



Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

mgr Maria Marczak

ENERGIA ODDZIAŁYWAŃ (SYNTONÓW) Z UDZIAŁEM GRUP NITROWYCH W WIELOSKŁADNIKOWYCH KRYSZTAŁACH ZAWIERAJĄCYCH KWASY NITROBENZOESOWE ORAZ AROMATYCZNE ZASADY AZOTOWE

Promotor:

dr hab. Artur Sikorski, prof. UG

Promotor pomocniczy:

dr inż. Beata Zadykowicz

Praca doktorska wykonana w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

Gdańsk 2024

Podziękowania i dedykacje

Dr hab. Arturowi Sikorskiemu, prof. UG, mojemu promotorowi za opiekę naukową, zaangażowanie i pomoc w realizacji tej pracy.

> Dr inż. Beacie Zadykowicz, mojej promotor pomocniczej za poświęcony czas, wsparcie i cenne wskazówki.

Koleżankom i Kolegom z Katedry Chemii Fizycznej,

zwłaszcza mgr. inż. Patrykowi Nowakowi,

za pomoc, wsparcie i miłą atmosferę w trakcie realizacji tej pracy.

Rodzinie, za okazaną pomoc.

Rodzicom, za to, że nauczyliście mnie kończyć to co zaczęłam.

Mojemu Mężowi Michałowi, za wyrozumiałość, za wiarę we mnie, za to, że zawsze jesteś obok.

Pracę dedykuję moim Synom.

Spis treści

Streszczenie	4
Abstract	5
1.Wstęp	6
2. Uzasadnienie podjęcia tematyki badań oraz cele pracy	37
3. Metodologia	39
4. Wyniki badań i ich dyskusja	41
5. Podsumowanie	109
6. Literatura	113
Wykaz dorobku naukowego	123

Streszczenie

Nitrozwiązki, w tym kwasy nitrobenzoesowe, stanowią bardzo ważną grupę związków chemicznych z punktu widzenia przemysłu. Wynika to stąd, iż znajdują one szerokie zastosowania przy produkcji wielu istotnych dla gospodarki materiałów, takich jak: polimery, barwniki, leki czy materiały wybuchowe. Stanowią one także intersujący obiekt badań w kontekście inżynierii krystalicznej. Jest to związane z tym, iż grupy nitrowe oddziałują z różnymi grupami funkcyjnymi poprzez oddziaływania NO₂···X (gdzie X to: NO₂ COOH, OH NH₂, CH₃, H, π) tworząc różne syntony supramolekularne. Oddziaływania te często decydują o specyficznych właściwościach nie tylko samych kwasów nitrobenzoesowych, które występują w postaci krystalicznej, ale również wieloskładnikowych kryształów, w tym kokryształów, soli, solwatów, powstających z ich udziałem.

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań obejmujące analizę i obliczenia teoretyczne oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych, w strukturach krystalicznych: wieloskładnikowych kryształów Z udziałem wvbranvch (a) kwasów nitrobenzoesowych oraz aromatycznych zasad azotowych, zdeponowanych w bazie CSD, (b) kwasów nitrobenzoesowych podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi ($-NO_2$, $-NH_2$, -OH oraz $-CH_3$), zdeponowanych w krystalograficznej bazie CSD oraz (c) nowo otrzymanych, wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasów nitrobenzoesowych oraz akrydyny/pochodnych akrydyny, tj. dwóch soli: akrydyny i kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego oraz akrydyny i kwasu 2-metylo-3-nitrobenzoesowego, soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2), a także monohydratu kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2). W ramach rozprawy doktorskiej, w strukturach analizowanych związków zidentyfikowane zostały syntony supramoleklarne, w które zaangażowane są różne grupy funkcyjne, w szczególności grupy nitrowe oraz została policzona ich energia metodami chemii kwantowej. Przeprowadzona została dyskusja otrzymanych wyników oraz zaproponowana została klasyfikacja zidentyfikowanych syntonów, w zależności od oddziaływań, w które są zaangażowane grupy nitrowe.

Abstract

Nitro compounds, including nitrobenzoic acids, are a very important group of chemical compounds from the point of view of industry. This significance arises from their wide range of applications in the production of various materials crucial for the economy, such as polymers, dyes, medicines and explosives. They are also an interesting subject of research in the context of crystal engineering. This is because nitro groups interact with different functional groups through NO₂···X interactions (where X = NO₂, COOH, OH, NH₂, CH₃, H, or π), forming different supramolecular synthons. These interactions often determine the specific properties not only of the nitrobenzoic acids themselves, which exist in crystalline form, but also of multicomponent crystals (including cocrystals, salts, and solvates) formed with their participation.

This doctoral dissertation presents the results of research involving the analysis and theoretical calculations of intermolecular interactions, particularly those involving nitro groups, in crystal structures of: (a) multicomponent crystals involving selected nitrobenzoic acids and aromatic nitrogen bases deposited in the CSD database, (b) nitrobenzoic acids substituted with various functional groups (-NO₂, -NH₂, -OH, and -CH₃) also deposited in the crystallographic CSD database and (c) newly synthesized multicomponent crystals involving nitrobenzoic acids and acridine/acridine derivatives, such as: two salts: acridine with 3-methyl-2nitrobenzoic acid and acridine with 2-methyl-3-nitrobenzoic acid, the salt of acridine with 2,4-dinitrobenzoic acid (1:2 stoichiometry) and the monohydrate cocrystal salt of acriflavine with 3,5-dinitrobenzoic acid (1:2 stoichiometry). In this doctoral dissertation, supramolecular synthons involving various functional groups, particularly nitro groups, were identified in the crystal structures of analyzed compounds, and their energies were calculated using quantum chemistry methods. The results obtained were discussed, and a classification of the identified synthons was proposed based on the interactions involving nitro groups.

1. Wstęp teoretyczny

Inżynieria krystaliczna

Termin "inżynieria krystaliczna" po raz pierwszy został użyty w 1955 roku przez R. Pepinsky'iego, który w swych badaniach nad związkami nieorganicznymi pokazał, że poprzez dobór reagentów można otrzymać produkty w postaci kryształów o pożądanych właściwościach (symetrii) [1]. Do intensywnego rozwoju inżynierii krystalicznej doszło jednak dopiero pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, kiedy to G. Desiraju zdefiniował inżynierię krystaliczną jako dyscyplinę zajmującą się oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które występują w sieciach krystalicznych związków chemicznych oraz zastosowaniem wiedzy na temat tych oddziaływań w projektowaniu nowych form stałych o oczekiwanych właściwościach chemicznych i fizycznych [2]. Głównym założeniem inżynierii krystalicznej jest identyfikacja i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturach krystalicznych związków pomiędzy takimi samymi lub różnymi atomami/grupami funkcyjnymi, takimi jak: grupa karboksylowa, aminowa, amidowa, hydroksylowa, atomy halogenów i inne, oraz charakterystycznych motywów – syntonów – które powstają z ich udziałem.

Pojęcie syntonów supramolekularnych zostało wprowadzone do chemii przez G. Desiraju w roku 1995, który zdefiniował je jako motywy strukturalne obecne w kryształach, które powstają w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych między różnymi grupami funkcyjnymi i skutkują rożnymi sposobami agregacji cząsteczek, bądź jonów. [3-5], Do najważniejszych spośród tych oddziaływań zaliczamy: wiązania wodorowe, oddziaływania z udziałem atomów halogenów, oddziaływania elektronów π układów aromatycznych i oddziaływania van der Waalsa. Dokładna analiza poszczególnych oddziaływań i syntonów powstających z ich udziałem umożliwia poznanie funkcji jaką pełnią poszczególne grupy funkcyjne w upakowaniu kryształów – a w konsekwencji umożliwia projektowanie cząsteczek w taki sposób, by łącząc się z innymi cząsteczkami w sieci krystalicznej wykazywały one w postaci krystalicznej z góry zamierzone właściwości. W celu zrozumienia wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości materiałów, istnieje

również uzasadniona potrzeba porównywania różnych oddziaływań i syntonów oraz ustalania ich hierarchii [6–10]. Projektowanie faz krystalicznych w oparciu o ideę inżynierii krystalicznej dla związków o prostszej budowie tj. zbudowanej z cząsteczek z ograniczoną liczbą grup funkcyjnych przysparza relatywnie niewiele trudności. Im złożoność budowy cząsteczki jest większa, tym trudniejsze stają się predykcje dotyczące jej struktury i właściwości.

Wiązania wodorowe i syntony powstające z ich udziałem

Najbardziej znane i najlepiej scharakteryzowane spośród oddziaływań międzycząsteczkowych są wiązania wodorowe – w oparciu o nie najczęściej projektuje się nowe kryształy o przewidywalnej strukturze.

Wiązanie wodorowe jest to oddziaływanie pomiędzy atomem wodoru, posiadającym cząstkowy ładunek dodatni, a atomami o wysokiej elektroujemności, takich jak np. O, N, Cl, Br, I, czy S [11–19]. Im większa różnica pomiędzy elektroujemnością atomów X i Y a wodorem, tym powstające wiązanie wodorowe jest silniejsze. Wiązanie wodorowe schematycznie przedstawia się z uwzględnieniem donora protonu (X), akceptora protonu (Y) oraz ładunków formalnych w postaci:

 $X^{\delta} - H^{\delta} \cdots Y^{\delta}$ lub $X^{\delta} - H^{\delta} \cdots \subset Y$,

gdzie ⊂ oznacza wolną parę elektronową.

Do utworzenia wiązania wodorowego dochodzi wtedy, gdy atom wodoru oddziałuje z wolną parą elektronową atomu akceptora, w wyniku czego dochodzi do przesunięcia chmury elektronowej w kierunku atomu o wyższej elektroujemności. Rolę donora protonu może pełnić m.in. grupa aminowa, hydroksylowa, halogenowa, karboksylowa, węglowodorowa czy silanolowa, a akceptorem protonu poza silnie elektroujemnymi atomami mogą być również układy π-elektronowe, które występują w nienasyconych związkach organicznych oraz związkach aromatycznych.

Parametrami stosowanymi najczęściej do opisu geometrii wiązania wodorowego są: d, D, θ oraz r, gdzie: d – odległość między akceptorem protonu

a atomem wodoru, D – odległość pomiędzy akceptorem protonu a donorem protonu, θ – kąt pomiędzy donorem protonu, atomem wodoru a akceptorem protonu, a *r* – odległość pomiędzy donorem protonu a atomem wodoru (rysunek 1).



Rys. 1. Parametry geometryczne służące do opisu wiązania wodorowego.

W krystalografii, do identyfikacji wiązania wodorowego stosowane jest kryterium odległościowe i kątowe. Do powstania międzycząsteczkowego wiązania wodorowego dochodzi wtedy, gdy odległość między atomami wodoru i akceptora protonu jest krótsza od ich sumy promieni van der Waalsa, przykładowo, skoro promienie atomowe atomów wodoru wynoszą odpowiednio R_{H} = 1,20 Å, R_{O} = 1,52 Å oraz R_N = 1,55 Å, to by można było mówić o wiązaniu wodorowym odległość H…Y powinna być krótsza niż 2,72 Å oraz 2,75 Å odpowiednio dla wiązań wodorowych X-H···O i X-H···N. Z kolei kąt 0 pomiędzy donorem protonu, atomem wodoru, a akceptorem protonu powinien mieć zazwyczaj wartość większą niż 110°. Należy w tym miejscu wspomnieć o tym, że podczas identyfikacji wiazań wodorowych w strukturach kryształów należy zwracać uwagę w jaki sposób zostały udokładnione atomy wodoru. W większości przypadków, atomy wodoru są bowiem słabo widoczne na mapie różnicowej (eksperymenty o typowej rozdzielczości), dlatego są one umiejscowione w wyidealizowanych pozycjach (zadanych odległościach) z więzami na długości wiązań i udokładniane izotropowo. Dlatego też nigdy nie należy się kierować ścisłym kryterium odległościowym podczas identyfikacji wiązań wodorowych, a należy dogłębnie przestudiować strukturę każdego kryształu.

Ze względu na ilość atomów wodoru oraz atomów akceptora uczestniczących w wiązaniu wyróżniamy wiązania wodorowe nierozgłałęzione (inaczej nierozwidlone) – gdy w wiązanie zaangażowany jeden atom wodoru i jeden atom akceptora – oraz dwu- lub więcej rozgałęzione (rozwidlone) – gdy atom

wodoru/akceptora jest zaangażowany w dwa lub więcej wiązań wodorowych (rysunek 2).



Rys. 2. Schemat trójcentrowego wiązania wodorowego dwurozgałęzionego na atomie wodoru (a) oraz dwurozgałęzionego na atomie akceptora (b).

Wiązania wodorowe są kierunkowe i anizotropowe, a w zależności od grup funkcyjnych między którymi się tworzą, mają różne energie (tabela 1). W bardzo silnych wiązaniach obserwuje się również istotny udział oddziaływań kowalencyjnych, z kolei w wiązaniach słabych oddziaływania elektrostatyczne są umiarkowane, a w wiązaniu dominują oddziaływania dyspersyjne. Najsilniejsze wiązania charakteryzują się budową liniową (kąt X–H…Y wynosi ~180°). Odziaływania O–H…O, N–H…O, N–H…N (w tym wspomagane ładunkiem) należą do wiązań wodorowych średniej mocy, w których odległość D…A mieści się w przedziale 2,40 ÷ 2,80 Å, a ich energia mieści się w zakresie 17-63 kJ/mol. Słabe wiązania wodorowe charakteryzują się zazwyczaj największymi D…A oraz małymi wartościami kąta X–H…Y, a ich energia jest rzędu kilkunastu kJ/mol [11].

Wiązanie wodorowe	silne	średniej mocy	słabe
Energia (kJ/mol)	63÷167	17÷63	>17
Przykłady	[F…H…F]⁻	0–H…O=C	C–H…O
	[N…H…N]⁺	N–H…O=C	N–H···F–C
	0…H…O (H ₂ O)	N–H⁺····O⁻	Ο–Η…π
Długości wiązań	H–A ≈ X–H	H A > X–H	H […] A ≫ X–H
Wydłużenie wiązania d(X–H (Å)	0,05÷0,2	0,01÷0,05	≤0,01
Zakres odległości d(X A) (Å)	2,2 ÷ 2,5	2,5÷3,2	3,0÷4,0
Zakres odległości <i>d</i> (H A) (Å)	1,2–1,5	1,5÷2,2	2,0÷3,0
Wiązania krótsze niż suma	100%	prawie 100%	30–80%
promieni van der Waalsa			
Zakres kąta ∠X–H…A (°)	175÷180	130÷180	90÷180
Wpływ na upakowanie kryształu	silny	wyraźny	zmienny
Użyteczność w inżynierii	nieokreślony	użyteczne	częściowo
krystalicznej			użyteczne
Charakter kowalencyjny	wyraźny	słaby	zanikający
Charakter elektrostatyczny	istotny	przeważający	umiarkowany

Tab.1. Charakterystyka wiązań wodorowych [11].

Wyróżniamy wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe powstają w obrębie jednej cząsteczki – najczęściej z udziałem grupy funkcyjnych –NH₂, –OH, czy –COOH. Występują one zarówno w strukturach związków małocząsteczkowych, jak i kwasów nukleinowych oraz białek. Parametrem decydującym o powstaniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, oprócz kryterium odległościowego i kątowego, jest także odpowiednia konformacja cząsteczki, która umożliwia wystąpienie takiego oddziaływania. Przykłady związków tworzących wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe zostały przedstawione na rysunku 3.



Rys. 3. Przykładowe struktury związków z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi.

W wyniku tworzenia się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych powstających między takimi samymi lub różnymi grupami funkcyjnymi, tworzą się addukty złożone z identycznych lub różniących się budową cząsteczek. Przykłady takich międzycząsteczkowych wiązań wodorowych zostały przedstawione na rysunku 4.



Rys. 4. Przykłady międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

To właśnie w wyniku międzycząsteczkowych wiązań wodorowych powstają różne syntony supramolekularne (rysunek 5). Syntony te można podzielić na dwie grupy: homosyntony lub heterosyntony [19–26]. Homosyntony tworzą się w wyniku oddziaływań pomiędzy tymi samymi grupami funkcyjnymi (np. homodimery kwasów karboksylowych lub amidów), natomiast heterosyntony, tworzą się w wyniku oddziaływań pomiędzy rożnymi grupami funkcyjnymi (np. kwas karboksylowy…amid, alkohol…pirydyna) (rysunek 5).





b) heterodimer imidazol…kwas karboksylowy,

c) homodimer kwas karboksylowy …kwas karboksylowy,

d) heterodimer pirydyna…kwas, e) heterodimer kwas…amid.

Do opisu architektury kryształów stosuje się także pojęcie tektonu, które zostało wprowadzone przez Jamesa Wuest'a w 1991 roku. W przeciwieństwie do syntonów, które są fragmentami cząsteczek, tektony to całe cząsteczki, których oddziaływania są zdominowane przez określone siły przyciągania o zdefiniowanej geometrii. Tektony krystalizują w przewidywalny sposób, ponieważ cechuje je silna zdolność do samoagregacji. Analiza struktur krystalicznych z uwzględnieniem zarówno syntonów jak i tektonów dostarcza nam szerszej informacji o oddziaływaniach obecnych w cząsteczce. Analiza opierająca się jedynie na oddziaływaniach tworzonych przez syntony może być niewystarczająca, jeśli analizowane są układy cząsteczek, które biorą udział w tworzeniu wielu syntonów [27].

Wiązania halogenowe

Wiązanie halogenowe charakteryzuje się podobną geometrią i kierunkowością jak wiązanie wodorowe [28-30]. W obu przypadkach rolę akceptora niekowalencyjnego wiązania pełni donor elektronów – analogicznie jak w wiązaniu wodorowym, gdzie donorem wiązania (i akceptorem gęstości elektronowej) jest atom wodoru, w wiązaniu halogenowym donorem wiązania halogenowego (i akceptorem gęstości elektronowej) jest atom halogenu. Zjawisko to nazywane jest dziurą σ (z jęz. ang. σ -hole) i związane jest z niesymetrycznym rozkładem gęstości elektronowej na atomie halogenu z deficytem elektronów na osi wiązania chemicznego (rysunek 6) [28-31].



Rys. 6. Mapa potencjału elektrostatycznego obrazująca anizotropowy rozkład ładunku na atomie halogenu (z prawej strony) (kolorem czerwonym zaznaczono obszar dziury σ) [31].

Schematyczny zapis wiązania halogenowego jest podobny do zapisu wiązania wodorowego: D–X…Y, gdzie atomem X może być atom chloru, bromu lub jodu. Atom fluoru nie tworzy wiązania halogenowego z uwagi na jego wysoką elektroujemność i skłonność do ulegania hybrydyzacji *sp*. Rolę akceptora oprócz atomów halogenu może pełni często zasada Lewisa, tj. wolna para elektronów.

Wiązania halogenowe podzielić można na cztery główne typy w zależności od ich geometrii (rysunek 7) [28–29].



Rys. 7. Rożne typy geometrii w wiązaniach halogenowych: I – geometria typu trans oraz II – typu cis, gdzie kąty Θ1 oraz Θ2 przyjmują równe wartości, III – geometria typu L, gdzie Θ1 wynosi około 90°, natomiast Θ2 około 180°, IV – geometria liniowa, gdzie kąty Θ1 i Θ2 przyjmują wartość około 180°.

Średnia energia wiązania halogenowego wynosi około -10 kJ/mol, ale są znane układy, w których wynosi ona kilkukrotnie więcej, a siła oddziaływań w wiązaniu halogenowym wzrasta wraz ze wzrostem elektroujemności atomu halogenu, tj. Cl < Br < I [29–30].

Oddziaływania z udziałem elektronów typu π układów aromatycznych

Oddziaływania z udziałem elektronów typu π układów aromatycznych są ważnym typem oddziaływań występujących w kryształach. Są one nazywane z ang. oddziaływaniami stakingowymi lub też oddziaływaniami asocjacji warstwowej. W zależności od wzajemnego sposobu ułożenia pierścieni aromatycznych wyróżniamy ich kilka rodzajów takich oddziaływań (rysunek 8) [32–37].



Rys. 8. Różne typy oddziaływań między pierścieniami aromatycznymi: (a) kanapkowy (z jęz. ang. sandwich lub face-to-face), (b) równolegle przesunięty (z jęz. ang. offset) (c) w kształcie litery T (z jęz. ang. T-shaped lub edge-to-face), (d) w kształcie litery Y (z jęz. ang. Y-shaped).

Oddziaływania te mogą mieć charakter odpychający (ułożenie face to face) lub przyciągający (oddziaływanie typu offset oraz edge-to-face). Oddziaływanie typu edge-to-face, uważane jest za najkorzystniejsze energetycznie. Energia oddziaływań typu π - π mieści się w przedziale od kilkunastu do nawet -50 kJ/mol [32–39].

Oddziaływania pomiędzy grupami nitrowymi i syntony powstające z ich udziałem

Z punktu widzenia inżynierii krystalicznej, interesującym przypadkiem są oddziaływania z udziałem grup nitrowych [30, 40–57]. Grupę nitrową cechuje specyficzna budowa, gdyż na atomie azotu występuje nadmiar ładunku dodatniego, na atomach tlenu – nadmiar ładunku ujemnego (rysunek 9).



Rys. 9. Struktury graniczne (a) oraz struktura uśredniona (b) grupy nitrowej.

Dzięki temu pomiędzy grupami nitrowymi może dochodzić do tworzenia oddziaływań o energii porównywalnej do energii słabego wiązania wodorowego, a nawet wiązania wodorowego średniej mocy [40–52]. Oddziaływania takie są stabilizowane przez oddziaływania elektrostatyczne, dyspersyjne i/lub indukcyjne. Zależnie od sposobu ułożenia oddziaływujących ze sobą grup nitrowych można wyróżnić pojedyncze lub podwójne oddziaływanie tlen…azot (rysunek 10) [40–44].



Rys. 10. Sposoby oddziaływań między grupami nitrowymi: pojedyncze (a) oraz podwójne (b) oddziaływanie między atomami tlenu oraz azotu.

Różne ułożenia grup nitrowych uczestniczących w tych oddziaływaniach opisali Montisci i in., którzy dokonali przeglądu bazy CSD (Cambridge Structural Database) pod kątem struktur w których występują oddziaływania między grupami nitrowymi (tabela 2) [44]. Pokazali oni, że oddziałujące ze sobą grupy nitrowe mogą być położone względem siebie na płaszczyznach równoległych z orientacją anty (|| A) lub syn (|| S), lub w płaszczyznach prostopadłych, przyjmując orientację antyperiplanarna (\perp AP), antyklinalna (\perp AC), synklinalna (\perp SC) lub synperiplanarna (LSP). Przeprowadzili oni również analizę oddziaływań obecnych pomiędzy grupami nitrowymi w cząsteczce 4-amino-4'-nitrobifenylu w warunkach wysokiego ciśnienia. W opisanych badaniach posłużyli się oni metodą dyfrakcji obliczeniami rentgenowskiej oraz ab initio. Autorzy zaobserwowali, że oddziaływania NO₂...NO₂ $\pi^* \leftarrow n$ mają charakter przyciągający. Podkreślają jednak, że cecha ta zależna jest od upakowania w krysztale i nie można jej traktować jako uniwersalnej cechy wszystkich struktur krystalicznych, w których obecne są grupy nitrowe.



Tab. 2. Rodzaje ułożenia wzajemnie oddziałujących grup nitrowych [44].

Z kolei Gagnon i in. opisali wyniki badań strukturalnych dotyczących heksakis(4-nitrofenylo)benzenu, który był krystalizowany w różnych warunkach z utworzeniem struktur warstwowych struktur warstwowych (rysunek 11) [48]. Pokazali oni, że w strukturach nitroarenów oddziaływania pomiędzy grupami nitrowymi grupa NO₂ pomaga w utrzymaniu spójności warstwy i jest zaangażowanych w samoorganizację molekularną. Ponadto na podstawie analizy energii oddziaływań z udziałem grup nitrowych obliczonych metodami teoretycznymi wykazali oni, że grupy nitrowe są z natury słabszymi akceptorami wiązań wodorowych niż grupy pokrewne o większej gęstości elektronów na tlenie, np. karboksylany, że oddziaływania N···O między grupami NO₂ mogą być co najmniej tak silne, jak wiązania wodorowe C–H···O, a oddziaływania nito····nitro wspomagane oddziaływaniem C–H···π dla nitroarenów, są silniejsze niż przyciągania elektrostatyczne obejmujące grupy NO₂.



Rys. 11. Oddziaływania z udziałem grup nitrowych w krysztale heksakis(4-nitrofenylo)benzenu [48].

Pierwszej próby klasyfikacji syntonów z udziałem grupy nitroarenowej w kryształach wieloskładnikowych dokonali Sikorski i Trzybiński, którzy opisali wyniki badań przeprowadzonych metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej na monokryształach dla kryształów z udziałem 9-aminoakrydyny oraz kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego [40].



Rys.12. Typy oddziaływań międzycząsteczkowych z udziałem nitroarenów [40].

Otrzymany związek – kokryształ soli – występuje w postaci trzech odmian polimorficznych o różnej geometrii. Pokazali on w swoich badaniach, że zależnie od formy polimorficznej zaobserwować można obecność różnych typów oddziaływań (syntonów) pomiędzy grupami nitrowymi oraz między grupą nitrową a pierścieniem aromatycznym (rysunek 12). Monoanionowe dimery kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego w upakowaniu kryształów wszystkich polimorfów są połączone ze sobą poprzez oddziaływania między fragmentami nitroarenowymi. W polimorfie I zidentyfikowano typy oddziaływań V i VII, polimorfie II – typ V, a w polimorfie III – typ IV i V (rysunek 13) [40].



Rys.13. Upakowanie cząsteczek w kokrysztale soli 9-aminoakrydyny i kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego [40].

W literaturze opisane są wyniki obliczeń energii oddziaływań z udziałem grup nitrowych metodami kwantowo-chemicznymi, jak również przeprowadzane były analizy wpływ obecności grup nitrowych na upakowanie cząsteczek w kryształach związków zarówno organicznych, jak i metaloorganicznych [41–57].

Przykładowo, Dunitz i Gavezzotti przedstawili wyniki obliczeń energii przeprowadzonych za pomocą programu PIXEL dla trzech grup syntonów: dimerów zawierających silne wiązania wodorowe, dimerów oddziaływujących ze sobą za pomocą słabych oddziaływań oraz dimerów zawierających atom halogenu w strukturach związków organicznych o prostej budowie [45]. Jednym z analizowanych syntonów był dimer nitropodstawionego alkenu (rysunek 14), a obliczona energia oddziaływań w tym dimerze pomiędzy atomem tlenu grupy nitrowej a atomem chloru wyniosła -9 kJ/mol.



Rys. 14. Homosynton powstający z udziałem grupy nitrowej i atomu chloru w krysztale chloronitroalkenu.

Roy i in. przedstawili natomiast wyniki badań strukturalnych nad kompleksem kadmu [46]. Zidentyfikowali w nim dwa rodzaje oddziaływań z udziałem grup nitrowych, których wartości energii są zależne od ich wzajemnego ułożenia. Obliczenia przeprowadzono z użyciem metody DFT. Pierwsze ze zidentyfikowanych oddziaływań to słabe oddziaływanie o energii około -12 kJ/mol (rysunek 15a), a energia drugiego, podwójnego oddziaływania pomiędzy grupami nitrowymi w ułożeniu antyrównoległym wynosi około -28 kJ/mol (rysunek 15b) [46].



Rys.15. Schemat oddziaływań z udziałem grup nitrowych w krysztale kompleksu kadmu o energiach wynoszących odpowiednio -12 kJ/mol (a) oraz -28 kJ/mol (b).

Z kolei Mossakowska i Wójcik przedstawiły wyniki analizy oddziaływań w upakowaniu monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu [47].



Rys. 16. Charakterystyczne, zygzakowate łańcuchy powstające w wyniku oddziaływań z udziałem grup nitrowych w upakowaniu kryształu *para*-nitrobenzaldehydu.

W strukturach krystalicznych para-nitropochodnych zaobserwowano m.in. upakowanie typu jodełka, w którym grupy nitrowe tworzą charakterystyczne, zygzakowate łańcuchy (rysunek 16). Zaobserwowano również, że orto- i metapochodne nitrobenzenu charakteryzują się różnym typem upakowania i różnym typem oddziaływań pomiędzy grupami nitrowymi. Grupy nitrowe są bowiem skręcone względem płaszczyzny pierścienia benzenowego i biorą udział w tworzeniu słabych wiązań wodorowych C-H···O_(nitro). Dla pochodnych tych zidentyfikowano upakowanie typu stosy, wewnatrz а oraz pomiedzy zidentyfikowanymi stosami występują oddziaływania z udziałem grup nitrowych. Stwierdzono też, że oddziaływania te oraz oddziaływania π - π między pierścieniami aromatycznymi są charakterystyczne dla tego typu upakowania.

Z kolei Deschamps i Parrish przeanalizowali kilkadziesiąt struktur krystalicznych nitrozwiązków aromatycznych (w tym TATB) w celu identyfikacji oddziaływań, które są odpowiedzialne za ich stabilizację [48]. Dokonali przeglądu bazy CSD dla związków o budowie zbliżonej do 1,3,5-trinitrotoluenu, a analiza tych oddziaływań została przeprowadzona z użyciem programu PLATON. Pokazali oni, że oddziaływania NO₂···π obecne w aromatycznych nitrozwiązkach są czynnikiem mającym największy wpływ na stabilizację struktury krystalicznej [49].

Analizy bazy CSD dokonał również Daszkiewicz w poszukiwaniu struktur krystalicznych, w których oddziałujące grupy nitrowe są położone prostopadle względem siebie [52]. W większości ze 104 przeanalizowanych przez niego struktur odległości pomiędzy oddziałującymi ze sobą atomami tlenu i azotu z grup nitrowych były krótsze niż 3 Å. Wyniki obliczeń *ab initio* dla energii oddziaływań O…N wskazują na ich przyciągający charakter, porównywalny z energią oddziaływania C–H…O, a energie te wynosiły od około 8 do 34 kJ/mol.

Woźniak i in. przeanalizowali natomiast geometrię cząsteczek monomerów FNO₂ and HNO₂ [51]. Na podstawie przeprowadzonej analizy pokazali oni, że w strukturach analizowanych związków między sąsiednimi grupami nitrowymi istnieją oddziaływania przyciągające, a energia oddziaływania N···O wyznaczona metodami chemii kwantowej wynosi ~10 ÷ 13 kJ/mol.

Kwasy nitrobenzoesowe

Kwasy nitrobenzoesowe to związki, w których do pierścienia aromatycznego przyłączona jest grupa nitrowa (–NO₂) występująca w różnych pozycjach względem grupy karboksylowej, co ma wpływ na ich stabilność oraz reaktywność (rysunek 17). Grupę nitrową cechuje wysoka elektrofilowość, co sprawia, że związki nitroaromatyczne wykazują wysoką reaktywność, szczególnie w reakcjach z nukleofilami.





Badania nad związkami nitroaromatycznymi, w tym kwasami nitrobenzoesowymi, zyskały przez ostatnie lata na popularności, z uwagi na szereg interesujących właściwości, które one posiadają [55–68]. Znajdują one bowiem szerokie zastosowania przy produkcji wielu istotnych dla gospodarki materiałów, m.in. materiałów wybuchowych, nieliniowych materiałów optycznych, polimerów, barwników czy leków.

Związki nitroaromatyczne należą przede wszystkim do materiałów wysokoenergetycznych o wysokiej stabilności, dzięki czemu znajdują one zastosowanie jako składniki materiałów wybuchowych [63–64]. Materiały te zazwyczaj posiadają w swojej strukturze lub więcej niż jedną grupę nitrową, a wraz ze wzrostem liczby grup nitrowych przyłączonych do pierścienia aromatycznego wzrasta wybuchowy potencjał materiału [63–64].

Materiały należące do tej rodziny związków można podzielić na cztery różne grupy w zależności od atomu, z którym jest związana grupa nitrowa:

 materiały nitroaromatyczne: grupa nitrowa jest związana z węglem aromatycznym (C(Ar)-NO₂) np. TNT (2,4,6-trinitrotoluen – trotyl), tetryl, kwas pikrynowy i TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen) (rysunek 18);

- materiały nitroalifatyczne: grupa nitrowa jest związana z węglem alifatycznym (C-NO₂), np. nitrometan, nitroetan i FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroeten);

nitroaminy: grupa nitrowa jest związana z atomem azotu (N-NO₂), np. RDX (heksogen), HMX (oktogen) i CL-20 (HNIW);

 - estry azotanowe: grupa nitrowa jest związana z atomem tlenu (O-NO₂), np. PETN (pentryt), NG (nitrogliceryna) i NC (nitroceluloza).



Rys. 18. Wzory półstrukturalne przykładowych nitroaromatycznych materiałów wybuchowych: 2,4,6-trinitrotoluenu (a), tetrylu (b) oraz kwasu pikrynowego (c).

Związki te są wykorzystywane zarówno do celów wojskowych (m.in. do produkcji pocisków, bomb, naboi), jak i cywilnych (w technologiach kosmicznych, górnictwie czy przy spawaniu wybuchowym). Związki te mogą również służyć do wytwarzania materiałów energetycznych o wysokiej gęstości energii (HEDM, z jęz. ang. *Highenergy-density matter*). Materiały HEDM to nowy koncept powstały w ciągu ostatnich lat, nieposiadający jeszcze zunifikowanej definicji. Na materiał taki składa się związek o wysokiej gęstości energii (HEDC, z jęz. ang. *High-energy-density compound*) i inny składnik (np. utleniacz, substancja palna, spoiwo,

plastyfikator). HEDC zawierają grupy funkcyjne zwane eksplozoforami, których to obecność nadaje im własności wybuchowe, do których zaliczane są m.in. ugrupowania nitrowe [64].

Kwasy nitrobenzoesowe znajdują również zastosowanie jako nieliniowe materiały optyczne (NLO z jęz. ang. *Nonlinear optics*). NLO wykorzystywane są w urządzeniach optycznych m.in. takich jak komputery optyczne, przełączniki optyczne, dyski optyczne (rysunek 19) [66].



Rys. 19. Struktura molekularna oraz zdjęcie kryształów kwasu 3-nitro-4-metylonezoesowego wykazującego właściwości NLO [66].

Choć obecnie najczęściej stosowanymi w optyce materiałami są materiały nieorganiczne, to kryształy organiczne w ostatnich latach wzbudzają duże zainteresowanie w branży optoelektronicznej. Materiały organiczne posiadające zdelokalizowane układy sprzężone z silnymi akceptorami elektronów (np. grupy – NO_2 , –COOH, –SO₃H, –CN) i donorami elektronów (np. ugrupowania –NR₂, –OR, itp.) prowadzą do pierwszej hiperpolaryzowalności i częstości trzeciego rzędu. W organicznych układach jonowych sprzężonych D– π –A, kation odpowiada za właściwości nieliniowe, natomiast anion stabilizuje upakowanie kryształu przez oddziaływania elektrostatyczne [65–66]. Kryształy związków organicznych z łatwością ulegają modyfikacji struktury, posiadają również dobre właściwości termiczne, chemiczne i mechaniczne. Ponadto obecność zdelokalizowanych elektronów π stabilizujących te związki czyni je konkurencyjnymi względem kryształów nieorganicznych, dodatkowo charakteryzują się one niższym kosztem wytwarzania od ich nieorganicznych "konkurentów" [57–60]. Kwasy nitrobenzoesowe mogą również tworzyć porowate sieci organiczne. Materiały takie znane też jako porowate aromatyczne sieci krystaliczne lub kowalencyjne organiczne sieci krystaliczne (COF, z jęz. ang. *Covalent Organic Frameworks*), charakteryzują się niezwykłą wytrzymałością chemiczną i termiczną. Wytrzymałość ta podyktowana jest obecnością wiązań kowalencyjnych pomiędzy organicznymi jednostkami budującymi sieć. Dzięki temu reakcje prowadzone wewnątrz COF nie prowadzą do utraty bądź zmiany właściwości krystalicznych lub/i porowatości sieci. Zastosowanie organicznych sieci krystalicznych ma miejsce podczas separacji gazów, magazynowania energii, w katalizie czy elektronice [67]. Kwasy nitrobenzoesowe m.in. zdolne są do tworzenia porowatych sieci organicznych, w lukach których znajdują się kationy oddziaływujących z nimi zasad aromatycznych (rysunek 20) [68].



Rys. 20. Przykład porowatej sieci organicznej w strukturze krystalicznej soli kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego [68].

Powyżej zostały omówione szerzej tylko niektóre zastosowania związków nitroaromatycznych. Jak wcześniej wspomniano znajdują one też zastosowanie do produkcji leków m.in. przeciwbakteryjnych, przeciwgrzybiczych, przeciwbólowych, leków stosowanych w dermatologii, czy antyseptycznych (m.in. sulfonamidów), wytwarzania barwników azowych, farb nitrocelulozowych, czy środków ochrony roślin i in.

Rentgenowska analiza strukturalna

Rentgenowska analiza strukturalna wykorzystuje zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na elektronach atomów, w molekułach tworzących sieć krystaliczną, dzięki któremu uzyskuje informacje o położeniu atomów, długościach wiązań oraz o kątach pomiędzy nimi. Elektrony należące do najbliższych jądru atomowemu powłok, pod wpływem promieniowania rentgenowskiego ulegają wybiciu na wyższe, wewnetrzne poziomy energetyczne atomów. Detekcja promieniowania X przechodzącego przez monokryształ i odbitego pod różnymi kątami, umożliwia wyznaczenie mapy gęstości elektronowej w elementarnej komórce monokryształu. Ze względu na materiał poddawany badaniom można wyróżnić dyfrakcję na monokryształach lub proszkach. Badania monokryształów metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej umożliwiają poznanie struktury poszczególnych molekuł w skali atomowej, a dzięki znajomości ich upakowania możliwa jest analiza oddziaływań pomiędzy cząsteczkami w sieci krystalicznej. Pomiary wykonywane przy użyciu tej metody badawczej mogą być wykonywane w szerokim zakresie temperatur, co umożliwia między innymi przeprowadzenia eksperymentów dla substancji o niskiej temperaturze topnienia, zjawiska rozszerzalności termicznej kryształów czy polimorfizmu [69-72]. Badania strukturalne mają kluczowe znaczenie w poznaniu budowy materii w fazie stałej, a wciąż udoskonalane oprogramowanie komputerowe, zwiększające się z roku na rok możliwości obliczeniowe maszyn oraz coraz nowocześniejsza aparatura, która może być sprzegana i innymi urządzeniami łącząc różne techniki badawcze (np. dyfraktometr sprzężony ze spektrometrem Ramana czy ze spektrometrem NIR) umożliwiają przeprowadzanie coraz bardziej zaawansowanych eksperymentów oraz wyznaczanie struktur kryształów dla coraz szerszej gamy związków.

Baza CSD

Baza CSD (z jęz. ang. Cambridge Structural Database) to krystalograficzna baza, która gromadzi dane bibliograficzne, chemiczne oraz krystalograficzne dotyczące zdeponowanych w niej struktur krystalicznych małocząsteczkowych związków organicznych i metaloorganicznych [73–76]. Struktury te, zazwyczaj uzyskane są metodami rentgenografii strukturalnej – rzadziej za pomocą dyfrakcji elektronowej lub proszkowej. Podstawowym formatem pliku struktury w CSD, przyjętym w około 1991 roku i funkcjonującym do dziś, jest format .CIF (z jęz. ang. Crystallographic Information file). Dane zawarte w pliku .CIF można eksportować również do różnych formatów, w tym, MOL, Mol2, PDB, czy XMol, przy użyciu narzędzi udostępnianych przez Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), wśród których najbardziej popularny jest program Mercury [77]. Wynik przeszukania można również zapisać także w postaci pliku o rozszerzeniu .pdf w którym znajduja się podstawowe informacje dotyczące każdej ze struktur, w tym dane bibliograficzne, wskaźnik rozbieżności oraz wzór półstrukturalny związku. Od 2015 roku istnieje również możliwość generowania gotowych do druku 3D plików ze struktur w CSD [74].

Obecnie w bazie CSD znajduje się ponad 1 300 000 struktur związków i jest ona aktualizowana kilka razy do roku (około 50 000 nowych struktur rocznie) (rysunek 21). Każda struktura zdeponowana w CSD ma swój numer depozytowy oraz sześcioliterowy kod (tzw. REFCODE np. AFORYI), który czasem zawiera liczbę uwzględniającą polimorfizm, dane eksperymentalne wyższej jakości, bądź pomiary przeprowadzone w różnych warunkach temperatury lub ciśnienia (np. AFORYI01 oraz AFORYI02). Dane w bazie CSD są dostępne on-line poprzez stronę internetową CCDC. Możliwe jest również wykupienie osobnej licencji akademickiej (koszt jednej takiej licencji to aktualnie około 1000 PLN) lub do celów komercyjnych (koszt wielokrotnie większy od licencji akademickiej) – zyskuje się wtedy dostęp do szerokiego pakietu oprogramowania, które można zainstalować na komputerze.



Rys. 21. Wykres pokazujący wzrost liczby struktur zdeponowanych w bazie CSD do 2021 r. Słupki skumulowane przedstawiają liczbę struktur dodanych w danym roku (kolor ciemnoniebieski) i skumulowaną liczbę struktur z poprzednich lat (kolor jasnoniebieski) (źródło: CCDC).

Programy obliczeniowe stosowane do wyznaczania energii oddziaływań w kryształach

Metody chemii kwantowej umożliwiają badanie oddziaływań międzycząsteczkowych i rozdział obliczanych energii na składowe pochodzące od poszczególnych oddziaływań. Metody te umożliwiają nie tylko określenie charakteru oddziaływań (wiążący/niewiążący), ale także wyznaczenie energii wiązań. Znane są trzy podstawowe metody stosowane do wyznaczania energii i właściwości wiązań: metoda oparta o całkowite energie cząsteczek, metoda atomów w cząsteczkach (AIM, z jęz. ang. *Atoms in Molecules*) i metoda naturalnych orbitali wiązań (NBO, z jęz. ang. *Natural Bond Orbitals*).

Najczęściej stosowaną [78–81] z uwagi na prostotę obliczeń jest metoda oparta o całkowite energie cząsteczek (często nazywana też metodą supracząsteczkową). Opiera się ona na założeniu, że tworzeniu oddziaływania wiążącego musi towarzyszyć wydzielenie energii, więc sumaryczna energia poszczególnych oddziaływujących ze sobą cząsteczek (E₁, E₂) będzie większa,

niż energia układu zawierającego te dwie cząsteczki (E_{1,2}). Energię oddziaływania przedstawia się wzorem:

$$E_{\text{oddziaływania}} = E_1 + E_2 - E_{1,2}$$

Podczas obliczania energii oddziaływania międzycząsteczkowego metodą supracząsteczkową należy uwzględnić błąd nakładania się baz (BSSE, ang. *Basis Set Superposition Error*). Jest to błąd wynikający z obniżenia całkowitej obliczonej energii oddziaływujących ze sobą cząsteczek przez wzajemne uwspólnianie funkcji bazowych atomów w tych cząsteczkach. Skutkuje to "rozmyciem" gęstości elektronowej na większą liczbę orbitali.

Z kolei głównym założeniem metody atomów w cząsteczkach jest wyznaczenie gradientu gęstości elektronowej. Umożliwia to przypisanie gęstości elektronowej do poszczególnych atomów i wyznaczenia punktów krytycznych wiązań, w których to punktach gęstość elektronowa posiada lokalne minimum. Częściowa gęstość elektronowa i gęstość elektronowa w punktach krytycznych pozwalają wyznaczyć niektóre właściwości poszczególnych atomów i wiązań [69, 82-83].

Metoda naturalnych orbitali wiązań pozwala na wyznaczenie charakteru oraz energii poszczególnych oddziaływań pomiędzy orbitalami atomowymi, które to oddziaływania tworzą jedno oddziaływanie międzycząsteczkowe. Metoda NBO daje możliwość wyznaczenia właściwości elektronowych cząsteczki, takich jak rzędy wiązań czy ładunki atomowe [84-86].

Do najczęściej stosowanych programów obliczeniowych służących do wyznaczania energii oddziaływań w kryształach należą: CrystalExplorer, CRYSTAL oraz PIXEL.

Model energetyczny CE-B3LYP zaimplementowany w programie CrystalExplorer [87] wykorzystuje rozkłady ładunków mechaniki kwantowej dla niezakłóconych cząsteczek lub jonów obliczone za pomocą programu Gaussian09 [88] i został z powodzeniem zastosowany do kryształów molekularnych obejmujących cząsteczki neutralne, związki koordynacyjne metali, sole organiczne, solwaty i rodniki [89]. Energia oddziaływania między cząsteczkami traktowana jest tu jako suma czterech składowych, tj. wkładu elektrostatycznego, polaryzacyjnego,

dyspersyjnego oraz odpychającego. Każda składowa jest przeskalowana przy użyciu współczynników skali właściwych dla modelu CE-B3LYP...B3LYP/6-31G(d,p) wynoszących odpowiednio: k_elektrostatyczna = 1,057, k_polaryzacji = 0,740, k_dyspersyjna = 0,871 oraz k_ odpychająca = 0,618, co wyraża poniższy wzór:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ele}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{dis}} + E_{\text{rep}} = k_{\text{ele}} E'_{\text{ele}} + k_{\text{pol}} E'_{\text{pol}} + k_{\text{dis}} E'_{\text{dis}} + k_{\text{rep}} E'_{\text{rep}}$$

Człon *E'*_{ele} jest energią oddziaływania elektrostatycznego między rozkładami ładunków monomerów i jest opisywany wzorem:

$$E_{ele} = \int (\Psi_A \Psi_B) * \widehat{H}_{AB}(\Psi_A \Psi_B) d\tau = \int \frac{\rho^A(\overrightarrow{r_1})\rho^B(\overrightarrow{r_2})}{|\overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2}|} d\tau_1 d\tau_2$$

gdzie:

$$\rho^{X}(\vec{r}) = \sum_{x=1}^{Mx} \rho_{x}(\vec{r}) - p_{el}^{X}(\vec{r})$$

 Ψ_A – funkcja falowa monomeru A

 Ψ_B – funkcja falowa monomeru B

 \widehat{H}_{AB} – hamiltonian dimeru AB

- $p_X(\vec{r})$ rozkład ładunku dodatniego w jądrze X
- $p_{el}^X(\vec{r})$ rozkład ujemnego ładunku elektronowego

E_{ele} może być ujemna (przyciąganie) lub dodatnia (odpychanie).

• Oddziaływanie ładunek–ładunek ($l_A = 0, l_B = 0$)

$$E_{ele} \propto \frac{Q^A Q^B}{R}$$

R – odległość między monomerami A i B

 Q^A – ładunek monomeru A

 Q^B – ładunek monomeru B

• Oddziaływanie ładunek–dipol ($l_A = 0, l_B = 1$)

$$E_{ele} \propto -\frac{Q^A(\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})}{R^2}$$

 Q^A – ładunek monomeru A

R – odległość między monomerami A i B

 $\vec{\mu}^B$ – trwały moment dipolowy monomeru *B*

• Oddziaływanie dipol–ładunek ($l_A = 1, l_B = 0$)

$$E_{ele} \propto -\frac{(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n})Q^B}{R^2}$$

 l_A - najniższy nieznikający moment multipolowy monomeru A,

 l_B - najniższy nieznikający moment multipolowy monomeru B,

- $\vec{\mu}^A$ trwały moment dipolowy monomeru *A*,
- Q^B ładunek monomeru B,

R – odległość między monomerami A i B,

• Oddziaływanie dipol–dipol ($l_A = 1, l_B = 1$)

$$E_{\rm ele} \propto \frac{\vec{\mu}^A \cdot \vec{\mu}^B - 3(\vec{\mu}^A \cdot \vec{n})(\vec{\mu}^B \cdot \vec{n})}{R^3}$$

Wektor \vec{R} jest skierowany od A do B, $\vec{n} = \vec{R} / R$

- $\vec{\mu}^A$ trwały moment dipolowy monomeru A,
- $\vec{\mu}^B$ trwały moment dipolowy monomeru B,
- R odległość między monomerami A i B.

Energia dyspersyjna E_{disp} jest rezultatem oddziaływania indukcyjnego chwilowych multipoli powstających w wyniku kwantowych fluktuacji rozkładu ładunku elektrycznego. Energia dyspersyjna jest przejawem korelacji elektronowej zachodzącej między oddziałującymi monomerami, czyli oba monomery muszą posiadać elektrony, zawsze jest ujemna i daje efekt przyciągający. Występuje również w układach, które nie mają żądnych stałych momentów multipolowych. Dla dużych odległości międzymonomerowych R, E_{disp} zanika, zgodnie z poniższym wzorem:

$$E_{dis} \propto \frac{1}{R^6}$$

gdzie *R* to odległości między monomerami,

ponieważ dipole zawsze powstają pod wpływem fluktuacji.

 E_{dis} jest to poprawka na dyspersję D2 Grimme'a [90] zsumowana dla wszystkich par atomów międzycząsteczkowych, natomiast E_{rep} jest energią odpychającą – obie pochodzą z antysymetrycznego produktu orbitali spinowych monomeru B3LYP/6-31G(d,p) [91]. Wraz ze zmniejszającą się odległością międzyatomową wzrasta siła tego oddziaływania i na bliskich odległościach stanowić będzie efekt dominujący. Dla większych odległości oddziaływanie to zanika ekspotencjalnie, dlatego też do opisu tego rodzaju oddziaływań stosowane jest poniższe wyrażenie:

$$E_{ex} = A_e^{-BR}$$
,

gdzie A i B to stałe a R odległość międzyatomowa.

Energia polaryzacji, E_{pol} zawiera natomiast wkłady związane z delokalizacją chmury ładunku w obrębie tego samego monomeru. Jest sumą wyrażeń –½ α | F | 2, gdzie α są izotropowymi polaryzowalnościami atomów [92] lub jonów jednoatomowych [89], a pole elektryczne F jest obliczane dla każdego jądra atomowego z rozkładu ładunku drugiego monomeru. Oddziaływanie polaryzacyjne ma charakter przyciągający. Jest wynikiem wpływu, jaki jeden monomer ma na elektrony drugiego, prowadząc do zmian w rozmieszczeniu ładunków w cząsteczkach.

Optymalne wartości czterech współczynników skali w równaniu zostały określone przez kalibrację względem skorygowanych energii oddziaływań B3LYP-D2/6-31G(d,p) dla prawie 1800 par cząsteczka/jonów spośród 171 struktur krystalicznych. Średnie odchylenie bezwzględne tego modelu energii CE-B3LYP od wartości odniesienia wynosi -2,4 kJ/mol dla energii par, które obejmują zakres 3,75 MJ/mol [89].

Program PIXEL, pierwotnie opracowany przez Gavezzottiego [93], przyjmuje półempiryczne podejście, w którym cząsteczki w strukturze krystalicznej są reprezentowane przez bloki gęstości elektronowej i jądrowej podzielone na małe elementy objętości sześciennej zwane "pikselami". Gęstości elektronów cząsteczkowych są obliczane przy użyciu programu Gaussian [94] z użyciem wybranych metod obliczeniowych, głównie MP2 oraz B3LYP, zwykle z bazą funkcyjna 6-31G**. Energie elektrostatyczna między dwiema cząsteczkami można obliczyć, stosując prawo Coulomba do par pikseli z każdej cząsteczki i sumując wartości. Podobne podejście można zastosować do wkładów polaryzacyjnych, dyspersji i odpychania, aby uzyskać całkowitą energię międzycząsteczkową rozbitą na fizycznie znaczące składowe. Obliczenia przy użyciu programu PIXEL były stosowane m.in. do ilościowego badania i opisu syntonów molekularnych [45], halogenowego [95], wiązania pomogły wyjaśnić rolę oddziaływań międzycząsteczkowych i energii sieci dla polimorfów 5-metylo-2-[(2-nitrofenylo)amino]-3-tiofenokarbonitrylu [96], a także posłużyły do zidentyfikowania cech polimorfów racemicznych i homochiralnych związków organicznych, które czynią je konkurencyjnymi termodynamicznie [97-98].

Energie międzycząsteczkowe są wrażliwe na położenie atomów wodoru, a jeśli struktura krystaliczna została określona za metodami krystalograficznymi, odległości atomów wodoru powinny zostać znormalizowane do dokładniejszych typowych wartości obserwowanych przez dyfrakcję neutronową. Program Gaussian musi zostać uruchomiony lokalnie lub zdalnie przez użytkownika, aby wygenerować plik gęstości elektronowej, co może stanowić dodatkowe utrudnienie. Następnie po uruchomieniu programu PIXEL generowane są wyniki obliczeń energii całkowitej i poszczególnych jej składowych.

W programie CRYSTAL energię kryształu molekularnego uzyskuje się jako różnicę między energią całego układu, a sumą energii izolowanych cząsteczek. W celu obliczenia energii konieczne jest przygotowanie przez użytkownika pliku wsadowego i wprowadzenie do niego określonych komend. Wymagane jest przeprowadzenie dwóch typów obliczeń: energii całego kryształu oraz energii pojedynczej cząsteczki. Obliczenia przeprowadzane być mogą z użyciem różnych

metod obliczeniowych, głównie na poziomie HF lub DFT. Na poziomie DFT, energia całkowita układu jest obliczana w każdym cyklu iteracji SCF. Bazować można na strukturach krystalicznych kryształów pochodzących z bazy CSD. Dla danej, wyznaczonej eksperymentalnie, struktury krystalicznej wykonuje się obliczenia funkcji falowej. Obliczone energie całkowite, będące sumą energii elektronowej i energii odpychania jądrowego, umożliwiają obliczenie energii kohezyjnej kryształu zgodnie ze wzorem:

$$E_t = E_{bulk}/Z - E_{mo}$$

gdzie E_{bulk} to całkowita energia komórki elementarnej, Z to liczba cząsteczek w komórce elementarnej, a E_{mol} to całkowita energia cząsteczki w krysztale.

Wartość energii całkowitej uzyskana na odpowiednim poziomie obliczeń kwantowo-chemicznych może zostać następnie skorygowana, W celu uwzględnienia oddziaływań dyspersyjnych. W tym celu stosuje się tłumiony potencjał empiryczny -f(R)C6|R6) pierwotnie zaproponowany przez Grimme'a [90] później skalibrowany przez Civalleri i in. [99] w celu poprawy wiarygodności przewidywań energii dyspersji dla cząsteczek kryształów na poziomie wybranej metody obliczeniowej. W powyższym wyrażeniu R oznacza odległości miedzy atomami, a f(R) jest funkcja tłumienia, która uwzględnia podwójne zliczanie energii oddziaływań krótkiego zasięgu. Aby uniknąć przeszacowania siły oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach, energie kohezyjne (E_c) są dodatkowo korygowane o błąd superpozycji bazy metodą przeciwwagi zaimplementowany w kodzie CRYSTAL.

Obliczenia wykonywane przy użyciu programu PIXEL są podobne do tych z wykorzystaniem programu CrystalExplorer, ponieważ w obu tych podejściach jako rezultat obliczeń generowane są, poza energią całkowitą, poszczególne wkłady energii. CrystalExplorer daje porównywalne wyniki z programem PIXEL, pomimo innego podejścia kwantowo-chemicznego. Ponadto CrystalExplorer nie wymaga ingerencji w obliczenia gęstości elektronowej i jest on całkowicie zautomatyzowany. Podobnie jak w PIXEL-u, przeprowadzanie obliczeń energii przy użyciu programu CRYSTAL nie jest całkowicie zautomatyzowane. Użytkownik musi

samodzielnie przygotować plik wsadowy uwzględniający specyfikę danej cząsteczki i całego kryształu. Obliczenia z wykorzystaniem oprogramowania CrystalExplorer, PIXEL oraz CRYSTAL prowadzą jednak do zbliżonych wyników [100–102].

W celu przeprowadzenia obliczeń energii zaplanowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej został wybrany program CrystalExplorer – z uwagi na jego prostotę, relatywnie niedługi czas obliczeń oraz możliwość obliczania wartości poszczególnych wkładów energii tj. E_{ele}, E_{pol}, E_{dis}, oraz E_{rep}, co umożliwia wgląd w naturę analizowanych oddziaływań.
2. Uzasadnienie podjęcia tematyki badań oraz cele pracy

W Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w której wykonywałam swoją pracę doktorską, od wielu lat prowadzone są badania strukturalne wieloskładnikowych kryształów zawierających aromatyczne zasady azotowe, głównie pochodne akrydyny (rysunek 22) [40,68]. Związki te wykazują wiele intersujących właściwości leczniczych, takie jak: przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwmalaryczne, przeciwnowotworowe i inne, a mechanizm ich działania opiera się na interkalacji. Sama akrydyna jest również interesującym obiektem badań z punktu widzenia inżynierii krystalicznej. Jest ona zbudowana z trzech zespolonych pierścieni aromatycznych, w tym centralnego pierścienia heteroaromatycznego zawierającego atom azotu (rysunek 22). Obecność endocyklicznego atomu azotu oraz pierścieni aromatycznych, przy jednoczesnym braku innych grup funkcyjnych w rdzeniu, sprawia, że jest ona bardzo dobrym komponentem do otrzymywania wieloskładnikowych kryształów związków powstających w wyniku przeniesienia protonu (lub kokrystalizacji) z cząsteczek innych związków, w tym kwasów benzoesowych. Doświadczenie i wiedza na temat takich układów, jak również powyżej omówione właściwości kwasów nitrobenzoesowych były kluczowe W doborze składników tytułowych wieloskładnikowych kryształów.





 CH_3C

HN



akrydyna





9-aminoakrydyna

żółć akrydynowa



kwinakryna

amsakryna

akryflawina

Rys. 22. Wzory półstrukturalne wybranych akrydyn.

Mając na uwadze powyższe, głównym celem rozprawy były obliczenia energii oddziaływań (syntonów) z udziałem grup nitrowych w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwasy nitrobenzoesowe oraz aromatyczne zasady azotowe – w tym akrydyny. Celami szczegółowymi rozprawy była identyfikacja, obliczenia teoretyczne i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych przy użyciu programu CrystalExplorer, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych, w strukturach krystalicznych:

a) wieloskładnikowych kryształów z udziałem wybranych kwasów nitrobenzoesowych oraz aromatycznych zasad azotowych, zdeponowanych w krystalograficznej bazie CSD,

(b) kwasów nitrobenzoesowych podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi (–NO₂, –NH₂, –OH oraz -CH₃), zdeponowanych w bazie CSD oraz

(c) nowo otrzymanych, wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasów nitrobenzoesowych oraz akrydyny/pochodnych akrydyny, tj., dwóch soli: akrydyny i kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego oraz akrydyny i kwasu 2-metylo-3-nitrobenzoesowego, soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2), a także monohydratu kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2).

Dwa pierwsze cele szczegółowe miały na celu zidentyfikowanie oraz scharakteryzowanie syntonów, zwłaszcza z udziałem grup nitrowych oraz wyznaczenie zakresów energii oddziaływań między parami oddziaływujących ze sobą cząsteczek zaangażowanych w tworzenie tych syntonów. Realizacja trzeciego celu szczegółowego miała umożliwić identyfikację syntonów i porównanie otrzymanych wyników oraz opracowanie metodologii obliczeń dla wyżej wspomnianych kryształów wieloskładnikowych z udziałem akrydyn.

38

3. Metodologia

Syntezy związków

Syntezy wieloskładnikowych kryształów z udziałem akrydyn oraz kwasów nitrobenzoesowych, przeprowadzone zostały w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii UG w ramach prowadzonych projektów naukowych, według ogólnej procedury: reagenty mieszano ze sobą w odpowiednich stosunkach molowych (w przeliczeniu na 0,050 g akrydyny), rozpuszczano w układach rozpuszczalników o określonym stosunku objętościowym (całkowita objętość rozpuszczalników: 20-50 cm³) i ogrzewane pod chłodnicą zwrotną przez około 20 minut, a następnie pozostawione do powolnej ewaporacji rozpuszczalników na kilkanaście dni (tabela 3). W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano kryształy barwy żółtej (związki **1–3**) oraz krwistoczerwonej (związek **4**).

Związek	Substrat	Substrat	Stosunek	Rozpuszczalnik	Wydajność	tt
	А	В	molowy	(stosunek	reakcji	[°C]
			substratów	molowy	_	
				rozpuszcz.)		
1	akrydyna	kwas 3-metylo-	1:1	woda/metanol	>95%	217,3
		2-nitrobenzoesowy		(1:2)		
2	akrydyna	kwas 2-metylo-	1:1	woda/metanol	>95%	122,0
		3-nitrobenzoesowy		(1:1)		
3	akrydyna	kwas	1:2	woda/metanol	>90%	229,5
		2,4-dinitro-		(1:3)		
		benzoesowy				
4	akryflawina	kwas	1:2	woda	>95%	129,6
		3,5-dinitro-				
		benzoesowy				

Tab. 3. Skrócony opis syntez wieloskładnikowych kryształów z udziałem wybranych kwasów nitrobenzoesowych oraz akrydyn.

Badania krystalograficzne

Pomiary metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów dla nowo otrzymanych związków przeprowadzone zostały w Pracowni Krystalochemii Wydziału Chemii UG, w temperaturze pokojowej przy użyciu dyfraktometru Oxford Diffraction Gemini R ULTRA z detektorem Ruby CCD, z wykorzystaniem promieniowania Mo*K* α (λ = 0,71073 Å) (związki **1–2**) oraz promieniowania Cu*K*α (λ = 1,54184 Å) (związki **2–4**). Struktury rozwiązano metodami bezpośrednimi i udokładniono, odpowiednio przy użyciu programów SHELXS oraz SHELXL-2017 [103]. Atomy wodoru związane z atomami węgla rozmieszczono geometrycznie (komenda AFIX), w wyidealizowanych odległościach *d*(C–H) = 0,93 Å oraz z czynnikami drgań temperaturowych *U*_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C) (*d*(C–H) = 0,98 Å oraz *U*_{iso}(H) = 1,5*U*_{eq}(C) dla grup metylowych). Atomy wodoru związane z atomami azotu/tlenu zostały zlokalizowane na mapie różnicowej Fouriera i udokładnione bez więzów (*U*_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(N) oraz *U*_{iso}(H)=1,5 U_{eq}(O). Przy użyciu programu Mercury [77] wykonano rysunki dotyczące struktur krystalicznych analizowanych związków oraz wyselekcjonowano pary cząsteczek, których odległość między oddziaływującymi indywiduami wynosiła: *d*(D···A) < (suma promieni van der Waalsa + 0,2 Å), które następnie posłużyły do obliczeń teoretycznych.

Przegląd bazy CSD

W celu pozyskania struktur krystalicznych do obliczeń energii syntonów z udziałem grup nitrowych, dokonałam przeglądu bazy CSD (wersja 5.43, aktualizacja z marca 2022) [73–76]. Do obliczeń wyselekcjonowano struktury, które nie wykazywały nieuporządkowania, a współczynnik rozbieżności struktur był mniejszy niż 10%.

Obliczenia teoretyczne

Energie oddziaływań w sieci krystalicznej oraz poszczególnych jej wkładów (tj elektrostatycznego, polaryzacyjnego, dyspersyjnego i odpychającego) zostały obliczone przy pomocy oprogramowania CrystalExplorer17 [87] z wykorzystaniem funkcjonału B3LYP [104–105] oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d,p) [106–107]. Do obliczeń wykorzystano pliki .CIF jako pliki wsadowe. Wyznaczona została energia całkowita (E_{tot}) interakcji międzycząsteczkowych, wraz z poszczególnymi wkładami: elektrostatycznym (E_{ele}), polaryzacyjnym (E_{pol}), dyspersyjnym (E_{dis}) oraz odpychającym (E_{rep}), z zastosowaniem współczynników korekcyjnych: $k_{ele} = 1,019$, $k_{pol} = 0,651$, $k_{dis} = 0,901$ oraz $k_{rep} = 0,811$.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Identyfikacja, obliczenia teoretyczne i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych, w strukturach krystalicznych wieloskładnikowych kryształów z udziałem wybranych kwasów nitrobenzoesowych oraz aromatycznych zasad azotowych, zdeponowanych w bazie CSD

W celu identyfikacji syntonów molekularnych powstających z udziałem grup nitrowych w kryształach wieloskładnikowych do badań wybrane zostały wieloskładnikowe kryształy powstające z udziałem kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego oraz zasad aromatycznych. Wybór kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego był podyktowany kontynuacji chęcią badań przeprowadzonych przez Sikorskiego i Trzybińskiego [40].

W wyniku przeszukania bazy uzyskałam 11 struktur, takich związków, jak: odmiany polimorficzne kokryształu soli 9-aminoakrydyny z kwasem 3 2,4-dnitrobenzoesowym [REFCODE: AFORIY, AFORIY01, AFORIY02] [40], 2,4-dinitrobenzoesanu 4-karbamotioilo-2-etylopirydyny [EZEHEY [108]], 2,4-dinitrobenzoesanu izonikotynoamidu [GUYVUU, GUYVUU09 [109]], 2,4-dinitrobenzoesanu 3-hydroksypirydyny [IDUNOK [110]], 2,4-dinitrobenzoesanu 4-(dimetyloamino)pirydyny [KOBMAP [111]], 2,4-dinitrobenzoesanu chinaldyny [REHFIU [112]], 2-(pirydyna-2,4-dinitrobenzoesan-yloamino)pirydyny [TIRVUN [113]] oraz 2,4-dinitrobenzoesanu pirydyny [XESPEQ [114]]. Szczegółowo przeanalizowałam wszystkie oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe w każdej strukturze krystalicznej za pomocą programu Mercury stosując kryterium odległościowe D…A <(suma vdW + 0,2 Å) – zarówno dla wiązań wodorowych, jak i pozostałych oddziaływań. W rezultacie zidentyfikowałam dziesięć typów homosyntonów zawierających fragmenty nitroarenów (określonych jako I-X) siedem nich (I–VII) wcześniej zidentyfikowanych Ζ zostało i opisanych w literaturze (rysunek 23, tabele 4–5) [40].

41



*1 rezultat; ** E_{tot} = -17.0 kJ/mol w AFORIY, E_{tot} = -42.2 kJ/mol w XESPEQ, *** E_{tot} = -16.9 kJ/mol w AFORIY02, E_{tot} = -11,5 kJ/mol w EZEHEY

Rys. 23. 10 typów syntonów obejmujących oddziaływania między fragmentami nitroarenów w strukturach krystalicznych kryształów wieloskładnikowych utworzonych z kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego i związków heterocyklicznych zawierających azot zdeponowanych w bazie CSD oraz ich obliczone energie oddziaływań.

Tab. 4. Energia syntonów z udziałem grup nitrowych w strukturach krystalicznych wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego i związków heterocyklicznych zawierających azot zdeponowanych w bazie CSD.

REFCODE	Synton	d(D…	·A) [Å]	E_{ele}	E pol	E _{dis}	E rep	E _{tot} [kJ/mol]
	I	2,662	2,746	-6,9	-1,7	-13,8	10,1	-14,4
	V	3,281	-	-8,2	-1,5	-9,8	3,8	-15,9
AFORIY	V	3,127	-	-15,9	-2,3	-18,9	14,8	-25,8
	V	3,336	3,396	-0,4	-4,1	-39,4	17,8	-26,8
	VI	3,077	3,602	0,1	-3,2	-28,6	16,5	-17,0
	I	2,801	-	-11,6	-1,4	-7,1	4,1	-16,9
	II	2,590	-	-7,0	-1,1	-7,0	5,0	-11,2
		2,337	-	-6,9	-1,5	-6,4	13,8	-5,4
AFORIY01		2,563	-	-8,6	-2,2	-13,2	12,3	-14,6
		2,753	-	-2,7	-1,4	-16,8	11,2	-11,5
	IV	3,059	-	-9,7	-1,4	-10,9	6,2	-16,9
	V	3,036	-	-10,0	-1,9	-18,7	14,7	-19,2
	X	2,936	-	-12,9	-3,1	-44,0	27,7	-37,1
	I	2,798	-	-5,8	-1,7	-14,5	8,6	-14,6
	II	2,811	-	-3,5	-0,8	-7,0	3,7	-8,1
AFORIY02	V	3,107	3,215	-1,4	-2,2	-18,5	9,7	-13,2
	V	3,187	3,318	-13,8	-2,5	-15,6	9,0	-24,5
	VII	3,024	2,865	-2,4	-3,2	-25,9	17,0	-16,9
		2,548	-	-7,2	-2,0	-10,9	10,4	-12,1
FZEHEY	VII	3,015	-	1,4	-2,1	-20,4	10,1	-11,5
	X	3,122	-	-7,9	-3,0	-45,2	25,7	-34,1
	X	3,080	-	-17,2	-4,3	-52,5	34,6	-45,8
	I	2,598	-	-2,5	-1,4	-11,2	11,5	-6,3
GUYVUU		2,604	-	-7,8	-2,5	-16,8	9,8	-18,7
	VIII	2,547	3,190	-8,4	-2,6	-17,4	13,0	-17,9
GUYVUU09	I	2,659	-	-2,9	-0,9	-9,0	5,8	-7,9

	II	2,657	-	-2,8	-1,0	-10,0	6,8	-8,2
		2,551	2,683	-12,2	-2,5	-10,0	7,6	-18,7
	X	2,818	-	-17,0	-3,3	-44,6	31,7	-39,7
	X	2,967	-	-17,0	-3,3	-44,6	31,7	-39,7
IDUNOK	II	2,737	-	-11,4	-1,9	-10,5	6,1	-18,8
	IX	2,994	3,00	-3,5	-4,6	-46,6	26,7	-31,1
	I	2,840	-	2,0	-0,8	-9,1	4,3	-3,7
ковмар		2,618	-	-9,1	-1,9	-8,2	6,2	-14,4
	V	2,983	-	-18,9	-2,5	-19,2	18,8	-27,0
	X	2,963	-	-19,7	-4,6	-55,0	41,9	-46,2
	I	2,818	-	-11,7	-1,5	-12,3	5,9	-20,5
REHFIU	II	2,438	-	-9,5	-1,6	-8,2	10,0	-12,2
	X	2,971	-	-13,5	-4,3	-47,1	24,7	-43,2
TIRVUN	II	2,881	-	-5,0	-0,8	-4,3	1,6	-8,6
	X	3,065	-	-12,9	-2,5	-32,3	10,5	-37,1
	II	2,470	-	-8,5	-1,6	-7,4	8,0	-11,6
XESPEQ	VI	3,040	-	-19,3	-4,9	-44,4	33,1	-42,2
	X	2,934	-	-18,9	-3,4	-48,7	36,4	-42,5

Tab. 5. Syntony z udziałem grup nitrowych zidentyfikowane w strukturach krystalicznych wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasu
2,4-dinitrobenzoesowego i związków heterocyklicznych zawierających azot zdeponowanych w bazie CSD.

Refcode	Synton	d(D,	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
		2,662	2,746	-14,4
	V	3,281		-15,9
AFORIY	V	3,127		-25,8
	V	3,336	3,396	-26,8
	VI	3,077	3,602	-17,0



		3,059		-16,9
		3,036		-19,2
	X	2,936		-37,1
		2,798		-14,6
AFORIY02		2,811		-8,1
	V	3,107	3,215	-13,2



	x	3,080		-45,8
		2,598		-6,3
GUYVUU		2,604		-18,7
	VIII	2,547	3,190	-17,9
		2,659		-7,9
GUYVUU09		2,657		-8,2

	2,551	2,683	-18,7
X	2,818		-39,7
X	2,967		-39,7
II	2,737		-18,8
	2,994	3,00	-31,1

		2,840	-3,7
КОВМАР		2,618	-14,4
		2,983	-27,0
	×	2,963	-46,2
		2,818	-20,5
REHFIU		2,438	-12,2

	X	2,971	-43,2
TIRVUN		2,881	-8,6
	X	3,065	-37,1
		2,470	-11,6
XESPEQ		3,040	-42,2
	X	2,934	-42,5

Spośród zidentyfikowanych syntonów z udziałem grup nitrowych najwyższe energie miały syntony IX i X. Wartości energii oddziaływań syntonów I-VIII mieszczą się zwykle w przedziale -3,7 ÷ -27,0 kJ/mol, co potwierdza, że energia syntonów opartych na oddziaływaniach NO₂···H–X, NO₂···NO₂ i NO₂···π przyjmuje na ogół niskie wartości [41–57] [115–123]. Otrzymane rezultaty energii dla syntonu VI różnią się znacznie między sobą w zależności od odległości między oddziałującymi ze sobą cząsteczkami i wynoszą odpowiednio -42,2 kJ/mol dla krótszej i -17,0 kJ/mol dla dłuższej odległości. Znacznie wyższe są energie syntonów IX i X oparte na oddziaływaniach z udziałem grup nitrowych i karboksylowych/ karboksylanowych wspieranych przez oddziaływania $\pi \cdots \pi$ (dimerów kwas…kwas). W syntonach tych cząsteczki kwasu lub jony ułożone są "głowa do ogona – ogon do ręki" w syntonie IX (gdzie głowa to grupa karboksylowa, ogon to grupa nitrowa w pozycji meta-, podczas gdy ręka to grupa nitrowa w pozycji orto-) lub układają się "głowa do ogona", tworząc centrosymetryczny synton X. Energie tych syntonów mieszczą się w przedziale -31,1 ÷ -46,2 kJ/mol i są porównywalne z energiami heterosyntonów opartych na wiązaniach wodorowych o średniej mocy [11–18]. Należy wspomnieć, że w obu tych syntonach odległość D…A jest bliska sumy promieni van der Waalsa. Synton X występuje w większości analizowanych struktur krystalicznych, co pozwala stwierdzić, że synton ten jest preferowany w upakowaniu wieloskładnikowych kryształów utworzonych z kwasu 2,4-dnitrobenzoesowego i związków heterocyklicznych zawierających azot.

5.2. Identyfikacja, obliczenia teoretyczne i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych, w strukturach krystalicznych wybranych kwasów nitrobenzoesowych zdeponowanych w bazie CSD

W celu weryfikacji syntonów zidentyfikowanych w wieloskładnikowych kryształach z udziałem kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego oraz aromatycznych zasad azotowych oraz porównania wyliczonych dla nich energii, postanowiłam przeprowadzić taką samą jak powyższą analizę dla kwasów nitrobenzoesowych. W wyniku przeszukania bazy CSD uzyskałam 65 struktur kwasów nitrobenzoesowych, spośród których wyselekcjonowałam 21, podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi (–COOH, –OH, –NH₂, –CH₃), bądź atomem halogenu (tabela 6).

Tab. 6. Nazwy kwasów nitrobenzoesowych wybranych do analizy oddziaływa	ń
z udziałem grup nitrowych oraz ich REFCODE z bazy CSD.	

Lp.	Nazwa kwasu	REFCODE
1	kwas 2-nitrobenzoesowy	NBZOAO05
2	kwas 5-amino-2-nitrobenzoesowy	EWUKAI
3	kwas 4-bromo-2-nitrobenzoesowy	LIKNOL
4	kwas 3-chloro-2-nitrobenzoesowy	XICHAV
5	kwas 4-metylo-2-nitrobenzoesowy	IFUHAV
6	kwas 3-metylo-2-nitrobenzoesowy	JONPUZ
7	kwas 2-nitroizoftalowy	XUHBOU
8	kwas 3-nitroftalowy	WUXHUS
9	kwas 4-nitroizoftalowy	SAGZOR
10	kwas 2-(metoksykarbonylo)-6-nitrobenzoesowy	LEFKOY
11	kwas 2,4-dinitrobenzoesowy (polimorf I)	BAQLUD
12	kwas 2,4-dinitrobenzoesowy (polimorf II)	BIPJUF
13	kwas 2,5-dinitrobenzoesowy	DAJXUH
14	kwas 2,6-dinitrobenzoesowy	TIPHIL
15	kwas 2,4,6-trinitrobenzoesowy	SAWBUN
16	kwas 3,5-diamino-2,4,6-trinitrobenzoesowy	DACYEL
17	kwas 3,5-dihydroksy-2-nitrobenzoesowy	COWXUI
18	kwas 3,5-dihydroksy-2-nitrobenzoesowy hydrat	COWYAP
19	kwas 6-bromo-3,4-dimetoksy-2-nitrobenzoesowy	GADWER
20	kwas 4,6-dibromo-3-hydroksy-2-nitrobenzoesowy	VAYLUE
21	kwas 2,4-dichloro-6-nitrobenzoesowy	HIVCAR

Szczegółowo przeanalizowałam wszystkie oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe w każdej strukturze krystalicznej za pomocą programu Mercury stosując kryterium odległościowe D…A <(suma vdW + 0,2 Å) – zarówno dla wiązań wodorowych, jak i pozostałych oddziaływań.

W rezultacie zidentyfikowałam osiem spośród 10 wcześniej zidentyfikowanych w strukturach wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego syntonów (nie znaleziono syntonu VIII i VIII) (tabele 7–8, rysunek 24) oraz 5 nowych syntonów (tabele 7–8, rysunek 25).

Tab. 7. Energia syntonów supramolekularnych z udziałem grup nitrowych zidentyfikowanych w strukturach krystalicznych wybranych kwasów nitrobenzoesowych zdeponowanych w bazie CSD.

Refcode	Synton	d(DA) [Å]		E _{ele}	E pol	E _{dis}	E _{rep}	E _{tot} [kJ/mol]
	IV	3,041		-21,8	-4,2	-17,9	18,7	-30,2
NBZOA05		2,377		-5,1	-2,7	-9,3	8,2	-10,4
		2,651		-14,2	-3,0	-11,6	11,3	-20,4
	XV	2,327		-28,8	-5,7	-10,4	17,3	-33,0
EWUKAI	XV	3,208		-19,5	-3,9	-9,9	11,3	-25,2
	XI	3,658		4,7	-3,8	-42,5	24,2	-19,9
	XII	3,354		-4,4	-0,7	-8,9	11,0	-6,1
LIKNOL		2,533		-11,1	-1,9	9,5	11,5	-14,4
	IV	3,228		-0,9	-2,6	-22,8	17,6	-11,8
		2,761		-11,4	-2,8	-9,0	6,1	-18,1
XICHAV	XII	3,206	3,206	-5,2	-1,2	-10,2	8,7	-9,9
		2,532		-8,1	-1,9	-7,6	7,2	-12,1
	II	2,572		-10,3	-2,5	-9,6	7,2	-16,6
IFUHAV	V	3,039	3,039	-15,1	-6,1	-39,2	20,6	-42,0
	VI	3,048		-0,7	-2,4	-15,5	10,1	-9,9

	XI	3,918		-1,4	-2,2	-15,4	9,8	-10,5
JONPUZ	II	2,835		-12,5	-3,2	-11,0	9,7	-19,1
	VI	3,886	3,886	-12,2	-3,7	-26,9	16,0	-29,2
ХИНВОЦ	===	2,538		-13,1	-3,9	-10,0	10,3	-19,1
Xeribee	Х	3,128	3,128	-23,3	-6,3	-20,3	13,7	-38,5
		2,743		-9,8	-1,9	-7,9	6,0	-15,0
WUXHUS	VI	3,372	3,372	-21,8	-3,2	-10,6	18,6	-23,1
	XIV	2,807		-48,4	-13,0	-19,9	59,6	-41,3
	I	2,412	2,412	-21,8	-3,2	-10,6	18,6	-23,1
	I	2,890	2,890	-11,1	-2,4	-10,9	5,2	-19,7
SAGZOR	VI	2,888	2,888	-15,3	-4,6	-40,3	21,8	-41,2
0,102011	I	2,811		-9,5	-2,8	-13,2	10,3	-17,3
	X	3,388	3,388	-4,6	-3,7	-41,1	20,1	-31,0
LEEKOY	===	2,517		-19,1	-4,2	-13,1	14,0	-26,0
	XIV	3,290		-10,6	-2,9	-14,9	10,6	-19,8
	II	2,475		-12,0	-2,2	-8,4	10,0	-15,4
	XI	3,333		-7,8	-3,5	-28,4	14,5	-26,6
BAQLUD	Ι	2,824	2,824	-0,5	-0,7	-7,9	3,8	-5,6
	IV	3,077		-2,4	-2,1	-19,9	9,5	-15,6
	VI	4,012	4,012	-7,8	-1,5	-15,5	11,3	-15,9
	I	2,341		-11,5	-2,1	-8,3	10,1	-14,7
	XI	3,348		-7,9	-3,5	-28,0	14,2	-26,6
BIPJUF	IV	3,088		-2,0	-2,2	-20,0	9,8	-15,1
	I	2,665	2,665	-0,6	-0,7	-7,8	3,9	-5,6

	IV	2,970		-9,2	-3,6	-16,3	9,6	-20,7
DAJXUH	V	3,249	3,249	-14,5	-2,9	-12,1	9,9	-21,9
	VI	4,014	4,014	-12,3	-3,3	-18,3	16,2	-21,3
	Х	2,969	2,969	2,2	-6,4	-53,1	34,2	-27,5
	IV	2,742		-17,9	-3,3	-16,2	16,8	-25,1
TIPHIL	IV	3,155		-4,9	-1,8	-12,5	7,6	-12,7
	II	2,515		-5,8	-1,5	-6,5	5,6	-9,4
	XI	4,015		-3,1	-2,3	-11,5	10,5	-8,5
	XI	3,372		-8,0	-3,1	-33,6	23,2	-25,6
	IX	3,372		-8,0	-3,1	-33,6	23,2	-25,6
	IV	3,050		-2,0	-1,3	-17,3	9,7	-12,2
SAWBUN	IV	3,055		-9,7	-1,7	-14,9	8,5	-19,2
	II	2,846		-3,8	-0,6	-6,1	4,0	-7,3
DACYEL	IV	3,223		-7,8	-3,0	-17,7	18,8	-14,3
	I	2,550	2,550	-11,2	-1,5	-8,9	5,6	-17,3
	III	2,894		-51,4	-13,4	-10,7	54,7	-39,8
COWXUI	XI	3,843		-3,4	-3,9	-40,0	26,6	-24,9
	XI	4,124		-7,8	-3,3	-13,9	8,5	-17,6
	XIV	1,882		-41,5	-8,4	-7,2	44,7	-28,8

	111	2,898		-13,6	-1,1	-12,3	14,1	-17,1
	XI	3,982		-10,8	-1,2	-24,7	15,3	-24,3
COWYAP	XI	3,540		-13,1	-2,0	-10,6	21,3	-11,4
	111	2,338		-13,1	-2,0	-10,6	21,3	-11,4
	I	2,811	2,811	-2,2	-1,8	-8,7	3,8	-8,9
GADWER	II	3,068	2,789	-12,2	-3,3	-22,0	13,2	-26,4
ONDWEN	II	2,474		-8,7	-4,0	-17,5	15,9	-17,5
	XIII	3,369	3,369	0,3	-3,6	-40,4	22,6	-23,6
VAULUE	XII	3,138		0,0	-0,4	-3,3	0,4	-2,9
	XI	3,973		-21,8	-2,8	-30,4	28,6	-34,0
	111	2,565		-7,4	-1,6	-9,5	10,3	-11,0
HIVCAR	XII	3,453		-2,8	-1,0	-10,4	5,2	-9,5
	XIV	2,840		-15,4	-2,0	-35,1	20,5	-35,7
	XIII	3,221	3,221	-7,2	-0,7	-12,5	15,1	-9,7

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot}
				[kJ/mol]
	IV	3,041		-30,2
NBZOA05	III	2,377		-10,4
	III	2,651		-20,4

Tab. 8. Syntony z udziałem grup nitrowych zidentyfikowane w strukturach krystalicznych kwasów nitrobenzoesowych zdeponowanych w bazie CSD.

Refcode	Synton	d(D A) [Å]	E _{tot}
			[kJ/mol]
EWUKAI	XV	2,327	-33,0
	xv	3,208	-25,2
	XI	3,658	-19,9

Refcode	Synton	d(D,	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
	XII	3,354		-6,1
LIKNOL	III	2,533		-14,4
	IV	3,228		-11,8

Refcode	Synton	<i>d</i> (D	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
	III	2,761		-18,1
XICHAV	nowy XII	3,206	3,206	-9,9
	III	2,532		-12,1

Refcode	Synton	d(D…A	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
		2,572		-16,6
IFUHAV	V	3,039	3,039	-42,0
	XIV	3,048		-9,9

Refcode	Synton	<i>d</i> (D ,	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
	XI	3,918		-10,5
JONPUZ	II	2,835		-19,1
	VI	3,886	3,886	-29,2

Refcode	Synton	d(D [,]	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
ХИНВОИ		2,538		-19,1
	X	3,128	3,128	-38,5

Refcode	Synton	<i>d</i> (D ,	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
	III	2,743	2,743	-15,0
WUXHUS	VI	3,372	3,372	-23,1
	TIV	2,807		-41,3
		2,412	2,412	-23,1

Refcode	Synton	<i>d</i> (D)	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
SAGZOR		2,890	2,890	-19,7
	VI	2,888	2,888	-41,2
		2,811		-17,3
	x	3,388	3,388	-31,0

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
LEFKOY	III	2,517		-26,0
	XIV	3,290		-19,8

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
BAQLUD		2,475		-15,4
	XI	3,333		-26,6
	I	2,824	2,824	-5,6

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
BAQLUD	IV	3,077		-15,6
	VI	4,012	4,012	-15,9

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
		2,341		-14,7
BIPJUF	XI	3,348		-26,6
	IV	3,088		-15,1
		2,665	2,665	-5,6

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
	IV	2,970		-20,7
DAJXUH	V	3,249	3,249	-21,9
	VI	4,014	4,014	-21,3
Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
---------	--------	------------------------	-------	------------------------------
DAJXUH	x	2,969	2,969	-27,5

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
	IV	2,742	2,738	-25,1
TIPHIL	IV	3,155		-12,7
	I	2,515		-9,4

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
TIPHIL	XI	4,015		-8,5
	XI	3,372		-25,6

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
	Ε	3,050		-12,2
SAWBUN	IV	3,055		-19,2
	l	2,846		-7,3

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
	IV	3,223		-14,3
DACYEL		2,550	2,550	-17,3

Refcode	Synton	d(D […] A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
	III	2,894	-39,8
COWXUI	XI	3,843	-24,9
	XI	4,124	-17,6

Refcode	Synton	d(D A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
COWXUI	xiv	1,882	-28,8
	III	2,898	-17,1

Refcode	Synton	d(D A) [Å	E _{tot}] [kJ/mol]
	KI	3,982	-24,3
COWYAP	XI	3,540	-11,4
	III	2,338	-11,4

Refcode	Synton	<i>d</i> (D	A) [Å]	E _{tot} [kJ/mol]
		2,811	2,811	-8,9
GADWER	I	3,068	2,789	-26,4
	II	2,474		-17,5
	KIII	3,369	3,369	-23,6

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
VAULUE	XII	3,138		-2,9
	XI	3,973		-34,0

Refcode	Synton	d(D A) [Å]		E _{tot} [kJ/mol]
	II	2,565		-11,0
HIVCAR	KII	3,453		-9,5
	XIV	2,840		-35,7
	XIII	3,221	3,221	-9,7



E_{tot} = -5,6 ÷-23,1 kJ/mol





E_{tot} = -10,4 ÷ -26,0 kJ/mol*

* E_{tot} = -39,8 kJ/mol w COWXUI



V



** E_{tot} = -21,9 kJ/mol w DAJXUH, E_{tot} = -42,0 kJ/mol w IFUHAV



E_{tot}= -25,6 kJ/mol **** **** 1 rezultat



E_{tot} =-7,3 ÷ -26,4 kJ/mol



E_{tot} = -11,8 ÷ -30,2 kJ/mol



VI E_{tot} = -15,9 ÷ -29,2 kJ/mol *** *** E_{tot} = -41,2 kJ/mol w SAGZOR



E_{tot} = -27,5 ÷ -38,5 kJ/mol

Rys. 24. Syntony obejmujące oddziaływania z udziałem grup nitrowych w strukturach krystalicznych kwasów nitrobenzoesowych zdeponowanych w bazie CSD oraz ich obliczone energie oddziaływań.



XI

E_{tot} = -8,5 ÷ -34,0 kJ/mol



XIII

E_{tot} = -9,7 ÷ -23,6 kJ/mol*

E_{tot} = -2,9 ÷ -9,9 kJ/mol



XIV

E_{tot} = -19,8 ÷ - 41,3 kJ/mol** ** E_{tot} = -9,9 kJ/mol w IFUHAV





E_{tot} = -25,2 ÷ -33,0 kJ/mol ***

*** E_{tot} = -25,2 kJ/mol w EWUKAI, E_{tot} = -33,0 kJ/mol w EWUKAI

Rys. 25. Nowe syntony obejmujące oddziaływania z udziałem grup nitrowych zidentyfikowane w strukturach krystalicznych kwasów nitrobenzoesowych zdeponowanych w bazie CSD oraz ich obliczone energie oddziaływań.

Jak wcześniej wspomniano, w strukturach krystalicznych wybranych kwasów nitrobenzoesowych zidentyfikowałam osiem spośród wcześniej zidentyfikowanych 10 typów (nie występują syntony VII i VIII). Najczęściej występującym syntonem był synton III. Wartości energii w większości pokrywają się lub są zbliżone do energii wcześniej zidentyfikowanych syntonów. Różnice obserwowalne są dla syntonu II, gdzie dwie najwyższe wartości energii (-26,4 kJ/mol i -19,1 kJ/mol) pochodzą z oddziaływania pomiędzy grupą nitrową a atomem wodoru z grupy metylowej. W syntonie III najwyższa wartość będąca poza wcześniej wyznaczonym zakresem obserwowana jest dla oddziaływania pomiędzy grupą nitrową a atomem wodoru znajdującym się pomiędzy dwiema grupami hydroksylowymi. W syntonie V oddziaływanie o energii -42,0 kJ/mol jest obecne w parze o równoległym ułożeniu pierścieni aromatycznych. Obserwowalne w tych syntonach różnice w zakresach energii wynikają z faktu, iż wyżej wymienione pary cząsteczek wspomagane są także innymi rodzajami oddziaływań, głównie wiązaniami wodorowymi.

Wynikiem powyższej analizy była również identyfikacja 5 nowych syntonów (XI–XV). Najczęściej występującym był synton XI, to jest oddziaływanie N–O $\cdots\pi$. Wystąpiło ono w 11 spośród 72 analizowanych par cząsteczek dla struktur z bazy, ale – co ciekawe – nie wystąpił on w żadnej strukturze krystalicznej układów wieloskładnikowych - tylko w strukturach kwasów. Zakres energii całkowitej syntonu XI mieści się w przedziale -8,5 kJ/mol ÷ -34,0 kJ/mol, a najwyższa wartość wystąpiła strukturze kwasu 4,6-dibromo-3-hydroksy-2energii w nitrobenzoesowego, w której jako jedynej dla tego syntonu obecne są atomy halogenu. Drugim w kolejności najczęściej występującym nowym syntonem był synton XIV to jest pojedyncze oddziaływanie między grupą nitrową a karboksylową. Synton ten cechuja zazwyczaj wysokie wartości energii (-19,8 ÷ -41,3 kJ/mol), z wyjątkiem struktury IFUHAV (-9,9 kJ/mol), w której w pierścieniu oddziałującej grupy nitrowej nie występuje żaden inny (poza grupą karboksylową) podstawnik zawierający atom tlenu lub halogenu. Syntony XII i XIII to odpowiednio pojedyncze i podwójne oddziaływanie N–O···X, gdzie X to atom halogenu. Wyższą wartość energii (-23,6 kJ/mol) obserwuje się dla pary, w której pierścienie aromatyczne ułożone są równolegle. Synton XV jest pojedynczym oddziaływaniem $N_{(amino)}$ -H···O_(nitro) – w pewnym sensie jest on analogiem syntonu III, jednak cechują go o trochę wyższe wartości energii (-25,2 ÷ -33,0 kJ/mol).

5.3. Identyfikacja, obliczenia teoretyczne i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych, strukturach krystalicznych otrzymanych, w nowo wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasów nitrobenzoesowych oraz akrydyny/pochodnych akrydyny

Kolejnym zaplanowanym celem rozprawy była identyfikacja, obliczenia teoretyczne i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych przy użyciu programu CrystalExplorer, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych, w strukturach krystalicznych nowo otrzymanych, wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasów nitrobenzoesowych oraz akrydyny/pochodnych akrydyny, to jest: dwóch soli: akrydyny i kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego (**1**) oraz akrydyny i kwasu 2-metylo-3-nitrobenzoesowego (**2**), soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2) (**3**), a także monohydratu kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2) (**4**).

Struktury związków **1** oraz **2** zostaną omówione razem, gdyż wykazują one podobieństwo strukturalne – w cząsteczkach kwasów grupy nitrowa oraz metylowa są bowiem położone wymiennie w pozycjach 2 oraz 3 w pierścieniu aromatycznym.

Sól akrydyny z kwasem 3-metylo-2-nitrobenzoesowym (**1**) krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$ (tabele 9–10, rysunek 26), natomiast sól akrydyny z kwasem 2-metylo-3-nitrobenzoesowym (**2**) – w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$ (tabele 11–12, rysunek 27). W obu przypadkach cześć asymetryczną komórki elementarnej stanowi jeden kation akrydyny oraz jeden anion kwasu (rysunki 26a oraz 27a). W upakowaniu jonów w sieciach krystalicznych każdej ze struktur zidentyfikowałam 8 par oddziaływujących ze sobą cząsteczek (tabele 13–14, rysunki 28–29).



Rys. 26. Część asymetryczna komórki elementarnej (a) oraz upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej związku **1** – widok wzdłuż osi *a* (b).



Rys. 27. Część asymetryczna komórki elementarnej (a) oraz upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej związku **2** – widok wzdłuż osi *a* (b).

Tab. 9. Dane eksperymentalne dotyczące pomiarów dyfraktometrycznych dla

Wzór sumaryczny	$C_{21}H_{16}N_2O_4$
Masa molowa [g/mol]	360,36
Temperatura eksperymentu [K]	293(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1,54184
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ /n
a, [Å]	8,04258(15)
b, [Å]	8,96766(19)
c, [Å]	25,1316(6)
α, [°]	90
β, [°]	91,4018(19)
γ, [°]	90
V[ų]	1812,02(7)
Z	4
Gęstość teoretyczna kryształu p _{calc} [g·cm ⁻³]	1,321
Współczynnik absorpcji liniowej µ [mm ⁻¹]	0,764
Zakres pomiary kąta θ[°]	3,518 - 67,456
Liczba refleksów	21185 / 3259 [R _{int} = 0,399]
zmierzonych/niezależnych	
Kompletność pomiaru kąta θ [%]	99,8
Wskaźnik jakości udokładnienia (GOOF)	1,030
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0411;
refleksów obserwowanych [I>2sigma(I)]	wR2 = 0,1125
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0498;
wszystkich refleksów	wR2 = 0,1223

związku **1**.

Tab. 10. Parametry wiązań wodorowych występujących w sieci krystalicznej

związku **1**.

D-H…A	d(D–H) [Å]	d(H…A) [Å]	d(D…A) [Å]	<(D–H…A) [°]
N10–H10…O22	1,066(15)	1,496(15)	2,5605(17)	176,2(14)
C9–H9…O23 ⁱ	0,93	2,59	3,372(2)	142
C27–H27A····O26 ⁱⁱ	0,96	2,53	3,367(3)	146

Operacje symetrii: (i) 2-x, -y, -z; (ii) 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

Tab. 11. Dane eksperymentalne dotyczące pomiarów dyfraktometrycznych dla

Wzór sumaryczny	$C_{21}H_{16}N_2O_4$
Masa molowa [g/mol]	360,36
Temperatura eksperymentu [K]	293(2)
Długość fali promieniowania [Å]	1,54184
Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1
a, [Å]	7,6831(5)
b, [Å]	92,724(5)
c, [Å]	13,0723(6)
α, [°]	104,521(5)
β, [°]	101,242(7)
γ, [°]	94,879(5)
V [ų]	868,29(9)
Z	2
Gęstość teoretyczna kryształu p _{calc} [g·cm ⁻³]	1,378
Współczynnik absorpcji liniowej µ [mm ⁻¹]	0,797
Zakres pomiary kąta θ[°]	3,502 – 67,787
Liczba refleksów	17182 / 3105 [R _{int} = 0,0546]
zmierzonych/niezależnych	
Kompletność pomiaru kąta θ [%]	99,7
Wskaźnik jakości udokładnienia (GOOF)	1,021
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0494;
refleksów obserwowanych [I>2sigma(I)]	wR2 = 0,1350
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0675;
wszystkich refleksów	wR2 = 0,1532

związku **2**.

Tab. 12. Parametry wiązań wodorowych występujących w sieci krystalicznej

związku **2**.

D-H…A	d(D–H) [Å]	d(H…A) [Å]	d(D…A) [Å]	<(D–H…A) [°]
N10–H10…O22	1,10(3)	1,48(3)	2,570(2)	176(3)
C4–H4A…O27 ⁱ	0,93	2,59	3,354(3)	140

Operacje symetrii: (i) -x, 2-y, 1-z.



Rys. 28. Pary oddziałujących ze sobą cząsteczek w krysztale związku **1** oraz wyliczone dla nich energie oddziaływań.

Energia [kJ/r	mol]	E _{ele}	Epol	E_{dis}	E _{rep}	E _{tot}
Para 1	N–H…O	-111,8	-30,5	-22,9	157,2	-63,6
Para 2	С-Н…О	-8,9	-2,0	-7,9	8,8	-12,3
Para 3a	π…π	-6,6	-2,0	-64,0	40,5	-39,2
Para 3b	π…π	-6,6	-2,0	-64,0	40,5	-39,2
Para 4	N–O…H	-8,6	-2,5	-14,3	8,5	-18,2
Para 5	С–О…Н	-4,4	-0,9	-17,5	11,5	-13,4
Para 6	N–O…H	-9,4	-1,6	-19,5	15,1	-18,8
Para 7	N–O…H	-5,1	-1,0	-7,1	7,1	-7,9

Tab. 13. Wartości obliczonych energii odziaływań, wraz z poszczególnymiwkładami energetycznymi, występujących w strukturze związku 1.



Rys. 29. Pary oddziałujących ze sobą cząsteczek w krysztale związku **2** oraz wyliczone dla nich energie oddziaływań.

Energia [kJ/i	mol]	E _{ele}	E _{pol}	E_{dis}	E _{rep}	E _{tot}
Para 1	N–H…O	-103,7	-27,9	-21,1	150,7	-55,7
Para 2	С-О…Н	-7,9	-1,7	-7,3	7,0	-11,6
Para 3a	π…π	-8,5	-2,1	-68,9	48,6	-40,6
Para 3b	π…π	-3,1	-2,4	-55,6	34,2	-32,3
Para 4	N–O…H	-1,3	-0,9	-5,6	5,2	-3,8
Para 5	С-О…Н	-4,4	-0,7	-19,2	13,4	-13,6
Para 6	N-0…C	-1,5	-0,9	-11,5	3,1	-10,3
Para 7	N–O…H	-4,7	-1,9	-31,4	10,5	-27,2

Tab. 14. Wartości obliczonych energii odziaływań, wraz z poszczególnymiwkładami energetycznymi, występujących w strukturze związku 2.

W krysztale soli akrydyny i kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego cztery z wybranych par oddziałujących ze sobą cząsteczek to pary kwas 3-metylo-2nitrobenzoesowy---akrydyna (pary 1, 2, 4 i 5), a pozostałe pary obejmują dwie cząsteczki kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego (pary 6 i 7) oraz dwie cząsteczki akrydyny (pary 3A i 3B).

Spośród wszystkich par kwas 3-metylo-2-nitrobenzoesowy---akrydyna, najwyższa wartość energii całkowitej występuje w przypadku pary 1 (N–H---O, -63,6 kJ/mol), następnie pary 4 (N–O---H, -18,2 kJ/mol), pary 5 (oddziaływanie C–O---H, -13,4 kJ/mol) i pary 2 (C–H---O, -12,3 kJ/mol).

Energia oddziaływań międzycząsteczkowych w parze 1 jest znacznie większa od pozostałych (-63,6 kJ/mol), ale wyliczona energia jest zgodna z wcześniejszymi badaniami prowadzonymi w naszej grupie badawczej, które wskazują, że energie syntonów kwas benzoesowy…zasada aromatyczna mieszczą się w przedziale około -40 ÷ -60 kJ/mol.

Wśród par zawierających dwie cząsteczki kwasu 3-metylo-2nitrobenzoesowego, najwyższa wartość energii całkowitej występuje w przypadku pary 6 (oddziaływanie N–O…H, -18,8 kJ/mol), natomiast całkowita energia oddziaływań pary 7 wyniosła -7,9 kJ/mol (oddziaływania N–O…H).

Należy wspomnieć, że para 6 tworzy synton podobny do wcześniej zidentyfikowanego syntonu III (pojedyncze wiązanie wodorowe C–H···O_(nitro)), a energia oddziaływań między cząsteczkami w tym syntonie (-18,8 kJ/mol) mieści się w górnych wartościach energii obserwowanej dla syntonu III (-5,4 ÷ -18,7 kJ/mol). Z kolei para 7 tworzy synton analogiczny do wcześniej zidentyfikowanego syntonu II (pojedyncze wiązanie wodorowe C–H···O_(nitro)), a energia oddziaływań między cząsteczkami w tym syntonie (-7,9 kJ/mol) mieści się w dolnej granicy wartości energii dla syntonu II (-8,1 ÷ -18,8 kJ/mol).

Wśród par zawierających dwie cząsteczki akrydyny wartości energii całkowitej występujące w przypadku pary 3A i pary 3B wynoszą -39,2 kJ/mol (oddziaływania π…π między pierścieniami akrydyny).

Z kolei w krysztale soli akrydyny z kwasem 2-metylo-3-nitrobenzoesowym, cztery z wybranych par oddziałujących ze sobą cząsteczek to pary kwas 2-metylo-3-nitrobenzoesowy…akrydyna (pary 1, 2, 4 i 5), a pozostałe dwie pary obejmują dwie cząsteczki kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego (pary 6 i 7) oraz dwie cząsteczki akrydyny (pary 3A i 3B).

Spośród czterech par kwas 2-metylo-3-nitrobenzoesowy---akrydyna, największa wartość energii całkowitej występuje w przypadku pary 1 (N–H---O, -55,7 kJ/mol), następnie pary 5 (oddziaływanie C–O---H, –13,6 kJ/mol), pary 2 (C–O---H, –11,6 kJ/mol, a najniższą energię charakteryzuje się para 4 (N–O---H, -3,8 kJ/mol).

Spośród par zawierających dwie cząsteczki kwasu 2-metylo-3nitrobenzoesowego największa wartość energii całkowitej występuje w przypadku pary 7 (oddziaływanie N–O···H, –27,2 kJ/mol), a całkowita energia oddziaływań pary 6 wyniosła –10,3 kJ/mol (oddziaływanie N–O···C). Warto nadmienić, że para 6 tworzy centrosymetryczny synton analogiczny do wcześniej zidentyfikowanego syntonu X (ułożenie *głowa do ogona*), ale nie ma tu oddziaływań $\pi_{(kwas)}\cdots\pi_{(kwas)}$ między aromatycznymi pierścieniami cząsteczki kwasu - jest to związane z obecnością grupy metylowej w cząsteczce kwasu. Z tego też powodu energia oddziaływań między cząsteczkami w tym syntonie (-10,3 kJ/mol) jest mniejsza od obserwowanej w syntonie X (-34,1 ÷ -46,2 kJ/mol). Z kolei para 7 tworzy synton analogiczny do wcześniej zidentyfikowanego syntonu I (dwa wiązania wodorowe C-H···O_(nitro)), a energia oddziaływań między cząsteczkami w tym syntonie (-27,2 kJ/mol) w tym syntonie jest o około 7 kJ/mol większa od najwyższej obserwowanej w syntonie I (-3,7 ÷ -20,5 kJ/mol).

Wśród par zawierających dwie cząsteczki akrydyny, największa wartość energii całkowitej występuje w przypadku pary 3A (-40,6 kJ/mol), a całkowita energia oddziaływania pary 3B wynosi -32,3 kJ/mol (oddziaływania π…π między pierścieniami akrydyny).

Kolejnym badanym związkiem była sól akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoeswoym (stechiometria 1:2) (**3**). Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$ (tabele 15–16, rysunek 30), a część asymetryczną komórki elementarnej stanowi pół kationu akrydyny oraz jeden kation kwasu z protonem położonym w centrum symetrii (rysunek 30b).

W upakowaniu jonów w sieci krystalicznej związku zidentyfikowałam 7 par oddziaływujących ze sobą cząsteczek (rysunek 31, tabela 17).

Ze względu na to, że atom wodoru leży dokładnie w centrum symetrii musieliśmy opracować odpowiedni sposób przygotowania pliku wsadowego. Przeprowadzenie obliczeń bezpośrednio na podstawie otrzymanego w wyniku udokładnienie struktury pliku .CIF zakończyło się bowiem niepowodzeniem z powodu połówkowego (0,5) współczynnika atomu wodoru. W tym celu struktura związku została rozwiązana w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej *P*2₁. Poskutkowało to tym, że w asymetrycznej części komórki elementarnej znajdowała się cała cząsteczka akrydyny oraz dwie cząsteczki kwasu. W tej strukturze związku atom wodoru związany z atomem tlenu grupy karboksylowej kwasu dla dimeru kwasu został umieszczony dokładnie na środku odległości COO…H…OOC (komenda AFIX), podobnie jak atom wodoru związany z endocyklicznym atomem azotu N…H…OOC. Plik .CIF wygenerowany dla tak udokładnionej struktury posłużył nam jako plik wsadowy do obliczeń (rysunek 31, tabela 17). Tab. 15. Dane eksperymentalne dotyczące pomiarów dyfraktometrycznych dla

Wzór sumaryczny	$C_{27}H_{17}N_5O_{12}$
Masa molowa [g/mol]	603,46
Temperatura eksperymentu [K]	295
Długość fali promieniowania [Å]	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 ₁ /c
a, [Å]	10,1943(6)
b, [Å]	10,3355(4)
c, [Å]	13,3192(8)
α, [°]	90
β, [°]	110,512(7)
γ, [°]	90
V[ų]	1314,38(13)
Z	2
Gęstość teoretyczna kryształu ρ _{calc} [g⋅cm⁻³]	1,525
Współczynnik absorpcji liniowej µ [mm ⁻¹]	0,12
Zakres pomiary kąta θ[°]	2,904 – 25,000
Liczba refleksów zmierzonych/niezależnych	2311 / 1295 [R _{int} = 0,072]
Kompletność pomiaru kąta θ [%]	99,9
Wskaźnik jakości udokładnienia (GOOF)	0,917
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0519;
refleksów obserwowanych [I>2sigma(I)]	wR2 = 0,1146
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0958;
wszystkich refleksów	wR2 = 0,1248

związku **3**.

Tab. 16. Parametry wiązań wodorowych występujących w sieci krystalicznejzwiązku 3.

D–H…A	d(D–H) [Å]	d(H…A) [Å]	d(D…A) [Å]	<(D–H…A)
				[°]
N10–H10…O22	0,94(6)	2,09(5)	3,013(4)	165(5)
O23–H23…O23 ⁱ	1,22	1,22	2,441(3)	180
C9–H9…O22 ⁱⁱ	0,84	2,29	3,025(9)	145
C19–H19…O29 ⁱⁱⁱ	0,93	2,55	3,570(3)	140
C20–H20…O29 ⁱⁱⁱ	0,93	2,80	3,297(3)	138

Operacje symetrii: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) -x, -1/2+y, 1/2-z.



Rys. 30. Struktura molekularna (a), część asymetryczna komórki elementarnej (b) oraz upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej związku **3** (c). Wiązania wodorowe przedstawiono liniami przerywanymi, natomiast oddziaływania N–O···N, N–O···π i π···π liniami przerywanymi (atomy z etykietą A zostały wygenerowane przez symetrię).





E_{tot} = -40,7 kJ/mol Para 1



E_{tot} = -20,5 kJ/mol Para 3





E_{tot} = -4,9 kJ/mol Para 4



E_{tot} = -21,1 kJ/mol Para 6 (synton V)





Energia [kJ/mol]		E_{tot}	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}
Para 1	O23–H23…O22A	-40,7	-91,3	-22,2	-9,6	130,5
Para 2	N10-H10-O22	-66,1	-58,4	-19,0	-13,5	34,6
Para 3	N24–O26A…Cg1 N24–O26A…Cg2	-20,5	-4,1	-3,3	-26,8	15,6
Para 4	N27-O29…N10	-4,9	1,9	-1,4	-11,1	6,1
Para 5	C21–O22…N27 Cg4…Cg4	-42,2	-13,7	-5,8	-49,2	31,4
Para 6	N24–O25…N27 N27–O28…N24	-21,1	-13,1	-1,8	-15,7	12,5
Para 7	C19–H19…O29 C20–H20…O29	-13,2	-9,0	-1,8	-9,4	9,3

Tab. 17. Wartości obliczonych energii odziaływań, wraz z poszczególnymiwkładami energetycznymi, występujących w strukturze związku 3.

W krysztale soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym, trzy z wybranych par oddziałujących ze sobą cząsteczek to pary kwas 2,4-dinitrobenzoesowy---akrydyna (pary 2, 3 i 4), a pozostałe cztery pary obejmują aniony kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego (pary 1, 5, 6 i 7). Co ciekawe, w krysztale związku nie występują oddziaływania π ··· π , w przeciwieństwie do struktur wyżej opisanych metylonitrobenzoesanowych soli akrydyniowych – jest to ogólnie rzadko spotykany przypadek wśród kokryształów i soli akrydyny. Najwyższa wartość energii całkowitej obserwowana jest w przypadku pary 2 (-66,1 kJ/mol), a największy wkład w całkowitą energię oddziaływań tej pary elektrostatycznego – pochodzi z wkładu najwyższą wartość wkładu elektrostatycznego obserwuje się jednak w przypadku pary 1. Wśród pozostałych par oddziałujących ze sobą cząsteczek kwas 2,4-dinitrobenzoesowy---akrydyna, drugą co do wielkości wartość energii całkowitej obserwujemy w przypadku pary 3 (dwa oddziaływania N–O··· π , -20,5 kJ/mol), a najniższą dla pary 4 (N–O···N, -4,9 kJ/mol).

Wśród par obejmujących aniony kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego para 1 to monoanionowy dimer kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego, a energia tego związanego wiązaniem wodorowym dimeru wynosi -40,7 kJ/mol, co jest zgodne z wartościami podawanymi w literaturze. Z kolei w parach 5, 6 i 7 aniony oddziałują ze sobą przez dwa oddziaływania: C–O···N (para 5), N–O···N (para 6) oraz C–H···O (para 7). Najwyższa wartość całkowitej energii oddziaływań między cząsteczkami w wyżej wymienionych parach obserwowana jest w przypadku pary 5 (-42,2 kJ/mol) i jest to centrosymetryczny synton X (ułożenie *głowa do ogona*). Energie całkowite par 6 i 7, w których obserwowany jest odpowiednio synton V i II wynoszą: -21,1 kJ/mol (para 6) oraz -13,2 kJ/mol (para 7). Obie te wartości mieszczą się w środkowym przedziale wartości energii obliczonych dla wieloskładnikowych kryształów z udziałem aromatycznych zasad azotowych z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (-8,1 \div -18,8 kJ/mol dla syntonu II oraz E =-13,2 \div -27,0 kJ/mol dla syntonu V) i są zbliżone do literaturowych wartości energii oddziaływań z udziałem grup nitrowych [41–51]. Ostatnim analizowanym związkiem spośród wieloskładnikowych kryształów z udziałem akrydyn i kwasów nitrobenzoesowych był monohydrat kokryształu soli akryflawiny i kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego (stechiometria 1:2) (**4**) [124]. Co ciekawe, związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej *P*2₁ (tabele 18–19), a część asymetryczną komórki elementarnej stanowi jedna cząsteczka wody, kation akryflawiny oraz jeden kation i jedna cząsteczka kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego (rysunek 32).

W sieci krystalicznej związku zidentyfikowałam 13 par oddziaływujących ze sobą cząsteczek (rysunek 33, tabela 20). Podobnie jak w przypadku wyżej omówionej struktury soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoeswoym (1:2), przeprowadzenie obliczeń bezpośrednio na podstawie otrzymanego w wyniku udokładnienia struktury pliku .CIF zakończyło się niepowodzeniem. Wyniki obliczonych energii – zwłaszcza energie E_{ele} i E_{rep} – były znacznie zaniżone, a niektóre poszczególne wkłady energetyczne miały wartość 0 [124]. Podejmowaliśmy wiele prób obliczeń stosując różne podejścia, ale za każdym razem wyniki obliczeń energii były niezadowalające. Rozwiązanie tego problemu okazało się proste i podobne do zastosowanego poprzednio podejścia: wystarczyło umieścić atom wodoru pośrodku odległości między atomem tlenu grupy karboksylowej a atomem azotu grupy aminowej COO…H…N (endocykliczny atom azotu jest zmetylowany, a przeniesienie protonu ma miejsce między jedną z cząsteczek kwasu a grupą aminową – atom N17). Plik .CIF wygenerowany dla tak udokładnionej struktury posłużył nam jako plik wsadowy do ponownych obliczeń.

Wzór sumaryczny	$C_{28}H_{23}N_7O_{13}$
Masa molowa [g/mol]	665,53
Temperatura eksperymentu [K]	295
Długość fali promieniowania [Å]	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P21
a, [Å]	7,45320(17)
b, [Å]	8,26902(19)
c, [Å]	23,1876(6)
α, [°]	90
β, [°]	97,362(2)
γ, [°]	90
V[ų]	1417,29 (6)
Z	2
Gęstość teoretyczna kryształu p _{calc} [g⋅cm ⁻³]	1,560
Współczynnik absorpcji liniowej µ [mm ⁻¹]	0,13
Zakres pomiary kąta θ[°]	3,462 – 25,000
Liczba refleksów	18663/4966 [R _{int} = 0,026]
zmierzonych/niezależnych	
Kompletność pomiaru kąta θ [%]	99,6
Wskaźnik jakości udokładnienia (GOOF)	1,059
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0353;
refleksów obserwowanych [l>2sigma(l)]	wR2 = 0,0901
Wskaźnik rozbieżności (R) [%] dla	R1 = 0,0344;
wszystkich refleksów	wR2 = 0,0901

Tab. 18. Dane eksperymentalne dotyczące pomiarów dyfraktometrycznych
dla związku 4 .

Tab.19. Parametry wiązań wodorowych występujących w sieci krystalicznejzwiązku 4.

D–H···A	<i>d</i> (D–H) [Å]	d(H…A) [Å]	<i>d</i> (D⋯A) [Å]	<(D–H…A) [°]
O1W–H1W····O26A ⁱ	0,92(5)	2,02(5)	2,925(4)	167(4)
O1W–H2W····O25A ⁱⁱ	0,86(4)	2,46(4)	3,194(5)	144(5)
O1W–H2W····O26B ⁱⁱ	0,86(4)	2,45(5)	3,079(4)	131(4)
N15–H15A…O1W	0,88(4)	2,09(4)	2,966(4)	171(4)
N15–H15B …O29A ⁱⁱⁱ	0,85(4)	2,46(4)	3,227(3)	151(3)
N15–H15B …O32A ⁱ [∞]	0,85(4)	2,57(4)	3,121(3)	124(3)
N17–H17A …O26A	0,87(3)	2,17(4)	2,979(4)	155(4)
O25B–H25B…O25A	0,99(3)	1,46(3)	2,442(4)	176(4)
C2–H2A····O26B ⁱⁱ	0,93	2,42	3,330(4)	167
C5–H5AO26A	0,93	2,45	3,212(4)	139

Operacje symetrii: (i) -1+x, -1+y, z; (ii) -2+x, -1+y, z; (iii) 2-x, -1/2+y, -z; (iv) 1-x, -

1/2+y, 1-z.





032B

Cg4B



Rys. 33. Pary oddziałujących ze sobą cząsteczek w krysztale związku **4** oraz wyliczone dla nich energie oddziaływań.

Energia [kJ/	/mol]	E _{tot}	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}
Para 1	(N15–H15A…O1W	-19,3	-26,0	-6,1	-6,5	29,8
Para 2	N17–H17A…O26A	-88,9	-77,1	-22,7	-21,8	46,0
Para 3	O1W–H2W…O26B	-31,3	-94,3	-27,4	-9,5	157,1
Para 4a	N27A–O28A…N30A	-14,3	-7,2	-1,3	-11,2	6,5
Para 4b	N30B-O31B…N27B	-14,2	-7,0	-1,2	-10,9	5,8
Para 5a	N30A-O32A…Cg4A	-18,8	-10,4	-2,2	-18,2	15,8
Para 5b	N30B-O32B… <i>Cg</i> 4B	-12,4	-6,1	-1,6	-11,6	8,6
Para 6a	C22A–O25A…Cg1	-28,6	-1,4	-4,6	-39,0	16,6
Para 6b	N30B–O31B… <i>Cg</i> 3	-38,9	-5,8	-4,0	-58,2	33,8
Para 7a	N15–H15A····O32A	-12,2	-7,5	-1,7	-6,9	4,8
Para 7b	N15–H15A····O29A	-17,4	-13,3	-2,8	-11,0	13,5
Para 8a	O1W–H1W…O26A	-2,0	-9,1	-2,7	-7,7	26,5
Para 8b	O1W–H2W…O25A	-13,8	-11,4	-1,8	-4,7	5,9

Tab. 20. Wartości obliczonych energii odziaływań, wraz z poszczególnymiwkładami energetycznymi, występujących w strukturze związku 4.

W przypadku monohydratu kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym wszystkie zidentyfikowane oddziaływania międzycząsteczkowe można podzielić na dwie grupy: powstające z udziałem co najmniej jednej cząsteczki obdarzonej ładunkiem i miedzy nieposjadającymi ładunku cząsteczkami. W pierwszej grupie oddziaływań wkłady: elektrostatyczny (para 2, 7a, 8b), dyspersyjny (para 4a, 5a, 6a, 6b) oraz repulsywny (para 1, 3, 7b i 8a) są głównymi składowymi energii całkowitej tych oddziaływań. Największe wartości energii całkowitej w tej grupie obserwuje się kolejno w przypadku pary kwas 3,5-dinitrobenzoesowy…akryflawina (para 2; -88,9 kJ/mol), pary 6b (-38,9 kJ/mol), pary 3 (-31,3 kJ/mol) oraz pary 6a (-28,6 kJ/mol). Pary te utworzone sa miedzy kationem akryflawiny, a anionem kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego (para 6a i 6b) oraz obejmują monoanionowy dimer kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego tworzący się poprzez przez wiązanie wodorowe $O-H\cdots O$ (para 3). W przypadku pary 6a i 6b sąsiadujące ze sobą cząsteczki oddziałują ze sobą odpowiednio poprzez oddziaływania C–O··· π i N–O··· π . Pozostałe oddziaływania z grupy pierwszej (pary 1, 4a, 5a i 7–8) mają znacznie niższe energie, a wartości energii całkowitej obliczone dla nich wahają się od -19,3 do -12,2 kJ/mol – z wyjątkiem pary 8a, dla której wyliczona energia jest najmniejsza i wynosi -2,0 kJ/mol. Druga grupa sąsiadujących ze sobą związków, która nie zawiera cząsteczek obdarzonych ładunkiem, to dwie 4b i 5b. lch wartości energii całkowitej sa porównywalne pary (-14,2 i -12,4 kJ/mol odpowiednio dla 4b i 5b). W tym przypadku sąsiadujące ze sobą cząsteczki kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego oddziałują poprzez kontakty $N_{(nitro)}$ –O····N_(nitro) (para 4b) lub grupa –NO₂ z jednej cząsteczki oddziałuje z elektronami π pierścienia aromatycznego drugiej cząsteczki (para 5b). Główny wkład w całkowitą energię oddziaływań par 4b i 5b pochodzi z członu dyspersyjnego, niemniej, człon odpychający jak i człon elektrostatyczny (odpowiednio 5,8 i -7,0 kJ/mol dla pary 4b oraz 8,6 i –6,1 kJ/mol dla pary 5b) mają wpływ na wartość energii całkowitej. Obie pary cząsteczek 4a i 4b tworzą synton V, natomiast pary cząsteczek 5a i 5b tworzą synton XI – wartości energii otrzymane dla tych par mieszczą się w dolnych zakresach energii dla obu tych syntonów. Obliczone wartości energii oddziaływań $N_{(nitro)}$ –O···· $N_{(nitro)}$ i $N_{(nitro)}$ –O···· π są zbliżone do wartości literaturowych energii oddziaływań z udziałem grup nitrowych [41-51, 115-123].
5. Podsumowanie

Głównym celem rozprawy były obliczenia energii oddziaływań (syntonów) z udziałem grup nitrowych w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwasy nitrobenzoesowe oraz aromatyczne zasady azotowe – w tym akrydyny. W szczególności w ramach dysertacji przeprowadzona została identyfikacja, analiza oddziaływań międzycząsteczkowych i obliczenia teoretyczne przy użyciu programu CrystalExplorer. Cel ten został osiągnięty poprzez zrealizowanie trzech zadań.

Pierwszym identyfikacja zadaniem bvła oddziaływań międzycząsteczkowych oraz obliczenia energii syntonów z udziałem grup nitrowych w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwas 2,4-dinitrobenzoesowy oraz aromatyczne zasady azotowe w strukturach zdeponowanych w krystalograficznej bazie CSD. W wyniku przeszukania bazy otrzymałam 11 struktur, dla których wyselekcjonowałam 44 pary cząsteczek i obliczyłam dla nich energie oddziaływań, wraz z poszczególnymi wkładami energii. Na podstawie otrzymanych wyników zidentyfikowałam 10 typów syntonów powstających z udziałem grup nitrowych - w tym siedem wcześniej opisanych w literaturze. Najwyższe wartości energii zaobserwowane zostały dla syntonów IX i X i mieściły się one w przedziale około -30 ÷ -40 kJ/mol. Z kolei energie oddziaływań syntonów I-VIII mieszczą się najczęściej w przedziale -3,7 ÷ -27,0 kJ/mol, co potwierdza, że energia syntonów opartych na oddziaływaniach $NO_2 \cdots H-X$ i $NO_2 \cdots NO_2$ przyjmuje zwykle niskie wartości. Synton Х jest preferowanym syntonem w upakowaniu wieloskładnikowych kryształów utworzonych z kwasu 2,4-dnitrobenzoesowego i związków heterocyklicznych zawierających azot, ponieważ obserwuje się go w większości z analizowanych struktur.

Następnym zadaniem była identyfikacja oddziaływań międzycząsteczkowych oraz obliczenia energii syntonów z udziałem grup nitrowych w strukturach krystalicznych wybranych kwasów nitrobenzoesowych zdeponowanych w bazie CSD. W wyniku przeszukania bazy CSD uzyskałam 65 struktur kwasów nitrobenzoesowych, spośród których wyselekcjonowałam 21, podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi (–COOH, –OH, –NH₂, –CH₃), bądź

109

atomem halogenu. Dla tych struktur wyselekcjonowałam 72 pary cząsteczek i obliczyłam dla nich energie oddziaływań, wraz z poszczególnymi wkładami energii. W rezultacie zidentyfikowałam osiem spośród 10 typów syntonów wcześniej zidentyfikowanych w strukturach wieloskładnikowych kryształów z udziałem kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego (nie występował synton VII i VIII). Najczęściej występującym był synton III. Otrzymane wartości energii w większości odpowiadają energiom wcześniej zidentyfikowanych syntonów w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwasy nitrobenzoesowe oraz aromatyczne zasady azotowe. Wynikiem wyżej opisanej analizy była również identyfikacja 5 nowych syntonów (XI–XV). Najczęściej występującym spośród nich był synton XI (oddziaływanie N–O··· π). Wystąpił on w 11 parach oddziaływań spośród 72 analizowanych par cząsteczek dla struktur z bazy, a jego energia mieści się w przedziale -8,5 kJ/mol ÷ -34,0 kJ/mol. Najwyższa energia tego syntonu obserwowana jest dla struktury zawierającej atom halogenu. Warto podkreślić, że synton ten nie występował w strukturach wcześniej analizowanych kryształów wieloskładnikowych. Odchylenia od zakresów energii poszczególnych syntonów wynikają z różnorodności podstawników i orientacji pierścieni aromatycznych. Względnie duże wartości – do ok. -40 kJ/mol – przyjmowały energie wyliczone dla syntonów XIV i XV, które powstają w wyniku pojedynczych oddziaływań grupy nitrowej odpowiednio z grupą karboksylową oraz grupą aminową.

Ostatnim zadaniem była identyfikacja oddziaływań międzycząsteczkowych oraz obliczenia energii syntonów w nowo otrzymanych, wieloskładnikowych kryształach z udziałem kwasów nitrobenzoesowych oraz akrydyny/pochodnych akrydyny, to jest dwóch soli: akrydyny i kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego oraz akrydyny i kwasu 2-metylo-3-nitrobenzoesowego, soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2), a także monohydratu kokryształu soli akryflawiny z kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym (stechiometria 1:2).

W strukturze soli akrydyny i kwasu 3-metylo-2-nitrobenzoesowego zidentyfikowałam 8 par oddziałujących ze sobą cząsteczek. Najwyższa wartość energii całkowitej występuje w parze 1 (odziaływanie N–H…O, kwas 3-metylo-2nitrobenzoesowy…akrydyna) i wynosi -63,6 kJ/mol. Para 6 oraz para 7 tworzą

110

syntony analogiczne do zidentyfikowanych wcześniej syntonów odpowiednio III i II, a energie ich odziaływań mieszczą się w granicach wartości energii wyżej wymienionych syntonów.

W krysztale soli akrydyny z kwasem 2-metylo-3-nitrobenzoesowym spośród czterech par kwas 2-metylo-3-nitrobenzoesowy…akrydyna, największa wartość energii całkowitej występuje również w przypadku pary 1 (N–H…O; -55,7 kJ/mol). Para 6 tworzy z kolei synton analogiczny do wcześniej zidentyfikowanego syntonu X, jednak brak oddziaływań π_(kwas)…π_(kwas) między aromatycznymi pierścieniami cząsteczki kwasu, co skutkuje obniżeniem wartości jego energii (-10,3 kJ/mol). Para 7 tworzy synton analogiczny do syntonu I (dwa wiązania wodorowe C–H…O_(nitro)), a jego energia nieznacznie różni się od zakresu energii dla syntonu I (ok. -27 kJ/mol).

W obu powyższych strukturach energie oddziaływania par zawierających dwie cząsteczki akrydyny, to jest między którymi występują oddziaływania $\pi \cdots \pi$ między pierścieniami aromatycznymi, mieściły się w przedziale ok. -30 ÷ -40 kJ/mol.

W strukturze soli akrydyny z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (1:2) zidentyfikowałam 7 par oddziałujących ze sobą cząsteczek. Najwyższa wartość energii całkowitej obserwowana jest dla pary 2 (oddziaływanie N–H···O; ok. -66 kJ/mol). Energie całkowite par 6 i 7, w których obserwowany jest odpowiednio synton V i II wynoszą: -21,1 kJ/mol (para 6) oraz -13,2 kJ/mol (para 7). Obie te wartości mieszczą się w środkowym przedziale wartości energii obliczonych dla wieloskładnikowych kryształów z udziałem aromatycznych zasad azotowych z kwasem 2,4-dinitrobenzoesowym (-8,1 ÷ -18,8 kJ/mol dla syntonu II oraz -13,2 ÷ -27,0 kJ/mol dla syntonu V) i są zbliżone do literaturowych wartości energii oddziaływań z udziałem grup nitrowych. W przypadku tej struktury pokazałam również jakie podejście należy zastosować, gdy atom (cząsteczka) w sieci krystalicznej znajduje się w położeniu szczególnym – jest związana elementem symetrii w krysztale.

W strukturze monohydratu kokryształu soli akryflawiny i kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego (1:2) zidentyfikowałam 13 par oddziałujących ze sobą cząsteczek. Obliczenia energii dla tego związku wymagały zastosowania

111

odpowiedniego podejścia w celu uzyskania energii o akceptowalnych wartościach. Największa wartość energii całkowitej (ok. -90 kJ/mol) obserwowana jest w przypadku pary 2. Pary 4a i 4b tworzą synton V, natomiast pary cząsteczek 5a i 5b tworzą synton XI – wartości energii otrzymane dla tych par mieszczą się w dolnych zakresach energii dla obu tych syntonów.

Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej mają znaczenie poznawcze w zrozumieniu natury oddziaływań występujących w wieloskładnikowych kryształach zawierających kwasy nitrobenzoesowe oraz aromatyczne zasady azotowe, w szczególności powstających z udziałem grup nitrowych i mogą mieć znaczenie praktyczne – w projektowaniu nowych materiałów opartych na akrydynach i kwasach nitrobenzoesowych o pożądanej strukturze i właściwościach.

6. Literatura

[1] Pepinsky, R. (1955). Crystal engineering-new concept in crystallography. *Physical Review*, 100(3), 971-971.

[2] Desiraju, G. R. (1989). Crystal Engineering: The Design of Organic Solids. *Materials Science Monographs*, 54.

[3] Desiraju, G. R. (1995). Supramolecular synthons in crystal engineering—a new organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(21), 2311-2327.

[4] Braga, D. (2003). Crystal engineering, Where from? Where to? *Chemical Communications*, (22), 2751-2754.

[5] Aakeröy, C. B. (1997). Crystal engineering: strategies and architectures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 53(4), 569-586.

[6] Moulton, B., & Zaworotko, M. J. (2001). From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews*, *101*(6), 1629-1658.

[7] Desiraju, G. R. (2002). Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders. *Accounts of Chemical Research*, *35*(7), 565-573.

[8] Desiraju, G. R. (2007). Crystal engineering: a holistic view. *Angewandte Chemie International Edition*, *4*6(44), 8342-8356.

[9] Thakur, T. S., Dubey, R., & Desiraju, G. R. (2015). Intermolecular atom–atom bonds in crystals–a chemical perspective. *IUCrJ*, *2*(2), 159-160.

[10] Buckingham, A. D., Del Bene, J. E., & McDowell, S. A. C. (2008). The hydrogen bond. *Chemical Physics Letters*, *463*(1-3), 1-10.

[11] Desiraju GR and Steiner T (2001) *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford: Oxford University Press.

[12] Kollman, P. A., & Allen, L. C. (1972). Theory of the hydrogen bond. *Chemical Reviews*, *72*(3), 283-303.

[13] Gilli, G., & Gilli, P. (2009). *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory* (Vol. 23). Oxford: Oxford University Press.

[14] Jeffrey, G. A., & Saenger, W. (2012). *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer Science & Business Media.

[15] Aakeröy, C. B., & Seddon, K. R. (1993). The hydrogen bond and crystal engineering. *Chemical Society Reviews*, *22*(6), 397-407.

[16] Steiner, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, *41*(1), 48-76.

[17] Desiraju, G. R. (1996). The C– H···· O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design. *Accounts of Chemical Research*, 29(9), 441-449.

[18] Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., ... & Nesbitt, D. J. (2011). Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *83*(8), 1619-1636.

[19] Steed, J. W., & Atwood, J. L. (2022). *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons.

[20] Simard, M., Su, D., & Wuest, J. D. (1991). Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three-dimensional networks with large chambers. *Journal of the American Chemical Society*, *113*(12), 4696-4698.

[21] Arora, K. K., & Pedireddi, V. R. (2003). A rational study of crystal engineering of supramolecular assemblies of 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(24), 9177-9185.

[22] Vishweshwar, P., Nangia, A., & Lynch, V. M. (2003). Molecular complexes of homologous alkanedicarboxylic acids with isonicotinamide: X-ray crystal structures, hydrogen bond synthons, and melting point alternation. *Crystal growth & design*, *3*(5), 783-790.

[23] Shattock, T. R., Vishweshwar, P., Wang, Z., & Zaworotko, M. J. (2005). 18-Fold interpenetration and concomitant polymorphism in the 2: 3 Co-crystal of trimesic acid and 1, 2-bis (4-pyridyl) ethane. *Crystal growth & design*, *5*(6), 2046-2049.

[24] Shattock, T. R., Arora, K. K., Vishweshwar, P., & Zaworotko, M. J. (2008). Hierarchy of supramolecular synthons: persistent carboxylic acid…pyridine hydrogen bonds in cocrystals that also contain a hydroxyl moiety. *Crystal growth and design*, 8(12), 4533-4545.

[25] Goswami, P. K., Thaimattam, R., & Ramanan, A. (2013). Multiple crystal forms of p-Aminosalicylic acid: salts, salt Co-crystal hydrate, Co-crystals, and Co-crystal polymorphs. *Crystal growth & design*, *13*(1), 360-366.

[26] Aakeröy, C. B., Beatty, A. M., & Helfrich, B. A. (2002). A high-yielding supramolecular reaction. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(48), 14425-14432.

[27] Brunet, P., Simard, M., & Wuest, J. D. (1997). Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks with unprecedented structural integrity. *Journal of the American Chemical Society*, *119*(11), 2737-2738.

[28] Politzer, P., Lane, P., Concha, M. C., Ma, Y., & Murray, J. S. (2007). An overview of halogen bonding. *Journal of molecular modeling*, *13*, 305-311.

[29] Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., & Terraneo, G. (2016). The halogen bond. *Chemical Reviews*, *116*(4), 2478-2601.

[30] Allen, F. H., Lommerse, J. P. M., Hoy, V. J., Howard, J. A. K., & Desiraju, G. R. (1997). Halogen…O (Nitro) supramolecular synthon in crystal engineering: a combined crystallographic database and ab initio molecular orbital study. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, *53*(6), 1006-1016.

[31] Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S., & Politzer, P. (2007). Halogen bonding: The σ-hole: Proceedings of "Modeling interactions in biomolecules II", Prague, September 5th–9th, 2005. *Journal of molecular modeling*, *13*, 291-296.

[32] Meyer, E. A., Castellano, R. K., & Diederich, F. (2003). Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. *Angewandte Chemie International Edition*, *42*(11), 1210-1250.

[33] Sinnokrot, M. O., Valeev, E. F., & Sherrill, C. D. (2002). Estimates of the ab initio limit for π - π interactions: The benzene dimer. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(36), 10887-10893.

[34] Waters, M. L. (2002). Aromatic interactions in model systems. *Current Opinion in Chemical Biology*, 6(6), 736-741.

[35] Matthews, R. P., Welton, T., & Hunt, P. A. (2014). Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *16*(7), 3238-3253.

[36] Neel, A. J., Hilton, M. J., Sigman, M. S., & Toste, F. D. (2017). Exploiting noncovalent π interactions for catalyst design. *Nature*, *543*(7647), 637-646.

[37] Aliakbar Tehrani, Z., & Kim, K. S. (2016). Functional molecules and materials by π -interaction based quantum theoretical design. *International Journal of Quantum Chemistry*, 116(8), 622-633.

[38] Molčanov, K., Milašinović, V., & Kojić-Prodić, B. (2019). Contribution of different crystal packing forces in π -stacking: from noncovalent to covalent multicentric bonding. *Crystal growth & design*, 19(10), 5967-5980.

[39] Martinez, C. R., & Iverson, B. L. (2012). Rethinking the term "pistacking". *Chemical Science*, *3*(7), 2191-2201.

[40] Sikorski, A., & Trzybiński, D. (2013). Networks of intermolecular interactions involving nitro groups in the crystals of three polymorphs of 9-aminoacridinium 2, 4-dinitrobenzoate · 2, 4-dinitrobenzoic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1049, 90-98.

[41] Janiak, C. (2000). A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (21), 3885-3896.

[42] Thallapally, P. K., Katz, A. K., Carrell, H. L., & Desiraju, G. R. (2003). C–H··· O hydrogen bonds in molecular complexes of 1, 3, 5-trinitrobenzene with some N-heterocycles. *CrystEngComm*, 5(18), 87-92.

[43] Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimaru, T., & Mikami, M. (2006). Intermolecular interactions of nitrobenzene-benzene complex and nitrobenzene dimer: Significant stabilization of slipped-parallel orientation by dispersion interaction. *The Journal of chemical physics*, *125*(12).

[44] Montisci, F., Lanza, A., Casati, N., & Macchi, P. (2018). NO₂... NO₂ Contacts under Compression: Testing the Forces in Soft Donor–Acceptor Interactions. *Crystal Growth & Design*, *18*(12), 7579-7589.

[45] Dunitz, J. D., & Gavezzotti, A. (2012). Supramolecular synthons: Validation and ranking of intermolecular interaction energies. *Crystal Growth & Design*, *12*(12), 5873-5877.

[46] Roy, S., Bauza, A., Frontera, A., Banik, R., Purkayastha, A., Drew, M. G., ... & Das, S. (2015). Experimental observation and theoretical investigation of a novel Cd (II) complex with π -hole interactions involving nitro groups. *CrystEngComm*, *17*(21), 3912-3916.

[47] Mossakowska, I., & Wójcik, G. M. (2010). Supramolecular assemblies of singlesubstituted nitrobenzenes in their experimental and predicted crystal structures. *Journal of Molecular Structure*, 967(1-3), 119-130.

[48] Gagnon, E., Maris, T., Maly, K. E., & Wuest, J. D. (2007). The potential of intermolecular N \cdots O interactions of nitro groups in crystal engineering, as revealed by structures of hexakis (4-nitrophenyl) benzene. *Tetrahedron*, 63(28), 6603-6613.

[48] Deschamps, J. R., & Parrish, D. A. (2015). Stabilization of Nitro-Aromatics. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 40*(4), 506-513.

[49] Hrovat, D. A., Borden, W. T., Eaton, P. E., & Kahr, B. (2001). A computational study of the interactions among the nitro groups in octanitrocubane. *Journal of the American Chemical Society*, *123*(7), 1289-1293.

[50] Wozniak, K., He, H., Klinowski, J., Jones, W., & Grech, E. (1994). Attractive Interand Intramolecular N. cntdot.. cntdot.. cntdot. O Interactions in N, N-Dipicrylamine and Its Ionic Complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(51), 13755-13765.

[51] Platts, J. A., Howard, S. T., & Woźniak, K. (1995). Weak intermolecular interactions between nitrogen and oxygen atoms. *Chemical physics letters*, *232*(5-6), 479-485.

[52] Daszkiewicz, M. (2013). Importance of O… N interaction between nitro groups in crystals. *CrystEngComm*, *15*(48), 10427-10430.

[53] Sathya, K., Dhamodharan, P., & Dhandapani, M. (2018). Spectral, optical, thermal, Hirshfeld analysis and computational calculations of a new organic proton transfer crystal, 1H-benzo [d][1, 2, 3] triazol-3-ium-3, 5-dinitrobenzoate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *116*, 281-291.

[54] Balachandar, K. G., & Thangamani, A. (2020). A few insensitive energetic nitrogen rich compounds composed of substituted azoles and 3, 5-dinitrobenzoic acid: Synthesis, characterization, physicochemical, detonation properties and pyrolytic products. *Journal of Molecular Structure*, *1216*, 128249.

[55] Yang, Q., Ge, J., Gong, Q., Song, X., Zhao, J., Wei, Q., ... & Gao, S. (2016). Two energetic complexes incorporating 3, 5-dinitrobenzoic acid and azole ligands: Microwave-assisted synthesis, favorable detonation properties, insensitivity and effects on the thermal decomposition of RDX. *New Journal of Chemistry*, 40(9), 7779-7786.

[56] Shoaf, A. L., & Bayse, C. A. (2019). The effect of nitro groups on N 2 extrusion from aromatic azide-based energetic materials. *New Journal of Chemistry*, *43*(38), 15326-15334.

[57] Shankar, M., Raj, A. D., Purusothaman, R., Vimalan, M., Athimoolam, S., & Potheher, I. V. (2019). Studies on optical, electrical, mechanical and theoretical investigation of 4-nitro-benzoic acid (3-ethoxy-2-hydroxy-benzylidene)-hydrazide: A novel Schiff base organic NLO material. *Journal of Molecular Structure*, *1181*, 348-359.

[58] Pathrose, B. P., Prakash, A., Nampoori, V. P. N., Radhakrishnan, P., & Mujeeb, A. (2018). Investigations of the of Ag nanosol impact on the nonlinear optical properties of neutral red dye. *Optical and Quantum Electronics*, *50*, 1-12.

[59] Ma, Y., Teng, B., Cao, L., Zhong, D., Ji, S., Teng, F., ... & Tong, J. (2018). Growth, structural, thermal, dielectric and optical studies on HBST crystal: a potential THz emitter. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 190, 274-282.

[60] Asokan, P., & Kalainathan, S. (2017). Bulk crystal growth, optical, electrical, thermal, and third order NLO properties of 2-[4-(Diethylamino) benzylidene] malononitrile (DEBM) single crystal. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(40), 22384-22395.

[61] Vishweshwar, P., Nangia, A., & Lynch, V. M. (2003). Molecular complexes of homologous alkanedicarboxylic acids with isonicotinamide: X-ray crystal structures, hydrogen bond synthons, and melting point alternation. *Crystal Growth & Design*, *3*(5), 783-790.

[63] Zapata Arráez, F., & García Ruiz, C. (2021). Chemical classification of explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *51(7)*, 656–673

[64] Oliveira, M. A., & Borges Jr, I. (2019). On the molecular origin of the sensitivity to impact of cyclic nitramines. *International Journal of Quantum Chemistry*, *119*(8), e25868.

[65] Liu, X., Yang, Z., Wang, D., & Cao, H. (2016). Molecular structures and secondorder nonlinear optical properties of ionic organic crystal materials. *Crystals*, 6(12), 158.

[66] Bharathi, M. D., Ahila, G., Mohana, J., Chakkaravarthi, G., & Anbalagan, G. (2016). Structural, optical, thermal and mechanical characterization of an organic nonlinear optical material: 4-methyl-3-nitrobenzoic acid single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 98, 290-297.

[67] Diercks, C. S., & Yaghi, O. M. (2017). The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, *355*(6328), eaal1585.

[68] Sikorski, A., & Trzybiński, D. (2014). Synthesis and structural characterization of a cocrystal salt containing acriflavine and 3,5-dinitrobenzoic acid. *Tetrahedron Letters*, *55*(14), 2253-2255.

[69] Ghalla, H., Issaoui, N., Bardak, F., & Atac, A. (2018). Intermolecular interactions and molecular docking investigations on 4-methoxybenzaldehyde. *Computational Materials Science*, *149*, 291-300.

[70] Yang, C. K., Chen, W. N., Ding, Y. T., Wang, J., Rao, Y., Liao, W. Q., ... & Xiong, R. G. (2019). Directional intermolecular interactions for precise molecular design of a high-T c multiaxial molecular ferroelectric. *Journal of the American Chemical Society*, *141*(4), 1781-1787.

[71] Keshavarz, M. H. (2008). A simple correlation for predicting heats of fusion of nitroaromatic carbocyclic energetic compounds. *Journal of Hazardous Materials*, *150*(2), 387-393.

[72] An, C., Xin, J., Shi, L., Ma, W., Zhang, J., Yao, H., ... & Hou, J. (2019). Enhanced intermolecular interactions to improve twisted polymer photovoltaic performance. *Science China Chemistry*, *62*, 370-377.

[73] The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). https://www.ccdc.cam.ac.uk.

[74] Wood, P. (2015). 3D Printing: Easy as 1, 2, 3! The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). https://www.ccdc.cam.ac.uk/discover/blog/post-56/.

[75] Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., ... & Taylor, R. (2002). New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, *58*(3), 389-397.

[76] Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., & Ward, S. C. (2016). The Cambridge structural database. *Structural Science*, *72*(2), 171-179.

[77] Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., ... & Wood, P. A. (2008). Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, *41*(2), 466-470.

[78] Ugozzoli, F., & Massera, C. (2005). Intermolecular interactions between benzene and 1, 3, 5-triazine: a new tool for crystal engineering and molecular recognition. *CrystEngComm*, 7(18), 121-128.

[79] Thamotharan, S., Kothandapani, J., Selva Ganesan, S., Venkataramanan, N. S., Madan Kumar, S., Byrappa, K., ... & Robles, F. (2018). Quantitative analysis of intermolecular interactions in 2, 2'-((4-bromophenyl) methylene) bis (3-hydroxy-5, 5-dimethylcyclohex-2-en-1-one): insights from crystal structure, PIXEL, Hirshfeld surfaces and QTAIM analysis. *Journal of Chemical Sciences*, *130*, 1-14.

[80] Fu, F., Liao, K., Ma, J., Cheng, Z., Zheng, D., Gao, L., ... & Li, W. (2019). How intermolecular interactions influence electronic absorption spectra: insights from

the molecular packing of uracil in condensed phases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *21*(7), 4072-4081.

[81] Shishkina, S. V. (2019). Using of quantum-chemical calculations to molecular crystals studying. *Structural Chemistry*, *30*(5), 1565-1577.

[82] Boraei, A. T., Haukka, M., Sarhan, A. A., Soliman, S. M., & Barakat, A. (2021). Intramolecular hydrogen bond, hirshfeld analysis, AIM; DFT studies of pyran-2, 4dione derivatives. *Crystals*, *11*(8), 896.

[83] Mary, Y. S., Mary, Y. S., Rad, A. S., Yadav, R., Celik, I., & Sarala, S. (2021). Theoretical investigation on the reactive and interaction properties of sorafenib– DFT, AIM, spectroscopic and Hirshfeld analysis, docking and dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 330, 115652.

[84] Kruszyński, R. (2011). Propedeutyka kierunkowych oddziaływań miedzycząsteczkowych. Wiązania wodorowe, oddziaływania asocjacji warstwowej i wiązania halogenowe. *Zeszyty Naukowe*. *Chemia/Politechnika Łódzka*, (50), 5-47.

[85] Alhameedi, K., Karton, A., Jayatilaka, D., & Thomas, S. P. (2018). Bond orders for intermolecular interactions in crystals: charge transfer, ionicity and the effect on intramolecular bonds. *IUCrJ*, 5(5), 635-646.

[86] Bhowal, R., Biswas, S., Thumbarathil, A., Koner, A. L., & Chopra, D. (2018). Exploring the relationship between intermolecular interactions and solid-state photophysical properties of organic co-crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(14), 9311-9322.

[87] Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2017). *CrystalExplorer17, University of Western Australia, 2017*.

[88] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[89] Mackenzie, C. F., Spackman, P. R., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2017). CrystalExplorer model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems. *IUCrJ*, *4*(5), 575-587. [90] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, *27*(15), 1787-1799.

[91] Su, P., & Li, H. (2009). Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, *131*(1).

[92] Maroulis, G. (2006). *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the calculation of electric polarizability* (Vol. 1). World Scientific.

[93] Dunitz, J. D., & Gavezzotti, A. (2005). Molecular recognition in organic crystals: directed intermolecular bonds or nonlocalized bonding?. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(12), 1766-1787.

[94] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

[95] Carlucci, L., & Gavezzotti, A. (2017). A quantitative measure of halogen bond activation in cocrystallization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(28), 18383-18388.

[96] Funnell, N. P., Bull, C. L., Ridley, C. J., & Capelli, S. (2019). Structural behaviour of OP-ROY at extreme conditions. *CrystEngComm*, *21*(30), 4473-4483.

[97] Dunitz, J. D., & Gavezzotti, A. (2012). Proteogenic amino acids: Chiral and racemic crystal packings and stabilities. *The Journal of Physical Chemistry B*, *116*(23), 6740-6750.

[98] Gavezzotti, A. (2011). Efficient computer modeling of organic materials. The atom–atom, Coulomb–London–Pauli (AA-CLP) model for intermolecular electrostatic-polarization, dispersion and repulsion energies. *New Journal of Chemistry*, *35*(7), 1360-1368.

[99] Civalleri, B., Zicovich-Wilson, C. M., Valenzano, L., & Ugliengo, P. (2008). B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D*) as applied to molecular crystals. *CrystEngComm*, *10*(4), 405-410.

[100] Pawlędzio, S., Makal, A., Trzybiński, D., & Woźniak, K. (2018). Crystal structure, interaction energies and experimental electron density of the popular drug ketoprophen. *IUCrJ*, *5*(6), 841-853.

[101] Durka, K., Luliński, S., Jarzembska, K. N., Smętek, J., Serwatowski, J., & Woźniak, K. (2014). Competition between hydrogen and halogen bonding in the structures of 5, 10-dihydroxy-5, 10-dihydroboranthrenes. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, *70*(1), 157-171.

[102] Hoser, A. A., Kamiński, D. M., Matwijczuk, A., Niewiadomy, A., Gagoś, M., & Woźniak, K. (2013). On polymorphism of 2-(4-fluorophenylamino)-5-(2, 4-dihydroxybenzeno)-1, 3, 4-thiadiazole (FABT) DMSO solvates. *CrystEngComm*, *15*(10), 1978-1988.

[103] Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 71(1), 3-8.

[104] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, *38*(6), 3098.

[105] Becke, A. D (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98(7), 5648–5652.

[106] Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica Chimica Acta*, 28, 213-222.

[107] Hehre, W. J. (1976). Ab initio molecular orbital theory. *Accounts of Chemical Research*, 9(11), 399-406.

[108] Nechipadappu, S. K., & Trivedi, D. R. (2017). Pharmaceutical salts of ethionamide with GRAS counter ion donors to enhance the solubility. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96, 578-589.

[109] Saunders, L. K., Nowell, H., Hatcher, L. E., Shepherd, H. J., Teat, S. J., Allan, D. R., ... & Wilson, C. C. (2019). Exploring short strong hydrogen bonds engineered in organic acid molecular crystals for temperature dependent proton migration behaviour using single crystal synchrotron X-ray diffraction (SCSXRD). *CrystEngComm*, *21*(35), 5249-5260.

[110] Lynch, D. E., Lad, J., Smith, G., & Parsons, S. (1999). Molecular complexes of 3-hydroxypyridine with nitro-substituted aromatic and heterocyclic carboxylic acids. *Crystal engineering*, *2*(1), 65-77.

[111] Hosomi, H., Ohba, S., & Ito, Y. (2000). Charge-transfer complexes of 4-(dimethylamino) pyridine with 2, 4-, 3, 4-and 3, 5-dinitrobenzoic acid. *Acta Crystallographica* Section C: Crystal Structure Communications, 56(4), iuc0000072-e150.

[112] Rosli, M. M., Fun, H. K., Razak, I. A., Rodwatcharapiban, P., & Chantrapromma, S. (2006). 2-Methylquinolinium 2, 4-dinitrobenzoate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(4), o1221-o1223.

[113] Ding, X. H., Li, Y. H., Wang, S., Li, X. A., & Huang, W. (2013). Proton-transfer supramolecular salts based on proton sponge 2, 2'-dipyridylamine. *Journal of Molecular Structure*, *1051*, 124-131.

[114] Sobczyk, L., Lis, T., Olejnik, Z., & Majerz, I. (2000). The OHN hydrogen bonding in the adduct of 2, 4-dinitrobenzoic acid with pyridine. Low temperature X-ray diffraction and IR spectroscopic studies. *Journal of Molecular Structure*, *552*(1-3), 233-241.

[115] Bauzá, A., Mooibroek, T. J., & Frontera, A. (2015). Directionality of π -holes in nitro compounds. *Chemical Communications*, 51(8), 1491-1493.

[116] Huang, L., Massa, L., & Karle, J. (2008). Calculated interactions of a nitro group with aromatic rings of crystalline picryl bromide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *105*(37), 13720-13723.

[117] Medviediev, V., & Daszkiewicz, M. (2019). Structural, theoretic and spectroscopic analysis of 2-methyl-5-nitroaniline salts with various inorganic acids. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, *75*(6), 1003-1013.

[118] Bauzá, A., Sharko, A. V., Senchyk, G. A., Rusanov, E. B., Frontera, A., & Domasevitch, K. V. (2017). π -hole interactions at work: Crystal engineering with nitro-derivatives. *CrystEngComm*, 19(14), 1933-1937.

[119] Zhang, C. (2006). Investigation on the correlation between the interaction energies of all substituted groups and the molecular stabilities of nitro compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, *110*(51), 14029-14035.

[120] Giese, M., Albrecht, M., & Rissanen, K. (2015). Anion- π interactions with fluoroarenes. *Chemical Reviews*, *115*(16), 8867-8895.

[121] Daszkiewicz, M. (2013). Elementary graph-set descriptors in crystal structure comparison of 2-methyl-4-nitroanilinium hexachloridostannate (IV), bromide and two noncentrosymmetric chlorides. X-ray, vibrational and theoretical studies. *Crystal Growth & Design*, *13*(6), 2277-2285.

[122] Bauzá, A., Frontera, A., & Mooibroek, T. J. (2019). π-Hole Interactions Involving Nitro Aromatic Ligands in Protein Structures. *Chemistry–A European Journal*, *25*(58), 13436-13443.

[123] Domasevitch, K. V., Senchyk, G. A., & Krautscheid, H. (2020). Bulk polarity of 3, 5, 7-trinitro-1-azaadamantane mediated by asymmetric NO₂ (lone pair)····NO₂ (π -hole) supramolecular bonding. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 76(6), 598-604.

[124] Marczak, M., Biereg, K., Zadykowicz, B., & Sikorski, A. (2021). Structural characterization and theoretical calculations of the monohydrate of the 1: 2 cocrystal salt formed from acriflavine and 3, 5-dinitrobenzoic acid. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, *77*(*2*), 116-122.

Dorobek naukowy*

Publikacje obejmujące zakres rozprawy doktorskiej

 Marczak Maria, Biereg Kinga, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Synthesis, structural characterization and theoretical calculations of a monohydrated cocrystal salt formed from acriflavine and 3,5-dinitrobenzoic acid (1:2) Acta Crystallographica Section C – Structural Chemistry, 2021, vol. 77, nr 2, s.116-122.

DOI:10.1107/s2053229621000681 (IF = 0,979, Punktacja MNiSW = 140,0)

Pozostałe publikacje

 Czechowska Justyna, Kawecka Alicja, Romanowska Anna, Marczak Maria, Wityk Paweł, Krzymiński Karol, Zadykowicz Beata, Chemiluminogenic acridinium salts: a comparison study. Detection of intermediate entities appearing upon light generation, *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 187, s.102-112.

DOI:10.1016/j.jlumin.2017.02.068 (IF= 2,577, Punktacja MNiSW = 35,0)

<u>Rozdziały z monografii</u>

- Gdaniec Maria, Zadykowicz Beata, Nie wszystko złoto co się świeci: oznaczanie zawartości kofeiny i chininy w napojach metodami spektroskopowymi, w: XXXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii: publikacje pokonferencyjne / Sitkiewicz Sebastian (red.), 2014, Wrocław, Koło Naukowe Studentów Chemii "Allin", Politechnika Wrocławska, s.14-22, ISBN 978-83-940251-0-6
- Gdaniec Maria, Zadykowicz Beata, Storoniak Piotr, Spektroskopowe właściwości chromojonoforów, w: Chemia, cz. 3 / Leśny Jacek, Nyćkowiak Jędrzej (red.), Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, 2016, Poznań, Młodzi Naukowcy, s.26-30, ISBN 978-83-65362-87-2
- Gdaniec Maria, Zadykowicz Beata, Storoniak Piotr, Mechanizmy chemiluminescencji, w: Chemia, cz. 3 / Leśny Jacek, Nyćkowiak Jędrzej (red.), Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, 2016, Poznań, Młodzi Naukowcy, s.31-36, ISBN 978-83-65362-87-2
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Storoniak Piotr, Rozwój chemii kwantowej, w: Chemia, cz. 2 / Nyćkowiak Jędrzej, Leśny Jacek (red.), Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, 2017, Poznań, Młodzi Naukowcy, s.56-61, ISBN 978-83-65917-47-8 (Punktacja MNiSW = 5,0)
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Storoniak Piotr, Akrydyna i jej pochodne właściwości i zastosowania, w: Chemia, cz. 2 / Nyćkowiak Jędrzej, Leśny Jacek (red.), Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce, 2017, Poznań, Młodzi Naukowcy, s.49-55, ISBN 978-83-65917-47-8 (Punktacja MNiSW = 5,0)

Wystąpienia konferencyjne – referaty wygłoszone

- Gdaniec Maria, Zadykowicz Beata, Nie wszystko złoto co się świeci: oznaczanie zawartości kofeiny i chininy w napojach metodami spektroskopowymi, 2013, XXXVIII Ogólnopolska Szkoła Chemii "Chemia wciąga..." 2013
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Metody obliczeniowe w chemii, 2017, V Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa "Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój" 2017
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Akrydyna i jej pochodne właściwości i zastosowania, 2017, V Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa "Młodzi Naukowcy w Polsce - Badania i Rozwój" 2017
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Types of interactions in selected crystaline structures, 2018, XII Copernican International Young Scientists Conference 2018
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Przewidywanie struktur krystalicznych, 2018, III Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska 2018
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Analiza oddziaływań w cząsteczce kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego z użyciem obliczeń kwantowo-chemicznych, 2018, VI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii 2018

Wystąpienia konferencyjne – postery

- Zadykowicz Beata, Romanowska Anna, Gdaniec Maria, Kawecka Alicja, Czechowska Justyna, Krzymiński Karol, Nowe luminogenne pochodne wykorzystywane jako fragmenty luminogenne w indykatorach i znacznikach luminescencyjnych, 2016, 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2016
- Maria Gdaniec, Zadykowicz Beata, Zarzeczańska Dorota, Searching for new chemosensors among acridine derivatives, 2016, V Międzyuczelniane Sympozjum Biotechnologiczne "Symbioza" 2016
- Gdaniec Maria, Zadykowicz Beata, Jak powstaje chemiluminescencja?, 2016, III Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa "Młodzi Naukowcy w Polsce -Badania i Rozwój" 2016
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Oddziaływania międzycząsteczkowe obecne w kryształach, 2018, III Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska 2018
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Analysis of interactions in the crystal structure of 2,4-dinitrobenzoic acid using quantum chemistry methods, 2018, XII Copernican International Young Scientists Conference 2018
- Marczak Maria, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Oddziaływania międzycząsteczkowe w cząsteczce kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego, 2019, 61 Konwersatorium Krystalograficzne 2019

- Nowak Patryk, Marczak Maria, Sikorski Artur, Synthesis, structural characterization and theoretical calculations of interaction energies for pharmaceutical crystals derived from acridine and selected hydroxybenzaldehydes, 2022, Modeling and Design of Molecular Materials 2022
- Marczak Maria, Wiśniewski Jakub, Zadykowicz Beata, Sikorski Artur, Interactions containing nitro groups in the crystals formed from dinitrobenzoic acids and nitrogen containing heterocycles, 2022, Modeling and Design of Molecular Materials 2022

Projekty badawcze

- Projekt finansowany przez Uniwersytet Gdański w ramach programu "Badania Młodych Naukowców" nr 538-8220-B763-17, Analiza oddziaływań w cząsteczce kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego z użyciem obliczeń kwantowo-chemicznych, 2018, kierownik projektu
- Projekt finansowany przez Uniwersytet Gdański w ramach programu "Badania Młodych Naukowców" nr 538-8220-B286-18/19, Analiza oddziaływań w cząsteczce kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego z zasadami organicznymi przy użyciu obliczeń kwantowo-chemicznych oraz analizy rentgenograficznej, 2019, kierownik projektu

*(nazwisko panieńskie Gdaniec)