub N-H \cdots π , jak również oddziaływania N-O \cdots N, X \cdots X i C-X \cdots π między prostopadle ułożonymi cząsteczkami.

Pochodne nitrobenzenów są prostymi cząsteczkami, ale upakowują się w różny sposób. Badania André et al., [14] struktur krystalicznych 169-ciu nitrowych

pochodnych benzenu zgromadzonych w bazie danych CSD (Cambridge Structural Database) [15], w której zebrane są informacje dotyczące struktur krystalicznych, wykazały, iż te nitrobenzeny w 62,5% upakowują się w pseudo-jodełkę („pseudo-herringbone”) i w 28,4% w stosy. Autorzy tej pracy przyjmują dodatkowe kryterium dla określania budowy w stosy, jakim jest kąt, pomiędzy płaszczyznami pierścieni cząsteczek leżących w jednej warstwie, mniejszy niż 20°. Natomiast upakowanie w jodełkę traktowane jest ściśle jako ułożenie cząsteczek, których płaszczyzny nachylone są względem siebie o 90°. Ułożenie w pseudo-jodełkę będzie obejmowało struktury zarówno z upakowaniem zdeterminowanym oddziaływaniami π - π , ale nie zachowującym płaskiego upakowanie w warstwie, jak również takie, w którym cząsteczki nachylone są względem siebie pod kątem niewiele mniejszym niż 90°. Z tych badań wynika, iż upakowania typu „stacking” i „herringbone” są dominujące w nitrobenzenach.

W strukturach zbudowanych z podobnych grup atomów mogą występować podobne motywy ułożenia cząsteczek tzw. syntony molekularne. Przykładem mogą być kwasy karboksylowe, w których grupa karboksylowa łączy się w większości przypadków z drugą taką grupą z sąsiedniej cząsteczki za pomocą dwóch wiązań wodorowych, tworząc centrosymetryczny dimer.

1.2. Polimorfizm

1.2.1. Zjawisko polimorfizmu

Polimorfizm to zjawisko występowania danego związku chemicznego przynajmniej w dwóch odmianach, które różnią się strukturą krystaliczną. W polimorfach cząsteczki mogą różnić się konformacją, ale muszą być takie same w fazie gazowej i ciekłej. Odmiany polimorficzne mogą istnieć w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, ale tylko jedna forma, o najniższej energii swobodnej, jest stabilna w danych warunkach. Inne odmiany nazywamy metastabilnymi, chociaż mogą one być trwałe przez dłuższy czas, ale zawsze krócej niż forma stabilna [1].

Zjawisko polimorfizmu często występuje wśród kryształów. W bazie CSD w roku 2000 znaleziono ok. 5000-6000 polimorfów na 125 tys. zgromadzonych struktur krystalicznych. Wydaje się, że liczba znanych odmian polimorficznych jest niedoszacowana. Struktury metastabilne w temperaturze pokojowej są trudniejsze do

znalezienia i zbadania, nie wszystkie rozwiązane struktury są zdeponowane w bazie CSD, zdarza się również, iż odmiany polimorficzne związków są w bazie ukryte pod inną nazwą [16].

Upakowanie cząsteczek w odmianie polimorficznej zależy od warunków termodynamicznych (temperatura i ciśnienie) oraz sposobu zarodkowania i krystalizacji, jak również od warunków otoczenia już po wykrystalizowaniu [17]. W przyrodzie występują również zjawiska pokrewne do polimorfizmu, takie jak: izomeria (różna konformacja cząsteczek w strukturach krystalicznych), enancjomorfizm (występowanie formy prawo- i lewoskrętnej), mezomorfizm (występowanie fazy amorficznej), zarodkowanie, rekrytalizacja, itp. Pseudopolimorfizm, często mylnie utożsamiany z polimorfizmem, oznacza krystalizację solwatów i hydratów danego związku [18].

1.2.2. Termodynamika polimorfizmu

Odmiany polimorficzne to struktury kryształów o najniższych energiach. Warunek termodynamiczny występowania takiej fazy opisuje entalpia swobodna:

$$G = H - TS,$$

gdzie H oznacza entalpię, S -entropię, T - temperaturę.

Struktura o najniższej entalpii swobodnej jest odmianą termodynamicznie stabilną w danej temperaturze. Entalpia jest w przybliżeniu równa energii sieciowej, a tym samym równa jest ciepłu sublimacji. Entropia natomiast związana jest z drganiami termicznymi atomów (wkład wibracyjny) oraz związana z nieporządkiem strukturalnym (wkład konfiguracyjny). Odmiany wysokotemperaturowe mają większą entalpię. W takich formach wartość entalpii swobodnej obniżona jest poprzez wzrost wartości entropii, co zazwyczaj związane jest z ruchem cząsteczek w wyższej temperaturze. Objawia się to mniejszą gęstością upakowania takich struktur.

Przemiany pomiędzy dwiema fazami stałymi mogą być enancjotropowe lub monotropowe. Fazy są enancjotropowe, gdy dwie fazy mogą współistnieć ze sobą w warunkach stałej równowagi, a temperatura przemiany jednej fazy w drugą jest niższa niż temperatura topnienia fazy wysokotemperaturowej. W przypadku monotropii faza wysokotemperaturowa jest metastabilna w całym zakresie temperatury pod danym ciśnieniem, a jej przemiana do formy stabilnej jest procesem nierównowagowym.

Metastabilne, monotropowe formy polimorficzne można uzyskać ze stopu lub poprzez krystalizację w obecności rozpuszczalnika preferującego dane upakowanie.

Przejścia fazowe w kryształach mogą być dwojakiego rodzaju: związane z całkowitą rekonstrukcją struktury (przemiana I rodzaju) lub niewielkimi zmianami położeń atomów (przemiana II rodzaju). Uwagę zwraca przemiana porządek-nieporządek, gdzie w fazie wysokotemperaturowej występuje nieporządek statystyczny. Taka przemiana występuje w kryształach *p*-chloronitrobenzenu.

1.2.3. Rola polimorfizmu

Zjawisko polimorfizmu jest bardzo ważne w technologii różnych produktów. Różne polimorfy mają inne właściwości, co rozszerza liczbę materiałów do wykorzystania. W przemyśle formy polimorficzne odgrywają znaczącą rolę np. w farmacji i rolnictwie (różne polimorfy to różna rozpuszczalność i trwałość), produkcji materiałów wybuchowych (różna zdolność do detonacji), pigmentów oraz materiałów fotograficznych i litograficznych (różna barwa lub jej odcień) [1].

Badania polimorfizmu pozwalają na analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach, poznanie wpływu warunków krystalizacji i wzrostu kryształu na strukturę krystaliczną oraz na poznanie mechanizmów przemian fazowych. Badaniem korelacji między strukturą kryształu a właściwościami fizykochemicznymi materiału zajmuje się m.in. inżynieria krystaliczna.

1.3. Izostrukturalność

Izostrukturalność to zjawisko występowania takiego samego upakowania w strukturze krystalicznej różnych związków chemicznych. Obecnie rozszerza się to pojęcie poprzez wprowadzenie izostrukturalności jedno-, dwu- i trójwymiarowej, polegającej na zachowaniu pewnych motywów struktury w łańcuchu, płaszczyźnie lub przestrzeni [19].

Zjawisko to, podobnie jak polimorfizm, może być wykorzystywane w przemyśle. Substancje o podobnej strukturze mogą mieć podobne właściwości (położenie cząsteczek, charakterystyczne oddziaływania np. wiązania wodorowe), co pozwala na stosowanie tańszych lub skuteczniejszych zamienników np. w farmacji (aktywność biologiczna), optyce (właściwości optyczne), przemyśle spożywczym (walory smakowe) [20].

Ponadto badania izostrukturalności pozwalają na analizę oddziaływań międzycząsteczkowych, oraz na porównanie cząsteczek i poszczególnych atomów (wielkość lub struktura elektronowa) w związkach tworzących podobne struktury; jak również na lepsze rozróżnienie czy bliskie kontakty wynikają z gęstego upakowania w kryształach czy też z oddziaływań międzycząsteczkowych, jak w przypadku wspomnianej wymiany: atom chloru → grupa metylowa.

2. Stosowane metody badawcze

Badania oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zjawiska polimorfizmu pogłębiają wiedzę na temat warunków determinujących upakowanie kryształu. Wykorzystywane w pracy metody: zmiennotemperaturowa dyfrakcja rentgenowska oraz badania kalorymetryczne umożliwiają poznanie dokładnej budowy kryształu oraz jego przemian w badanym zakresie temperatur. Rozwinięte metody obliczeniowe bazujące na danych eksperymentalnych pozwalają na przewidywanie struktur krystalicznych jeszcze niezbadanych odmian polimorficznych. Obliczeniowe metody przewidywania struktur nie są na razie w Polsce szeroko stosowane; brak również literatury w języku polskim na temat przewidywania struktur krystalicznych. Z tego powodu metoda ta została opisana szerzej w osobnym rozdziale.

2.1. Krystalografia strukturalna

Celem badań kryształów metodą dyfrakcyjną jest poznanie zawartości kryształu w skali atomowej. Dzięki badaniom tego rodzaju możemy poznać szczegóły geometryczne budowy cząsteczek i kryształu. Analiza struktury krystalicznej pozwala także na poznanie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami badanego związku, jak również (do pewnego stopnia) siły i rodzaju drgań atomów w cząsteczce. Wyznaczanie struktury krystalicznej w różnych temperaturach pozwala na obserwację zmian zachodzących w strukturze, tzn. zbadanie rozszerzalności termicznej samego kryształu oraz ewentualnych przemian polimorficznych.

Ze względu na ważną rolę w poznaniu budowy materii, badania strukturalne tą metodą są dziedziną intensywnie rozwijającą się. Rozwój aparatury i techniki komputerowej pozwala na oszczędność czasu, pracy i większą precyzję przy rozwiązywaniu struktur krystalicznych. Są różne rodzaje analizy dyfrakcyjnej kryształów. Na kryształach ulegają dyfrakcji promienie rentgenowskie, elektrony i neutrony. Ze względu na materiał poddawany badaniom można mówić o dyfrakcji na monokryształach lub proszkach. W pracy zastosowano dyfrakcję rentgenowską na monokryształach.

2.1.1. Rentgenowska analiza strukturalna

Wiązka promieni rentgenowskich po przejściu przez kryształ daje obraz dyfrakcyjny, na podstawie którego można wyznaczyć parametry i symetrię komórki elementarnej, jak również współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej. Pomiar kierunków wiązek rozproszonych pozwala na obliczenie parametrów sieci na podstawie prawa Bragga, które stwierdza, iż wzmocnienie rozpraszanego promieniowania następuje jedynie pod ściśle określonym kątem spełniającym równanie:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

gdzie n – rząd dyfrakcji, λ – długość fali promieniowania, d - odległość pomiędzy płaszczyznami sieciowymi, θ – kąt odbicia wiązki promieni rentgenowskich.

Zbadanie symetrii obrazu dyfrakcyjnego oraz wygaszeń systematycznych refleksów braggowskich umożliwia określenie symetrii kryształu. Intensywność refleksów dyfrakcyjnych jest źródłem informacji o położeniu i rodzaju atomów. Intensywność jest proporcjonalna do kwadratu czynnika struktury $F(hkl)$, który zależy od rodzaju i rozmieszczenia atomów w komórce elementarnej i wyraża się wzorem:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)},$$

gdzie h, k, l – to wskaźniki Millera refleksu, x_j, y_j, z_j – współrzędne j -tego atomu wyrażone w ułamkach periodów identyczności a, b, c . Czynniki struktury F_{hkl} określa zdolność rozproszenia promieniowania w kierunkach braggowskich przez komórkę elementarną. Obliczenie tego czynnika polega na zsumowaniu amplitud fal spójnych. Fale te różnią się wartością amplitudy, jeżeli pochodzą od atomów różnych pierwiastków oraz różnią się fazą. Miarą amplitudy fali rozproszonej przez poszczególne atomy jest wartość atomowego czynnika rozpraszania f . Zależy on od liczby elektronów i ich przestrzennego rozmieszczenia w atomie, od kąta ugięcia promieniowania i długości fali λ .

Eksperyment daje nam informacje jedynie na temat amplitudy czynnika struktury $|F_{hkl}|$, pomija natomiast informacje o fazie $\alpha(hkl)$, która jest niezbędna do obliczenia mapy Fouriera, pozwalającej na odtworzenie gęstości elektronowej w kryształach. Rozwiązanie struktury sprowadza się do znalezienia najbardziej pasującego zestawu faz. Obecnie najczęściej stosowane do rozwiązywania struktur kryształów małych i średnich cząsteczek, są metody bezpośrednie, które na podstawie pewnych założeń i zestawów wzorów probabilistycznych, pozwalają na otrzymanie struktur

próbnych. Otrzymany najtrafniejszy model struktury jest udokładniany za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Oprócz współrzędnych atomowych, udokładnia się również izotropowe, a następnie anizotropowe czynniki temperaturowe, które mówią o wychyleniu atomów z położenia równowagowych w trakcie pomiaru. Określenie stopnia udokładnienia umożliwia nam wskaźnik R , zwany wskaźnikiem rozbieżności oraz ważony wskaźnik $wR2$. Są one wyrażone wzorami:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|} \cdot 100\% \quad , \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \cdot 100\% \quad ,$$

gdzie F_o jest obserwowanym, F_c - obliczonym czynnikiem struktury; w to waga statystyczna.

Na jego podstawie można określić zgodność między czynnikami strukturalnymi wyznaczonymi doświadczalnie i obliczonymi. Oprócz wskaźnika rozbieżności ważna jest także zgodność struktury z chemicznym stanem wiedzy na temat podobnych struktur. Anomalie w geometrii cząsteczkowej i upakowaniu lub innych wielkościach powinny być zbadane i skorelowane z właściwościami cząsteczek lub kryształu, zanim zostaną uznane za prawdziwe. Rentgenowska analiza strukturalna opisana jest w wielu polskojęzycznych książkach [21, 22].

2.1.2. Analiza drgań ciała sztywnego

2.1.2.1. Ruch atomów w kryształach

Atomy w kryształach nie są nieruchome. Z badań dyfrakcyjnych otrzymujemy funkcje gęstości prawdopodobieństwa wystąpienia atomów w danym położeniu. Wyznaczone pozycje atomów są wartościami uśrednionymi, zarówno w czasie, jak i w przestrzeni i podawane są wraz ze średnimi kwadratowymi wychyleniami z położenia równowagi. Wyniki te reprezentowane są graficznie przez tzw. elipsoidy drgań termicznych. Elipsoidy przedstawiają cechy charakterystyczne ruchów atomów, czyli kierunki i wielkości drgań. Analiza parametrów opisujących elipsoidy pozwala na określenie „sztywności” cząsteczek w kryształach. Elipsoidy dostarczają informacji na temat natury i wielkości ruchu ciała sztywnego, a nawet ruchu wewnętrznego przypuszczalnie sztywnego fragmentu w niesztywnej cząsteczce. Wprowadzenie

prostych założeń, takich jak stałe siłowe lub bariery rotacji, pozwala na otrzymanie wyników porównywalnych z wynikami spektroskopowymi [23].

2.1.2.2. Anizotropowe parametry wychylenia

W nowoczesnych badaniach metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich i neutronów otrzymujemy funkcję gęstości prawdopodobieństwa (*pdf* – „probability density function”) występowania poszczególnych atomów w danym miejscu w kryształach. Funkcja ta przybliża rozkład gęstości elektronowej. Atomy w sieci krystalicznej stale wykonują drgania wokół położenia równowagi (nieporządek dynamiczny), mogą też być różnie rozmieszczone względem pozycji równowagowych w poszczególnych komórkach elementarnych (nieporządek statyczny). Uzyskany obraz dyfrakcyjny jest sumą rozproszenia promieniowania przez wszystkie komórki podstawowe, reprezentuje więc przeciętną zawartość pojedynczej komórki.

Wpływ dynamicznego i statycznego nieporządku położenia atomów w kryształach na natężenie wiązki promieni ugiętych opisuje tzw. czynnik temperaturowy. Najprostsze możliwe założenie polega na tym, że funkcja zmiany gęstości elektronowej każdego atomu w kryształach jest izotropowa, tzn. ruch atomu jest jednakowy we wszystkich kierunkach. Zmiana natężenia ugiętych promieni powodowana izotropowym drganiem atomów, wyrażona jest tzw. izotropowym czynnikiem temperaturowym:

$$T_{izo} = \exp[-B(\sin \theta / \lambda)^2]$$

gdzie B jest stałą, która zależy od średniego kwadratu wychylenia atomu (\bar{u}^2) z położenia równowagi, θ jest kątem Bragga, a λ długością fali promieni rentgenowskich. W rzeczywistości na atom w komórce elementarnej oddziałują sąsiadujące atomy, a otoczenie w kryształach nie jest izotropowe. W analizie strukturalnej izotropowe termiczne drgania atomów zakłada się dla atomów wodoru lub lekkich atomów otoczonych ciężkimi atomami. W innych przypadkach zakłada się anizotropowe drgania termiczne atomów. Otrzymujemy dzięki temu amplitudy drgań atomu różne w różnych kierunkach. Są one udokładniane metodą najmniejszych kwadratów, jako symetryczna macierz U i podawane obok współrzędnych atomów.

Macierz U składa się z sześciu parametrów na każdy atom. Składniki tej macierzy nazywane są anizotropowymi parametrami wychylenia (ADP – „anisotropic displacement parameters”). Parametry te opisują kształt elipsoidy, w której poruszają

się atomy. Trzy parametry definiują długości trzech wzajemnie prostopadłych osi elipsy opisujących średni kwadrat amplitudy wychYLENIA w trzech kierunkach, a trzy pozostałe umożliwiają zorientowanie osi elipsoidy względem osi kryształu. Elementy macierzy U występują we wzorze opisującym anizotropowy czynnik temperaturowy, jako mnożniki indeksów dla każdego hkl , oznaczone jako b_{ij} :

$$T_{an} = \exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{23}kl + b_{31}hl)]$$

lub

$$T_{an} = \exp\left[\frac{-8\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} (U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + U_{12}hk + U_{23}kl + U_{31}hl)\right]$$

Rzeczywisty ruch atomu może być bardziej skomplikowany niż opisany przez macierz 3×3 , ale już takie przybliżenie może dobrze opisać kierunki i względne wielkości ruchów atomowych. Jednakże dopiero szczegółowa analiza anizotropowych parametrów wychyleń pozwala na głębszą interpretację dynamiki cząsteczek.

2.1.2.3. Interpretacja ADP

Anizotropowe parametry wychyleń są związane z pozycją atomu uśrednioną po wszystkich komórkach elementarnych i nie odnoszą się do pozycji indywidualnego atomu. Ponadto nie dają żadnych informacji na temat korelacji ruchu jednego atomu z ruchem innych atomów w kryształach.

Jeśli jednak potraktujemy główną grupę atomów (cząsteczkę lub jej część) jako ciało sztywne, pozwoli to na założenie pewnych rodzajów korelacji w przemieszczeniach atomów względem siebie. Nie otrzymamy informacji o wszystkich zależnościach, bowiem ten przybliżony model nie pozwala na korelację ruchów atomów sąsiednich cząsteczek lub sztywnych grup w obrębie tej samej cząsteczki.

Rozwiązaniem problemu może być opisanie układu modelem średniego pola. Przyjmujemy, że ruch danego atomu, albo cząsteczki w kryształach jest wywołany uśrednionym oddziaływaniem otoczenia. Potencjał pola można opisać sumując wszystkie związane ze sobą oddziaływania międzyatomowe przy założeniu, że jeden atom się przemieszcza, natomiast sąsiednie atomy pozostają w swoich uśrednionych pozycjach. Zastosowanie tego modelu obliczeń pozwala na otrzymanie wyników porównywalnych z metodami spektroskopowymi [23].

2.1.2.4. Model ciała sztywnego

Pewne cząsteczki można uważać za zbliżone do ciał sztywnych. Oznacza to, że podczas ich ruchu względne położenia wszystkich atomów, a także wszystkie odległości międzyatomowe, pozostają stałe. Ruch ten jest ruchem cząsteczki jako całości. Jest to jedynie przybliżenie, ponieważ w cząsteczce występują drgania wewnętrzne, czyli ruch danego atomu w cząsteczce względem jego sąsiadów. W wielu kryształach ruch całych cząsteczek (lub jonów) jest większy od drgań wewnętrznych. Analiza ADP indywidualnych atomów w kryształach pozwala na ujawnienie pewnych schematów ruchu cząsteczek, które można zestawić z kształtem cząsteczki i naturą jej otoczenia. Ruch sztywnej cząsteczki można opisać za pomocą trzech składowych: ruchu translacyjnego (drgania wzdłuż linii prostej), ruchu libracyjnego (drgania wzdłuż łuku) i kombinacji tych dwóch ruchów (drgania wzdłuż drogi spiralnej). Pewne cząsteczki, które nie są zupełnie sztywne, można uważać za zbudowane ze sztywnych segmentów, połączonych ze sobą w sposób nieszywny [23].

Model ciała sztywnego dopasowuje parametry opisujące ruch translacyjny i libracyjny do obserwowanych wartości U^{ij} . Do opisu ruchu translacyjnego potrzeba 6 składników $\langle t^i t^j \rangle$ symetrycznej macierzy \mathbf{T} . Ruch libracyjny jest bardziej skomplikowany, ale można go opisać przez składniki $\langle \lambda^i \lambda^j \rangle$ symetrycznej macierzy \mathbf{L} . Składniki tensorów \mathbf{T} i \mathbf{L} są dopasowywane do obserwowanych wartości atomowych U^{ij} metodą najmniejszych kwadratów.

Pionierem analizy ciała sztywnego (RBA – „rigid body analysis”) był Cruickshank [24]. Wykazał on, że na podstawie parametrów ADP można analizować oscylacje i libracje cząsteczek. Swoją pierwszą analizę przeprowadził w temperaturze pokojowej dla cząsteczek w kryształach antracenu i naftalenu. Znalezione przez niego osie ruchów pokrywały się z osiami momentu bezwładności cząsteczki. Cruickshank założył, że punkt przecięcia się osi libracyjnych i translacyjnych leży w środku ciężkości cząsteczki. Jest to jednak prawda jedynie w kryształach, w którym cząsteczka leży w centrum symetrii. Schomaker i Trueblood [25] wprowadzili do obliczeń dodatkowy tensor \mathbf{S} , co pozwoliło uniezależnić obliczenia od znajomości punktu przecięcia osi. Tensor \mathbf{S} opisuje korelację między ruchem translacyjnym wzdłuż osi i libracyjnym wokół niej. Macierz \mathbf{S} jest niesymetryczna i składa się z 9 składników $\langle \lambda^i t^j \rangle$. Ostatecznie, wychylenie atomu z położenia równowagi może być opisane za pomocą macierzy \mathbf{T} , \mathbf{L} , \mathbf{S} :

$$\mathbf{U} = \langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle = \mathbf{T} + \mathbf{S}^T \times \mathbf{r} - \mathbf{r} \times \mathbf{S} - \mathbf{r} \times \mathbf{L} \times \mathbf{r},$$

gdzie \mathbf{r} to wektor opisujący pozycję spoczynkową atomu.

W ciągu ostatnich 40-stu lat analiza ciała sztywnego była przeprowadzana na tysiącach kryształów, w których założenie „sztywności” cząsteczki było uzasadnione. Wyniki pochodzące z RBA są porównywalne z rezultatami innych obliczeń i doświadczeń [23].

2.1.2.5. Test na ciało sztywne i na sztywność wiązań

W cząsteczce spełniającej wymagania ciała idealnie sztywnego odległości międzyatomowe nie zmieniają się. Podczas translacji lub libracji poszczególne atomy nie przesuwiają się względem siebie. Średnie kwadratowe amplitudy przemieszczeń, dla każdej pary atomów A, B muszą być równe wzdłuż kierunku wyznaczonego przez prostą przechodzącą przez te dwa atomy. Zależność tę wyznacza równanie:

$$\Delta_{A,B} = u_A^2 - u_B^2 = 0$$

Równanie to pozwala na sprawdzenie jak dalece rozpatrywana cząsteczka może być przybliżona do ciała sztywnego.

Drgania rozciągające wiązań mają mniejszą amplitudę niż inne rodzaje drgań wewnętrznych. Pary związanych atomów w kryształach organicznych nie powinny mieć wartości Δ większej niż 10^{-3} \AA^2 . Większa wartość Δ może być spowodowana słabą jakością ADP. Kontrola wartości macierzy $\Delta_{A,B}$ może ujawnić względne ruchy sztywnej podgrupy w niesztywnej cząsteczce. Wartości Δ atomów z podgrupy nie powinny różnić się znacząco od 0, podczas, gdy względne ruchy całych podgrup wykazują większe wzajemne odchylenia [23].

2.1.2.6. Ruchy wewnętrzne w cząsteczce

Wielkość i kształt elipsoid drgań termicznych oraz wartości macierzy Δ pozwalają na ustalenia, które grupy cząsteczek możemy uznać za ciała sztywne. Ruchy torsyjne w swobodnej cząsteczce mają na ogół mniejsze częstości i większe amplitudy niż inne drgania wewnętrzne. W kryształach ruchy zewnętrzne i wewnętrzne cząsteczki są ze sobą często sprzężone i nie jest do końca możliwe ich rozdzielenie.

Określenie ruchów torsyjnych sztywnych podgrup w niesztywnej cząsteczce jest możliwe do oszacowania po wprowadzeniu pewnej modyfikacji analizy tensorów \mathbf{T} , \mathbf{L} ,

S. Wprowadza się dodatkowy parametr $\langle \phi^2 \rangle$ oznaczający średni kwadrat amplitudy ruchu torsyjnego. Jest on dodawany do każdej grupy podejrzanej o ruchy torsyjne. W obliczeniach potrzebne jest określenie osi ruchu torsyjnego takich grup sztywnych. Amplituda ruchu libracyjnego całej cząsteczki wokół osi torsyjnej opisywana jest λ'' . Analiza matematyczna pozwala jedynie na obliczenie $\langle (\lambda'')^2 \rangle$ oraz sumy $(\phi^2) + 2(\phi\lambda'') + (\lambda'')^2$. Jeżeli libracje cząsteczki są małe, to z różnicy tych dwóch wartości, możemy w przybliżeniu określić wielkość amplitudy ruchu torsyjnego grupy sztywnej [23].

2.1.2.7. Korekcja długości wiązań

Ważną konsekwencją ruchu torsyjnego grupy atomów jest to, że odległości między atomami wydają się nieco skrócone. Powodowane jest to tym, iż związane ze sobą atomy oscylują wzdłuż łuku, a nie wzdłuż linii prostej. Jeśli znany jest schemat ruchu, można wprowadzić przybliżone poprawki odległości międzycząsteczkowych, jednak dla cząsteczek niesztwnych poprawki nie są precyzyjne, co nie pozwala na skorygowanie tych odległości. Prowadzi to do błędu systematycznego, który może pogorszyć wyniki analizy strukturalnej. Ze względu na to, iż w wyższej temperaturze mamy przeważnie do czynienia z większymi drganiami atomów, błędy otrzymanych długości wiązań mogą być większe.

2.1.3. Rozszerzalność termiczna kryształów

Rozszerzalność termiczna jest własnością materiałową i wiąże się ze zmianą objętości pod wpływem temperatury. W niskich temperaturach cząsteczki są sztywne, wobec tego na rozszerzalność największy wpływ mają oddziaływania międzycząsteczkowe, natomiast w wyższej temperaturze rozmiary cząsteczek mogą mieć wpływ na rozszerzalność; zmieniają się również odległości międzyatomowe w cząsteczce. Znajomość wartości parametrów w różnych temperaturach, pozwala na określenie wielkości i kierunku rozszerzania się kryształu.

Rozszerzalność termiczna można opisać za pomocą współczynników rozszerzalności termicznej α_{ij} . Współczynniki te są elementami tensora rozszerzalności termicznej, a ich orientacja w przestrzeni zależy od symetrii kryształu. Wielkości te są liczbowo równe zmianie jednostki długości kryształu w danym kierunku przy ogrzaniu kryształu o jeden stopień [8]. Deformację odkształcenia opisuje tensor odkształcenia ε_{ij} :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \cdot \Delta T,$$

gdzie ΔT – zmiana temperatury.

W przypadku kryształów jednoskośnych oś y kryształu odpowiada osi własnej tensora rozszerzalności, czyli współczynnikowi α_2 . Natomiast osie własne α_1 i α_3 leżą w płaszczyznach prostopadłych do osi y . Tensor rozszerzalności termicznej w układzie osi a^*bc ma postać:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{13} \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ \alpha_{31} & 0 & \alpha_{33} \end{bmatrix},$$

Współczynniki α_{ij} można obliczyć z następujących wzorów [26]:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \frac{1}{a_0} \cdot \frac{da}{dT} + \text{ctg}(\beta) \cdot \frac{d\beta}{dT} \\ \alpha_{22} &= \frac{1}{b_0} \cdot \frac{db}{dT} \\ \alpha_{33} &= \frac{1}{c_0} \cdot \frac{dc}{dT} \\ \alpha_{13} = \alpha_{31} &= \frac{1}{2} \left[\text{ctg}(\beta) \left(\frac{1}{a_0} \cdot \frac{da}{dT} - \frac{1}{c_0} \cdot \frac{dc}{dT} \right) - \frac{d\beta}{dT} \right] \end{aligned}$$

a, b, c, β – parametry sieci kryształu, T – temperatura.

Wartość własna α_2 równa jest co do wartości α_{22} . Wartości własne α_1 i α_3 mogą być obliczone poprzez zdiagonalizowanie macierzy, której wartości odpowiadają współczynnikom rozszerzalności termicznej w systemie osi krystalograficznych, ze wzorów:

$$\begin{aligned} \text{tg } 2\varphi &= 2\alpha_{13} / (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \\ \varphi &= \frac{1}{2} \text{arctg} (2\alpha_{13} / (\alpha_{33} - \alpha_{11})) \\ \alpha_1 &= \alpha_{11} \cos^2 \varphi + \alpha_{33} \sin^2 \varphi - \alpha_{13} \sin 2\varphi \\ \alpha_2 &= \alpha_{22} \\ \alpha_3 &= \alpha_{11} \sin^2 \varphi + \alpha_{33} \cos^2 \varphi + \alpha_{13} \sin 2\varphi \end{aligned}$$

gdzie φ – kąt między osią tensora α_1 a osią krystalograficzną a^* .

2.2. Skaningowa różnicowa kalorymetria (DSC)

Skaningowa różnicowa kalorymetria (DSC) jest metodą analizy termicznej. Mierzy ona zmiany ciepła właściwego próbki w zależności od temperatury. Analiza termogramów DSC pozwala na obliczenie efektów energetycznych oraz temperatury przemian endotermicznych, egzotermicznych oraz anomalii odpowiadających przemianom II rodzaju. Metoda ta pozwala na identyfikację materiału, rozpoznanie faz metastabilnych, efektów przechłodzenia i przegrzania itp. Powierzchnia pod pikami na krzywych DSC w odpowiednim przedziale temperatur jest przypisana do wartości entalpii przemiany. Cykl pomiarowy chłodzenia i ogrzewania może dostarczyć informacji na temat odwracalności i rodzaju (enantjotropia lub monotropia) przemiany [27].

3. Przewidywanie struktur krystalicznych

3.1. Wprowadzenie

W obecnej chwili nie ma metody, która pozwoliłaby na przewidywanie struktur krystalicznych każdego związku chemicznego z satysfakcjonującą dokładnością. W latach 90-tych uważano, iż stworzenie programu obliczającego strukturę krystaliczną jest celem nieosiągalnym [28]. Szybki rozwój metod, mocy obliczeniowej oraz coraz szersza wiedza z zakresu oddziaływań międzycząsteczkowych pozwala przypuszczać, iż w przyszłości przewidywanie takie będzie możliwe. Ostatnio ukazało się wiele artykułów, które opisują sukcesy w przewidywaniu struktur. Do roku 2001 ukazało się ponad 60 publikacji, w których opisano prawie 200 przewidzianych struktur zgodnych ze strukturami rzeczywistymi [29]. Świat krytalografów podzielił się na dwie grupy, entuzjastów, którzy wierzą w powodzenie nowych metod znajdowania struktur krystalicznych i w szybkim tempie je rozwijają oraz sceptyków, którzy uznają, iż na strukturę krystaliczną wpływa zbyt wiele czynników, by możliwe było stworzenie niezawodnej metody obliczeniowej pozwalających na jej odtworzenie.

Obecnie stosuje się dwie metody do poszukiwania struktur krystalicznych: metodę porównawczą bazującą na identyfikacji specyficznych oddziaływań obserwowanych w innych związkach o podobnej budowie [30] oraz metodę polegającą na minimalizacji energii struktury krystalicznej [31, 32]. Poważnym ograniczeniem pierwszej metody jest zbyt mała wiedza na temat korelacji między warunkami powstawania i istnienia kryształu a występowaniem określonych oddziaływań międzycząsteczkowych, dlatego też drugi sposób szukania struktury krystalicznej jest bardziej rozpowszechniony i intensywnie rozwijany. W metodzie tej właściwa struktura szukana jest wśród struktur o najniższej energii. Uzyskanie przewidywanych struktur krystalicznych metodami optymalizacji energii układu cząsteczek wymaga od nas znalezienia konformacji cząsteczki możliwie najwierniej odtwarzającej geometrię cząsteczki w kryształ, znalezienia odpowiedniego modelu opisującego oddziaływania międzycząsteczkowe i zastosowania wybranej metody poszukiwania struktur o najniższych energiach w obrębie zastosowanego modelu. Zaniedbane są tutaj, w większości przypadków, warunki termodynamiczne krystalizacji, jak również efekty temperaturowe i energia zerowa układu, co wpływa na poprawność wyników.

Weryfikację wyników utrudnia zjawisko polimorfizmu. Nie można bowiem jednoznacznie stwierdzić czy przewidziana struktura krystaliczna, która różni się od

struktury zaobserwowanej w eksperymencie, nie jest inną formą polimorficzną danego związku, jak również czy przewidziane struktury wyczerpują wszystkie możliwe struktury polimorficzne danego związku. Co parę lat organizowane są specjalne testy tzw. "blind test" [33, 34, 35] w celu sprawdzenia stopnia rozwoju metod przewidywania struktur. Do programów dających najlepsze wyniki przewidywań można zaliczyć program *Polymorph Predictor* [36].

3.2. Minimum energii sieci [31, 37]

Najbardziej rozpowszechnioną metodą przewidywania struktur krystalicznych jest metoda polegająca na poszukiwaniu stabilnych struktur w minimum energii sieci. Energia sieci przyrównywana jest do energii swobodnej układu, wyrażonej wzorem:

$$G = E + pV - TS,$$

gdzie E - energia wewnętrzna, p - ciśnienie, V - objętość, T - temperatura, S - entropia.

Poszczególne składniki entalpii swobodnej możemy rozwinąć do wzoru

$$G = (E^0 + E_{INTRA} + E_{INTER} + E_{KIN}) + pV - T(S_{INTRA} + S_{INTER}),$$

gdź w skład energii wewnętrznej układu wchodzi energia zerowa (E^0), energia oddziaływań wiążących (E_{INTRA}) i niewiążących (E_{INTER}) oraz energia kinetyczna (E_{KIN}) natomiast entropia składa się z entropii izolowanych cząsteczek (S_{INTRA}) i entropii oddziaływań (S_{INTER}).

Większość programów pomija energię cząsteczki E_{INTRA} przy ustalaniu struktury, traktując ją jako ciało sztywne. Jako jeden z niewielu program *Polymorph Predictor* używa potencjałów zawierających składową opisującą energię wiązań wewnątrzcząsteczkowych uwzględniającą zmiany energii wraz ze zmianą długości wiązań i kątów torsyjnych w cząsteczce. W etapie końcowym program optymalizuje energię struktury krystalicznej z zachowaniem wszystkich stopni swobody cząsteczki. Najlepszym jednak rozwiązaniem jest optymalizacja energii wewnątrzcząsteczkowej na każdym etapie optymalizacji energii sieci, jak to zrobiono w przypadku badań nieszywnych cząsteczek glikolu i glicerolu [38].

Iloczyn pV , chociaż łatwy do policzenia, pomijany jest ze względu na to, iż wartość jego w fazie skondensowanej jest zbyt mało znacząca. Często również pomijany jest czynnik entropowy TS , ze względu na trudności obliczeniowe, co może wprowadzić znaczący błąd przy końcowej analizie struktur przewidzianych. Entropia

mogłaby być oszacowana na podstawie częstotliwości drgań wewnętrznych cząsteczki i drgań sieciowych.

W opisywanych metodach nie uwzględnia się wpływu temperatury i kinetyki na ostateczny kształt struktury krystalicznej. Parametry sieciowe i pozycje poszczególnych atomów ustalane są w ten sposób, aby odtwarzały termodynamicznie stabilne struktury w temperaturze zera bezwzględnego. Wobec tego metody nie gwarantują, że znalezione struktury nieodpowiadające znanej strukturze krystalicznej związku, nie są strukturami odmian wysokotemperaturowych, tym bardziej, iż struktury takie charakteryzują się większą entropią, co związane jest z mniej gęstym upakowaniem i większymi ruchami atomów. Również wiedza na temat zarodkowania, wzrostu kryształu i przemian fazowych jest jeszcze zbyt mała, aby można było uwzględnić wpływ kinetyki wzrostu kryształu na jego końcową formę.

Ostatecznie wiele proponowanych metod sprowadza obliczenia do poszukiwań najniższej energii wewnętrznej układu, co dla wielu związków (szczególnie o sztywnych cząsteczkach) okazuje się wystarczające.

3.3. Model cząsteczki [37]

W programach bazujących na optymalizacji energii sieci, pierwszym etapem pracy jest zbudowanie samej cząsteczki lub układu cząsteczek tworzących jednostkę asymetryczną (najmniejszego powielającego się fragmentu) w kryształach.

Oddziaływania międzycząsteczkowe są dużo słabsze niż oddziaływania kowalencyjne, dlatego też, geometria cząsteczki w kryształach jest porównywana z geometrią cząsteczki w fazie gazowej. W takich przypadkach dozwolone jest szukanie geometrii za pomocą metod kwantowo-chemicznych dla cząsteczki swobodnej. W przypadku cząsteczek niesztywnych należy wprowadzić do obliczeń struktur krystalicznych wszystkie możliwe konformacje cząsteczki. W celu wyszukania nowych odmian polimorficznych dobrym sposobem wydaje się także wprowadzenie do struktury cząsteczki przeniesionej bezpośrednio ze struktury znanej formy krystalicznej. Nie zawsze jednak podejście to jest wystarczające, pewne konformery cząsteczek mogą być energetycznie niekorzystne w strukturze krystalicznej, z powodu oddziaływań, takich jak na przykład wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe [39]. Zdarza się także, iż ta sama cząsteczka może mieć różną geometrię w różnych odmianach polimorficznych. Przykładem może być tu 2-amino-5-nitropirydyna, która jest

cząsteczką prawie sztywną. W dwóch odmianach kryształu zachowuje swoją płaską geometrię, w trzeciej natomiast grupa nitrowa wychylona jest o 16° z płaszczyzny pierścienia [40].

Trwają prace nad nowymi metodami badań molekuł niesztywnych. Elastyczność cząsteczki zwykle oblicza się poprzez rotację fragmentów wokół wybranych wiązań (programy *CRYSCA*, *MPA*). Najnowsze metody opierają się natomiast na badaniu wpływu energii cząsteczki na zmianę energii całkowitej układu [41].

3.4. Opis oddziaływań międzycząsteczkowych [37]

Minimum energii sieci zależy od sił działających pomiędzy cząsteczkami. Zarówno oddziaływania, jak i energia sieci obliczane są poprzez sumę oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy wszystkimi cząsteczkami w kryształach. Wszelkie informacje dotyczące modelu i parametrów obliczanych oddziaływań zawarte są w tzw. polach siłowych dopasowywanych do charakteru atomów i wiązań zawartych w badanych związkach na bazie badań doświadczalnych. Stosowane pola siłowe to między innymi Dreiding, CVFF, GAFF, PCFF [35].

Opisując oddziaływanie międzycząsteczkowe, można podzielić je na sumę oddziaływań różnego typu: elektrostatyczne (coulombowskie), indukcyjne (polaryzacyjne), dyspersyjne i odpychające (walencyjne, wymienne). Modele opisujące siły między cząsteczkami bazują na przybliżeniu atom-atom [8], opisywanym odpowiednio sparametryzowaną funkcją energii potencjalnej, w którym przyjmuje się, iż oddziałują ze sobą nie całe cząsteczki, lecz poszczególne atomy. Model elektrostatyczny budowany jest na podstawie rozkładu ładunku izolowanej cząsteczki. W tradycyjnych polach siłowych zmiana energii coulombowskiej opisywana jest odwrotnie proporcjonalnie do pierwszej, drugiej lub trzeciej potęgi odległości R między środkami mas atomów, natomiast energia polaryzacyjna jest pomijana, ponieważ siły te mają duże znaczenie tylko w wypadku cząsteczek posiadających niezerowy ładunek elektryczny. W celu większej dokładności rozkładu ładunku wokół każdego atomu stosuje się między innymi rozwinięcie multipolowe, które lepiej opisują elektrostatyczny efekt wiązań wodorowych i oddziaływań π - π . Taki anizotropowy potencjał atom-atom wykorzystywany jest w programach *DMAREL*, *ORIENT*, *TINKER*. Siły dyspersyjne reprezentowane są przez model Londona R^{-6} . Siły

odpychające natomiast obliczane są przez odwrotność funkcji eksponencjalnej sumy promieni atomowych lub model R^{-12} [42].

Oddziaływania indukcyjne i dyspersyjne są zawsze przyciągające, natomiast siła elektrostatyczna zależy od typu i wzajemnego ustawienia oddziałujących cząsteczek. Wykorzystywane w obliczeniach parametry empiryczne dopasowywane są do typów atomów, ich hybrydyzacji, struktury kryształu, jak i zakresu energii sublimacji. W strukturach, w których mamy do czynienia z wiązaniami wodorowymi ważna jest dobra parametryzacja tych oddziaływań [43].

3.5. Metody generowania struktur krystalicznych [35, 33]

Dzisiejsze metody generowania struktur krystalicznych uwzględniają możliwość prowadzenia obliczeń dla różnych grup przestrzennych, jak również z różną liczbą cząsteczek w jednostce asymetrycznej [43, 44].

Przewidywania struktur przeważnie prowadzone są osobno w wybranych grupach przestrzennych z 230 możliwych, w których może związek krystalizować. Ze względu na zbyt długi czas obliczeń nie jest możliwe prowadzenie poszukiwań we wszystkich grupach przestrzennych. Badania pokazują, iż 88,6 % związków organicznych opublikowanych między 1929 i 1975 rokiem należało do 9 grup przestrzennych: $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $P1$, $P2_1$, $C2/c$, $Pna2_1$, $Pnma$, $Pbcn$ [39]. Biorąc więc pod uwagę, iż większość związków organicznych krystalizuje jedynie w kilku grupach przestrzennych, a dodatkowo istnieje związek między symetrią cząsteczki i możliwymi grupami przestrzennymi kryształu [8], liczbę wybieranych grup można znacznie zawęzić. Niektóre grupy badawcze omijają ten problem przez prowadzenie obliczeń jedynie w grupie najmniej symetrycznej $P1$, a następnie rozpoznają właściwą symetrię używając takich programów jak *CRYCOM*, *PLATON* lub *Cerius²*.

Najczęściej poszukiwania struktur krystalicznych bazują na metodach stochastycznych, jak *UPACK* [45] i *CRYSCA*, czasem opierając się na systematycznym przeszukiwaniu baz, *PackStar* i *FlexCryst* [46] lub systematycznym poszukiwaniu wszystkich energetycznie korzystnych kombinacji cząsteczek dla danej grupy przestrzennej, *MOLPAC* [47] i *Promet* [31]. Bardziej zaawansowane wykorzystują, również opartą na prawdopodobieństwie, dynamikę Monte Carlo, jak w przypadku *CRYSTALG* i *Polymorph Predictor*, algorytm genetyczny – *MGAC*, *RANCEL* lub najnowszą metodę małych rozbieżności Sobola w programie *Crystal Predictor*.

3.6. „Blind test” w Centrum Danych Krystalograficznych w Cambridge (CCDC) [33, 34, 35]

W ciągu ostatnich 6-ciu lat CCDC organizowało tzw. „blind test” („ślepy test”) w celu przetestowania, porównania, znalezienia słabych punktów i obserwacji rozwoju metod służących do przewidywania struktur krystalicznych, jak również wymiany informacji i doświadczeń pomiędzy konkurującymi zespołami.

Do współzawodnictwa zaproszone zostały osoby wykorzystujące i rozwijające tego typu metody. Dotąd odbyły się 3 tego typu przedsięwzięcia w latach: 1999 [33], 2001 [34] i 2004 [35]. W ostatnim „blind test” wzięło udział 18 grup badawczych reprezentujących różne metody obliczeniowe bazujące głównie na optymalizacji energii sieci. Testy przeprowadzone były w trzech kategoriach związków zgodnych z kryterium budowy cząsteczki: (1) cząsteczka sztywna, mała (do 25 atomów) z atomami typowymi, jak C, H, O, N; (2) cząsteczka sztywna, średnia (30-40 atomów), w skład której wchodzi nietypowe atomy dodatkowe; (3) cząsteczki elastyczne.

Po teście z 2004 roku nie zanotowano lepszych wyników, niż w latach poprzednich, nie jest to jednak spowodowane brakiem rozwoju metod, lecz wyborem związków, które spowodowały większą trudność obliczeniową, dopuszczono bowiem możliwość występowania 2 cząsteczek w jednostce asymetrycznej, co znacznie zwiększyło liczbę wygenerowanych struktur. Największy sukces odniosły dwie grupy badawcze, których metody pozwoliły na znalezienie szukanych struktur wśród najniższej energetycznych:

- Day – zastosowane zostały programy *Polymorph Predictor* i *DMAREL*, przyjęto ładunki na atomach i rozwinięcie multipolowe, do optymalizacji cząsteczki elastycznej zastosowano metodę bazującą na rozkładzie gęstości elektronowej (DFT);
- Pantelides i Karamertzanis – zastosowano program *Crystal Predictor*, przyjęto pozajądrowy model ładunku, do optymalizacji cząsteczki użyto kwantowej metody pola samouzgodnionego (SCF).

3.7. Kryteria analizy wyników

Nie wszystkie struktury krystaliczne występujące w przyrodzie muszą spełniać kryterium minimum energii. Ocenia się, że różnica energii między polimorfami nie przekracza 2 kcal/mol [31, 37]. Dla niektórych związków może istnieć zbyt wiele struktur krystalicznych spełniających to kryterium, ważne również są metody klasterowania, za pomocą których możemy zredukować liczbę wyników pomijając struktury podobne [48]. Przy porównywaniu struktur uzyskanych różnymi metodami należy pamiętać, iż wartość energii obliczona z zastosowaniem różnych pól siłowych może być różna [49], wobec czego energia porównywanych wartości powinna być obliczana tą samą metodą [50]. Struktury krystaliczne oprócz małej energii sieci powinny również mieć dużą gęstość zgodnie z zasadą najgęstszego upakowania [8]. Następne kryterium to podobieństwo do struktury formy znanej z eksperymentu kryształu danego lub struktury podobnego związku. Odnalezienie rzeczywistej struktury wśród najniżej energetycznych nie tylko pozwala na stwierdzenie wiarygodności wyników, ale także pozwala na poszukiwania potencjalnych polimorfów metastabilnych w pobliżu stabilnej struktury rzeczywistej. Ważną okazuje się znajomość oddziaływań między poszczególnymi grupami atomów. Im większą ilością informacji na temat oddziaływań między grupami atomów dysponujemy, tym bardziej wiarygodne stają się wyniki przewidywań struktur krystalicznych związków, które zbudowane są z elementów podobnych.

Analizę podobieństwa można wykonać poprzez porównanie krótkich odległości lub wzorów wiązań wodorowych. Obecnie metody porównawcze struktur krystalicznych są w fazie rozwoju. Najprostsza metoda, to metoda wizualna, polegająca na porównaniu obrazów struktur krystalicznych. Program *Mercury 1.3* [51] pozwala na nałożenie odpowiadających sobie rzutów dwóch różnych struktur kryształu. Dokładniejsza metoda pozwala na obliczenie odchylenia między strukturami przez obliczenie kwadratu różnicy odległości i kątów między porównywanymi cząsteczkami, a ich 12-16 sąsiadami należącymi do sfery koordynacyjnej. Program *COMPACT* [52], wykorzystujący taki algorytm porównawczy jest obecnie w fazie wdrażania przez CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre).

3.8. Przykłady przewidywań struktur krystalicznych i odmian polimorficznych

Coraz częściej ukazujące się publikacje na temat przewidywań struktur krystalicznych świadczą nie tylko o rozwoju technik obliczeniowych, ale również o ich praktycznym wykorzystaniu. Założony przez Price ośrodek CPOSS (Control and Prediction of the Organic Solid State) w Londynie, którego celem jest rozwój metod obliczeniowych dotyczących przewidywania struktur krystalicznych związków organicznych, zgromadził informacje na temat publikowanych związków znajdujących metodami optymalizacji energii. Prosta baza podzielona na grupy rozróżniające związki pod względem ich budowy i zastosowania, obejmuje obecnie informacje o prawie tysiącu przewidywanych związków, zawarte w 116 artykułach.

Przewidywania struktur znajdują swoje zastosowanie. Pierwszym i najważniejszym celem jakie mają spełnić jest przewidywanie potencjalnie nowych materiałów, nieznanymi polimorficznymi odmianami kryształów. W przypadku *aspiryny*, która ma znaną tylko jedną strukturę, obserwacje wyników uzyskane za pomocą dwóch różnych programów: *PROMET* i *Polymorph Predictor* wskazują na drugą odmianę polimorficzną [53, 54]. Jeszcze bardziej spektakularne są przewidywania, których efektem końcowym jest, uzyskana eksperymentalnie, nowa odmiana polimorficzna. Przykładem może być diflunisal [55] i 2-amino-4-nitrofenol [56]. Analiza przewidywań obu związków, programem *Polymorph Predictor*, wskazała na specyficzne motywy wiązań wodorowych. Rozpoznane łańcuchy oddziaływań skorelowane zostały z wpływem rozpuszczalników na powstawanie specyficznych wiązań. Wybrane do krystalizacji rozpuszczalniki wpłynęły na kierunek wiązań wodorowych i w konsekwencji otrzymano nowe formy krystaliczne badanych związków. W przypadku diflunisalu dwie odmiany czyste i dwa solwaty, natomiast 2-amino-4-nitrofenolu - jedna czysta i dwa solwaty. Obliczenia dostarczają informacji na temat istnienia odmian polimorficznych, ale także ich braku. Badania nad kwasem parabanowym pokazały, iż przypuszczalnie nie ma dodatkowych odmian polimorficznych tego związku [57].

Inna funkcja jaką pełnią przewidywania struktur to wspomaganie metod dyfrakcji proszkowej. Dyfrakcja proszkowa przy rozwiązywaniu struktur krystalicznych wymaga opracowania modelu struktury. Znajomość możliwych struktur krystalicznych pozwala na szybsze i dokładniejsze rozwiązanie struktury kryształu. W taki sposób

rozwiązana została struktura drugiej odmiany glukokortykoidu, którego dyfraktogram proszkowy przewidzianej formy był bardzo podobny do eksperymentalnego.

3.9. Ograniczenia i rozwój metod [31, 37]

Proste, klasyczne podejście w przewidywaniu struktur krystalicznych jest często uwieńczone sukcesem. W 40% publikacji znane struktury krystaliczne znajdowane są w minimum energii [58].

Jednym z najważniejszych etapów przewidywań struktur krystalicznych jest znalezienie geometrii cząsteczki w kryształ. Obecnie znajduje się wszystkie możliwe konformery cząsteczki swobodnej, jak również bada się centra inwersji cząsteczki [41].

Drugim problemem w trakcie szukania struktur krystalicznych jest znalezienie odpowiedniego modelu opisującego oddziaływania międzycząsteczkowe odpowiednie dla danego układu. Szczególną uwagę zwrócić należy na kryształy, w których występują silne wiązania wodorowe. Takie struktury znacznie rzadziej znajdowane są w minimum energii, w porównaniu z kryształami, w których brak takich oddziaływań [59]. Wśród takich związków częściej występują formy metastabilne. Obecnie prace udoskonalające metody obliczeniowe idą w kierunku szczegółowego opisu oddziaływań elektrostatycznych, punktowe ładunki atomowe zastępowane są przez ładunki pozajądrowe, multipole i dipole na wiązaniach, a nowa obiecująca metoda PIXEL oparta jest na półklasycznej metodzie sumowania gęstości [60, 61]. Taki opis lepiej odzwierciedla rozkład ładunków w kryształ. Obliczenia ładunków metodami zaawansowanymi dają lepsze wartości energii sieci, jak i bliższe eksperymentalnym parametry sieci, w porównaniu z ładunkami punktowymi [59]. W obliczeniach niezmienny pozostaje opis oddziaływań van der Waalsa za pomocą potencjałów empirycznych, które, jak sądzi się, powinny być rozwinięte dla takich atomów, jak np. jod, dla którego oddziaływania te nie są dobrze opisane przez eksperyment. Trwają także prace nad zastąpieniem przybliżenia atom-atom przez obliczenia bazujące na rozkładzie gęstości elektronowej (DFT) [62]. Ponieważ obliczenia DFT są długotrwałe, dobrym przybliżeniem jest połączenie obu metod realizowane przez poszukiwanie niskoenergetycznych struktur krystalicznych za pomocą pól siłowych z udokładnianiem obliczeń metodami DFT w celu uzyskania bardziej wiarygodnych wyników [63].

Następne ograniczenie metody wynika z zaniedbania warunków termodynamicznych krystalizacji, jak również efektów termicznych. Znalezienie

struktur o najniższych energiach wewnętrznych nie gwarantuje, iż będą odpowiadały strukturom rzeczywistym. Czynniki entropowy opisuje w strukturze nieporządek zarówno statystyczny jak i dynamiczny. Nieporządek dynamiczny związany jest z ruchami cząsteczek w podwyższonej temperaturze. Nie uwzględnienie entropii może spowodować pominięcie w obliczeniach odmian wysokotemperaturowych. Obecnie niektóre zespoły badawcze szacują wkłady wibracyjne w energię swobodną oraz optymalizują energię swobodną, co jednak nie przynosi na razie znaczącej poprawy w obliczeniach. Dodatkowym ograniczeniem jest również rozszerzalność związana z efektem termicznym. Pod wpływem temperatury parametry sieci mogą zmienić się o parę procent, a dodatkowo efekt ten jest anizotropowy. Pola siłowe często uwzględniają ten efekt, ale i tak parametry uzyskanej struktury mogą różnić się od parametrów struktury rzeczywistej. Różnica parametrów może nieść za sobą małe odchylenia w orientacji i położeniach cząsteczek. Dopuszcza się nie większą niż 5-cio procentową różnicę stałych sieciowych i kątów między osiami krystalograficznymi w komórkach elementarnych. Z drugiej strony trzeba jednak zwrócić uwagę, że już tak subtelne różnice w upakowaniu mogą mieć wpływ na grupę przestrzenną w jakiej krystalizuje związek. Małe różnice w strukturze mogą świadczyć o występowaniu innej odmiany polimorficznej, w obliczeniach natomiast mogą zostać potraktowane jako jedna struktura. Znaczący problem uwzględnienia kinetyki krystalizacji pozostaje na razie sprawą nierozwiązaną [64]. Pełny opis ruchu, jak i energii kinetycznej w kryształach mógłby być w przyszłości zrealizowany w postaci bardziej zaawansowanych metod obliczeniowych, jakimi jest dynamika molekularna (MD) przez wprowadzenie równań ruchu, na podstawie których mogą być wyznaczane parametry strukturalne, kinetyczne i termodynamiczne.

Poprawiane są również metody pozwalające na generowanie struktur o najniższych energiach w obrębie zastosowanego modelu. Oprócz przeszukiwania losowego, metody Monte Carlo i systematycznego przeszukiwania baz, stosuje się również budowanie dimerów i warstw, a także algorytm genetyczny i metodę małych rozbieżności Sobola. Fakt, iż większość metod opiera się na czynniku prawdopodobieństwa, niesie niebezpieczeństwo, iż właściwa struktura może nie być wygenerowana.

Ostatnim ograniczeniem w obliczeniach jest możliwość występowania struktury w jednej z 230 grup przestrzennych, a dodatkowo może istnieć struktura o niższej

symetrii z więcej niż jedną cząsteczką w jednostce asymetrycznej, co znacznie zwiększa liczbę możliwych konfiguracji cząsteczek w kryształach.

Pomimo wielu wad opisywane metody już dziś mogą być przydatne: mogą spełniać rolę punktu startowego dla bardziej wyszukanych metod obliczeniowych, mogą również wspomagać techniki eksperymentalne jak np. dyfrakcję proszkową, a ponadto mogą dostarczać nowych informacji o niskoenergetycznych schematach oddziaływań.

3.10. Polymorph Predictor (Cerius²) [39, 65]

3.10.1. Etapy przewidywania struktur krystalicznych w Polymorph Predictor

Jednym z programów służących do przewidywania struktur jest *Polymorph Predictor*. Jest to program komercyjny, wchodzący w skład programów *Cerius²* i *Materials Studio Modeling 3.1*, stworzonych przez firmę *Accelrys*. Pozwala on na przewidywanie stabilnych lub metastabilnych struktur kryształów molekularnych na podstawie struktury cząsteczki. Powstał on do celów przewidywania struktur kryształów związków chemicznych, których cząsteczki są nieelastyczne, jonowe lub niejonowe i składają się głównie z atomów węgla, azotu, tlenu i wodoru. Program generuje możliwe upakowania cząsteczek w wybranych grupach przestrzennych, wśród których wyszukiwane są struktury krystaliczne o energii sieci bliskiej minimum.

Proces przewidywania struktury można podzielić na 6 etapów (schemat procesu pokazany jest na rys. 3.10.1.):

- 1) Przygotowanie jednostki asymetrycznej (cząsteczki lub układu cząsteczek wchodzących w skład komórki elementarnej) i wprowadzenie właściwego pola siłowego.
- 2) Symulacja upakowania metodą Monte Carlo [66] przeprowadzona osobno dla każdej wybranej grupy przestrzennej.
- 3) Analiza klasterów (grup struktur krystalicznych o podobnej budowie), szukanie lokalnych minimów energii i struktury krystalicznej o najniższej energii w danym klasterze.
- 4) Optymalizacja energii z uwzględnieniem wszystkich stopni swobody cząsteczek.
- 5) Analiza klasterów zoptymalizowanych struktur krystalicznych.

6) Sprawdzenie wiarygodności (realności) przewidzianych struktur krystalicznych.

3.10.2. Przygotowanie cząsteczek do obliczeń

Przygotowanie cząsteczek badanych związków do obliczeń polega na znalezieniu odpowiedniej geometrii cząsteczek i rozkładu ładunków na poszczególnych atomach w cząsteczce za pomocą jednej wybranej metody: mechaniki molekularnej (pole siłowe), metod kwantowo-chemicznych (półempirycznej lub *ab initio*). Ze względu na to, iż w *Polymorph Predictor* cząsteczki traktowane są jako ciała sztywne, w przypadku ciał elastycznych należy znaleźć wszystkie konformery cząsteczek o najniższych energiach, które wykorzystujemy kolejno do dalszych obliczeń.

3.10.3. Generowanie struktur krystalicznych [67]

W programie *Polymorph Predictor* generowanie struktur krystalicznych odbywa się z wykorzystaniem dwóch połączonych ze sobą metod: symulowanego schładzanie oraz dynamiki Monte Carlo [66]. Celem symulowanego schładzania jest znalezienie takiej przestrzeni konfiguracyjnej, dla której energia potencjalna badanego układu jest minimalna. Realizowane jest to poprzez sekwencyjne podgrzewanie i schładzanie układu. Dynamika Monte Carlo wprowadza czynnik losowy do obliczeń. Wygenerowany układ cząsteczek poddawany jest małym losowym zmianom każdorazowo po zmianie temperatury. W każdej próbie zmieniana jest orientacja cząsteczek wewnątrz jednostki asymetrycznej i następuje zmiana orientacji wektorów sieci krystalicznej, zależna od ograniczeń, jakie nakłada grupa przestrzenna. Następnie komórka elementarna zostaje zwiększona, po czym zmniejszona, aż do granicy, w której oddziaływania van der Waalsa są pomijalnie małe.

Uzyskana konfiguracja cząsteczek jest akceptowana lub odrzucana zgodnie z kryterium Metropolis, w którym prawdopodobieństwo przejścia ze stanu o energii E_1 do stanu o energii E_2 wynosi:

$$P_{1 \rightarrow 2} = \begin{cases} 1 & \text{gdy } E_2 \leq E_1 \\ \exp\left(-\frac{(E_1 - E_2)}{k_B T}\right) & \text{gdy } E_2 > E_1 \end{cases}$$

gdzie k_B – współczynnik Boltzmana wynoszący $3,30 \cdot 10^{-24}$ cal/K,

T – temperatura układu.

Nowa temperatura obliczana jest w trakcie podgrzewania ze wzoru: $T_{\text{nowa}} = T_{\text{stara}} \times (1,0 + T_p)$, natomiast w trakcie chłodzenia $T_{\text{nowa}} = T_{\text{stara}} \times (1,0 - T_c)$, gdzie T_p , T_c to współczynniki ogrzewania i chłodzenia, ustalone przed rozpoczęciem obliczeń. W przypadku większej liczby cząsteczek N w jednostce asymetrycznej współczynnik chłodzenia T_c ma stałą wartość obliczaną ze wzoru:

$$T_c = T_{c(\text{wprowadzone})} \times \left(1 - \left(\frac{N-1}{N+1} \right) \right).$$

Zmiana struktury zależna jest od tak zwanego współczynnika zmian, który zależy od struktury poprzedzającej. Współczynnik zmiany jest początkowo ustalany, a w kolejnych próbach jest odpowiednio: dzielony przez dwa, gdy wygenerowana struktura jest odrzucona i podwojony, gdy jest zaakceptowana, przy czym jego wartość nie może przekraczać 1,0.

Cały proces kończy się, gdy: osiągnięta zostanie temperatura maksymalna (w czasie podgrzewania) lub minimalna (w czasie chłodzenia), przeprowadzona liczba prób jest równa założonej lub wielkość zmian przekroczy wartość minimalną.

3.10.4. Obliczanie i optymalizacja energii

Energia wewnętrzna oddziaływań wewnątrz- i międzymolekularnych obliczana jest na podstawie wybranego pola siłowego. W obliczeniach stosowane jest przybliżenie atom-atom, a do obliczeń oddziaływań dalekozasięgowych wprowadzona jest metoda sumowania Ewalda [68], w której przeprowadzamy oddzielne sumowanie promieni atomowych w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej, ze wstępnie ustalonymi promieniami odcięcia, czyli maksymalnymi odległościami, przy której oddziaływania są uwzględniane. Program w zadanej liczbie powtórzeń znajduje energię najniższą. Podczas optymalizacji energii cząsteczki traktowane są jako ciała sztywne, dopiero w ostatnim kroku obliczeń sztywność cząsteczki nie jest zachowana, co pozwala na lepsze dopasowanie się geometrii cząsteczki do otoczenia.

3.10.5. Pole siłowe Dreiding [69]

Twórcy programu *Polymorph Predictor* zalecają stosowanie pola siłowego Dreiding 2.21, w celu obliczenia i optymalizacji energii struktury krystalicznej. Może ono być wykorzystywane w celu przewidywania struktury krystalicznej związków organicznych, biologicznych i związków z niektórymi grupami nieorganicznymi, z zadowalającą dokładnością. W potencjale tym wykorzystywane są ogólne stałe siłowe oraz parametry geometryczne bazujące na prostej hybrydyzacji.

Energia potencjalna cząsteczki wyrażona jest jako superpozycja oddziaływań wiążących (walencyjnych, E_{val}) i niewiązących (E_{nb}).

$$E = E_{\text{val}} + E_{\text{nb}}$$

Oddziaływania walencyjne składają się z energii: wiązań (E_{B}), kątów (E_{A}), kątów torsyjnych (E_{T}) i inwersji (E_{I}).

$$E_{\text{val}} = E_{\text{B}} + E_{\text{A}} + E_{\text{T}} + E_{\text{I}}$$

Energia wiązań i kątów wyrażona jest przez człony opisane oscylatorem harmonicznym.

$$E_{\text{B}} = \frac{1}{2} k_{\text{XY}}(R - R_0)^2,$$

gdzie k_{XY} – stała siłowa charakterystyczna dla danego wiązania,

R_0 – typowa długość wiązania,

R – długość wiązania w badanym układzie.

$$E_{\text{A}} = \frac{1}{2} k_{\text{XYZ}}(\theta - \theta_0)^2,$$

gdzie k_{XYZ} – stała siłowa zależna od kąta między odpowiednimi wiązaniami,

θ_0 – typowy kąt między wiązaniami,

θ – kąt między wiązaniami w badanym układzie.

Energia kątów torsyjnych opisuje zmianę energii przy rotacji dookoła wiązań według poniższego wzoru.

$$E_{\text{T}} = \frac{1}{2} A_{\text{YZ}}\{1 - \cos[n_{\text{YZ}}(\varphi - \varphi_0)]\},$$

gdzie A_{YZ} – bariera rotacji,

n_{YZ} – krotność wystąpienia bariery rotacji,

φ_0 – kąt dwuścienny równowagowy,

φ – kąt dwuścienny rzeczywisty.

Parametry do obliczania energii torsyjnej bazują na hybrydyzacji i są niezależne od zaangażowania atomów w wiązania.

Energia inwersyjna reprezentowana poniższym wzorem, opisuje trudność utrzymania 3 sąsiadujących wiązań w jednej płaszczyźnie.

$$E_{\text{inv}} = \frac{1}{2} k_{\text{inv}} (\Psi - \Psi_0)^2,$$

gdzie k_{inv} – stała siłowa inwersji atomu,

Ψ – kąt między wiązaniem a płaszczyzną wyznaczoną przez 3 atomy, z których jeden zaangażowany jest w wiązanie.

Ψ_0 – kąt odchylenia od płaszczyzny charakterystyczny dla danego typu wiązań, dla cząsteczki planarnej równy jest 0.

Oddziaływania niewiążące zapisane są jako suma energii: van der Waalsa (E_{vdW}), elektrostatycznej (E_Q) i wiązania wodorowego (E_{hb}).

$$E_{\text{nb}} = E_{\text{vdW}} + E_Q + E_{\text{hb}}.$$

Oddziaływanie van der Waalsa obliczane jest z wykorzystaniem potencjału Lennard-Jonesa 12-6, w którym pierwszy człon odpowiada za odpychanie atomów przy zbliżeniu się ich na odległość mniejszą niż suma promieni van der Waalsa, natomiast drugi człon opisuje przyciąganie atomów w odległości większej niż suma tych promieni.

$$E_{\text{vdW}}^{LJ} = D_o \left[\left(\frac{R_o}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_o}{R} \right)^6 \right],$$

gdzie R_o – odległość równowagowa, suma promieni van der Waalsa,

R – odległość między jądrami atomów,

D_o – głębokość minimum energetycznego.

Oddziaływanie elektrostatyczne zależy od ładunków na atomach, przy czym dla uproszczenia zakłada się, iż są one niezmiennie i niezależne od konformacji cząsteczki.

$$E_Q = \frac{Q_i Q_j}{\varepsilon R_{ij}},$$

gdzie Q_i, Q_j – ładunki niesione przez atomy,

R_{ij} – odległość między atomami,

ε – stała dielektryczna, zazwyczaj równa 1.

Wyróżniona energia elektrostatyczna wiązań wodorowych opisuje oddziaływanie silnie elektroujemnych atomów połączonych z wodorem.

$$E_{\text{hb}} = D_{\text{hb}} \left[5 \left(\frac{R_{\text{hb}}}{R_{\text{DA}}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{R_{\text{hb}}}{R_{\text{DA}}} \right)^{10} \right] \cos^4(\theta_{\text{DHA}}),$$

D_{hb} – stała zależna od przypisanych ładunków,

R_{DA} – odległość między donorem i akceptorem protonu,

R_{hb} – odległość między wodorem i akceptorem protonu,

θ_{DHA} – wielkość kąta między donorem, wodorem i akceptorem.

3.10.6. Klasterowanie struktur krystalicznych

Operacja klasterowania przewidywanych struktur krystalicznych przebiega dwukrotnie. Pierwszy raz bezpośrednio po znalezieniu struktur krystalicznych, drugi – po optymalizacji energii poszczególnych struktur. Polega to na grupowaniu struktur krystalicznych, których odległości między atomami są podobne, dopuszczalna różnica odległości określona jest na wstępie obliczeń. Ostatecznie pozostawiane są jedynie najniższe energetyczne struktury wewnątrz klasteru.

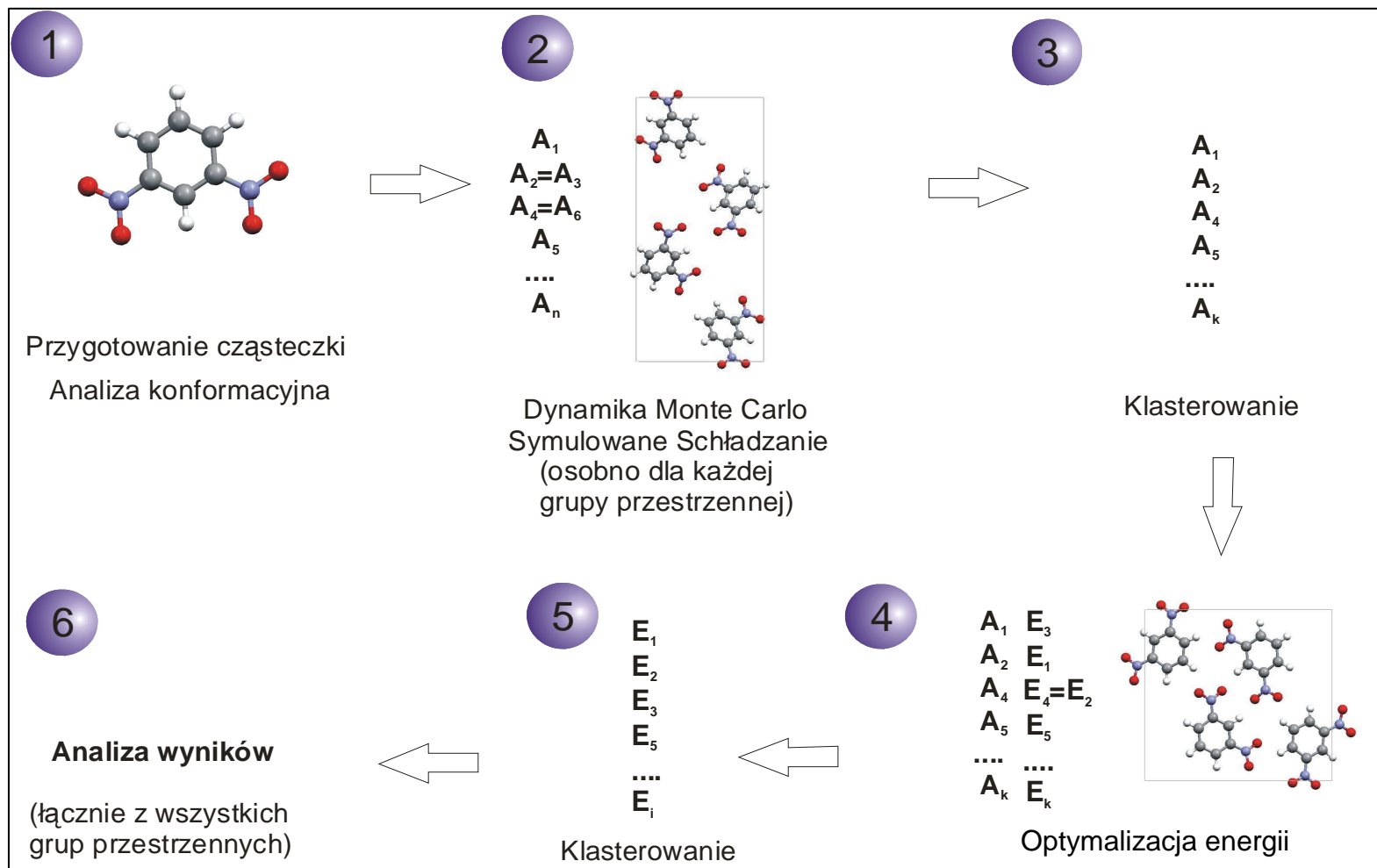
3.10.7. Analiza przewidzianych struktur krystalicznych

Ostatnim etapem w przewidywaniu struktur krystalicznych jest wybór struktur potencjalnych polimorfów danego związku. W programie tym istnieje możliwość połączenia obliczeń z wszystkich grup przestrzennych i wyszukiwania wśród nich struktur według wybranego kryterium np. energii lub gęstości. Możliwe jest też wygenerowanie dyfraktogramu proszkowego, co pozwala nie tylko na porównanie struktury wygenerowanej z rzeczywistością [70, 54], ale również może pomóc w rozwiązywaniu struktur krystalicznych metodą dyfrakcji proszkowej.

3.10.8. Ograniczenia metody

Metoda obliczeniowa w *Polymorph Predictor* nie jest wolna od ograniczeń:

- metoda Monte Carlo zawiera czynnik losowy, co zaburza odtwarzalność procesu,
- metoda nie uwzględnia efektów entropowych ani kinetycznych,
- program, aż do końcowego etapu, traktuje cząsteczki jako ciała sztywne, co oznacza, iż dla elastycznych molekuł muszą być wcześniej znalezione wszystkie najniższe energetyczne konformery,
- w zależności od składu związku musi być nałożone odpowiednie pole siłowe zawierające wszystkie elementy (atomy, wiązania) badanego związku,
- czas procesu zależy od ilości atomów w cząsteczce, cząsteczek w jednostce asymetrycznej i operacji symetrii dla danej grupy przestrzennej.



Rys. 3.10.1. Schemat procesu przewidywania struktur krystalicznych z użyciem *Polymorph Predictor*.

4. Oddziaływania i drgania molekularne w kryształach *para*-nitrofenolu

4.1. Część doświadczalna

Pomiary dyfrakcyjne prowadzono na czteroosiowym dyfraktometrze rentgenowskim *KM4CCD* firmy Kuma Diffraction z detektorem powierzchniowym – kamerą CCD. Do badań użyto promieniowania lampy molibdenowej $\text{MoK}\alpha$ o długości fali równej $0,71073 \text{ \AA}$. Do pomiarów został zastosowany typ skanowania ω . Pomiary prowadzono w różnych temperaturach z użyciem przystawki niskotemperaturowej Oxford Cryosystem wykorzystującej do chłodzenia pary ciekłego azotu. Wahania ustalonej temperatury oceniany są na $0,1^\circ$.

Proces znajdowania i udokładniania parametrów komórki elementarnej, a także redukcję natężeń, przeprowadzono za pomocą programów firmy Kuma Diffraction, *KM4CCD* wersja 1.61 [71]. Nie wprowadzono poprawek na absorpcję. Do rozwiązania i udokładniania struktur krystalicznych użyto programów *SHELXS97* [72] i *SHELXL97* [73]. Rysunki sporządzono za pomocą programów *ORTEP-3* [74] oraz *MERCURY 1.3* [51]. Atomowe czynniki rozpraszania zaczerpnięto z „*Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych*” (1992, Vol. C, Tabela 4.2.6.8 i 6.1.1.4). Atomy wodoru udokładniano izotropowo. Pozostałe szczegóły dotyczące eksperymentu zgromadzono w tab. 4.1.1-3

Monokryształy *para*-nitrofenolu otrzymano przez powolne odparowywanie z chlorobenzenu (jasnożółte płytki) i wody (jasnożółte igły) odpowiednio dla formy α i β . Próbkę umieszczono w kapilarach z powodu dużej sublimacji materiału. Badania przeprowadzono w kilkunastu temperaturach z zakresu 120-333 K dla formy α i 120-375 K dla formy β w następujących seriach:

- forma $\alpha \Rightarrow \sim 305, 120, 200, 280, 333 \text{ K};$
- forma $\beta \Rightarrow 120, 200, 280 \text{ K};$
 $\sim 302, 320, 330, 335, 340, 345 \text{ K};$
 $305, 311, 366, 369, 375 \text{ K}.$

Dodatkowo dla naświetlanych przez 2 tygodnie kryształów formy α , które wykazywały efekt fotochromowy, przeprowadzono pomiary w poniższych temperaturach:

➤ forma $\alpha^* \Rightarrow \sim 300, 120, 210, 333, \sim 300 \text{ K}$.

Obliczono współczynniki rozszerzalności termicznej dla obu kryształów wzdłuż osi krystalograficznych i osi własnych tensora rozszerzalności. Przy obliczeniu współczynników skorzystano z matematycznego algorytmu przedstawionego w pracy Cole [26]. Względny liniowy przyrost parametrów wraz ze wzrostem temperatury był badany w całym zakresie temperatury badania kryształu α , natomiast w zakresie $120 \div 311 \text{ K}$ dla kryształu β . Współczynniki były obliczane jako pochodne $(\partial l / l_0 \partial T)$.

Na podstawie wyznaczonych współrzędnych położenia atomów oraz ich średnich kwadratów wychylenia z położenia równowagi przeprowadzono analizę ciała sztywnego we wszystkich temperaturach dla opisanych kryształów. Analizę drgań termicznych, z uwzględnieniem ruchu wewnętrznego nieszywno dołączonej grupy sztywnej NO_2 , przeprowadzono za pomocą programu *THM11* [75], zaczerpniętego z pakietu programów *WinGX* [76].

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) przeprowadzona została na aparacie *DSC7* Perkin-Elmer. Cykle chłodzenia i grzania mierzono w zakresie temperatury od 233 do 393 K z różną szybkością. Próbki ważyły od 9 do 39 mg . Mierzoną temperaturę skalibrowano na podstawie temperatury topnienia indu i cykloheksanu. Efekt energetyczny był kalibrowany na podstawie entalpii topnienia indu.

Tabela 4.1.1. Dane eksperymentalne oraz wyniki rozwiązywania i udokładniania struktury formy α *p*-nitrofenolu w przedziale temperatur 120 ÷ 333 K.

	120K	200K	280K	Temp. pok.	333K
Dane krystalograficzne					
Grupa przestrzenna	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a, b, c</i> (Å)	6,136(1), 8,800 (1), 11,481(3)	6,144(1), 8,834(1), 11,563(3)	6,149(1), 8,874(2), 11,666(4)	6,138(2), 8,874(3), 11,702(3)	6,146(1), 8,903(2), 11,763(5)
β (°)	103,40(2)	103,35(2)	103,26(2)	103,05(2)	103,09(3)
Z	4	4	4	4	4
V (Å³)	603,1(2)	610,6(2)	619,6(3)	620,9(3)	626,9(3)
<i>D_x</i> (Mg m⁻³)	1,532	1,513	1,491	1,488	1,474
Liczba refleksów do wyznaczenia komórki elementarnej	1206	989	787	532	665
Zakres kąta θ (°)	4,05-27,1	4,05-27,13	4,04-24,52	4,12-20,42	3,97-21,73
μ (mm⁻¹)	0,126	0,124	0,122	0,122	0,121
Rozmiar kryształu (mm)	0,50×0,55×0,79	0,50×0,55×0,79	0,50×0,55×0,79	0,38×0,38×0,77	0,50×0,55×0,79
Pomiar					
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych	1872, 1019, 906	2011, 1042, 873	2040, 1055, 817	2165, 1197, 897	2046, 1067, 725
Kryterium dla obserwowanych kryształów	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
θ_{\max} (°)	27,04	26,95	27,09	27,36	27,42
R_{int}	0,0462	0,0296	0,0306	0,0390	0,0290
Zakres h, k, l	-3 → h → 7, -11 → k → 11, -14 → l → 6	-4 → h → 7, -11 → k → 11, -14 → l → 6	-7 → h → 4, -11 → k → 11, -6 → l → 14	-7 → h → 7, -11 → k → 4, -13 → l → 15	-4 → h → 7, -11 → k → 11, -14 → l → 7
Liczba ramek	333	333	333	333	333
Szerokość ramki	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Czas ekspozycji (s)	10	10	10	10	10
Udokładnianie					
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR (F^2)$, S	0,0329, 0,0914, 1,076	0,0360, 0,0997, 1,032	0,0435, 0,1238, 1,062	0,047, 0,138 1,08	0,0480, 0,167, 1,088
Liczba użytych refleksów i udokładnianych parametrów	1019, 112	1042, 112	1055, 112	1197, 96	1067, 112
Schemat wagowy	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+ (0,0474P)^2+ 0,2271P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+ (0,0607P)^2+ 0,1229P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+ (0,0772P)^2+ 0,0706P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+ (0,0728P)^2+ 0,0466P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+ (0,0900P)^2+ 0,0545P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,001	0,015	0,0772	<0,000	0,016
$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å³), $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å³)	0,207, -0,208	0,187, -0,163	0,156, -0,140	0,160, -0,129	0,160, -0,124
Metoda ekstynkcji	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)
Współczynnik ekstynkcji	0,063(8)	0,087(11)	0,130(18)	0,27(8)	0,095(19)

Tabela 4.1.2. Dane eksperymentalne oraz wyniki rozwiązywania i udokładniania struktury formy α^* *p*-nitrofenolu w przedziale temperatur 120 ÷ 333 K.

	120K	210K	Temp. pok.	333K
Dane krystalograficzne				
Grupa przestrzenna	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> (Å)	6,1280(10), 8,788(2) 11,486(2)	6,1410(10), 8,830(2), 11,582(2)	6,148(2), 8,889(2), 11,729(3)	6,142(2), 8,909(2), 11,762(3)
β (°)	103,16(2)	103,09(2)	102,87(3)	102,70(3)
Z	4	4	4	4
<i>V</i> (Å³)	602,3(2)	611,7(2)	624,9(3)	627,9(3)
<i>D_x</i> (Mg m⁻³)	1,534	1,510	1,479	1,472
Liczba refleksów do wyznaczenia komórki elementarnej	1167	941	708	646
Zakres kąta θ (°)	8,16-27,18	4,15-26,42	4,16-2,19	8,15-21,18
μ (mm⁻¹)	0,126	0,124	0,122	0,121
Rozmiar kryształu (mm)	0,48×0,50×0,75	0,48×0,50×0,75	0,48×0,50×0,75	0,48×0,50×0,75
Pomiar				
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych	1965, 1188, 1065	2020, 1205, 1011	2051, 1222, 897	2056, 1231, 863
Kryterium dla obserwowanych kryształów	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
θ_{\max} (°)	27,22	27,15	27,19	27,12
<i>R_{int}</i>	0,0415	0,0399	0,0348	0,0366
Zakres <i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i>	-3 → <i>h</i> → 7, -5 → <i>k</i> → 11, -14 → <i>l</i> → 14	-3 → <i>h</i> → 7, -5 → <i>k</i> → 11, -14 → <i>l</i> → 14	-3 → <i>h</i> → 7, -5 → <i>k</i> → 11, -14 → <i>l</i> → 14	-3 → <i>h</i> → 7, -5 → <i>k</i> → 11, -14 → <i>l</i> → 14
Liczba ramek	333	333	333	333
Szerokość ramki	0,8	0,8	0,8	0,8
Czas ekspozycji (s)	10	10	10	10
Udokładnianie				
<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$], <i>wR</i> (F^2), <i>S</i>	0,0433, 0,1245, 1,088	0,0490, 0,447, 1,067	0,0574, 0,1721, 1,095	0,0578, 0,1736, 1,060
Liczba użytych refleksów i udokładnianych parametrów	1188, 112	1205, 111	1222, 112	1231, 112
Schemat wagowy	$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+$ $(0,0828\text{P})^2+$ $0,1819\text{P}]$ gdzie: $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+$ $(0,1046\text{P})^2+$ $0,1378\text{P}]$ gdzie: $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+$ $(0,1083\text{P})^2$ $+0,513\text{P}]$ gdzie: $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+$ $(0,1032\text{P})^2+$ $0,1678\text{P}]$ gdzie: $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,005	0,016	0,030	0,010
$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å³), $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å³)	0,296, -0,300	0,236, -0,316	0,225, -0,200	0,186, -0,188
Metoda ekstynkcji	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)
Współczynnik ekstynkcji	0,009(9)	0,012(8)	0,017(13)	0,015(12)

Tabela 4.1.3. Dane eksperymentalne oraz wyniki rozwiązywania i udokładniania struktury formy β *p*-nitrofenolu w przedziale temperatur 120 ÷ 375 K.

	120K	200K	280K	Temp. pok.	305K	311K	320K
Dane krystalograficzne							
Grupa przestrzenna	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a, b, c</i> (Å)	3,678(1), 11,090(2), 14,627(3)	3,714(1), 11,096(3), 14,654(4)	3,759(1), 11,088(2), 14,699(3)	3,774(1), 11,147(4), 14,695(3)	3,789(1), 11,117(2), 14,740(2)	3,788(1), 11,110(2), 14,740(2)	3,786(1), 11,131(4), 14,705(3)
β (°)	92,75(2)	92,62(2)	92,70(3)	92,60(2)	92,86(2)	92,90(2)	92,69(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4	4
<i>V</i> (Å³)	596,0(2)	603,3(3)	612,0(2)	617,63(3)	620,1(2)	619,5(2)	619,0(3)
<i>D_x</i> (Mg m⁻³)	1,550	1,532	1,510	1,496	1,490	1,491	1,493
Liczba refleksów do wyznaczenia komórki elementarnej	796	654	635	805	1852	1481	569
Zakres kąta θ (°)	3,92-25,32	3,91-24,40	3,91-21,55	3,96-22,54	3,36-27,59	3,31-26,44	3,98-22,55
μ (mm⁻¹)	0,127	0,125	0,124	0,123	0,122	0,122	0,122
Rozmiar kryształu (mm)	0,53×0,55× 0,57	0,53×0,55× 0,57	0,53×0,55× 0,57	0,82×0,36× 0,25	0,98×0,53× 0,45	0,98×0,53× 0,45	0,82×0,36× 0,25
Pomiar							
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych	2008, 1018, 913	2022, 1026, 874	2043, 1033, 803	1991, 1140, 830	4876, 1918, 1449	4900, 1922, 1432	2045, 1152, 788
Kryterium dla obserwowanych kryształów	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)
θ_{\max} (°)	27,28	27,16	27,06	27,20	31,30	31,51	27,31
<i>R_{int}</i>	0,0149	0,0172	0,0189	0,0411	0,0530	0,0467	0,0339
Zakres <i>h, k, l</i>	-4→ <i>h</i> →2, -13→ <i>k</i> →12 -14→ <i>l</i> →17	-2→ <i>h</i> →4, -13→ <i>k</i> →-1, -17→ <i>l</i> →14	-4→ <i>h</i> →2, -13→ <i>k</i> →11, -14→ <i>l</i> →17	-4→ <i>h</i> →3, -13→ <i>k</i> →7, -18→ <i>l</i> →18	-2→ <i>h</i> →5, -5→ <i>k</i> →15, -21→ <i>l</i> →20	-5→ <i>h</i> →2, -15→ <i>k</i> →15, -20→ <i>l</i> →21	-3→ <i>h</i> →4, -13→ <i>k</i> →7, -18→ <i>l</i> →18
Liczba ramek	333	333	333	444	444	444	444
Szerokość ramki	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0
Czas ekspozycji (s)	10	10	10	5	5	5	5
Udokładnianie							
<i>R</i> [<i>F</i>²>2σ(<i>F</i>²)], <i>wR</i> (<i>F</i>²), <i>S</i>	0,0378, 0,0994, 1,049	0,0451, 0,1207, 1,059	0,0568, 0,1585, 1,104	0,0734, 0,1865, 1,188	0,0620, 0,1899, 1,141	0,0619, 0,1867, 1,143	0,0616, 0,1626, 1,132
Liczba użytych refleksów i udokładnianych parametrów	1018, 96	1026, 108	1033, 108	1140, 112	1918, 112	1922, 112	1152, 112
Schemat wagowy	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0588P)^2+0,2706P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0792P)^2+0,1692P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,1045P)^2+0,1430P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,1069P)^2+0,0997P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0639P)^2+0,6259P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,1008P)^2+0,1067P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0817P)^2+0,1953P]$, gdzie $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
($\Delta\sigma$)_{max}	0,004	3,076	2,884	0,005	0,011	0,009	0,031
$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å³), $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å³)	0,199, -0,265	0,210, -0,212	0,263, -0,188	0,180, -0,178	0,249, -0,228	0,261, -0,201	0,195, -0,160
Metoda ekstynkcji	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)	<i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)
Współczynnik ekstynkcji	0,015(6)	0,022(9)	0,033(15)	0,019(9)	0,07(2)	0,06(2)	0,030(13)

	330K	335K	340K	345K	366K	369K	375K
Dane krystalograficzne							
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a, b, c (Å)	3,792(1) 11,126(4) 14,708(3)	3,774(1), 11,147(2), 14,695(3)	3,798(1), 11,128(4), 14,720(4)	3,805(1), 11,144(5), 14,710(5)	3,841(1), 11,094(2), 14,803(3)	3,832(1), 11,103(2), 14,820(3)	3,831(1), 11,093(2), 14,835(3)
β (°)	92,81(3)	92,60(3)	92,86(3)	92,92(3)	93,29(3)	93,44(3)	93,45(3)
Z	4	4	4	4	4	4	4
V (Å³)	619,8(3)	617,6(2)	621,4(3)	622,9(4)	629,7(2)	629,4(2)	629,3(2)
D_x (Mg m⁻³)	1,491	1,496	1,487	1,483	1,467	1,468	1,468
Liczba refleksów do wyznaczenia komórki elementarnej	544	542	586	534	1153	891	1153
Zakres kąta θ (°)	3,97-22,52	48,55-22,52	4,12-22,50	4,22-20,90	3,75-22,90	3,56-22,45	3,56-22,87
μ (mm⁻¹)	0,122	0,123	0,122	0,122	0,120	0,120	0,120
Rozmiar kryształu (mm)	0,82×0,36× 0,25	0,82×0,36× 0,25	0,82×0,36× 0,25	0,82×0,36× 0,25	0,98×0,53× 0,45	0,98×0,53× 0,45	0,98×0,53× 0,45
Pomiar							
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych	2031, 1154, 762	2033, 1148, 732	2044, 1162, 706	2048, 1157, 718	4908, 1958, 1211	4883, 1964, 1068	4985, 1955, 1165
Kryterium dla obserwowanych kryształów	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
θ_{\max} (°)	27,34	27,36	27,42	27,12	31,28	31,37	31,37
R_{int}	0,0258	0,0297	0,0279	0,0325	0,0643	0,1285	0,0614
Zakres h, k, l	-4→h→3, -13→k→7, -18→l→18	-4→h→3, -13→k→7, -18→l→18	-4→h→3, -13→k→7, -18→l→18	-4→h→3, -13→k→6, -18→l→18	-5→h→2, -15→k→15, -21→l→21	-2→h→5, -5→k→15, -21→l→21	-2→h→5, -16→k→16, -21→l→21
Liczba ramek	444	444	444	444	444	444	444
Szerokość ramki	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Czas ekspozycji (s)	5	5	5	5	5	5	5
Udokładnianie							
R [F²>2σ(F²)], wR (F²), S	0,0586, 0,1522, 1,116	0,0607, 0,1461, 1,119	0,0615, 0,1558, 1,117	0,0776, 0,1693, 1,119	0,0797, 0,2592, 1,170	0,0902, 0,3010, 1,128	0,0776, 0,2549, 1,158
Liczba użytych refleksów iudokładnianych parametrów	1154, 112	1148, 112	1162, 112	1157, 112	1958, 112	1964, 112	1955, 112
Schemat wagowy	w=1/[σ ² (F ² _o) (0,0785P) ² + 0,1357P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3	w=1/[σ ² (F ² _o) (0,0682P) ² + 0,1924P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3	w=1/[σ ² (F ² _o) (0,0759P) ² + 0,2261P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3	W=1/[σ ² (F ² _o) (0,0634P) ² + 0,4480P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3	w=1/[σ ² (F ² _o) (0,1615P) ² + 0,0350P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3	w=1/[σ ² (F ² _o) (0,1957P) ² + 0,0293P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3	w=1/[σ ² (F ² _o) (0,1467P) ² + 0,0501P], gdzie P=(F ² _o + 2F ² _c)/3
(Δ/σ)_{max}	0,019	0,010	0,013	0,019	0,048	0,020	0,022
Δρ_{max} (e/Å³), Δρ_{min} (e/Å³)	0,154, -0,176	0,174, -0,163	0,166, -0,162	0,147, -0,165	0,306, -0,209	0,264, -0,268	0,255, -0,215
Metoda ekstynckji	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)	SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
Współczynnik ekstynckji	0,029(12)	0,031(11)	0,024(11)	0,027(10)	0,08(4)	0,10(5)	0,05(3)

4.2. Charakterystyka materiału oraz cel badań

p-Nitrofenol [*p*-NF] badany był przez Coppensa i Schmidta [77, 78] w latach 60-tych. Znane są dwie odmiany polimorficzne tego kryształu: α i β . Forma α pod wpływem światła ulega reakcji fotochemicznej i zmienia kolor z jasnożółtego na pomarańczowy. Kulkarni z współpracownikami [79, 80] badał rozkład gęstości ładunku w cząsteczce, w kryształach obu polimorfów oraz w kryształach formy α po zajściu reakcji fotochemicznej. Rozkład gęstości ładunku w cząsteczce w obu polimorfach jest podobny, a różnica sprowadza się do przemieszczenia ładunku z pierścienia benzenowego w kryształach β , w stronę grupy podstawników pierścienia (nitrowej i hydroksylowej) w kryształach α . Moment dipolowy cząsteczki w kryształach (21,5 D w kryształach β i 18,0 D w kryształach α) jest znacznie większy niż izolowanej cząsteczki (5,5 D). Rozkład gęstości ładunku w cząsteczce w kryształach α , po zajściu reakcji fotochemicznej, można opisać jako pośredni między kryształami β a nie naświetlonym kryształami α . Cząsteczkowy moment dipolowy w takim kryształach wynosi tylko 9,9 D.

Badania dyfrakcyjne struktury krystalicznej polimorfów *p*-NF w wielu temperaturach oraz analiza ciała sztywnego anizotropowych wychyleń atomów z uwzględnieniem drgania wewnętrznego o dużej amplitudzie, zostały podjęte w celu zbadania mechanizmu molekularnego przemiany polimorficznej w tym kryształach, a także oddziaływań w polimorficznych kryształach, które mogą mieć wpływ na występowanie metastabilnej formy α w szerokim zakresie temperatury. Celem badań było również porównanie sytuacji fazowej i przemiany polimorficznej *p*-nitrofenolu i *m*-nitrofenolu [2]. Szczególnie interesującym jest mechanizm przemiany, silna histereza i występowanie fazy wysokotemperaturowej poniżej temperatury przemiany. W tym celu należało najpierw znaleźć i scharakteryzować przemianę fazową w *p*-NF. Przemiana w *m*-NF, zachodząca w 360 K, jest napędzana przez libracje molekularne cząsteczek wokół kierunku łańcuchów cząsteczek związanych wiązaniem wodorowym. Libracje te są sprzężone z drganiem torsyjnym grup nitrowych wokół tego samego kierunku. W formie wysokotemperaturowej, która występuje jako metastabilna poniżej temperatury przemiany, drgania torsyjne grup nitrowych są wygaszone. Oddziaływania międzycząsteczkowe w tej formie są zdominowane przez oddziaływania między 2 cząsteczkami nakładającymi się,

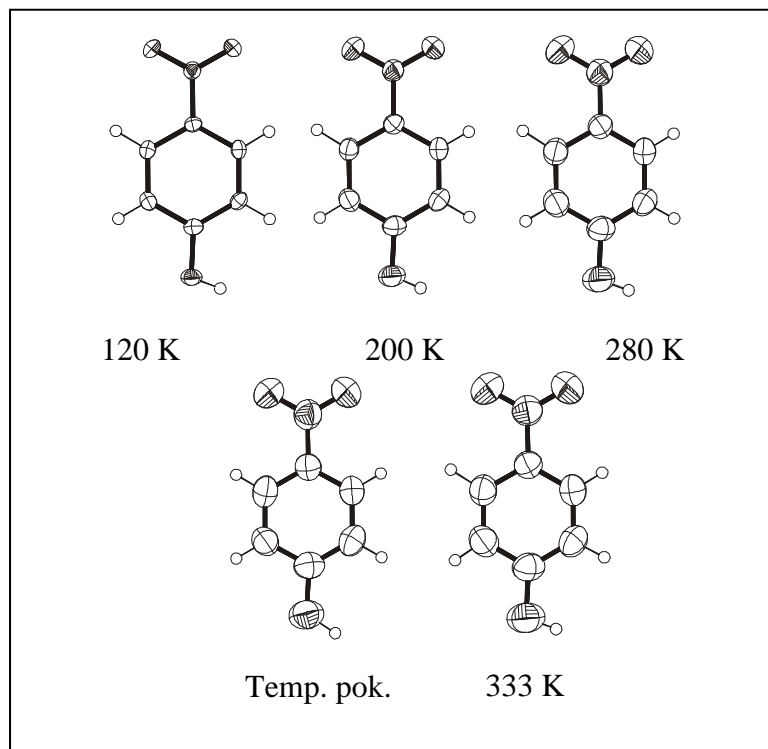
które tworzą centrosymetryczny dimer oraz oddziaływania między cząsteczkami związanymi wiązaniem wodorowym między grupą nitrową a grupą hydroksylową. W formie niskotemperaturowej, stabilnej temperaturze pokojowej, 2 cząsteczki nakładają się w sposób niecentrosymetryczny („głowa do głowy”), a dominującym oddziaływaniem, jest międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe, identyczne jak w formie metastabilnej.

4.3. Wyniki własne

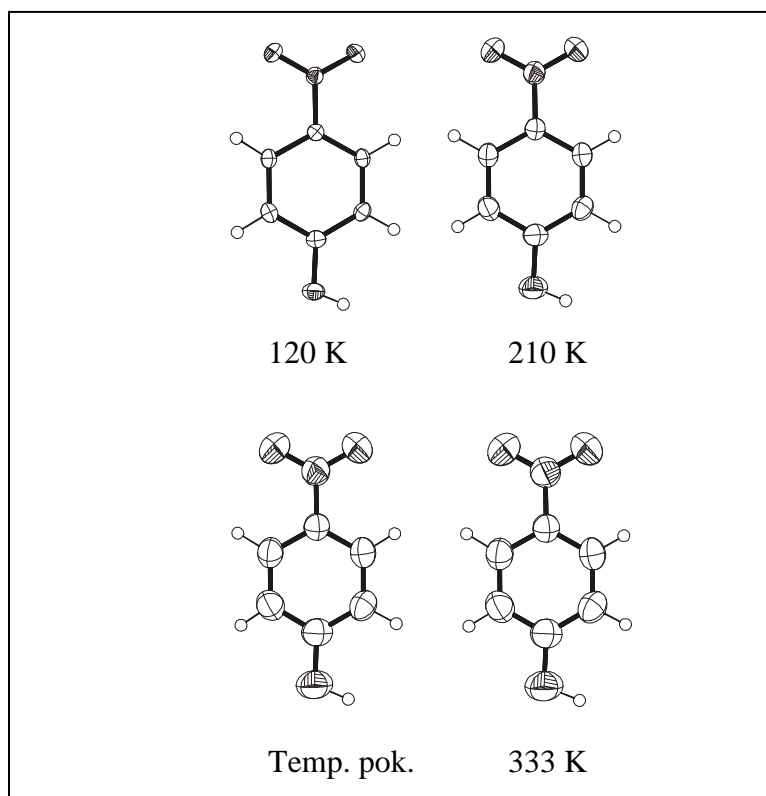
4.3.1. Struktury krystaliczne odmian polimorficznych *p*-nitrofenolu

Obydwie formy polimorficzne są centrosymetryczne i krystalizują w układzie jednoskośnym. W literaturze opis grupy przestrzennej dla obu polimorfów nie jest jednoznaczny. Coppens i Schmidt [77] opisali struktury w grupach $P2_1/a$ (forma β) i $P2_1/n$ (forma α) natomiast Kulkarni *et al.* [79] wybrali grupę $P2_1/n$ (forma β) i $P2_1/c$ (forma α). W tej pracy zastosowano drugi opis, ze względu na to, iż przy takim wyborze grup przestrzennych, łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym biegną wzdłuż kierunku [101]. Wyniki rozwiązywania i udokładniania struktur *p*-nitrofenolu we wszystkich temperaturach pokazano w tab. 4.1.1-3. Rys. 4.3.1. i 4.3.2. przedstawia cząsteczki formy β , α i α naświetlonej (α^*) we wszystkich temperaturach wraz z elipsoidami drgań cząsteczki. Cząsteczki są prawie planarne, jedynie atomy tlenu są lekko wychylone z płaszczyzny. We wszystkich przypadkach elipsoidy drgań zwiększają się wraz z temperaturą, co wynika ze wzrostu amplitud drgań termicznych. Drgania grupy nitrowej wyraźnie bardziej rosną z temperaturą w porównaniu z innymi atomami w cząsteczce.

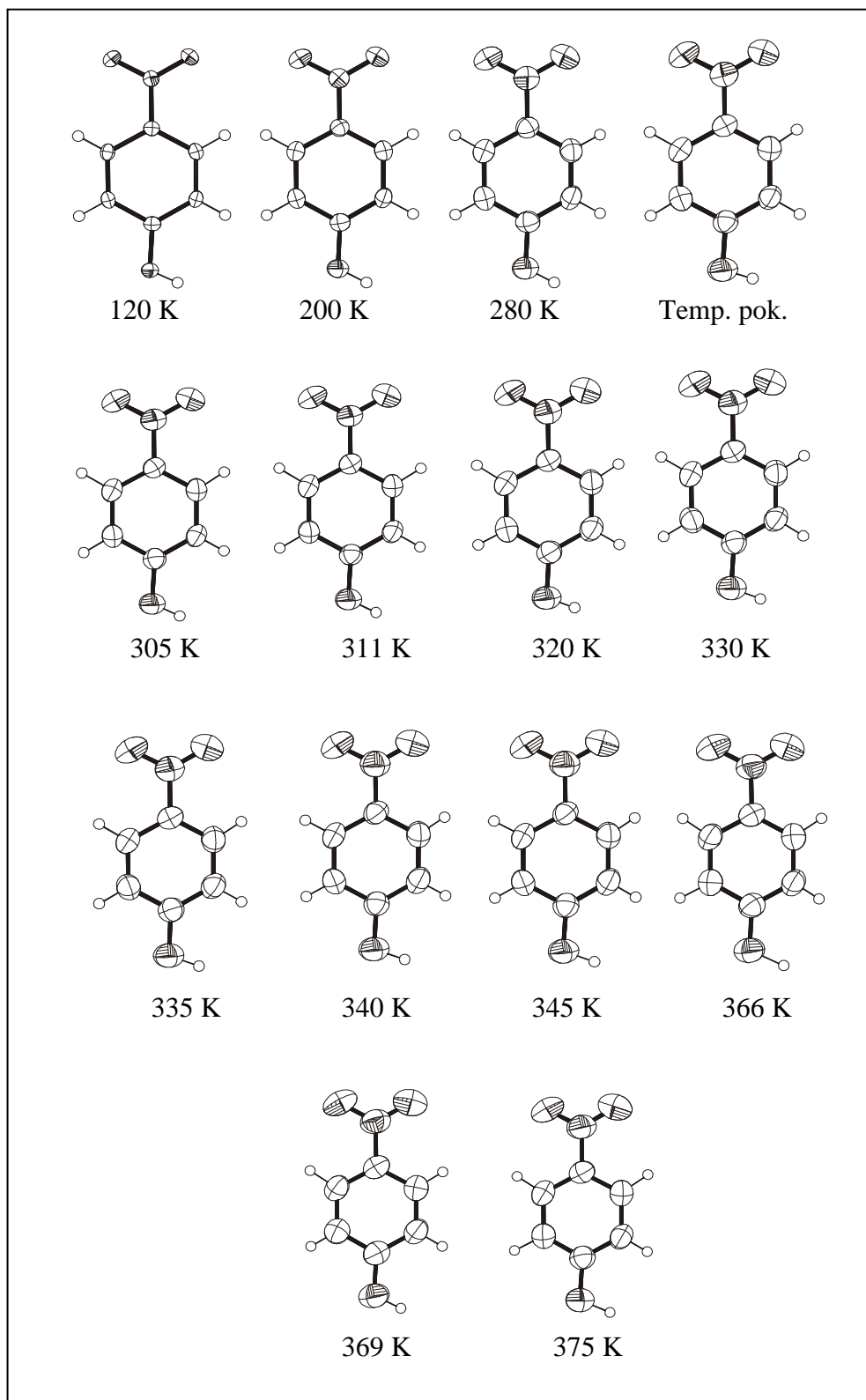
α



α^*

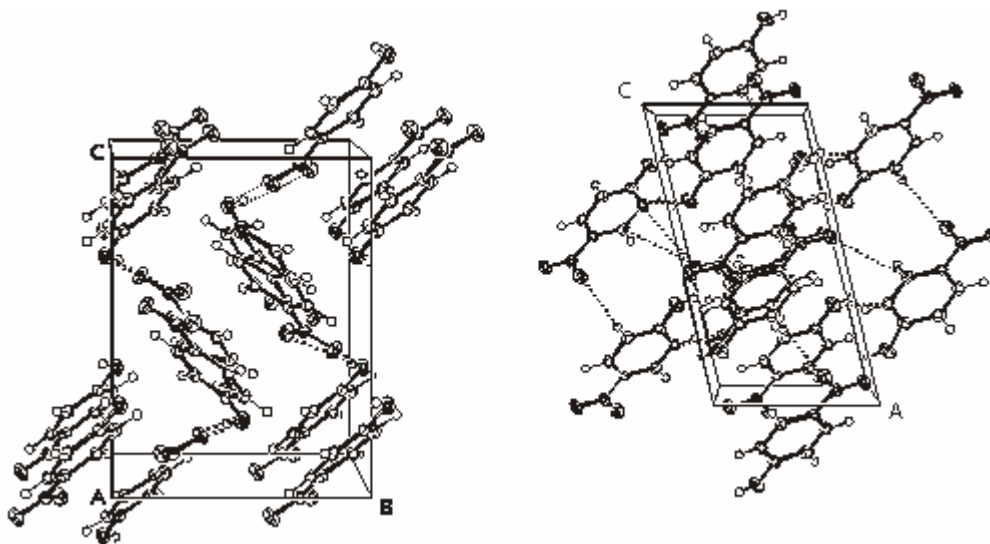


Rys. 4.3.1. Cząsteczki w kryształach odmiany nienaświetlonej (α) i naświetlonej (α^*) *p*-nitrofenolu w badanych temperaturach. Elipsoidy drgań termicznych odpowiadają 50% prawdopodobieństwa.

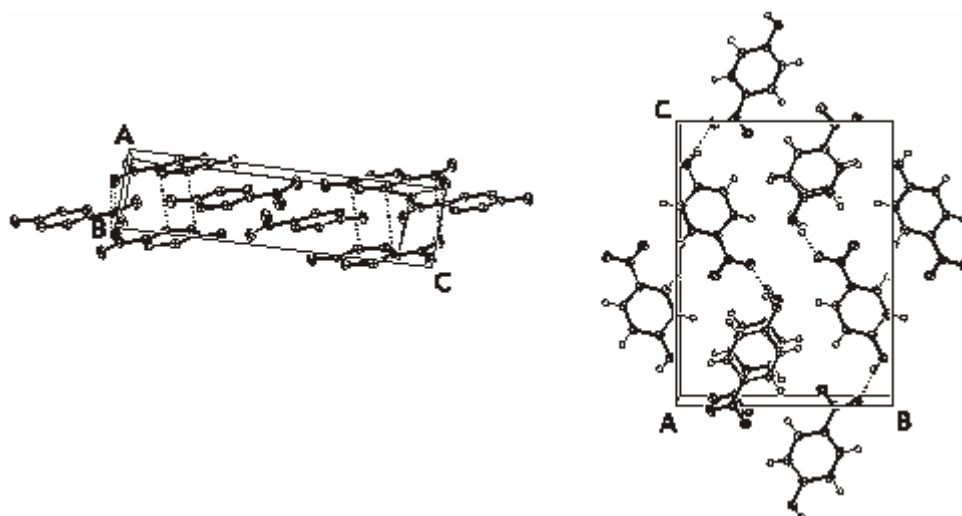


Rys. 4.3.2. Cząsteczki w kryształach odmiany β *p*-nitrofenolu w badanych temperaturach. Elipsoidy drgań termicznych odpowiadają 50% prawdopodobieństwa.

W obu polimorfach cząsteczki są połączone poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe między grupą nitrową oraz hydroksylową i tworzą nieskończone łańcuchy (wstęgi). Formy polimorficzne różnią się orientacją połączonych cząsteczek. W odmianie β cząsteczki układają się bardziej płasko, kąt między płaszczyznami pierścieni połączonych cząsteczek wynosi $\sim 29^\circ$, natomiast w kryształach α kąt równy jest $\sim 74^\circ$, a połączone wiązaniem wodorowym cząsteczki tworzą „jodełkę”. Rzuty struktur obu odmian polimorficznych przedstawiono na rys. 4.3.3 i 4.3.4. Siła wiązań wodorowych jest porównywalna w obu polimorfach, w temperaturze 120° odległość $O\cdots O$ wynosi $2,821 \text{ \AA}$ w formie α i α^* oraz $2,829 \text{ \AA}$ w formie β . Długości tych wiązań, w funkcji temperatury są przedstawione w tab. 4.3.1.



Rys. 4.3.3. Komórka elementarna formy α kryształu *p*-nitrofenolu. Krótkie oddziaływania międzycząsteczkowe zaznaczone są linią przerywaną.



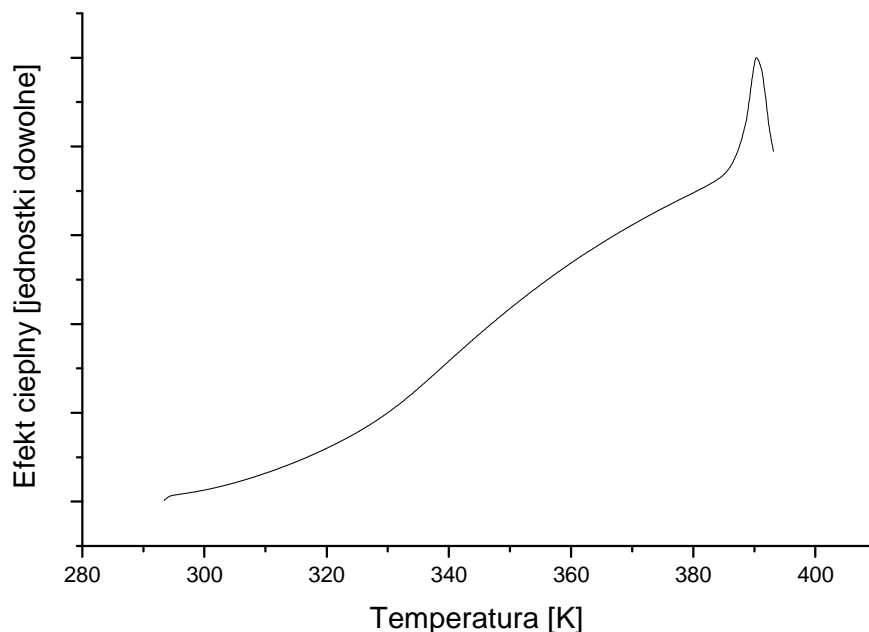
Rys. 4.3.4. Komórka elementarna formy β kryształu *p*-nitrofenolu. Krótkie oddziaływania międzycząsteczkowe zaznaczone są linią przerywaną.

Tab. 4.3.1. Długość wiązania wodorowego w kryształach α , α^* (naświetlonego) i β *p*-nitrofenolu.

T [K]	O(H)···O [Å]	T [K]	O(H)···O [Å]
α		β	
120	2,822	120	2,829
200	2,836	200	2,835
280	2,852	280	2,848
Temp. pok.	2,868	Temp. pok.	2,859
333	2,873	305	2,862
α^*		311	2,864
120	2,821	320	2,862
210	2,837	330	2,861
Temp. pok.	2,869	335	2,851
333	2,875	340	2,863
		345	2,864
		366	2,876
		369	2,885
		375	2,882

4.3.2. Przemiana fazowa w kryształach *p*-nitrofenolu

Badania dyfrakcyjne kryształów formy β w wysokich temperaturach nie wykazały żadnej przemiany. Obserwacje obu kryształów pod mikroskopem z ogrzewanym stolikiem wskazują, iż podczas podgrzewania forma β ulega pierwszorzędowej przemianie fazowej do fazy α , ale w czasie przemiany kryształy silnie pękają. Przemiana w zależności od próbki zachodzi w temperaturze pomiędzy 331 a 366 K. Obecność przemiany najwyraźniej zależy od liczby defektów w kryształach. Tłumaczy to nieobecność przemiany $\beta \rightarrow \alpha$ w eksperymencie rentgenowskim w wyższej temperaturze - monokryształ odmiany β uległ przegrzaniu. Krzywe uzyskane w pomiarach DSC zależały również od badanych próbek. W badaniach pik oznaczający przemianę, był obserwowany w różnych temperaturach z podanego przedziału, zdarzało się, że w ogóle nie występował. Przykładową krzywą grzania pokazano na rys. 4.3.5. Podczas ochładzania nie występowała przemiana odwrotna. Z pomiarów DSC wyznaczono temperatury topnienia polimorfów, które wynoszą: 384(\pm 1)K (forma β) i 381(\pm 1)K (forma α). Przemiana $\beta \rightarrow \alpha$ nie jest odwracalna. Szacunkowa wartość entalpii tej enancjotropowej przemiany wynosi \sim 5kJ/mol. Wartość entalpii topnienia równa jest \sim 12 kJ/mol.

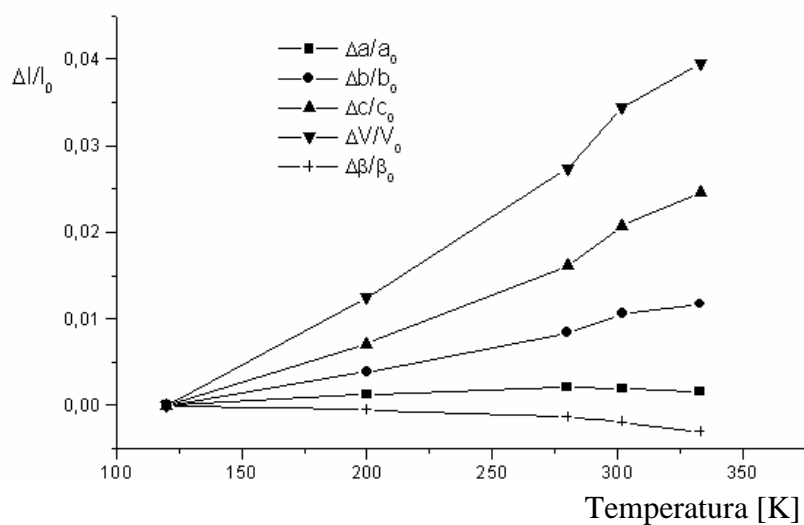
Rys. 4.3.5. Krzywa DSC pokazująca efekt przemiany endotermicznej $\beta \rightarrow \alpha$ i topnienia

4.3.3. Rozszerzalność termiczna kryształów *p*-nitrofenolu

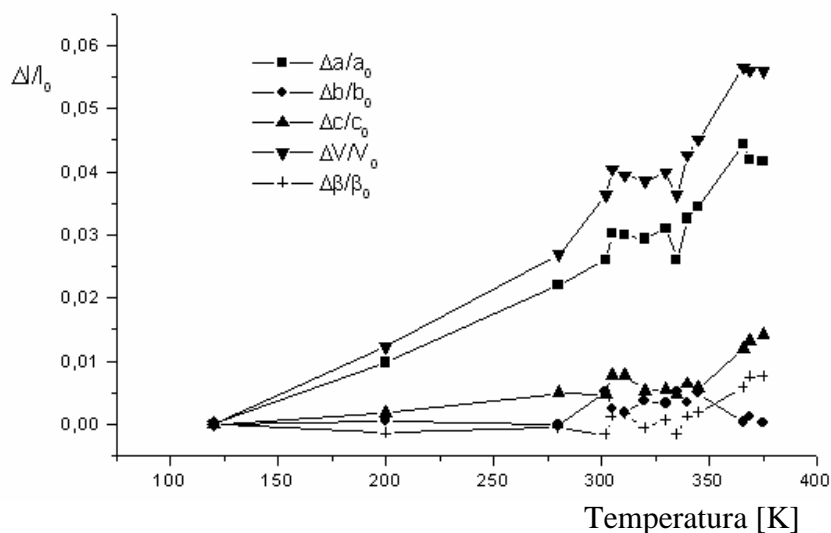
Rozszerzalność termiczna w kryształach odzwierciedla anharmoniczność oddziaływań międzycząsteczkowych. Rysunki 4.3.6. i 4.3.7. pokazują zmianę parametrów sieci odpowiednio formy α i β w funkcji temperatury. Dla polimorfów krzywe mają różny charakter, co wynika z różnych oddziaływań między cząsteczkami. W tab. 4.3.2. podano współczynniki rozszerzalności termicznej dla obu kryształów wzdłuż osi krystalograficznych i osi własnych tensora rozszerzalności. Wartości współczynników rozszerzalności odzwierciedlają różne oddziaływania w kryształach α i β . W kryształach α najmniejsza wartość współczynnika (α_1) występuje wzdłuż kierunku bliskiemu kierunkowi wiązań wodorowych. Największą wartość ma współczynnik rozszerzalności termicznej α_3 wzdłuż kierunku *a* (prostopadłym do osi α_1). W kryształach odmiany β największy współczynnik rozszerzalności termicznej α_1 występuje wzdłuż kierunku stosów pokrywających się cząsteczek, czyli wzdłuż osi *a**.

Rezultaty te są zgodne z badaniami struktury tych dwóch kryształów. Kryształy realizują dwa główne typy upakowania cząsteczkowego charakterystyczne dla związków organicznych: „stacking” i „herringbone”.

Cząsteczki w kryształach β ułożone są w stosy wzdłuż osi a z odległością między płaszczyznami równą $3,36 \text{ \AA}$. Kryształ m -dinitrobenzenu i odmiany β p -nitrofenolu wykazują dwuwymiarową izostrukturalność, o czym świadczą również podobne wartości współczynników tensora rozszerzalności. Wynoszą one w kryształach m -DNB $4,14, 5,45$ i $13,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [81]. Takie upakowanie jest charakterystyczne dla silnie polaryzowalnych płaskich cząsteczek, np. heksachlorobenzenu [82].



Rys. 4.3.6. Względny przyrost długości parametrów polimorfu α w funkcji temperatury.



Rys. 4.3.7. Względny przyrost długości parametrów polimorfu β w funkcji temperatury.

Tab. 4.3.2. Współczynniki rozszerzalności termicznej [K^{-1}] w kryształ α i β obliczone w układzie osi krystalograficznych i osi własnych tensora rozszerzalności. Kąt ϕ oznacza kąt między osią tensora α_1 a osią krystalograficzną a^* .

α			β		
$\alpha_{11}=1,17 \cdot 10^{-5}$	0	$\alpha_{13}=1,92 \cdot 10^{-5}$	$\alpha_{11}=1,56 \cdot 10^{-4}$	0	$\alpha_{13}=-5,20 \cdot 10^{-6}$
0	$\alpha_{22}=5,64 \cdot 10^{-5}$	0	0	$\alpha_{22}=1,51 \cdot 10^{-5}$	0
$\alpha_{31}=1,92 \cdot 10^{-5}$	0	$\alpha_{33}=1,15 \cdot 10^{-4}$	$\alpha_{31}=-5,20 \cdot 10^{-6}$	0	$\alpha_{33}=3,69 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_1=8,20 \cdot 10^{-6}$	0	0	$\alpha_1=1,57 \cdot 10^{-4}$	0	0
0	$\alpha_2=5,64 \cdot 10^{-5}$	0	0	$\alpha_2=1,51 \cdot 10^{-5}$	0
0	0	$\alpha_3=1,19 \cdot 10^{-4}$	0	0	$\alpha_3=3,67 \cdot 10^{-5}$
$\phi=10,15^\circ$			$\phi=2,47^\circ$		

4.3.4. Natura oddziaływań międzycząsteczkowych w odmianach *p*-nitrofenolu

Jak opisano w rozdziale 3, oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach molekularnych są zdeterminowane przez właściwości pojedynczej cząsteczki, takie jak rozkład gęstości elektronowej i polaryzowalność. Dostępne badania energii oddziaływań międzycząsteczkowych wskazują, że udział wkładów dwuciałowych do całkowitej energii oddziaływania w kryształach molekularnych jest dominujący, a oddziaływania trój- i wyżej ciałowe stanowią mniej niż 5% całkowitych oddziaływań [83]. Rozsądnym przybliżeniem jest zatem przyjęcie addytywności oddziaływań w kryształach reprezentowanych przez oddziaływania dwuciałowe. Cząsteczki w kryształach preferują wybrane ułożenia względem siebie, co pozwala wyróżnić klaster („building blocks”) reprezentujące kryształ. Natura oddziaływań w takich właśnie klastrach ma decydujący wpływ na właściwości kryształów i ich budowę. Znajomość oddziaływań w reprezentacyjnych klastrach pozwala również na testowanie jakości pól siłowych.

Całkowitą energię oddziaływań można przedstawić jako sumę komponentów związanych z własnościami cząsteczek. Wyrażenia matematyczne opisujące poszczególne elementy zostały wyprowadzone w ramach teorii SAPT (spinowo-adaptowanej teorii zaburzeń). Prezentowane wyniki obliczono wykorzystując przybliżony wariacyjno-perturbacyjny schemat podziału energii oddziaływań uwzględniając korekcję na błąd superpozycji bazy [84, 85, 86].

Obliczenia zostały wykonane na poziomie rachunku zaburzeń MP2 [87] w standardowej bazie funkcyjnej cc-pVDZ [88]. W zastosowanym podejściu energia oddziaływań HF (energia Hartree Focka) wyrażona jest sumą: energii oddziaływań elektrostatycznych I rzędu ($\epsilon_{el}^{(10)}$), energii wymiany Heitler-Londona (ϵ_{ex}^{HL}) i energii delokalizacji wyższego rzędu (ΔE_{del}^{HF}). Energia delokalizacji reprezentuje energię związaną z przeniesieniem ładunku i oddziaływaniami indukcyjnymi, natomiast energia Heitler-Londona ($\epsilon_{el}^{(10)} + \epsilon_{ex}^{HL}$) reprezentuje oddziaływania elektrostatyczne i wymianę elektronową między monomerami, w których rozkład gęstości elektronowej jest niezaburzony obecnością sąsiadującej cząsteczki, czyli energię odpychania. Energia korelacji, która odpowiada energii oddziaływania dyspersyjnego, w zastosowanej metodzie jest uwzględniona na poziomie rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2):

$$\epsilon_{MP}^{(2)} = E_{AB}^{(2)} - E_A^{(2)} - E_B^{(2)} .$$

W przeprowadzonych obliczeniach stosowana jest korekcja błędu superpozycji baz funkcyjnej (BSSE), związana z poprawką nierównego rozmiaru baz funkcyjnych dla poszczególnych podukładów [89]. Obliczenia optymalizacji geometrii wykonano z wykorzystaniem pakietu programów Gaussian03. Algorytm dekompozycji energii oddziaływań został zaimplementowany [90] do programu GAMESS [91].

Wyniki obliczeń energii oddziaływań są przedstawione w tab. 4.3.3. Obliczenia prezentowane poniżej zostały wykonane dla eksperymentalnie wyznaczonych struktur krystalicznych. Pozycje atomów wodoru w kompleksach zostały zoptymalizowane. Obliczenia wykonano dla obu odmian polimorficznych *p*-nitrofenolu. W każdej z odmian polimorficznych wyodrębniono dwa typy klastrów dimerów cząsteczkowych: łańcuchowe, połączone wiązaniami wodorowymi oraz nakładające się. Klaster równoległy w formie β ułożone są „głowa do głowy”, natomiast w formie α są typu „głowa do ogona”.

Tab. 4.3.3. Składniki dekompozycji energii oddziaływań w reprezentatywnych dimerach odmian polimorficznych *p*-NF. Poszczególne składowe wyrażono w kcal/mol.

Dimer		$\epsilon_{el}^{(10)}$	ϵ_{ex}^{HL}	ΔE_{del}^{HF}	ΔE^{HF}	$\epsilon_{MP}^{(2)}$	ΔE^{MP2}
β	Równoległe	-1,288	9,071	-1,129	6,714	-13,796	-7,082
	Łańcuch	-13,53	13,126	-5,356	-5,76	-2,125	-7,885
α	Antyrównoległe	-10,992	19,722	-2,681	6,048	-16,576	-10,528
	Łańcuch	-7,375	4,891	-2,295	-4,778	-1,723	-6,501

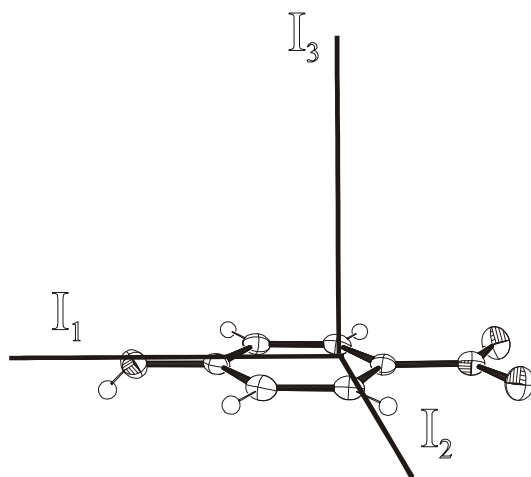
Całkowita energia oddziaływania na poziomie Hartree-Focka ma charakter wiążący dla kompleksów z wiązaniami wodorowymi. Oddziaływania są jednak odpychające dla kompleksów równoległych. W kompleksach łańcuchowych dominują oddziaływania elektrostatyczne, są one dodatkowo wspomagane przez wkład pochodzący od członu delokalizacyjnego. Energia dyspersyjna jest o rząd mniejsza. Natura oddziaływań w kompleksach równoległych jest inna niż w wiązaniach wodorowych. Kompleksy takie są stabilizowane wyłącznie przez energię oddziaływań dyspersyjnych. Silne odpychanie związane z członem wymiennym całkowicie przeważa i na poziomie Hartree-Focka oddziaływania mają charakter odpychający. Wśród kompleksów równoległych kompleks „głowa do ogona” reprezentujący polimorf α jest stabilniejszy.

Najbliższe otoczenie cząsteczki w kryształach *p*-NF stanowią cząsteczki tworzące z nią charakterystyczne dimery („building blocks”). W przypadku formy α każda cząsteczka związana jest z dwiema sąsiednimi poprzez wiązanie wodorowe i dodatkowo z jedną nałożoną antyrównoległe. Natomiast w formie β każda cząsteczka połączona jest z dwiema sąsiednimi poprzez wiązanie wodorowe i dwiema („nad” i „pod”), z którymi tworzy stos. Zakładając addytywność oddziaływań i pomijając oddziaływania z dalszymi cząsteczkami można obliczyć całkowitą energię kohezji opierając się na wartościach podanych w tabeli 4.3.3. Całkowita energia oddziaływań (MP2) dla takich klasterów wynosi ok. -30 kcal/mol dla formy β i -23,5 kcal/mol dla formy α . Z obliczeń wynika, iż forma β ma niższą energię i jest formą stabilną, co jest zgodne z wynikami eksperymentalnymi (DSC).

4.3.5. Drgania molekularne w kryształach *p*-nitrofenolu

Badania drgań cząsteczek przeprowadzono metodą ciała sztywnego w kryształach formy β i formy α . Nie zauważono znaczących różnic w ruchu cząsteczek w kryształach α przed i po zajściu fotoreakcji w kryształach, dlatego prezentację ograniczono do wyników dla formy nienaświetlonej. W tab. 4.3.4. i 4.3.5. umieszczono obliczone wartości średnich kwadratów amplitud translacji (T), libracji (L) i ruchu spiralnego (S) cząsteczek w *p*-nitrofenolu. Niskie wartości wskaźników *R* w całym zakresie temperatury dla obu kryształów uzasadniają przybliżenie ciała sztywnego dla cząsteczek *p*-NF w obu formach polimorficznych.

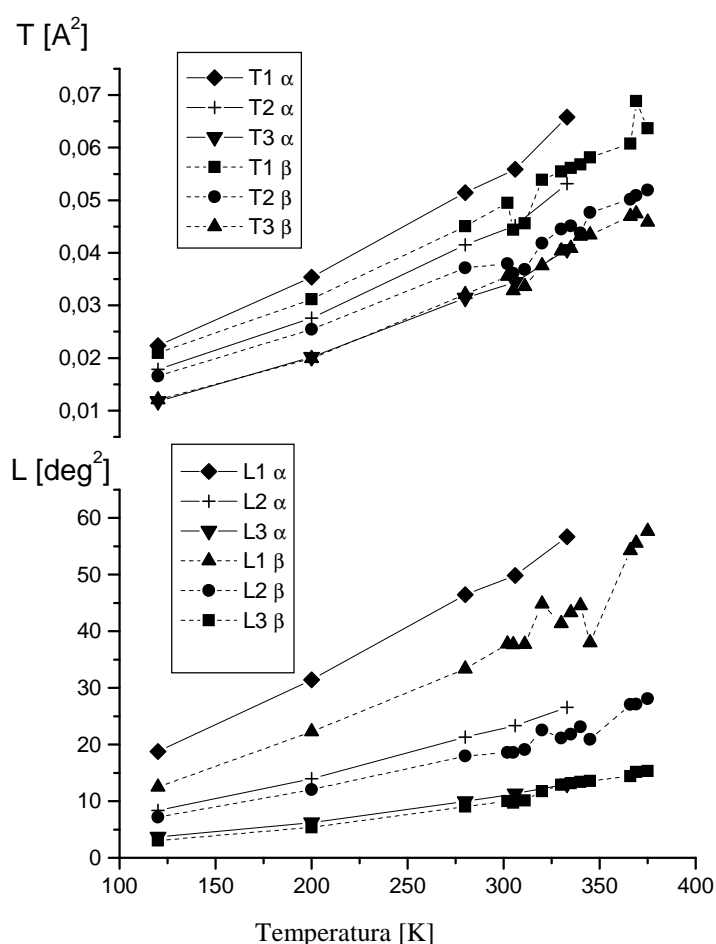
Rysunek 4.3.8. przedstawia cząsteczkę *p*-nitrofenolu z nałożonymi osiami bezwładności I_1 , I_2 , I_3 odpowiadającymi w przybliżeniu osiom libracji cząsteczki L_1 , L_2 i L_3 . Rezultaty analizy ciała sztywnego kryształów α i β w funkcji temperatury pokazano na rys. 4.3.9. i 4.3.10. Jak widać w obu kryształach translacje i libracje cząsteczki są porównywalne, nieco większe w formie α . Amplitudy translacji są małe, nawet dla wysokich temperatur nie przekraczają 0,7 Å. Libracje natomiast są dość duże, największe wokół osi najmniejszego momentu bezwładności I_1 leżącej w płaszczyźnie pierścienia.



Rys. 4.3.8. Osie bezwładności cząsteczki *p*-nitrofenolu.

W obliczeniach dodatkowo założono, iż do sztywnego pierścienia benzenowego przyłączona jest, w sposób niesztywny, sztywna grupa nitrowa. Ponadto założono, iż grupa ta wykonuje drgania torsyjne wokół osi przechodzącej przez wiązanie C-N. Rysunek 4.3.10. przedstawia temperaturową zależność

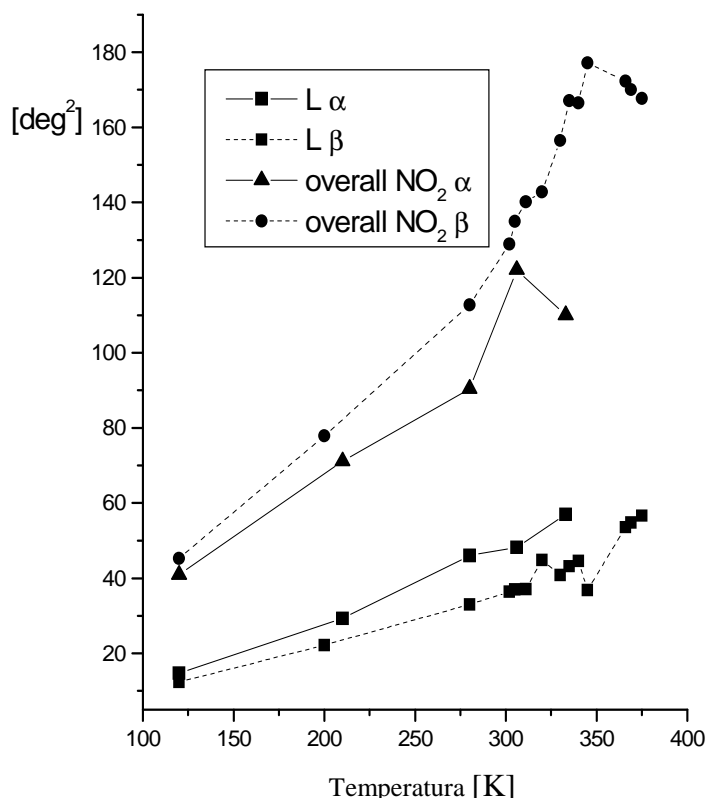
kwadratu amplitudy libracji (L) cząsteczki oraz ruchu całkowitego (overall) grup nitrowych wokół osi przechodzących przez nieszytywne wiązanie. Libracje wzrastają z temperaturą. Grupa nitrowa libruje wraz z całą cząsteczką, a dodatkowo wykonuje drgania torsyjne. Amplitudy libracji są małe w porównaniu z amplitudami całkowitymi grupy nitrowej. Dodatkowo, amplitudy ruchu całkowitego rosną silnie z temperaturą. Świadczy to o bardzo dużym udziale amplitud ruchu torsyjnego grup nitrowych w amplitudach ruchu całkowitego tej grupy.



Rys. 4.3.9. Zależność temperaturowa wartości głównych tensorów translacji i libracji cząsteczki formy α i β .

Również analiza ruchu cząsteczek w kryształach pokazuje różnicę w oddziaływaniach międzycząsteczkowych pomiędzy polimorfami. Metastabilna odmiana α wykazuje większe amplitudy libracji całej cząsteczki. Szczególnie libracje L_1 wokół osi najmniejszego momentu bezwładności cząsteczki (I_1), która

jest największa w obu kryształach, jest wyraźnie większa w kryształach α . Z drugiej strony drgania torsyjne grupy nitrowej są większe w polimorfie β .



Rys. 4.3.10. Zależność temperaturowa amplitudy ruchu całkowitego i libracyjnego wokół wiązania C-N cząsteczki w kryształach α i β .

Tab. 4.3.3. Wartości T [\AA^2], L [deg^2] i S [$\text{rad} \times \text{\AA}$] w zakresie temperatur 120 ÷ 306 K w układzie osi momentu bezwładności w polimorfie α .

		120 K	210 K	306 K (pok)	333 K
T (\AA^2)	T^{11}	0,02244	0,03675	0,05808	0,06407
	T^{12}	-0,00006	0,00024	0,00056	-0,00039
	T^{13}	0,00017	0,00172	0,00330	0,00293
	T^{22}	0,01629	0,02650	0,04377	0,04776
	T^{23}	0,00028	-0,00059	-0,00167	-0,00189
	T^{33}	0,01252	0,02177	0,03551	0,03835
	L (deg^2)	L^{11}	14,702	29,265	53,727
L^{12}		0,824	-1,599	-1,442	-3,865
L^{13}		0,477	1,090	-1,472	-2,669
L^{22}		6,754	12,872	27,400	26,155
L^{23}		-1,351	2,732	4,930	4,514
L^{33}		4,157	7,757	12,733	14,586
S ($\text{rad} \times \text{\AA}$)		S^{11}	0,00000	0,00041	0,00102
	S^{12}	0,00027	0,00047	0,00192	0,00209
	S^{13}	-0,00052	0,00121	0,00232	0,00211
	S^{21}	0,00058	0,00104	0,00146	0,00168
	S^{22}	-0,00041	0,00057	0,00048	0,00106
	S^{23}	0,00061	0,00131	0,00481	0,00289
	S^{31}	0,00008	-0,00015	-0,00019	0,00007
	S^{32}	0,00035	0,00059	0,00062	0,00043
	S^{33}	0,00041	-0,00098	-0,00150	-0,00187
	wR^*		0,064	0,044	0,036

* $wR = [\sum w(U_o^{ij} - U_o^{ij})^2 / \sum w(U_o^{ij})^2]^{1/2}$; $w = \sigma[(U_o^{ij})]^{-2}$

Tab. 4.3.3. Wartości T [\AA^2], L [deg^2] i S [$\text{rad} \times \text{\AA}$] w zakresie temperatur 120K ÷ 306 K w układzie osi momentu bezwładności w polimorfie β .

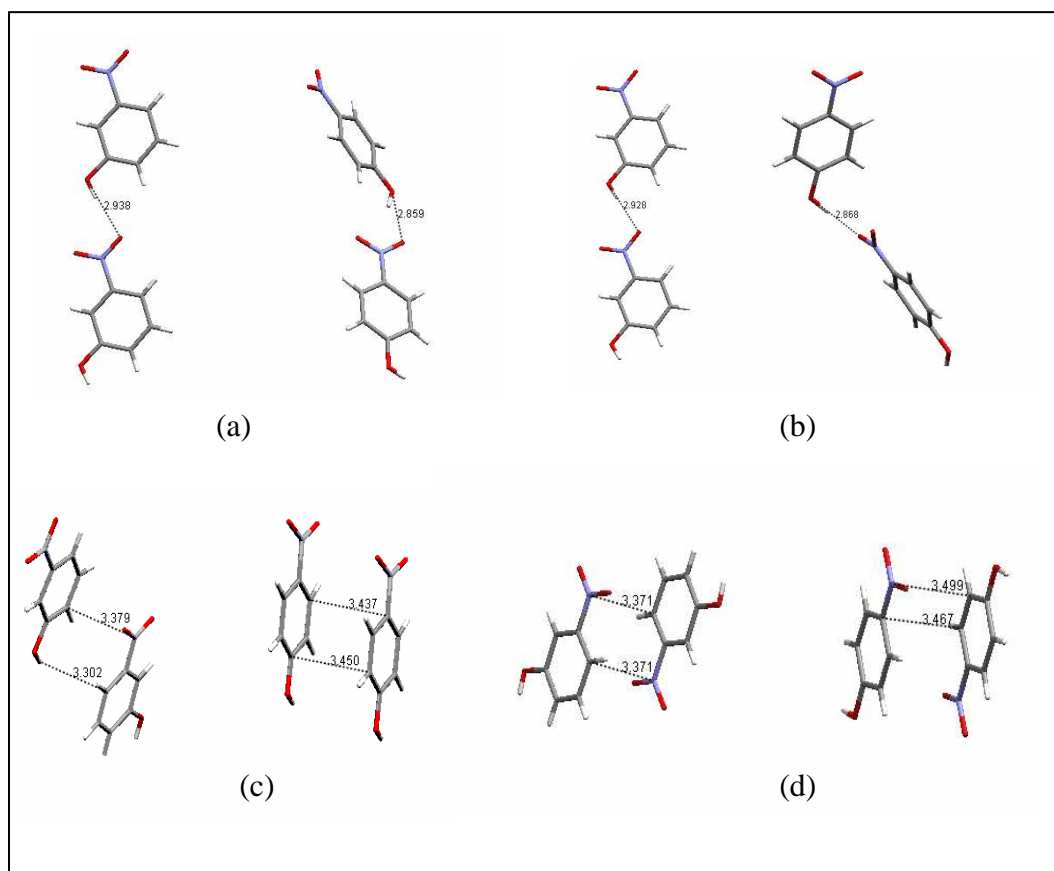
		120 K	200 K	280 K	~302 K	305 K	311 K	320 K	330 K	335 K	340 K	345 K	366 K	369 K	375 K
T (\AA^2)	T^{11}	0,02089	0,03115	0,04472	0,04701	0,04391	0,04395	0,05177	0,05381	0,05395	0,05531	0,05577	0,05813	0,06030	0,06028
	T^{12}	0,00018	-0,00050	-0,00168	-0,00456	-0,00305	-0,00336	-0,00444	-0,00375	-0,00440	-0,00400	-0,00486	0,00474	0,00880	-0,00545
	T^{13}	-0,00042	-0,00038	-0,00021	0,00134	0,00149	0,00128	0,00119	0,00196	0,00126	0,00135	-0,00218	-0,00098	-0,00258	-0,00124
	T^{22}	0,01637	0,02520	0,03735	0,04012	0,03730	0,03822	0,04382	0,04551	0,04703	0,04508	0,04532	0,05211	0,05888	0,05478
	T^{23}	-0,00090	-0,00127	-0,00091	-0,00110	0,00012	0,00018	-0,00085	0,00061	0,00044	-0,00023	0,00047	0,00098	-0,00155	-0,00120
	T^{33}	0,01228	0,02026	0,03228	0,03584	0,03309	0,03388	0,03773	0,04101	0,04111	0,04342	0,04813	0,04766	0,04797	0,04637
L (deg^2)	L^{11}	12,382	22,123	32,942	36,387	37,001	37,015	44,758	40,786	43,114	44,535	36,729	53,490	54,720	56,538
	L^{12}	0,769	1,272	1,608	5,134	3,219	3,075	1,165	3,002	1,938	0,571	3,989	-3,748	-3,550	4,643
	L^{13}	-0,132	-0,122	-2,222	1,420	-1,441	-1,599	-0,883	-1,605	-0,469	-0,333	2,075	2,722	3,538	3,346
	L^{22}	7,039	11,791	17,763	18,559	18,518	18,986	21,900	20,342	20,956	21,940	19,941	26,834	26,764	27,727
	L^{23}	-0,971	-1,603	-2,094	-2,891	-2,600	-2,636	-2,715	-3,215	-2,888	-3,205	3,768	-3,407	-3,468	4,137
	L^{33}	3,318	5,763	9,665	11,425	10,509	10,935	12,472	14,302	14,233	14,631	15,808	15,448	16,307	16,777
S ($\text{rad} \times \text{\AA}$)	S^{11}	0,00029	0,00026	0,00076	0,00060	0,00041	0,00031	0,00086	0,00004	0,00039	-0,00008	0,00100	0,00003	0,00035	-0,00043
	S^{12}	0,00037	0,00070	0,00108	0,00097	0,00110	0,00115	0,00114	0,00128	0,00126	0,00121	0,00092	0,00204	0,00281	0,00257
	S^{13}	0,00046	0,00073	0,00100	0,00203	0,00126	0,00120	0,00092	0,00146	0,00085	0,00038	-0,00184	0,00082	0,00179	-0,00171
	S^{21}	0,00030	0,00050	0,00102	0,00093	0,00106	0,00099	0,00128	0,00136	0,00136	0,00157	0,00137	0,00140	0,00166	0,00160
	S^{22}	-0,00039	-0,00052	-0,00100	-0,00105	-0,00073	-0,00070	-0,00136	-0,00074	-0,00114	-0,00071	-0,00117	0,00052	0,00045	-0,00003

	S²³	0,00096	0,00174	0,00284	0,00286	0,00268	0,00285	0,00337	0,00264	0,00287	0,00341	-0,00275	-0,00472	-0,00434	-0,00453
	S³¹	-0,00003	-0,00009	-0,00026	0,00032	0,00009	0,00011	0,00016	0,00030	0,00023	0,00023	-0,00015	-0,00034	0,00018	-0,00014
	S³²	-0,00039	-0,00096	-0,00184	-0,00190	-0,00219	-0,00228	-0,00239	-0,00275	-0,00275	-0,00298	0,00317	0,00352	0,00379	0,00395
	S³³	0,00010	0,00026	0,00024	0,00046	0,00032	0,00038	0,00050	0,00070	0,00076	0,00078	0,00017	-0,00055	-0,00080	0,00046
wR*		0,074	0,059	0,050	0,053	0,039	0,049	0,051	0,051	0,045	0,048	0,054	0,037	0,037	0,040

* $wR = [\sum w(U_{o}^{ij} - U_{c}^{ij})^2 / \sum w U_{o}^{ij 2}]^{1/2}$; $w = \sigma[(U_{o}^{ij})^{-2}]$

4.3.6. Porównanie oddziaływań i sytuacji fazowej w kryształach *para*- i *meta*-nitrofenolu

Przyciągające oddziaływanie pomiędzy grupą hydroksylową i nitrową powoduje tworzenie się łańcuchów cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym. Tworzenie łańcuchów jest typowym zjawiskiem wśród kryształów nitrofenoli i nitroanilin [92], które występują również w obu odmianach *meta*-nitrofenolu.



Rys. 4.3.11. Dimery odpowiadające najsilniejszym oddziaływaniom w kryształach: a) dwie cząsteczki połączone wiązaniem wodorowym stabilnej formy *ortho m*-NF i β *p*-NF; b) dwie cząsteczki połączone wiązaniem wodorowym metastabilnej formy *mono m*-NF i α *p*-NF; c) dwie nakładające się cząsteczki stabilnej formy *ortho m*-NF i β *p*-NF; d) dwie nakładające się cząsteczki metastabilnej formy *mono m*-NF i α *p*-NF.

Można znaleźć pewne podobieństwa między strukturami odmian α *p*-NF i jednoskośnej *m*-NF oraz β *p*-NF i rombowej *m*-NF. W kryształach metastabilnych, α *p*-NF i odmianie jednoskośnej *m*-NF, obok łańcuchów molekularnych utworzonych przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, można wyróżnić dimery nakładających się cząsteczek z sąsiednich łańcuchów.

Cząsteczki nakładają się w sposób centrosymetryczny („głowa do ogona”), a odległość między płaszczyznami cząsteczek wynosi $\sim 3,4 \text{ \AA}$. W formach stabilnych: β *p*-NF i *orto m*-NF występują łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym, natomiast cząsteczki z sąsiednich łańcuchów nakładają się niecentrosymetrycznie (stosy translacyjnie równoważnych cząsteczek w kryształach β *p*-NF oraz niecentrosymetryczne dimery w *orto m*-NF). Odległość między nakładającymi się cząsteczkami jest podobna jak w formach metastabilnych. Łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym są nieco inne w tych kryształach. W kryształach *m*-NF cząsteczki w łańcuchach są koplanarne, natomiast w kryształach *p*-NF płaszczyzny pierścieni cząsteczek tworzą: w odmianie α kąt $\sim 74^\circ$, a β $\sim 29^\circ$. Rysunek 4.3.11. przedstawia dwie najbliższe cząsteczki w dimerach i łańcuchach we wszystkich czterech opisywanych kryształach.

Struktura krystaliczna zależy od procesu krystalizacji, ta z kolei jest silnie związana z zarodkowaniem. W zarodku powstają supramolekularne połączenia, które mogą pozostać nie zmienione lub zmienić się w zależności od otoczenia i warunków termodynamicznych krystalizacji. Obliczenia kwantowo chemiczne pokazały, iż najsilniejszy oddziaływanie w niskotemperaturowej rombowej formie *m*-NF są wiązania wodorowe w łańcuchu [2] i takie oddziaływanie dominuje również w odmianie β *p*-NF. Natomiast w wysokotemperaturowej jednoskośnej odmianie *m*-NF dominującym jest oddziaływanie między cząsteczkami w centrosymetrycznych dimerach nakładających się cząsteczek, podobnie jak w odmianie α *p*-NF. Możliwe jest tworzenie takich klasterów już w fazie zarodkowania. Utworzenie centrosymetrycznego dimeru może prowadzić do krystalizacji formy wysokotemperaturowej, czyli metastabilnej w temperaturze pokojowej, a utworzenie klastera liniowego może prowadzić do krystalizacji form stabilnych.

Przemiana fazowa w *p*-nitrofenolu jest również zbliżona do przemiany w *m*-nitrofenolu. Rombowa i jednoskośna odmiana *m*-NF pozostają podobnie jak odmiany *p*-NF w relacji enancjotropowej. Przemiana zachodzi w 350 K i również jest nieodwracalna. Wartość entalpii jest znikoma $\sim 0,2 \text{ kJ/mol}$ w porównaniu z entalpią topnienia $\sim 20 \text{ kJ/mol}$ [93], co odzwierciedla wysoki stopień izostrukturalności w polimorfach *m*-NF. Wartość ta może być porównana z sumą

entalpii przejścia fazowego i topnienia w *p*-nitrofenolu. Wyższa wartość entalpii topnienia w *m*-NF odpowiada słabszym wiązaniom wodorowym w tym kryształ w porównaniu z kryształem *p*-NF.

Siłą napędzającą przemianę fazową w kryształach *p*-nitrofenolu i *m*-nitrofenolu są libracje cząsteczki wraz z silnym drganiem torsyjnym grupy nitrowej. W formach wysokotemperaturowych występuje stłumienie drgań torsyjnych grupy nitrowej. Mechanizm przemiany fazowej odmiany β do α *p*-NF wydaje się podobny do mechanizmu przemiany w kryształ *m*-NF.

Polimorf α kryształu *p*-nitrofenolu może być traktowany jako zbudowany z kompleksów z przeniesieniem ładunku („charge-transfer”) związanym z absorpcją światła [94]. Notuje się wyraźny spadek wartości momentu dipolowego (od 18 do 9,9 D) w kryształ odmiany α po naświetleniu i zmianie koloru. Z drugiej strony, bardzo duża wartość momentu dipolowego cząsteczki w polimorfach *p*-NF (~20D) jest dużo większa niż w cząsteczce swobodnej (~5,5 D), co jest związane z brakiem sprzężonego przeniesienia ładunku wzdłuż łańcucha połączonych cząsteczek. W rombowej odmianie *m*-NF moment dipolowy cząsteczki w kryształ ma wartość 7,8 D, nieznacznie więcej niż w cząsteczce swobodnej [95, 96], co może być tłumaczone przeniesieniem ładunku w łańcuchu cząsteczek koplanarnych.

5. Przewidywanie struktur krystalicznych – wyniki własne

5.1. Oprogramowanie wykorzystane do obliczeń. Test metody obliczeniowej.

Obliczenia dotyczące przewidywania struktur krystalicznych przeprowadzono przy użyciu programu *Polymorph Predictor* [36] wchodzącego w skład pakietu *Cerius²* [39]. Szukano struktur izomerów *orto*-, *meta*- i *para*-jednopodstawionych nitrobenzenów. Drugim ich podstawnikiem były następujące grupy lub atomy: nitrowa, hydroksylowa, aminowa, aldehydowa, metylowa, karboksylowa, nitylowa, izonitylowa oraz atomy chloru, bromu i jodu.

Tab. 5.1.1. Zastosowane metody optymalizacji geometrii cząsteczek.

Nazwa	Dreiding (A)	MOPAC (B)	GAUSSIAN (C)	Nazwa	Dreiding (A)	MOPAC (B)	GAUSSIAN (C)
Dinitrobenzen				Nitrobenzonitryl			
<i>orto</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>orto</i> -		PM3	6-31G**/CHELPG
<i>meta</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>meta</i> -		PM3	6-31G**/CHELPG
<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>para</i> -		PM3	6-31G**/CHELPG
Nitrofenol				Nitrobenzoizonitryl			
<i>orto</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>orto</i> -		PM3	6-31G**/CHELPG
<i>meta</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>meta</i> -		PM3	6-31G**/CHELPG
<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>para</i> -		PM3	6-31G**/CHELPG
Nitroanilina				Chloronitrobenzen			
<i>orto</i> -	Y	AM1		<i>orto</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG
<i>meta</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>meta</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG
<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG
Nitrobenzaldehyd				Bromonitrobenzen			
<i>orto</i> -	Y	PM3	6-31G**/CHELPG	<i>orto</i> -	Y	AM1	6-31G**/MK
<i>meta</i> -	Y	PM3	6-31G**/CHELPG	<i>meta</i> -	Y	AM1, PM3	6-31G**/MK
<i>para</i> -	Y	PM3	6-31G**/CHELPG	<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/MK
Metylnitrobenzen				Jodonitrobenzen			
<i>orto</i> -	Y	AM1		<i>orto</i> -	Y	AM1, PM3	
<i>meta</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>meta</i> -	Y	AM1	
<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG	<i>para</i> -	Y	AM1	
Kwas nitrobenzoesowy							
<i>orto</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG				
<i>meta</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG				
<i>para</i> -	Y	AM1	6-31G**/CHELPG				

Optymalizację geometrii cząsteczek oraz obliczenia ładunków na atomach przeprowadzono trzema sposobami: polem siłowym Dreiding 2.21 [69] i metodą ładunków zrównoważonych; metodą półempiryczną AM1 [97] lub PM3 [98] i metodą ESP (MK) [99] zaimplementowaną do programu MOPAC6 [100]; metodą *ab initio* RHF/6-31g** z ładunkami ESP: CHELPG [101] lub MK - program GAUSSIAN03 [102]. W tab. 5.1.1. zawarto szczegółowe informacje na temat metod zastosowanych do obliczeń prowadzonych dla poszczególnych związków. Upakowanie w kryształach znajdowano osobno dla każdej z wybranych grup przestrzennych. Do obliczania energii struktur zastosowano pole siłowe Dreiding 2.21. Obliczenia oddziaływań van der Waalsa i elektrostatycznych prowadzono metodą sumowania Ewalda [68] z promieniem odcięcia równym 6 Å.

Do wizualizacji wyników użyto graficznego programu *Mercury 3.1* [51]. Dla uproszczenia prezentacji wyników obliczeń metodę wykorzystującą pole siłowe do optymalizacji cząsteczki nazwano metodą A (MM - Mechanika Molekularna), obliczeń półempirycznych – metodą B (AM1 lub PM3), obliczeń *ab initio* metodą C (RHF).

Przeprowadzono test, w którym optymalizowano strukturę cząsteczki *m*-dinitrobenzenu (*m*-DNB) za pomocą wszystkich wymienionych metod. W celach porównawczych do przewidywań struktur użyto również pola siłowego UNIVERSAL 1.02 zamiast Dreiding 2.21. Do testu wybrano *m*-dinitrobenzen, ponieważ jego struktura krystaliczna była badana przeze mnie przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej i w szerokim zakresie temperatur od 100-300 K nie znaleziono innych form krystalicznych [81]. W tab. 5.1.2. pokazano wybrane wyniki, osobno dla każdego sposobu obliczeniowego i porównano je z eksperymentalną strukturą kryształu otrzymaną w temperaturze pokojowej.

Ze względu na to, iż mała różnica w upakowaniu cząsteczek może wpłynąć na elementy symetrii, występujące w strukturze kryształu (co jest związane ze zmianą grupy przestrzennej), przy obliczaniu odchylenia przewidzianych długości krawędzi komórki elementarnej od eksperymentalnych, dla uproszczenia porównywano wartości odpowiadające sobie długością. Wyniki wskazują, iż odtworzenie struktury krystalicznej jest możliwe. Najlepszą zgodność wyniku uzyskano, gdy optymalizację cząsteczki wykonano metodą AM1 i była to struktura druga w kolejności o najniższej energii. Parametry komórki elementarnej struktury przewidzianej różnią się od eksperymentalnej o mniej niż 3%. Powyższy wynik zdecydował, iż metody półempiryczne zastosowano do optymalizacji wszystkich badanych cząsteczek, a inne metody zastosowano jedynie do wybranych związków.

Wartość energii zmienia się wraz ze zmianą stosowanej metody obliczeniowej. Sposób obliczenia ładunków na atomach ma wpływ na energię coulombowską, natomiast rodzaj użytego pola siłowego do przewidywań struktury zmienia energię van der Waalsa. Racjonalnym, więc wydaje się porównywanie tylko różnic energii w ramach stosowanej metody.

W przypadku cząsteczek niepłaskich obliczano RMS_{Conf} cząsteczki, czyli średnią kwadratową różnicy odległości między porównywanymi cząsteczkami wyrażoną w Å. Zastosowano programu *Quatfit* [103], który wykorzystuje metodę

kwaterionową w celu dopasowanie wzajemnych ustawień cząsteczek do optymalnego nałożenia poszczególnych atomów dwóch cząsteczek.

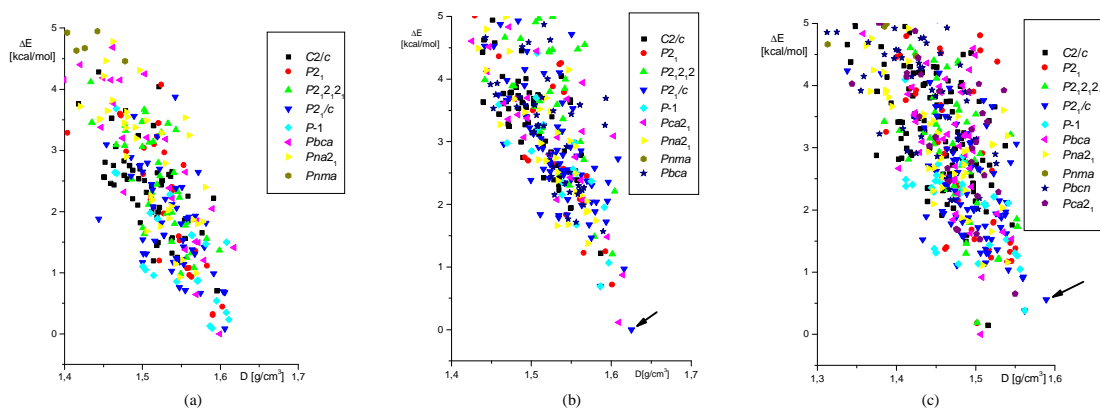
Tab. 5.1.2. Wybrane wyniki przewidywania struktury krystalicznej *meta*-dinitrobenzenu prowadzone różnymi sposobami. W kolumnie 1 zastosowano zapis metody w postaci: metoda optymalizacji cząsteczki / pole siłowe wykorzystane do generacji struktury krystalicznej. Zamieszczono odchylenie wartości parametrów struktury przewidywanej od odpowiadających parametrów struktury eksperymentalnej. Podano również energie oddziaływania w strukturach przewidzianych oraz różnice energii między energią daną struktura najniższą, a energią przewidzianej struktury. Wyniki dla struktury przewidzianej poprawnie pogrubiono.

<i>meta</i> - dinitrobenzen	Lp	Grupa przestrzenna	Z	d [g/ cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	$\left \frac{p-p_{exp}}{p_{exp}} \right $ [%]			$\frac{\beta-\beta_{exp}}{\beta_{exp}}$ [%]	E _{tot}	E _{vdw}	E _{Coulomb}	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>Pna2</i>₁	4	1,643	14,02	13,18	3,68	90	90	90	-	-	-	-	-	-	-	-
Dreiding 2.21 / Dreiding 2.21	1	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,618	11,64	5,109	11,60	90	90	90	17	12	39	0	-9,00	3,82	-17,84	0
	2	<i>Pna2</i> ₁	4	1,595	11,85	5,103	11,57	90	90	90	15	12	39	0	-8,70	4,26	-17,97	0,30
	3	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,594	4,259	11,68	14,39	90	78,04	90	2,6	11	16	-13	-8,55	4,43	-17,96	0,45
	10	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,569	13,44	3,990	13,27	90	90	90	4,1	0,7	8,4	0	-8,13	4,78	-17,65	0,87
AMI / Dreiding 2.21	1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,593	3,754	12,28	17,00	90	63,44	90	21	6,8	2	-29	2,46	4,29	-6,30	0
	2	<i>Pna2</i>₁	4	1,585	14,44	13,35	3,654	90	90	90	3	1,3	0,7	0	2,73	3,98	-6,29	0,27
	3	<i>Pna2</i> ₁	4	1,597	12,57	15,16	3,668	90	90	90	8,1	4,6	0,3	0	2,75	4,64	-6,27	0,29
RHF (6-31G**) / Dreiding 2.21	1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,560	6,979	7,369	13,91	90	89,73	90	0,8	44	90	-0,30	51,2	4,03	41,4	0
	2	<i>Pca2</i> ₁	4	1,559	13,89	6,993	7,367	90	90	90	0,9	44	90	0	51,3	4,05	41,4	0,1
	3	<i>P2</i> ₁	2	1,573	3,992	7,082	13,30	90	70,48	90	5,1	46	8,5	-21	51,5	3,27	41,4	0,3
	10	<i>Pna2</i> ₁	4	1,548	11,820	14,577	4,186	90	90	90	4	10,3	13,8	0	52,2	3,77	42,1	1,0
	12	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,581	13,890	13,212	3,849	90	90	90	0,9	0,2	4,6	0	52,3	2,99	42,9	1,1
	19	<i>Pna2</i> ₁	4	1,590	12,376	14,986	3,786	90	90	90	6,9	6,1	2,9	0	52,5	2,27	42,8	1,3
AMI / UNIVERSAL 1.02	1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,571	17,36	12,54	3,699	90	118,1	90	24	4,9	0,5	31	-5,57	-0,896	-7,02	0
	2	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,559	13,52	14,54	3,641	90	90	90	3,7	2,6	1,1	0	-5,24	-0,960	-6,87	0,31
	3	<i>Pna2</i> ₁	4	1,561	14,63	13,57	3,604	90	90	90	4,4	3	2,1	0	-5,25	-1,10	-6,90	0,32

5.2. Dinitrobenzeny

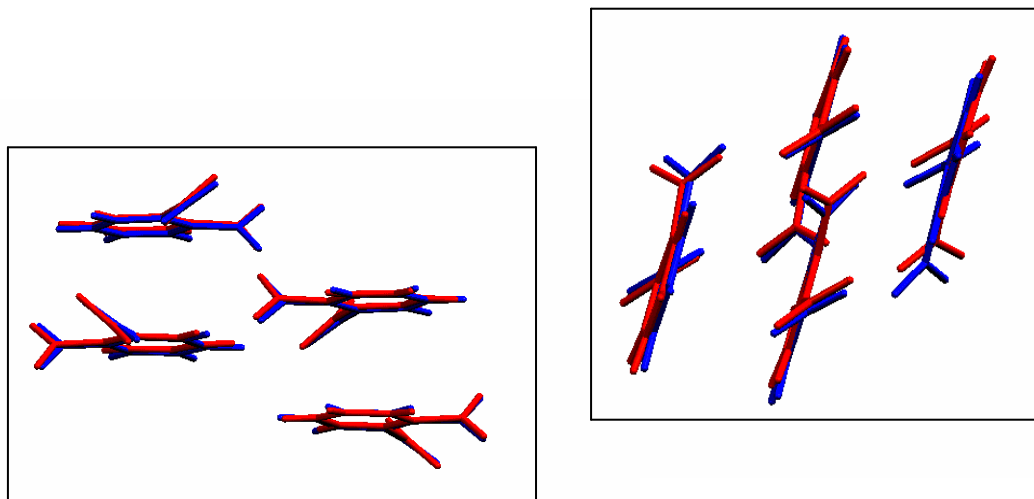
Znane są struktury krystaliczne izomerów *orto*- [104], *meta*- [105, 81], *para*- [106] dinitrobenzenu. *orto*-Dinitrobenzen (*o*-DNB) krystalizuje w grupie $P2_1/c$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Pierścień benzenowy cząsteczki *o*-dinitrobenzenu jest płaski, natomiast obydwie grupy nitrowe odchylone są od płaszczyzny pierścienia w podobny sposób, o około 41° . Cząsteczki tworzą warstwy z odległością pomiędzy środkami pierścieni benzenowych równymi $3,7 \text{ \AA}$. Natomiast w płaszczyźnie cząsteczki utrzymywane są przez bardzo słabe wiązania wodorowe $\text{CH}\cdots\text{O}$, w których odległość $\text{C}\cdots\text{O}$ wynosi $\sim 3,3 \text{ \AA}$.

Przewidywanie dla *o*-DNB prowadzono trzema sposobami (Tab. 5.2.1.). Na rysunku 5.2.1. zaznaczono strzałkami struktury zbliżone do eksperymentalnej. W obliczeniach metodą A (MM) nie znaleziono znanej struktury, pomimo zbieżności parametrów struktury (A2); metoda B (AM1) dała właściwą strukturę krystaliczną w odpowiedniej grupie przestrzennej $P2_1/c$ w minimum energii (B1).



Rys 5.2.1. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *o*-DNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

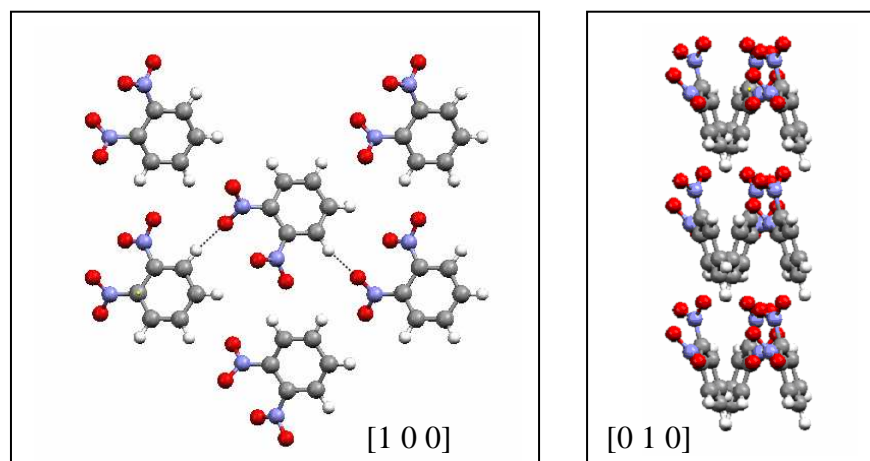
W strukturze B1 sposób upakowania cząsteczek odpowiada strukturze eksperymentalnej kryształu, co jest pokazane na rys. 5.2.2. Obliczenia z dużą dokładnością odtwarzają sieć słabych wiązań wodorowych $\text{CH}\cdots\text{O}$ w kryształach.



Rys. 5.2.2. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-DNB, kolor czerwony – struktura eksperymentalna, kolor niebieski – struktura przewidziana B1.

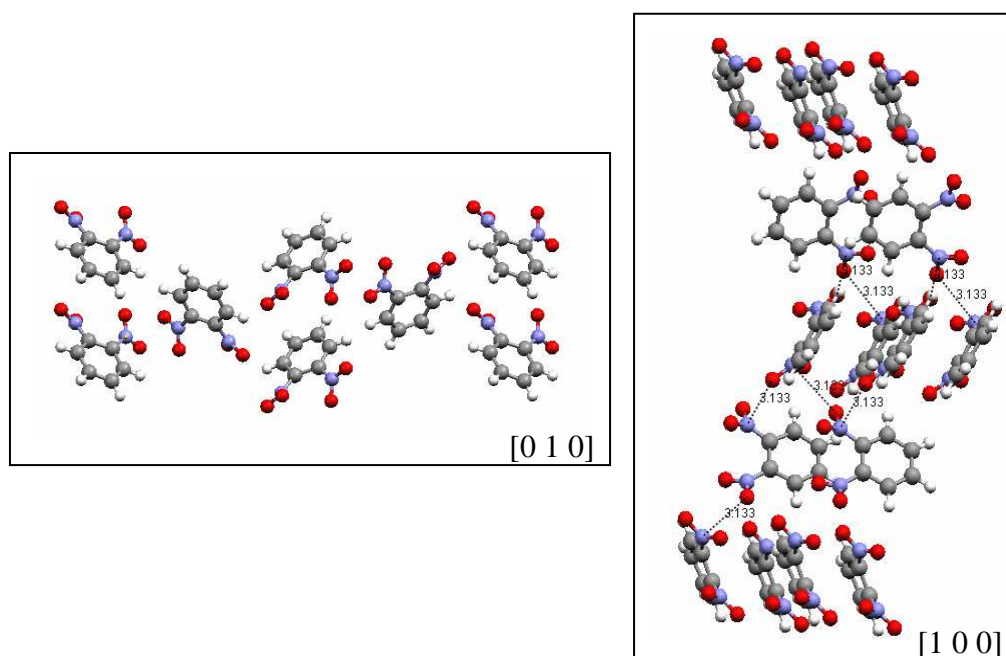
Metodą C (RHF) uzyskano struktury o zbyt małej gęstości, dopiero siódma w kolejności (C7) ma odpowiednią gęstość upakowania i ta właśnie struktura jest podobna do eksperymentalnej. Dodatkowo struktura C7 ma bardzo dobrze przewidziany kąt β (odchylenie 1,2 %). Wartości odchyłeń parametrów zebrane są w tab. 5.2.2. Cząsteczka *o*-DNB nie jest płaska ze względu na przeszkody steryczne i jest dobrze odwzorowana w obu przypadkach. *RMS* konformacyjny cząsteczki w strukturze B1 wynosi 0,080 Å, a C7 równy jest 0,066 Å.

We wszystkich trzech metodach obliczeniowych pojawia się niskoenergetyczna struktura przewidziana w grupie $Pca2_1$ (A1, B2, C8), która może być strukturą polimorficzną. Prezentuje ją rys. 5.2.3. Struktura ta jest podobna do struktury *meta*-dinitrobenzenu. Warstwy cząsteczek, połączonych słabymi oddziaływaniami C-H \cdots O, tworzą stosy. W strukturze brak jednak charakterystycznych dla kryształu *m*-DNB krótkich odległości między tlenami grup nitrowych należącymi do sąsiednich cząsteczek leżących w stosach.



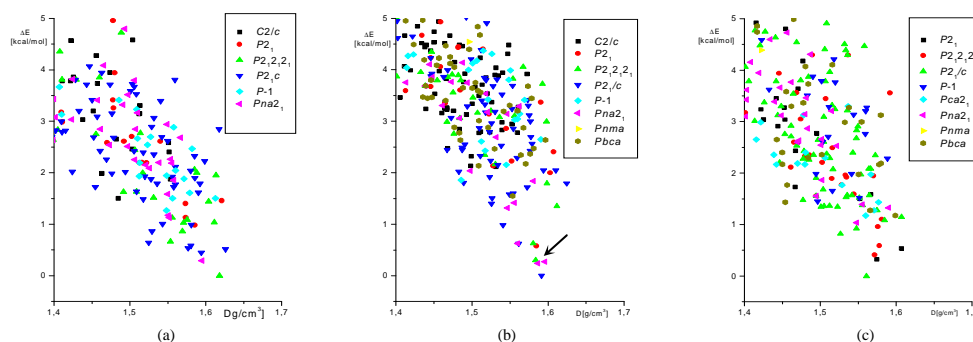
Rys. 5.2.3. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-DNB potencjalnej odmiany polimorficznej B2.

Ciekawą strukturą jest również przewidziana struktura B9 pokazana na rys. 5.2.4. Co prawda nie wyróżnia się ani gęstością upakowania, ani energią, jednakże zawiera specyficzne zygzakowate ułożenie cząsteczek z oddziaływaniami pomiędzy grupami nitrowymi z odległością $-(N)O^{\cdots}N$ równą 3,1 Å. Podobne łańcuchy pojawiają się również w takich związkach jak *p*-dinitrobenzen, *m*-chloronitrobenzen, *m*-bromonitrobenzen. Pomimo, iż dwie grupy nitrowe w cząsteczce są blisko siebie, obydwie równoważnie zaangażowane są w oddziaływania tworząc dwa osobne łańcuchy.



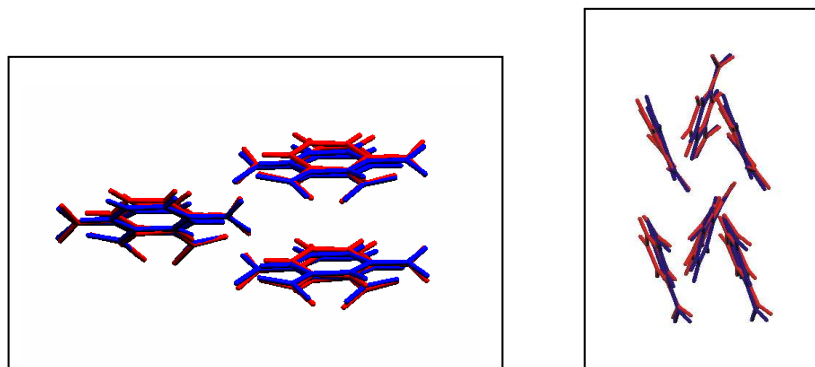
Rys. 5.2.4. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-dinitrobenzenu w potencjalnej odmianie polimorficznej B9.

meta-Dinitrobenzen (*m*-DNB) krystalizuje w grupie $Pna2_1$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej [81]. Dwie grupy nitrowe są odchyłone od płaszczyzny pierścienia o 10 i 13°, co nie wynika z przeszkód sterycznych, lecz z charakterystycznych oddziaływań międzycząsteczkowych między grupami nitrowymi. Najkrótsze odległości O...O wynoszą 3,1 Å (300 K). Wśród trzech metod obliczeniowych najlepszą okazała się metoda B (AM1), szukana struktura została znaleziona jako druga (Tab. 5.2.3. → B2), zaznaczono ją strzałką na rys. 5.2.5.



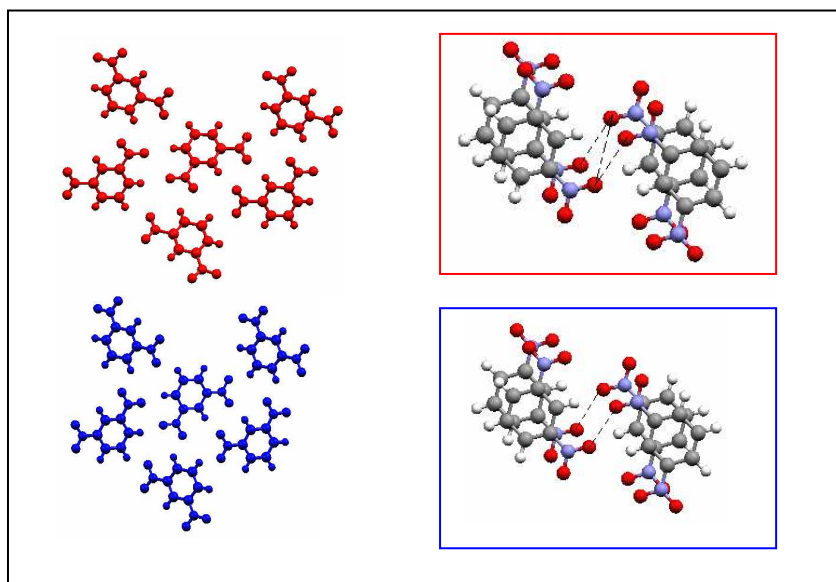
Rys 5.2.5. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane *m*-DNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

Pozostałymi metodami również znaleziono struktury przypominające strukturę znaną z eksperymentu (A3, C10), ale różnice parametrów, między strukturą przewidywaną a eksperymentalną, były zbyt duże (15%), by wynik był satysfakcjonujący. Jest to pokazane w tab. 5.2.4. Rys. 5.2.6. przedstawia rzut struktury przewidzianej nałożony na strukturę uzyskaną z eksperymentu. W obliczeniach zostało również odtworzone wychylenie grup nitrowych ~11-13°, RMS_{Conf} równe jest 0,058 Å.



Rys. 5.2.6. Upakowanie cząsteczek w kryształ *m*-DNB, kolor czerwony – struktura eksperymentalna, kolor niebieski – struktura przewidziana B2.

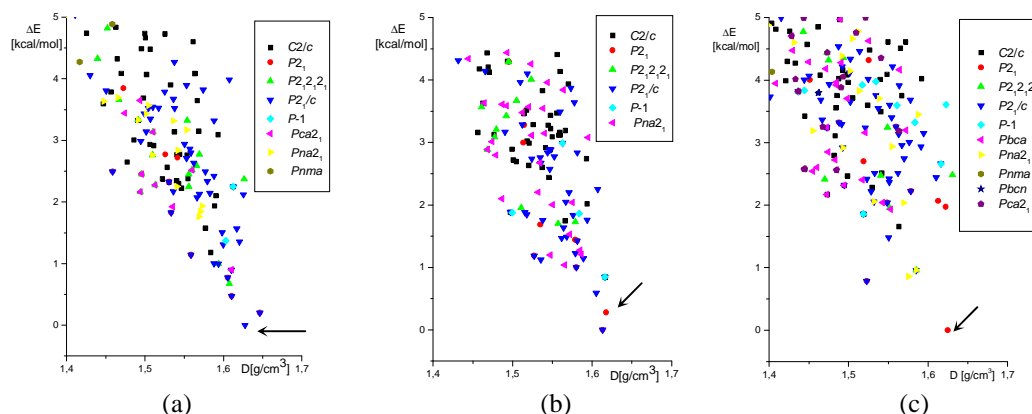
Najniżej energetyczna struktura B1, wśród znalezionych struktur kryształu *m*-DNB, jest podobna do struktury B2, ale ma upakowanie bardziej typu „herringbone” niż „stacking”. Cząsteczki w kryształach są prawie płaskie (odchylenie grup nitrowych wynosi ok. 2°). Nie realizowany jest łańcuch krótkich odległości O··O. Odległości te zachowane są jedynie w parach cząsteczek (3,0 Å), co widać na rys. 5.2.7.



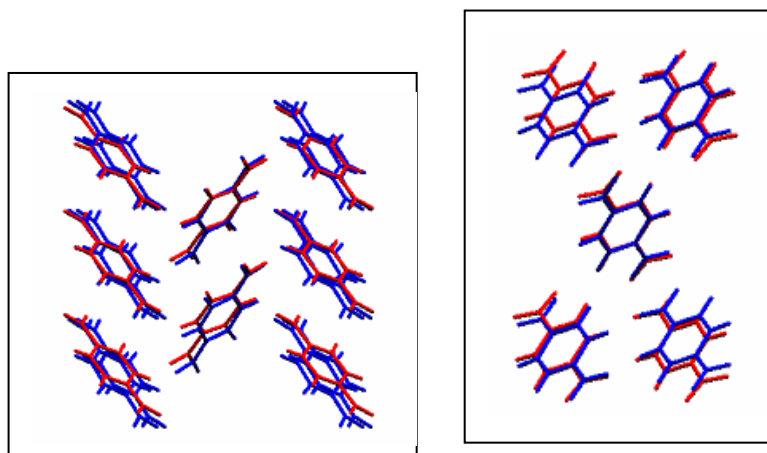
Rys. 5.2.7. Porównanie upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-DNB struktury B1 (kolor niebieski) z eksperymentalną (kolor czerwony), przerywana linia zaznaczono charakterystyczne odległości O··O.

Struktura krystaliczna *para*-dinitrobenzenu (*p*-DNB) jest centrosymetryczna ($P2_1/n$) z 2 cząsteczkami w komórce elementarnej. Cząsteczki w kryształach, podobnie jak w odmianie *orto*- i *meta*-, nie są płaskie, grupy nitrowe są odchylone od płaszczyzny pierścienia o ok. 10°. Struktura prezentuje typ upakowania „herringbone” (w przeciwieństwie do odmian *orto*- i *meta*-, które wykazują upakowanie typu „stacking”), z charakterystycznymi krótkimi odległościami między grupami nitrowymi, $-(N)O··N$, nie przekraczającymi 3,0 Å. W strukturze pojawiają się również słabe wiązania wodorowe C(H)··O o długości 3,3 Å. Strukturę eksperymentalną odtworzono wszystkimi trzema metodami obliczeniowymi. Właściwą strukturę zaznaczono strzałkami na rys. 5.2.8., natomiast w tab. 5.2.5. zebrano parametry struktur o najniższych energiach sieci. Wśród poprawnie przewidzianych struktur A1, B3 i C1 najlepiej odtwarza parametry sieci struktura B3, uzyskana przez optymalizację cząsteczki metodą B (AM1), chociaż błąd w przypadku jednego z parametrów przekroczył 7%.

Odchylenia parametrów struktury przewidzianej względem eksperymentalnej opisano w tab. 5.2.6. Również wychylenie grup nitrowych jest mniejsze niż w strukturze eksperymentalnej. Porównanie struktury B3 ze strukturą eksperymentalną przedstawia rys. 5.2.9. Odległości między grupami nitrowymi są porównywalne, odległość O...N wynosi 3,1 Å, a wartość eksperymentalna - 3,0 Å.



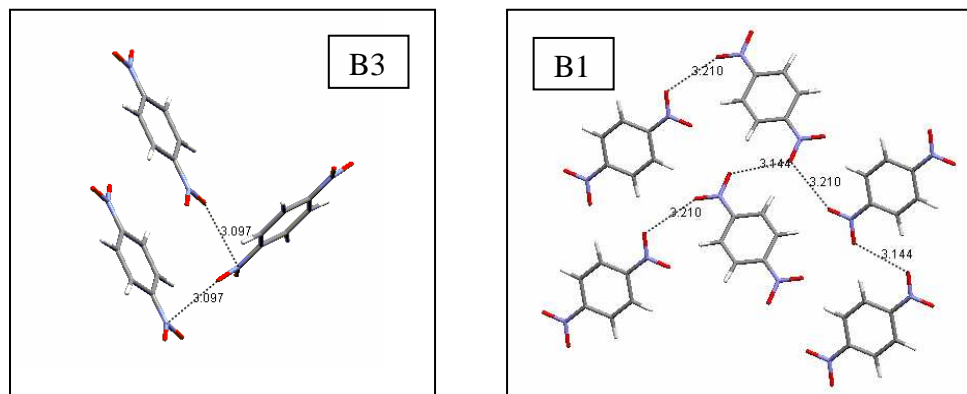
Rys 5.2.8. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane *p*-DNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.



Rys. 5.2.9. Upakowanie cząsteczek w kryształ *p*-DNB, kolor czerwony – struktura eksperymentalna, kolor niebieski – struktura przewidziana B3.

Drugi typ upakowania, jaki pojawia się w okolicach minimum energii w strukturach A2, A3, B1, B2 i C2, to upakowanie bardziej płaskie z krótkimi odległościami -NO...O, w których grupy nitrowe ułożone są w inny sposób niż w strukturze B3. W strukturze B3 kąt między cząsteczkami wynosi około 80°, a atom azotu znajduje się w jednej płaszczyźnie z najbliższą grupą nitrową z sąsiedniej cząsteczki. W strukturze B1 to atom tlenu znajduje się w jednej

płaszczyźnie z oddziałującą grupą nitrową. Struktury te mogą odpowiadać hipotetycznej niskotemperaturowej odmianie polimorficznej. Obie struktury wraz z zaznaczonymi najsilniejszymi oddziaływaniami zostały przedstawione na rys. 5.2.10.



Rys. 5.2.10. Struktura B3 i B1 w kryształach *p*-DNB wraz z krótkimi odległościami międzycząsteczkowymi.

Tab. 5.2.1. Parametry strukturalne kryształu *o*-DNB struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych. W tabeli zgromadzono po 10 struktur o najniższej energii sieci otrzymanych daną metodą, różnicę ΔE obliczano względem struktury znalezionej w minimum globalnym. Najlepiej przewidziane struktury zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>orto</i> -Dinitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P2₁/c</i>	4	1,573	7,945	12,975	7,421	90	111,88	90	-
MM	A1	<i>Pca2₁</i>	4	1,599	14,27	4,015	12,188	90	90	90	0
	A2	<i>P2₁/c</i>	4	1,606	7,989	12,75	7,754	90	61,67	90	0,08
	A3	<i>P-1</i>	2	1,589	6,832	7,868	7,746	63,84	81,52	70,02	0,09
	A4	<i>P-1</i>	2	1,587	7,749	6,839	7,859	70,05	63,99	81,35	0,13
	A5	<i>P-1</i>	2	1,611	7,045	8,007	7,778	118,6	90,22	112,4	0,24
	A6	<i>P2₁</i>	2	1,590	4,235	6,801	12,47	90	102,2	90	0,31
	A7	<i>P2₁</i>	2	1,590	12,42	6,796	4,247	90	78,18	90	0,32
	A8	<i>P-1</i>	2	1,607	7,055	7,778	8,000	61,51	67,37	89,76	0,35
	A9	<i>P2₁</i>	2	1,603	4,008	12,49	6,956	90	89,23	90	0,44
	A10	<i>P-1</i>	2	1,595	7,049	7,823	7,833	61,04	71,04	70,98	0,54
AMI	B1	<i>P2₁/c</i>	4	1,625	7,908	12,87	7,054	90	73,138	90	0
	B2	<i>Pca2₁</i>	4	1,609	14,72	3,806	12,38	90	90	90	0,12
	B3	<i>P-1</i>	2	1,586	7,078	7,923	7,922	60,13	69,36	69,36	0,69
	B4	<i>P2₁/c</i>	4	1,586	7,078	7,939	13,71	90	114,0	90	0,70
	B5	<i>P2₁</i>	2	1,601	7,414	12,64	3,741	90	83,99	90	0,72
	B6	<i>Pca2₁</i>	4	1,614	14,69	3,770	12,48	90	90	90	0,87
	B7	<i>P2₁/c</i>	4	1,616	7,462	12,91	7,180	90	92,87	90	0,97
	B8	<i>P-1</i>	2	1,597	7,797	8,103	7,092	109,6	94,98	119,5	1,07
	B9	<i>P2₁2₁</i>	4	1,601	22,40	5,578	5,578	90	90	90	1,20
	B10	<i>C2/c</i>	8	1,587	13,63	8,102	13,05	90	102,6	90	1,22
RHF	C1	<i>Pbca</i>	8	1,506	8,365	14,48	12,24	90	90	90	0
	C2	<i>C2/c</i>	8	1,515	14,29	5,08	20,31	90	88,254	90	0,15
	C3	<i>P2₁</i>	2	1,502	5,076	10,27	7,581	90	70,18	90	0,18
	C4	<i>P2₁2₁</i>	4	1,502	14,26	5,076	10,27	90	90	90	0,19
	C5	<i>P2₁/c</i>	4	1,562	13,78	7,989	7,107	90	113,9	90	0,38
	C6	<i>P-1</i>	2	1,562	7,951	7,989	7,107	89,80	69,30	60,04	0,38
	C7	<i>P2₁/c</i>	4	1,589	8,095	12,99	7,132	90	110,5	90	0,56
	C8	<i>Pca2₁</i>	4	1,550	14,79	3,966	12,28	90	90	90	0,65
	C9	<i>P2₁/c</i>	4	1,559	8,060	8,496	10,47	90	93,34	90	0,90
	C10	<i>Pbca</i>	8	1,508	7,469	12,37	16,03	90	90	90	0,91

Tab. 5.2.2. Odchylenia wartości parametrów struktur *o*-DNB przewidzianych od eksperymentalnej oraz RMS_{Conf} cząsteczek.

	$\Delta(a-a_0)/a_0$	$\Delta(b-b_0)/b_0$	$\Delta(c-c_0)/c_0$	$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$	RMS _{Conf}
B1	0,033	-0,005	-0,008	-0,045	0,080
C7	0,01	0,019	0,001	-0,012	0,066

Tab. 5.2.3. Parametry struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych dla kryształu *m*-DNB. Najlepiej przewidziane struktury zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Dinitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>Pna2₁</i>	4	1,643	14,02	13,18	3,68	90	90	90	-
MM	A1	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,618	11,64	5,109	11,60	90	90	90	0
	A2	<i>Pna2₁</i>	4	1,595	11,85	5,103	11,57	90	90	90	0,29
	A3	<i>P2₁/c</i>	4	1,594	4,259	11,68	14,39	90	78,04	90	0,45
	A4	<i>P2₁/c</i>	4	1,626	10,96	12,23	5,234	90	78,23	90	0,52
	A5	<i>P2₁/c</i>	4	1,577	11,10	13,32	4,790	90	90,32	90	0,54
	A6	<i>P2₁/c</i>	4	1,580	13,34	6,711	8,233	90	73,41	90	0,58
	A7	<i>P2₁/c</i>	4	1,525	6,465	15,91	7,118	90	90,19	90	0,64
	A8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,554	11,27	4,437	14,38	90	90	90	0,66
	A9	<i>P2₁/c</i>	4	1,529	7,488	16,12	6,475	90	69,12	90	0,86
	A10	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,569	13,44	3,990	13,27	90	90	90	0,87
AM1	B1	<i>P2₁/c</i>	4	1,593	3,754	12,28	17,00	90	63,44	90	0
	B2	<i>Pna2₁</i>	4	1,585	14,44	13,35	3,654	90	90	90	0,27
	B3	<i>Pna2₁</i>	4	1,597	12,57	15,16	3,668	90	90	90	0,29
	B4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,582	14,40	13,34	3,673	90	90	90	0,34
	B5	<i>P2₁</i>	2	1,584	12,59	7,329	3,831	90	94,48	90	0,76
	B6	<i>Pna2₁</i>	4	1,561	7,418	13,78	6,998	90	90	90	0,79
	B7	<i>P2₁/c</i>	4	1,561	15,64	6,998	7,418	90	61,70	90	0,79
	B8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,580	7,347	3,830	25,11	90	90	90	0,82
	B9	<i>P2₁/c</i>	4	1,541	7,877	24,61	3,782	90	98,87	90	1,12
	B10	<i>Pna2₁</i>	4	1,549	7,530	13,10	7,303	90	90	90	1,28
RHF	C1	<i>P2₁/c</i>	4	1,560	6,979	7,369	13,91	90	89,73	90	0
	C2	<i>Pca2₁</i>	4	1,559	13,89	6,993	7,367	90	90	90	0,002
	C3	<i>P2₁</i>	2	1,573	3,992	7,082	13,30	90	70,48	90	0,32
	C4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,571	7,074	25,05	4,011	90	90	90	0,409
	C5	<i>P2₁</i>	2	1,606	10,99	5,796	5,639	90	75,11	90	0,54
	C6	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,577	5,587	6,070	20,86	90	90	90	0,59
	C7	<i>P2₁/c</i>	4	1,526	7,802	24,62	4,163	90	113,9	90	0,83
	C8	<i>P2₁/c</i>	4	1,547	25,529	4,025	7,020	90	89,84	90	0,93
	C9	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,575	11,882	5,746	10,37	90	90	90	0,96
	C10	<i>Pna2₁</i>	4	1,548	11,820	14,57	4,185	90	90	90	1,04

Tab. 5.2.4. Odchylenia wartości parametrów struktur przewidzianych *m*-DNB od eksperymentalnej oraz RMS_{Conf} cząsteczki najlepiej przewidzianej struktury. Parametr *p* oznacza odpowiadające sobie długości komórki elementarnej.

	$\Delta(p-p_0)/p_0$: (p- a, b, c)			$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$	RMS_{Conf}
A3	0,026	-0,114	0,157	0,187	-
B2	0,03	0,013	-0,007	0	0,058
C10	-0,157	0,105	0,137	0	-

Tab. 5.2.5. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *p*-DNB. Najlepiej przewidziane struktury zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Dinitrobenzen	Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]	
Eksperyment	<i>P</i> ₂₁ / <i>n</i>	2	1,670	10,941	5,3813	5,6684	90	92,116	90	-	
MM	A1	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,628	10,89	6,116	10,95	90	109,0	90	0
	A2	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,646	12,22	6,890	8,117	90	82,85	90	0,2
	A3	<i>P</i> ₂₁	2	1,646	4,058	6,890	12,22	90	82,85	90	0,2
	A4	<i>P</i> ₂₁	2	1,611	6,971	8,196	6,873	90	118,0	90	0,47
	A5	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,610	12,31	8,195	6,874	90	91,49	90	0,47
	A6	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	1,607	6,955	12,29	8,128	90	90	90	0,67
	A7	<i>P</i> ₂₁	2	1,606	6,577	6,909	8,113	90	70,58	90	0,77
	A8	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,610	12,70	8,305	6,575	90	89,97	90	0,9
	A9	<i>Pca</i> ₂₁	4	1,610	6,576	8,305	12,70	90	90	90	0,9
	A10	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	1,594	10,72	10,81	6,041	90	90	90	0,99
AMI	B1	<i>P</i> ₂₁	2	1,613	13,28	7,065	3,808	90	75,49	90	0
	B2	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,613	12,87	7,066	7,615	90	87,86	90	0
	B3	<i>P</i> ₂₁	2	1,618	5,767	5,663	10,59	90	94,27	90	0,28
	B4	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,605	3,909	6,871	27,71	90	69,12	90	0,59
	B5	<i>P</i> -1	2	1,616	7,965	7,457	6,577	83,07	87,83	62,97	0,84
	B6	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	8	1,616	17,53	9,717	8,867	90	66,12	90	0,85
	B7	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,616	10,14	19,43	4,033	90	119,6	90	0,85
	B8	<i>P</i> ₂₁	2	1,580	7,173	8,159	6,881	90	61,31	90	1,00
	B9	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,580	12,59	8,160	6,88	90	90,04	90	1,00
	B10	<i>Pna</i> ₂₁	4	1,566	26,25	3,723	7,297	90	90	90	1,04
RHF	C1	<i>P</i> ₂₁	2	1,625	11,62	5,654	5,793	90	64,46	90	0
	C2	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,523	10,61	10,69	6,679	90	75,41	90	0,79
	C3	<i>P</i> ₂₁	2	1,523	5,512	10,684	6,6798	90	68,69	90	0,79
	C4	<i>Pna</i> ₂₁	4	1,575	12,24	5,268	10,99	90	90	90	0,86
	C5	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,585	5,644	11,41	10,93	90	89,99	90	0,96
	C6	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	1,585	11,41	5,645	10,93	90	90	90	0,96
	C7	<i>Pna</i> ₂₁	4	1,585	11,41	5,645	10,93	90	90	90	0,96
	C8	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	1,550	4,336	6,911	27,60	90	60,53	90	1,48
	C9	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	8	1,563	21,31	6,028	11,24	90	98,46	90	1,66
	C10	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	8	1,519	17,39	12,21	7,218	90	106,4	90	1,86

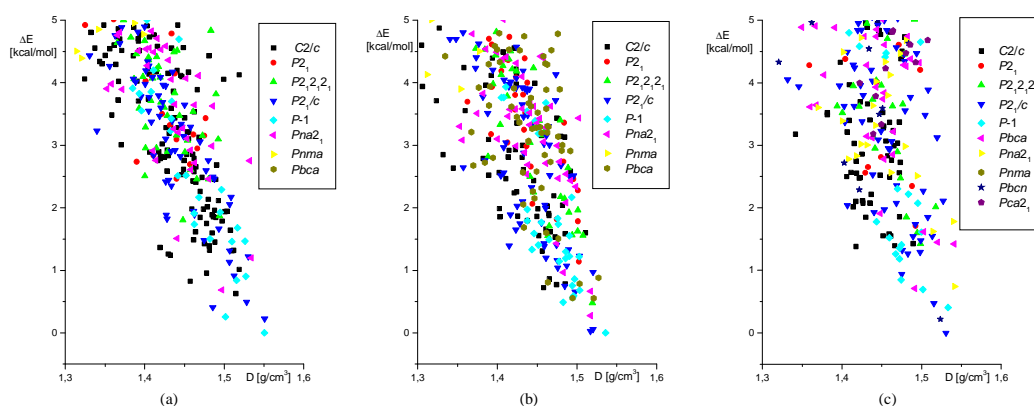
Tab. 5.2.6. Odchylenia wartości parametrów struktur przewidzianych *m*-DNB od eksperymentalnej, parametr *p* oznacza odpowiadające sobie długości komórki elementarnej.

	$\Delta(p-p_0)/p_0; (p- a, b, c)$			$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$	RMS _{Conf}
A1	-0,005	0,137	-0,033	0,183	-
B3	-0,032	0,072	-0,001	0,023	0,14
C1	0,062	0,051	0,022	0,254	-

5.3. Nitrofenole

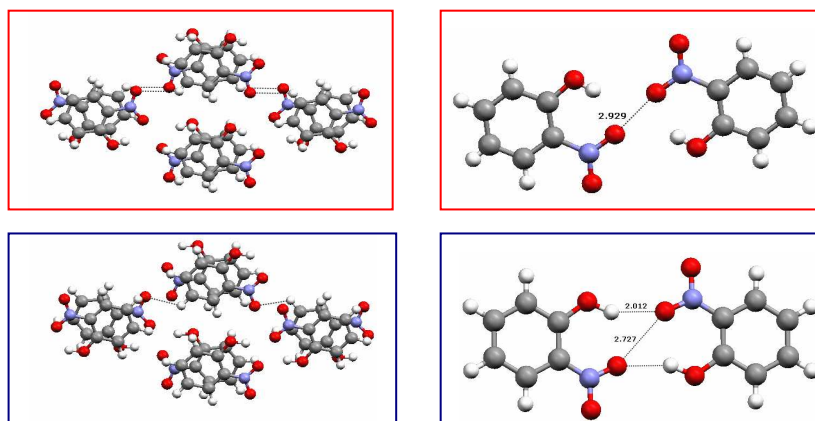
ortho-Nitrofenol (*o*-NF) krystalizuje w grupie $P2_1/a$ z 4 cząsteczkami w komórce elementarnej [107]. Płaskie cząsteczki tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe o długości 2,6 Å. Cząsteczki są ułożone w warstwy. W warstwach utrzymywane są przez oddziaływania grup nitrowych (odległość między $O\cdots O$ wynosi 2,9 Å) i słabych wiązań wodorowych $CH\cdots O$ (3,3 Å).

We wszystkich trzech metodach przewidywania uzyskane struktury mają większą gęstość niż struktura eksperymentalna, co pokazuje tab. 5.3.1. Właściwa struktura nie została odtworzona. Rys. 5.3.1. przedstawia otrzymane najniższej energetyczne struktury w funkcji gęstości upakowania.



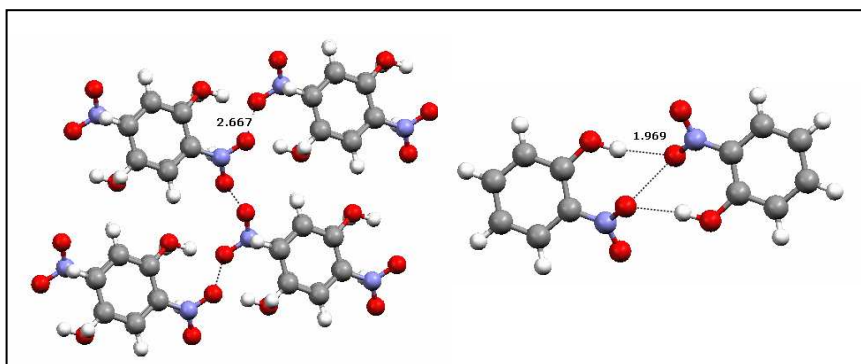
Rys 5.3.1. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane *o*-NF w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

W dwóch najniższej energetycznych strukturach obliczonych metodą C, a odpowiadającym grupom przestrzennym $P2_1/c$ i $Pbcn$, odtworzono dimery cząsteczek leżących w pozycji „głowa do ogona” względem grupy nitrowej. Struktury te są podobne do eksperymentalnej, ale nie identyczne. W obu przypadkach płaskie cząsteczki układają się w łańcuchy połączone słabymi wiązaniami wodorowymi $CH\cdots O$. W strukturze przewidywanej grupy nitrowe, oprócz zaangażowania w oddziaływania $-NO\cdots O$, tworzą wiązania wodorowe. Grupa hydroksylowa uczestniczy zarówno w wiązaniu wodorowym wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowym, co przedstawia rys. 5.3.2. W strukturze rzeczywistej brak jest międzycząsteczkowych wiązań wodorowych $O-H\cdots O(N)$.



Rys. 5.3.2. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-NF struktury eksperymentalnej (na górze rysunku) i przewidywanej C1 (na dole rysunku) z zaznaczonymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

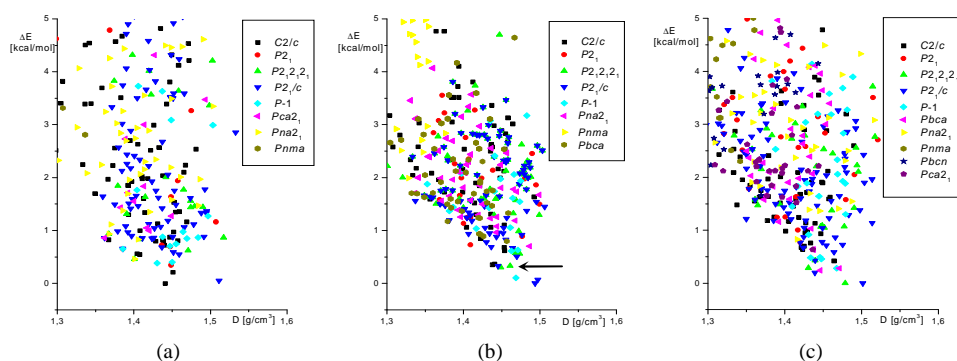
W strukturach, w grupie przestrzennej *P*-1, znalezionych wszystkimi trzema metodami (A1, B1 i C3), do najważniejszych oddziaływań należą wspomniane wiązania wodorowe między grupą hydroksylową i grupą nitrową sąsiadujących cząsteczek ($\text{H}\cdots\text{O}$ 1,97 Å) oraz bardzo krótkie odległości między tlenami grup nitrowych równej 2,67 Å. Powoduje to wychylenie się grup nitrowych o około 40° i hydroksylowych o 5°.



Rys. 5.3.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe w przewidywanej strukturze C3 w *o*-NF.

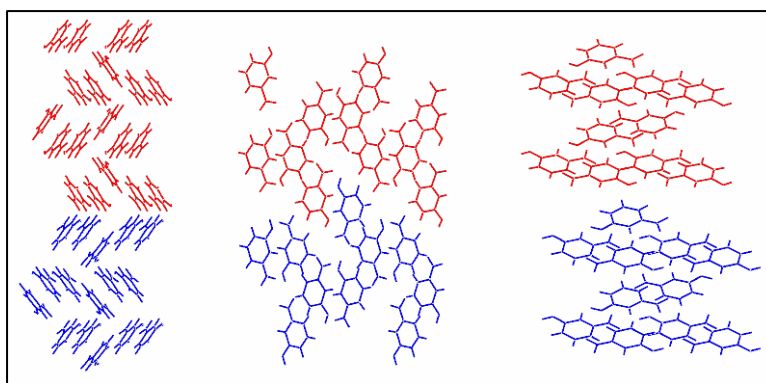
Jedną z najniższej energetycznych struktur przewidzianych może być niskotemperaturową odmianą polimorficznymi *o*-NF, tym bardziej, iż przewidziane struktury mają znacznie wyższą gęstość upakowania cząsteczek niż nieprzewidziana struktura rzeczywista.

Znane są dwie odmiany polimorficzne *meta*-nitrofenolu (*m*-NF): forma rombowa (*orto*) [95] i forma jednoskośna (*mono*) [108]. W obu odmianach występują łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi O-H \cdots O. Oprócz tego tworzą się słabe wiązania C-H \cdots O i O-H \cdots O jak również oddziaływania O \cdots N między grupą nitrową i hydroksylową. Wyniki przewidywań, zaprezentowane w tab. 5.3.2. i na rys. 5.3.4., nie dały zadowalających efektów.



Rys 5.3.4. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane *m*-NF w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

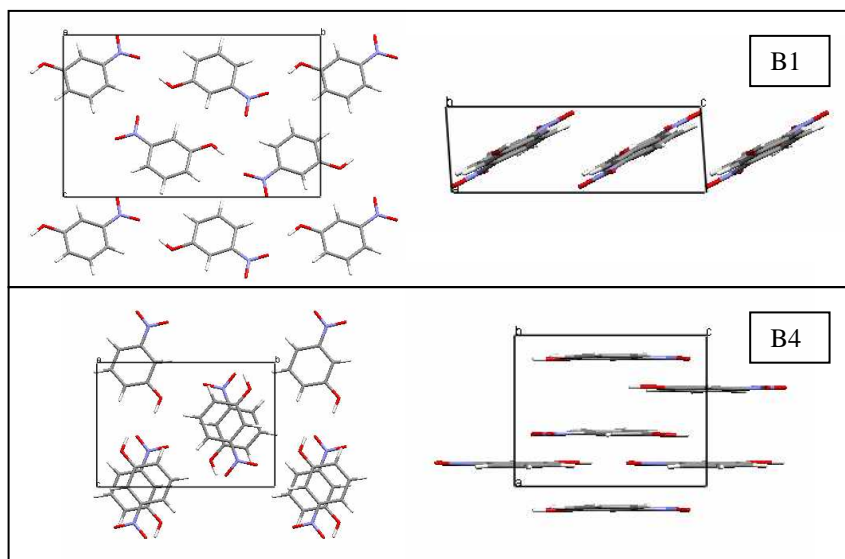
Nie udało się odtworzyć formy *mono* kryształu, forma *orto* odtworzona została metodą B. Struktura B6 odpowiada strukturze rzeczywistej, ale nie jest „nakładalna”, struktury są swoimi lustrzanymi odbiciami. Odtworzenie wszystkich oddziaływań międzycząsteczkowych nie pozwala na odtworzenie kierunku upakowywania się cząsteczek w tej niecentrosymetrycznej strukturze.



Rys. 5.3.5. Upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-NF, kolor czerwony – struktura eksperymentalna formy orto, kolor niebieski – struktura przewidziana B6.

Niżej energetyczne struktury uzyskane metodą B odtwarzają również łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi. W tych strukturach łańcuchy nie są ułożone w „jodełkę”, ale są równoległe lub leżą naprzemianlegle

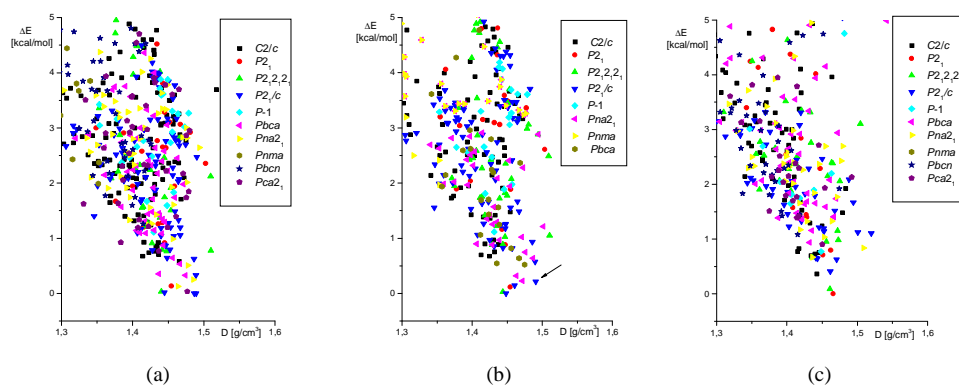
płasko nad sobą. Przykładem może być tu struktura B1 i B4 pokazane na rys.5.3.6.



Rys. 5.3.6. Przewidywane struktury B1 i B4 kryształu *m*-NF.

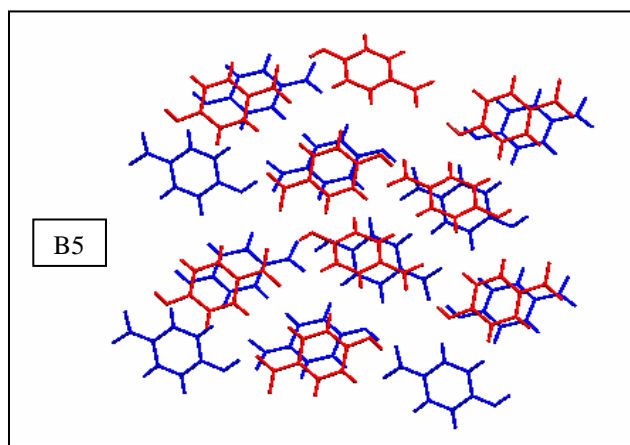
Nie odtworzenie formy wysokotemperaturowej *mono* wynika prawdopodobnie z większego udziału entropii w energii swobodnej tego kryształu. Stosowana metoda przewidywań nie uwzględnia wartości entropii i oblicza jedynie energię kryształu.

Znane są dwie odmiany polimorficzne *para*-nitrofenolu [77-81]. W obu strukturach zwraca uwagę łańcuch cząsteczek związanych wiązaniem wodorowym z odległością $O(H)\cdots O$ równą 2,8 Å. W odmianie β tworzą się stosy płasko ułożonych cząsteczek równoważnych translacyjnie. W odmianie α , dimery antyrównoległych cząsteczek ułożone są w „jodełkę”. Bardziej szczegółowy opis struktur kryształu *p*-NF znajduje się w rozdziale wcześniejszym.



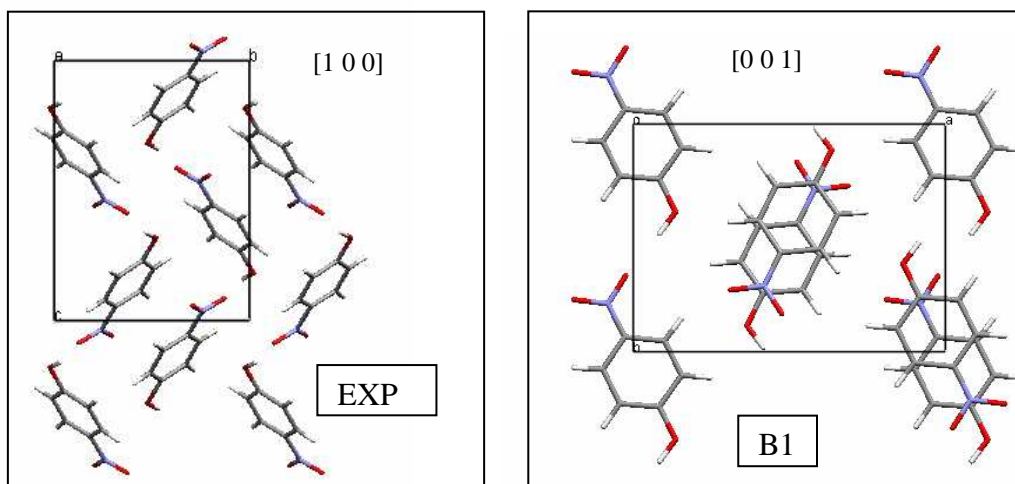
Rys 5.3.7. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane *p*-NF w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

Rezultaty przewidywań struktur *p*-nitrofenolu pokazano na rys. 5.3.7. i w tab. 5.3.3. Wśród struktur nie znaleziono właściwej struktury, ale struktury A1 i B5 (o dużej gęstości upakowania) odtwarzają główny motyw silnych wiązań wodorowych struktury β . W strukturze B5, porównanej na rys. 5.3.8. ze strukturą rzeczywistą, wiązania wodorowe O(H)···O mają długość 3,0 Å, a cząsteczki zwrócone do siebie „głowa do głowy” układają się w stopy.



Rys. 5.3.8. Upakowanie cząsteczek w kryształach *p*-NF, kolor czerwony – struktura formy β , kolor niebieski – struktura przewidziana B5.

Struktury B1 i A3 mają zbliżone parametry strukturalne do parametrów odmiany α nie jest to jednak ta sama struktura. Występują w niej podobne dimery cząsteczek położonych względem siebie „głową do ogona”, ale cząsteczki są ułożone całkiem płasko w stopy. Struktura B1 pokazana jest na rys. 5.3.9.



Rys. 5.3.9. Upakowanie cząsteczek w strukturze eksperymentalnej α *p*-nitrofenolu i strukturze przewidzianej B1.

Brak sukcesu w przewidywaniu struktury formy wysokotemperaturowej α , podobnie jak w przypadku m-NF, można wytłumaczyć nieuwzględnieniem entropii w obliczeniach energii swobodnej kryształu.

Tab. 5.3.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *o*-NF. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

orto-Nitrofenol		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P2₁/a</i>	4	1,494	6,876	14,389	6,439	90	103,79	90	-
MM	A1	<i>P-1</i>	2	1,550	6,922	7,821	7,283	113,1	114,5	101,4	0
	A2	<i>P2₁/c</i>	4	1,551	6,952	13,15	7,157	90	65,57	90	0,23
	A3	<i>P-1</i>	2	1,502	6,388	9,120	6,650	90,62	110,7	119,4	0,26
	A4	<i>P2₁/c</i>	4	1,486	6,618	15,71	6,305	90	108,4	90	0,41
	A5	<i>P2₁/c</i>	4	1,528	7,488	11,49	7,185	90	102,0	90	0,50
	A6	<i>C2/c</i>	8	1,514	9,206	11,63	11,41	90	86,91	90	0,63
	A7	<i>Pna2₁</i>	4	1,497	7,527	13,46	6,093	90	90	90	0,69
	A8	<i>C2/c</i>	8	1,457	6,551	12,36	16,15	90	104,1	90	0,83
	A9	<i>P-1</i>	2	1,515	7,605	7,041	6,944	68,90	65,60	68,14	0,84
	A10	<i>P-1</i>	2	1,527	6,511	7,349	7,149	84,26	81,87	63,38	0,90
AMI	B1	<i>P-1</i>	2	1,536	7,746	7,005	7,214	114,0	111,0	103,0	0
	B2	<i>P2₁/c</i>	4	1,517	3,600	12,10	14,79	90	109,1	90	0,03
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,520	12,14	14,13	3,611	90	78,72	90	0,06
	B4	<i>Pna2₁</i>	4	1,517	10,04	15,53	3,907	90	90	90	0,27
	B5	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,519	3,797	13,99	11,44	90	90	90	0,48
	B6	<i>P-1</i>	2	1,483	8,101	6,916	6,407	70,05	74,57	69,45	0,49
	B7	<i>Pbca</i>	8	1,521	6,346	14,48	13,22	90	90	90	0,55
	B8	<i>Pbca</i>	8	1,494	14,08	12,64	6,945	90	90	90	0,56
	B9	<i>P-1</i>	2	1,495	10,11	7,712	4,005	97,21	93,40	90,68	0,56
	B10	<i>P-1</i>	2	1,496	7,207	6,104	8,130	117,3	100,1	93,55	0,59
RHF	C1	<i>P2₁/c</i>	4	1,531	7,158	14,16	5,990	90	96,46	90	0
	C2	<i>Pbcn</i>	8	1,524	14,15	6,946	12,34	90	90	90	0,22
	C3	<i>P-1</i>	2	1,533	7,453	6,957	7,172	112,7	102,1	108,4	0,4
	C4	<i>P2₁/c</i>	4	1,515	7,362	12,14	6,914	90	80,68	90	0,47
	C5	<i>P-1</i>	2	1,502	8,166	6,213	8,999	102,1	117,0	117,1	0,7
	C6	<i>Pbca</i>	8	1,491	14,41	7,106375	12,09	90	90	90	0,71
	C7	<i>Pna2₁</i>	4	1,541	11,27	13,85	3,839	90	90	90	0,74
	C8	<i>P-1</i>	2	1,474	8,449	6,319	8,312	104,3	118,1	111,4	0,85
	C9	<i>P2₁/c</i>	4	1,475	9,240	12,04	5,739	90	101,4	90	0,94
	C10	<i>P-1</i>	2	1,472	8,742	8,762	4,838	102,2	119,2	90,14	1,18

Tab. 5.3.2. Parametry sieci struktur eksperymentalnych i przewidzianych kryształu *m*-NF. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

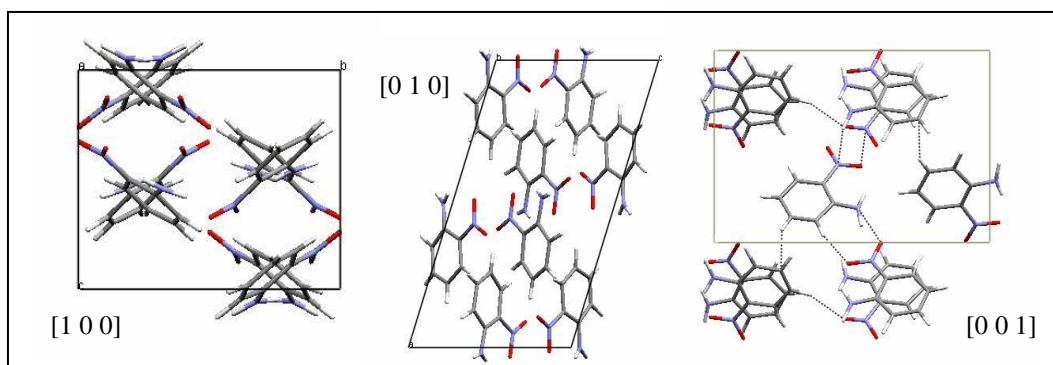
<i>meta</i> -Nitrofenol	Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]	
Eksperyment	mono	<i>P2₁/n</i>	4	1,492	8,137	6,873	11,204	90	98,09	90	-
	orto	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,505	8,108	6,728	11,251	90	90	90	-
MM	A1	<i>C2/c</i>	8	1,441	14,13	8,422	11,17	90	105,4	90	0
	A2	<i>P2₁/c</i>	4	1,511	7,120	13,48	7,166	90	117,3	90	0,05
	A3	<i>C2/c</i>	8	1,451	13,90	7,388	13,71	90	64,83	90	0,21
	A4	<i>P2₁</i>	2	1,449	6,619	11,57	4,191	90	83,64	90	0,34
	A5	<i>P-1</i>	2	1,430	7,657	8,112	6,845	113,7	115,2	99,21	0,38
	A6	<i>P-1</i>	2	1,450	7,412	8,069	6,942	113,6	110,6	103,9	0,40
	A7	<i>Pna2₁</i>	4	1,401	14,79	7,000	6,373	90	90	90	0,46
	A8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,401	7,000	6,373	14,79	90	90	90	0,46
	A9	<i>P2₁/c</i>	4	1,459	6,823	7,697	12,52	90	74,42	90	0,55
	A10	<i>C2/c</i>	8	1,407	14,02	6,939	14,89	90	65,02	90	0,55
AM1	B1	<i>P2₁/c</i>	4	1,494	3,733	15,83	10,49	90	86,16	90	0
	B2	<i>P2₁/c</i>	4	1,497	7,007	14,40	6,942	90	118,3	90	0,07
	B3	<i>P-1</i>	2	1,469	7,391	7,306	6,98	98,34	105,2	115,2	0,10
	B4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,449	6,877	11,20	8,276	90	90	90	0,30
	B5	<i>P2₁/c</i>	8	1,445	11,39	8,278	6,899	90	79,37	90	0,33
	B6	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,461	8,27	6,906	11,07	90	90	90	0,33
	B7	<i>C2/c</i>	8	1,438	14,05	7,355	13,69	90	114,7	90	0,35
	B8	<i>C2/c</i>	8	1,440	12,39	8,271	13,81	90	64,99	90	0,37
	B9	<i>P2₁/c</i>	4	1,470	12,981	11,378	4,295	90	82,254	90	0,50
	B10	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,474	15,989	3,567	10,992	90	90	90	0,56
RHF	C1	<i>P2₁/c</i>	4	1,501	6,906	14,42	6,961	90	117,4	90	0
	C2	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,479	11,30	8,240	6,708	90	90	90	0
	C3	<i>P2₁/c</i>	4	1,439	9,227	8,252	8,442	90	87,09	90	0,20
	C4	<i>Pbca</i>	8	1,446	12,75	14,57	6,877	90	90	90	0,24
	C5	<i>Pbca</i>	8	1,471	12,60	14,36	6,943	90	90	90	0,28
	C6	<i>P-1</i>	2	1,468	7,042	8,261	7,414	109,1	105,8	116,9	0,29
	C7	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,431	6,164	14,82	7,067	90	90	90	0,29
	C8	<i>C2/c</i>	8	1,464	13,70	7,024	14,75	90	62,74	90	0,42
	C9	<i>P2₁/c</i>	4	1,439	8,246	12,91	6,030	90	89,99	90	0,43
	C10	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,439	12,91	8,246	6,030	90	90	90	0,43

Tab. 5.3.3. Parametry sieci struktur eksperymentalnych i przewidzianych kryształu *p*-NF. Najlepiej przewidziane struktury zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>para</i> -Nitrofenol	Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]	
Eksperyment	α	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,483	6,143	8,882	11,728	90	103,3	90	-
	β	<i>P</i> _{2₁/n}	4	1,501	3,779	11,070	14,736	90	92,85	90	-
MM	A1	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,489	3,886	10,25	15,72	90	97,84	90	0
	A2	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,487	12,82	12,77	3,979	90	107,4	90	0
	A3	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,445	6,876	8,388	11,58	90	73,19	90	0,02
	A4	<i>Pca</i> 2 ₁	4	1,477	15,64	4,996	8,006	90	90	90	0,03
	A5	<i>P</i> _{2₁/2₁}	4	1,440	11,12	8,390	6,878	90	90	90	0,03
	A6	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,464	7,402	11,39	7,487	90	90	90	0,13
	A7	<i>P</i> _{2₁}	4	1,454	8,274	10,98	3,803	90	66,88	90	0,13
	A8	<i>Pna</i> 2 ₁	2	1,485	10,02	16,45	3,775	90	90	90	0,25
	A9	<i>Pbca</i>	4	1,474	16,58	6,783	11,15	90	90	90	0,33
	A10	<i>P</i> _{2₁/c}	8	1,489	12,84	12,77	3,923	90	105,2	90	0,33
AMI	B1	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,448	11,588	8,381	6,877	90	107,2	90	0
	B2	<i>P</i> _{2₁/2₁}	4	1,444	8,381	11,10	6,876	90	90	90	0,03
	B3	<i>P</i> _{2₁}	2	1,454	8,277	10,97	3,789	90	112,6	90	0,11
	B4	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,461	10,87	8,300	7,062	90	96,9	90	0,14
	B5	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,490	15,53	10,26	3,919	90	97,12	90	0,21
	B6	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,472	15,06	3,680	11,32	90	90	90	0,23
	B7	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,463	7,405	11,39	7,483	90	90	90	0,32
	B8	<i>Pbca</i>	8	1,475	11,14	16,56	6,788	90	90	90	0,52
	B9	<i>Pbca</i>	8	1,435	15,83	11,63	6,990	90	90	90	0,55
	B10	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,490	12,37	12,73	3,936	90	88,66	90	0,57
RHF	C1	<i>P</i> _{2₁}	2	1,466	7,698	10,86	3,787	90	95,39	90	0
	C2	<i>P</i> _{2₁/2₁}	4	1,461	11,08	6,867	8,308	90	90	90	0,09
	C3	<i>C</i> _{2/c}	8	1,442	12,41	8,259	12,84	90	103,3	90	0,37
	C4	<i>P</i> _{2₁/c}	2	1,462	7,821	8,465	9,563	90	86,61	90	0,41
	C5	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,471	8,274	11,65	7,402	90	61,69	90	0,63
	C6	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,443	6,285	12,46	8,248	90	97,90	90	0,65
	C7	<i>P</i> _{2₁/c}	4	1,441	6,781	11,75	8,269	90	103,3	90	0,66
	C8	<i>P</i> _{2₁/2₁}	4	1,436	12,51	8,246	6,238	90	90	90	0,67
	C9	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,436	12,51	8,246	6,238	90	90	90	0,67
	C10	<i>C</i> _{2/c}	8	1,434	12,30	8,240	13,45	90	70,88	90	0,70

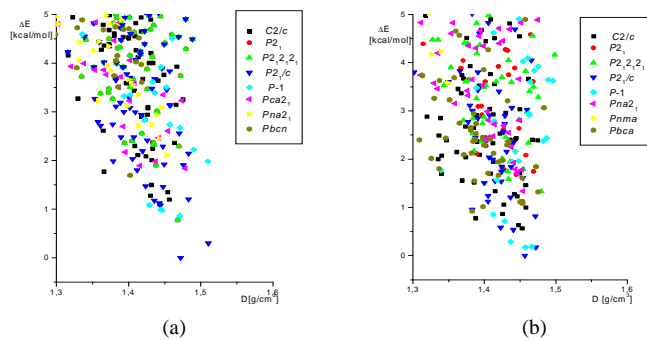
5.4. Nitroaniliny

o-Nitroanilina (*o*-NA) występuje w trzech odmianach polimorficznych (alfa, beta, gamma) [109]. Formy β i γ są trwałe, a odmiana α – nietrwała w temperaturze pokojowej. Forma γ *orto*-nitroaniliny (*o*-NA) krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/a$ z dwiema niezależnymi cząsteczkami w jednostce asymetrycznej [110]. Do najważniejszych oddziaływań w kryształach należą: wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe o długości $N(H)\cdots O$ równej 2,7 Å, wiązanie wodorowe między grupą nitrową i anilinową cząsteczek sąsiadujących w jednej warstwie o długości równej 3,0 Å, jak również między antyrównoległe leżącymi grupami nitrowymi z odległościami między atomem tlenu i azotu równą 3,0 Å. Upakowanie cząsteczek w kryształach pokazano na rys. 5.4.1. Odmiana β kryształu *o*-NA krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej co forma γ , różnica w stałych sieciowych jest niewielka, ale widać różnice w geometrii samej cząsteczki w obrębie grup $-NO_2$ i $-NH_2$ [111]. Struktura formy α nie jest znana.



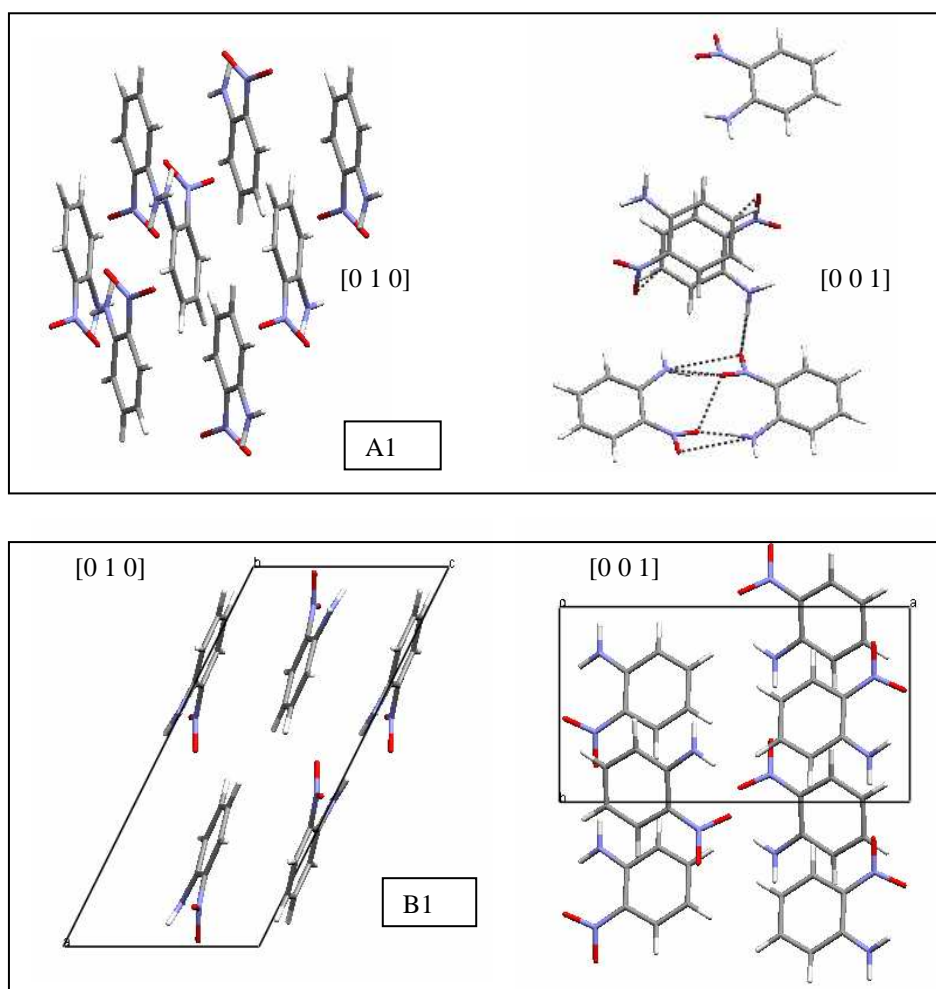
Rys 5.4.1. Rzuty formy γ struktury *o*-nitroaniliny.

W przewidywaniach, których wyniki zgromadzono w tab. 5.4.1. i na rys. 5.4.2., nie znaleziono właściwej struktury. Również obliczenia z dwiema cząsteczkami w jednostce asymetrycznej nie dały pozytywnego wyniku.



Rys 5.4.2. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *o*-NA w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1.

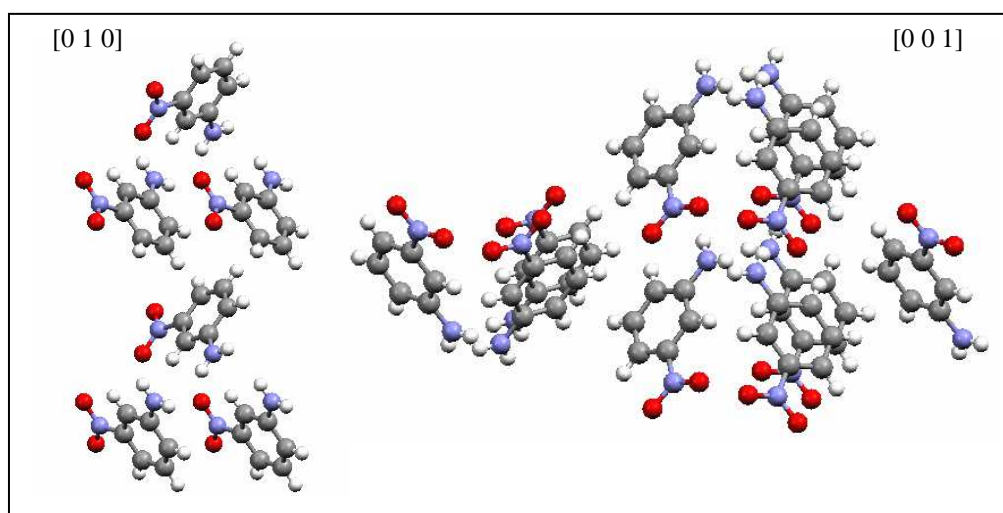
W najniższych energetycznych przewidywanych strukturach cząsteczki ułożone są płasko nad sobą. Zarówno w strukturze A1 jak i B1 występują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe O \cdots H-N z odległością O \cdots N równą 3,0 Å. W strukturze B1 występują również oddziaływania grup nitrowych z odległością O \cdots O równą 3,0 Å. Struktury A1 i B1 pokazane są na rys. 5.4.3.



Rys. 5.4.3. Upakowanie cząsteczek w przewidywanych A1 i B1 strukturach *o*-NA.

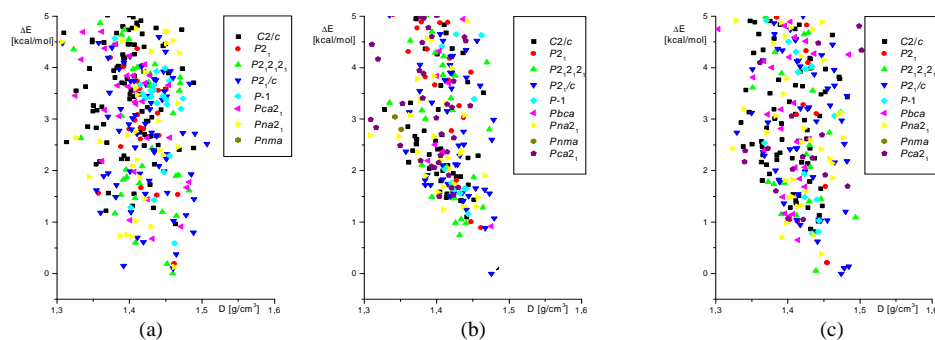
Niskoenergetyczne przewidywane struktury wykazują znacznie wyższą gęstość niż kryształ o znanej strukturze. Może to świadczyć o tym, że kryształ o znanej strukturze reprezentuje wysokotemperaturową odmianę polimorficzną a odmiana niskotemperaturowa znajduje się wśród struktur przewidzianych.

meta-Nitroanilina (*m*-NA) krystalizuje w grupie przestrzennej $Pca2_1$ z 4 cząsteczkami w komórce elementarnej [112, 113]. W kryształe *m*-NA występują liczne krótkie odległości międzycząsteczkowe $N^{\cdots}H-N$ (3,2 Å) $O^{\cdots}H-N$ (3,2 Å) i $O^{\cdots}H-C$ (3,3 Å). Struktura *m*-NA pokazana jest na rys. 5.4.4.



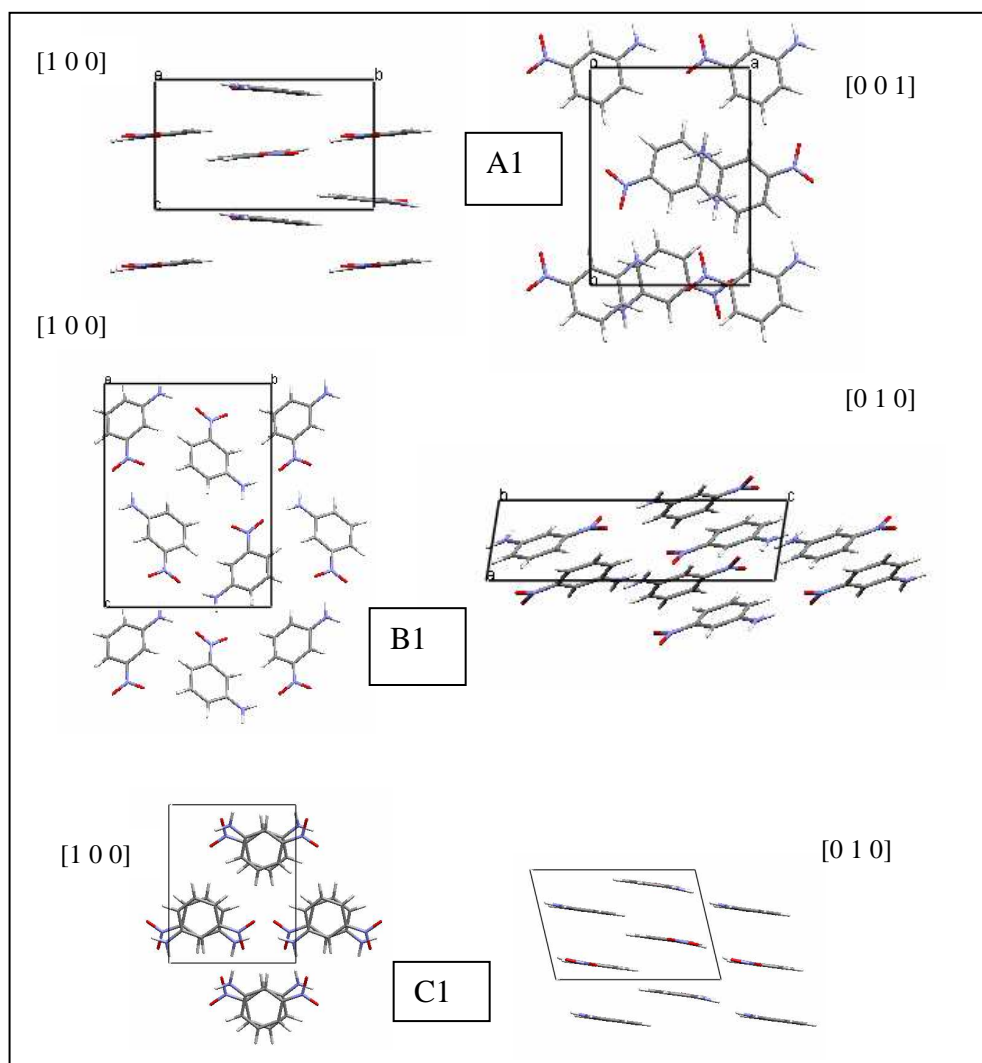
Rys 5.4.4. Upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-nitroaniliny.

W przewidywaniach, których wyniki zgromadzono w tab. 5.4.2. i na rys. 5.4.5., nie znaleziono właściwej struktury. Pomimo tego, iż w metodzie B1 znaleziono strukturę o znacząco niższej energii od innych przewidzianych struktur, nie jest ona podobna do struktury eksperymentalnej.



Rys 5.4.5. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *m*-NA w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

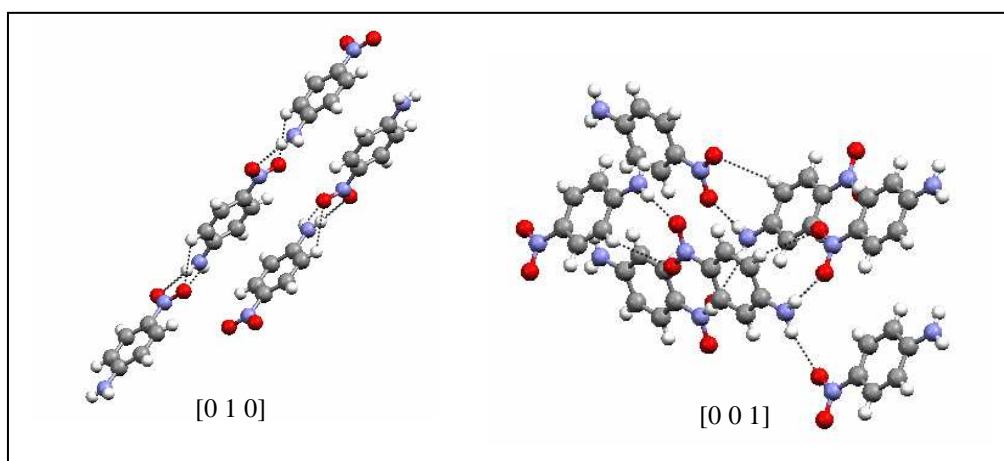
W najniższej energetycznych strukturach A1, B1 i C1, pokazanych na rys. 5.4.6., cząsteczki są płasko ułożone. W strukturze B1 cząsteczki ułożone są równoległe w stosach, natomiast w strukturze C1 antyrównoległe, z grupą nitrową położoną nad grupą anilinową. We wszystkich wymienionych strukturach nie ma wiązań N(H)⋯N, natomiast pojawiają się wiązania N(H)⋯O z odległością równą 3,0 Å.



Rys. 5.4.6. Upakowanie cząsteczek w przewidywanych A1, B1 i C1 strukturach *m*-NA.

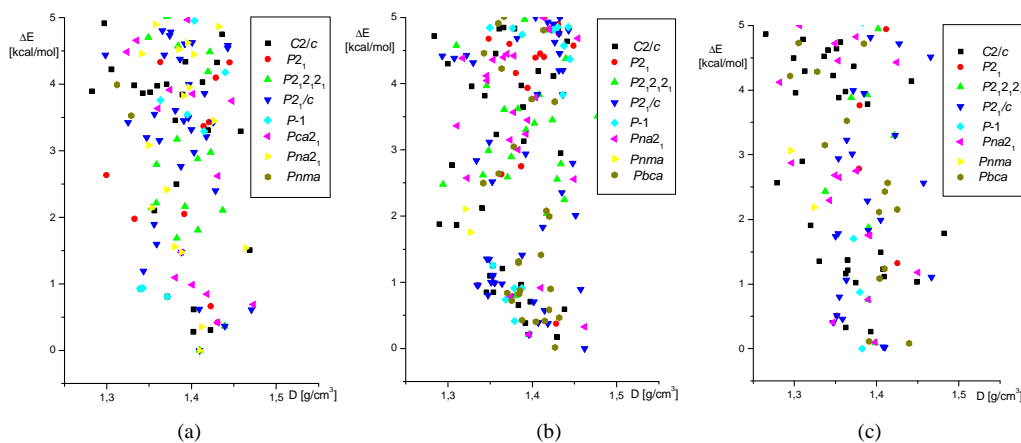
Kryterium gęstości wskazuje, że oddziaływania w kryształach *m*-NA nie zostały poprawnie odtworzone. Można przypuszczać, że oddziaływania między silnie polarnymi cząsteczkami *m*-NA, w kryształach znacznie zmieniają rozkład gęstości ładunku, co umożliwia uzyskanie większej od przewidywanej gęstości rzeczywistego kryształu. Możliwe też jest, że zastosowane pole siłowe niepoprawnie odtwarza oddziaływania w tym związkach.

para-Nitroanilina krystalizuje w grupie $P2_1/n$ z 4 cząsteczkami w komórce elementarnej [114]. W kryształe tworzy się łańcuch wiązań wodorowych $N(H)\cdots O$ o długości 3,0 Å. Występują antyrównoległe ułożone dimery cząsteczek, z odległością między płaszczyznami cząsteczek równą 3,4 Å. Obecne są również słabe oddziaływania $CH\cdots O$, pokazane na rys. 5.4.7., z odległością między atomem tlenu i węgla równą 3,2 Å.



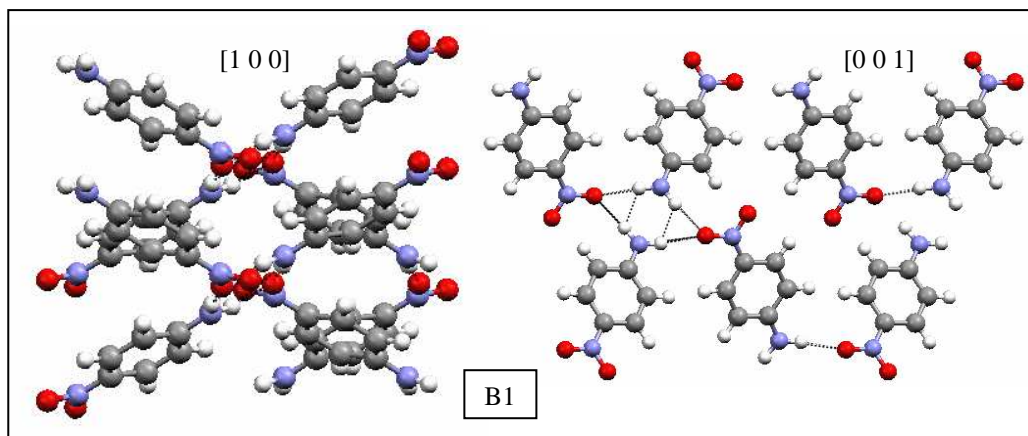
Rys 5.4.7. Upakowanie cząsteczek w kryształach *p*-nitroaniliny.

W przewidywaniach, których najważniejsze wyniki pokazano na rys. 5.4.8. i w tab. 5.4.3. nie znaleziono właściwej struktury. Przewidywane struktury mają dużo mniejszą gęstość niż rzeczywisty kryształ. Nisko energetyczne struktury o największym upakowaniu (B1 i C4) pokazano na rys. 5.4.9.



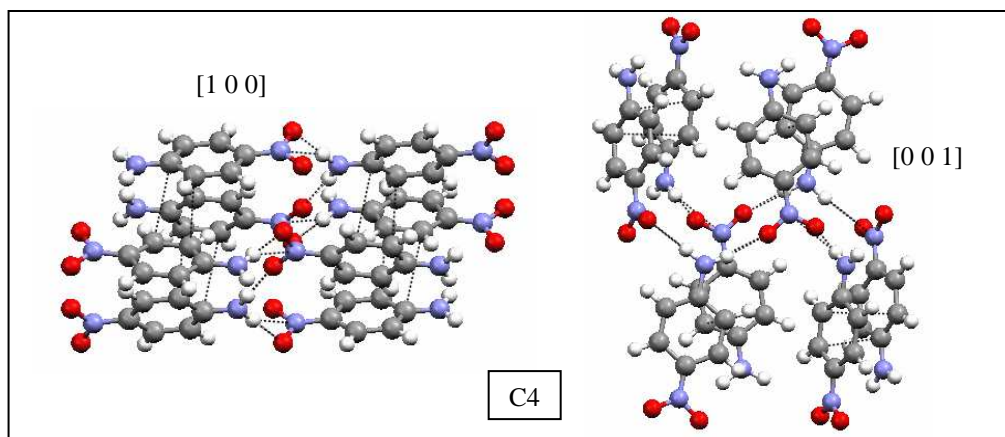
Rys 5.4.8. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *p*-NA w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

W strukturze B1, pokazanej na rys. 5.4.9., cząsteczki układają się w stosy, najkrótsza odległość między cząsteczkami w stosach wynosi 3,6 Å. Każda cząsteczka jest połączona 4 wiązaniami wodorowymi z sąsiednimi cząsteczkami, dwa wiązania odchodzą od grupy anilinowej i dwa od jednego z atomów tlenu grupy nitrowej.



Rys. 5.4.9. Upakowanie struktury przewidzianej B1 kryształu *p*-NA z zaznaczonymi krótkimi odległościami $\text{NH}\cdots\text{O}$.

W strukturze C4, pokazanej na rys. 5.4.10., rozkład oddziaływań między cząsteczkowych jest podobny jak w strukturze eksperymentalnej. Występują podobne łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym. Odległość $\text{N}\cdots\text{O}$ pomiędzy grupą nitrową i anilinową równa jest 2,9 Å. Również pomiędzy cząsteczkami leżącymi nad sobą najkrótsza odległość wynosi 3,4 Å.



Rys. 5.4.9. Upakowanie struktury przewidzianej C4 kryształu *p*-NA z zaznaczonymi krótkimi odległościami.

Wydaje się, że w *p*-NA, podobnie jak w *m*-NA, pole krystaliczne tak dalece modyfikuje rozkład gęstości ładunku na cząsteczce, że możliwa jest struktura

krystaliczna o wyższej gęstości. Wyznaczenie ładunków na atomach bez uwzględnienia multipolowego rozkładu gęstości, jest prawdopodobnym powodem nie odtworzenia struktur eksperymentalnych nitroanilin [37].

Tab. 5.4.1. Parametry sieci struktur eksperymentalnych i struktur przewidzianych kryształu *o*-NA. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>orto</i> -Nitroanilina		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment	γ	<i>P</i> ₂ / <i>a</i>	8	1,446	15,45	10,01	8,57	90	107,4	90	-
	β	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	8	1,46	8,52	10,06	15,23	90	105,8	90	-
MM1	A1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,472	8,346	11,705	7,331	90	119,5	90	0
	A2	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,511	15,11	6,582	6,855	90	117,0	90	0,3
	A3	<i>P</i> ₂ ,2 ₁	4	1,468	11,67	7,909	6,767	90	90	90	0,78
	A4	<i>P</i> -1	2	1,471	7,071	6,829	7,296	84,02	66,18	75,34	0,86
	A5	<i>P</i> -1	2	1,447	7,968	7,260	6,989	114,0	95,39	114,9	0,98
	A6	<i>P</i> -1	2	1,445	6,548	7,123	7,267	79,39	86,09	72,41	0,99
	A7	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,444	8,032	7,157	11,05	90	88,75	90	1,08
	A8	<i>P</i> -1	2	1,429	7,108	7,563	7,083	66,27	67,15	82,74	1,09
	A9	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	8	1,443	14,18	7,102	12,65	90	86,90	90	1,1
	A10	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,443	9,576	7,120	9,399	90	82,81	90	1,13
AM1	B1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,457	14,65	6,948	6,974	90	117,5	90	0
	B2	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,472	7,135	13,35	6,865	90	107,6	90	0,17
	B3	<i>P</i> -1	2	1,457	6,645	10,58	7,077	115,6	106,9	117,5	0,18
	B4	<i>P</i> -1	2	1,466	7,040	7,150	6,958	84,69	74,26	68,10	0,19
	B5	<i>P</i> -1	2	1,437	7,065	7,109	6,681	86,13	73,22	83,92	0,29
	B6	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,44	7,059	14,14	6,651	90	73,66	90	0,54
	B7	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	8	1,453	13,85	8,450	11,24	90	73,60	90	0,57
	B8	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,423	9,269	7,002	9,985	90	95,80	90	0,59
	B9	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>	9	1,447	12,98	7,029	13,90	90	91,36	90	0,64
	B10	<i>P</i> -1	2	1,428	7,885	7,501	6,932	60,63	87,84	66,47	0,72

Tab. 5.4.2. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *m*-NA. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Nitroanilina		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>Pca2</i> ₁	4	1,492	19,36	5,068	4,998	90	90	90	-
MM	A1	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,459	8,294	11,31	6,702	90	90	90	0
	A2	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,460	13,86	8,26	5,657	90	75,97	90	0,1
	A3	<i>Pna2</i> ₁	4	1,462	11,30	6,726	8,260	90	90	90	0,13
	A4	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,392	7,849	11,71	7,335	90	77,83	90	0,15
	A5	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,452	8,302	10,56	7,205	90	90	90	0,19
	A6	<i>P2</i> ₁	2	1,462	6,91	8,288	5,552	90	80,74	90	0,19
	A7	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,465	4,056	10,60	15,67	90	111,6	90	0,38
	A8	<i>P</i> -1	2	1,462	6,452	7,24	8,387	105,4	113,1	106,0	0,59
	A9	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,408	5,725	13,76	8,268	90	90	90	0,6
	A10	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,419	21,46	4,199	7,172	90	90,10	90	0,61
AM1	B1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,476	4,063	10,70	14,50	90	99,19	90	0
	B2	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,432	15,21	3,87	10,89	90	90	90	0,75
	B3	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,467	15,76	10,51	3,928	90	74,07	90	0,89
	B4	<i>P2</i> ₁	2	1,461	3,793	8,336	9,983	90	83,99	90	0,9
	B5	<i>Pca2</i> ₁	4	1,475	15,66	3,89	10,20	90	90	90	0,92
	B6	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,440	8,318	11,12	6,883	90	90	90	0,98
	B7	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,426	8,343	10,89	7,08	90	90	90	0,98
	B8	<i>P2</i> ₁	2	1,448	4,93	8,366	8,843	90	119,7	90	1,01
	B9	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,434	23,07	3,773	7,351	90	90	90	1,05
	B10	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,480	3,865	15,47	10,38	90	92,69	90	1,08
RHF	C1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,474	7,257	8,298	10,62	90	76,68	90	0
	C2	<i>P2</i> ₁ <i>2</i> ₁ <i>2</i> ₁	4	1,439	7,008	8,345	10,90	90	90	90	0,06
	C3	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,478	4,335	10,69	13,89	90	105,4	90	0,11
	C4	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,484	19,59	5,133	6,434	90	72,74	90	0,14
	C5	<i>P2</i> ₁	2	1,454	5,325	8,381	7,132	90	82,12	90	0,21
	C6	<i>P2</i> ₁	2	1,454	5,312	8,382	7,147	90	97,74	90	0,21
	C7	<i>Pna2</i> ₁	4	1,446	11,321	6,736	8,318	90	90	90	0,38
	C8	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,441	14,71	8,344	5,211	90	84,42	90	0,63
	C9	<i>Pbca</i>	8	1,414	8,330	6,944	22,43	90	90	90	0,65
	C10	<i>Pna2</i> ₁	4	1,391	14,00	12,33	3,819	90	90	90	0,70

Tab. 5.4.3. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *p*-NA. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>para</i> -Nitroanilina		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P2₁/n</i>	4	1,48	12,122	6,028	8,487	90	92,72	90	-
MM	A1	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,409	15,06	6,219	6,949	90	90	90	0
	A2	<i>P2₁/c</i>	4	1,409	6,219	15,06	6,949	90	90	90	0
	A3	<i>Pna2₁</i>	4	1,409	15,06	6,949	6,219	90	90	90	0
	A4	<i>C2/c</i>	8	1,402	15,08	6,946	12,50	90	87,48	90	0,28
	A5	<i>C2/c</i>	8	1,422	15,17	6,905	12,33	90	86,98	90	0,31
	A6	<i>Pna2₁</i>	4	1,412	9,595	11,51	5,884	90	90	90	0,35
	A7	<i>P2₁/c</i>	4	1,439	9,056	9,501	7,407	90	90,00	90	0,36
	A8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,439	9,501	9,056	7,407	90	90	90	0,36
	A9	<i>P2₁</i>	2	1,431	5,972	9,251	5,974	90	103,7	90	0,42
	A10	<i>Pca2₁</i>	4	1,431	9,398	7,375	9,251	90	90	90	0,42
AM1	B1	<i>P2₁/c</i>	4	1,462	11,92	13,09	4,021	90	91,19	90	0
	B2	<i>Pbca</i>	8	1,427	10,18	15,26	8,277	90	90	90	0,02
	B3	<i>C2/c</i>	8	1,429	14,79	6,851	14,24	90	62,78	90	0,18
	B4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,396	15,10	6,922	6,285	90	90	90	0,21
	B5	<i>Pna2₁</i>	4	1,396	15,10	6,922	6,285	90	90	90	0,21
	B6	<i>P2₁/c</i>	4	1,396	6,285	6,922	16,36	90	112,6	90	0,21
	B7	<i>Pna2₁</i>	4	1,462	13,26	12,28	3,854	90	90	90	0,33
	B8	<i>P2₁</i>	2	1,429	6,763	13,97	3,887	90	119,0	90	0,37
	B9	<i>P2₁/c</i>	4	1,419	6,776	15,03	6,799	90	69,07	90	0,38
	B10	<i>C2/c</i>	8	1,392	12,62	6,895	15,14	90	90,58	90	0,38
RHF	C1	<i>P-1</i>	2	1,382	8,369	6,654	7,150	67,17	64,72	80,46	0
	C2	<i>P2₁/c</i>	4	1,410	6,865	14,83	6,803	90	69,93	90	0,02
	C3	<i>P2₁/c</i>	4	1,408	6,912	15,15	6,483	90	106,3	90	0,03
	C4	<i>Pbca</i>	8	1,440	11,02	15,25	7,586	90	90	90	0,08
	C5	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,398	6,912	6,261	15,16	90	90	90	0,09
	C6	<i>Pna2₁</i>	4	1,398	15,16	6,912	6,261	90	90	90	0,10
	C7	<i>Pbca</i>	8	1,391	15,22	6,633	13,06	90	90	90	0,11
	C8	<i>C2/c</i>	8	1,392	12,57	6,907	15,17	90	89,06	90	0,27
	C9	<i>C2/c</i>	8	1,362	15,23	7,097	12,46	90	91,27	90	0,33
	C10	<i>Pna2₁</i>	4	1,347	6,442	15,34	6,889	90	90	90	0,41

5.5. Chloronitrobenzeny

5.5.1. Struktura krystaliczna orto-chloronitrobenzenu

Struktura *orto*-chloronitrobenzenu (*o*-CHNB) nie była dotąd znana. Została wyznaczona w ramach niniejszej pracy. Kryształy miały kolor jasno żółty i kształt graniastosłupów. Eksperyment przeprowadzono na nieczyszczonym materiale źródłowym w temperaturze pokojowej. Ze względu na niską temperaturę topnienia (304-306 K) i związaną z tym silną sublimację w temperaturze pokojowej, kryształ na czas pomiaru umieszczony został w szklanej kapilarze cienkościennej. Do pomiaru i rozwiązania struktury wykorzystano ten sam sprzęt i oprogramowanie jak w przypadku *p*-nitrofenolu. Szczegóły eksperymentu i parametry strukturalne zgromadzono w tab. 5.5.1.

Tab. 5.5.1. Dane eksperymentalne oraz wyniki rozwiązywania i udokładniania struktury *o*-chloronitrobenzenu w temperaturze pokojowej

Dane krystalograficzne		Udokładnianie	
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$R [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR (F^2), S$	$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.0531214$
a, b, c (Å)	3,821(1) 11,725(2) 15,118(3)	Liczba użytych refleksów i udokładnianych parametrów	1214, 108
β (°)	96,55(3) ^o	Schemat wagowy	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0762P)^2 + 0,9996P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Z	4	$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,053
V (Å ³)	672,9(2) Å ³	$\Delta\rho_{\max}$ (e/Å ³), $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	0,530 -0,425
D_x (Mg m ⁻³)	1,555	Metoda ekstynkcji	SHELXL
Liczba refleksów do wyznaczenia komórki elementarnej	1188	Współczynnik ekstynkcji	0,028(10)
Zakres kąta θ (°)	3,72-22,41 °		
μ (mm ⁻¹)	0,496 mm ⁻¹		
Rozmiar kryształu (mm)	0,89 × 0,53 × 0,55		
Pomiar			
Liczba refleksów zmierzonych, niezależnych, obserwowanych	2711, 1214, 975		
Kryterium dla obserwowanych kryształów	$I > 2\sigma(I)$		
θ_{\max} (°)	30,1°		
R_{int}	0,083		
Zakres h, k, l	$h \rightarrow -2 \rightarrow 4$ $k \rightarrow -13 \rightarrow 14$ $l \rightarrow -18 \rightarrow 18$		
Liczba ramek	333		
Szerokość ramki	0,8		
Czas ekspozycji (s)	10		

o-Chloronitrobenzen krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie $P2_1/c$, parametry komórki elementarnej wynoszą 3,821(1), 11,725(2), 15,118(3)Å. Cząsteczka *o*-CHNB, o typowych długościach wiązań podanych w tab. 5.5.2., nie jest płaska. Grupa nitrowa odchylona jest od płaszczyzny pierścienia

aromatycznego o $42,23^\circ$. Związane jest to z efektem sterycznym. Taki obrót grupy nitrowej sprzyja powstaniu wewnątrzcząsteczkowego oddziaływania między atomem chloru i tlenu, odległość $\text{Cl}\cdots\text{O}$ wynosi $2,941(2)$ Å. Podobne odległości obserwuje się w formie α 1-chloro-2,4-dinitrobenzenu [115], 2-chloro-1,3,5-trinitrobenzenu [116] i 1,2-dichloro-3-nitrobenzenu [117] równe odpowiednio $2,964(2)$ Å, $2,924(2)$ Å i $2,999(2)$ Å. Oddziaływanie to nazywa się halogenowym przez analogie do wiązania wodorowego [9, 118]. Podobne wiązanie halogenowe tworzy się również między cząsteczkami z odległością $\text{Cl}\cdots\text{O}$ równą $3,096(2)$ Å. Takie międzycząsteczkowe wiązanie halogenowe występuje między innymi w wysokotemperaturowej formie *p*-chloronitrobenzenu [119], w którym odległość $\text{Cl}\cdots\text{O}$ wynosi $3,1$ Å. Natomiast w *m*-chloronitrobenzenu [120] i niskotemperaturowej formie *p*-chloronitrobenzenu [4], występują tylko krótkie odległości $\text{O}\cdots\text{O}$ i $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$.

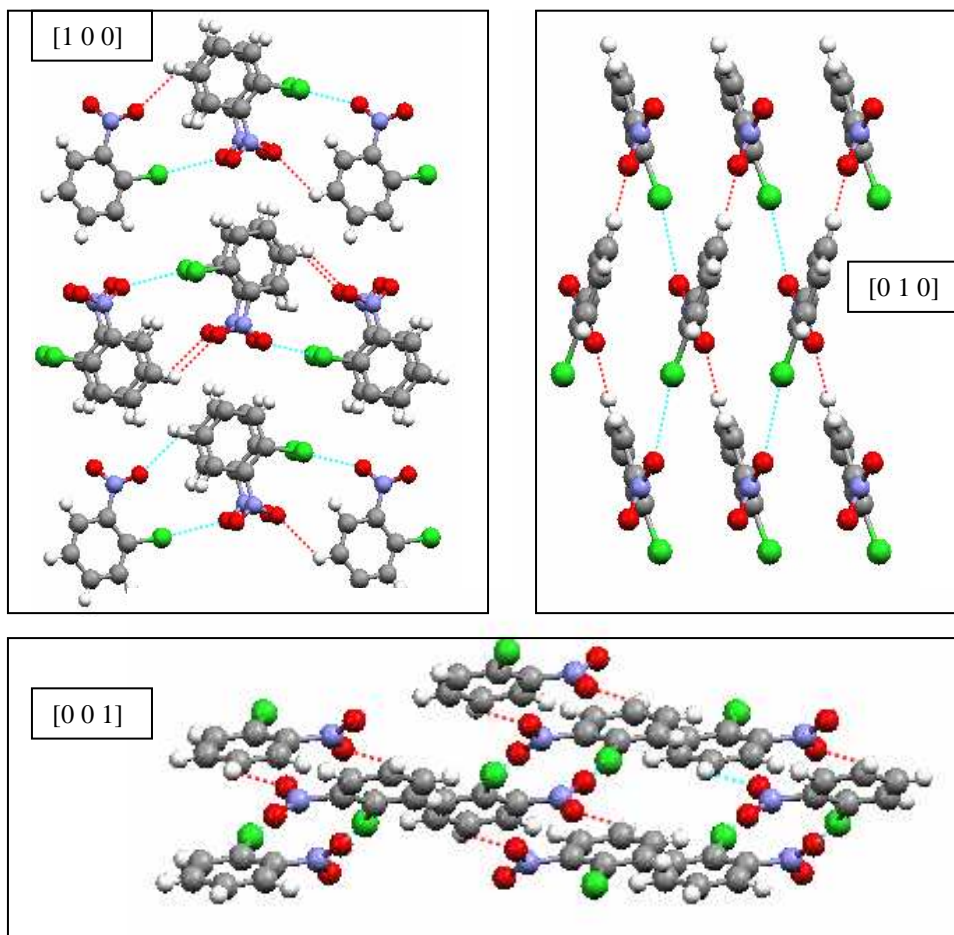
Tab. 5.5.2. Wybrane parametry geometryczne cząsteczki (Å, °).

Cl-C(1)	1,717(4)	N-C(2)	1,469(5)
N-O(1)	1,192(5)	C(1)-C(2)	1,381(5)
N-O(2)	1,198(5)	C(3)-C(4)	1,366(6)
<hr/>			
O(1)-N-O(2)	123,1(4)	C(2)-C(1)-Cl	122,6(3)
O(1)-N-C(2)	118,7(4)	C(1)-C(2)-C(3)	121,1(3)
C(6)-C(1)-C(2)	118,5(4)	C(1)-C(2)-N	122,1(4)
C(6)-C(1)-Cl	118,9(3)	C(3)-C(2)-N	116,8(4)

W kryształach cząsteczki *o*-CHNB są równoległe położone tworząc stopy wzdłuż krystalograficznej osi *a*, między nimi występują oddziaływania π - π . Odległość między cząsteczkami wynosi $3,566(5)$ Å z przesunięciem cząsteczek o $1,375$ Å. W warstwach cząsteczek występują dodatkowo słabe wiązania $\text{CH}\cdots\text{O}$, z których najkrótsze równe jest $3,3$ Å. Wartości krótkich odległości w kryształach są podane w tab. 5.5.3., natomiast upakowanie cząsteczek wraz z zaznaczonymi krótkimi odległościami prezentuje rys. 5.5.1.

Tab. 5.5.3. Krótkie odległości międzycząsteczkowe (Å).

$\text{O}2^{(i)}\cdots\text{Cl}^{(iii)}$	3,096	(i) <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
$\text{Cl}^{(i)}\cdots\text{O}2^{(iii)}$	3,096	(ii) $\frac{1}{2}$ - <i>x</i> , $-\frac{1}{2}$ + <i>y</i> , $\frac{1}{2}$ - <i>z</i>
$\text{O}1^{(i)}\cdots\text{H}4^{(iv)}$	2,614	(iii) $\frac{1}{2}$ - <i>x</i> , $\frac{1}{2}$ + <i>y</i> , $\frac{1}{2}$ - <i>z</i>
$\text{H}4^{(i)}\cdots\text{O}1^{(v)}$	2,614	(iv) $-\frac{1}{2}$ - <i>x</i> , $-\frac{1}{2}$ + <i>y</i> , $\frac{1}{2}$ - <i>z</i>
$\text{O}1^{(i)}\cdots\text{C}4^{(iv)}$	3,268	(v) $-\frac{1}{2}$ - <i>x</i> , $\frac{1}{2}$ + <i>y</i> , $\frac{1}{2}$ - <i>z</i>
$\text{C}4^{(i)}\cdots\text{O}1^{(v)}$	3,268	



Rys. 5.7.1. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-chloronitrobenzenu, na rysunku podano oś rzutu struktury.

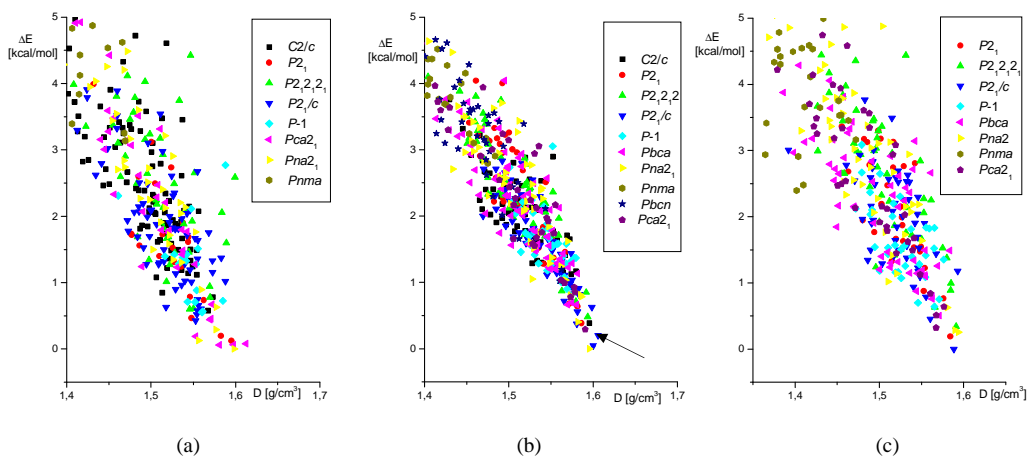
Struktura kryształu *o*-CHNB była zmierzona w temperaturze tylko o parę stopni niższej od temperatury topnienia, anizotropowe parametry wychylenia mają duże wartości i wskazują na duże ruchy torsyjne grup nitrowych. Podobnie jak w przypadku *p*-nitrofenolu zastosowano analizę ciała sztywnego do zbadania ruchów w cząsteczce. W tab. 5.5.4. zgromadzono wyniki obliczeń. Średnie kwadratowe amplitudy translacji i libracji we wszystkich kierunkach są duże i wynoszą odpowiednio $0,035 \div 0,057 \text{ \AA}^2$ i $16 \div 45 \text{ deg}^2$. Największe libracje występują wzdłuż osi zbliżonej do osi przechodzącej przez wiązanie C-Cl, natomiast największe drgania torsyjne grupy nitrowej wokół osi przechodzącej przez wiązanie C-N. Mamy do czynienia z dużymi amplitudami rotacji całej cząsteczki wokół wiązania C-N równymi 227 deg^2 . Libracje cząsteczki są znacznie mniejsze (31 deg^2), co świadczy o dużych drganiach torsyjnych grupy nitrowej. Ruchy torsyjne grup nitrowych mają zapewne duży udział w przemianie do fazy ciekłej.

Tab. 5.5.4. Wartości T [\AA^2], L [deg^2] i S [$\text{rad} \times \text{\AA}$] kryształu *o*-CHNB w temperaturze pokojowej w układzie osi momentu bezwładności.

T (\AA^2)	T^{11}	0,05121	S ($\text{rad} \times \text{\AA}$)	S^{11}	-0,00129
	T^{12}	-0,00293		S^{12}	-0,00004
	T^{13}	0,00332		S^{13}	-0,00108
	T^{22}	0,05118		S^{21}	-0,00119
	T^{23}	0,00914		S^{22}	-0,00132
	T^{33}	0,04155		S^{23}	-0,00708
L (deg^2)	L^{11}	34,089	S^{31}	-0,00409	wR^*
	L^{12}	11,630	S^{32}	0,00331	
	L^{13}	-1,736	S^{33}	0,00261	
	L^{22}	31,642			
	L^{23}	-5,650			
	L^{33}	18,745			
				0,036	
* $wR = [\sum w(U^j_o - U^j_e)^2 / \sum w(U^j_e)^2]^{1/2}$; $w = \sigma(U^j_e)^{-2}$					

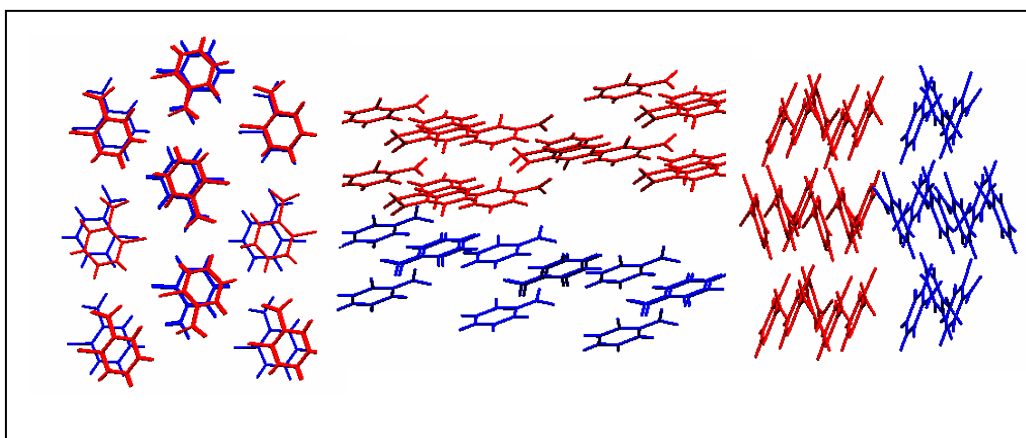
5.5.2. Przewidywania struktur krystalicznych chloronitrobenzenów

Przewidywania struktur krystalicznych dla kryształu *o*-chloronitrobenzenu wykonano trzema metodami, których najważniejsze wyniki zebrano w tab. 5.5.5. i pokazano na rys. 5.5.2. W metodzie B występuje najlepsza korelacja między energią a gęstością kryształu.

Rys. 5.5.2. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *o*-DNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

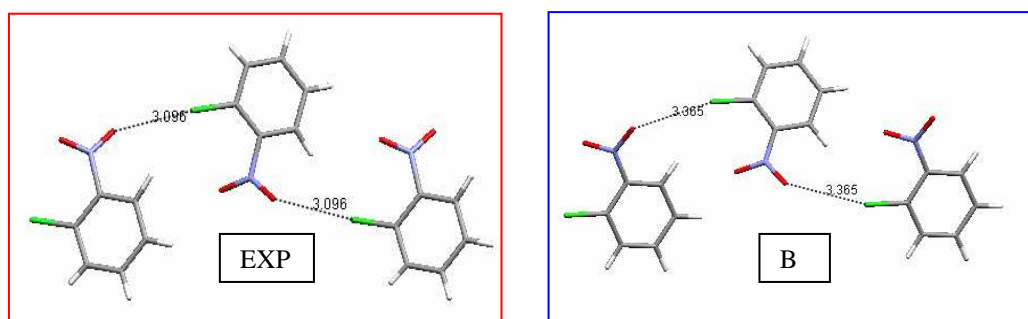
Znalezione struktury mają wyższą gęstość upakowania niż struktura eksperymentalna. Najlepiej przewidziane to struktury B2 i B3. Obok struktur w grupie przestrzennej $P2_1/c$ pojawiają się struktury o zbliżonych parametrach, w grupie przestrzennej $Pna2_1$. Sposób upakowania cząsteczek we wszystkich wymienionych strukturach jest podobny do eksperymentalnego, przy czym parametry struktury B2 nie przekraczają 5% błędu na parametrach. Na rys. 5.5.3.

porównano strukturę eksperymentalną i strukturę przewidzianą B2. Struktura cząsteczki *o*-CHNB nie została w pełni odwzorowana, duże RMS_{Conf} związane jest z mniejszym niż w eksperymencie wychyleniem grupy nitrowej z płaszczyzny pierścienia. Pomimo iż uzyskana struktura cząsteczki optymalizowana metodą C (RHF) dała strukturę, w której grupa nitrowa wychylona jest ok. 40° , po końcowej optymalizacji struktury z użyciem pola siłowego to wychylenie zmniejszyło się do 30° , a w przypadku metodą B (AM1) kąt wychylenia zmienił się z 28° na 20° . Widać, iż pole siłowe powinno być lepiej sparametryzowane dla cząsteczek zawierających atomy chloru. Wartości błędów na poszczególnych parametrach strukturalnych oraz RMS_{Conf} cząsteczek pokazane są w tab. 5.5.6.



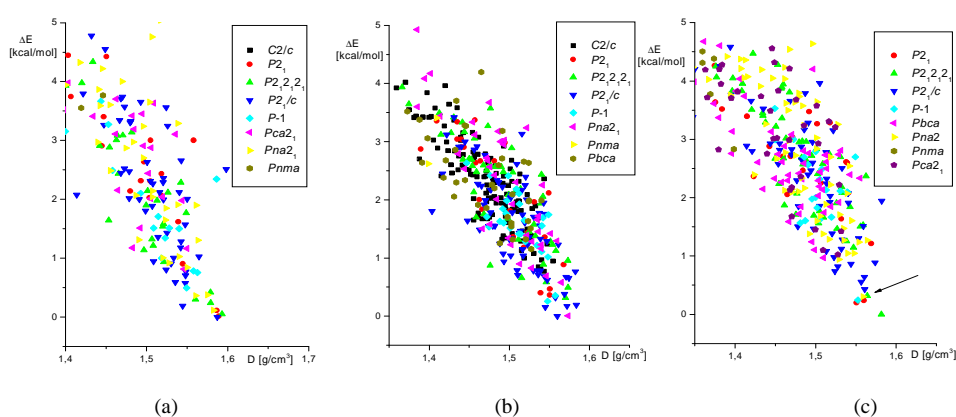
Rys. 5.5.3. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-CHNB, kolor czerwony – struktura eksperymentalna, kolor niebieski – struktura przewidziana B2.

Obliczenia odtworzyły charakterystyczną krótką odległość $Cl \cdots O$, chociaż w strukturze B2 jest nieco dłuższa niż w eksperymencie, równa $3,3 \text{ \AA}$. Kontakt ten pokazany jest to na rys. 5.5.4.



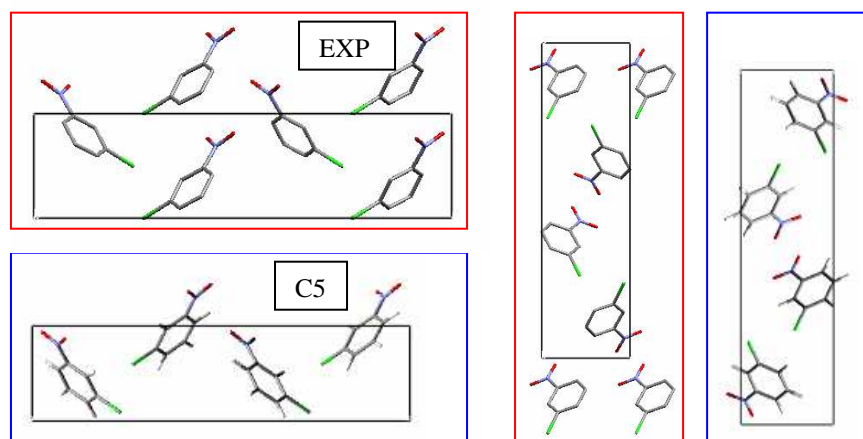
Rys. 5.5.4. Rzut struktury eksperymentalnej i przewidzianej B2 z zaznaczonymi charakterystycznymi odległościami $Cl \cdots O$.

meta-Chloronitrobenzen (*m*-CHNB) [120] krystalizuje w nietypowej dla nitrobenzenów grupie $Pbn2_1$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Cząsteczka *m*-CHNB w kryształach jest płaska. W strukturze krystalicznej tego związku występują bardzo charakterystyczne, wyraźnie kierunkowe oddziaływania między grupami nitrowymi prostopadle ułożonych cząsteczek, z odległością między (N)O...N równą 3,024 Å. Cząsteczki tworzą specyficzny łańcuch w kształcie zygzaka jak w *p*-dinitrobenzenie. Zaczerpnięte z bazy CSD dane strukturalne nie zawierają informacji o położeniu wodorów, dlatego ewentualne wiązania wodorowe nie będą porównywane.



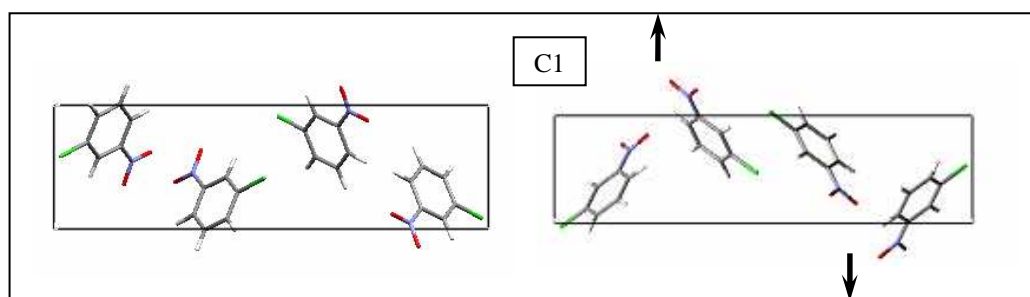
Rys. 5.5.5. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *m*-CHNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

W obliczeniach uzyskano struktury zbliżone do eksperymentalnej w metodzie A (A5) i C (C5) w grupie przestrzennej $Pna2_1$, zaznaczono je strzałką na rys. 5.5.5. Parametry strukturalne przewidzianych struktur umieszczono w tab. 5.5.7.



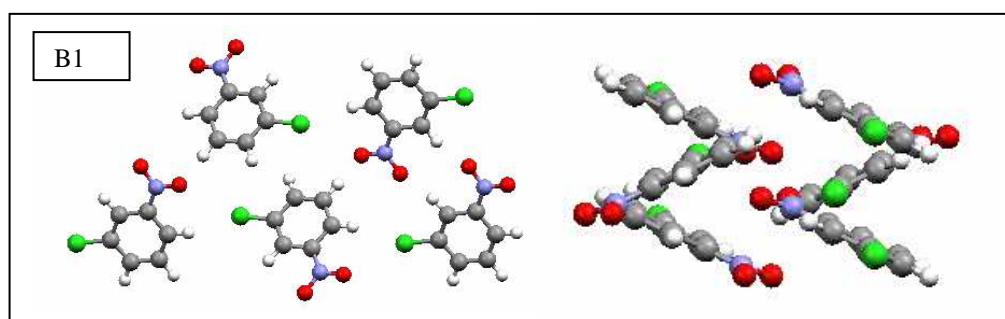
Rys. 5.5.6. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (C5) strukturze *m*-CHNB.

W najlepiej przewidzianej strukturze C5, przedstawionej na rys. 5.5.6., odległość (N)O \cdots N równa jest 3,0 Å i odpowiada eksperymentalnej. Większa natomiast jest odległość między Cl \cdots C (czwarty atom węgla licząc od położenia grupy nitrowej), która w strukturze rzeczywistej równa jest 3,3 Å, a w strukturze przewidzianej 3,5 Å. W strukturach tych wszystkie grupy nitrowe zwrócone są w jedną stronę w kierunku najkrótszego parametru *c*. Wśród przewidywanych struktur, najniższej energetyczna i najbardziej gęsta struktura C1 charakteryzuje się podobnym ułożeniem cząsteczek, jednakże poszczególne oddziałujące łańcuchy cząsteczek ułożone są w przeciwnych kierunkach, jak na rys. 5.5.7. W takim upakowaniu odległość (N)O \cdots N również równa jest 3,0 Å



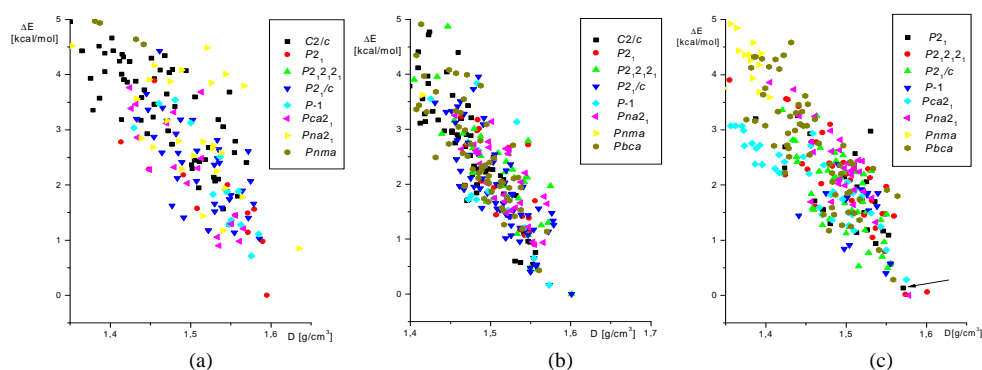
Rys. 5.5.7. Upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-CHNB w przewidzianej strukturze C1. Strzałkami zaznaczono zwrot cząsteczek w kierunku krystalograficznej osi *c*.

W metodzie B nie znaleziono upakowania z charakterystycznym prostopadłym ułożeniem cząsteczek. Parametry najniższej energetycznej struktury B1, pokazanej na rys. 5.5.8., są podobne do parametrów kryształu *o*-CHNB. Upakowanie jest zbliżone do upakowania *m*-dinitrobenzenu. Oddziaływania grupy nitrowej z grupą nitrową i chlorem są wyraźnie słabsze, odległości Cl \cdots O i O \cdots O wynoszą 3,3 Å.



Rys. 5.5.8. Upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-CHNB w przewidzianej strukturze B1.

Znane są dwie formy polimorficzne *p*-chloronitrobenzenu (*p*-CHNB). Forma wysokotemperaturowa jest nieuporządkowana [119]. Kryształ krystalizuje w grupie $P2_1/c$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Niecentrosymetryczne cząsteczki obsadzają węzły w centrum inwersji na 2 sposoby z równym prawdopodobieństwem. Badania nad tą formą *p*-CHNB były przeze mnie prowadzone. W strukturze tej wyróżniającymi krótkimi odległościami jest odległość między atomami tlenu z dwóch grup nitrowych $3,095 \div 3,193 \text{ \AA}$ i atomem tlenu i chloru $3,080 \div 3,183 \text{ \AA}$ (w temperaturze $100 \div 300\text{K}$). Z przeprowadzonych badań wynika, iż monokryształy formy nieuporządkowanej utrzymywane nawet przez parę dni poniżej temperatury przemiany fazowej zachowują swoje upakowanie. Struktura uporządkowanej niskotemperaturowej odmiany została wyznaczona metodą dyfrakcji rentgenowskiej proszków w temperaturze 190 K [4]. Faza ta krystalizuje w grupie $P2_1$ również z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Upakowanie cząsteczek jest podobne do upakowania w kryształach *p*-dinitrobenzenu z charakterystycznymi oddziaływaniami między grupami nitrowymi (odległość $O \cdots N(O)$ wynosi $2,9 \text{ \AA}$). Przemiana fazowa porządek-nieporządek zachodzi w temperaturze $282,6 \text{ K}$ [121].

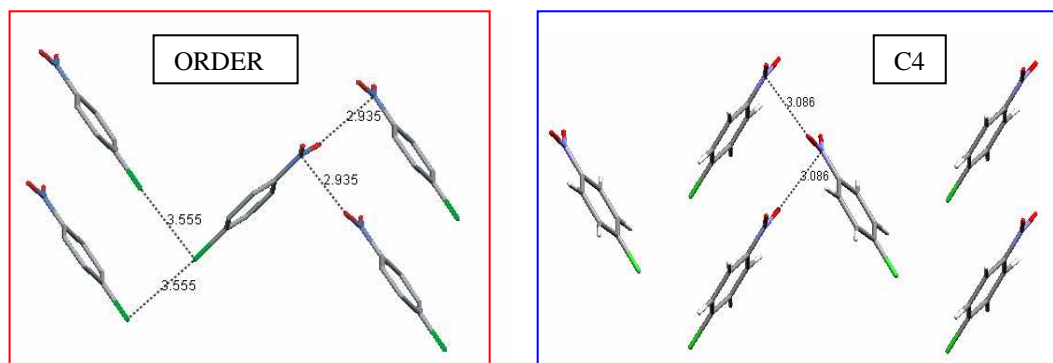


Rys. 5.5.9. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *p*-CHNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

Wyniki przewidywań dla kryształu *p*-chloronitrobenzenu pokazane są w tab. 5.5.8. Niskotemperaturową odmianę *p*-CHNB znaleziono metodą C. Struktura C4, zaznaczona strzałką na rys. 5.5.9., ma podobne (choć obciążone dużym błędem, co pokazuje tab. 5.5.9.), parametry opisujące wielkość komórki elementarnej.

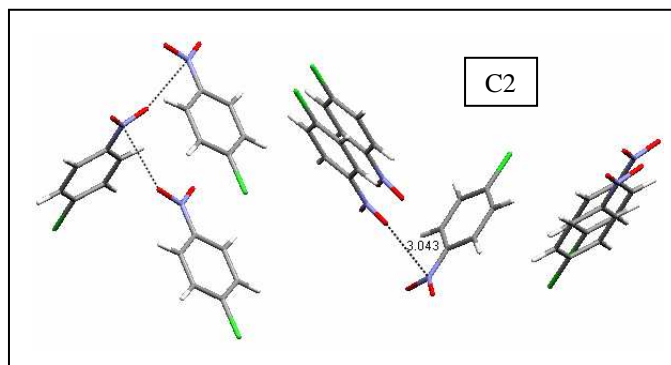
W strukturze przewidzianej C4 nachylenie cząsteczek jest mniej prostopadłe, kąt między ich płaszczyznami wynosi 72° , a w eksperymencie 82° . Nie powoduje to

dużego zwiększenia odległości między atomem tlenu i azotu, pokazanych na rys. 5.5.10.



Rys. 5.5.10. Upakowanie cząsteczek w uporządkowanej odmianie *p*-CHNB i odpowiadającej jej przewidywanej strukturze C4.

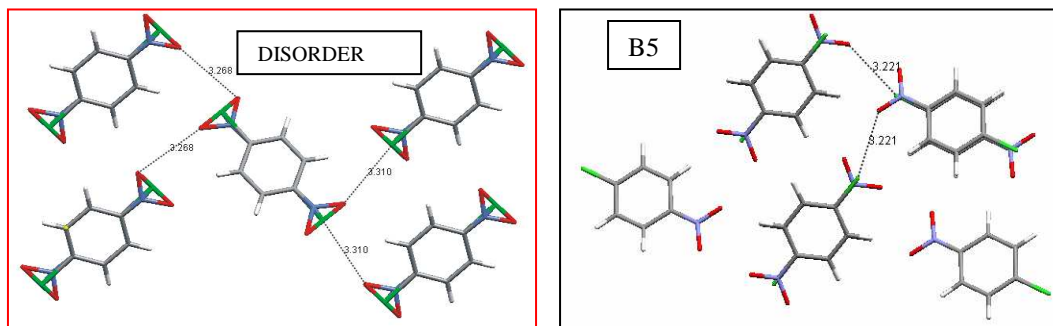
Podobnie jak w *m*-chloronitrobenzenie wśród znalezionych struktur jest również struktura z przeciwnym zwrotem cząsteczek zachowująca zygzakowate łańcuchy oddziaływań grup nitrowych z odległością równą 3,0 Å. Struktura ta oznaczona C2 pokazana jest na rys. 5.5.11.



Rys. 5.5.11. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (C2) strukturze *p*-CHNB.

Faza nieuporządkowana jest trudna do znalezienia metodami bazującymi jedynie na energii oddziaływań międzycząsteczkowych. Duża entropia wywołana nieporządkiem statycznym jak i dynamicznym zwiększa błąd prowadzonych obliczeń. Wśród najniższej energetycznych struktur znaleziono strukturę typu „stacking” zarówno metodą B jak i C, w poszczególnych strukturach tworzą się warstwy cząsteczek położone zarówno w pozycji „głowa do głowy” lub „głowa do ogona”. Strukturą najlepiej odtwarzającą strukturę eksperymentalną fazy wysokotemperaturowej jest struktura B5. W stosach cząsteczki położone są

antyrównoległe. W warstwach występują bliskie odległości $\text{Cl}\cdots\text{O}$ równe 3,2 Å. Natomiast nie jest odtwarzane oddziaływanie $(\text{N})\text{O}\cdots\text{O}$. Rzuty obu struktur są pokazane na rys. 5.5.12.



Rys. 5.5.12. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (B5) strukturze *p*-CHNB.

Tab. 5.5.5. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *o*-CHNB. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>orto</i> -Chloronitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P2₁/n</i>	4	1,555	3,821	11,725	15,118	90	96,55	90	-
MM	A1	<i>Pna2₁</i>	4	1,598	7,779	12,18	6,911	90	90	90	0
	A2	<i>Pca2₁</i>	4	1,581	14,72	4,019	11,19	90	90	90	0,06
	A3	<i>Pca2₁</i>	4	1,598	14,15	4,067	11,38	90	90	90	0,06
	A4	<i>Pca2₁</i>	4	1,612	12,91	4,064	12,36	90	90	90	0,08
	A5	<i>P2₁</i>	2	1,595	4,030	6,871	12,02	90	80,21	90	0,12
	A6	<i>Pna2₁</i>	4	1,556	7,840	13,51	6,349	90	90	90	0,13
	A7	<i>Pca2₁</i>	4	1,553	13,44	6,299	7,959	90	90	90	0,19
	A8	<i>P2₁</i>	2	1,583	6,404	12,64	4,128	90	81,64	90	0,20
	A9	<i>Pna2₁</i>	4	1,577	7,884	12,19	6,906	90	90	90	0,29
	A10	<i>P2₁/c</i>	4	1,553	7,694	11,29	7,761	90	87,66	90	0,43
AMI	B1	<i>Pna2₁</i>	4	1,595	14,38	12,35	3,693	90	90	90	0
	B2	<i>P2₁/c</i>	4	1,600	11,99	15,26	3,632	90	100,4	90	0,05
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,606	11,00	16,11	3,702	90	96,52	90	0,2
	B4	<i>Pca2₁</i>	4	1,591	14,11	3,788	12,31	90	90	90	0,29
	B5	<i>P2₁/c</i>	4	1,580	7,469	7,137	13,07	90	108,2	90	0,38
	B6	<i>P2₁</i>	2	1,586	7,327	12,22	3,688	90	87,07	90	0,38
	B7	<i>C2/c</i>	8	1,595	9,042	16,23	8,940	90	90,06	90	0,39
	B8	<i>Pna2₁</i>	4	1,582	7,446	12,55	7,077	90	90	90	0,4
	B9	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,593	23,02	3,710	7,688	90	90	90	0,48
	B10	<i>P2₁/c</i>	2	1,581	3,764	13,79	13,70	90	111,5	90	0,56
RHF	C1	<i>P2₁/c</i>	4	1,589	13,88	12,48	3,816	90	85,14	90	0
	C2	<i>P2₁</i>	2	1,584	7,756	12,38	3,748	90	113,4	90	0,19
	C3	<i>Pna2₁</i>	4	1,593	15,17	11,99	3,609	90	90	90	0,26
	C4	<i>Pna2₁</i>	4	1,589	11,51	15,35	3,725	90	90	90	0,29
	C5	<i>Pca2₁</i>	4	1,567	14,91	3,852	11,62	90	90	90	0,32
	C6	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,591	15,40	11,77	3,627	90	90	90	0,34
	C7	<i>P2₁/c</i>	4	1,560	7,354	12,95	7,811	90	64,27	90	0,46
	C8	<i>Pbca</i>	8	1,571	14,51	7,024	13,07	90	90	90	0,51
	C9	<i>Pca2₁</i>	4	1,568	14,59	6,426	7,116	90	90	90	0,51
	C10	<i>Pna2₁</i>	4	1,581	6,885	13,92	6,906	90	90	90	0,63

Tab. 5.5.6. Odchylenia wartości parametrów struktur przewidzianych *o*-CHLNB od wartości eksperymentalnych, parametr p oznacza odpowiadające sobie długości komórki elementarnej. Podano również RMS_{Conf} cząsteczek.

	$\Delta(p-p_0)/p_0$; (p- a, b, c)			$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$	RMS _{Conf}
B1	-0,033	0,053	-0,049	-0,068	-
B2	-0,049	0,023	0,009	0,04	0,50
B3	-0,031	-0,062	0,066	0	-
C3	-0,055	0,023	0,003	-0,068	0,46

Tab. 5.5.7. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *m*-CHLNB. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Chloronitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>Pbn</i> 2 ₁	4	1,52	6,00	21,40	5,35	90	90	90	-
MM	A1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,587	19,88	6,116	5,440	90	94,57	90	0
	A2	<i>P</i> 2 ₁	2	1,589	5,364	6,169	10,54	90	70,59	90	0,01
	A3	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,593	6,042	20,04	5,425	90	90	90	0,05
	A4	<i>P</i> 2 ₁	2	1,586	4,683	6,486	10,99	90	81,13	90	0,11
	A5	<i>Pna</i>2₁	4	1,582	20,23	5,316	6,149	90	90	90	0,11
	A6	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,544	11,15	12,83	4,810	90	79,94	90	0,19
	A7	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,579	11,35	10,93	5,341	90	90	90	0,24
	A8	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,560	22,51	4,473	6,659	90	90	90	0,3
	A9	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,560	22,56	4,452	6,675	90	90	90	0,36
	A10	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,575	11,58	5,147	11,14	90	90	90	0,38
AM1	B1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,560	15,63	11,10	3,965	90	102,8	90	0
	B2	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,573	7,45	15,89	5,619	90	90	90	0,01
	B3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,545	17,79	10,26	4,168	90	62,8	90	0,15
	B4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,572	25,31	7,521	3,715	90	109,7	90	0,17
	B5	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,584	3,825	16,32	10,587	90	91,53	90	0,19
	B6	<i>P</i> -1	2	1,548	12,60	7,137	3,838	96,51	99,63	90,38	0,26
	B7	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,570	23,50	3,739	7,585	90	90	90	0,32
	B8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,557	3,744	24,68	7,316	90	83,70	90	0,32
	B9	<i>P</i> -1	2	1,557	3,871	7,435	13,069	98,13	115,0	91,12	0,36
	B10	<i>P</i> 2 ₁	2	1,55	8,171	11,02	3,923	90	72,73	90	0,36
RHF	C1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,582	5,351	20,82	5,931	90	90	90	0
	C2	<i>P</i> 2 ₁	2	1,551	3,764	7,111	12,93	90	77,08	90	0,20
	C3	<i>P</i> 2 ₁	2	1,560	11,279	5,369	5,908	90	69,64	90	0,24
	C4	<i>P</i> -1	2	1,552	6,822	3,916	14,44	61,61	87,51	83,06	0,25
	C5	<i>Pna</i>2₁	4	1,559	21,23	5,903	5,355	90	90	90	0,30
	C6	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,564	24,67	3,794	7,147	90	90	90	0,32
	C7	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,561	7,138	25,05	3,779	90	97,21	90	0,43
	C8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,557	26,65	3,883	7,140	90	114,5	90	0,55
	C9	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,561	14,93	11,27	3,987	90	89,54	90	0,64
	C10	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,524	6,856	25,60	3,920	90	86,27	90	0,74

Tab. 5.5.8. Parametry sieci struktur eksperymentalnych i przewidzianych kryształu *p*-CHLNB. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>para</i> -Chloronitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment	ORDER	<i>P2₁</i>	2	1,600	5,836	5,224	10,713	90	96,49	90	-
	DISORDER	<i>P2₁/c</i>	2	1,568	3,749	6,718	13,335	90	96,33	90	-
MM	A1	<i>P2₁</i>	2	1,595	4,307	6,572	11,67	90	96,821	90	0
	A2	<i>P-1</i>	2	1,575	13,32	4,423	6,182	82,07	83,21	67,25	0,71
	A3	<i>Pna2₁</i>	4	1,634	11,53	5,830	9,521	90	90	90	0,85
	A4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,634	11,53	5,830	9,521	90	90	90	0,85
	A5	<i>Pca2₁</i>	4	1,535	13,71	4,060	12,25	90	90	90	0,90
	A6	<i>P2₁</i>	2	1,589	5,174	6,160	11,70	90	118,0	90	0,98
	A7	<i>Pca2₁</i>	4	1,560	23,59	4,373	6,500	90	90	90	0,98
	A8	<i>P2₁/c</i>	4	1,585	8,934	6,488	11,52	90	98,80	90	1,03
	A9	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,580	8,113	6,159	13,24	90	90	90	1,04
	A10	<i>Pca2₁</i>	4	1,533	12,47	6,236	8,776	90	90	90	1,06
AMI	B1	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,601	16,90	3,910	9,893	90	90	90	0
	B2	<i>P2₁/c</i>	4	1,601	10,64	16,90	3,910	90	111,6	90	0
	B3	<i>P-1</i>	2	1,573	7,085	7,32	7,32	83,448	69,4	69,40	0,16
	B4	<i>P2₁/c</i>	4	1,573	10,93	9,744	7,085	90	61,86	90	0,17
	B5	<i>P2₁/c</i>	4	1,550	15,31	6,449	7,575	90	64,50	90	0,40
	B6	<i>Pbca</i>	8	1,561	15,46	7,600	11,42	90	90	90	0,43
	B7	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,559	14,43	5,836	7,968	90	90	90	0,44
	B8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,549	6,984	9,867	9,801	90	90	90	0,48
	B9	<i>P2₁/c</i>	4	1,549	9,867	9,801	6,984	90	90	90	0,48
	B10	<i>P2₁/c</i>	4	1,556	9,764	19,16	3,981	90	64,50	90	0,51
RHF	C1	<i>Pna2₁</i>	4	1,578	13,73	3,954	12,22	90	90	90	0,02
	C2	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,574	5,693	5,766	20,26	90	90	90	0,06
	C3	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,601	16,57	4,021	9,793	90	90	90	0,14
	C4	<i>P2₁</i>	2	1,571	5,589	5,884	11,69	90	119,9	90	0,29
	C5	<i>Pbca</i>	8	1,559	7,632	11,34	15,52	90	90	90	0,39
	C6	<i>Pca2₁</i>	4	1,575	15,92	5,608	7,441	90	90	90	0,40
	C7	<i>P-1</i>	2	1,550	7,907	7,609	6,409	92,70	90,44	118,7	0,45
	C8	<i>Pca2₁</i>	4	1,550	7,501	7,894	11,40	90	90	90	0,50
	C9	<i>P2₁/c</i>	4	1,551	4,076	18,78	8,823	90	93,15	90	0,53
	C10	<i>P2₁/c</i>	4	1,516	7,901	13,44	7,137	90	114,4	90	0,02

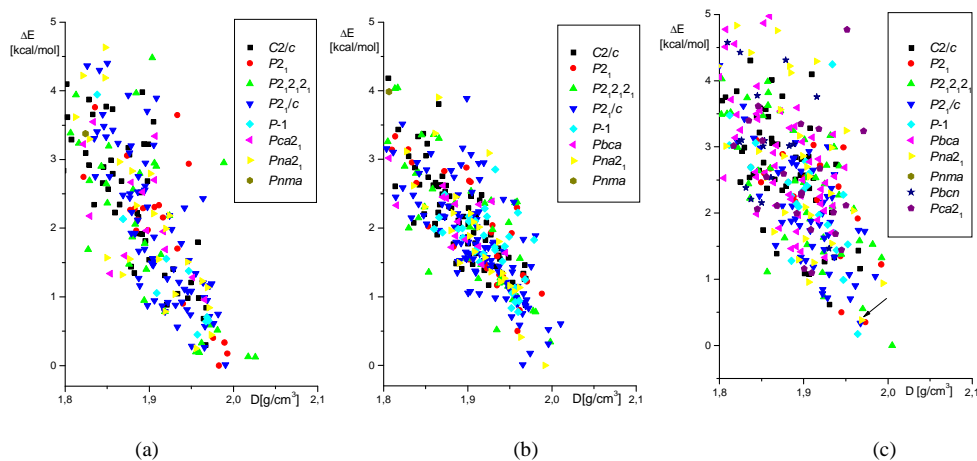
Tab. 5.5.9. Odchylenia wartości parametrów struktury *p*-CHLNB przewidzianej C4 od eksperymentalnej, parametr *p* oznacza odpowiadające sobie długości komórki elementarnej.

	$\Delta(p-p_0)/p_0; (p- a, b, c)$			$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$
C4	-0,042	0,13	0,09	0,24

5.6. Bromonitrobenzeny

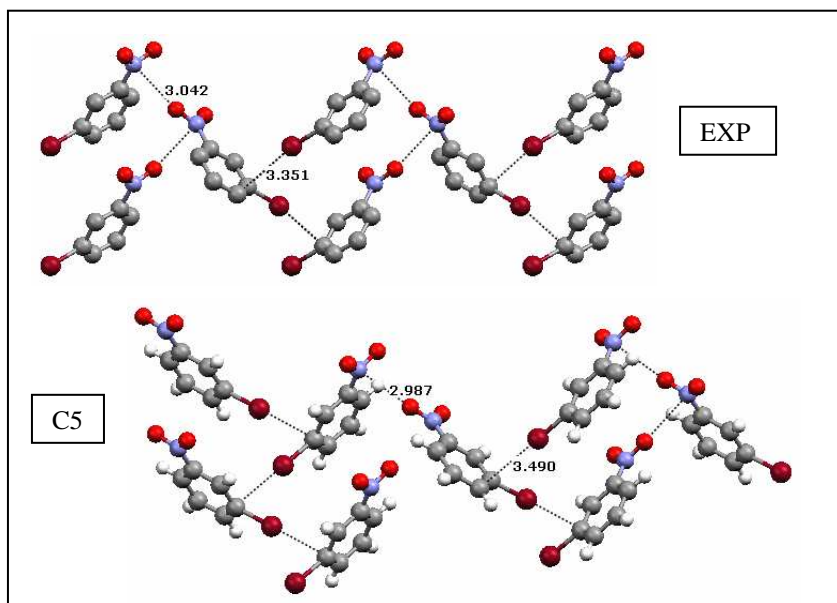
Z trzech izomerów bromonitrobenzenu znana jest jedynie struktura izomeru *meta*- [122]. Sposób upakowania cząsteczek *meta*-bromonitrobenzenu (*m*-BRNB) jest taki sam jak *meta*-chloronitrobenzenu. Cząsteczka *m*-CHNB w kryształach jest płaska. W kryształach tego związku występują bardzo charakterystyczne krótkie odległości (N)O \cdots N równe 3,042 Å. Zaczepnięte z bazy dane strukturalne, tak jak w przypadku *m*-CHNB, nie zawierały informacji o położeniu wodorów.

Wyniki przewidywań struktury krystalicznej *m*-BRNB pokazane w tab. 5.6.1., również są podobne do wyników uzyskanych dla *m*-CHNB. Najlepiej przewidziana struktura to struktura C5, zaznaczona strzałką na rys. 5.6.1.

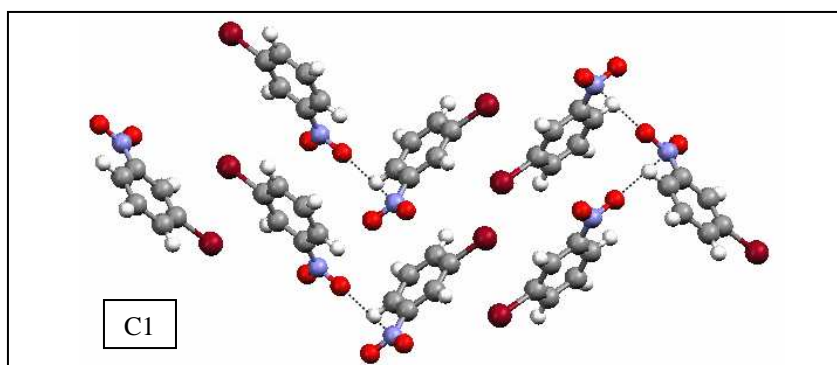


Rys. 5.6.1. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *m*-BRNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) PM3, (c) RHF.

W strukturze C5 odległości między (N)O \cdots N i Br \cdots C są podobne jak w strukturze eksperymentalnej. Upakowanie w kryształach i w najlepiej przewidzianej strukturze obrazuje rys. 5.6.2. W metodzie C minimum energii i największe upakowanie ma struktura oznaczona C1. Jest to struktura zachowująca oddziaływania pomiędzy grupami nitrowymi, tylko grupy nitrowe w połowie łańcuchów zwrócone są przeciwnie. W strukturze tej, pokazanej na rys. 5.6.3., brak krótkich odległości Br \cdots C, atomy bromu nie kierują się w stronę pierścienia. Tego typu upakowanie obserwowane jest również w strukturach A3 i A4.

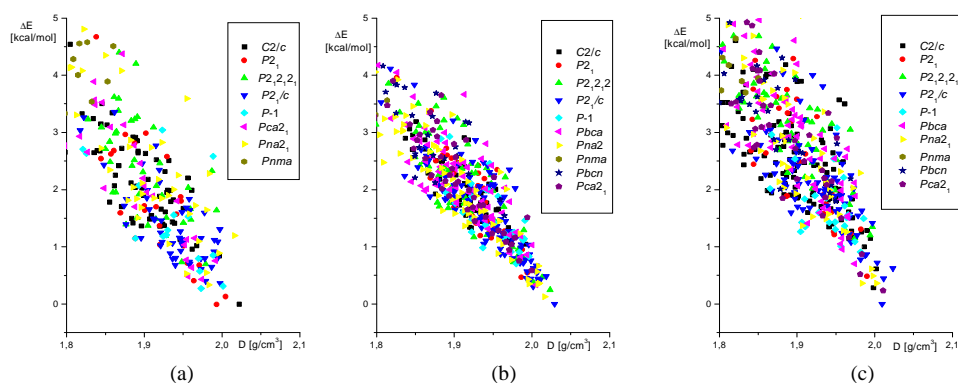


Rys. 5.6.2. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (C5) strukturze *m*-BRNB. Zaznaczono krótkie odległości międzycząsteczkowe.

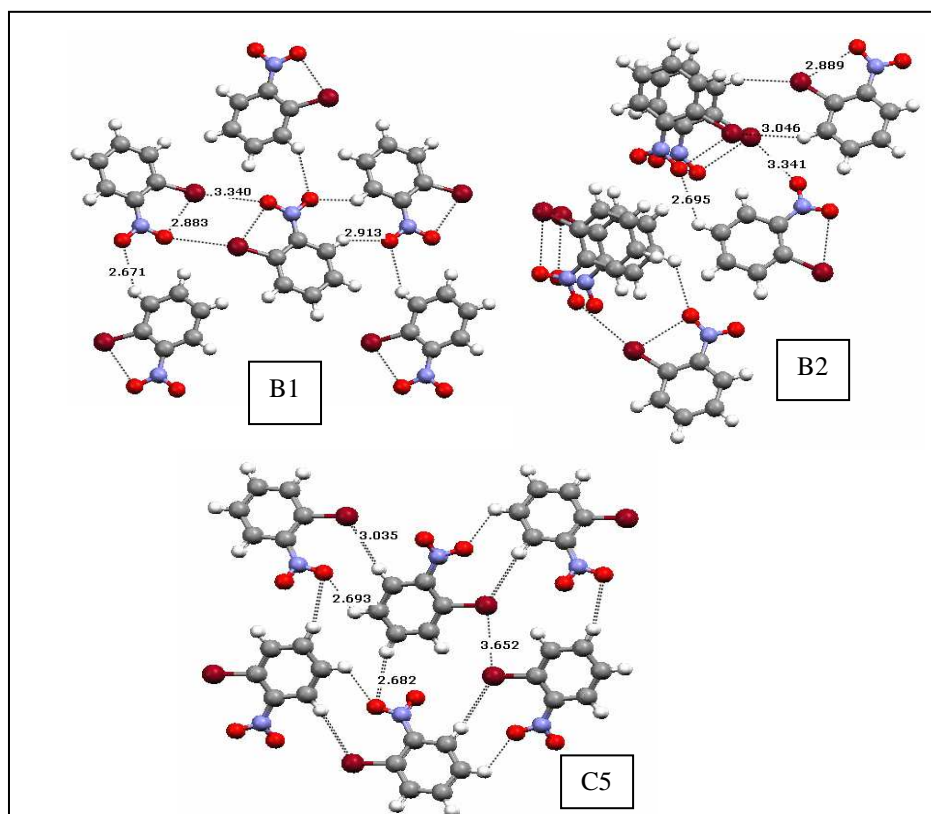


Rys. 5.6.3. Upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-BRNB w przewidywanej strukturze C1.

Wyniki przewidywań dla kryształu *orto*-bromonitrobenzenu (*o*-BRNB) pokazano na rys. 5.6.4. Parametry strukturalne przewidzianych struktur zgromadzono w tab. 5.6.2. Porównując je z wynikami otrzymanymi dla kryształu *o*-CHNB możemy powiedzieć, że są podobne. W strukturach B1, B2, B6, C5 parametry strukturalne bliskie są parametrom znanym ze struktury *o*-CLNB, znacznie jednak różnią się wielkością kąta β oraz gęstością, co wynika z większego podstawnika halogenowego.



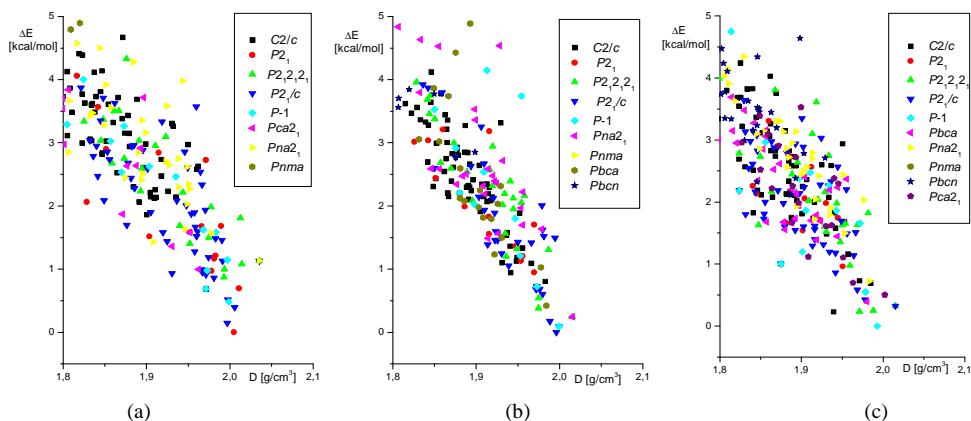
Rys. 5.6.4. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *o*-BRNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.



Rys. 5.6.5. Charakterystyczne oddziaływania w przewidywanych strukturach B1, B2 i C5 kryształu *o*-BRNB.

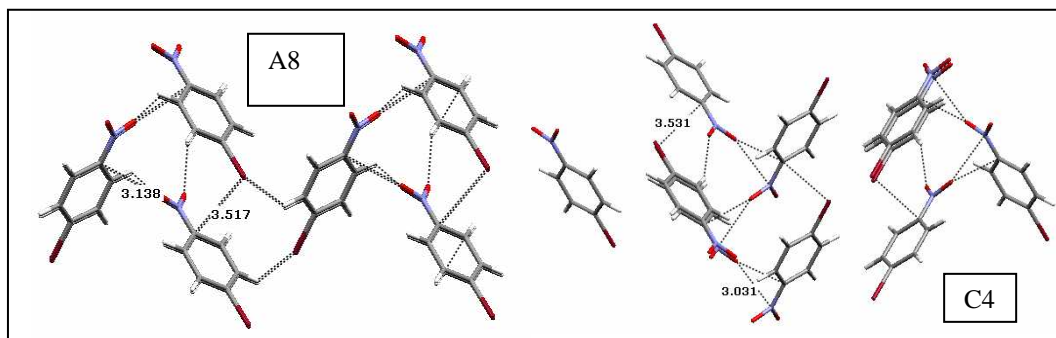
Wszystkie wymienione struktury przewidywane są strukturami typu „stacking”. Takie właśnie warstwowe ułożenie cząsteczek jest prawdopodobne w stabilnej odmianie struktury *o*-BRNB. W przewidywaniach poszczególne struktury różnią się oddziaływaniami. Krótkie odległości między atomami niezwiązanymi zaznaczone są na rys. 5.6.5. W strukturze B1 i B2 występują halogenowe oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe z odległością Br...O równą 2,9 Å. Przewidywana strukturą B2 ma podobny schemat oddziaływań jak kryształ *o*-CHNB.

Struktura kryształu *p*-bromonitrobenzenu (*p*-BRNB) nie jest znana. Wyniki przewidywań zaprezentowane są w tab. 5.6.3. i na rys. 5.6.6.



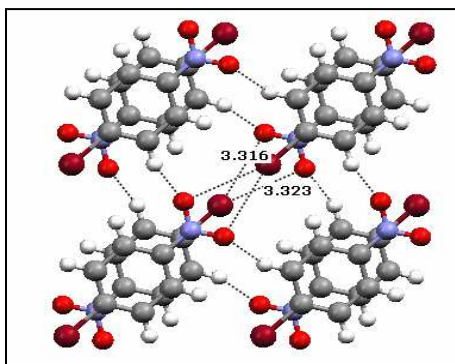
Rys. 5.6.6. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *p*-BRNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

Wśród przewidywanych struktur pojawiają się struktury A8 i C4 z „zygzakowatym” łańcuchem oddziaływań jak w niskotemperaturowej odmianie *p*-chloronitrobenzenu. Cząsteczki z poszczególnych łańcuchów w strukturze A8 są skręcone w tę samą stronę a C4 w przeciwną. W strukturze C4 zachowane jest oddziaływanie między grupami nitrowymi. Krótkie odległości występują natomiast między O...C₍₁₎ (atom węgla najbliższy grupie nitrowej) równa 3,1 Å. Atom bromu w obu przypadkach jest odległy o 3,5 Å od C₍₁₎ z równoległej cząsteczki. Pokazuje to rys. 5.6.7.



Rys. 5.6.7. Charakterystyczne oddziaływania w przewidywanych strukturach A8 i C4 kryształu *p*-BRNB.

Na uwagę zasługują również struktury B2 i C1. Są to struktury w nietypowej dla tego typu związków grupie przestrzennej *P*-1, podobne są jednak do struktury *p*-jodonitrobenzenu. W strukturze B2 cząsteczki leżą płasko. W łańcuchach cząsteczek najsilniejszym oddziaływaniem jest symetryczne oddziaływanie atomów tlenu z atomem bromu, z odległościami Br \cdots O równymi 3,3 Å, co pokazuje rys. 5.6.8.



Rys. 5.6.8. Upakowanie cząsteczek w kryształach *p*-CHNB w przewidywanej strukturze B2.

Tab. 5.6.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *m*-BRNB. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Bromonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>Pbn2</i> ₁	4	1,960	5,92	21,52	5,34	90	90	90	-
MM	A1	<i>P2</i> ₁	2	1,983	4,567	6,567	11,40	90	98,58	90	0
	A2	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,991	4,029	11,38	15,49	90	71,55	90	0,01
	A3	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	2,026	5,650	20,72	5,656	90	90	90	0,12
	A4	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	2,018	5,488	5,876	20,62	90	90	90	0,13
	A5	<i>P2</i> ₁	2	1,993	5,418	6,155	10,732	90	109,8	90	0,18
	A6	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,959	6,902	4,121	24,08	90	90	90	0,19
	A7	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,955	6,803	4,251	23,73	90	90	90	0,20
	A8	<i>Pna2</i> ₁	4	1,955	23,63	4,285	6,777	90	90	90	0,25
	A9	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,966	10,41	8,081	8,125	90	93,60	90	0,26
	A10	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,950	11,28	12,74	4,866	90	100,4	90	0,28
PM3	B1	<i>Pna2</i> ₁	4	1,991	7,500	16,01	5,609	90	90	90	0
	B2	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,965	16,67	10,10	4,178	90	75,88	90	0,012
	B3	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,974	17,31	11,00	3,963	90	64,17	90	0,18
	B4	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,996	3,895	16,91	10,21	90	91,46	90	0,31
	B5	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,998	6,851	10,77	9,102	90	90	90	0,34
	B6	<i>Pna2</i> ₁	4	1,963	15,30	4,033	11,08	90	90	90	0,41
	B7	<i>P2</i> ₁	2	1,959	8,165	11,05	4,004	90	108,6	90	0,50
	B8	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,934	10,46	15,81	4,191	90	90	90	0,52
	B9	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,996	11,39	9,105	6,833	90	108,5	90	0,52
	B10	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,962	11,90	14,98	3,963	90	75,53	90	0,59
RHF	C1	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	2,005	5,204	6,033	21,31	90	90	90	0
	C2	<i>P</i> -1	2	1,964	6,873	13,07	3,909	78,91	82,22	88,80	0,17
	C3	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,967	7,547	25,37	3,821	90	111,2	90	0,34
	C4	<i>P2</i> ₁	2	1,973	6,081	5,110	11,85	90	67,38	90	0,35
	C5	<i>Pna2</i> ₁	4	1,969	22,08	6,082	5,074	90	90	90	0,38
	C6	<i>P2</i> ₁	2	1,945	13,575	7,109	3,762	90	108,2	90	0,5
	C7	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,970	25,05	3,805	7,147	90	90	90	0,55
	C8	<i>C2</i> / <i>c</i>	8	1,930	14,15	3,853	25,55	90	94,01	90	0,62
	C9	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,955	4,125	10,24	16,86	90	74,52	90	0,71
	C10	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,928	3,84	7,094	25,85	90	81,11	90	0,72

Tab. 5.6.2. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *o*-BRNB. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione

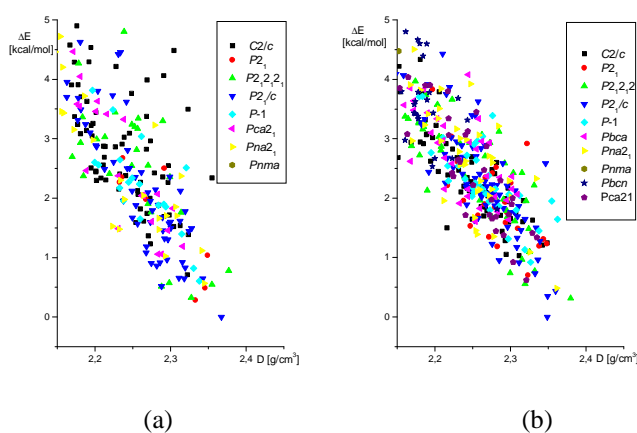
<i>orto</i> -Bromonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
MM	A1	<i>P2₁</i>	2	1,993	4,033	12,87	6,547	90	82,09	90	0
	A2	<i>C2/c</i>	8	2,022	11,35	9,897	12,16	90	76,28	90	0,010
	A3	<i>P2₁</i>	2	2,005	12,10	6,901	4,050	90	81,64	90	0,14
	A4	<i>P-1</i>	2	1,973	6,223	14,06	4,319	103,8	97,39	108,3	0,28
	A5	<i>P-1</i>	2	2,001	7,604	7,687	7,053	64,97	79,83	63,81	0,32
	A6	<i>Pna2₁</i>	4	1,983	7,776	12,45	6,989	90	90	90	0,34
	A7	<i>P2₁/c</i>	4	1,998	7,085	11,78	8,052	90	88,58	90	0,37
	A8	<i>P2₁/c</i>	4	1,979	7,117	12,55	7,991	90	108,2	90	0,41
	A9	<i>P2₁</i>	2	1,964	12,70	6,948	3,933	90	79,81	90	0,42
	A10	<i>Pca2₁</i>	4	1,974	14,04	3,931	12,30	90	90	90	0,44
AM1	B1	<i>P2₁/c</i>	4	2,029	3,791	11,931	15,802	90	67,673	90	0
	B2	<i>Pna2₁</i>	4	2,016	14,35	12,51	3,707	90	90	90	0,13
	B3	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	2,023	14,81	3,681	12,17	90	90	90	0,25
	B4	<i>P2₁/c</i>	4	2,002	7,266	13,33	7,052	90	78,844	90	0,3
	B5	<i>Pbca</i>	8	2,005	7,074	15,19	12,45	90	90	90	0,33
	B6	<i>Pna2₁</i>	4	2,008	11,52	15,22	3,810	90	90	90	0,34
	B7	<i>Pna2₁</i>	4	1,996	12,19	14,40	3,829	90	90	90	0,35
	B8	<i>Pna2₁</i>	4	2,009	11,44	15,42	3,783	90	90	90	0,36
	B9	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	2,002	3,803	7,565	23,30	90	90	90	0,38
	B10	<i>P2₁/c</i>	4	2,009	4,745	15,40	9,138	90	91,51	90	0,39
RHF	C1	<i>P2₁/c</i>	4	2,009	3,874	12,73	13,61	90	96,10	90	0
	C2	<i>C2/c</i>	8	1,998	7,386	12,95	14,05	90	92,46	90	0,29
	C3	<i>Pna2₁</i>	4	1,983	8,737	14,54	5,325	90	90	90	0,36
	C4	<i>Pna2₁</i>	4	2,002	14,31	12,59	3,718	90	90	90	0,36
	C5	<i>P2₁/c</i>	4	2,012	12,67	15,06	3,680	90	71,66	90	0,45
	C6	<i>P2₁</i>	2	1,990	7,518	12,65	3,827	90	112,2	90	0,48
	C7	<i>Pna2₁</i>	4	1,998	7,341	12,77	7,165	90	90	90	0,49
	C8	<i>Pna2₁</i>	4	1,995	6,837	14,25	6,900	90	90	90	0,61
	C9	<i>C2/c</i>	8	2,002	11,96	10,39	11,01	90	101,6	90	0,62
	C10	<i>P2₁/c</i>	4	2,023	11,62	16,17	3,827	90	67,17	90	0,62

Tab. 5.6.3. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *p*-BRNB. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione

<i>para</i> -Bromonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
MM	A1	<i>P</i> ₂ ₁	2	2,005	4,293	6,607	11,88	90	83,08	90	0
	A2	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,997	12,50	6,650	8,100	90	93,37	90	0,15
	A3	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	2,006	15,86	6,360	6,895	90	74,14	90	0,40
	A4	<i>P</i> -1	2	1,999	4,457	14,22	6,160	60,39	81,98	83,18	0,48
	A5	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,998	11,43	6,428	9,984	90	66,27	90	0,52
	A6	<i>P</i> -1	2	1,971	7,266	8,024	7,266	106,1	109,3	109,3	0,69
	A7	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,971	13,67	8,411	11,85	90	92,21	90	0,69
	A8	<i>P</i> ₂ ₁	2	2,011	10,41	6,186	5,177	90	91,07	90	0,70
	A9	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,981	14,28	8,119	6,224	90	110,1	90	0,86
	A10	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	1,993	6,163	8,114	13,46	90	90	90	0,87
AMI	B1	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,996	14,17	6,243	7,758	90	78,36	90	0
	B2	<i>P</i> -1	2	1,999	7,037	7,301	7,421	84,39	69,05	70,49	0,09
	B3	<i>P</i> -1	2	1,999	7,037	7,323	7,400	84,38	69,29	70,22	0,09
	B4	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,999	9,837	9,888	7,036	90	101,4	90	0,09
	B5	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,988	11,76	6,301	9,121	90	86,44	90	0,17
	B6	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	2,015	9,937	3,875	17,29	90	90	90	0,24
	B7	<i>P</i> na2 ₁	4	2,015	17,29	3,875	9,937	90	90	90	0,24
	B8	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	1,975	9,854	9,937	6,937	90	90	90	0,38
	B9	<i>P</i> bca	8	1,984	11,46	15,56	7,580	90	90	90	0,42
	B10	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	1,975	14,42	5,859	8,042	90	90	90	0,54
RHF	C1	<i>P</i> -1	2	1,993	6,675	7,193	7,779	65,51	88,80	82,25	0
	C2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,939	10,89	9,772	13,94	90	68,92	90	0,23
	C3	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	1,971	10,10	9,681	6,960	90	90	90	0,23
	C4	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	1,988	5,785	5,662	20,60	90	90	90	0,25
	C5	<i>P</i> ₂ ₁ 2 ₁	4	2,015	17,18	3,943	9,825	90	90	90	0,32
	C6	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	2,015	3,943	17,18	9,825	90	89,99	90	0,32
	C7	<i>P</i> bca	8	1,980	7,695	11,32	15,55	90	90	90	0,39
	C8	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	4	1,978	10,05	18,76	4,101	90	118,7	90	0,42
	C9	<i>P</i> ca2 ₁	4	2,002	15,95	5,619	7,474	90	90	90	0,50
	C10	<i>P</i> ₂ ₁	2	1,978	4,034	9,488	10,01	90	62,26	90	0,55

5.7. Jodonitrobenzeny

Przewidywania, struktur krystalicznych trzech izomerów jodonitrobenzenu, przeprowadzone zostały dwiema metodami: A i B. Struktury eksperymentalne wyznaczone są jedynie dla izomerów *meta*- i *para*-. *m*-Jodonitrobenzen (*m*-JNB) [123] krystalizuje w strukturze $P2_1$, która jest zbliżona do struktury kryształu *m*-CHNB i *m*-BRNB z charakterystycznym równoległym ułożeniem cząsteczek i oddziałującymi grupami nitrowymi. W *m*-JNB odległość (N)O \cdots N równa jest 2,9 Å. Wyniki przewidywań dla tego kryształu przedstawiono w tab. 5.7.1. i na rys 5.7.1.

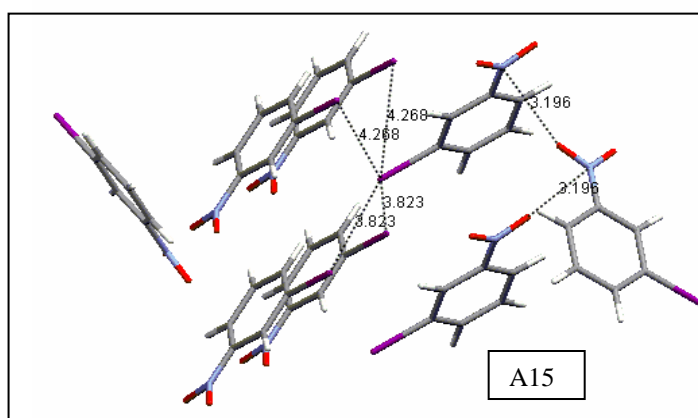
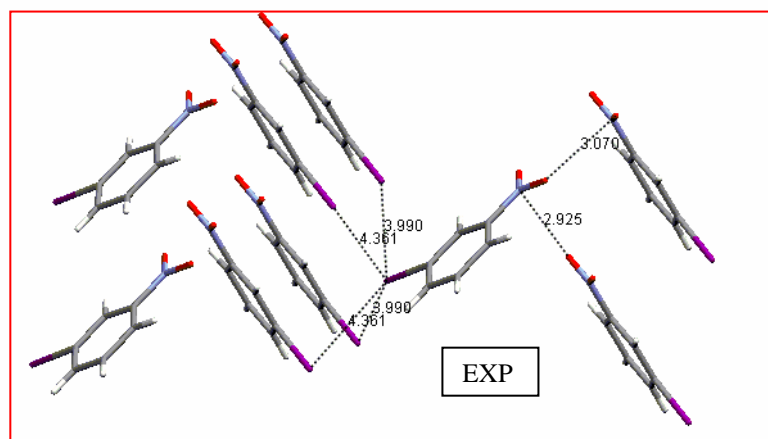


Rys. 5.7.1. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *m*-JNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) PM3.

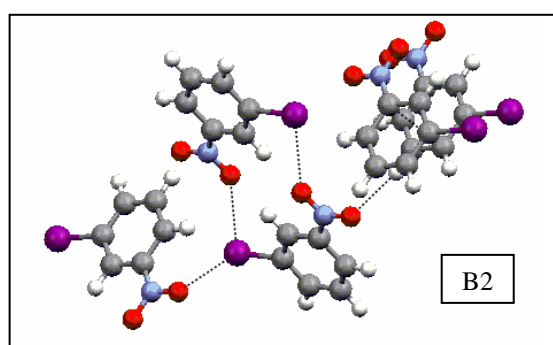
Właściwiej struktury nie znaleziono. Struktura, w której występują podobne oddziaływania jak w kryształach rzeczywistych to struktura A15 pokazana na rys. 5.7.2. Odtworzone są w niej, choć nieco dłuższe od eksperymentalnej, krótkie odległości (N)O \cdots N równe 3,2 Å. Natomiast cząsteczki w sąsiednich łańcuchach są skierowane w różnych kierunkach.

Najniższe energetycznie struktury, otrzymane oboma metodami, nie zachowują opisanego schematu oddziaływań. W strukturach otrzymanych metodą A mamy do czynienia ze słabymi oddziaływaniami wodorowymi, w metodzie B przeważają oddziaływania grupy nitrowej z atomem jodu. Na przykład w najgęstszej strukturze B2, pokazanej na rys. 5.7.3., najkrótsza odległość (N)O \cdots I wynosi 3,3 Å.

Struktury przewidziane metodami A i B mają większą gęstość upakowania niż struktura eksperymentalna. Może to wskazywać na istnienie formy niskotemperaturowej *m*-JNB.

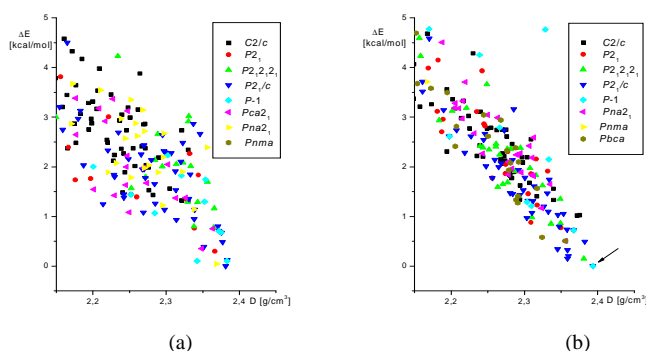


Rys. 5.7.2. Upakowanie cząsteczek w kryształach *m*-JNB i przewidywanej strukturze A15 z zaznaczonymi krótkimi odległościami.



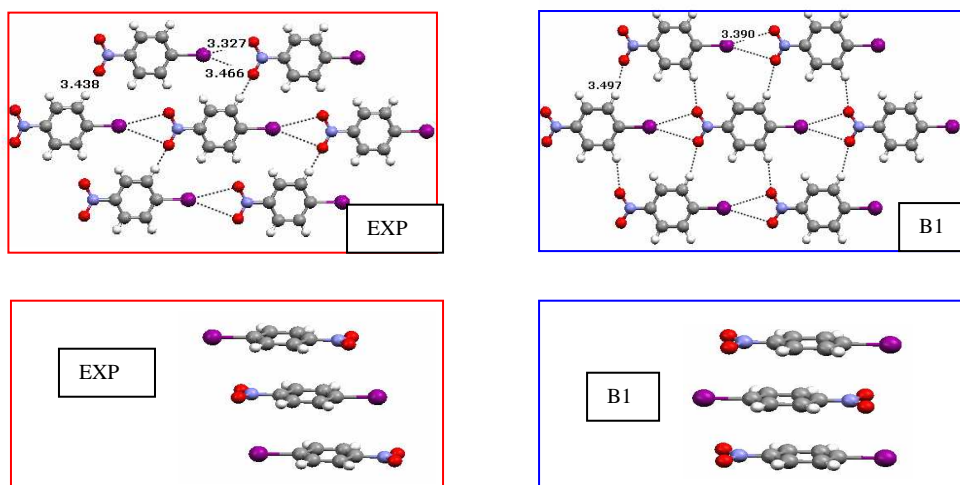
Rys. 5.7.3. Upakowanie cząsteczek w przewidywanej strukturze B2 kryształu *m*-JNB z zaznaczonymi krótkimi odległościami.

Kryształ *para*-jodonitrobenzenu (*p*-JNB) [124] krystalizuje w grupie przestrzennej *P*-1 z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Cząsteczki ułożone są antyrównoległe i płasko nad sobą. W warstwach, można wyróżnić łańcuchy cząsteczek połączonych wiązaniami halogenowymi (odległość (N)O \cdots I równa jest 3,3 Å), połączone między sobą bardzo słabymi wiązaniami wodorowymi CH \cdots O. W przewidywaniach, których wyniki zgromadzono w tab. 5.7.2. znaleziono podobną strukturę, która zaznaczona jest na rys. 5.7.4. strzałką.



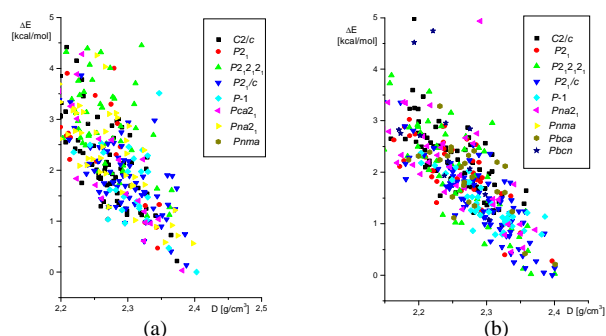
Rys. 5.7.4. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *m*-CHNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1.

Struktura B1 odtwarza płaskie upakowanie cząsteczek. Cząsteczki są również ułożone nad sobą, chociaż ich przesunięcie między sobą trochę się różni, widać to na rys. 5.7.5. Najważniejsze oddziaływanie, między grupą nitrową i atomem jodu, jest odtworzone, a odległość I \cdots O wynosi 3,4 Å. W strukturze B1 wiązanie halogenowe jest symetryczne, co oznacza, że jod jest równo oddalony od obu atomów tlenu z grupy nitrowej.



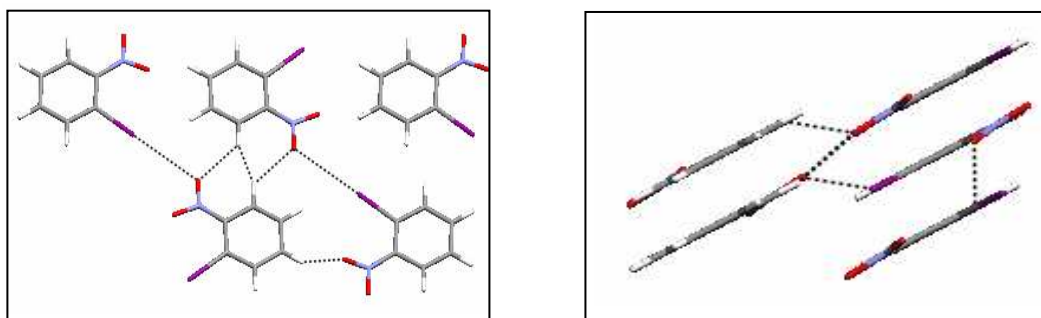
Rys. 5.7.5. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (B1) strukturze *p*-JNB. Linia przerywana zaznaczono krótkie odległości między cząsteczkami.

Struktura krystaliczna *orto*-jodonitrobenzenu (*o*-JNB) nie jest znana. Wyniki przewidywań struktur pokazane są w tab. 5.7.3. i na rys. 5.7.6.



Rys. 5.7.6. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane dla *p*-CHNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1.

Parametry struktury B1 są podobne do parametrów struktury *o*-CHNB. Cząsteczki w kryształach ułożone są płasko nad sobą. W warstwach oprócz bardzo słabych wiązań wodorowych $\text{CH}\cdots\text{O}$ występuje podobnie jak w *o*-CHNB wiązanie halogenowe, o odległości $\text{I}\cdots\text{O}(\text{N})$ równej $3,4 \text{ \AA}$. Opisywana struktura pokazana jest na rys. 5.7.7.



Rys. 5.7.7. Upakowanie cząsteczek w przewidywanej (B1) strukturze *o*-JNB.

Tab. 5.7.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *m*-JNB. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Jododinitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P</i>₂₁	2	2,284	5,977	5,224	11,972	90	104,383	90	-
MM	A1	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,367	4,045	11,33	16,05	90	108,3	90	0
	A2	<i>P</i> ₂₁	2	2,333	13,56	6,930	4,067	90	68,06	90	0,28
	A3	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,327	6,938	4,041	25,35	90	90	90	0,32
	A4	<i>P</i> ₂₁	2	2,346	3,944	7,018	12,91	90	99,46	90	0,49
	A5	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,288	6,276	13,91	8,278	90	90	90	0,51
	A6	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,288	6,276	8,277	13,91	90	89,99	90	0,51
	A7	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,355	4,030	6,992	24,92	90	90	90	0,55
	A8	<i>Pna</i> ₂₁	4	2,344	25,11	4,013	7,001	90	90	90	0,57
	A9	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,298	15,11	4,289	11,10	90	90	90	0,57
	A10	<i>P</i> -1	2	2,338	3,955	13,28	7,571	80,55	66,0	77,71	0,60
A15	<i>P</i>₂₁,<i>2</i>₁	4	2,378	5,683	5,606	21,84	90	90	90	0,77	
AMI	B1	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,349	17,13	10,09	4,216	90	105,0	90	0
	B2	<i>P</i>₂₁,<i>2</i>₁	4	2,380	10,76	6,870	9,396	90	90	90	0,32
	B3	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,349	11,00	15,91	4,038	90	95,20	90	0,35
	B4	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,360	4,048	17,76	9,750	90	89,31	90	0,43
	B5	<i>Pna</i> ₂₁	4	2,361	9,953	17,43	4,039	90	90	90	0,48
	B6	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,319	15,98	4,293	10,39	90	90	90	0,56
	B7	<i>Pca</i> ₂₁	4	2,321	17,49	3,941	10,33	90	90	90	0,62
	B8	<i>P</i> ₂₁	2	2,323	7,972	11,10	4,081	90	99,58	90	0,71
	B9	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,332	4,078	9,971	17,44	90	90,15	90	0,73
	B10	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,300	16,32	10,92	4,036	90	90	90	0,74

Tab. 5.7.2. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *p*-JNB. Najlepiej przewidziane struktury zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

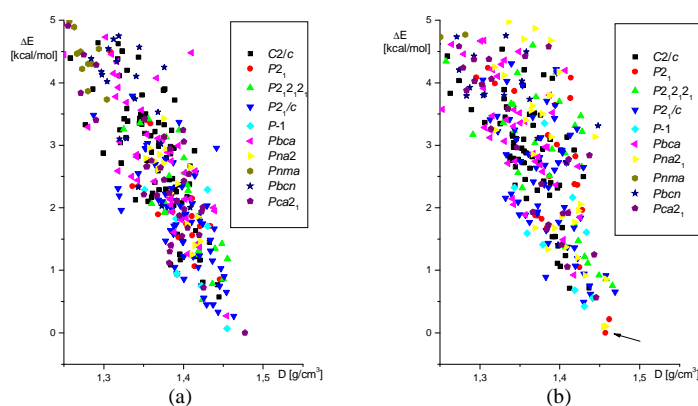
<i>para</i> -Jododinitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P</i>-1	2	2,332	7,545	7,802	6,599	91,43	92,03	66,00	-
MM	A1	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,381	8,953	17,66	4,437	90	81,99	90	0
	A2	<i>Pna</i> ₂₁	4	2,369	12,91	4,452	12,15	90	90	90	0,04
	A3	<i>P</i> -1	2	2,383	8,041	7,378	6,289	91,74	93,47	111,1	0,1
	A4	<i>P</i> -1	2	2,342	8,087	8,087	7,392	111,5	104,7	115,7	0,1
	A5	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,384	26,29	6,781	4,205	90	112,3	90	0,13
	A6	<i>P</i> ₂₁	2	2,366	13,46	6,706	4,273	90	115,1	90	0,3
	A7	<i>Pca</i> ₂₁	4	2,349	7,391	7,992	11,92	90	90	90	0,35
	A8	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,351	6,225	8,14	13,90	90	87,04	90	0,39
	A9	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,377	8,094	6,369	14,24	90	108,53	90	0,48
	A10	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,376	9,515	9,102	8,565	90	110,2	90	0,67
AMI	B1	<i>P</i>-1	2	2,394	7,433	7,433	6,974	71,30	71,30	86,16	0
	B2	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,393	10,00	10,15	6,975	90	77,27	90	0
	B3	<i>P</i> ₂₁ , <i>2</i> ₁	4	2,381	9,851	10,19	6,921	90	90	90	0,15
	B4	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,359	8,027	6,264	14,33	90	103,3	90	0,15
	B5	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,360	8,123	6,276	13,75	90	90,56	90	0,2
	B6	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,359	12,04	6,328	9,242	90	84,74	90	0,32
	B7	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,345	7,997	13,44	6,561	90	91,29	90	0,34
	B8	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i>	4	2,382	8,707	18,88	4,260	90	82,49	90	0,49
	B9	<i>Pna</i> ₂₁	4	2,356	6,193	14,03	8,080	90	90	90	0,50
	B10	<i>Pbca</i>	8	2,356	11,72	15,77	7,596	90	90	90	0,51

Tab. 5.7.3. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *o*-JNB. Parametry strukturalne omawianej w pracy struktury są pogrubione.

<i>orto</i> -Jodonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
MM	A1	<i>P</i> -1	2	2,403	7,695	7,667	7,396	118,553	95,58	109,3	0
	A2	<i>Pca</i> 2 ₁	4	2,381	15,29	4,057	11,20	90	90	90	0,03
	A3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,388	6,689	8,795	12,53	90	109,9	90	0,13
	A4	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	2,373	11,63	9,802	12,62	90	104,3	90	0,22
	A5	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,364	7,626	8,658	10,61	90	93,57	90	0,41
	A6	<i>P</i> 2 ₁	2	2,345	6,527	13,40	4,072	90	82,04	90	0,47
	A7	<i>P</i> -1	2	2,361	4,285	6,328	13,83	70,418	87,48	82,49	0,47
	A8	<i>Pna</i> 2 ₁	4	2,397	11,55	15,21	3,928	90	90	90	0,56
	A9	<i>Pna</i> 2 ₁	4	2,356	7,609	12,78	7,22	90	90	90	0,58
	A10	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,324	8,045	13,99	6,32	90	90,28	90	0,61
PM3	B1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,397	4,052	15,08	11,30	90	92,65	90	0
	B2	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	2,365	9,52	11,43	6,428	90	90	90	0,03
	B3	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	2,401	11,47	4,005	15,00	90	90	90	0,04
	B4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,384	4,753	15,71	9,293	90	88,96	90	0,06
	B5	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	2,354	6,152	19,74	5,787	90	90	90	0,13
	B6	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,401	7,935	12,74	7,167	90	108,1	90	0,14
	B7	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,357	8,098	13,921	6,5	90	106,8	90	0,14
	B8	<i>Pbca</i>	8	2,401	12,71	7,142	15,18	90	90	90	0,21
	B9	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	2,340	6,163	5,777	21,81	90	114,5	90	0,26
	B10	<i>P</i> 2 ₁	2	2,397	7,706	11,47	4,009	90	76,94	90	0,28

5.8. Nitrobenzonitryle

Znana jest jedynie struktura formy *para*-nitrobenzonitrylu (*p*-NBCN) [125]. Jest to struktura typu „stacking” z odległością między atomami tlenu sąsiednich cząsteczek w stosach $O_1 \cdots O_2$ równą 3,30 Å. W strukturze nie występują bardzo silne oddziaływania międzycząsteczkowe, najkrótsze odległości między cząsteczkami w warstwach wynoszą $O \cdots N(C)$ 3,35 Å i $O \cdots H-C$ 3,23 Å. W grupie nitylowej występuje nietypowe wiązanie potrójne $-C \equiv N$, które nie jest dobrze opisane w polu siłowym Dreiding 2.21. Pomimo tego, w przewidywaniu, których najważniejsze wyniki zaprezentowano w tab. 5.8.1. i na rys. 5.8.1., znaleziono metodą C właściwą strukturę. Błąd parametrów struktury C1, pokazanej na rys. 5.8.2., wynosi tylko około 1%. Jedynie odchylenie od wartości kąta β jest większe i wynosi 15%, co jest podane w tab. 5.8.2.

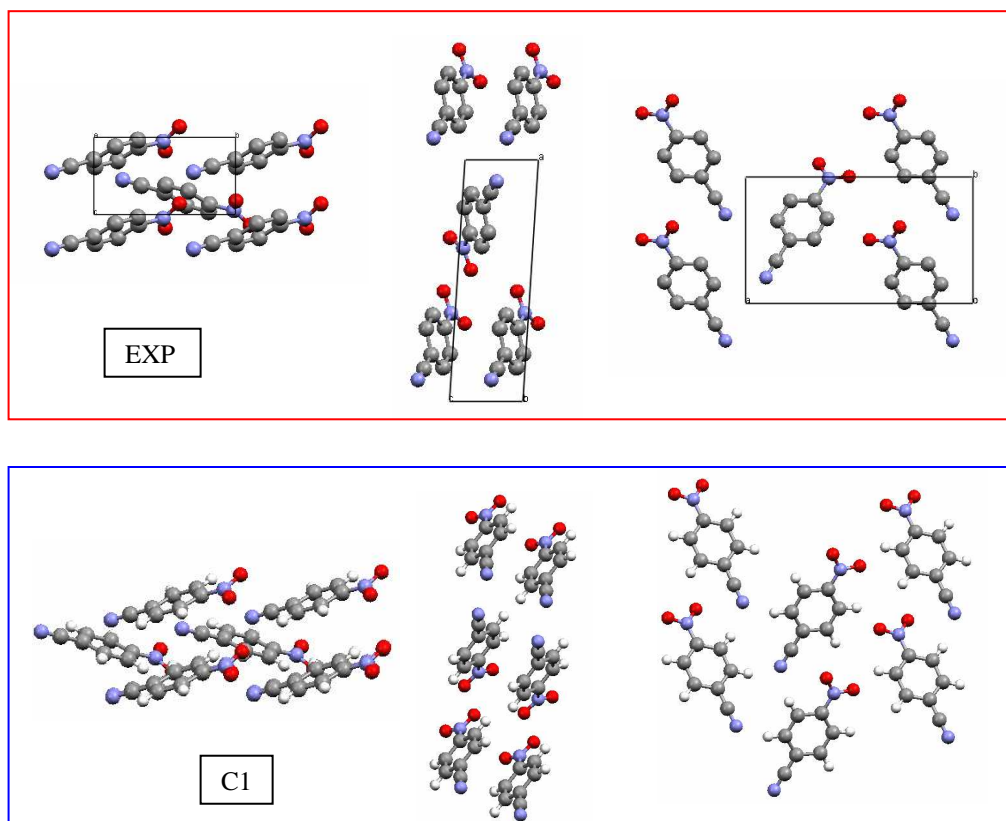


Rys 5.8.1. Diagram opisujący najniższe energetycznie struktury przewidywane *p*-nitrobenzonitrylu w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) PM3, (b) RHF.

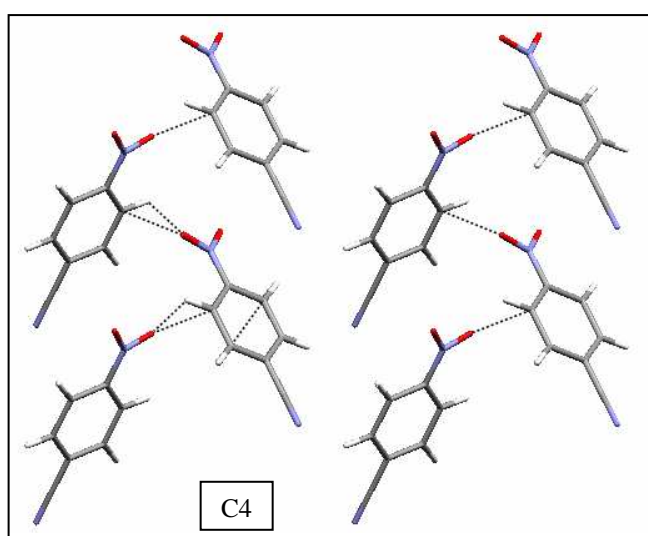
Zarówno w strukturze eksperymentalnej, jak i przewidzianej, grupa nitrowa odchylona jest od płaszczyzny pierścienia, odpowiednio o 10° i 11°. Odległość między atomami tlenu w cząsteczkach tworzących stosy jest porównywalna z odległością eksperymentalną i wynosi 3,24 Å. Zachowane są również inne odległości pomiędzy cząsteczkami w warstwach: między grupą nitrową i nitylową $O \cdots N(C)$ równe 3,21 Å, między grupą nitrową i pierścieniem aromatycznym $O \cdots H-C$ - 3,16Å.

W strukturze C4, która w przewidywaniach metodą C wyszła jako najgęściej upakowana, cząsteczki ułożone są prostopadle, brak w niej typowych dla takich struktur oddziaływań $N \cdots O(N)$. Występują jedynie słabe wiązania wodorowe,

których najkrótsza odległość O...C równa jest 3,2 Å. Struktura przewidziana C4 pokazana jest na rys. 5.8.3.

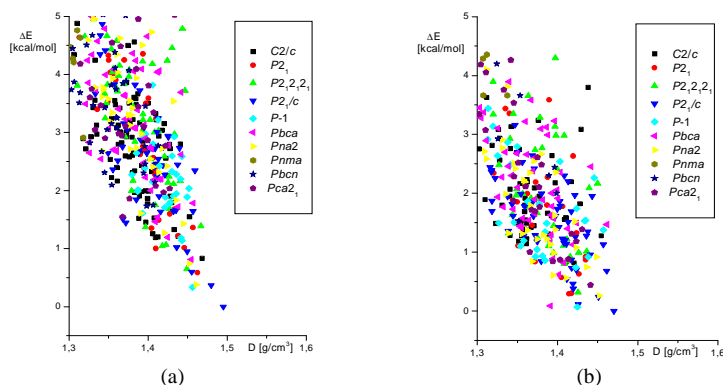


Rys. 5.8.2. Upakowanie cząsteczek w strukturze eksperymentalnej i przewidywanej C1 w kryształach *p*-nitrobenzoniurylu.



Rys. 5.8.3. Upakowanie cząsteczek kryształu *p*-NBCN w przewidywanej strukturze C4 z zaznaczonymi krótkimi odległościami.

Struktura *orto*-nitrobenzonitrylu (*o*-NBCN) nie jest znana. Wyniki przewidywań, przeprowadzonych dwoma sposobami, przedstawiono w tab. 5.8.3. W obu metodach (Rys. 5.8.4.), widać korelację między energią sieci i gęstością upakowania. Biorąc pod uwagę, iż właściwą strukturę w przypadku izomeru *para*-uzyskano metodą C, wyniki uzyskane tą metodą można uznać za bardziej wiarygodne.

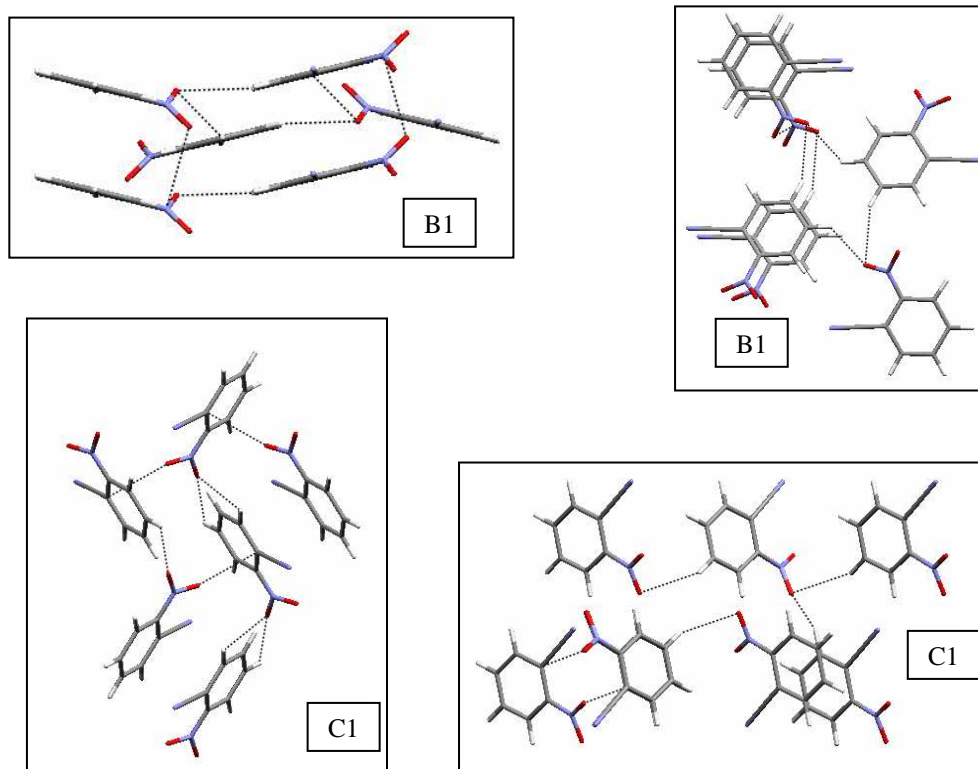


Rys 5.8.4. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *o*-nitrylu w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) PM3, (b) RHF.

Otrzymane wyniki są trudne do analizy, ponieważ upakowanie nie przypomina żadnej ze struktur kryształu pochodnych nitrobenzenu z podstawnikiem w pozycji *orto*-. Również w bazie CSD (grudzień 2005) znaleziono jedynie 4 struktury kryształów pochodnych *o*-nitrobenzonitryli. Parametry strukturalne tych struktur pokazuje tab. 5.8.4. W strukturze ZUGPOY (2,6-dinitrobenzonitrylu) wyróżniają się krótkie odległości między cząsteczkami ułożonymi antyrównolegle nad sobą: N \cdots O(N) 3,0 Å w grupach nitrowych i C \cdots C 3,3 Å w grupach nitrylowych. W strukturach pochodnych nitrochlorowych w przypadku ZUGPOI mamy do czynienia jedynie ze słabymi wiązaniami wodorowymi O \cdots H-C, a w strukturze ZUGPOH występują również wiązania halogenowe O \cdots Cl o długości 3,2 Å. Natomiast struktura ZUGPOG, jest bardzo podobna do struktury ZUGPOH, co wynika z tego, że cząsteczki różni się tylko tym, iż zamiast atomu chloru występuje grupa metylowa o podobnej objętości. Parametry strukturalne są bardzo podobne i w obu strukturach występuje krótka odległość (N)O \cdots C(N).

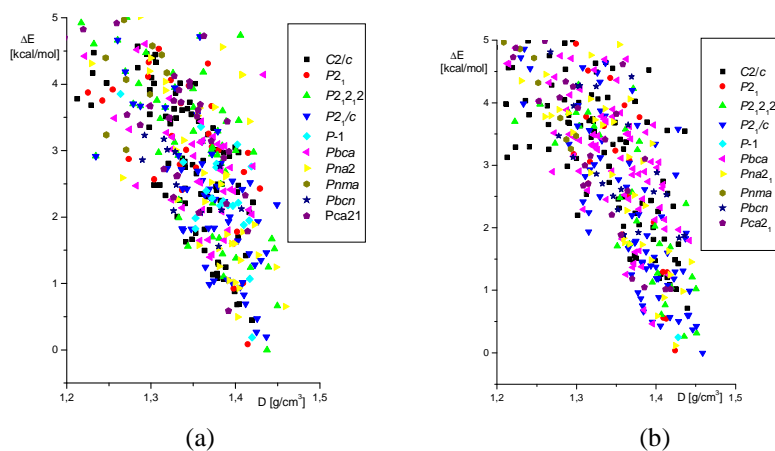
Przewidywane struktury krystaliczne *o*-nitrobenzonitrylu (rys. 5.8.5.) nie są podobne do przedstawionych powyżej struktur jego pochodnych. Najniższe energetyczna struktura otrzymana metodą B jest strukturą typu „stacking”. Wyróżniająca w strukturze krótka odległość O \cdots N(O) pomiędzy grupami nitrowymi leżących równolegle cząsteczek równa jest 3,0 Å. Struktura C1 jest

typu „herringbone”. W obu strukturach występują bardzo słabe wiązania wodorowe, $C(H)\cdots O$ równe $3,2 \text{ \AA}$.



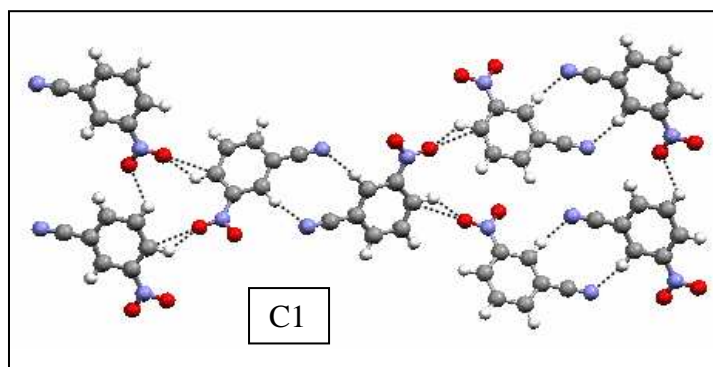
Rys. 5.8.5. Upakowanie cząsteczek kryształu *o*-NBCN w przewidywanej strukturze B1 i C1.

Struktura krystaliczna *meta*-nitrobenzonitrylu (*m*-NBCN) również nie jest znana. Wyniki przewidywań struktur tego związku zgromadzono w tab. 5.8.5. i na rys. 5.8.6.



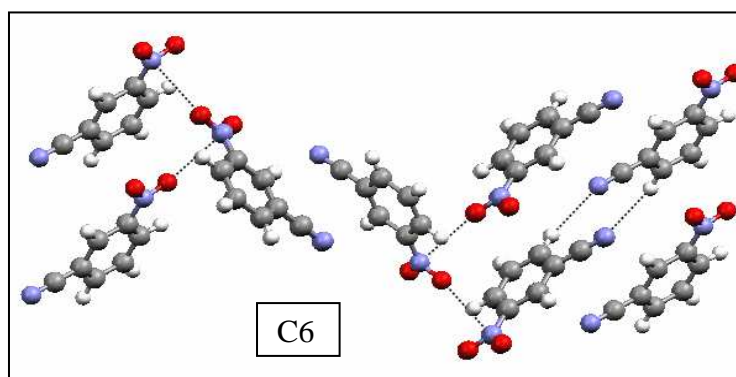
Rys 5.8.6. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *m*-nitrylu w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) PM3, (b) RHF.

Znalezione struktury B1 i C1 są bardzo zbliżone, pomimo, iż różnią się grupą przestrzenną i parametrami strukturalnymi. Mają one nie tylko najniższą energię, ale i najwyższą gęstość. Struktura ta jest typu „stacking”, z siecią słabych wiązań wodorowych $\text{CH}\cdots\text{O}$ o odległości między atomem wodoru i tlenu lub azotu równą 2,6-2,7 Å. Struktura C1 pokazana jest na rys. 5.8.7.



Rys. 5.8.7. Upakowanie cząsteczek kryształu *m*-NBCN w przewidywanej strukturze C1.

Wśród struktur badanych metodą C, znaleziono również strukturę podobną do przewidzianej struktury izocyjanku *m*-nitrofenylu, która zostanie opisana w podrozdziale dotyczącym nitrobenzoizonitryli. W omawianej strukturze C6, pokazanej na rys. 5.8.6., odległości $(\text{N})\text{O}\cdots\text{N}$ między grupami nitrowymi sąsiednich cząsteczek wynoszą 3,0 Å.



Rys. 5.8.6. Upakowanie cząsteczek kryształu *m*-NBCN w przewidywanej strukturze C6.

Tab. 5.8.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *p*-nitrobenzonitrylu. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>para</i> -Nitrobenzonitryl		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P2₁</i>	2	1,430	12,732(3)	7,058(3)	3,847(2)	90	93,67	90	-
PM3	B1	<i>Pca2₁</i>	4	1,477	16,08	5,679	7,292	90	90	90	0
	B2	<i>P-1</i>	2	1,455	6,439	7,946	7,541	118,3	93,13	92,55	0,07
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,463	3,817	18,16	10,42	90	68,51	90	0,27
	B4	<i>Pbca</i>	8	1,454	15,80	7,401	11,57	90	90	90	0,27
	B5	<i>P2₁/c</i>	4	1,443	6,254	8,023	14,38	90	70,79	90	0,33
	B6	<i>P2₁/c</i>	4	1,437	7,858	6,621	13,20	90	94,88	90	0,45
	B7	<i>P2₁/c</i>	4	1,429	9,741	10,34	7,031	90	103,7	90	0,45
	B8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,424	10,41	9,488	6,996	90	90	90	0,53
	B9	<i>P2₁/c</i>	4	1,425	4,090	18,60	9,104	90	84,39	90	0,56
	B10	<i>C2/c</i>	8	1,444	9,912	10,38	14,12	90	110,3	90	0,58
RHF	C1	<i>P2₁</i>	2	1,457	3,892	7,112	12,805	90	72,243	90	0
	C2	<i>Pna2₁</i>	4	1,454	13,645	4,161	11,912	90	90	90	0,10
	C3	<i>Pna2₁</i>	4	1,457	12,652	4,804	11,106	90	90	90	0,11
	C4	<i>P2₁</i>	2	1,462	10,551	6,525	4,891	90	87,59	90	0,22
	C5	<i>P-1</i>	2	1,431	3,917	13,122	6,969	90,84	92,24	106,1	0,42
	C6	<i>P2₁/c</i>	4	1,430	25,069	7,068	3,926	90	81,46	90	0,50
	C7	<i>P-1</i>	2	1,441	7,884	7,884	7,163	107,8	107,8	113,0	0,56
	C8	<i>P2₁/c</i>	4	1,441	7,616	13,153	7,164	90	72,01	90	0,56
	C9	<i>Pca2₁</i>	4	1,445	23,91	4,053	7,024	90	90	90	0,57
	C10	<i>P2₁/c</i>	4	1,438	8,983	9,674	7,872	90	91,249	90	0,62

Tab. 5.8.2. Odchylenia wartości parametrów struktur przewidzianych *p*-nitrobenzonitrylu od eksperymentalnej, parametr *p* oznacza odpowiadające sobie długości komórki elementarnej.

	$\Delta(p-p_0)/p_0$; (p- a, b, c)			$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$
C1	0,006	0,008	0,012	0,15

Tab. 5.8.3. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *o*-nitrobenzonitrylu. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>orto</i> -Nitrobenzonitryl		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
PM3	B1	<i>P2₁/c</i>	4	1,495	10,765	4,091	16,53	90	115,3	90	0
	B2	<i>P-1</i>	2	1,456	3,752	8,081	13,61	93,61	106,4	118,6	0,34
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,480	12,23	15,03	3,622	90	86,63	90	0,37
	B4	<i>Pna2₁</i>	4	1,460	8,544	14,48	5,446	90	90	90	0,38
	B5	<i>P2₁</i>	2	1,462	12,94	3,677	7,321	90	74,88	90	0,59
	B6	<i>P2₁/c</i>	4	1,455	7,286	25,37	3,659	90	91,71	90	0,6
	B7	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,449	25,66	3,689	7,171	90	90	90	0,65
	B8	<i>Pna2₁</i>	4	1,452	14,07	13,04	3,693	90	90	90	0,74
	B9	<i>Pbca</i>	8	1,455	7,064	14,16	13,521	90	90	90	0,81
	B10	<i>C2/c</i>	8	1,468	25,74	3,691	14,58	90	74,20	90	0,84

RHF	C1	$P2_1/c$	4	1,470	6,660	8,418	12,80	90	111,3	90	0
	C2	$P-1$	2	1,425	6,510	13,37	4,117	75,86	83,92	86,57	0,07
	C3	$Pbca$	8	1,391	14,77	11,10	8,628	90	90	90	0,09
	C4	$P2_1/c$	4	1,426	3,790	7,036	29,55	90	61,13	90	0,11
	C5	$P2_1/c$	4	1,451	13,64	8,106	6,985	90	61,37	90	0,24
	C6	$Pna2_1$	4	1,452	7,234	13,90	6,734	90	90	90	0,26
	C7	$P2_1$	2	1,414	12,93	6,990	3,849	90	88,31	90	0,29
	C8	$P2_1$	2	1,417	12,70	6,946	3,990	90	80,24	90	0,30
	C9	$P2_12_12_1$	4	1,425	4,447	10,695	14,506	90	90	90	0,32
	C10	$P2_1/c$	4	1,420	8,373	10,46	7,911	90	88,95	90	0,38

Tab. 5.8.4. Parametry sieci struktur krystalicznych pochodnych *o*-nitrobenzoniuryli zaczerpnięte z bazy CSD.

Nazwa w bazie	Nazwa związku	Grupa przestrzenna	Z	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
ZUGPOJ	2,6-dinitrobenzoniuryl	$Pbcn$	8	13,08	9,02	6,54	90
ZUGPOI	5-chloro-2-nitrobenzoniuryl	$P2_1/n$	4	7,89	15,06	7,31	118,2
ZUGPOH	6-chloro-2-nitrobenzoniuryl	$Pbca$	8	9,47	14,75	10,85	90
ZUGPOG	6-metylo-2-nitrobenzoniuryl	$Pbca$	8	9,97	14,73	10,18	90

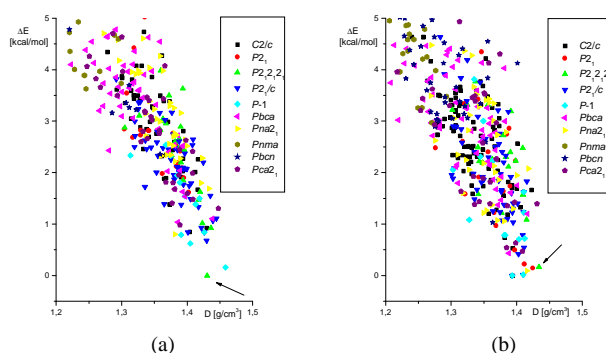
Tab. 5.8.5. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *m*-nitrobenzoniuryli. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Nitrobenzoniuryl	Grupa przestrzenna	Z	<i>d</i> [g/cm ³]	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]	
PM3	B1	$P2_12_12_1$	4	1,458	7,277	25,53	3,683	90	90	90	0
	B2	$P-1$	2	1,424	14,41	7,030	3,797	84,27	64,85	86,98	0,19
	B3	$P2_1/c$	4	1,424	3,680	25,63	7,292	90	84,60	90	0,2
	B4	$P2_1/c$	4	1,428	8,108	24,11	3,6876	90	73,34	90	0,27
	B5	$C2/c$	8	1,435	26,08	3,722	14,36	90	83,88	90	0,45
	B6	$P2_1/c$	4	1,451	18,13	10,96	3,901	90	117,1	90	0,47
	B7	$Pna2_1$	4	1,446	26,28	3,726	7,163	90	90	90	0,50
	B8	$Pca2_1$	4	1,451	26,16	3,761	7,183	90	90	90	0,59
	B9	$Pna2_1$	4	1,406	7,258	16,40	5,664	90	90	90	0,65
	B10	$C2/c$	8	1,396	5,929	21,64	5,288	90	90	90	0,66
RHF	C1	$P2_1/c$	4	1,458	12,78	14,69	3,768	90	72,36	90	0
	C2	$P2_1$	2	1,424	3,819	7,034	13,86	90	112	90	0,04
	C3	$Pna2_1$	4	1,424	25,28	3,871	7,057	90	90	90	0,12
	C4	$P-1$	2	1,428	4,007	6,553	15,77	61,99	70,66	83,22	0,25
	C5	$P2_12_12_1$	4	1,435	7,036	25,12	3,876	90	90	90	0,26
	C6	$P2_12_12_1$	4	1,451	5,693	5,604	21,25	90	90	90	0,31
	C7	$P2_1/c$	4	1,446	4,077	13,92	12,69	90	109,1	90	0,37
	C8	$P2_1/c$	4	1,451	14,44	11,69	4,162	90	74,7	90	0,43
	C9	$P2_1/c$	4	1,406	6,784	25,94	3,986	90	93,76	90	0,43
	C10	$Pbca$	8	1,396	8,057	6,932	25,24	90	90	90	0,46

5.9. Nitrobenzoizonitryle

Cząsteczki z grupą izonitrylową mają charakterystyczne wiązanie między atomem węgla i azotu, które może być dwojakiego typu: wiązanie podwójne $R-N=C$, gdy na atomie węgla utworzy się wolna para elektronów i wiązanie potrójne $R-N(-)\equiv C(+)$, gdy elektron atomu węgla przesunięty zostanie w stronę atomu azotu. W obliczeniach zdecydowano się na przyjęcie wiązania potrójnego, co lepiej opisuje cząsteczkę w kryształach izocyjanku *p*-nitrofenylu znaną z eksperymentu. Pole siłowe Dreiding 2.21, podobnie jak w przypadku nitryli, niedostatecznie dobrze opisuje wiązanie pomiędzy atomem azotu i węgla. Wyniki więc powinny być traktowane z większą ostrożnością.

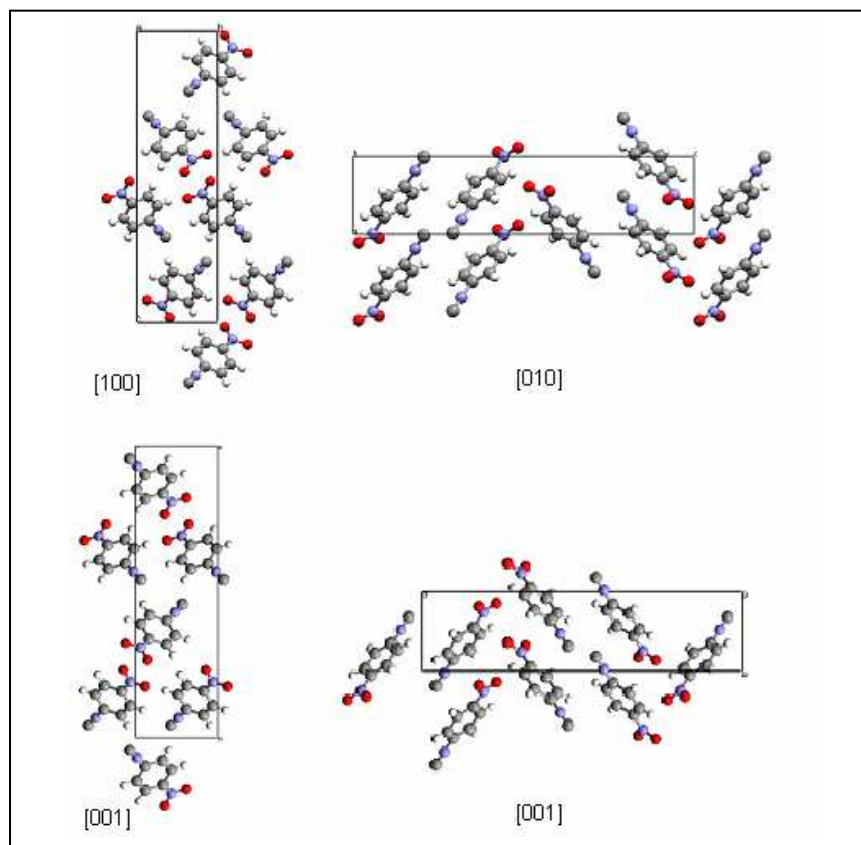
Spośród trzech izomerów izocyjanków nitrofenylu (nitrobenzoizonitryli) jest znana jedynie struktura kryształu izocyjanku *p*-nitrofenylu (*p*-NFNC) [126]. Kryształizuje on w grupie $P2_12_12_1$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej i nie jest izostrukuralny ze znaną strukturą *p*-nitrobenzonitrylu. Cząsteczka *p*-NFNC w kryształach nie jest płaska, grupa nitrowa wychylona jest o $5,9 (2)^\circ$ od płaszczyzny pierścienia. W strukturze krystalicznej tego związku występują bardzo charakterystyczne oddziaływania między grupami nitrowymi, są one asymetryczne, wyraźnie kierunkowe, z odległością (N)O...N równą $2,869 (2) \text{ \AA}$ i kątem między płaszczyznami oddziałujących cząsteczek równym $92,4^\circ$. Tworzą one specyficzny łańcuch w kształcie zygzaka. W strukturze występują również bardzo słabe oddziaływania wodorowe, z odległością $CH\cdots O$ równą około $3,2 \text{ \AA}$.



Rys 5.9.1. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane cyjanku *p*-nitrofenylu w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) PM3, (b) RHF.

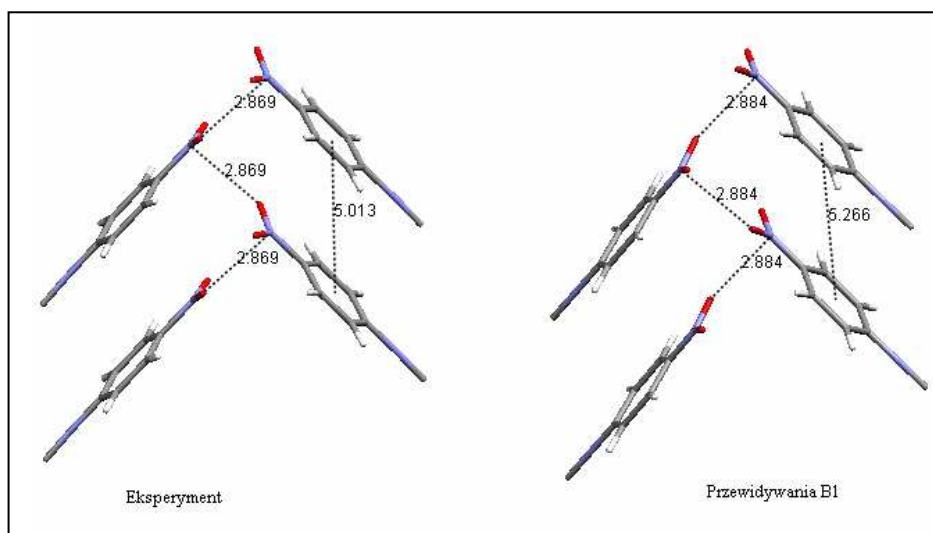
Obliczenia dla *p*-NFNC wykonano dwiema metodami. Otrzymane struktury mają znacznie niższą gęstość niż struktura krystaliczna znana z eksperymentu. Największe podobieństwo do rzeczywistego upakowanie cząsteczek w kryształach wykazują struktury B1 i C8, zaznaczone strzałką na rys. 5.9.1. Parametry strukturalne przewidzianych struktur zgromadzono w tab. 5.9.1.

Na rys. 5.9.2. zamieszczono rzuty struktur eksperymentalnej i przewidzianej B1. Upakowanie cząsteczek jest zbliżone, ale struktury nie nakładają się na siebie, ponieważ są swoim odbiciem zwierciadlanym. W obu strukturach występuje dodatkowo oddziaływanie między „zazębiającymi się” grupami nitrowymi. Odległość N \cdots O(N) wynosi 2,8Å w obu przypadkach.



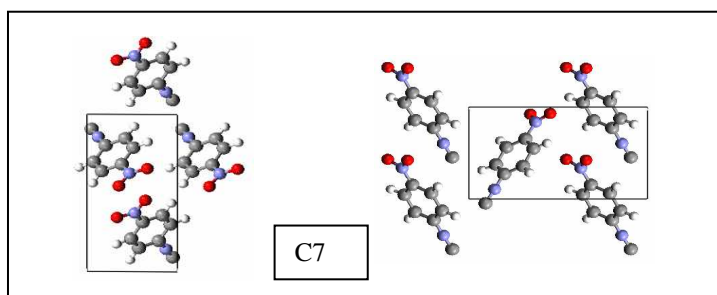
Rys. 5.9.2. Upakowanie cząsteczek w kryształach izocyjanku *p*-nitrofenylu, struktura eksperymentalna - w górnej, przewidziana (B1) - w dolnej części rysunku.

Struktura cząsteczki w przewidzianej strukturze krystalicznej B1 jest zbliżona, grupa nitrowa jest wychylona poza płaszczyznę o 4° , a RMS_{Conf} równe jest 0,08. Wartości parametrów komórki elementarnej najlepiej przewidzianej struktury B1 różnią się o niecały 1% na parametrze b i c , natomiast 5 %-owy błąd na parametrze a powoduje znaczne zmniejszenie się gęstości kryształu w porównaniu do struktury rzeczywistej, co pokazuje tab. 5.9.2. Powodowane jest to zmianą kąta między płaszczyznami cząsteczek oddziałujących do $96,7^\circ$, a tym samym rozsuniecie równoległych cząsteczek względem siebie wzdłuż parametru a . Mniej gęste upakowanie nie ma jednak wpływu na oddziaływanie między grupami nitrowymi, które zachowuje swoją siłę. Na rys. 5.9.4. porównano opisywane odległości.



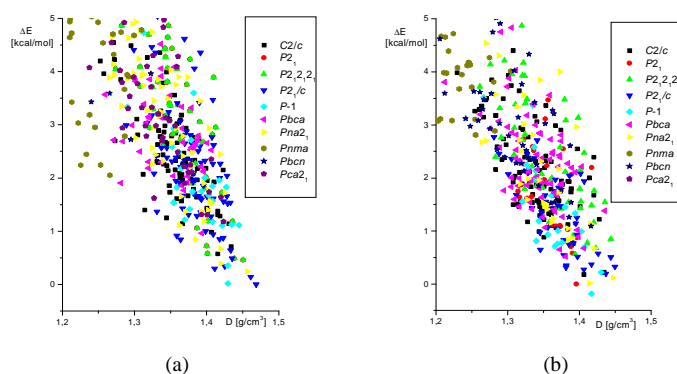
Rys. 5.9.4. Charakterystyczny łańcuch oddziaływań $N\cdots ON$ i odległości między pierścieniami równoległymi cząsteczek w strukturze eksperymentalnej i przewidzianej (B1).

Znaleziono również inną strukturę, w której tworzy się zygzakowaty łańcuch prostopadłych cząsteczek z nieco większą odległością $O\cdots N(O)$ równą $3,2 \text{ \AA}$, jest nią struktura C7 ($P2_1$). Różnica, między strukturami C7 i C8, polega na zwrocie cząsteczek względem osi b , które w strukturze C7 zwrócone są wszystkie, grupami nitrowymi w jedną stronę tak samo jak w *p*-dinitrobenzenie *p*-chloronitrobenzenie, co widać na rys. 5.9.3.



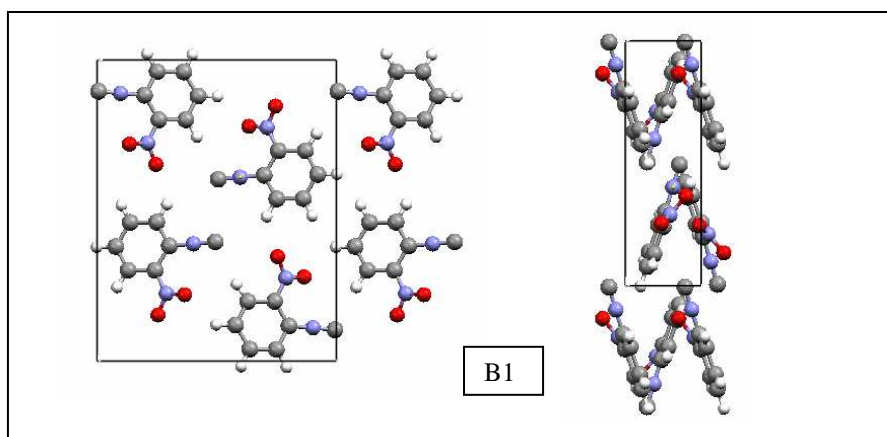
Rys. 5.9.3. Upakowanie cząsteczek w kryształach izocyjanku *p*-nitrofenylu w przewidywanej strukturze C7.

Struktura izocyjanku *o*-nitrofenylu (*o*-NFNC) nie jest znana. W obliczeniach otrzymano wiele struktur w pobliżu minimum energetycznego, co widać na rys. 5.9.5. Niemniej obie metody wskazały na dwie struktury o wyróżniających się dużych gęstościach w grupach przestrzennych $P2_1/c$ (B1, B3, C14) i $Pna2_1$ (B4 i C4), których parametry strukturalne znajdują się w tab. 5.9.3.



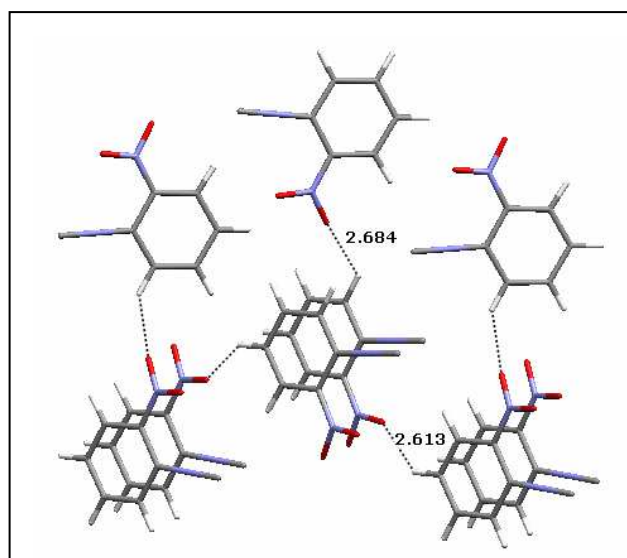
Rys 5.9.5. Diagram przedstawiający najniższe energetycznie struktury przewidywane *o*-NFNC w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) PM3, (b) RHF.

Struktura B1 pokazana na rys. 5.9.6. ma parametry zbliżone do parametrów *o*-chloronitrobenzenu. Najsilniejszym oddziaływaniem jest tu oddziaływanie „stackingowe” cząsteczek ułożonych w stosy wzdłuż parametru *a*. Najkrótsza odległość w stosie wynosi 3.2 Å i jest to odległość między jednym z atomów tlenu a atomem węgla najbliższym grupie nitrowej.



Rys. 5.9.6. Upakowanie cząsteczek w kryształach izocyjanku *o*-nitrofenylu w przewidywanej strukturze B1.

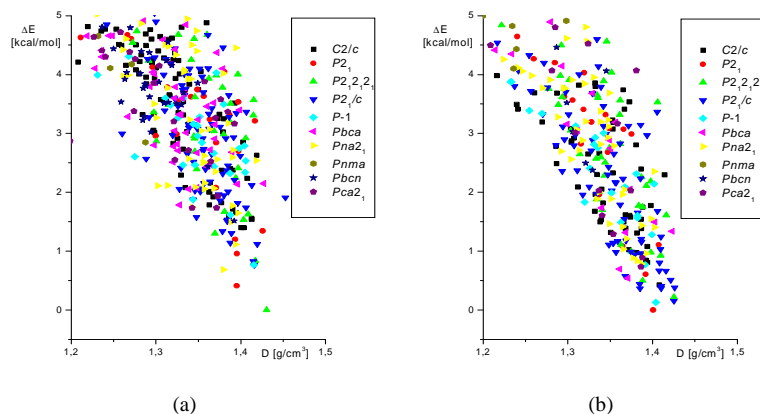
W strukturze C4 odległości między cząsteczkami są nieco większe $\sim 3,5\text{\AA}$, pojawiają się natomiast słabe wiązania wodorowe z odległością $\text{O}\cdots\text{H}(\text{C})$ równą $2,6\text{\AA}$, jak widać na rys. 5.9.7. Struktura cząsteczki w obu przewidywanych strukturach jest trochę inna. Grupa nitrowa jest odchylona od płaszczyzny pierścienia o 24° w strukturze B1 i 17° w strukturze C4.



Rys. 5.9.7. Upakowanie cząsteczek w kryształach izocyjanku *o*-nitrofenylu w przewidywanej strukturze C4.

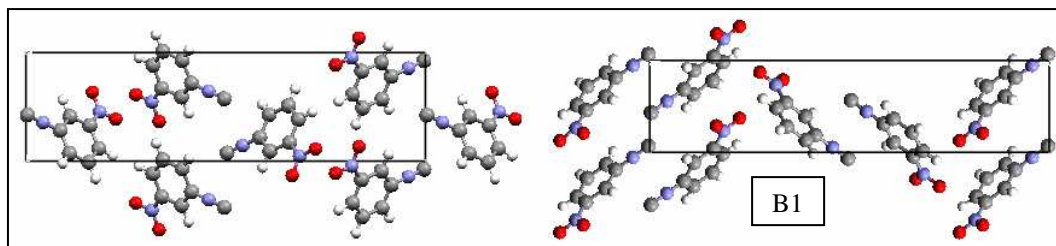
Struktura izocyjanku *m*-nitrofenylu (*m*-NFNC) również nie jest znana. Podobnie jak w przypadku izomeru *para*- w metodzie B (PM3) najniżej

energetyczna struktura $P2_12_12_1$ znacznie odbiega od energii innych znalezionych struktur, jak widać to na rys. 5.9.8. Podobną strukturę znaleziono również w obliczeniach prowadzonych metodą C (RHF) w przypadku struktury C3 i C4, których parametry opisane są w tab. 5.9.4.



Rys 5.9.8. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *m*-NFNC w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) PM3, (b) RHF.

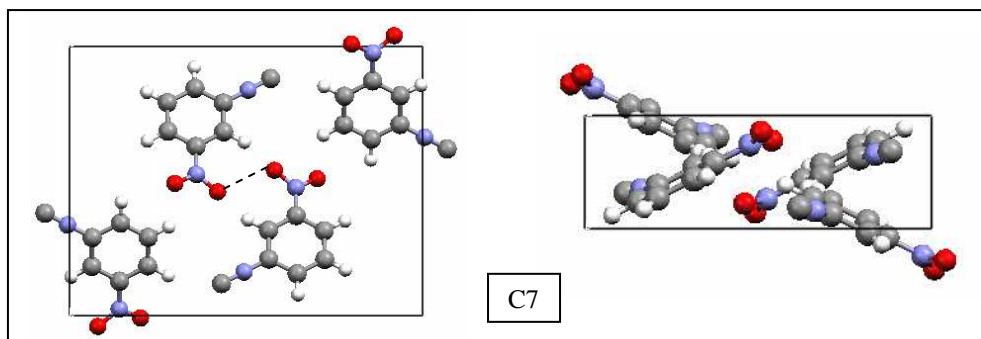
Struktura ta przypomina strukturę izocyjanku *p*-nitrofenylu z charakterystycznym „zygzakowatym” łańcuchem oddziaływań pomiędzy grupami nitrowymi. Odległość (N)O⁻N równa jest 2,9 Å. Kryształ ten jest również zbliżony budową do znanych struktur nitrobenzenów, z przyłączonymi halogenkami w pozycji *meta*-. W odróżnieniu do tych struktur grupy nitrowe nie są zwrócone w tą samą stronę wzdłuż najkrótszego z parametrów, tak jak w *p*-NFNC. Struktura B1, zaprezentowana na rys. 5.9.9., jest bardzo prawdopodobna.



Rys. 5.9.9. Upakowanie cząsteczek w kryształcie izocyjanku *m*-nitrofenylu w przewidywanej strukturze B1.

Wśród przewidzianych struktur metodą C pojawia się struktura o porównywalnej gęstości jako C7. Jest to struktura typu „stacking”, podobna do struktury *m*-dinitrobenzenu, z krótkimi odległościami pomiędzy atomami w cząsteczkach

w stosach równymi 3,2 Å. Natomiast odległość między grupami nitrowymi dwóch sąsiadujących cząsteczek, zaznaczona na rys. 5.9.10., wynosi 2,9 Å.



Rys. 5.9.10. Upakowanie cząsteczek w kryształce izocyjanku *m*-nitrofenylu w przewidywanej strukturze C7.

Tab. 5.9.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu izocyjanku *p*-nitrofenylu. Najlepiej przewidziane struktury zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

izocyjanku <i>p</i> -nitrofenylu		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,493	5,013	6,032	21,79	90	90	90	-
PM3	B1	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,430	5,266	21,60	6,087	90	90	90	0
	B2	<i>P-1</i>	2	1,459	8,035	7,516	6,470	92,96	92,74	119,1	0,16
	B3	<i>P-1</i>	2	1,405	7,193	8,077	8,078	113,3	108,4	108,4	0,62
	B4	<i>P2₁/c</i>	4	1,430	9,179	18,70	4,066	90	82,95	90	0,68
	B5	<i>P-1</i>	2	1,391	8,005	7,636	7,682	64,10	60,72	89,33	0,79
	B6	<i>Pna2₁</i>	4	1,381	6,001	22,38	5,339	90	90	90	0,80
	B7	<i>P-1</i>	2	1,426	9,689	9,101	3,983	98,73	90,04	90,00	0,84
	B8	<i>P2₁/c</i>	4	1,426	3,983	9,690	18,03	90	86,13	90	0,84
	B9	<i>P2₁</i>	2	1,426	3,983	9,689	9,101	90	98,73	90	0,84
	B10	<i>P2₁/c</i>	4	1,401	11,37	5,689	12,06	90	115,1	90	0,84
RHF	C1	<i>C2/c</i>	8	1,393	13,01	8,280	13,89	90	108,1	90	0
	C2	<i>P2₁/c</i>	8	1,393	10,89	8,280	7,902	90	86,06	90	0
	C3	<i>P-1</i>	2	1,393	7,706	7,714	7,902	62,33	62,38	64,96	0
	C4	<i>P-1</i>	2	1,410	7,625	7,991	7,991	113,3	109,9	109,9	0,02
	C5	<i>P2₁/c</i>	4	1,410	7,625	13,35	7,238	90	72,45	90	0,02
	C6	<i>Pna2₁</i>	4	1,415	13,98	4,064	12,31	90	90	90	0,09
	C7	<i>P2₁</i>	2	1,424	5,291	6,229	10,55	90	90,41	90	0,15
	C8	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,434	21,33	5,405	5,992	90	90	90	0,16
	C9	<i>P2₁</i>	2	1,411	12,52	7,219	3,882	90	90,32	90	0,22
	C10	<i>P2₁/c</i>	4	1,403	26,13	7,092	3,883	90	78,80	90	0,42

Tab.5.9.2. Odchylenia wartości parametrów struktur przewidzianych izocyjanku *p*-nitrofenylu od eksperymentalnej, parametr *p* oznacza odpowiadające sobie długości komórki elementarnej.

	$\Delta(p-p_0)/p_0$; (p- a, b, c)			$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$	RMS _{Conf}
B1	0,051	0,009	-0,009	0	0,080
C8	0,078	-0,007	-0,021	0	0,066

Tab. 5.9.3. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu izocyjanku *o*-nitrofenylu. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

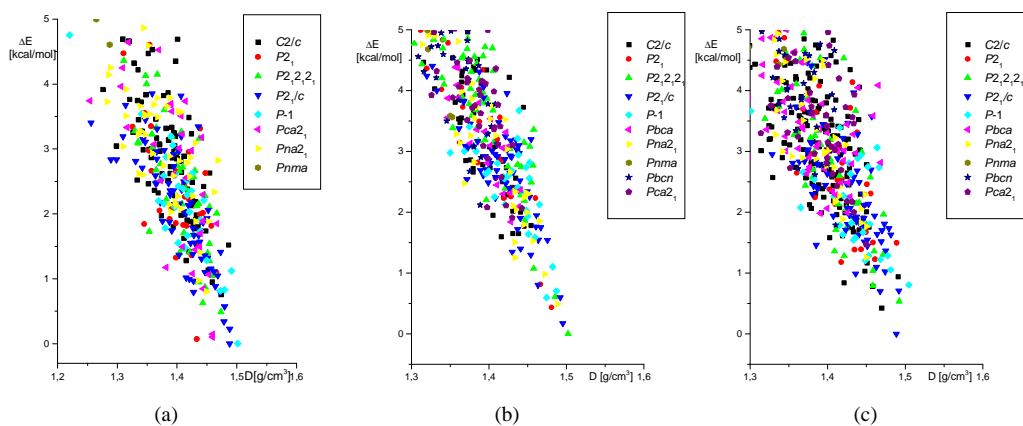
izocyjanku <i>p</i> -nitrofenylu		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
PM3	B1	<i>P2₁/c</i>	4	1,469	3,728	11,98	15,14	90	94,84	90	0
	B2	<i>P-1</i>	2	1,430	8,097	3,785	13,76	76,41	72,05	60,17	0,02
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,461	12,92	15,24	3,607	90	107,3	90	0,14
	B4	<i>Pna2₁</i>	4	1,457	15,07	12,563	3,590	90	90	90	0,24
	B5	<i>P2₁/c</i>	4	1,411	13,878	13,87	3,761	90	104,2	90	0,30
	B6	<i>P2₁/c</i>	4	1,425	3,688	26,11	8,308	90	60,28	90	0,34
	B7	<i>P-1</i>	2	1,430	7,885	7,259	7,444	60,25	69,66	82,52	0,35
	B8	<i>Pna2₁</i>	4	1,420	8,5674	14,52	5,608	90	90	90	0,39
	B9	<i>P2₁</i>	2	1,396	3,736	7,089	14,04	90	107,6	90	0,44
	B10	<i>P2₁</i>	2	1,427	7,336	3,667	13,36	90	74,86	90	0,45
RHF	C1	<i>P-1</i>	2	1,417	6,283	4,284	13,71	73,85	82,35	82,31	0
	C2	<i>P2₁</i>	2	1,396	3,799	7,042	13,29	90	86,21	90	0,18
	C3	<i>Pna2₁</i>	4	1,414	8,324	14,34	5,866	90	90	90	0,20
	C4	<i>Pna2₁</i>	4	1,447	11,95	15,17	3,777	90	90	90	0,30
	C5	<i>C2/c</i>	8	1,406	14,13	7,552	14,27	90	67,66	90	0,37
	C6	<i>P2₁/c</i>	4	1,437	12,81	8,492	6,792	90	68,80	90	0,38
	C7	<i>C2/c</i>	8	1,432	14,32	13,37	7,225	90	90,92	90	0,40
	C8	<i>P-1</i>	2	1,430	7,353	7,831	7,390	99,83	118,9	101,8	0,40
	C9	<i>C2/c</i>	8	1,434	12,68	8,446	14,16	90	65,57	90	0,41
	C10	<i>P2₁/c</i>	4	1,406	7,215	13,01	8,051	90	111,3	90	0,46
C14	<i>P2₁/c</i>	4	1,450	12,66	14,91	3,690	90	101,3	90	0,51	

Tab. 5.9.4. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu izocyjanku *m*-nitrofenylu. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

izocyjanku <i>m</i> -nitrofenylu		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
PM3	B1	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,430	5,135	22,22	6,066	90	90	90	0
	B2	<i>P2₁</i>	2	1,395	12,31	5,046	6,106	90	69,26	90	0,41
	B3	<i>Pna2₁</i>	4	1,379	23,54	6,137	4,968	90	90	90	0,68
	B4	<i>P2₁/c</i>	4	1,416	28,81	7,146	3,751	90	115,1	90	0,76
	B5	<i>P-1</i>	2	1,415	13,27	3,816	7,101	88,84	80,68	80,27	0,77
	B6	<i>P2₁/c</i>	4	1,415	25,68	3,830	7,156	90	84,01	90	0,83
	B7	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,417	25,87	3,777	7,149	90	90	90	0,84
	B8	<i>P2₁</i>	2	1,395	3,737	7,110	13,63	90	78,33	90	0,96
	B9	<i>Pna2₁</i>	4	1,394	26,47	3,777	7,109	90	90	90	1,11
	B10	<i>P2₁/c</i>	4	1,419	7,260	26,11	3,710	90	82,90	90	1,12
RHF	C1	<i>P2₁</i>	2	1,401	13,31	7,079	3,761	90	85,88	90	0
	C2	<i>P-1</i>	2	1,404	3,915	6,719	15,36	115,4	99,25	96,33	0,13
	C3	<i>P2₁/c</i>	4	1,425	22,96	5,381	5,914	90	108,0	90	0,15
	C4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,425	5,402	21,83	5,892	90	90	90	0,22
	C5	<i>P2₁/c</i>	4	1,385	3,812	7,048	30,18	90	118,1	90	0,36
	C6	<i>P2₁/c</i>	4	1,410	15,72	11,71	3,904	90	77,73	90	0,37
	C7	<i>P2₁/c</i>	4	1,426	11,77	4,036	15,05	90	103,7	90	0,38
	C8	<i>P2₁/c</i>	4	1,410	6,997	26,71	3,784	90	96,88	90	0,4
	C9	<i>C2/c</i>	8	1,408	13,95	3,788	26,64	90	87,71	90	0,43
	C10	<i>P2₁/c</i>	4	1,385	6,941	26,46	3,896	90	91,83	90	0,44

5.10. Nitrobenzaldehydy

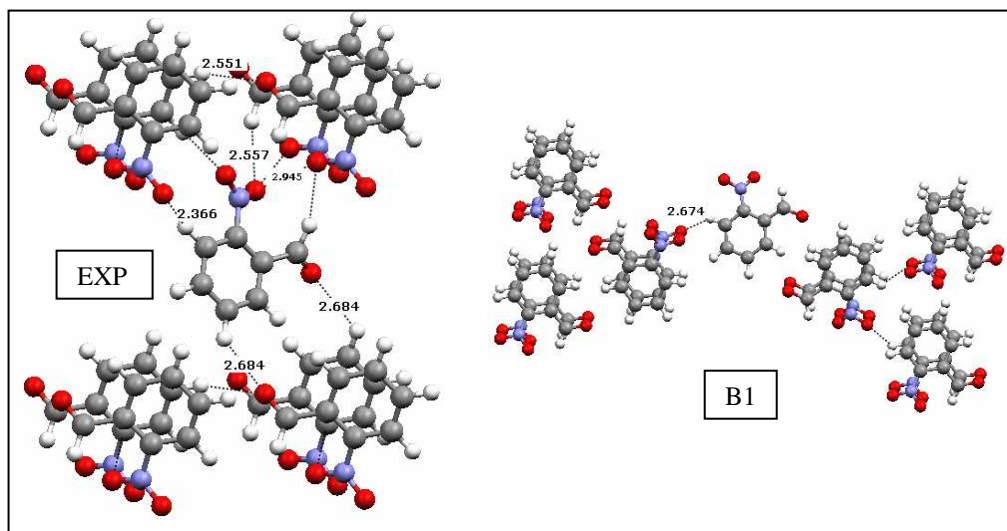
Znana jest struktura jednej odmiany polimorficznej *orto*-nitrobenzaldehydu (*o*-NBAL), chociaż w literaturze mówi się również o drugiej, niestabilnej formie [127]. Jest to struktura typu „stacking”. Najważniejsze w tej strukturze to oddziaływania π - π , pomiędzy równoległe położonymi względem siebie cząsteczkami tworzącymi stosy, z odległością równą 3,6 Å, i krótką odległością, pomiędzy nierównoważnymi atomami tlenów dwóch cząsteczek w stosie, równą 3,0 Å. W kryształach tworzone są łańcuchy krótkich odległości między grupami nitrowymi cząsteczek z dwóch stosów, z odległością O...O równą 2,9 Å. Występują również słabe wiązania wodorowe CH...O w warstwach cząsteczek, w których najkrótsza odległość wynosi 3,3 Å.



Rys 5.10.1. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *o*-nitrobenzaldehyd w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) PM3, (c) RHF.

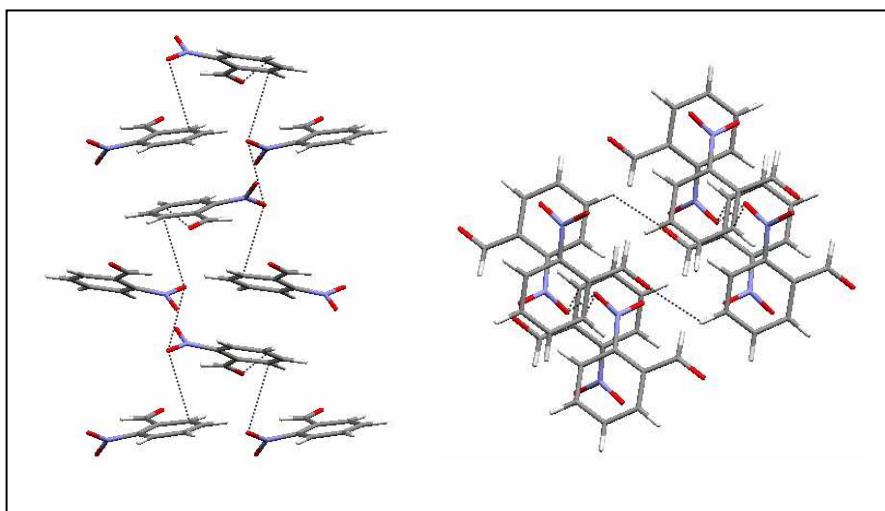
Wyniki przewidywań przedstawiono w tab. 5.10.1. i na rys. 5.10.1. W żadnej z trzech metod nie znaleziono właściwej struktury. Przewidziane struktury mają o wiele większą gęstość upakowania niż struktura eksperymentalna. Może to oznaczać, że struktura eksperymentalna jest strukturą wysokotemperaturowej odmiany polimorficznej. Również wychylenie przyłączonych do pierścienia grup jest inne, grupa nitrowa w strukturze eksperymentalnej odchylona jest od płaszczyzny pierścienia o 27°, w strukturze B1 o 39°, a w strukturze C1 o 40°. Wychylenie grupy aldehydowej, z płaszczyzny pierścienia benzenowego, w strukturze eksperymentalnej równa jest 34°, w B1 15°, a C1 7°. Najniższe energetyczne struktury A1 i B1 są podobne do siebie. Struktury te są strukturami typu β , z najkrótszym parametrem sieci nie przekraczającym 4 Å, tak jak w

strukturze eksperymentalnej. W strukturze B1, która pokazana jest na rys. 5.10.2. odległość między atomami tlenów w dwóch cząsteczkach leżących w stosie, jest większa niż w eksperymencie i wynosi 3,2 Å. Brak natomiast innych krótkich odległości O...O.



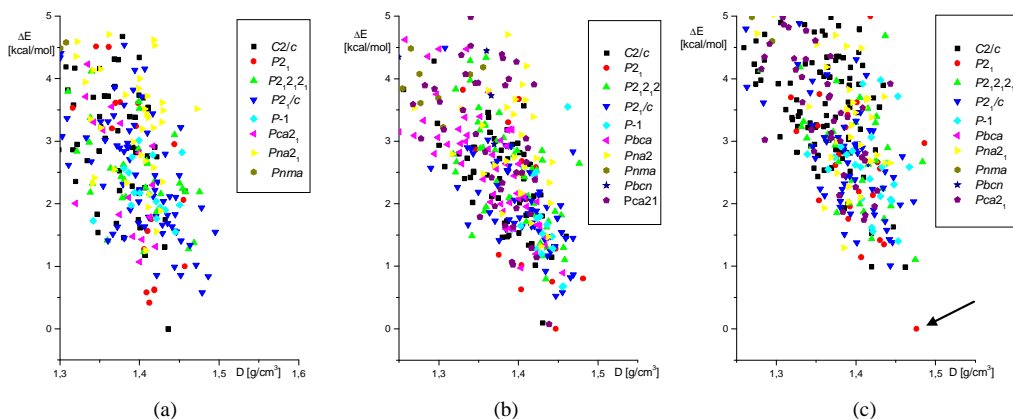
Rys. 5.10.2. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (B1) strukturze *o*-NBAL.

Parametry strukturalne przewidywanej struktury C1 przypominają parametry *o*-dinitrobenzenu. Jednakże w strukturze C1 cząsteczki nie są całkowicie równoległe, brak oddziaływań typu π - π , natomiast krótkie odległości, pomiędzy grupami nitrowymi równe są 3,0 Å. Struktura C1 pokazana jest na rys. 5.10.3.



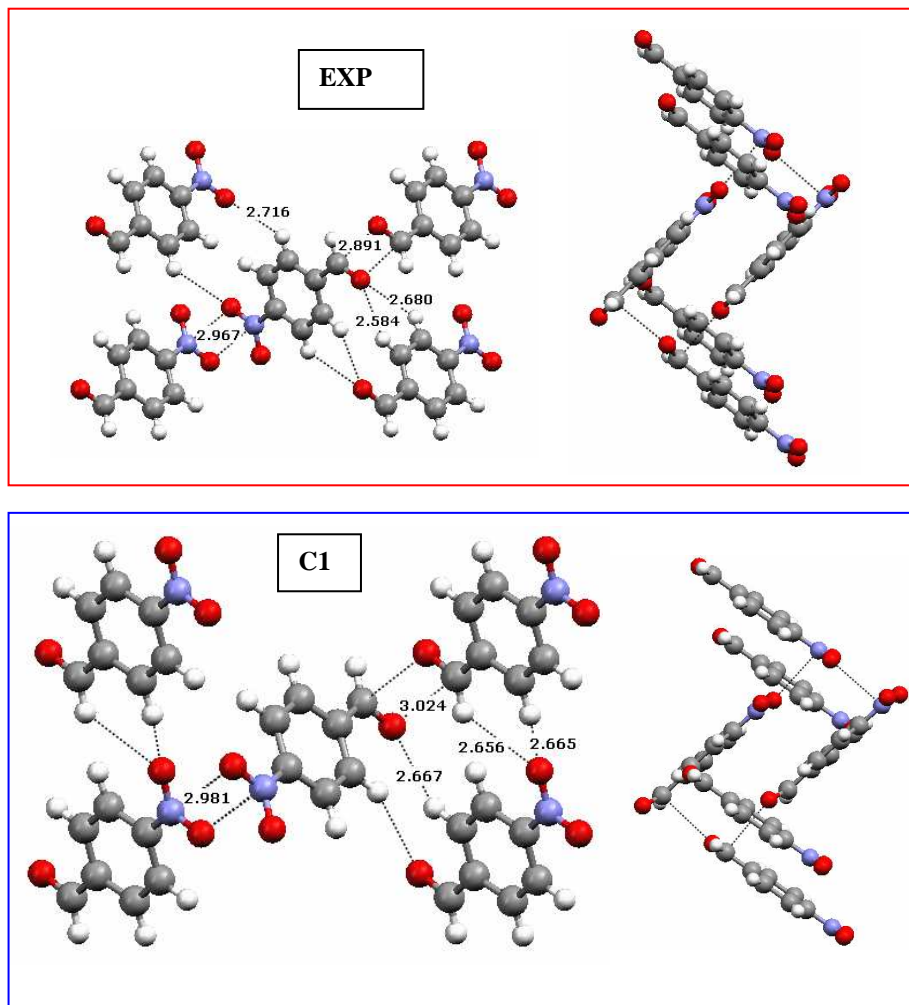
Rys. 5.10.3. Upakowanie cząsteczek w kryształach *o*-NBAL w przewidywanej strukturze C1.

para-Nitrobenzaldehyd (*p*-NBAL) [128, 129] krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej. Struktura tego kryształu jest bardzo podobna do struktury *p*-dinitrobenzenu i uporządkowanej fazy *p*-chloronitrobenzenu. Oprócz silnego oddziaływania między grupami nitrowymi, występują również podobne oddziaływania między grupami aldehydowymi. Cząsteczki ułożone są w taki sposób, iż tworzą dwa równoległe łańcuchy krótkich odległości: (N)O \cdots N równe 2,97 Å i (C)O \cdots C równe 2,89 Å.



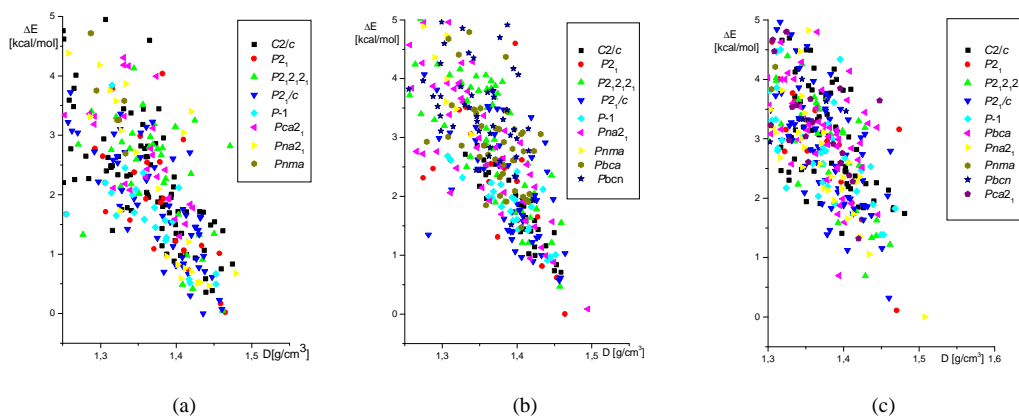
Rys 5.10.4. Diagram opisujący najniższe energetycznie przewidywane *p*-NBAL w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) PM3, (c) RHF.

Wyniki przewidywań zgromadzono w tab. 5.10.2. Właściwa struktura została przewidziana metodą C, jest to struktura o najniższej energii i najwyższej gęstości, zaznaczono ją strzałką na rys. 5.10.4. Różnica między energią tej struktury, a struktury drugiej w kolejności jest duża. Krótkie odległości między grupami nitrowymi (N)O \cdots N równe są 2,98 Å, natomiast między grupami aldehydowymi (C)O \cdots C – 3,02 Å. Jak widać odległości te są bardzo dobrze odtworzone. W strukturze występują również słabe wiązania wodorowe, w których odległość O \cdots H wynosi 2,6÷2,7 Å. Rzuty struktury rzeczywistej i przewidzianej C1, wraz z porównywanymi odległościami pokazane są na rys. 5.10.5.



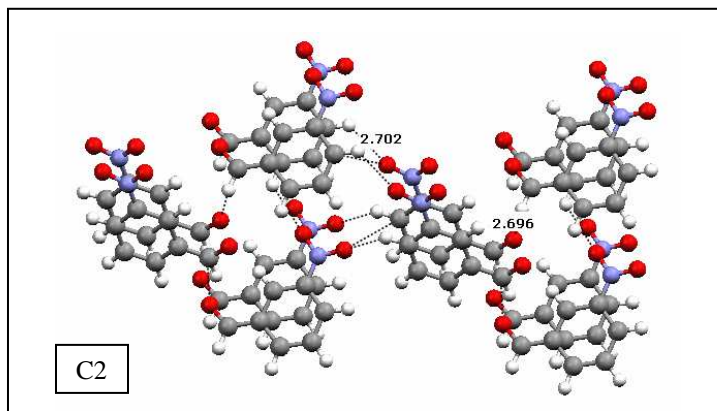
Rys. 5.10.5. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (C1) strukturze *p*-NBAL.

Struktura *meta*-nitrobenzaldehydu (*m*-NBAL) nie jest znana. Wyniki przewidywań zawarte są w tab. 5.10.3. i na rys. 5.10.6.



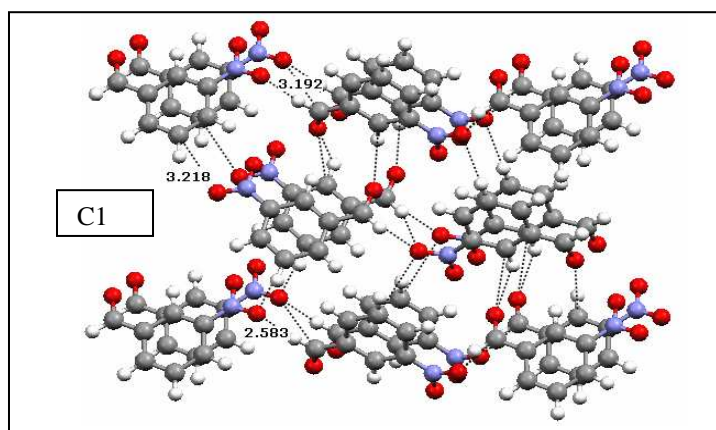
Rys 5.10.6. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *m*-ALNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) PM3, (c) RHF.

Znaleziono podobne struktury wśród najniższej energetycznych struktur we wszystkich trzech metodach (A1, B1, C2). Struktura C2, pokazana na rys. 5.10.7., jest strukturą typu „stacking” z odległością między płaszczyznami pierścieni równą 3,4 Å i odległością między atomami tlenu w grupach nitrowych równą 3,3 Å. W warstwie natomiast występują słabe wiązania wodorowe równe 3,2 Å.



Rys. 5.10.7. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (C2) strukturze *m*-NBAL.

Niższa energetycznie struktura C1 ma największą gęstość upakowania. W strukturze tej cząsteczki również tworzą stosy, ale nieco inny jest schemat wiązań wodorowych, pokazany na rys. 5.10.8. Oddziałują ze sobą grupa nitrowa i aldehydowa, słabe wiązanie wodorowe C-H...O ma długość 3,2 Å.



Rys. 5.10.8. Upakowanie cząsteczek w eksperymentalnej i przewidywanej (C1) strukturze *m*-NBAL.

Tab. 5.10.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *o*-NBAL. Parametry struktur omawianych w pracy są pogrubione.

<i>orto</i> -Nitrobenzaldehyd		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		P2₁	2	1,37	11,37	3,96	7,57	90	90,18	90	-
MM	A1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	4	1,503	7,509	3,740	23,78	90	90	90	0
	A2	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,501	23,90	7,511	3,724	90	90	90	0,16
	A3	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,458	7,318	12,42	7,573	90	90	90	0,22
	A4	<i>P</i> -1	4	1,493	7,689	7,110	7,732	111,9	113,7	98,49	0,34
	A5	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	2	1,451	7,669	12,43	7,258	90	90	90	0,49
	A6	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	2	1,486	14,68	3,755	25,42	90	74,47	90	0,51
	A7	<i>P</i> -1	4	1,477	13,04	3,774	7,392	86,12	71,42	80,09	0,52
	A8	<i>P</i> 2 ₁	4	1,466	3,781	7,520	12,14	90	97,41	90	0,69
	A9	<i>P</i> -1	4	1,465	7,629	8,082	7,518	118,1	100,7	111,5	0,73
	A10	<i>P</i> -1	4	1,428	8,053	7,443	7,269	66,87	63,73	69,69	0,81
PM3	B1	<i>P</i>2₁2₁	4	1,502	3,645	24,07	7,616	90	90	90	0
	B2	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,499	24,17	7,615	3,637	90	90	90	0,09
	B3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,498	3,640	7,631	24,12	90	89,27	90	0,13
	B4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,495	3,611	24,20	7,690	90	86,98	90	0,17
	B5	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,481	7,580	3,665	12,80	90	72,40	90	0,43
	B6	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,483	15,132	3,642	25,63	90	73,39	90	0,48
	B7	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	4	1,483	25,70	3,646	15,17	90	107,7	90	0,48
	B8	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,488	14,64	12,61	3,654	90	90	90	0,49
	B9	<i>P</i> -1	2	1,474	3,653	7,601	14,02	73,64	66,69	89,94	0,6
	B10	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	4	1,486	14,69	3,675	12,51	90	90	90	0,61
RHF	C1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,488	7,765	12,57	7,805	90	117,7	90	0
	C2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,469	14,49	4,579	21,74	90	108,7	90	0,43
	C3	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	4	1,492	24,36	7,489	3,687	90	90	90	0,53
	C4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,468	7,665	13,37	7,187	90	68,20	90	0,7
	C5	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,492	3,702	24,39	7,466	90	86,70	90	0,71
	C6	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,458	7,092	7,853	25,13	90	100,3	90	0,78
	C7	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	4	1,458	13,11	4,142	12,68	90	90	90	0,79
	C8	<i>P</i> -1	2	1,505	3,726	7,489	13,35	64,86	81,64	86,75	0,81
	C9	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,421	13,94	8,063	13,66	90	113,1	90	0,84
	C10	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,491	24,83	3,702	14,92	90	100,9	90	0,94

Tab. 5.10.2. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *p*-NBAL. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką.

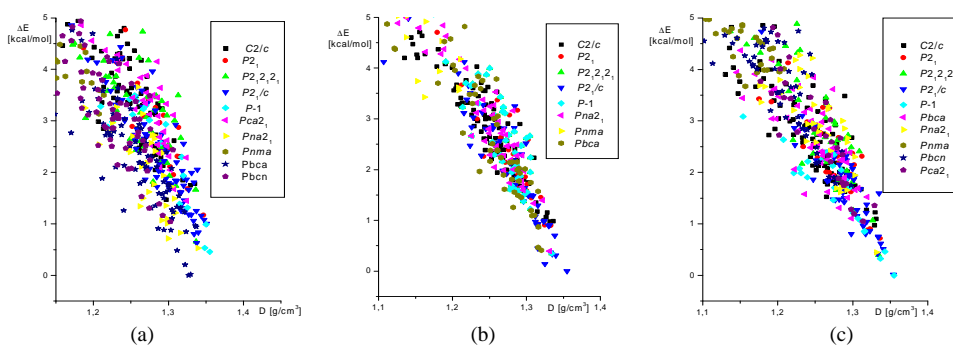
<i>para</i> -Nitrobenzaldehyd		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P</i>₂₁	2	1,47	6,209	5,023	10,457	90	95,35	90	-
MM	A1	<i>C</i> _{2/c}	8	1,436	12,31	7,891	16,00	90	115,9	90	0
	A2	<i>P</i> ₂₁	2	1,412	12,39	7,986	3,782	90	71,70	90	0,42
	A3	<i>P</i> _{21/c}	4	1,479	7,591	6,566	13,62	90	91,00	90	0,58
	A4	<i>P</i> ₂₁	2	1,409	6,586	14,13	3,829	90	89,06	90	0,58
	A5	<i>P</i> ₂₁	2	1,419	6,702	14,63	3,648	90	98,50	90	0,61
	A6	<i>P</i> ₂₁	2	1,419	3,779	7,678	12,69	90	73,93	90	0,63
	A7	<i>P</i> _{21/c}	4	1,487	13,42	6,772	7,440	90	86,57	90	0,84
	A8	<i>P</i> _{21/c}	4	1,422	7,736	7,605	12,27	90	77,99	90	0,86
	A9	<i>P</i> _{21/c}	4	1,452	12,82	7,038	7,705	90	96,15	90	0,86
	A10	<i>P</i> _{21/c}	4	1,444	7,292	14,21	7,274	90	67,19	90	0,99
PM3	B1	<i>P</i> ₂₁	2	1,447	6,395	15,07	3,615	90	84,68	90	0
	B2	<i>Pca</i> ₂₁	4	1,438	12,99	3,558	15,10	90	90	90	0,07
	B3	<i>C</i> _{2/c}	8	1,430	15,61	7,769	12,14	90	72,36	90	0,10
	B4	<i>P</i> _{21/c}	4	1,447	6,698	14,73	7,480	90	110,0	90	0,53
	B5	<i>P</i> _{21/c}	4	1,455	15,24	13,07	3,784	90	113,7	90	0,58
	B6	<i>P</i> ₂₁	2	1,404	3,686	7,670	13,18	90	73,57	90	0,63
	B7	<i>P</i> -1	2	1,455	7,209	7,878	7,203	99,11	117,9	98,69	0,67
	B8	<i>P</i> -1	2	1,456	7,907	7,415	6,191	89,64	89,81	71,69	0,68
	B9	<i>P</i> ₂₁	2	1,443	7,017	8,136	6,103	90	86,79	90	0,75
	B10	<i>P</i> ₂₁ ₂₁	4	1,435	25,44	3,714	7,403	90	90	90	0,80
RHF	C1	<i>P</i>₂₁	2	1,476	5,985	5,543	10,25	90	91,79	90	0
	C2	<i>C</i> _{2/c}	8	1,462	12,91	9,319	11,61	90	79,33	90	0,1
	C3	<i>C</i> _{2/c}	8	1,420	15,63	7,271	13,39	90	111,7	90	1,0
	C4	<i>P</i> _{21/c}	4	1,443	5,528	10,28	12,40	90	80,77	90	1,0
	C5	<i>P</i> ₂₁ ₂₁	4	1,475	5,101	6,268	21,29	90	90	90	1,1
	C6	<i>P</i> ₂₁	2	1,407	3,829	7,991	11,68	90	86,58	90	1,1
	C7	<i>Pna</i> ₂₁	4	1,385	7,415	14,12	6,924	90	90	90	1,3
	C8	<i>P</i> ₂₁	2	1,435	3,795	14,85	6,211	90	87,54	90	1,3
	C9	<i>P</i> _{21/c}	4	1,401	26,56	7,942	3,877	90	61,15	90	1,4
	C10	<i>P</i> _{21/c}	4	1,446	6,782	14,59	7,439	90	109,4	90	1,4

Tab. 5.10.3. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *m*-NBAL. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Nitrobenzaldehyd		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
MM	A1	<i>P</i> 2 ₁	2	1,452	13,28	7,277	3,686	90	104,1	90	0
	A2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,427	3,756	7,297	28,17	90	65,63	90	0,50
	A3	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,442	25,72	3,641	7,433	90	90	90	0,60
	A4	<i>Pca</i> 2 ₁	4	1,437	25,83	3,710	7,288	90	90	90	0,75
	A5	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,452	25,05	3,725	7,405	90	90	90	0,82
	A6	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,427	25,65	3,661	7,490	90	90	90	1,07
	A7	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,405	7,009	26,45	3,897	90	81,38	90	1,11
	A8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,434	7,195	25,20	3,868	90	93,49	90	1,19
	A9	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,419	9,746	8,529	8,536	90	94,66	90	1,22
	A10	<i>Pca</i> 2 ₁	4	1,443	25,46	3,735	7,311	90	90	90	1,33
PM3	B1	<i>P</i> 2 ₁	2	1,433	3,659	7,409	12,91	90	89,54	90	0
	B2	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,421	25,84	3,612	7,567	90	90	90	0,46
	B3	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,424	25,18	3,636	7,694	90	90	90	0,69
	B4	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,434	7,698	3,611	25,17	90	90	90	0,82
	B5	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,437	14,19	8,271	6,122	90	76,39	90	0,88
	B6	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,454	7,116	8,032	12,07	90	90	90	0,99
	B7	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,351	13,23	8,116	6,922	90	90	90	1,00
	B8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,433	8,507	12,56	7,027	90	111,2	90	1,02
	B9	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,418	14,87	8,152	6,217	90	69,91	90	1,05
	B10	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,410	7,348	13,75	7,717	90	114,1	90	1,08
RHF	C1	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,507	10,47	15,77	4,029	90	90	90	0
	C2	<i>P</i> 2 ₁	2	1,471	3,867	7,069	12,59	90	97,29	90	0,11
	C3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,460	24,62	7,042	3,966	90	90,57	90	0,32
	C4	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,429	6,415	13,76	7,957	90	90	90	0,69
	C5	<i>Pbca</i>	8	1,394	9,172	13,04	12,04	90	90	90	0,7
	C6	<i>Pna</i> 2 ₁	4	1,434	25,73	3,801	7,157	90	90	90	1,06
	C7	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,405	7,598	12,85	7,852	90	111,3	90	1,13
	C8	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,451	4,116	23,75	7,881	90	63,86	90	1,16
	C9	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,461	7,133	25,05	3,843	90	90	90	1,22
	C10	<i>Pca</i> 2 ₁	4	1,420	25,83	3,860	7,090	90	90	90	1,32

5.11. Metylonitrobenzeny

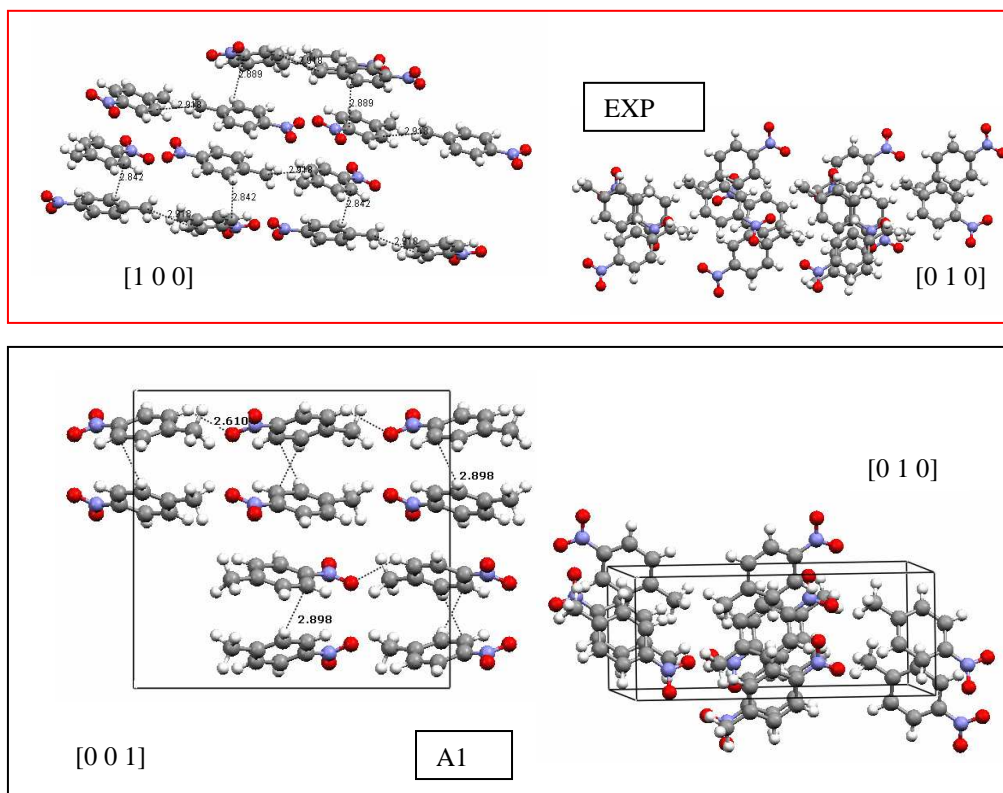
Z trzech izomerów metylnitrobenzenu znana jest jedynie struktura izomeru *para*. *para*-Metylnitrobenzen (*p*-METNB) krystalizuje w nietypowej grupie przestrzennej *Pcab* z 8 cząsteczkami w komórce elementarnej [130]. Cząsteczki upakowane są dość płasko, ale nie tworzą stosów, natomiast wyodrębnić można dimery cząsteczek ułożonych „głowa do ogona” z odległością między płaszczyznami cząsteczek równą 3,5 Å. W strukturze występują jedynie słabe wiązania wodorowe, najsilniejsze między grupą metylową a pierścieniem sąsiadującej cząsteczki w warstwie, odległość między atomami węgla równa jest 2,9 Å. Brak oddziaływań grup nitrowych.



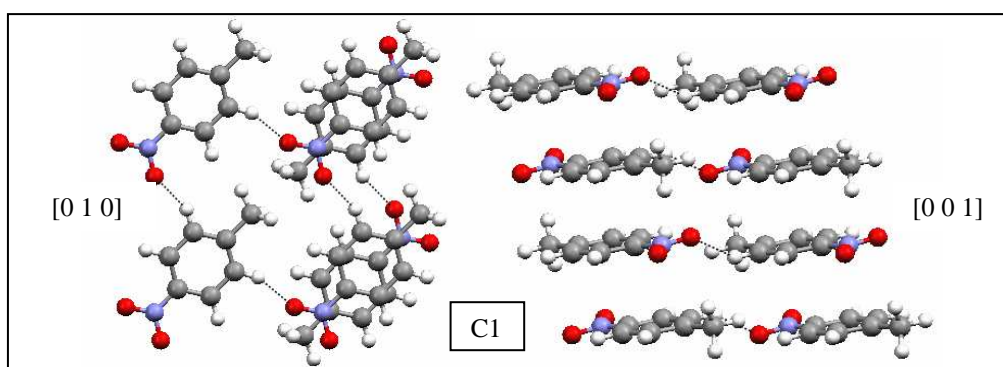
Rys 5.11.1. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *p*-METNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.

Wyniki przewidywań pokazano na rys. 5.11.1. i w tab. 5.11.1. Właściwej struktury nie znaleziono. Najniższej energetycznej struktura A1, pokazana na rys. 5.11.2., zachowuje płaskie upakowanie, jak również obecne są dimery „głowa do ogona”. Grupa metylowa nie jest zaangażowana w wiązanie wodorowe, pojawia się natomiast słabe wiązanie grupy nitrowej z atomem węgla z pierścienia, z odległością O[⋯]C równą 3,4 Å. W warstwach cząsteczki zwrócone są do siebie w sposób: grupa metylowa – grupa nitrowa, a nie tak jak w strukturze eksperymentalnej grupa nitrowa - grupa nitrowa i grupa metylowa – grupa metylowa. Niskoenergetyczne i o najgęstszym upakowaniu struktury C1, C2 i B2 są do siebie podobne, cząsteczki ułożone są podobnie jak w strukturze *p*-jodonitrobenzenu. Jest to przejaw wymienialności halogenów i grupy metylowej w strukturach krystalicznych [8]. W strukturze C1, pokazanej na rys. 5.11.3, cząsteczki ułożone są płasko, tworzą stosy cząsteczek ułożonych

względem siebie w pozycji „głowa do ogona”, z odległością 3,4 Å między płaszczyznami cząsteczek. W warstwie tworzą się łańcuchy cząsteczek, odległość między atomami tlenu i atomem węgla z grupy metylowej wynosi 3,3 Å. Łańcuchy połączone są między sobą za pomocą bardzo słabych wiązań wodorowych o długości O...C równej 3,5 Å. Ponieważ gęstość przewidzianych struktur jest znacznie większa, znana struktura może być wysokotemperaturową odmianą polimorficzną.

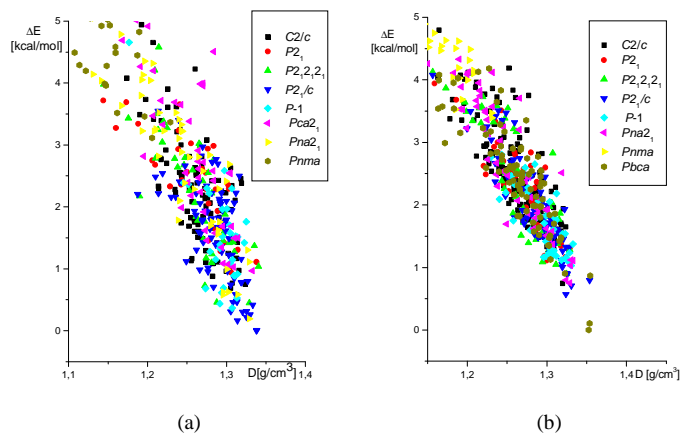


Rys. 5.11.2. Upakowanie cząsteczek w kryształach *p*-METNB i przewidywanej strukturze A1 z zaznaczonymi krótkimi odległościami.

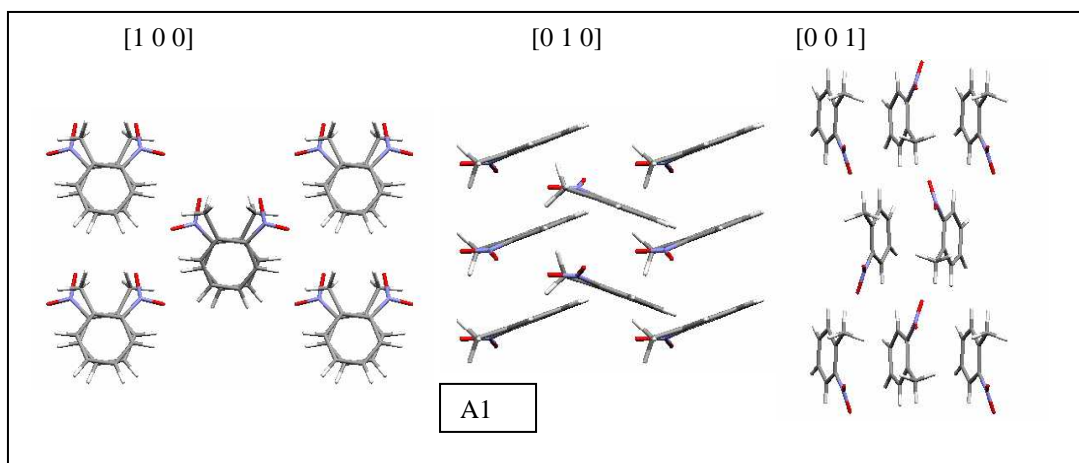


Rys. 5.11.3. Upakowanie cząsteczek w kryształach *p*-METNB i przewidywanej C1 z zaznaczonymi krótkimi odległościami.

Struktura *orto*-metylonitrobenzenu (*o*-METNB) nie jest znana. Obliczenia wykonano dwiema metodami. Wyniki przewidywań struktur krystalicznych znajdują się w tab. 5.11.2. i na rys. 5.11.4.



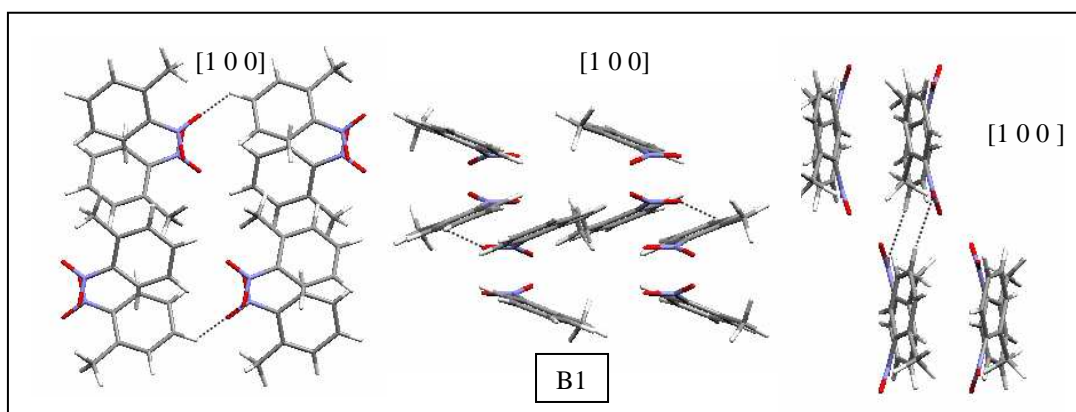
Rys 5.11.4. Diagram opisujący najniższe energetycznie przewidywane *o*-METNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1.



Rys. 5.11.5. Upakowanie cząsteczek w przewidywanej strukturze A1 w kryształ *o*-METNB.

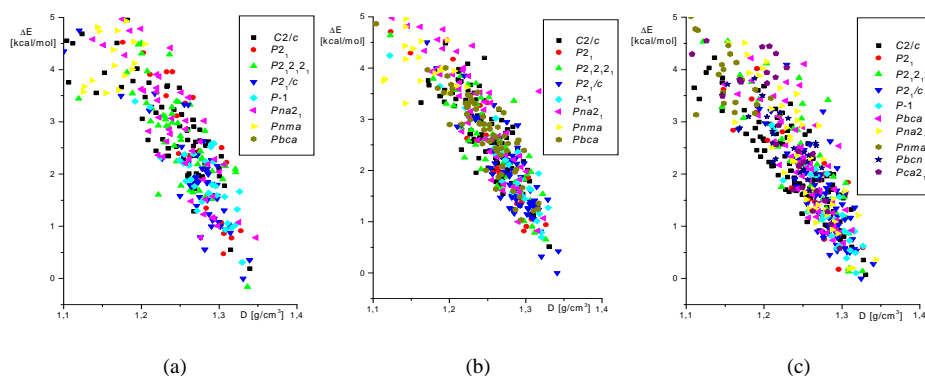
W przewidywanej strukturze A1 cząsteczki ułożone są w stopy, pomimo iż nie jest to struktura typu β . Cząsteczki są tak ułożone, iż grupy nitrowe znajdują się nad grupami metylowymi, odległość między cząsteczkami równa jest 3,6 Å. W warstwach występują łańcuchy cząsteczek, w których grupa metylowa zwrócona jest w stronę grupy nitrowej, odległość O...C wynosi również 3,6 Å i nie występują krótsze odległości międzycząsteczkowe. W najniższej energetycznie strukturze znalezionej metodą B, cząsteczki nie są ułożone w stopy, a najkrótsze

oddziaływania międzycząsteczkowe to słabe wiązania wodorowe $\text{CH}\cdots\text{O}$ równe 3,4 Å. Nie jest to struktura podobna do *o*-CLNB.

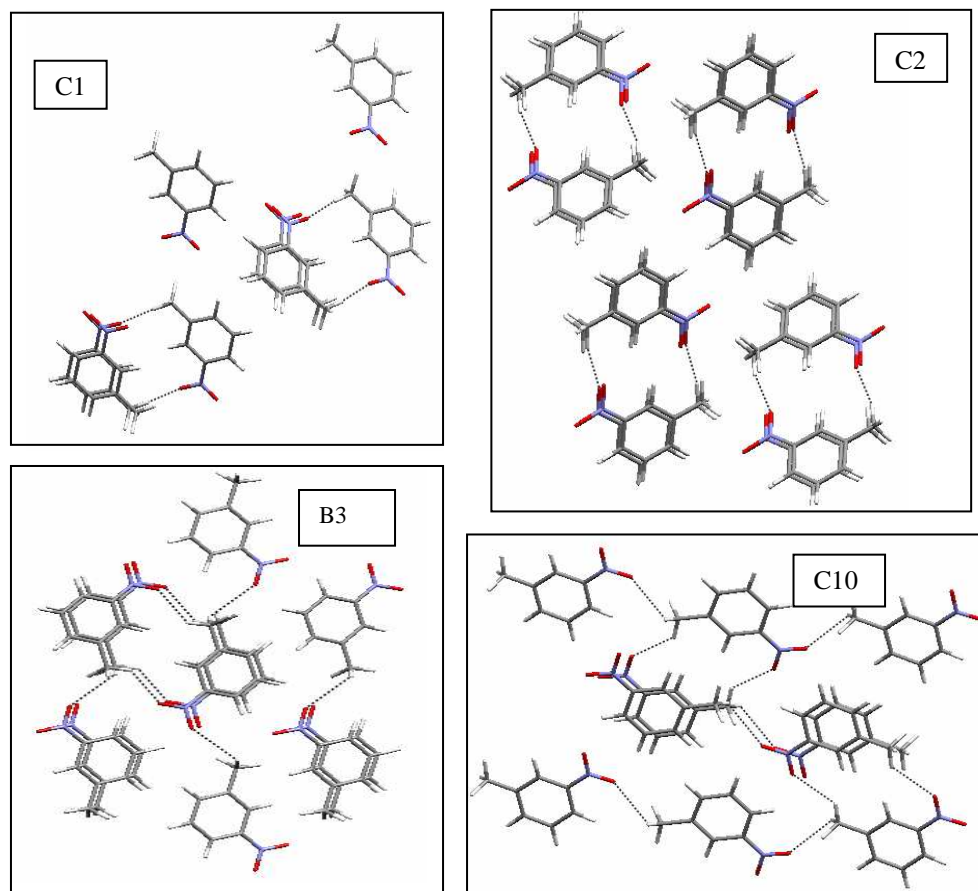


Rys. 5.11.6. Upakowanie cząsteczek w przewidywanej strukturze B1 w kryształach *o*-METNB.

Struktura *meta*-metylonitrobenzenu (*m*-METNB) również nie jest znana. Wyniki przewidywań struktur krystalicznych przedstawione są w tab. 5.11.3. i na rys. 5.11.7. W najgęściej upakowanych w strukturach C1, C2, C10 i B3, pokazanych na rys. 5.11.8., występują dimery lub łańcuchy cząsteczek połączonych dwoma wiązaniami wodorowymi biegnącymi od grup metylowych do grup nitrowych, z odległością $\text{C}\cdots\text{O}$ równą 3,5 Å. Równolegle ułożone nad sobą cząsteczki tworzą stopy. Przewidziane struktury również nie są podobne do znanej struktury *m*-chloronitrobenzenu.



Rys. 5.11.7. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane *m*-METNB w zakresie najwyższej gęstości upakowania: (a) MM, (b) AM1, (c) RHF.



Rys. 5.11.8. Upakowanie cząsteczek w wybranych przewidywanych strukturach z zaznaczonymi krótkimi odległościami.

Tab. 5.11.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu *p*-METNB. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>para</i> -Metylonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>Pcab</i>	8	1,294	6,43	14,07	15,66	90	90	90	-
MM	A1	<i>Pbca</i>	8	1,327	15,27	14,37	6,253	90	90	90	0
	A2	<i>Pbca</i>	8	1,330	15,23	13,82	6,510	90	90	90	0,02
	A3	<i>Pbca</i>	8	1,322	7,965	11,55	14,98	90	90	90	0,21
	A4	<i>P-1</i>	1	1,355	7,243	7,122	7,288	70,97	81,74	71,21	0,46
	A5	<i>Pbca</i>	8	1,312	15,29	7,552	12,03	90	90	90	0,48
	A6	<i>Pna2₁</i>	4	1,339	16,47	4,143	9,968	90	90	90	0,53
	A7	<i>P-1</i>	2	1,348	7,401	6,275	7,649	86,53	72,37	87,40	0,53
	A8	<i>P2₁/c</i>	4	1,338	9,528	7,110	10,05	90	91,56	90	0,63
	A9	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,337	10,07	9,522	7,104	90	90	90	0,66
	A10	<i>Pna2₁</i>	4	1,299	7,788	15,19	5,924	90	90	90	0,72
AMI	B1	<i>P-1</i>	2	1,355	7,256	7,365	7,120	69,22	70,97	81,13	0
	B2	<i>P2₁/c</i>	4	1,355	10,14	9,506	7,127	90	101,7	90	0,01
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,325	12,03	6,187	9,245	90	87,64	90	0,15
	B4	<i>P-1</i>	2	1,341	7,738	6,166	7,523	89,55	71,41	86,37	0,16
	B5	<i>P2₁/c</i>	4	1,340	15,43	6,025	7,657	90	107,3	90	0,32
	B6	<i>P2₁/c</i>	4	1,335	9,529	7,058	10,15	90	90,90	90	0,34
	B7	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,334	9,527	10,16	7,055	90	90	90	0,35
	B8	<i>P2₁/c</i>	4	1,333	10,14	9,534	7,069	90	89,10	90	0,37
	B9	<i>Pna2₁</i>	4	1,331	7,064	9,536	10,15	90	90	90	0,4
	B10	<i>Pbca</i>	8	1,320	13,75	6,501	15,43	90	90	90	0,42
RHF	C1	<i>P-1</i>	2	1,355	7,259	7,111	7,377	68,93	81,45	71,16	0
	C2	<i>P2₁/c</i>	4	1,354	11,13	9,548	7,120	90	62,77	90	0,01
	C3	<i>P-1</i>	2	1,337	7,784	6,232	7,538	89,50	69,00	86,16	0,33
	C4	<i>P2₁2₁2₁</i>	4	1,335	10,13	7,033	9,574	90	90	90	0,39
	C5	<i>P2₁/c</i>	4	1,333	10,11	9,587	7,051	90	89,10	90	0,42
	C6	<i>Pna2₁</i>	4	1,332	7,046	9,588	10,12	90	90	90	0,44
	C7	<i>P-1</i>	2	1,343	9,798	4,038	9,567	112,6	94,15	100,7	0,46
	C8	<i>P2₁/c</i>	4	1,341	9,603	19,54	4,038	90	116,3	90	0,51
	C9	<i>P2₁/c</i>	4	1,337	7,930	9,982	9,596	90	63,69	90	0,61
	C10	<i>P2₁</i>	2	1,336	3,999	9,918	8,594	90	88,22	90	0,72

Tab. 5.11.2. Parametry sieci struktur przewidzianych kryształu *o*-METNB. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

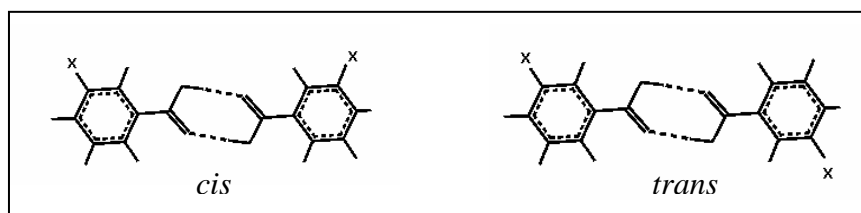
<i>orto</i> -Metylonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
MM	A1	<i>Pna2₁</i>	4	1,346	7,408	12,32	7,417	90	90	90	0
	A2	<i>Pbca</i>	4	1,320	12,61	7,272	15,04	90	90	90	0,4
	A3	<i>Pna2₁</i>	4	1,300	7,058	14,83	6,690	90	90	90	0,5
	A4	<i>Pna2₁</i>	4	1,319	7,890	14,29	6,125	90	90	90	0,53
	A5	<i>Pna2₁</i>	4	1,309	7,060	12,62	7,809	90	90	90	0,55
	A6	<i>Pna2₁</i>	4	1,301	7,178	14,38	6,781	90	90	90	0,56
	A7	<i>Pbca</i>	4	1,283	7,001	13,38	15,15	90	90	90	0,61
	A8	<i>Pbca</i>	4	1,296	13,42	6,954	15,06	90	90	90	0,68
	A9	<i>Pbca</i>	4	1,344	6,511	12,70	16,39	90	90	90	0,68
	A10	<i>Pbca</i>	2	1,296	6,989	13,44	14,96	90	90	90	0,71
PM3	B1	<i>Pbca</i>	8	1,350	7,295	14,38	12,83	90	90	90	0
	B2	<i>Pbca</i>	8	1,354	7,350	15,07	12,15	90	90	90	0,1
	B3	<i>P2₁/c</i>	4	1,324	6,610	13,84	8,078	90	68,56	90	0,57
	B4	<i>P2₁/c</i>	4	1,331	7,976	12,25	7,028	90	94,43	90	0,71
	B5	<i>C2/c</i>	8	1,320	12,40	9,788	11,66	90	77,16	90	0,75
	B6	<i>Pna2₁</i>	4	1,329	11,76	14,97	3,894	90	90	90	0,75
	B7	<i>P2₁/c</i>	4	1,354	7,568	12,46	7,168	90	95,36	90	0,79
	B8	<i>Pna2₁</i>	4	1,324	11,09	15,05	4,122	90	90	90	0,8
	B9	<i>Pbca</i>	8	1,354	12,41	7,049	15,38	90	90	90	0,87
	B10	<i>P2₁/c</i>	4	1,325	7,660	15,10	6,289	90	70,85	90	0,89

Tab. 5.11.3. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i przewidzianych kryształu *m*-METNB. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

<i>meta</i> -Metylonitrobenzen		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
MM	A1	<i>Pna2</i> ₁	4	1,330	7,509	22,04	4,138	90	90	90	0
	A2	<i>Pna2</i> ₁	4	1,304	15,30	4,161	10,97	90	90	90	0,30
	A3	<i>Pna2</i> ₁	4	1,282	7,152	8,878	11,19	90	90	90	0,37
	A4	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,337	6,907	11,21	8,804	90	90	90	0,55
	A5	<i>Pna2</i> ₁	4	1,305	14,50	7,872	6,114	90	90	90	0,60
	A6	<i>Pbca</i>	8	1,303	15,07	13,18	7,042	90	90	90	0,64
	A7	<i>Pbca</i>	8	1,305	7,172	12,489	15,58	90	90	90	0,71
	A8	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,331	11,81	8,766	6,887	90	106,3	90	0,71
	A9	<i>Pna2</i> ₁	4	1,299	8,321	13,293	6,341	90	90	90	0,74
	A10	<i>Pna2</i> ₁	4	1,285	14,80	11,58	4,135	90	90	90	0,80
AMI	B1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,341	15,47	10,92	4,121	90	77,29	90	0
	B2	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,321	15,53	10,66	4,168	90	92,31	90	0,32
	B3	<i>P2</i> ₁ / <i>e</i>	4	1,343	10,97	16,57	4,018	90	111,8	90	0,43
	B4	<i>C2</i> / <i>c</i>	8	1,330	16,02	4,081	22,10	90	71,37	90	0,52
	B5	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,326	11,20	6,912	8,871	90	90	90	0,66
	B6	<i>P</i> -1	2	1,321	11,37	8,111	4,080	97,62	105,4	103,76	0,70
	B7	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,312	7,531	22,22	4,150	90	90	90	0,79
	B8	<i>P</i> -1	2	1,320	11,51	8,105	4,058	99,58	99,41	108,3	0,79
	B9	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,320	6,902	8,856	11,86	90	107,8	90	0,81
	B10	<i>P2</i> ₁	2	1,297	8,308	10,86	4,098	90	71,60	90	0,82
RHF	C1	<i>P2</i> ₁ / <i>e</i>	4	1,325	7,5716	4,182	23,03	90	109,5	90	0
	C2	<i>C2</i> / <i>c</i>	8	1,330	22,78	4,080	16,05	90	66,60	90	0,08
	C3	<i>P</i> -1	2	1,318	4,083	11,64	8,603	66,31	69,31	89,91	0,10
	C4	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,309	22,40	7,570	4,104	90	90	90	0,13
	C5	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,326	11,21	6,893	8,8819	90	90	90	0,14
	C6	<i>P2</i> ₁	2	1,296	8,006	10,84	4,110	90	79,95	90	0,18
	C7	<i>P2</i> ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	1,309	15,03	7,465	6,201	90	90	90	0,19
	C8	<i>Pna2</i> ₁	4	1,309	15,03	7,465	6,202	90	90	90	0,19
	C9	<i>Pna2</i> ₁	4	1,314	7,584	22,42	4,0786	90	90	90	0,19
	C10	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	4	1,340	4,023	16,49	11,02	90	68,36	90	0,28

5.12. Kwasy nitrobenzoesowe

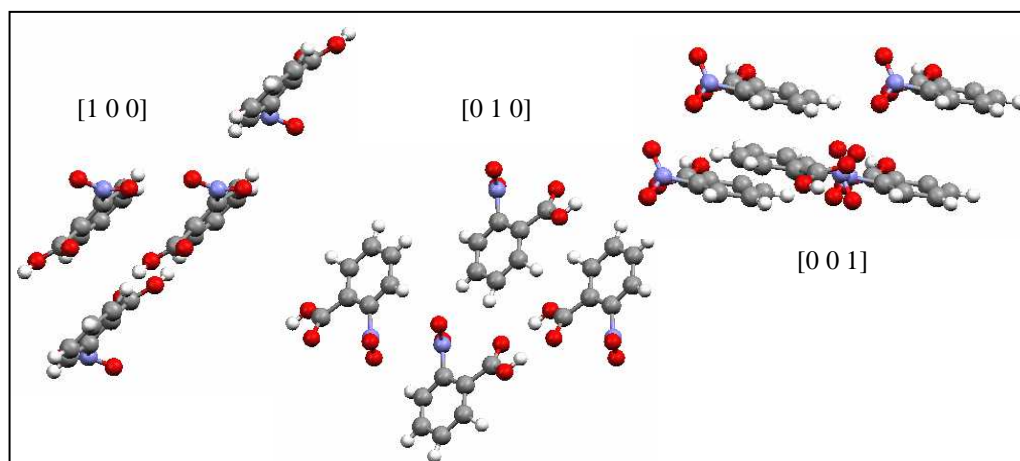
Kwasy benzoesowe łączą się prawie zawsze w dimery, tworzą pierścień z podwójnego wiązania wodorowego. Takiego typu supramolekularny synton występuje w 90% struktur krystalicznych wśród prostych kwasów karboksylowych [131]. Cząsteczki, w której nie występuje dwukrotna oś symetrii, mogą łączyć się na dwa sposoby, w pozycji *cis* i *trans*, jak na rys. 5.12.1. Zwiększa to liczbę kombinacji geometrii cząsteczek, które należy uwzględnić w obliczeniach.



Rys. 5.12.1. Sposób łączenia się w dimery kwasu nitrobenzoesowego.

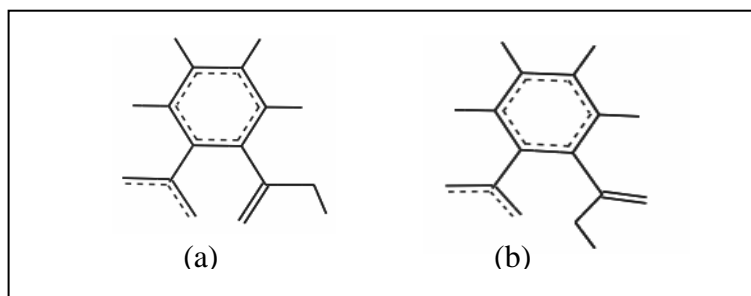
Obliczenia prowadzone metodą A (MM) i B (AM1) nie wyszły poprawnie, wśród najniższej energetycznych struktur krystalicznych nie tworzą się dimery cząsteczek. W tak przewidzianych strukturach krystalicznych krótkie odległości międzycząsteczkowe występują między grupą nitrową i karboksylową lub między grupami karboksylowymi z wiązaniami wodorowymi tworzonymi nie z jedną, lecz dwoma sąsiadującymi cząsteczkami. Przeprowadzono również próbę obliczeń, z zastosowaniem optymalizacji metodą AM1, w których jedną cząsteczkę zastąpiono dimerem oddziałujących cząsteczek. I tym sposobem nie uzyskano znanych z eksperymentu struktur. Właściwą strukturę krystaliczną przewidziano dla kwasu *p*-nitrobenzoesowego metodą RHF bez narzucania dodatkowych warunków upakowania cząsteczek, dlatego zdecydowano się na pokazanie wyników uzyskanych tylko tą metodą dla wszystkich trzech izomerów kwasu nitrobenzoesowego.

Kwas *o*-nitrobenzoesowy krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1$ z dwiema cząsteczkami w komórce elementarnej [132]. Cząsteczki ułożone są warstwowo, tworzą dimery typu *trans*-. Wiązanie wodorowe $\text{OH}\cdots\text{O}$ ma długość 2,664 Å. Występuje również oddziaływanie między grupą nitrową i karboksylową, wewnątrzcząsteczkowa odległość $(\text{N})\text{O}\cdots\text{C}(\text{O})$ równa jest 3,1 Å. Struktura rzeczywista pokazana jest na rys. 5.12.2.



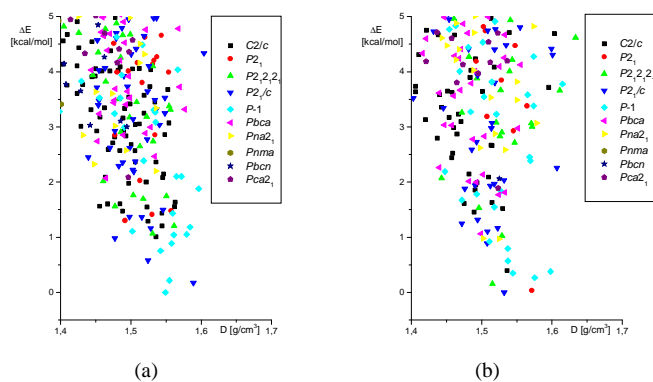
Rys. 5.12.2. Upakowanie cząsteczek w strukturze eksperymentalnej kwasu *o*-nitrobenzoesowego.

Przewidywania struktur prowadzono dla różnych ustawień grupy karboksylowej; różne geometrie cząsteczki, pokazane na rys. 5.12.3., oznaczono odpowiednio literą „a” i „b”.



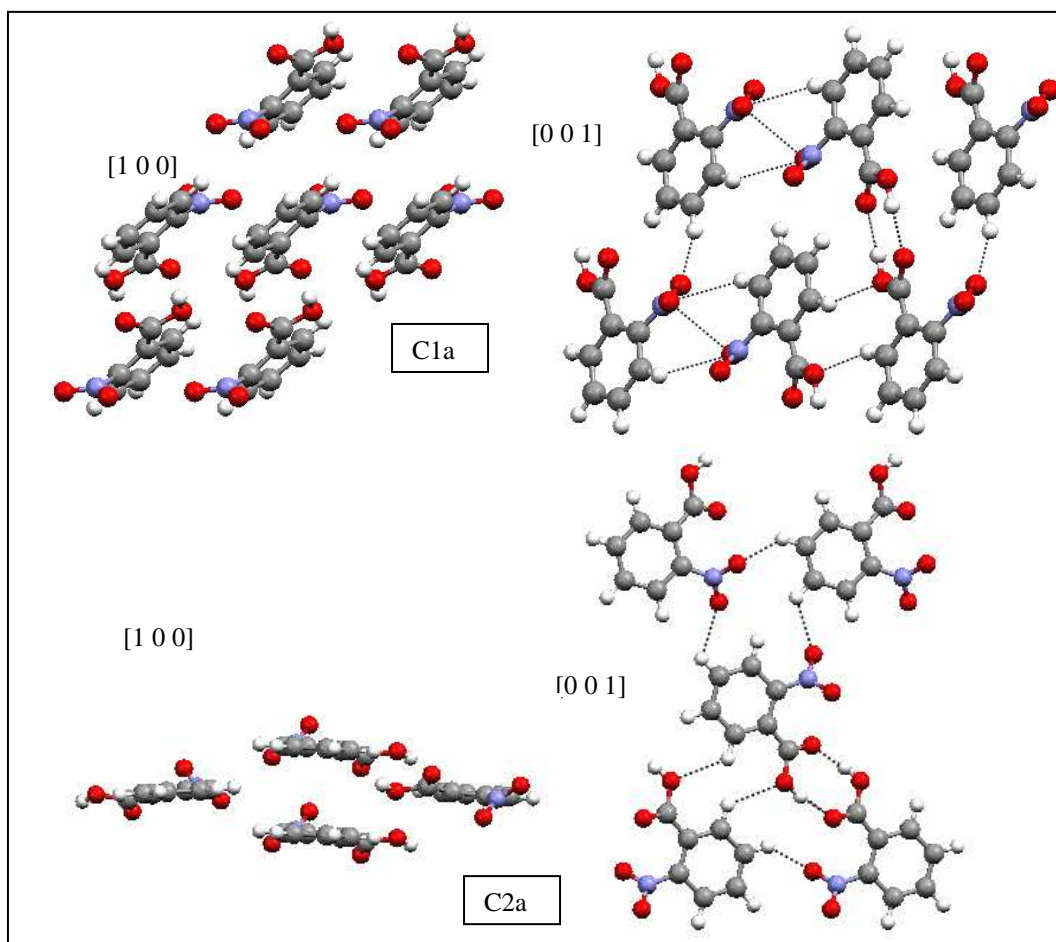
Rys. 5.12.3. Cząsteczki kwasu *o*-nitrobenzoesowego z różnym ustawieniem grupy karboksylowej.

Uzyskane wyniki przewidywań pokazano na rys. 5.12.4. i w tab. 5.12.1.



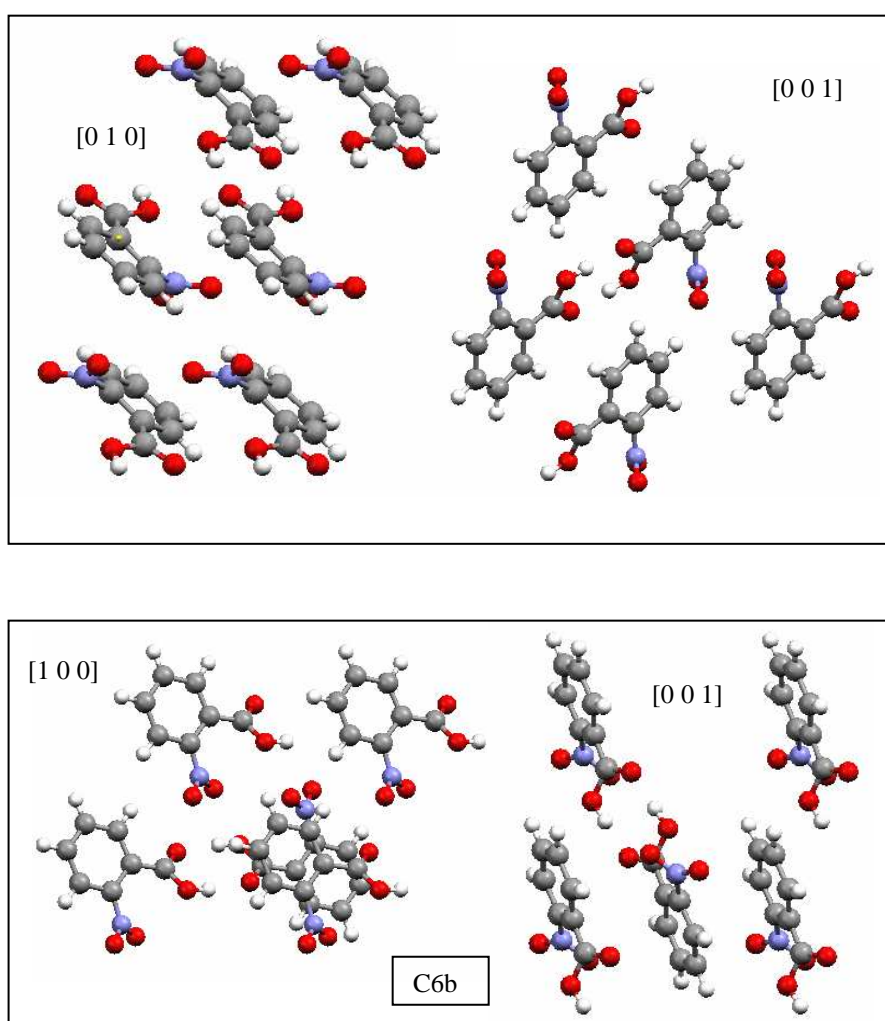
Rys 5.12.4. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane kryształu kwasu *o*-nitrobenzoesowego (metoda RHF) w zakresie najwyższej gęstości upakowania dla dwóch różnych geometrii cząsteczki jak na rys. 5.12.3.

W przewidywaniach, w których do obliczeń użyto cząsteczkę (a), uzyskano najniższą energetyczną strukturę zbliżoną do struktury rzeczywistej. W strukturze C1a, tworzą się dimery cząsteczkowe poprzez wiązanie wodorowe $\text{OH}\cdots\text{O}$, między sąsiednimi dimerami występuje większa niż w eksperymencie odległość $\text{C}\cdots\text{O}$ w wiązaniu wodorowym równa 2,9 Å. Oprócz wiązań wodorowych w strukturze występują również krótkie odległości $\text{O}\cdots\text{O}$ między grupami nitrowymi, które wynoszą 3,0 Å. W strukturze eksperymentalnej odległości te równe są 3,2 Å. Podobne dimery występują również w strukturze o większej gęstości C2a, nie ma w tej strukturze jednak oddziaływań między grupami nitrowymi. Obie struktury pokazane są na rys. 5.12.5.



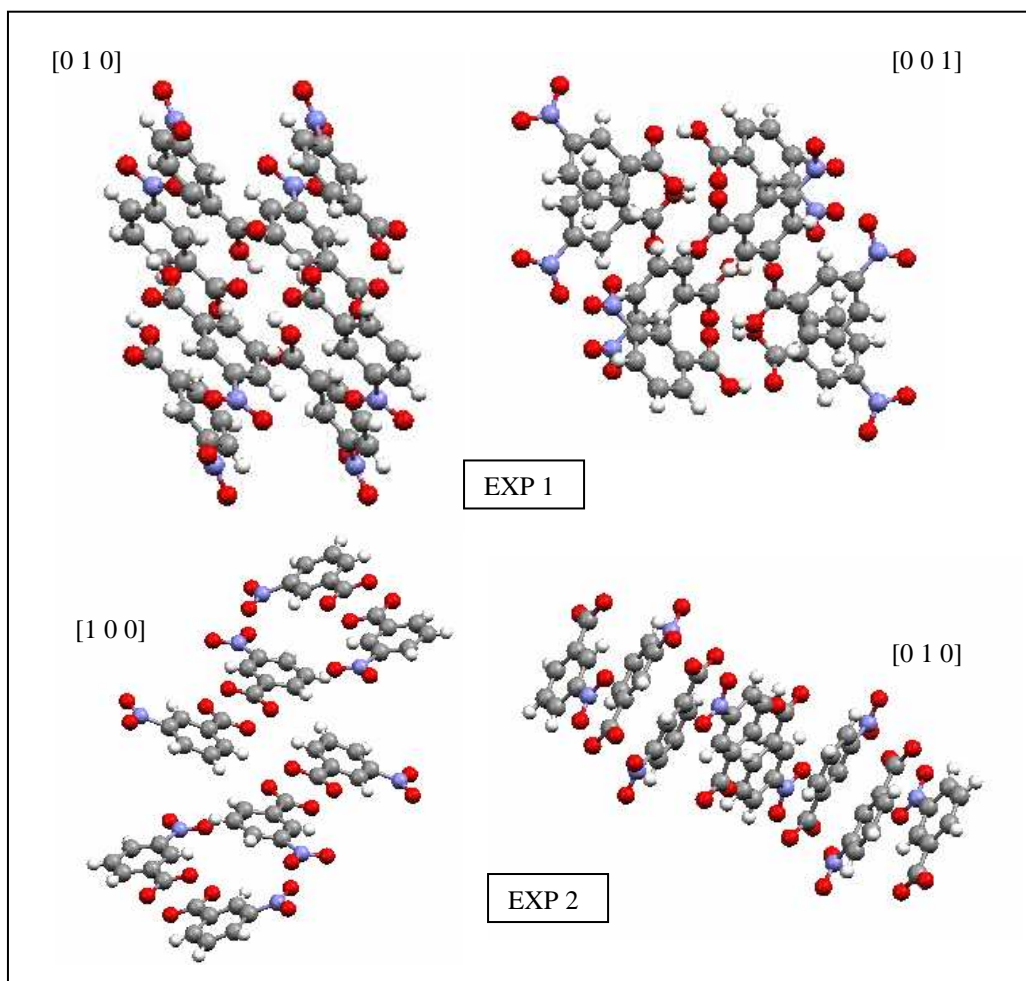
Rys. 5.12.5. Upakowanie cząsteczek w strukturach przewidywanych C1b i C2b kwasu *o*-nitrobenzoesowego.

W obliczeniach, do których użyto cząsteczkę (b), a która jest inna niż struktura cząsteczki w znanej strukturze krystalicznej, nie występują dimery w trzech pierwszych najniższej energetycznych znalezionych strukturach. Dimery tworzą się w strukturach w grupie przestrzennej $P-1$. W strukturze C5b parametry strukturalne są podobne do eksperymentalnych. W strukturze tej wiązania wodorowe w grupach karboksylowych są dłuższe niż w eksperymencie i wynoszą 2,9 Å. Natomiast w najgęściej upakowanej strukturze C6b oprócz wiązań wodorowych występują również krótkie odległości między grupą karboksylową i nitrową, O \cdots O równe 3,0 Å. Obie struktury pokazane są na rys. 5.12.6.



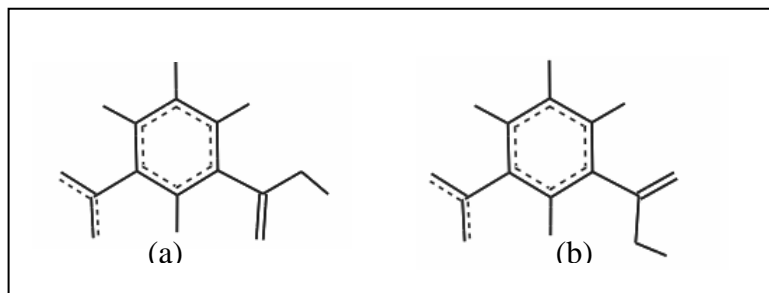
Rys. 5.12.6. Upakowanie cząsteczek w strukturach przewidywanych C5b i C6b kwasu *o*-nitrobenzoesowego.

Wiadomo, iż kwas *meta*-nitrobenzoesowy ma jedną stabilną i dwie metastabilne formy krystaliczne [133, 134]. Znane są struktury dwóch odmian polimorficznych, które pokazano na rys. 5.12.7. W formie stabilnej tworzy się dimer w pozycji *trans* z wiązaniami wodorowymi o długości 2,6 Å. W strukturze występują również krótkie odległości między grupami nitrowymi, O \cdots O równe 3,0 Å. W formie metastabilnej występuje dimer w pozycji *cis*, z wiązaniem wodorowym o podobnej długości. W tej strukturze cząsteczki są bardziej płasko położone względem siebie. Nie występują oddziaływania między grupami nitrowymi.



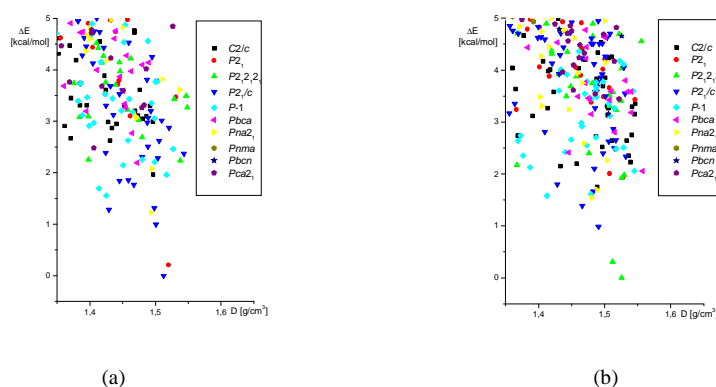
Rys. 5.12.7. Upakowanie cząsteczek w polimorfach kwasu *m*-nitrobenzoesowego.

Przewidywania struktur przeprowadzono z wykorzystaniem różnych ustawień grupy karboksylowej, różne geometrie pokazano na rys. 5.12.8.



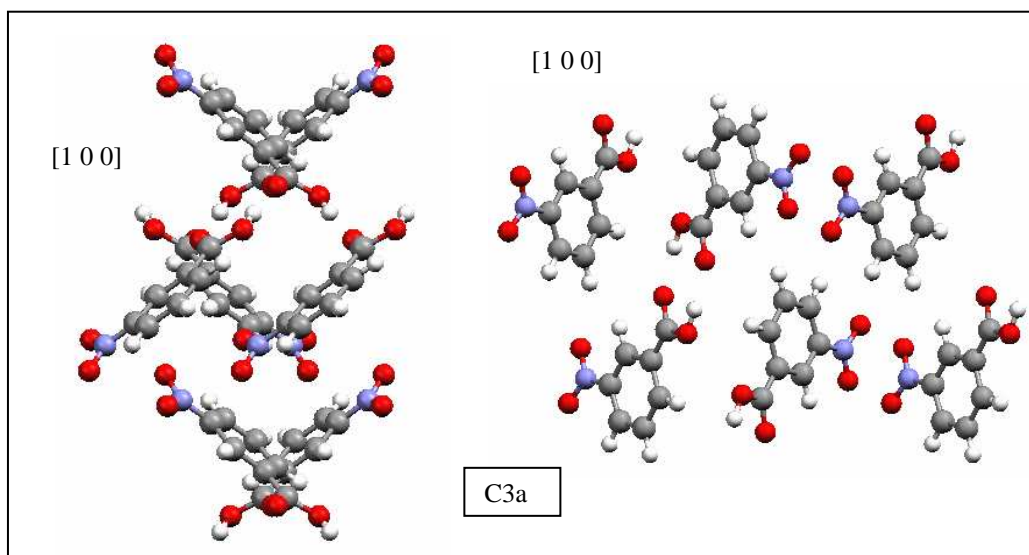
Rys. 5.12.8. Cząsteczki kwasu *m*-nitrobenzoesowego z różnym ustawieniem grupy karboksylowej.

Uzyskane wyniki przewidywań pokazano na rys. 5.12.9. i w tab. 5.12.2.



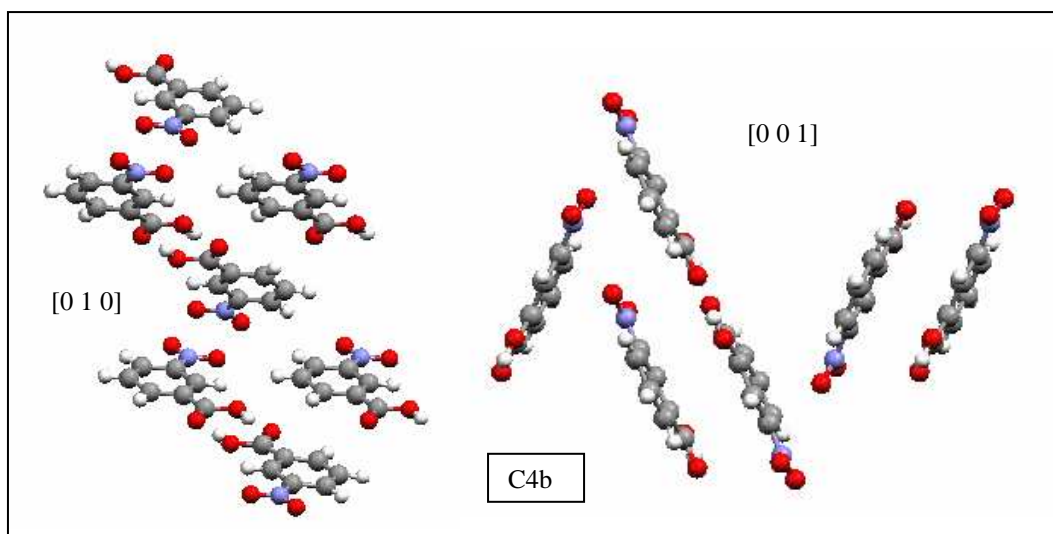
Rys 5.12.9. Diagram opisujący najniższe energetyczne struktury przewidywane kryształu kwasu *m*-nitrobenzoesowego (metoda RHF) w zakresie najwyższej gęstości upakowania dla dwóch różnych geometrii cząsteczki, jak na rys. 5.12.8.

W przewidywaniach, w których do obliczeń użyto cząsteczkę (a), najniższe energetyczne struktury nie odtwarzają dimerów kwasu. Cząsteczki tworzą wiązania wodorowe z dwiema cząsteczkami sąsiadującymi. Dimery typu *trans* występują dopiero w strukturze C3a, pokazanej na rys. 5.12.10. We wszystkich trzech najniższych energetycznych strukturach występują charakterystyczne oddziaływania prostopadle ułożonych grup nitrowych. W strukturze C3a długość wiązań wodorowych wynosi 2,9, natomiast odległość N(O)⋯N równa jest 3,0 Å. Ze względu na realizację obu typów oddziaływań, a tym samym podobieństwo do struktury kwasu *p*-nitrobenzoesowego, opisaną strukturę można uznać za bardzo prawdopodobną odmianę polimorficzną.



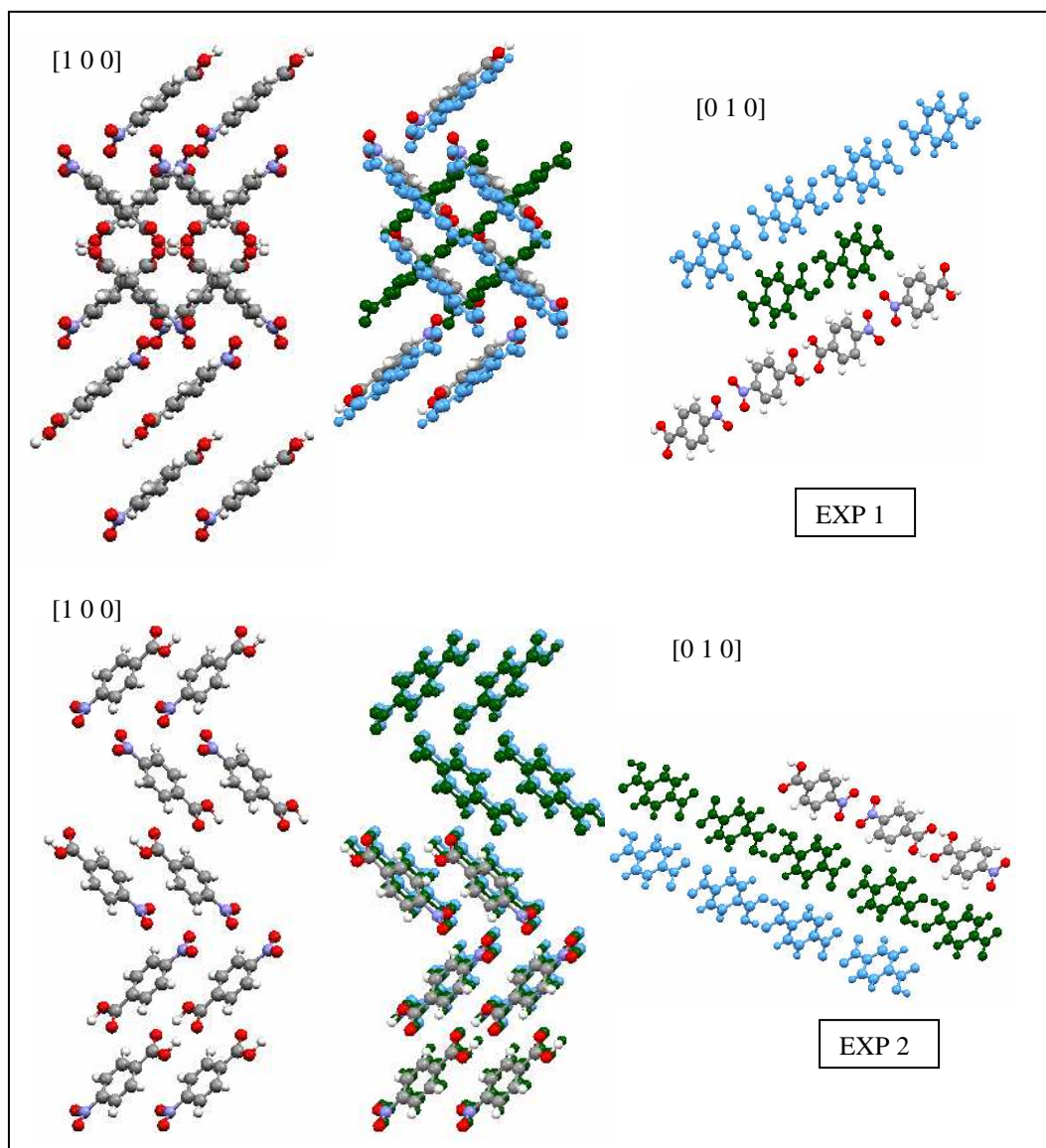
Rys. 5.12.10. Upakowanie cząsteczek w strukturze przewidywanej C3a kwasu *m*-nitrobenzoesowego.

W obliczeniach, do których użyto cząsteczkę (b), w najniższej energetycznych strukturach krystalicznych nie otrzymano dimerów, grupy karboksylowe tworzyły wiązania z dwiema różnymi cząsteczkami. Dopiero w czwartej, co do kolejności, strukturze występują dimery. W strukturze C4b typu „herringbone”, pokazanej na rys. 5.12.11., wiązania wodorowe w dimerze mają długość 2,9 Å. Występują krótkie odległości między grupą nitrową a pierścieniem, odległość O...C wynosi 3,0 Å, ale nie ma oddziaływań między grupami nitrowymi. Gęstość upakowania w tej strukturze krystalicznej jest mała w porównaniu do rzeczywistej struktury.



Rys. 5.12.11. Upakowanie cząsteczek w strukturze przewidywanej C4b kwasu *m*-nitrobenzoesowego.

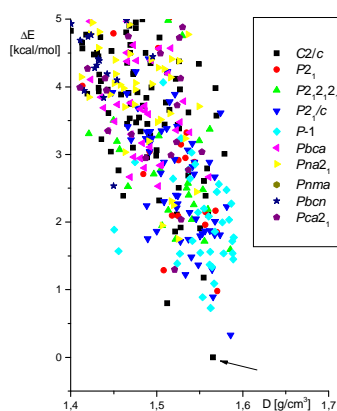
Próby obliczeń z wykorzystaniem dimeru zamiast cząsteczki, jak również z dwiema cząsteczkami w jednostce asymetrycznej (również z dwiema cząsteczkami o różnej geometrii „a” i „b”, co pozwoliło na uzyskanie dimerów typu *cis*) nie poprawiły wyników. Rezultaty nie pokazały struktur znanych z eksperymentu.



Rys. 5.12.12. Upakowanie cząsteczek w polimorfach kwasu *p*-nitrobenzoesowego. Wyodrębniono podobnie ułożone grupy cząsteczek w obu strukturach, zostały one zaznaczone tym samym kolorem.

Znane są dwie odmiany polimorficzne kwasu *para*-nitrobenzenu [135, 136]. W obydwóch formach występują charakterystyczne krótkie odległości pomiędzy grupami nitrowymi prostopadle ułożonych cząsteczek, podobne jak w strukturze kryształu *p*-dinitrobenzenu. Odległość (O)N \cdots O w obu formach jest podobna i nie przekracza 3,0 Å. Silne wiązania wodorowe między grupami karboksylowymi w dimerach mają długość odpowiednio 2,7 Å w stabilnej formie pierwszej i 2,6 Å w metastabilnej drugiej odmianie kwasu. Struktury polimorfów różnią się głównie przesunięciem względem siebie łańcuchów cząsteczek połączonych oddziaływaniem nitrowym. Wyodrębnione grupy cząsteczek, analogicznie ułożonych w obu strukturach, zaznaczono takim samym kolorem na rys. 5.12.12. W obu strukturach cząsteczka nie jest płaska, grupa nitrowa odchylona jest od płaszczyzny pierścienia aromatycznego o ok.13°.

Rezultaty przewidywań pokazano na rys. 5.12.13. i w tab. 5.12.3. Przewidziana struktura zbliżona do eksperymentalnej ma najniższą energię. Parametry obu struktur nie różnią się więcej niż 7%, bardzo dobrze odtworzony jest kąt struktury eksperymentalnej, co widać w tab. 5.12.4.

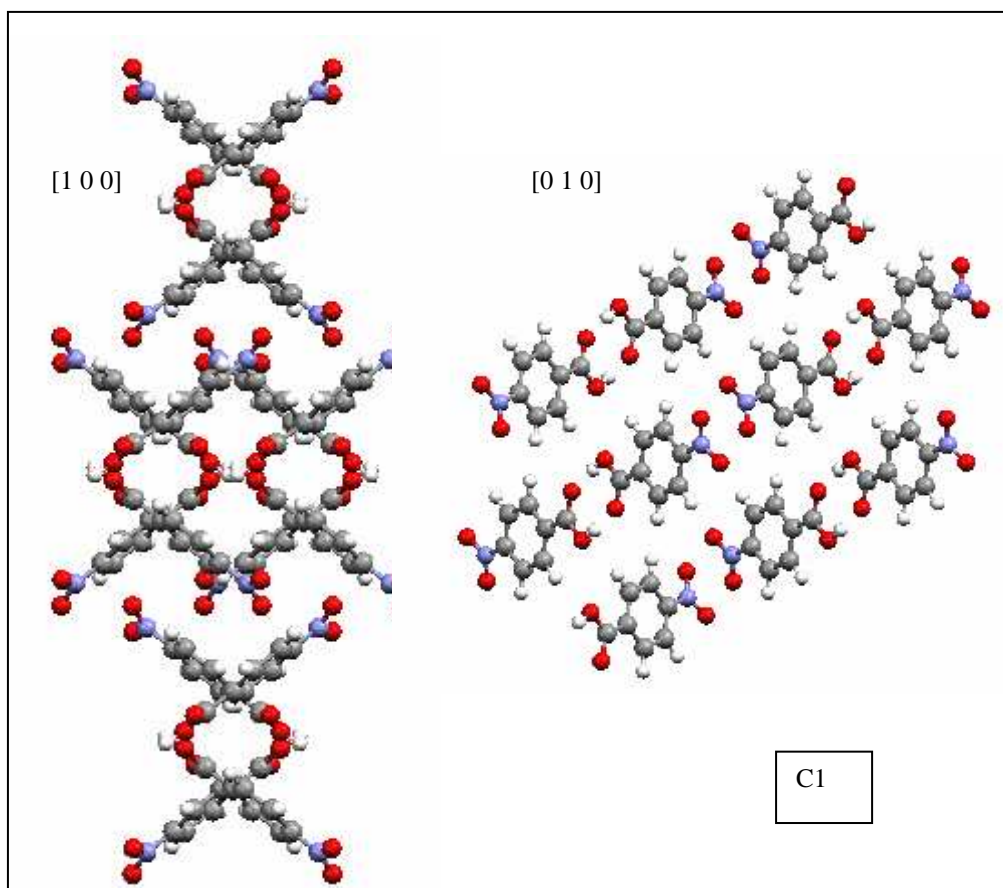


Rys 5.12.13. Diagram opisujący najniższe energetycznie struktury przewidywane kryształu kwasu *para*-nitrobenzoesowego (metoda RHF) w zakresie najwyższej gęstości upakowania. Strukturę zbliżoną do eksperymentalnej zaznaczono strzałką.

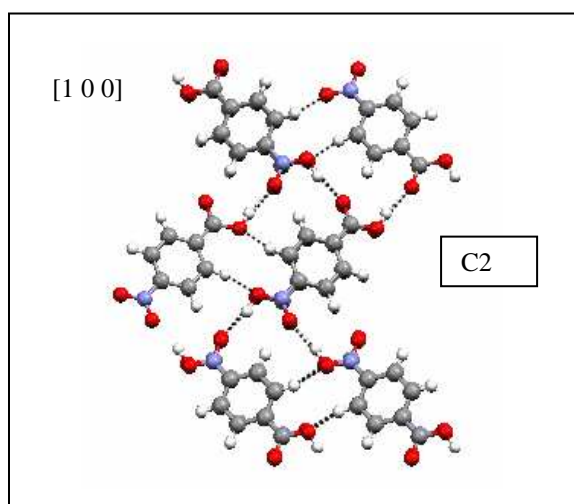
W strukturze C1, pokazanej na rys. 5.12.14., wiązania wodorowe między grupami karboksylowymi w dimerach mają długość 2,9 Å. Natomiast odległość (O)N \cdots O pomiędzy prostopadle względem siebie ułożonymi grupami nitrowymi nie

przekracza 3 Å. Podobnie jak w strukturze eksperymentalnej cząsteczka nie jest płaska, grupa nitrowa odchylona jest od płaszczyzny pierścienia o 12°.

W przewidywaniach nie znaleziono drugiej struktury eksperymentalnej, czyli formy wysokotemperaturowej, co wynika zapewne z nieuwzględnienia entropii. Druga w kolejności najniższej energetycznej struktura ma największą gęstość upakowania wśród obliczonych. W strukturze tej, pokazanej na rys. 5.12.15., nie ma dimerów, chociaż grupy karboksylowe oddziałują ze sobą, tworząc pojedyncze wiązania wodorowe, z odległością $\text{OH}\cdots\text{O}$ równą 2,9 Å. Blisko siebie ułożone są również grupy nitrowe, z odległością $\text{O}\cdots\text{O}$ równa 3,1 Å. Cząsteczki układają się podobnie jak w nieuporządkowanej strukturze *p*-chloronitrobenzenu. Tworzą się warstwy ułożonych cząsteczek, które w stosach są względem siebie ułożone antyrównolegle.



Rys. 5.12.14. Upakowanie cząsteczek w przewidywanej strukturze C1 kwasu *p*-nitrobenzoowego.

Rys. 5.12.15. Upakowanie cząsteczek w przewidywanej strukturze C2 kwasu *p*-nitrobenzoesowego.Tab. 5.12.1. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu kwasu *o*-nitrobenzoesowego. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

Kwas <i>o</i> -nitrobenzoesowy		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment		<i>P</i> -1	2	1,567	7,55	4,99	12,50	122,5	95,3	108,9	-
GAUSSIAN (a)	C1a	<i>P</i> -1	2	1,549	7,724	4,998	11,407	113,918	100,401	108,05	0
	C2a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,589	7,945	24,616	3,739	90	72,773	90	0,18
	C3a	<i>P</i> -1	2	1,555	7,888	7,902	7,234	109,492	97,021	117,252	0,22
	C4a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,524	7,827	20,001	4,943	90	70,218	90	0,58
	C5a	<i>P</i> -1	2	1,542	3,778	12,645	8,056	80,473	71,74	84,159	0,75
	C6a	<i>P</i> -1	2	1,558	4,085	14,006	6,97	81,864	88,94	64,592	0,89
	C7a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,477	7,141	11,091	10,786	90	118,418	90	0,98
	C8a	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,535	14,48	7,866	14,129	90	116,041	90	1,01
	C9a	<i>P</i> -1	2	1,561	6,305	8,099	7,875	113,252	104,345	90,286	1,04
	C10a	<i>P</i> -1	2	1,579	6,375	7,846	7,729	77,257	68,956	88,157	1,05
GAUSSIAN (b)	C1b	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	1,532	4,100	13,28	14,29	90	111,3	90	0
	C2b	<i>P</i> 2 ₁	2	1,571	13,93	6,778	4,173	90	116,3	90	0,04
	C3b	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁	4	1,515	13,74	13,37	3,987	90	90	90	0,16
	C4b	<i>P</i> -1	2	1,575	8,058	7,820	6,101	84,52	82,60	67,70	0,27
	C5b	<i>P</i> -1	2	1,544	10,78	7,661	4,950	108,7	101,7	103,3	0,35
	C6b	<i>P</i> -1	2	1,598	7,879	7,603	6,592	117,4	93,90	94,05	0,38
	C7b	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,536	14,67	4,877	21,49	90	109,9	90	0,4
	C8b	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,533	13,93	4,090	25,66	90	97,71	90	0,56
	C9b	<i>P</i> -1	2	1,537	6,920	4,069	13,03	98,22	96,08	90,68	0,57
	C10b	<i>P</i> -1	2	1,537	7,927	7,438	6,438	104,9	98,71	92,65	0,79

Tab. 5.12.2. Parametry sieci struktur eksperymentalnych i struktur przewidzianych kryształu kwasu *m*-nitrobenzoesowego. Parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

Kwas <i>m</i> -nitrobenzoesowy		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment	1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	8	1,519	13,22	10,67	10,37	90	91,2	90	-
	2	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	8	1,498	7,78	11,15	17,15	90	93,4	90	-
RHF (a)	C1a	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,512	13,28	6,539	8,882	90	72,00	90	-
	C2a	<i>P</i> ₂ ₁	2	1,520	5,814	5,868	11,17	90	106,6	90	0,21
	C3a	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,501	13,03	5,207	11,55	90	70,64	90	1,0
	C4a	<i>P</i> na2 ₁	4	1,493	7,804	14,07	6,769	90	90	90	1,2
	C5a	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,429	8,790	8,065	11,71	90	110,6	90	1,3
	C6a	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,498	24,47	6,231	5,345	90	114,6	90	1,3
	C7a	<i>P</i> -1	2	1,425	6,791	10,70	5,948	76,61	78,44	69,05	1,6
	C8a	<i>P</i> -1	2	1,414	7,573	7,96	8,194	90,52	112,7	117,7	1,7
	C9a	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,467	9,092	9,647	8,629	90	91,62	90	1,8
	C10a	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,445	6,650	19,21	6,197	90	75,93	90	1,8
RHF (b)	C1b	<i>P</i> ₂ 2 ₁ 2 ₁	4	1,526	5,804	5,670	22,10	90	90	90	0
	C2b	<i>P</i> ₂ 2 ₁ 2 ₁	4	1,512	13,11	4,766	11,75	90	90	90	0,31
	C3b	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,491	6,051	5,464	24,56	90	113,5	90	0,98
	C4b	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,466	15,85	6,990	7,107	90	73,95	90	1,4
	C5b	<i>P</i> na2 ₁	4	1,481	5,806	22,43	5,757	90	90	90	1,5
	C6b	<i>P</i> -1	2	1,413	11,62	6,514	5,740	82,70	84,91	65,77	1,6
	C7b	<i>P</i> -1	2	1,479	10,05	5,884	7,170	72,42	86,83	68,39	1,6
	C8b	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,483	7,073	16,93	6,521	90	106,5	90	1,7
	C9b	<i>P</i> na2 ₁	4	1,489	14,71	12,85	3,944	90	90	90	1,7
	C10b	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,488	17,87	6,288	13,57	90	102,0	90	1,7

Tab. 5.12.3. Parametry sieci struktury eksperymentalnej i struktur przewidzianych kryształu kwasu *para*-nitrobenzoesowego. Najlepiej przewidzianą strukturę zaznaczono ramką, parametry strukturalne omawianych w pracy struktur są pogrubione.

kwas <i>para</i> -nitrobenzoesowy		Grupa przestrzenna	Z	d [g/cm ³]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	ΔE [kcal/mol]
Eksperyment	1	<i>A</i> 2/ <i>a</i>	8	1,611	12,918	5,042	21,298	90	96,66	90	-
	2	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,580	5,403	5,153	24,692	90	96,89	90	-
C1	C1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,565	12,88	5,378	20,56	90	95,25	90	0
	C2	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,586	7,836	6,836	13,14	90	96,09	90	0,33
	C3	<i>P</i> -1	2	1,563	7,718	6,626	7,082	83,51	85,78	81,33	0,73
	C4	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,512	12,37	5,275	22,58	90	95,09	90	0,80
	C5	<i>P</i> -1	2	1,553	7,691	7,149	7,705	77,52	66,81	66,93	0,89
	C6	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,565	9,027	10,26	7,681	90	94,82	90	0,9
	C7	<i>P</i> ₂ ₁	2	1,571	9,983	10,06	3,893	90	64,65	90	0,98
	C8	<i>P</i> -1	2	1,567	7,352	9,484	6,662	63,84	89,24	61,37	1,09
	C9	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8	1,555	12,70	10,00	11,57	90	103,8	90	1,18
	C10	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	4	1,533	9,963	11,29	6,933	90	68,20	90	1,23

Tab. 5.12.4. Odchylenia wartości parametrów struktury przewidzianej od eksperymentalnej kwasu *para*-nitrobenzoesowego.

	$\Delta(a-a_0)/a_0$	$\Delta(b-b_0)/b_0$	$\Delta(c-c_0)/c_0$	$\Delta(\beta-\beta_0)/\beta_0$
C1	-0,003	0,067	-0,035	-0,015

5.13. Wnioski

Przewidywania przeprowadzono dla 33 monopochodnych nitrobenzenu. Rzeczywista struktura krystaliczna nie jest znana dla 10 z tych związków. Z pozostałych 23 struktur, udało się odtworzyć z dobrą precyzją 9 struktur (39%). Wiadomo, iż 6 związków wykazuje polimorfizm. Odtworzono po jednej (niskotemperaturowej) strukturze dla 4 z tych związków. Wśród przewidzianych najniżej energetycznych struktur nie znaleziono odmian wysokotemperaturowych, ale może to wynikać z nie uwzględnienia czynnika temperaturowego i entropowego. Istnieje możliwość, iż znane struktury, których nie przewidziano, są odmianami wysokotemperaturowymi (szczególnie, gdy gęstość zmierzona jest mniejsza od gęstości przewidzianej). Tego typu obliczenia nie pozwalają na odróżnienie kryształów prawo- i lewoskrętnych. Również odmiany polimorficzne o małych różnicach w upakowaniu cząsteczek będą nierozróżnialne.

Nie wszystkie oddziaływania były przez program dobrze odtwarzane. Nie do końca odtworzone zostały wiązania wodorowe. Nie znaleziono struktur nitroanilin, w których międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, mimo że słabe, odgrywają znaczną rolę w ułożeniu cząsteczek w łańcuchy. W kwasach nitrokarboksylowych nie we wszystkich strukturach uzyskano dimery cząsteczek. W przewidzianych strukturach odległości $\text{OH}\cdots\text{O}$ są dłuższe o ok. 0,2 Å, natomiast wiązanie halogenowe w *o*-chloronitrobenzenie jest dłuższe o 0,3 Å. Na poprawienie wyników wpłynąć mógłby lepszy opis oddziaływań molekularnych w polu siłowym lub przyjęcie dodatkowych warunków wymuszających ułożenie cząsteczek.

Widoczny jest duży wpływ obliczonej energii elektrostatycznej na końcowy wynik obliczeń. Ładunki policzone na poszczególnych atomach często nie odzwierciedlają rozkładu gęstości ładunków w kryształach. W przedstawionych obliczeniach bardziej precyzyjne i dokładne obliczenia ładunków metodami kwantowymi nie poprawiły wyniku końcowego, ponieważ dotyczą swobodnej cząsteczki. Najlepszym rozwiązaniem byłoby przyjęcie takiego modelu elektrostatycznego, który byłby dostosowywany do otoczenia w trakcie obliczeń. Uwzględnienie multipolowego rozkładu ładunków zapewne pozwoliłoby lepiej przewidzieć struktury krystaliczne związków o silnie

polarnych cząsteczkach, np. nitroanilin. Struktura m-nitroaniliny została zresztą przewidziana przy użyciu programu MPA [137].

Przewidywane w tej pracy struktury prawdopodobnych odmian polimorficznych mogą wspomóc badania przeprowadzone metodą dyfrakcji proszkowej. Mogą posłużyć jako model przy rozwiązywaniu struktur krystalicznych metodą proszkową, a program *Cerius²* pozwala na wygenerowanie dyfraktogramów proszkowych na podstawie struktury krystalicznej. Przewidywane struktury mogą również wspomóc syntezę odmian polimorficznych badanych związków.

Metoda zastosowana w tej pracy nie oblicza energii sieci z dużą precyzją, ale uzyskane wyniki mogą posłużyć do dalszych dokładniejszych obliczeń np. metodami DFT. Dokładniejsze obliczenia powinny pozwolić na lepszą optymalizację struktur, jak również poprawne uszeregowanie najniżej energetycznych struktur.

Badanie potencjalnie możliwych struktur monopodstawionych nitrobenzenów pozwoliło na lepsze zrozumienie oddziaływań międzycząsteczkowych i tendencji upakowywania się tego typu cząsteczek.

6. Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu

Analiza oddziaływań w strukturach zarówno rzeczywistych, jak i przewidywanych, pozwala na lepsze zrozumienie tendencji upakowania cząsteczek oraz wpływu oddziaływań na ich ułożenie. Ponadto wyodrębnienie motywów połączonych cząsteczek, tzw. syntonów supramolekularnych, jak również znalezienie struktur izostrukuralnych, może pozwolić na lepsze „odfiltrowanie” z dużej ilości wyników polimorfów najbardziej prawdopodobnych.

W tab. 6.1.1. zgromadzono najważniejsze informacje na temat 29 znanych z eksperymentu (badań własnych i zaczerpniętych z bazy CSD) struktur badanych monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu. Natomiast rysunki większości opisanych struktur przedstawiono w rozdziale 5, dotyczącym przewidywań struktur krystalicznych. Przeważająca większość, bo aż dziewiętnaście struktur, wyznaczonych jest w grupach przestrzennych $P2_1/n$, $P2_1/c$ i $P2_1$. Zwraca uwagę sposób upakowania struktur, w większości typu „stacking” lub „herringbone”. W prawie wszystkich strukturach występują bardzo słabe wiązania wodorowe $CH\cdots O$. W strukturach związków z przyłączonymi grupami, które mogą być akceptorem elektronów, tworzą się również silniejsze wiązania, np. klasyczne wiązania wodorowe, wiązania halogenowe. Podobne struktury i oddziaływania międzycząsteczkowe zauważyć można w strukturach teoretycznych. Nie uwzględnienie efektów entropowych (ruchów atomów, nieporządku statystycznego) może ograniczać wyniki przewidywań.

Tab. 6.1.1. Parametry strukturalne, sposób upakowania oraz opis najważniejszych oddziaływań w analizowanych kryształach monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu.

Nazwa	Grupa przestrzenna	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	Z	<i>d</i> [g/cm ³]	Sposób upakowania	Oddziaływania $\pi\cdots\pi$	Wiązania wodorowe	Oddziaływania grup nitrowych	Wiązania halogenowe	Uwagi
<i>o</i> -dinitrobenzen [104]	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	7,945(5)	12,975(8)	7,421(5)	111,88(1)	4	1,573	„stacking”, cz. antyrównoległe	3,7 Å	C(H)-O 3,3 Å	brak	nie dotyczy	cząsteczka nie jest płaska, oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe
<i>m</i> -dinitrobenzen [105, 81]	<i>Pna</i> 2 ₁	14,084(4)	13,292(4)	3,802(1)	90	4	1,643	„stacking”, cz. równoległe	3,5 Å	C(H)-O 3,3 Å	O-O 3,1 Å	nie dotyczy	cząsteczka nie jest płaska
<i>p</i> -dinitrobenzen [106]	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	10,941(2)	5,3813(5)	5,6684(4)	92,116(8)	2	1,67	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych „zigzag”	brak	C(H)-O 3,3 Å	O-N 3,0 Å	nie dotyczy	cząsteczka nie jest płaska
<i>o</i> -nitrofenol [107]	<i>P</i> ₂ / <i>a</i>	6,876(5)	14,389(7)	6,439(3)	103,79(6)	4	1,494	„stacking”, cz. antyrównoległe	3,5 Å	C(H)-O 3,3 Å	O-O 2,9 Å	nie dotyczy	
<i>m</i> -nitrofenol orto [95]	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	11,240(4)	6,891(2)	8,154(3)	98,05(3)	4	1,492	inny	brak	O(H)-O 2,9 Å C(H)-O 3,3 Å	brak	nie dotyczy	
<i>m</i> -nitrofenol mono [108]	<i>P</i> ₂ 1 ₂ 1 ₂	11,136(2)	6,649(1)	8,091(1)	90	4	1,54	inny, dimery równoległe	brak	O(H)-O 2,9 Å C(H)-O 3,3 Å	brak	nie dotyczy	
<i>p</i> -nitrofenol α [77, 79]	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	3,6812(3)	11,1152(9)	14,6449(12)	92,804(2)	4	1,544	~„herringbone”, dimery antyrównoległe	brak	O(H)-O 2,8 Å C(H)-O 3,3 Å	brak	nie dotyczy	
<i>p</i> -nitrofenol β [78, 79]	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	6,1664(1)	8,8366(3)	11,5435(4)	130,390(1)	4	1,510	~„stacking”	brak	O(H)-O 2,8 Å C(H)-O 3,3 Å	brak	nie dotyczy	
<i>o</i> -nitroanilina γ [110]	<i>P</i> ₂ / <i>a</i>	15,45(2)	10,01(2)	8,57(1)	107,4(2)	8	1,446	~„stacking”	brak	N(H)-O 3,0 Å	O-N 3,0 Å	nie dotyczy	dwie niezależne cząsteczki w jednostce asymetrycznej, oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe O-N 2,6 Å
<i>o</i> -nitroanilina β [111]	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	8,518(4)	10,065(5)	15,227(10)	105,8(6)	8	1,46	~„stacking”	brak informacji	brak informacji	brak informacji	nie dotyczy	dwie niezależne cząsteczki w jednostce asymetrycznej, oddziaływanie wewnątrzcząsteczkowe O-N
<i>m</i> -nitroanilina [112, 113]	<i>Pca</i> 2 ₁	18,873(2)	6,5212(9)	4,9980(7)	90	4	1,492	inny	brak	N(H)-O 3,3 Å N(H)-N 3,3 Å C(H)-O 3,3 Å	brak	nie dotyczy	
<i>p</i> -nitroanilina [114]	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	12,122(2)	6,0276(9)	8,487(1)	92,72(1)	4	1,48	inny, dimery antyrównoległe	3,4 Å	N(H)-O 3,0 Å C(H)-O 3,4 Å	brak	nie dotyczy	
<i>o</i> -metylnitrobenzen	Brak informacji												
<i>m</i> -metylnitrobenzen	Brak informacji												
<i>p</i> -metylnitrobenzen [130]	<i>Pcab</i>	6,43	14,07	15,66	90	8	1,294	inny, dimery antyrównoległe	3,5 Å	C(H)-O 2,9 Å	brak	nie dotyczy	
kwas <i>o</i> -nitrobenzoesowy [132]	<i>P</i> -1	7,55	4,99	12,50	122,5 95,3 108,9	2	1,567	„stacking”, dimery – pierścień grup hydroksylowych,	brak	O(H)-O 2,6 Å	brak	nie dotyczy	krótka odległość między grupa hydroksylowa i nitrową (N)-C(O) 3,0 Å
kwas <i>m</i> -nitrobenzoesowy	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	13,22(1)	10,67(1)	10,37(1)	91,2(1)	8	1,519	~„stacking”, dimery – pierścień grup hydroksylowych	brak	O(H)-O 2,6 Å	O-O 3,0 Å	nie dotyczy	dwie niezależne cząsteczki w jednostce asymetrycznej

1' [133]															
kwasy <i>m</i> -nitrobenzoesowy 2' [134]	<i>P2₁/n</i>	7,78(1)	11,15(1)	17,15(1)	93,4(3)	8	1,498	~"stacking", dimery – pierścien grup hydroksylowych	brak	O(H)-O 2,6 Å	brak	nie dotyczy	dwie niezależne cząsteczki w jednostce asymetrycznej		
kwasy <i>p</i> -nitrobenzoesowy 1' [18]	<i>A2/a</i>	12,918(2)	5,042(2)	21,298(6)	96,66(2)	8	1,611	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka, dimery – pierścien grup hydroksylowych	brak	O(H)-O 2,6 Å	O-N 3,0 Å	nie dotyczy	dwie niezależne cząsteczki w jednostce asymetrycznej		
kwasy <i>p</i> -nitrobenzoesowy 2' [19]	<i>P2₁/c</i>	5,469(1)	5,218(1)	24,731(5)	95,59(3)	4	1,580	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka, dimery – pierścien grup hydroksylowych	brak	O(H)-O 2,6 Å	(N)O-O 3,0 Å	nie dotyczy			
<i>o</i> -chloronitrobenzen	<i>P2₁/n</i>	3,821(1)	11,725(2)	15,118(3)	96,55(3)	4	1,555	„stacking”, cz. równoległe	3,6 Å	C(H)-O 3,3 Å	brak	Cl-O 3,0 Å	cząsteczka nie jest płaska, wewnętrzne wiązanie halogenowe		
<i>m</i> -chloronitrobenzen [120]	<i>Pbn2₁</i>	6,00	21,40	5,35	90	4	1,520	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka	brak	brak	O-N 3,0 Å	Cl-C 3,4 Å			
<i>p</i> -chloronitrobenzen „disorder” [119]	<i>P2₁/c</i>	3,749(1)	6,718(3)	13,335(4)	96,33(3)	2	1,568	„stacking”	3,7 Å	C(H)-O 3,3 Å	O...O 3,2 Å	Cl-O 3,2 Å	nieporządek statystyczny		
<i>p</i> -chloronitrobenzen „order” (190K) [4]	<i>P2₁</i>	5,836(4)	5,224(5)	10,713(5)	96,49(6)	2	1,600	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka	brak	C(H)-O 3,2 Å	O-N 2,9 Å	Cl-Cl 3,5 Å Cl-O 3,2 Å			
<i>o</i> -bromonitrobenzen	Brak informacji														
<i>m</i> -bromonitrobenzen [122]	<i>Pbn2₁</i>	5,92	21,52	5,34	90	4	1,960	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka	brak	C(H)-O 3,2 Å	O-N 3,0 Å	Br-C 3,4 Å			
<i>p</i> -bromonitrobenzen	Brak informacji														
<i>o</i> -jodonitrobenzen	Brak informacji														
<i>m</i> -jodonitrobenzen [123]	<i>P2₁</i>	5,977(3)	5,224(3)	11,972(6)	104,38(1)	2	2,284	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka	brak	C(H)-O 3,3 Å	O-N 2,9 Å	brak			
<i>p</i> -jodonitrobenzen [124]	<i>P-1</i>	7,545	7,802	6,599	91,43 92,03 66,00	2	2,332	„stacking”, cz. antyrównoległe	3,5 Å	C(H)-O 3,3 Å	brak	I-O 3,3 Å			
<i>o</i> -cyjanonitrobenzen	Brak informacji														
<i>m</i> -cyjanonitrobenzen	Brak informacji														
<i>p</i> -cyjanonitrobenzen [125]	<i>P2₁</i>	12,732(3)	7,058(3)	3,847(2)	93,67(2)	2	1,430	„stacking”	3,4 Å	C(H)-O 3,2 Å	O-N 3,3 Å	nie dotyczy	cząsteczka nie jest płaska		
<i>o</i> -izocyjanonitrobenzen	Brak informacji														
<i>m</i> -izocyjanonitrobenzen	Brak informacji														
<i>p</i> -izocyjanonitrobenzen [126]	<i>P2₁,2₁</i>	5,0127(8)	6,0320(9)	21,790(3)	90	4	1,493	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka	brak	C(H)-O 3,3 Å	O-N 2,8 Å	nie dotyczy	cząsteczka nie jest płaska		
<i>o</i> -nitrobenzenal [127]	<i>P2₁</i>	11,37	3,96	7,57	90,18	2	1,47	„stacking”	3,6 Å	C(H)-O 3,3 Å	O-N 2,9 Å	nie dotyczy	oddziaływanie grup nitrowych również w stosach cząsteczek		
<i>m</i> -nitrobenzenal	Brak informacji														
<i>p</i> -nitrobenzenal [128, 129]	<i>P2₁</i>	6,209(2)	5,023(1)	10,457(3)	95,35(3)	2	1,546	„herringbone”, łańcuch grup nitrowych w kształcie zygzaka	brak	C(H)-O 3,3 Å	O-N 2,8 Å	nie dotyczy	oddziaływanie między grupami aldehydowymi O=C-O-N 2,8 Å		

6.1. Wiązania wodorowe

Grupy nitrowe tworzą dość silne wiązania wodorowe z grupą hydroksylową i aminową. W *meta* i *para*-nitrofenolu wiązania O(H)⋯O mają długość 2,8÷2,9 Å. W nitroanilinach w odmianie *orto* i *para* pojawiają się wiązania N(H)⋯O o długości 3,0 Å. W odmianie *meta* długość podobnego wiązania jest większa (3,3 Å), ale pojawia się jeszcze wiązanie N(H)⋯N o podobnej długości. W strukturach przewidywanych wystąpiły podobne oddziaływania o zbliżonych długościach kontaktów między donorem i akceptorem.

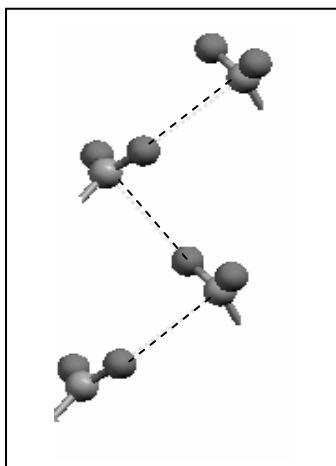
W kwasach karboksylowych w przewidywanych strukturach nie zawsze tworzyły się dimery cząsteczek, jak to jest w przypadku struktur rzeczywistych, natomiast tam, gdzie dimery wystąpiły, utworzone wiązanie wodorowe były słabsze niż w rzeczywistości.

W prawie wszystkich analizowanych strukturach eksperymentalnych występują słabe wiązania wodorowe C(H)⋯O o długości ~3,3Å. Pojawiają się one zarówno w typie upakowania „stacking”, jak i „herringbone”. W upakowaniu „herringbone” tworzą się również oddziaływania CH⋯π.

6.2. Oddziaływania między grupami nitrowymi

W pochodnych nitrobenzenu często występują oddziaływania między grupami nitrowymi dwóch sąsiadujących cząsteczek. Oddziaływanie takie może być różne w zależności od położenia grup nitrowych względem siebie.

Na 28 znanych struktur krystalicznych, które zostały opisane w tej pracy, w 16-stu strukturach występują krótkie odległości pomiędzy grupami nitrowymi. Najbardziej charakterystyczne, bo zauważone w dziewięciu przypadkach, są oddziaływania pomiędzy „zygzakowato” ułożonymi cząsteczkami. Grupa nitrowa ma bliski kontakt jednocześnie z dwiema sąsiadującymi grupami nitrowymi z innych cząsteczek, jak na rys. 6.2.1. Występują także krótkie odległości między atomem tlenu i atomem azotu, które mają wartość 2,8÷3,1 Å. Płaszczyzny, w których leżą oddziałujące grupy nitrowe, są nachylone względem siebie o ok. 80°. Struktury te reprezentują typ upakowania „herringbone”.

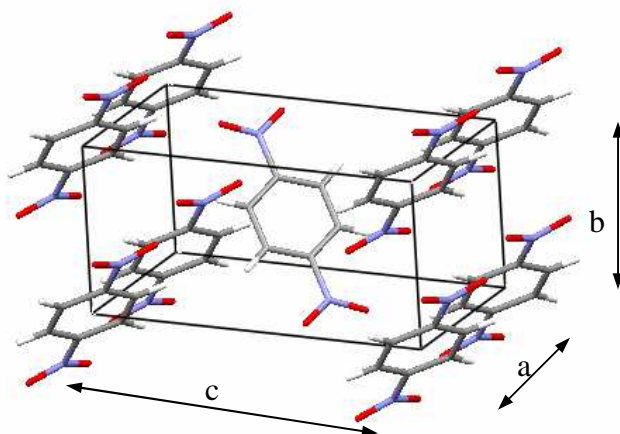


Rys. 6.2.1. Łańcuch krótkich odległości pomiędzy grupami nitrowymi w „zygzakowato” ułożonych cząsteczkach.

Opisane oddziaływania występują w sześciu kryształach, w których podstawnik znajduje się w pozycji *para*: *p*-dinitrobenzen, uporządkowana faza *p*-chloronitrobenzenu, dwie odmiany polimorficzne kwasu *p*-nitrobenzoesowego, *p*-nitrobenzenal, *p*-izocyjanonitrobenzen oraz w kryształach z podstawnikiem w pozycji *meta*: *m*-chloronitrobenzen, *m*-bromonitrobenzen, *m*-jodonitrobenzen. Wśród przewidywanych niskoenergetycznych struktur znaleziono podobne ułożenia cząsteczek dodatkowo w takich związkach jak: kwas *m*-nitrobenzoesowy, *m*-nitrobenzonieryl, *m*-izonitrobenzonieryl, *p*-bromonitrobenzen. Wynika stąd, iż takie oddziaływania występują w izomerach *meta* i *para*. Wśród przewidzianych struktur krystalicznych dinitrobenzenu upakowanie takiego typu wystąpiło również w przypadku izomeru *orto*, ale z badań widać, iż bliskie położenie drugiej grupy funkcyjnej nie sprzyja takiemu oddziaływaniu.

To specyficzne upakowanie, ma swoje odzwierciedlenie również w parametrach komórki elementarnej. W wielu przypadkach, przy takim ułożeniu cząsteczek, długości parametrów komórki elementarnej zależą od odległości pomiędzy centroidami pierścieni najbliższymi położonymi względem siebie cząsteczek. Na rys. 6.2.2. pokazano komórkę elementarną kryształu *p*-dinitrobenzenu, w której środki pierścieni cząsteczek wyznaczają naroża komórki elementarnej. Odpowiednie odległości pomiędzy centroidami zaznaczono literami *a*, *b* i *c* zgodnymi z oznaczeniami parametrów komórki. W każdej z przedstawionych struktur monopodstawionych nitrobenzenów,

w której występują opisane krótkie odległości, jeden z parametrów jest bliski 5 Å i jest związany z odległością zaznaczona na rysunku jako b . We wszystkich takich strukturach, oprócz formy kwasu *p*-nitrobenzoesowego krystalizującej w grupie $A2/a$, występuje również drugi charakterystyczny parametr bliski 6 Å. Natomiast trzeci parametr jest zależny od liczby cząsteczek w komórce elementarnej, pozycji i wielkości przyłączonej grupy.



Rys. 6.3.2. Komórka elementarna kryształu *p*-dinitrobenzenu wraz z oznaczonymi odległościami pomiędzy centroidami najbliższych położonych względem siebie cząsteczek.

Takie „zygzakowate” ułożenie cząsteczek występuje często w upakowaniu cząsteczek nitrobenzenów. Przeszukano bazę CSD (Grudzień 2005) z ograniczeniem do kryształów nitrobenzenów, w których jeden z parametrów ma długość w granicach $4,5 \div 6,0$ Å, natomiast odległość między grupami nitrowymi nie jest większa niż 3,5 Å. Znaleziono 592 takich związków, z czego około 70 struktur realizuje specyficzne ułożenie cząsteczek. Odległość $O \cdots N(O)$ w tych strukturach wynosi średnio 3,0 Å.

Drugi typ oddziaływań między grupami nitrowymi, jaki możemy wyróżnić w analizowanych strukturach, to oddziaływania pomiędzy cząsteczkami w strukturach typu „stacking”. Pomiedzy cząsteczkami ułożonymi płasko nad sobą występują krótkie odległości nie tylko pomiędzy pierścieniami, ale także pomiędzy przyłączonymi do nich grupami atomów. Grupy nitrowe mogą być ułożone dokładnie równoległe nad sobą, gdy cząsteczki tworzą stosy, jak np. w *m*-dinitrobenzenie i *o*-nitrobenzaldehynie. Przy takim ułożeniu cząsteczek, krótkie odległości (3,1 Å) występują pomiędzy dwoma nierównoważnymi atomami tlenu dwóch leżących nad sobą cząsteczek. W

obliczeniach, w ramach przewidywań struktury, uzyskiwane są większe odległości, ok. 3,5 Å w tego typu układach atomów.

Grupy nitrowe mogą być ułożone względem siebie antyrównolegle. W znanej strukturze kwasu *m*-nitrobenzoesowego, jak również w strukturze *o*-nitroaniliny występują dwie takie same, krótkie odległości O \cdots N(O), angażujące w oddziaływanie jeden z atomów tlenu i atom azotu w każdej grupie nitrowej. Ostatnim z wyróżniających się krótkich odległości pomiędzy grupami nitrowymi, są kontakty atomów z sąsiadującymi cząsteczkami w warstwach. Takie krótkie odległości występują w strukturze *m*-dinitrobenzenu, jak również w strukturze krystalicznej *o*-nitrofenolu. Oddziaływania takie są również przewidywane między innymi w strukturach *p*-nitroaniliny i *m*-nitrobenzonitrylu.

W kryształach, w których występują oddziaływania między grupami nitrowymi, grupy te często są odchylone od płaszczyzny pierścienia cząsteczki, np. w *m*-dinitrobenzenie, *p*-dinitrobenzenie. Spowodowane jest to oddziaływaniem międzycząsteczkowym, a nie przeszkodami sterycznymi wewnątrz cząsteczki.

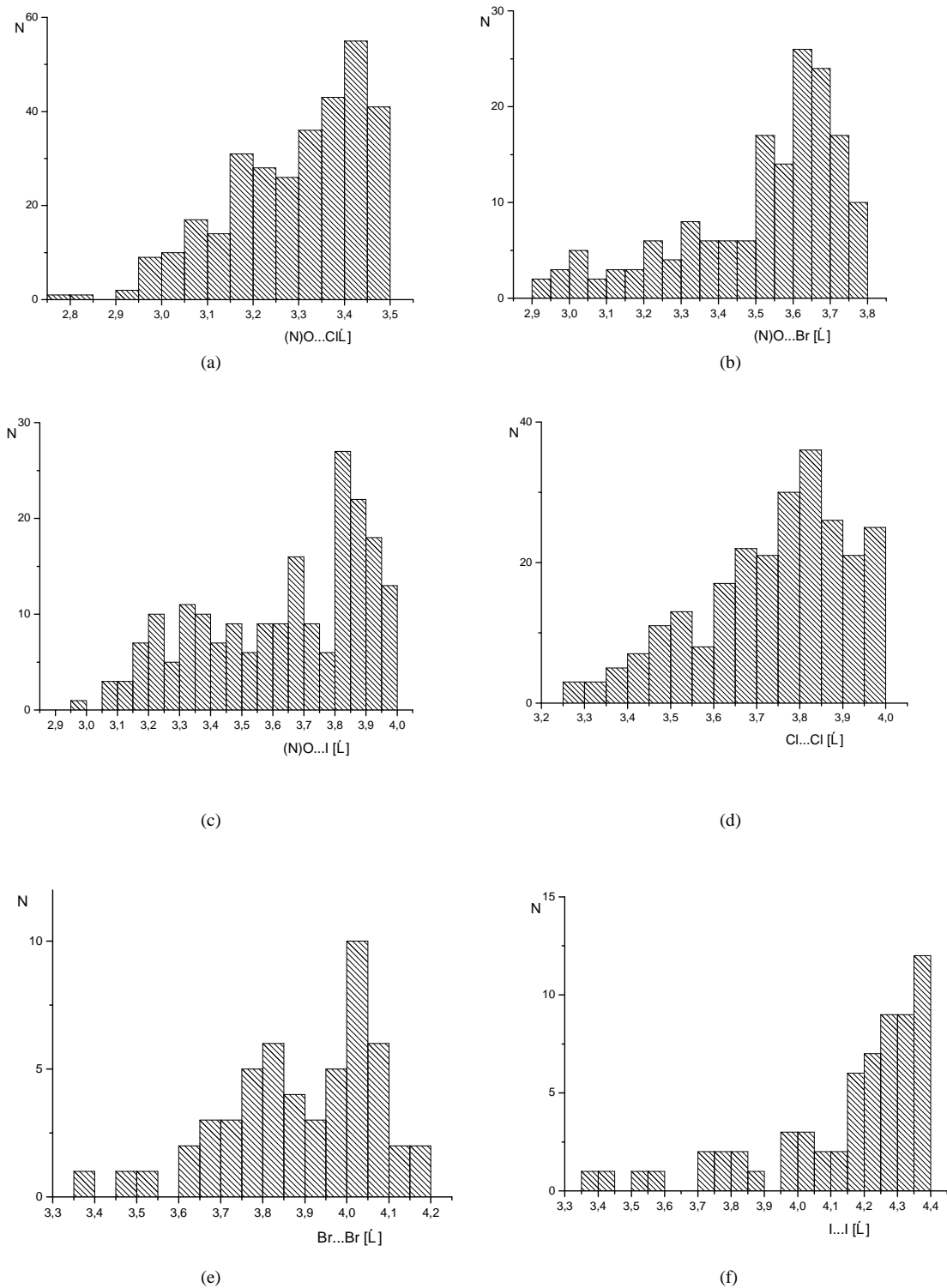
6.3. Oddziaływania halogenowe

W kryształach monopodstawionych nitrobenzenów występują trzy typy oddziaływań halogenowych: NO \cdots X, X \cdots X i X \cdots π . Analizowano 9 związków z przyłączonym atomem halogenu, wśród tych związków znane są struktury sześciu z nich, przy czym *p*-chloronitrobenzen ma znane dwie odmiany polimorficzne. W badanych związkach oddziaływanie NO \cdots X występuje w *o*-chloronitrobenzenie, *p*-chloronitrobenzenie (formie nieuporządkowana) i *p*-jodonitrobenzenie. Wszystkie trzy struktury są typu „stacking”. Struktury izomerów *meta*- oraz uporządkowanej formy *p*-chloronitrobenzenu są typu „herringbone” i występują w nich oddziaływania X \cdots π i X \cdots X.

W przewidywaniach znaleziono bardzo podobne oddziaływania angażujące atomy halogenów. Oddziaływanie O \cdots I, znaleziono nie tylko w *p*-jodonitrobenzenie, ale również w *o*-jodonitrobenzenie, którego struktura nie jest na razie wyznaczona eksperymentalnie. Również w spodziewanej strukturze *o*-bromnitrobenzenu występuje oddziaływanie między atomem tlenu i atomem

bromu. W upakowaniu typu „herringbone” zauważono, podobne jak w przypadku struktur rzeczywistych, krótkie kontakty X...C równe ok. 3,5 Å.

Przeszukano bazy CSD (kwiecień 2006) w celu znalezienia krótkich odległości pomiędzy atomami halogenów lub atomem halogenu i atomem tlenu w strukturach kryształów pochodnych nitrobenzenów. Na rys. 6.3.3. pokazano histogramy obrazujące rozkład długości odpowiednich kontaktów. Uzyskano informacje o 157 strukturach krystalicznych, w których występują krótkie odległości między przynajmniej jednym atomem chloru i atomem tlenu z grupy nitrowej. W zakresie 2,7 ÷ 3,5 Å znaleziono 314 takich kontaktów, z których jedynie 37 jest krótszych niż w opisywanej strukturze kryształu *o*-chloronitrobenzenu. Optymalna odległość między badanymi atomami wynosi 3,4 Å (suma promieni van der Waalsa ΣR_{vdW} wynosi ~3,3 Å). Podobne przeszukiwania dla kontaktów NO...Br z zakresu 2,9 ÷ 3,8 Å i NO...I - 2,9 ÷ 4,0 Å dały 72 struktury krystaliczne, w których wystąpiły łącznie 162 kontakty w przypadku odległości NO...Br, a 201 kontaktów NO...I znaleziono w 69 strukturach. Z histogramu wynika, iż typowa wartość takich odległości w pochodnych nitrobenzenu to 3,6 i 3,8 Å (ΣR_{vdW} wynosi odpowiednio 3,4 dla NO...Br i 3,5 Å dla NO...I). Najkrótsze zaobserwowane wiązania X...O wynoszą: 2,8 Å (Cl...O), 2,9 Å (Br...O) i 3,0 Å (I...O). W poszukiwaniach krótkich odległości między halogenami, znaleziono 248 odległości Cl...Cl w zakresie 3,0 ÷ 4,0 Å w 99 strukturach (maksimum w ~3,8 Å), 54 odległości Br...Br w zakresie 3,0 ÷ 4,2 Å w 40 strukturach (maksimum w ~4,0 Å), 64 odległości I...I w zakresie 3,0 ÷ 4,4 Å w 39 strukturach. Najkrótsza zaobserwowana odległość Cl...Cl jest równa 3,3 Å, natomiast odległości Br...Br i I...I równe są 3,4 Å, co w przypadku atomów jodu daje wartość aż o 0,6 Å mniejszą od sumy promieni van der Waalsa. Dobór badanych zakresów nie był ustalony w ten sposób, aby było możliwe porównanie, ale można szacować, iż w kryształach pochodnych nitrobenzenu z przyłączonymi atomami halogenów, kontakty NO...X występują prawie 2 razy częściej niż X...X. Oczywiście wpływ na to mogą mieć inne czynniki, np. stabilność w temperaturze pokojowej, grubość błąd statystyczny (wybór przedziałów rozpatrywanych kontaktów), a także nie uwzględnienie w badaniach wiązania X... π , który może zastąpić oddziaływanie X...X w upakowaniu typu „herringbone”.



Rys. 6.3.3. Histogram pokazujący rozkład długości kontaktów: a) NO...Cl, b) NO...Br, c) NO...I, d) Cl...Cl, e) Br...Br, f) I...I w strukturach kryształów.

6.4. Oddziaływania $\pi\cdots\pi$

Oddziaływania typu $\pi\cdots\pi$ tworzą się najczęściej w upakowaniu typu "stacking", w badanych związkach płaszczyzny pierścieni cząsteczki są oddalone od siebie o $3,4\div 3,7\text{\AA}$. Antyrównoległe ułożenie cząsteczek zdarza się rzadziej.

Oddziaływania między pierścieniami cząsteczek występują również przy prostopadłym ułożeniu cząsteczek względem siebie. Tworzy się wówczas upakowanie typu "double-herringbone" (podwójna jodełka), jak w formie α *p*-nitrofenolu, a utworzone w ten sposób dimery również mogą leżeć równoległe lub antyrównoległe nad sobą.

6.5. Ruch atomów i cząsteczek w kryształach

W wyższych temperaturach amplitudy drgań pewnych grup cząsteczek mogą być bardzo duże. Grupy nitrowe w badanych związkach, jak np. w kryształach *m*-dinitrobenzenu, wykonują drgania torsyjne o dużych amplitudach w porównaniu z ruchem całej cząsteczki. Takie drgania mają udział w przemianach fazowych *m*-nitrofenolu i *p*-nitrofenolu.

Podczas drgań cząsteczki mogą powstawać nowe kontakty międzycząsteczkowe i w konsekwencji doprowadzić do przegrupowania cząsteczek. Możliwe, iż takie przegrupowanie następuje w *p*-chloronitrobenzenie, w którego niskotemperaturowej, uporządkowanej odmianie odległość między atomami chloru oraz między atomem chloru i atomem tlenu z grupy nitrowej jest krótka. W wyższej temperaturze odległość między atomem chloru i atomem tlenu się skraca, co może powodować zmianę orientacji cząsteczek względem siebie i zmianę upakowania z „herringbone” na „stacking”, czyli przemianę fazową.

6.6. Upakowanie cząsteczek w kryształach

Badane struktury krystaliczne preferują dwa typy upakowań: „stacking” i „herringbone”. Można stwierdzić, że te dwa typy upakowania konkurują ze sobą w kryształach monopodstawionych nitrobenzenów. Świadczą o tym, m.in. dwie zaobserwowane prawidłowości. Po pierwsze, często kryształy jednego związku realizują te dwa typy upakowania w rzeczywistych strukturach. Po drugie, zdarza się, że jeśli rzeczywista struktura jest jednego typu, to jedna z najbardziej prawdopodobnych struktur przewidzianych (czyli najniżej energetycznych)

reprezentuje drugi typ upakowania. Struktury te traktujemy jako potencjalne odmiany polimorficzne. Rzeczywiste kryształy polimorficzne realizujące te dwa typy upakowania to formy polimorficzne *p*-nitrofenolu, *p*-chloronitrobenzenu oraz (do pewnego stopnia) *m*-nitrofenolu.

Wydaje się, że w badanych kryształach preferowane jest upakowanie typu „stacking”, które realizuje 14 związków (*o*-dinitrobenzen, *m*-dinitrobenzen, *o*-nitrofenol, *p*-nitrofenol (forma β), *p*-nitroanilina, *o*-nitroanilina, *o*-chloronitrobenzen, *p*-chloronitrobenzen (forma nieuporządkowana), *p*-jodonitrobenzen, *p*-cyjanonitrobenzen, *o*-nitrobenzenal, *p*-metylonitrobenzen, kwas *o*-nitrobenzoesowy, kwas *m*-nitrobenzoesowy. Dziewięć związków realizuje upakowanie typu „herringbone”. Są to: *p*-dinitrobenzen, *m*-nitrofenol (odmiana orto), *m*-chloronitrobenzen, *p*-chloronitrobenzen (forma uporządkowana), *m*-bronitrobenzen, *m*-jodonitrobenzen, *p*-izocyjanonitrobenzen, *p*-nitroanilina i kwas *p*-nitrobenzoesowy. *m*-Nitroanilina i, do pewnego stopnia, *m*-nitrofenol w niskotemperaturowej formie rombowej, realizują typ upakowania, który można uznać za pośredni między „stacking” i „herringbone”. Także w wynikach przewidywań widać wyraźnie preferencję upakowania typu „stacking” wśród struktur o najniższej energii.

Ułożenie cząsteczek w kryształach jest wynikiem oddziaływań tworzących się między cząsteczkami. Obserwujemy struktury o upakowaniu typu „stacking”, gdy oddziaływania tworzą się między grupami i atomami $\text{CH}\cdots\text{HC}$, $\text{X}\cdots\text{O}$, $\text{O}\cdots\text{O}$ pomiędzy cząsteczkami w jednej warstwie. W strukturze typu „herringbone” tworzą się oddziaływania $\text{N}\cdots\text{O}$ pomiędzy prostopadle ułożonymi cząsteczkami, a także $\text{CH}\cdots\pi$ i $\text{X}\cdots\pi$. W strukturach, w których występują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe (nitroaniliny, nitrofenole), typ upakowania jest trudniejszy do rozpoznania, ponieważ powstają całe łańcuchy połączonych cząsteczek.

Na sposób upakowania ma również wpływ miejsce podstawnika w pierścieniu. Związki z podstawnikiem w pozycji *orto* są trudniejsze do zsyntezowania, dlatego dysponujemy mniejszą liczbą informacji na temat struktur kryształów takich związków. Jednakże na 5 znanych struktur kryształów, aż 4 są typu „stacking”, co jest związane z bliskim położeniem przyłączonych grup i efektami sterycznymi. Utrudniają one proces tworzenia oddziaływań prowadzących do upakowania „herringbone”.

6.7. Podsumowanie

Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu wskazała na charakterystyczne cechy upakowania cząsteczek w kryształach tych związków. W strukturach zauważalne jest specyficzne „zygzakowate” oddziaływanie grup nitrowych, które prowadzi do upakowania cząsteczek typu „herringbone”. Obecność dodatkowych atomów (np. halogenów) przyłączonych do pierścienia może prowadzić do tworzenia się innych oddziaływań międzycząsteczkowych, które przytrzymują cząsteczki w warstwie, tym samym pozwalając na tworzenie się oddziaływań $\pi\cdots\pi$ i upakowania typu „stacking”. Wykonane eksperymentalne i teoretyczne badania polimorfizmu wskazują na możliwość uzyskiwania struktur polimorficznych w obu typach upakowania, pod warunkiem spotkania odpowiednich partnerów oddziaływania międzycząsteczkowego, np. w procesie zarodkowania lub podczas wychylenia atomów z pozycji równowagi.

Upakowanie typu „stacking” i „herringbone” można traktować jako „strukturę drugorzędową” kryształu. Jako „strukturę pierwszorzędową” należałoby uznać sieć międzycząsteczkowych wiązań wodorowych lub wiązań halogenowych, które zawsze powstają, gdy cząsteczki mają odpowiednie podstawniki w pierścieniu benzenowym. W badanych kryształach występują (w strukturach rzeczywistych i przewidywanych), np. łańcuchy cząsteczek nitrofenoli i nitroanilin połączonych wiązaniem wodorowym, łańcuchy cząsteczek halogenonitrobenzenu powiązanych wiązaniem halogenowym, a także dimery kwasów nitrobenzoesowych, których grupy karboksylowe łączy wiązanie wodorowe.

ZAKOŃCZENIE

Przedstawione w pracy badania własne poszerzają wiedzę na temat struktur krystalicznych monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu oraz pozwalają na wyodrębnienie cech charakterystycznych tych struktur. Badania własne podzieliłam na trzy rozdziały (4-6).

W rozdziale czwartym, poświęconym *p*-nitrofenolowi, pokazałam wpływ warunków zewnętrznych i wewnętrznych na zmianę charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych prowadzące do takich zjawisk jak polimorfizm i przemiana fazowa. Do badań *p*-nitrofenolu zastosowałam zmiennotemperaturową dyfrakcję rentgenowską na monokryształach i przeprowadziłam analizę ciała sztywnego z uwzględnieniem drgań wewnętrznych niesztywno przyłączonych sztywnych grup oraz badania kalorymetryczne (DSC). Umożliwiło to zbadanie struktury w szerokim zakresie temperatur zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury pokojowej, drgań termicznych cząsteczek w kryształach oraz prawdopodobnego mechanizmu przemiany fazowej. Zbadałam również rozszerzalność termiczną kryształu i wyznaczyłam wartości głównych współczynników tensora rozszerzalności. Struktury obu odmian polimorficznych, jak również przemianę fazową w *p*-nitrofenolu, porównałam do struktur polimorficznych i sytuacji fazowej w *m*-nitrofenolu.

Rozdział piąty dotyczy przewidywań struktur krystalicznych 33 związków, pochodnych nitrobenzenu, metodą minimalizacji energii. Metoda ta dała pozytywne efekty w prawie 40% związków. Uzyskane wyniki dostarczają informacji o nieznanach strukturach, w tym o strukturach potencjalnych odmian polimorficznych, jak również o oddziaływaniach występujących w tych kryształach. Wyniki mogą wspomóc badania eksperymentalne (np. wyznaczenie struktur metodą proszkową), jak również posłużyć do dalszych obliczeń.

W rozdziale szóstym przeprowadziłam dyskusję oddziaływań występujących w badanych kryształach w oparciu o dane eksperymentalne oraz wyniki przewidywań. Pozwoliło to na określenie typowych oddziaływań w takich kryształach i ich wpływu na upakowywanie się cząsteczek w kryształach.

W pracy przedstawiłam również, nieznaną do tej pory, wyznaczoną przeze mnie eksperymentalnie, strukturę krystaliczną *o*-chloronitrobenzenu wraz

z opisem drgań termicznych (w ramach przybliżenia ciała sztywnego),
w temperaturze pokojowej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bernstein J., *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford Univ. Press (2002).
- [2] Wójcik G., Holband J., Szymczak J. J., Roszak S., Leszczyński J., *Cryst. Growth & Des.* **6** (2006) 274.
- [3] Tozuka Y., Yamamura Y., Saito K., Sorai M., *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 2355.
- [4] Meriles C. A., Schneider J. F., Mascarenhas Y. P., Brunetti A. H., *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 71.
- [5] Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia Fizyczna*, Polskie Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [6] Desiraju G., *Acc. Chem. Res.*, **35** (2002), 565.
- [7] Sarma J. A. R. P., Desiraju G. R., *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 222.
- [8] Kitajgorodski A. I., *Kryształy Molekularne*, Warszawa 1976, PWN.
- [9] Mentrangolo P. & Resnati G., *Chem. Eur. J.* **7** (2001), 2511.
- [10] Allen F. H., Lommerse J. P. M., Hoy V. J., Howard J. A. K., Desiraju G. R., *Acta Cryst.* **B53** (1997) 1006.
- [11] Prasanna M. D., Guru Row T. N., *Cryst. Eng.* **3** (2000) 135.
- [12] Woźniak K., Heyong H., Klinowski J., Jones W., Grech E., *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13755.
- [13] Hunter C. A., Sanders J. K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **14** (1990) 5525.
- [14] André I., Foces-Foces C., Cano F. H., Martinez-Ripoll Martin, *Acta Cryst.*, **B53** (1997) 984.
- [15] Allen F. H., *Acta Cryst.* **B58** (2002) 380.
- [16] De Streek, J. van S. Motherwell, *Acta. Cryst.* **B61** (2005) 504.
- [17] Verma A. R., Krishna P., *Polymorphism i Polytypism in Crystals*, John Wiley & Sons, New York, (1966).
- [18] Nangia A., Desiraju G. R., *Chem. Comm.* **9** (1999) 605.
- [19] Fábíán L., Kálmán A., *Acta. Cryst.* **B60** (2004) 547.
- [20] Anthony A., Jaskólski M., A. Nangia, *Acta Cryst.* **B56** (2000) 512.
- [21] Bojarski Z., Łagiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, PWN, Warszawa 1988.
- [22] Trzaska-Durski Z., H. Trzaska-Durska, *Podstawy krytalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, PWN, Warszawa 1994.
- [23] Dunitz J. D., Maverick E. F., Trueblood K. N., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 880.
- [24] Cruickshank D. W., *Acta Cryst.* **9** (1956) 754.
- [25] Schomaker V., Trueblood K. N., *Acta Cryst.* **B54** (1998) 507.
- [26] Cole J. M., Wilson C. C., Howard J. A., Cruickshank F. R., *Acta Cryst.* **B56** (2000) 1085.
- [27] Höbne G., Hemminger W., Flammersheim H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1996.
- [28] Gavezzotti A., *Acc. Chem. Res.* **27** (1994) 309.
- [29] Beyer T., Lewis T., Price S. L., *Cryst. Eng. Comm.* **44** (2001) 1.
- [30] Vangala V. R., Bhogala R. B., Dey A., Desiraju G. R., Broder C. K., Smith P. S., Mondal R., Howard J. A. K., Wilson C. C., *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 14495,

- [31] Gavezzotti A., *Cryst. Eng. Comm.* **4** (2002), 343.
- [32] Ouvrard C. & Mitchell J. B. O., *Acta Cryst.* **B59** (2003) 676.
- [33] Lommerse J. P. M., Motherwell W. D. S., Ammon H. L., Dunitz J. D., Gavezzotti A., Hofmann D. W. M., Leusen F. J. J., Mooij W. T. M., Price S. L., Sxhweizer B., Schmidt M. U., Eijck B. P. van, Verwer P., Williams D. E., *Acta Cryst.* **B56** (2000) 697.
- [34] Motherwell W. D. S., Ammon H. L., Dunitz J. D., Dzyabchenko A., Erk P., Gavezzotti A., Hofmann D. W. M., Leusen F. J. J., Lommerse J. P. M., Mooij W. T. M., Price S. L., Scheraga H., Schweizer B., Schmidt M. U., Eijck B. P. van, Verwer P. and Williams D. E., *Acta Cryst.* **B58** (2002) 647.
- [35] Day G. M. *et al.*, *Acta Cryst.*, **B61** (2005) 511.
- [36] Leusen F. J. J., *J. Cryst. Growth*, **166** (1996) 900.
- [37] Price S. L., *Adv. Drug Deliv.*, **56** (2000) 301.
- [38] Eijck B. P., Mooij W. T., Kroon J., *J. Comput. Chem.* **22** (2001) 805.
- [39] *Cerius²*, Molecular Simulations Inc., San Diego, CA, 1997.
- [40] Aakeröy C. B., Nieuwenhuyzen M., Price S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998), 8986.
- [41] Nowell H. & Price S. L., *Acta Cryst.*, **B61**, 558-568
- [42] Filippini G., Gavezzotti A., *Acta Cryst.* **B49** 1993 868.
- [43] Eijck B. P. van & Kroon J., *Acta Cryst.*, **B56** (2000), 535.
- [44] Anghel A. T., Day G. M., Price S. L., *Cryst. Eng. Comm.*, **4** (2002) 348.
- [45] Eijck B. P. van, Kroon J., *J. Comp. Chem.* **20** 1999, 799.
- [46] Hofmann D. W. M. & Lengauer T., *J. Mol. Struct.*, 1999, **474**, 13.
Holden J. R., Du Z., Ammon H. L., *J Comput. Chem.*, 1993, **14**, 422.
- [48] Willighagen E. L., Wehrens R., Verwer P., De Gelder R., Buydens L. M. C., *Acta Cryst.*, 2005, **B61**, 29.
- [49] Brodersen S., Wilke S., Leusen F. J. J., Engel G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2003) 4923.
- [50] Eijck B. P. van, *Acta Cryst.*, **B61**, 528.
- [51] Bruno, I. J. , Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M. K., Macrae, C. F. , McCabe P., Pearson J. & Taylor, R., *Acta Cryst.*, **B58** (2002) 389.
- [52] Chisholm J. A. & Motherwell S., *J. Appl. Cryst.*, **38** (2005) 228.
- [53] Gavezzotti A., Fillippini, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 12299.
- [54] Payne R. S., Roberts R., Rowe R. C., Charlton M. H., Doherty R., *J. Comput. Chem.*, **20** (1999) 262.
- [55] Cross W. I., Blagde N., Davey R. J., Pritchard R. G., Neumann M. A., Roberts R. J., Rowe R. C., *Cryst. Growth Des.*, **3** (2003) 151.
- [56] Blagde N., Cross W. I., Davey R. J., Broderick M., Pritchard R. G., Roberts R. J., Rowe R. C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 3819.
- [57] Lewis T. C., Tocher D. A., Day G. M., Price S. L., *Cryst. Eng. Comm.*, **5** (2003) 3.
- [58] Price S. L., *Cryst. Eng. Comm.*, **6** (2004), 344.
- [59] Day G. M., Motherwell, Jones W., *Cryst. Growth & Design*, **5** (2005) 1023.
- [60] Gavezzotti A., *J. Phys. Chem. B.*, **106** (2002) 4145.
- [61] Gavezzotti A., *J. Phys. Chem. B.*, **107** (2003) 2344.
- [62] Day G. A., *Acta Cryst.*, 2005, **A61**, C96.
- [63] Neumann M. A., Perrin M.-A., *Acta Cryst.*, **A61** (2005) C96.
- [64] Leusen F. J. J., *Acta Cryst.*, **A61** (2005), C12.

- [65] *MS Modeling*, Accelrys Software Inc., 2004.
- [66] Gdanitz R. J., *Chem. Phys. Lett.*, **190** (1992) 391.
- [67] Piela L., *Idee Chemii Kwantowej*, PWN, Warszawa 2003.
- [68] Karasawa N. & Goddard III W. A., *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 7320.
- [69] Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8897.
- [70] Karnfunkel H. R., Rohde B., Leusen F. J. J., Gdanitz R. J., Rihs G., *J. Comp. Chem.*, **14** (1993) 1125.
- [71] Kuma KM4CCD software, Version 1.61, Kuma Diffraction, Wrocław, Poland.
- [72] Sheldrick G. M., *Acta Cryst.*, **A46** (1990) 467.
- [73] Sheldrick G. M., *SHELXL97* (1997), Univ. of Göttingen, Germany.
- [74] Burnett M. N., Johnson C. K., *ORTEP-III* Program (1996), ORNL Report 6895.
- [75] Trueblood K. N., *Acta Cryst.*, **A34** (1978) 950.
- [76] Farrugia L. J., *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999) 837.
- [77] Coppens P. & Schmidt G. M. J., *Acta Cryst.*, **18** (1965a) 62.
- [78] Coppens P. & Schmidt G. M. J., *Acta Cryst.*, **18** (1965b) 654.
- [79] Kulkarni G. U., Kumaradhas P., Rao C. N. R., *Chem Mater.*, **10** (1998) 3498.
- [80] Kumaradhas P., Gopalan S. R., Kulakarni G. U., *Proc Indian Acad. Sci. (Chem Sci.)*, **4** (1990) 569.
- [81] Wójcik G., Mossakowska I., Holband J., Bartkowiak W., *Acta Cryst.*, **B58** (2002) 998.
- [82] Brown G. M. & Strydom O. A. W., *Acta Cryst.*, **B30** (1974) 801.
- [83] Gee R. H., Roszak S., Balasubramanian K., Fried L. E., *J. Chem Phys.*, **120** (2004) 7059.
- [84] Gutowski M., Duijneveldt F. B., van, Chałasiński G., Piela L., *Mol. Phys.*, **61** (1987) 233.
- [85] Sokalski W. A., Roszak S., Pecul K., *Chem. Phys. Lett.*, **153** (1998) 153.
- [86] Cybulski S. M., Chałasiński G., Moszyński R., *J. Chem. Phys.*, **92** (1990) 4357.
- [87] Møller C., Plesset M. S., *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618.
- [88] Dunning T. H., Jr., *J. Phys. Chem.*, **90** (1989) 1007.
- [89] Jansen H. B., Ros P., *Chem Phys. Lett.*, **3** (1969), 140.
- [90] Góra R. W., Bartkowiak W., Roszak S., Leszczyński J., *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 1031.
- [91] Schmidt M. S., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A., *J. Comput. Chem.*, **14** (1993), 1347.
- [92] Patunto T., Urbańczyk-Lipkowska Z., Johnson R., Etter M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987), 7786.
- [93] Wójcik G & Marqueton Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **168** (1989) 247.
- [94] Rohleder J., Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1964.
- [95] Hamzoui F., Baert F., Wójcik G., *Acta Cryst.*, **B52** (1996) 159.
- [96] Wójcik G., Lipiński J., Szostak M. M., Komorowska M., *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **6** (1996) 307.
- [97] Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **103** (1985) 3902.

- [98] Stewart J. J. P., *J. Comput. Chem.*, **10** (1989) 209.
- [99] Besler B. H., Merz Jr K. M., Kollman P. A., *J. Comp. Chem.* **11** (1990) 431.
- [100] Stewart J. J. P., MOPAC6
- [101] Breneman, C.M. and Wiberg, K.B., *J. Comp. Chem.*, **11** (1990) 361.
- [102] Frish, M. J. *et al.*, *GAUSSIAN-03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2004.
- [103] David J. Heisterberg, 1990, *wyniki niepublikowane*.
- [104] Herbstein F. & Kapon M., *Acta Cryst.*, **B46** (1990) 567.
- [105] Trotter J., *Acta Cryst.*, **14** (1961), 244.
- [106] Di Rienzo F., Domenicano A., Di Sanseverino L. R., *Acta Cryst.*, **B36** (1980) 586.
- [107] Iwasaki F. & Kawano Y., *Acta Cryst.*, **B34** (1978) 1286.
- [108] Pandarese F., Ungaretti L., Coda A., *Acta Cryst.* **B31** (1975) 2671.
- [109] Dippy J. F. J., Hartshorne N. H., *J. Chem. Soc.*, (1930) 725.
- [110] Dhaneshwar N. N., Tavale S. S., Pant L. M., *Acta Cryst.*, **B34** (1978) 2507.
- [111] Zych T., Drozd M., Szostak M., *PTChem* (2004) 768.
- [112] Skąpski A. C., Stevenson J. L., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1973) 1197.
- [113] Wójcik G. & Holband J., *Acta Cryst.*, **B57** (2001) 346.
- [114] Trueblood K. N., *Acta Cryst.*, **14** (1961) 1009.
- [115] Wilkins, A., Small R.W.H. & Gleghorn, J. T., *Acta Cryst.* **B46** (1990) 823.
- [116] Willis, J. S., Stewart, J. M., Ammon, H. L., Preston, H. S., Gluyas, R. E., Harris, P. M., *Acta Cryst.*, **B27** (1971), 786.
- [117] Sharma, S., Paulus, H., Weiden, N. & Weiss, A., *Z. Naturforsch.*, **A41**(1986), 134.
- [118] Ouvard, C., Questel, J., Berthelot, M. & Laurence, C., *Acta Cryst.*, **B59** (2003), 512.
- [119] Mak T. C. & Trotter J., *Acta Cryst.*, **15** (1962) 1078.
- [120] Gopalakrishna E. M., *Z. Kristallogr.*, **121** (1965) 378.
- [121] Meriles C. A., Shneider J., de O.Nunes L. A., Brunetti A. H., *J. Phys. Soc. Jap.*, **67** (1998) 1296.
- [122] Charlton T. L. & Trotter J., *Acta Cryst.*, **16** (1963) 313.
- [123] Merz K., *Acta Cryst.* **C59** (2003) o65.
- [124] Thalladi Y. R., Goud B. S., Hoy V. J., Howard J. A. K., Desiraju R., *Chem Commun.*, (1996) 401.
- [125] Higashi T., Osaki K., *Acta Cryst.*, **B33** (1977) 2337.
- [126] Zeller M, Hunter A. D., *Acta Cryst.*, **C60** (2004) o415.
- [127] Coppens P., Schmidt G. M. J., *Acta Cryst.*, **17** (1964) 222.
- [128] King J. A. & Bryant G. L., *Acta Cryst.*, **C52** (1996) 1691.
- [129] Jackish M. A., Fronczek F. R., Butler L. G., *Acta Cryst.*, **C45** (1989) 2016.
- [130] Barve J. V. & Pant L. M., *Acta Cryst.* **B27** (1971) 1158.
- [131] Desiraju G., *J. Mol. Struct.*, **656** (2003) 5.
- [132] Sakore T. D., Tavale S. S., Pant L. M., *Acta Cryst.*, **22** (1967) 720.
- [133] Dhaneshwar N. N., Tavale S. S., Pant L. M., *Acta Cryst.*, **B30** (1974) 583.
- [134] Dhaneshwar N. N., Kulkarni A. G., Tavale S. S., Pant L. M., *Acta Cryst.*, **B31** (1975) 1978.
- [135] Colapietro M. & Domenicano A, *Acta Cryst.*, **B33** (1977) 2240.
- [136] Groth P., *Acta Chem. Scand.*, **A34** (1980) 229.
- [137] T. Shoda, D. E. Williams, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **357** (1995).

