

„Wpływ anionu i podstawnika na strukturę i właściwości spektroskopowe soli pochodnych nitroaniliny z kwasami nieorganicznymi”

Volodymyr Medviediev

Streszczenie

Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej leży głównie w zakresie badań strukturalnych materiałów funkcjonalnych z grupy soli organiczno-nieorganicznych. Nadrzędnym celem było poszukiwanie nowych związków o nieliniowych własnościach optycznych. Przedmiotem badań były nowe związki zawierające wybrane pochodne nitroanilin oraz aniony nieorganiczne. Do głównych celów badawczych w ramach tej rozprawy należało oznaczenie wpływu podstawnika w pierścieniu benzenowym kationu organicznego oraz wpływu anionu na sposób upakowania cząsteczek w kryształach i architekturę oddziaływań międzycząsteczkowych, a także na właściwości spektroskopowe otrzymanych związków. Do syntez soli wybrano cztery pochodne nitroaniliny zawierające podstawniki w różnych pozycjach (2-chloro-4-nitroanilina, 2-metylo-3-nitroanilina, 2-metylo-5-nitroanilina i 2-metylo-6-nitroanilina) oraz sześć kwasów nieorganicznych: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. W postaci krystalicznej otrzymano 18 nowych związków organiczno-nieorganicznych. Ponadto w toku badań strukturalnych odkryto nową odmianę polimorficzną związku wyjściowego, 2-chloro-4-nitroaniliny, krystalizującego w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej *P1*.

Dzięki temu, że związki otrzymywano w formie monokrystalicznej, przeprowadzono dokładną analizę struktur krystalicznych tych substancji metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej w szerokim zakresie temperatur oraz powiązano ich właściwości fizykochemiczne ze średnią strukturą krystaliczną. Do oznaczenia właściwości wybranych związków stosowano również inne metody pomiarowe: rentgenowską dyfrakcję proszkową, różnicową kalorymetrię skaningową, spektroskopię w podczerwieni i Ramana oraz testy generacji drugiej harmonicznej światła dla próbek krystalizujących bez środka symetrii.

Badania strukturalne pozwoliły na usystematyzowanie struktur, biorąc pod uwagę różnorodność i wymiarowość oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach. Stwierdzono, że najważniejszą rolę w upakowaniu cząsteczek w kryształach pełnią wiązania wodorowe wspomagane ładunkiem typu N–H...anion. W żadnej z badanych struktur sieci wiązań wodorowych nie rozciągają się w trzech ortogonalnych kierunkach, lecz tworzą warstwy (2D), łańcuchy (1D) lub schematy 0D. Dzięki zastosowaniu rozszerzonej metody grafów szczegółowo opisano relacje algebraiczne pomiędzy schematami wiązań

wodorowych, co pozwoliło na podział architektury sieci oddziaływań na podstawowe sześć grup. Wykazano bardzo duży wpływ anionu na wymiarowość sieci wiązań wodorowych. Sole wodorosiarczanowe i diwodorofosforanowe wykazują silną tendencję do tworzenia warstw wiązań wodorowych, a aniony halogenkowe zwykle tworzą sieci o niższych wymiarach.

Ważną częścią pracy były przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne z użyciem nowoczesnych metod i pakietów oprogramowania. Obliczenia geometrii cząsteczek i powierzchni energii potencjalnej kationów w zależności od parametrów geometrycznych podstawników pomogły w zrozumieniu wkładu słabych oddziaływań. Modelowanie widm teoretycznych było niezbędne dla interpretacji eksperymentalnych widm w podczerwieni i Ramana i przesunięć pasm, oraz analizy dystrybucji energii potencjalnej (PED). Wykazano, że grupa nitrowa tworzy najważniejsze oddziaływania z punktu widzenia propagacji trójwymiarowej sieci krystalicznej. Są one dopełnieniem sieci wiązań wodorowych o wymiarowości 2D-0D. Grupa nitrowa w badanych solach oddziałuje z sąsiednimi molekułami głównie na dwa sposoby – prostopadle i równolegle. Na podstawie widm oscylacyjnych określono zależność częstości drgania $\nu_s\text{NO}_2$ od rodzaju oddziaływania, które tworzy grupa nitrowa.

Dodatkowo w pracy sprawdzono utylitarny charakter badanych związków, które krystalizują bez środka symetrii. Testy generacji drugiej harmonicznej światła pokazały dwukrotnie większą odpowiedź nieliniową nowej odmiany polimorficznej 2-chloro-4-nitroaniliny. Ponadto dla $(\text{H}_2\text{m}_5\text{na})\text{H}_2\text{PO}_4$ zaobserwowano istotny spadek intensywności sygnały SHG z 85 % do 23 % względem KDP w funkcji temperatury spowodowany przemianą fazową o charakterze ciągłym.

Przedstawione wyniki i badania wykonane w ramach przedłożonej pracy doktorskiej uzupełniają wiedzę na temat syntezy, struktury i właściwości soli pochodnych nitroanilin z anionami nieorganicznymi. Rozprawa doktorska została przygotowana w formie spójnego tematycznie cyklu z sześciu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, które są główną częścią rozprawy.