

Otrzymywanie i badania strukturalne kokryształów *trans*-1,2-cykloheksanodiolu z wybranymi aminami

Anna Sadocha

Promotor: dr. hab. Łukasz Dobrzycki

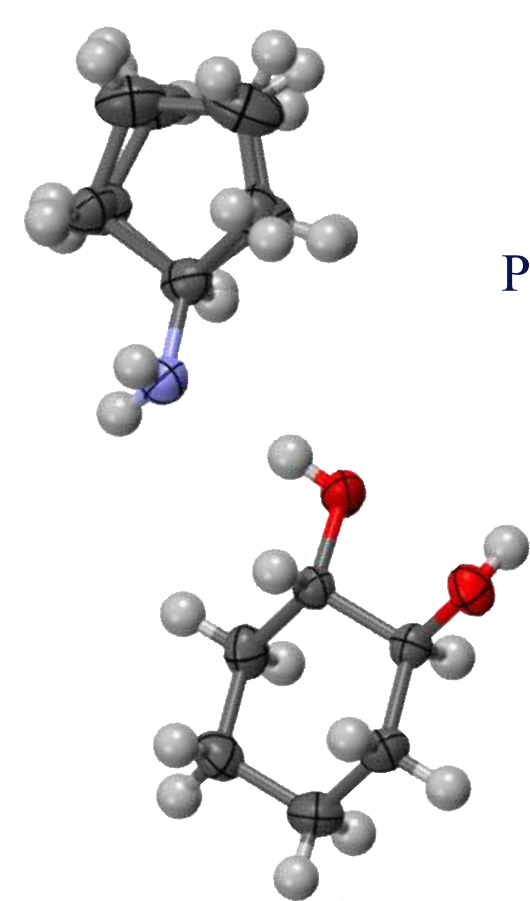
Wydziałowe Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego

Zakład Chemii Teoretycznej i Strukturalnej

Wyniki

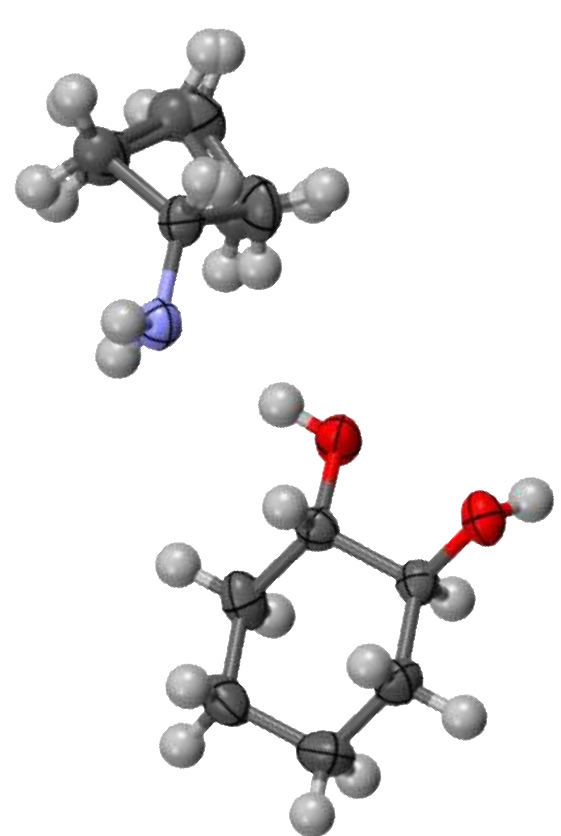
Kokryształ z C6A krystalizuje w grupie $P\bar{1}$, natomiast kokryształy z C3A, C4A i C5A krystalizują w grupie $P2_1/c$. Na poniższych rysunkach przedstawiono części niezależne komórki elementarnej każdej ze struktur. Elipsoidy drgań termicznych zaprezentowane zostały na poziomie prawdopodobieństwa wynoszącym 50%. Struktura z cykloheksyloaminą jest uporządkowana, w pozostałych strukturach natomiast występuje nieporządek w obrębie cząsteczek aminy – we wszystkich układach oraz cząsteczki diolu – w strukturze z C3A. Ponadto należy dodać, że monokryształ udało się uzyskać jedynie w układzie z C5A, w pozostałych przypadkach związki krystalizują w formie różnie względem siebie zorientowanych domen jako oligokryształy. Dodatkowo kryształ zawierający C6A jest zbliżony przez pseudomeroedrię sieci.

trans-1,2-cykloheksanodiol : cyklopentylamina 1 : 1



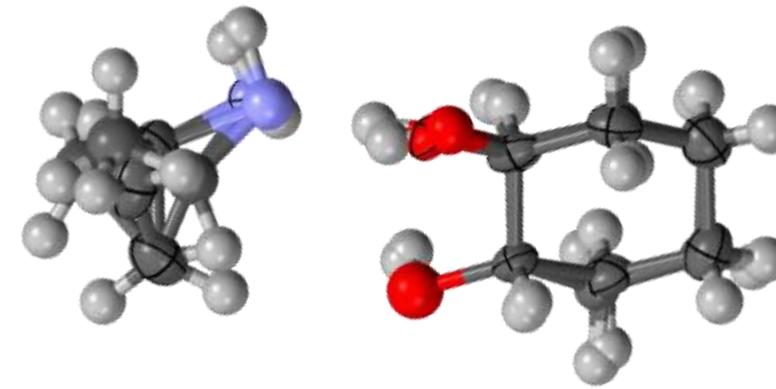
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	$a = 11.9693(17) \text{ \AA}$ $b = 12.0876(12) \text{ \AA}$ $c = 8.8418(12) \text{ \AA}$ $\beta = 106.908(6)^\circ$
Temperatura	240 K
Objętość	1223.9(3) \AA^3
Gęstość	1.092 g/cm ³
R [I>2 σ (I)]	3,56 %
GoF F ²	1,074
Kompletność	100,0 %

trans-1,2-cykloheksanodiol : cyklobutyloamina 1 : 1



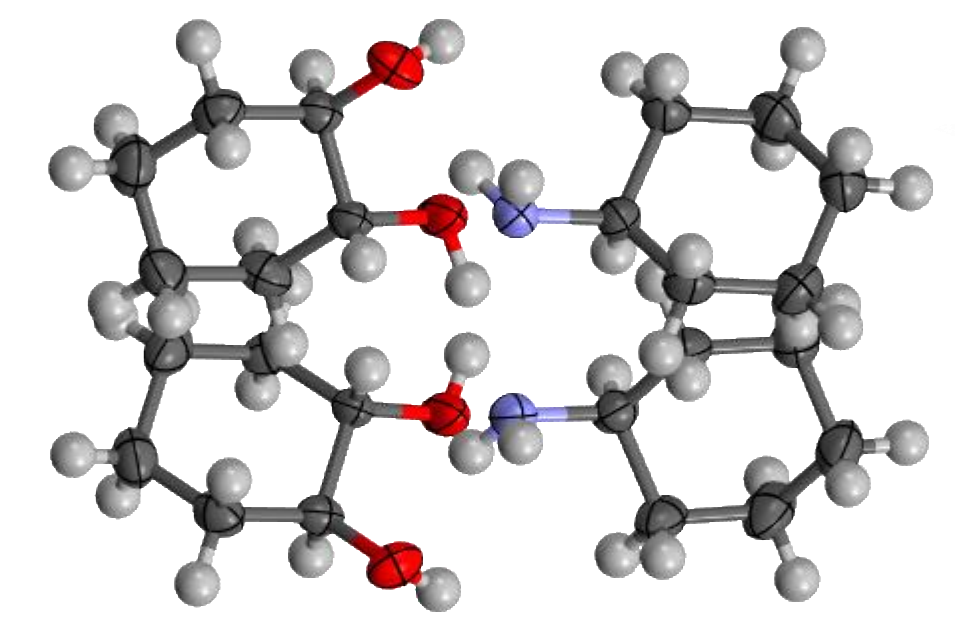
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	$a = 11.0784(4) \text{ \AA}$ $b = 12.2423(4) \text{ \AA}$ $c = 8.9171(2) \text{ \AA}$ $\beta = 112.3680(10)^\circ$
Temperatura	240 K
Objętość	1118.39(6) \AA^3
Gęstość	1.112 g/cm ³
R [I>2 σ (I)]	3,69 %
GoF F ²	1,046
Kompletność	99,7 %

trans-1,2-cykloheksanodiol : cyklopropylamina 1 : 1



Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	$a = 6.1070(2) \text{ \AA}$ $b = 19.9759(10) \text{ \AA}$ $c = 8.5733(4) \text{ \AA}$ $\beta = 98.9930(10)^\circ$
Temperatura	220 K
Objętość	1033.02(8) \AA^3
Gęstość	1.114 g/cm ³
R [I>2 σ (I)]	4,32 %
GoF F ²	1,078
Kompletność	94,3 %

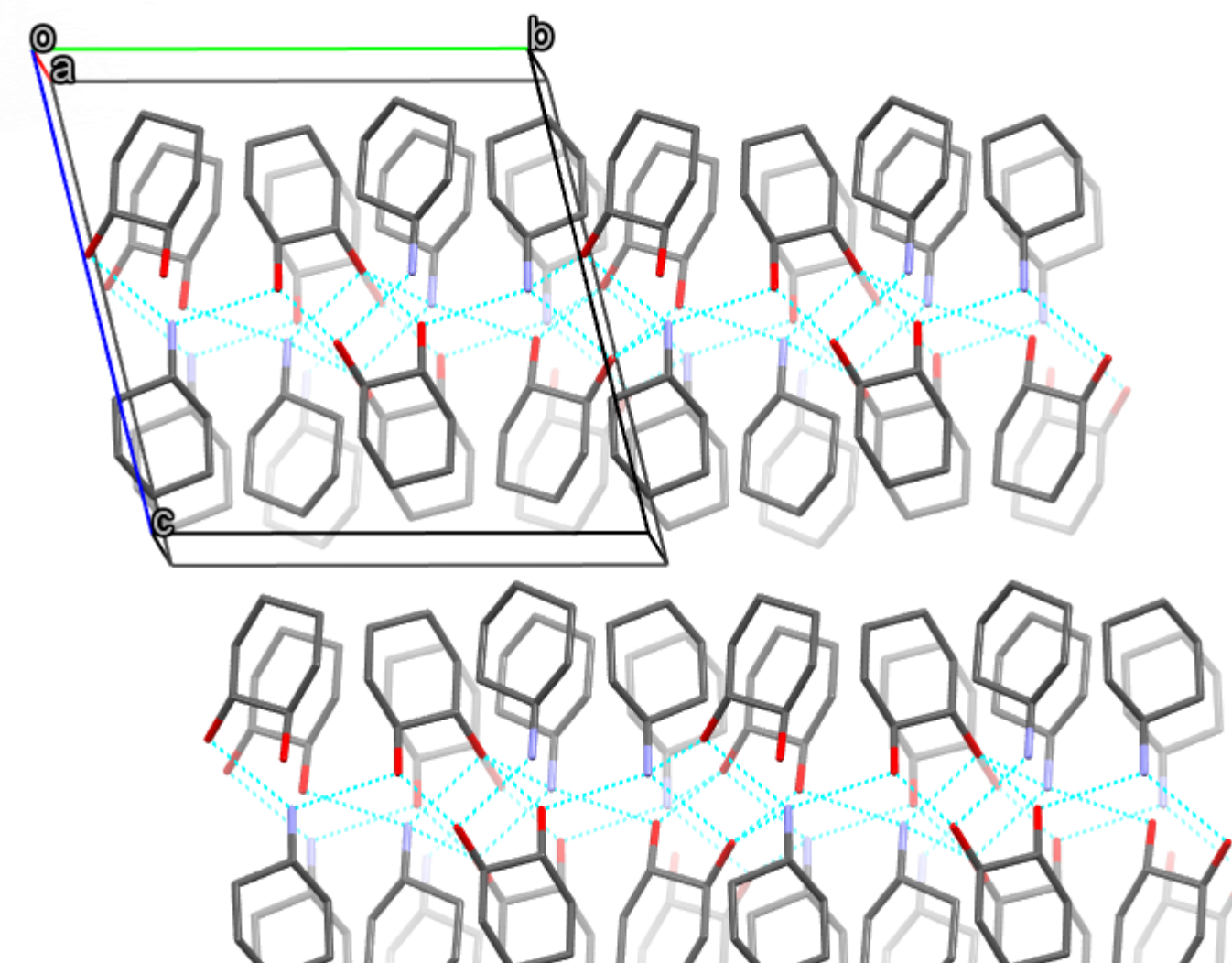
trans-1,2-cykloheksanodiol : cykloheksyloamina 1 : 1



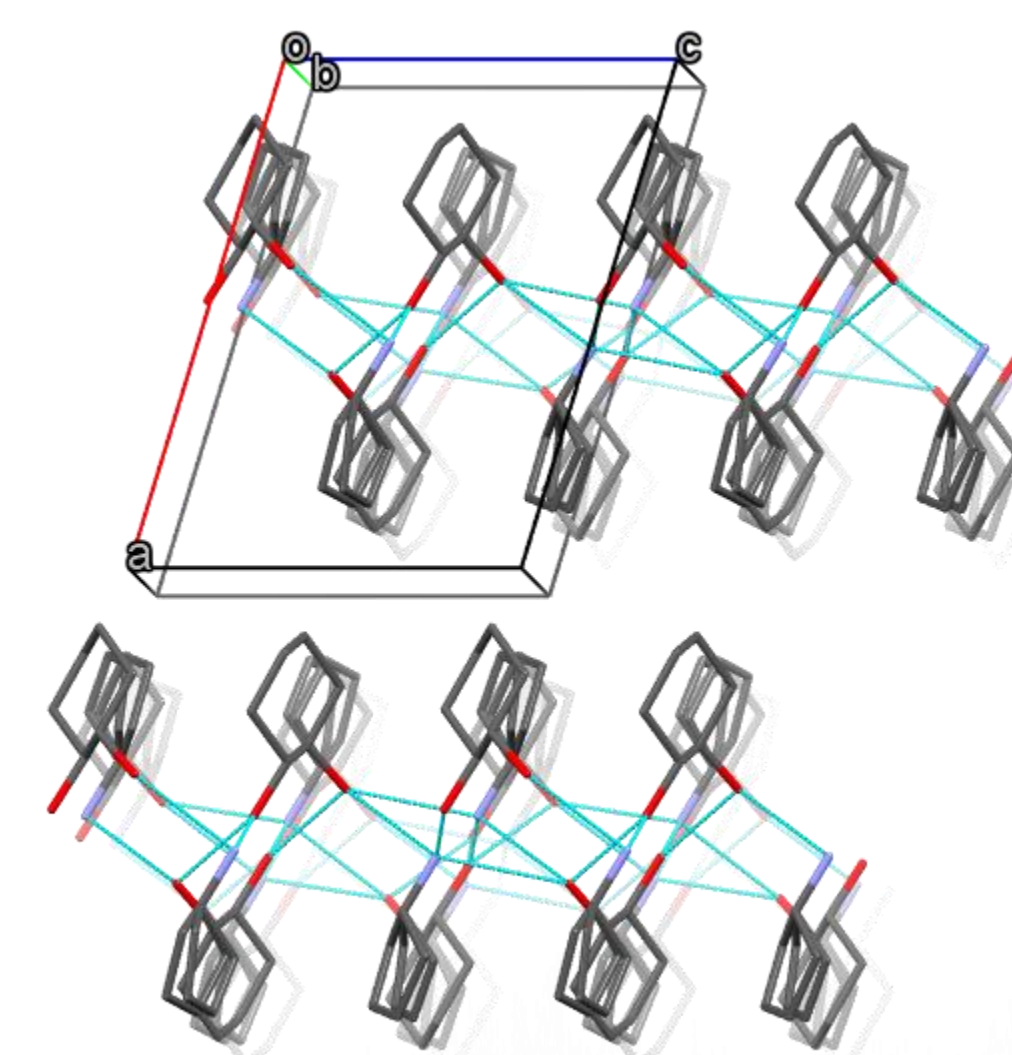
Grupa przestrzenna	$P\bar{1}$
Parametry komórki elementarnej	$a = 9.0162(5) \text{ \AA}$ $b = 12.2022(5) \text{ \AA}$ $c = 12.2458(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.1100(10)^\circ$ $\beta = 85.692(2)^\circ$ $\gamma = 89.7770(10)^\circ$
Temperatura	260 K
Objętość	1304.02(12) \AA^3
Gęstość	1.097 g/cm ³
R [I>2 σ (I)]	4,80 %
GoF F ²	1,114
Kompletność	92,0 %

Motywy strukturalne

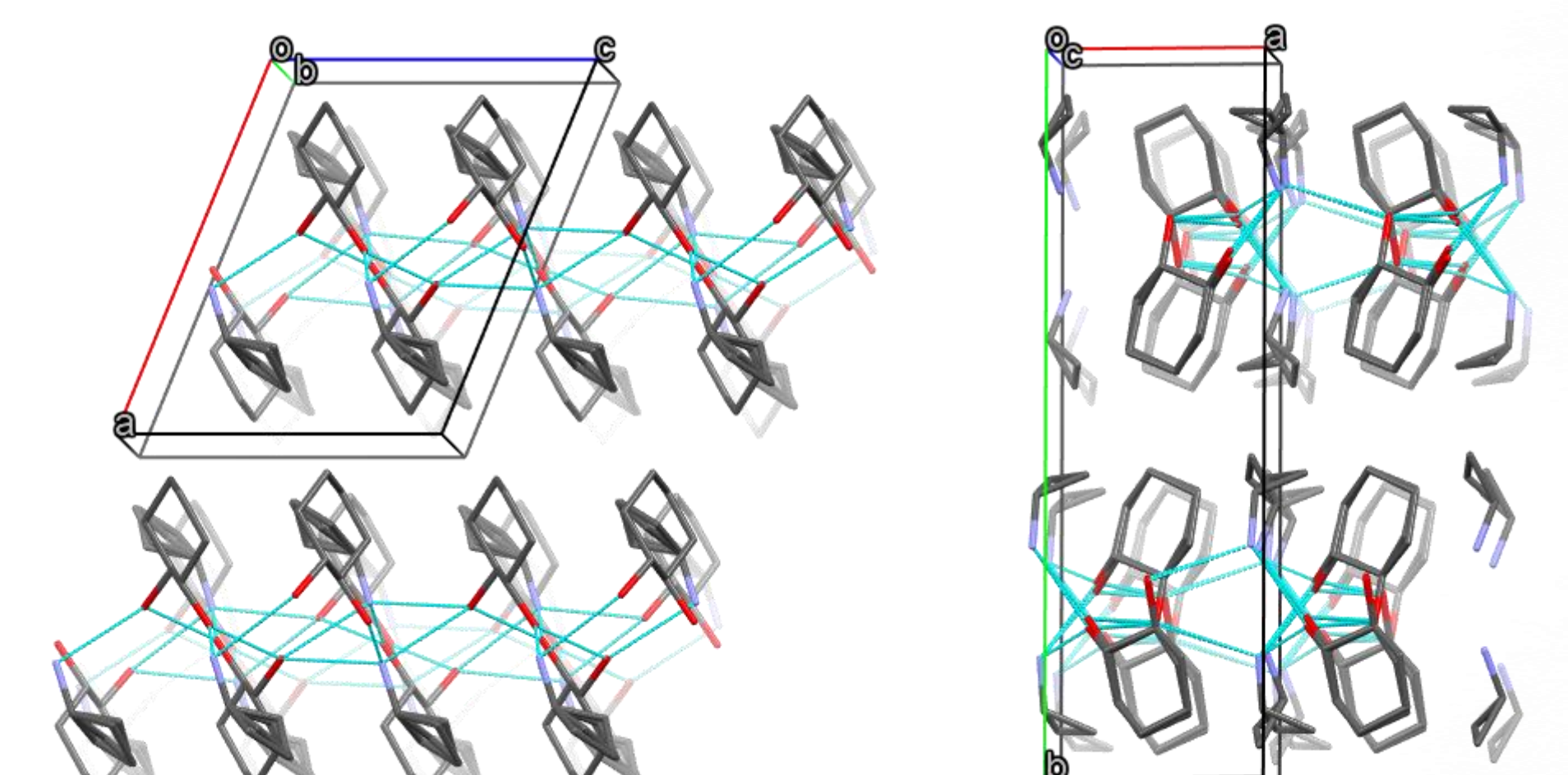
We wszystkich otrzymanych układach występuje podobny motyw strukturalny – cząsteczki układają się w warstwy, co zaprezentowano na Rysunkach 5 – 8. Oddziaływaniami determinującymi strukturę uzyskanych kokryształów są wiązania wodorowe między grupą aminową – zdolną do pełnienia funkcji donora pary elektronowej oraz donora dwóch protonów, a grupą hydroksylową – mogącą występować jako donor dwóch par elektronowych oraz jednego protonu.



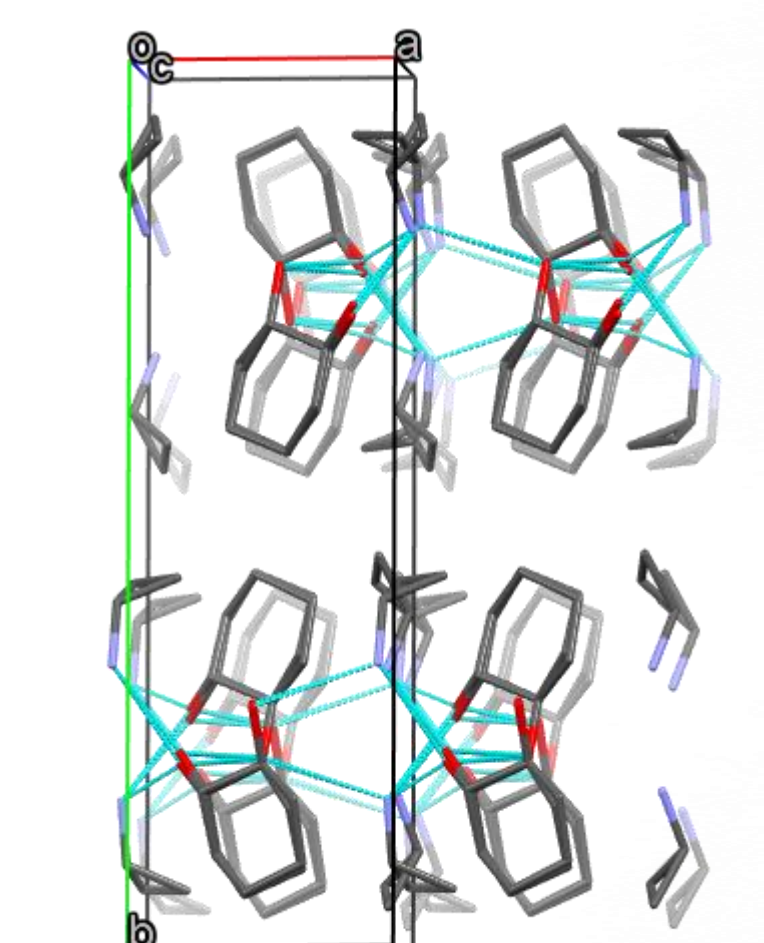
Rysunek 5. Motyw strukturalny utworzony w kokryształach *trans*-1,2-CHD : C6A 1 : 1



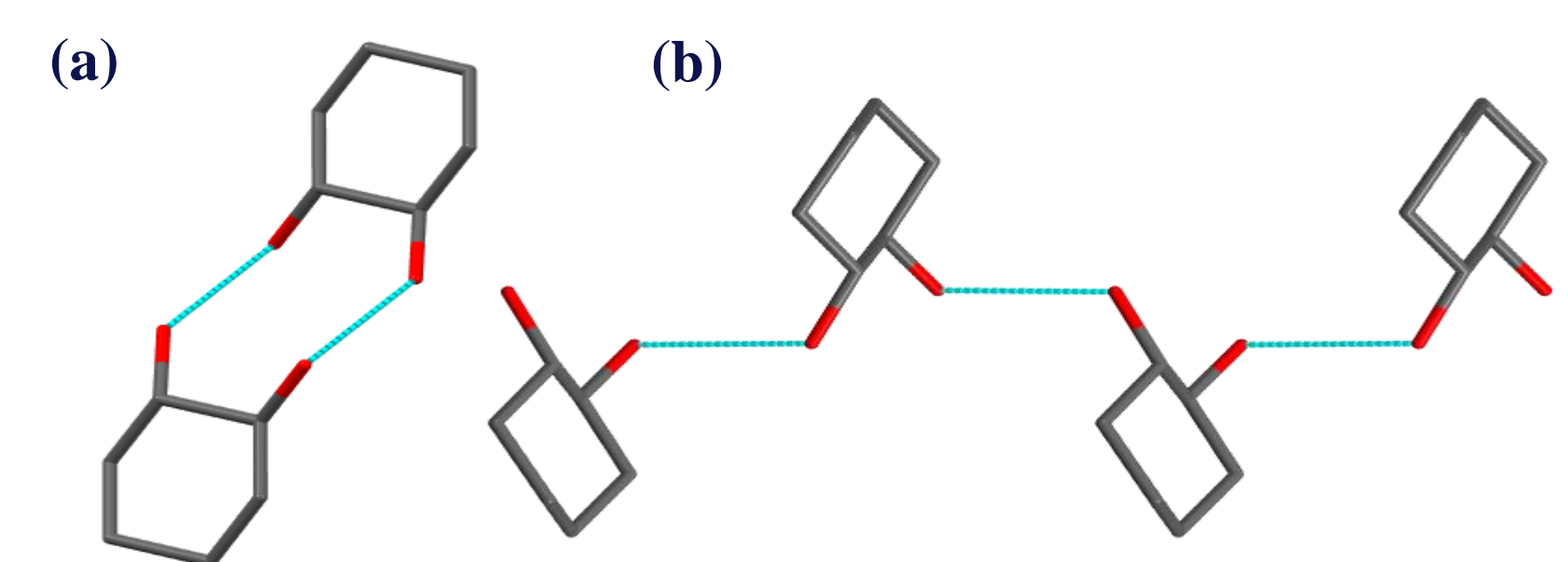
Rysunek 8. Motyw strukturalny utworzony w kokryształach *trans*-1,2-CHD : C5A 1 : 1



Rysunek 6. Motyw strukturalny utworzony w kokryształach *trans*-1,2-CHD : C4A 1 : 1



Rysunek 7. Motyw strukturalny utworzony w kokryształach *trans*-1,2-CHD : C3A 1 : 1



Rysunek 13. Układ molekuł diolu w kokryształach z C4A, C4A i C6A (a) oraz z C3A (b)

Warstwowe gęstości upakowania

Tabela 1. Gęstości upakowań przypadające na jednostkę powierzchni warstwy.

Kokryształ	Warstwowa gęstość upakowania [\AA^{-2}]
<i>trans</i> -1,2-CHD : C3A 1:1	0.03867
<i>trans</i> -1,2-CHD : C4A 1:1	0.03664
<i>trans</i> -1,2-CHD : C5A 1:1	0.03743
<i>trans</i> -1,2-CHD : C6A 1:1	0.03636

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano cztery kokryształy *trans*-1,2-CHD z cyklicznymi aminami oraz wyznaczono ich struktury za pomocą metod dyfrakcyjnych. W eksperymentach zastosowano metodę krystalizacji *in situ*, która okazała się niezwykle skuteczna w otrzymywaniu układów trwałych jedynie w niskich temperaturach, gdzie zawodzi krystalizacja poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika prowadzona w normalnych warunkach. We wszystkich uzyskanych strukturach cząsteczki tworzą warstwy o podobnej topologii. Można więc oczekiwać pewnej przewidywalności w organizacji molekuł w kokryształach podobnych dioli i amin, co czyni te związki użytecznymi blokami budulcowymi, które można zastosować w inżynierii krystalicznej [4]. Za utworzenie motywu strukturalnego odpowiedzialne są wiązania wodorowe.

Literatura

- [1] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, Acta Cryst. (2016). B72, 171-179
- [2] Hanessian, S., Saladino, R., Margarita, R., Simard, M., (1999), Chemistry - A European Journal, 5, 2169-2183.
- [3] Boese R., Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2014, 9, 229
- [4] Desiraju G. R., Vittal J. J., Ramanan A., Crystal engineering, a textbook, World Scientific Publishing, 2011