

D-298

Природно-математички факултет

Радна заједница заједничких послова

НОВИ САД

Примљено: - 8. јуна 1993

Орг. јед.	Број	Прилог	Вредност
03	9/82		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Kristalna struktura i konformacija
derivata pirazola $C_{18}H_{23}ClN_2O_2$

-diplomski rad-

Mentor
Dr Agneš Kapor

Student
Stančić Milena

Novi Sad
jun 1993.

*Ovim putem želim da izrazim zahvalnost
svom mentoru profesoricu Dr Agneš Kapor
koja mi je svesrdno pomažući, dala koristne
sugestije i savete koji su mi pomogli da
okončam ovaj rad.*

SADRŽAJ

Uvod.....	2
1.1. Strukturni faktor	3
1.2. Fazni problem	4
1.3. Direktni metod rešavanja strukture organskih kristala	5
1.4. Teorija nejednakosti	6
1.5. Teorija verovatnoće	6
1.6. Fourier sinteza i sukcesivna Fourier-ova sinteza	7
1.7. Diferentna Fourier-ova sinteza	7
1.8. Odredjivanje položaja vodoničnih atoma	9
1.9. Metod utalnjanja strukture	10
1.10. Metod najmanjeg kvadrata	10
2. Konformacija ugljeničnih prstenova	12
2.1. Definicija torzionog ugla i Newmanova projekcija	12
2.2. Simetrija i konformacija petočlanog prstena	13
2.3. Šestočlani prsten	15
2.4. Osmočlani prsten	17
2.5. Parametri asimetrije	20
Eksperimentalni rezultati difrakcionih istraživanja	21
3. Odredjivanje parametara elementarne ćelije filmskim metodama	22
3.1. Oscilatorna metoda	22
3.2. Weissenberg-ova metoda	27
3.3. Odredjivanje kristalografskog sistema i prostorne grupe kristala	31
4. Rešavanje strukture	33
5. Analiza geometrije molekula	34
6. Analiza konformacije molekula	35
7. Zaključak	38
Literatura	40

U V O D

U farmaceutskoj industriji koristi se veliki broj različitih pirazolidinskih derivata koji se razlikuju po supstituentu i kondenzovanom prstenu.

To su različiti analgetici i antipiretici kao što su: Antipyrin, Pyramidon, Prolixon i td.

U cilju dobijanja analognog sintetičkog pirazolidinskog derivata sa sličnim farmakološkim dejstvom, sintetizovano je ispitivano jedinjenje *cis*-cikloadicionom reakcijom u kristalnoj formi.

S obzirom na mogućnost analogne intramolekularne reakcije sa *trans*-izomernom adicijom, osnovni problem koji je trebalo rešiti je: potvrditi pretpostavljenu strukturnu formulu i utvrditi da li je dobijeno jedinjenje *cis* ili *trans*.

Pretpostavljena strukturna formula sa pretpostavljenom bruto formulom $C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ bila je polazna tačka za ispitivanje novosintetizovanog jedinjenja.

Naš zadatak je bio da rešimo kristalnu i molekulsku strukturu, da analiziramo način vezivanja atoma između ciklooktanskog i pirazolidinskog prstena i da detaljnom analizom konformacije molekula omogućimo poredjenje sa poznatim pirazolidinskim derivatima.

1.1. Strukturni faktor

Rasejanje X-zraka na nekom monokristalu direktno zavisi od raspodele elektronske gustine u njemu, koja je opet funkcija elektronske gustine datog molekula u čvorovima kristalne rešetke, odnosno gustine elektronskog oblaka njenih atoma. Intenzitet rasejanog X-zračenja sa ravni (hkl) kristala dat je izrazom:

$$I(hkl) = kALpM|F(hkl)|^2 \quad (1)$$

k-koeficijent skale

A-apsorpcioni faktor

Lp-Lorenz-polarizacioni faktor

M-faktor multipliciteta

F(hkl)-strukturni faktor

Strukturni faktor predstavlja meru moći raspršenja X-zraka po jediničnoj ćeliji, on je kompleksna veličina data u analitičkom obliku sledećom eksponencijalnom relacijom:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2)$$

N-broj atoma u elementarnoj ćeliji

(hkl) -Miller-ovi indeksi familije ravni sa koje potiče refleks

x, y, z-atomske koordinate unutar elementarne ćelije, koje su sa apsolutnim koordinatama povezane relacijama $x = \frac{X}{a}; y = \frac{Y}{b}; z = \frac{Z}{c}$ (*a, b, c* su parametri elementarne ćelije duž odgovarajućih osa).

$$f_j = f_0 \exp\left[-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right]$$

f_j-atomski faktor rasejanja je bezdimenziona veličina koja daje odnos amplitude rasejanog zračenja na atomu, prema amplitudi zračenja koje bi bilo rasejano na elektronu lociranom u centru atoma.

B-temperaturni faktor

Strukturni faktor se može prikazati grafički sl.(1.1.) gde je vektor strukturnog faktora prikazan kao zbir vektora atomskih faktora rasejanja atoma koji čine dati molekul.

U kompleksnoj notaciji strukturni faktor se prikazuje relacijom:

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \quad (3)$$

ili

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp[i\alpha(hkl)]$$

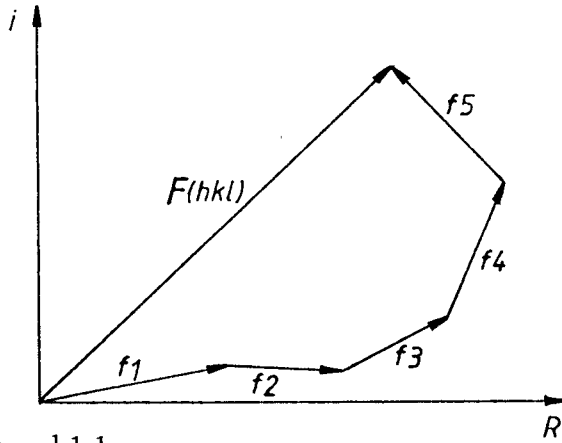
$\alpha(hkl)$ je fazni ugao sl.(1.2.)

$$\alpha(hkl) = \arctan \frac{B(hkl)}{A(hkl)}$$

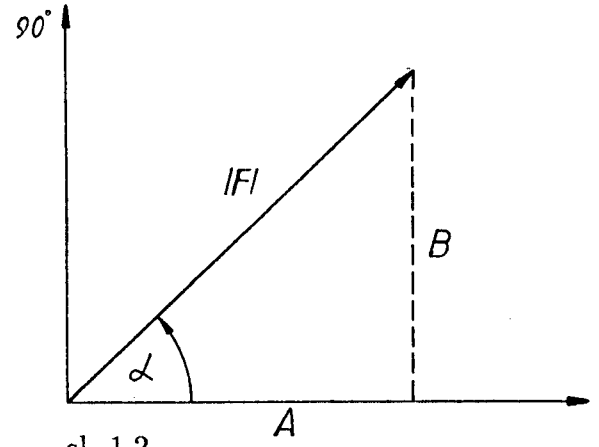
uzimajući u obzir jednačinu (2) sledi:

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$B(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \sin[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]$$



sl.1.1.



sl. 1.2.

U slučaju da ispitivana struktura ima centar simetrije, svaki strukturalni faktor može imati fazni ugao ili 0 ili π , tako da je respektivno:

$$F(hkl) = +|F(hkl)|; F(hkl) = -|F(hkl)|.$$

Što se tiče necentrosimetričnih kristalnih struktura, za njih fazni uglovi mogu imati vrednosti od 0 do 2π .

1.2. Fazni problem

Zbog periodičnosti kristalne rešetke i elektronska gustina kontinualno i periodično varira u trodimenzionom prostoru kristala.

Ako se elektronska gustina $\rho(x, y, z)$ realnog kristala razmatra kao suma elektronskih gustina individualnih atoma dobija se $\rho(x, y, z)$ u obliku trodimenzionog Fourier-ovog reda:

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_{h,k,l} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4)$$

odnosno

$$\rho(x, y, z) = V^{-1} \sum_{h,k,l} |F(hkl)| \exp[i\alpha(hkl)] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

V-zapremina elementarne ćelije

Red (4) se sumira po svim mogućim vrednostima (hkl).

Nulti član sume (4) $F(000) = N$ je broj elektrona u elementarnoj ćeliji.

Odredjivanje funkcije gustine naelektrisanja u kristalnoj rešetki a time i položaja pojedinih atoma svodi se na dva problema:

1. Odredjivanje amplitude strukturnog faktora $|F(hkl)|$.
2. Izračunavanje faza strukturnog faktora $\alpha(hkl)$, tzv. fazni problem.

Iz eksperimentalno dobijenih intenziteta mogu se direktno odrediti moduli strukturnog faktora $|F(hkl)|$, ali ne i faze $\alpha(hkl)$. Prema tome osnovni problem je odrediti faze koje odgovaraju određenim strukturnim faktorima. Postoji više metoda za izračunavanje faznog problema i oni se mogu podeliti na dve grupe: indirektni i direktni metodi.

1.3. Direktni metod rešavanja strukture organskih kristala

Direktni metod je jedan od najbitnijih metoda u strukturnoj analizi, osmišljen je zahvaljujući I. Karle-u i H. Hauptman-u (1985. Nobelova nagrada za hemiju). Kod ove metode se direktno koriste rezultati izmerenih intenziteta pojedinih refleksa da bi se odredile faze.

Direktni metod se najčešće koristi kada se u elementarnoj ćeliji nalaze atomi koji imaju približno iste mase (C, N, O).

Osnovni problem se sastoji u tome da se povežu intenziteti i faze rasejanog zračenja. Ključnu sponu predstavljaju dve osnovne fizičke postavke:

1. Elektronska gustina u kristalu je pozitivna veličina $\rho(x, y, z) \geq 0$.
2. Elektronska gustina je diskretno i periodično raspoređena po kristalu, odnosno distribuirana je sferno-simetrično oko atomskih položaja (x, y, z) .

Opažene strukturne faktore prevodimo u normirane:

$$|U(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (5)$$

f_j -faktor raspršenja j -tog atoma, korigovan na temperaturni efekat i efekat ugla difrakcije. Sumiranje se vrši po svim atomima elementarne ćelije.

S obzirom na

$$|F(hkl)| \leq \sum_{j=1}^N f_j$$

iz (5) sledi da je $|U(hkl)| \leq 1$.

Maksimalna vrednost $U(hkl)$ se javlja kada svi atomi respršuju X-zrake u fazi:

$$U(hkl) = \sum_{j=1}^N n_j \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

n_j -jedinični faktor rasejanja

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{i=1}^N f_i}$$

Za praktično izračunavanje normirani strukturni faktori se obično izražavaju kao:

$$|E(hkl)|^2 = \frac{|F(hkl)|^2}{\epsilon \sum_{j=1}^N f_j} \quad (6)$$

ϵ -faktor koji uzima u obzir efekte simetrije prostorne grupe.

1.4. Teorija nejednakosti

Ovaj problem ćemo razmatrati samo za centrosimetrične kristale. Prvi kvantitativni izraz u rešavanju faznog problema dali su Harker i Kasper. Koristeći Coushyveve nejednačine

$$|\sum_{j=1}^n a_j b_j|^2 \leq \sum_j |a_j|^2 |b_j|^2$$

dobili su izraz:

$$|U(hkl)|^2 \leq \frac{1}{2}[1 + |U(2h, 2k, 2l)|] \quad (7)$$

Relacija daje vezu izmedju dobijenih informacija o položajima u rešetki definisanim sa h, k, l i $2h, 2k, 2l$. Kako su veličina i znak $U^2(hkl)$ poznati, znak za $U(2h, 2k, 2l)$ se može odrediti ukoliko je intenzitet $U(hkl)$ dovoljno velik ($1 > U(hkl) > \frac{1}{2}$), tj. moraju predstavljati rasejanje u fazi većine elektrona u ćeliji. Takvi refleksi su retki kod organskih kristala i zato nejednačine nisu efikasne za određivanje kompletnih struktura.

1.5. Teorija verovatnoće

U oblasti intenziteta koji su suviše mali za primenu nejednakosti, ali još uvek relativno veliki, moguće je postaviti jednačine koje su verovatno tačne i iz njih izvući informaciju o fazi.

Sayre (1952.) je izveo relaciju izmedju strukturnih faktora tri refleksije definisane sa (h, k, l) , (h', k', l') i $(h - h', k - k', l - l')$:

$$F(hkl) = \Phi(hkl) \sum_{h', k', l'} F(h', k', l') F(h - h', k - k', l - l') \quad (8)$$

$\Phi(hkl)$ -faktor skale

Za strukturu u kojoj su svi atomi isti važi relacija da je:

$$S(hkl) = S(h'k'l')S(h-h', k-k', l-l') \quad (9)$$

Iz (9) vidimo da ukoliko poznamo znak dve refleksije moguće je odrediti i znak treće. Verovatnoća da proizvod znakova $S(hkl)S(h'k'l')S(h-h', k-k', l-l')$ bude pozitivan je:

$$P_+(E) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh[N^{\frac{1}{2}} E(hkl)E(h'k'l')E(h-h', k-k', l-l')]$$

Vrednosti $P_+(E)$ manje od $\frac{1}{2}$ su indikacija da je znak $F(hkl)$ negativan sa verovatnoćom $P_-(E) = 1 - P_+(E)$.

Ovaj postupak je ugrađen u programe za direktno utučnjavanje kristalne strukture MULTAN, SIR i SHELX86 koji smo mi koristili.

1.6. Fourier sinteza i sukcesivna Fourier sinteza

Fourier sinteza je metod formiranja mape elektronske gustine na osnovu izračunatih vrednosti strukturnih faktora. Koristi se za nalaženje položaja atoma koji nisu dobijeni direktnom metodom.

Metodom sukcesivne Fourier-ove sinteze se pomoću približnih koordinata za nevodonične atome obično određuju položaji nevodoničnih atoma.

Poznavanje koordinata nam daje i određene fazne modele, koje nam omogućuju određivanje raspodele elektronske gustine. Ako se pri tome dobiju neka neslaganja pikova elektronske gustine sa početnim koordinatama, to znači da postoji neko odstupanje od stvarnih pozicija. Zatim se ove nove pozicije uvrste u formulu za $\rho(x, y, z)$ pa se izračunavaju nove koordinate a time i faze.

Postupak se ponavlja sve dok Fourier-ova mapa ne pokaže sledeće karakteristike:

1. Broj maksimuma mora biti jednak broju atoma u pretpostavljenom modelu.
2. Svaki maksimum mora da ima pravilan oblik .
3. Prostor između maksimuma treba da bude uniforman u granicama greške.

1.7. Diferentna Fourier-ova sinteza

U praksi se uvek meri ograničen broj refleksa, što znači da nikada ne računamo beskonačne redove pri običnoj Fourier-ovoj sintezi. Uzrok pogrešno dobijene elektronske gustine leži u prekidanju beskonačnih Fourier-ovih redova zbog konačnog broja eksperimentalno dobijenih refleksa. Ako sa $\rho_o(x, y, z)$ označimo opažene a sa $\rho_c(x, y, z)$ izračunate elektronske gustine, moguće je dobiti funkciju razlike:

$$\Delta\rho = \rho_o(x, y, z) - \rho_c(x, y, z) \quad (10)$$

$$\Delta\rho = V^{-1} \sum_{h,k,l} [F_o(hkl) - F_c(hkl)] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (11)$$

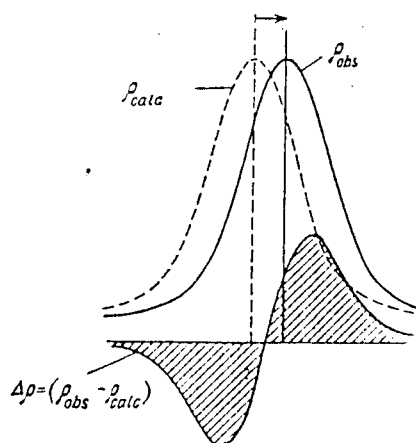
U slučaju da su greške usled prekidanja Fourier-ovih redova kod $\rho_o(x, y, z)$ i $\rho_c(x, y, z)$ iste, onda će greška $\Delta\rho = \rho_o(x, y, z) - \rho_c(x, y, z)$ biti jednaka nuli.

Funkcija $\Delta\rho(x, y, z)$ pokazuje koliko su tačno određeni položaji atoma.

Diferentne mape za $\Delta\rho(x, y, z)$ imaju sledeće osobine:

1. Za tačno određen položaj atoma elektronska gustina će biti približno nula.
2. Za pogrešno lociran atom u diferentnoj mapi će se pojaviti negativna vrednost elektronske gustine.
3. Ako u pretpostavljenoj strukturi nije predviđen atom koji u realnoj strukturi postoji, na tom mestu će se pojaviti izraziti maksimum.

Na sl.(1.3.) je prikazan primer primene diferentnih mapa za utačnjavanje parametara.



sl.1.3. Greška u položaju jednog atoma

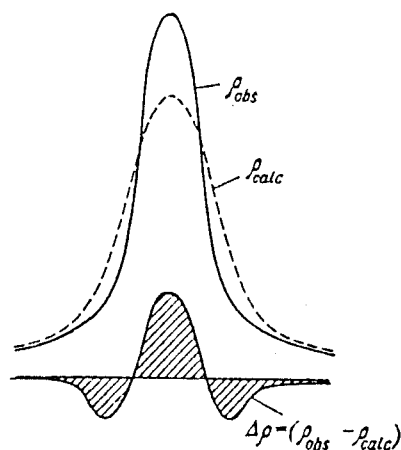
U primeru prikazanom na sl.(1.3.) ρ_c pokazuje približan položaj korišćen pri izračunavanju strukturnih faktora; ρ_o je bliži pravilnom položaju. U ovom slučaju položaj atoma treba pomeriti u pravcu pozitivnog pika $\Delta\rho$.

Pik u oblasti pozitivne elektronske gustine označava da je u modelnom računu za dati položaj uzeto nedovoljno elektronske gustine; dok pik u oblasti negativne elektronske gustine označava suprotno.

Diferentna mapa može ukazati na pogrešno određen temperaturni faktor, primer je dat na sl.(1.4.).

Ako je u modelu pogrešno određen izotropni temperaturni faktor nekog atoma u diferentnoj mapi će se u položaju datog atoma pojaviti pik okružen prstenom negativne

elektronske gustine ako je $\rho_o > \rho_c$; za slučaj $\rho_o < \rho_c$ pik će biti okružen prstenom pozitivne elektronske gustine.



sl.1.4. Nepravilni temperaturni faktor
jednog atoma $\rho_o > \rho_c$

Analiza diferentne mape može da ukaže i na prisustvo apsorpcije i ekstinkcije u kristalu. Za jednu dobro rešenu strukturu, trebalo bi da diferentna mapa pokaže u svakom delu ravnomeran raspored elektronske gustine veoma male vrednosti.

1.8. Odredjivanje položaja vodoničnih atoma

Položaj vodoničnih atoma može se odrediti iz diferentne Fourier-ove mape kao maksimum u blizini nevodoničnih atoma (C, N, O), ali najčešće njihovi maksimumi ne dolaze do izražaja zbog prisustva težih atom koji maskiraju njihove položaje, ili su položaji H-atoma maskirani greškama.

Za odredjivanje položaja vodonika koristi se metod generisanja.

Proučavanje velikog broja molekula u gasovitom stanju dalo je brojne podatke o vezama C-H, O-H, H-H i td. na osnovu kojih se znaju njihove dužine i valentni uglovi. Kristalno polje, koje ne utiče na dužinu veze, neće bitno promeniti položaje vodonika kada se jedinjenje nalazi u kristalnom stanju.

Tako da položaje H-atoma možemo teorijski predvideti u sledećoj diferentnoj mapi.

Za teorijsku dužinu veze C-H pri generisanju se uzima vrednost od 1.8 \AA , eksperimentalno može da varira od 0.8 \AA do 1.2 \AA .

1.9. Metod utučnjavanja strukture

Posle približnog određivanja položaja većine atoma neophdno je utučnjavanje strukture. Procedura utučnjavanja se sastoji u sistematskom variranju atomskih parametara u cilju dobijanja najboljeg slaganja izmedju amplituda strukturnih faktora, izračunatih za neku predloženu strukturu i izmerenih amplituda.

Uobičajeni metod utučnjavanja je metod najmanjeg kvadrata.

1.10. Metod najmanjeg kvadrata

Ovaj metod služi za utučnjavanje faktora skale, atomskih koordinata kao i izotropnih i anizotropnih temperaturnih faktora.

Najbolji rezultati se postižu ukoliko je broj opaženih refleksa n oko deset puta veći od broja promenljivih parametara.

Najbolji parametri koji određuju strukturu biće ono koji minimalizuju funkciju :

$$D = \sum_{h,k,l} W(hkl) \left(|F_o| - \left| \frac{1}{k} F_c \right| \right)^2 \quad (12)$$

W(hkl)-statistička težina merenja

k-faktor normiranja

Sumiranje se vrši po svim opaženim refleksima .

Kako je $|F_c|$ funkcija parametara $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$, minimalizacija se postiže diferenciranjem funkcije D po svakom od n parametra p_j , ($j = 1, 2, 3, \dots, n$) i izjednačavanjem izvoda sa nulom:

$$\frac{\partial D}{\partial p_j} = 0$$

Na taj način se dobija sistem od n linearnih nehomogenih jednačina tipa:

$$\sum_i a_{ij} \Delta p_{ij} = c_i \quad (13)$$

ili u matricnoj notaciji $A \Delta p = C$.

a_{ij} -koeficijenti dobijeni razvijanjem funkcije $|F_c|$ u Tajlorov red

Δp_i -mala promena vrednosti parametra p_j .

Rešavanje sistema jednačina (13) po Δp_i i dodavanjem vrednosti Δp_i odgovarajućim tačnim vrednostima a_i dobija se :

$$A'_i = a_i + \Delta p_i \quad (14)$$

Za nove vrednosti a_i izračunamo $|F'_i|$ i ponavljamo ceo proračun, koristeći za približne vrednosti pri svakom ponavljanju, rezultate dobijene u predhodnom proračunu.

Iteracioni postupak ponavljamo dok se ne postigne odgovarajuća konvergencija (razlike

vrednosti parametara pre i posle zadnje iteracije moraju biti manje od standardne devijacije parametara p_i).

Svaki ciklus je praćen izračunavanjem konvencionalnog R -faktora:

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad (15)$$

i težinskog faktora R_W :

$$R_W = \frac{[\sum_{h,k,l} W(hkl) \Delta F^2(hkl)]^{0.5}}{[\sum_{h,k,l} W(hkl) |F_o(hkl)|^2]^{0.5}} \quad (16)$$

Ukoliko proces utičnjavanja daje progresivno tačniju mapu elektronske gustine, tada R ravnomerno opada. Ako pri dovoljno maloj vrednosti R -faktora mapa diferentne sinteze sadrži nulte vrednosti u granicama grešaka, može se smatrati da je proces utičnjavanja bio uspešan. Opšta jednačina za izračunavanje standardne devijacije parametra p_j je:

$$\sigma_{ij} = [(a^{-1})_{jj} \frac{\sum W \Delta F^2(hkl)}{m - n}]^{\frac{1}{2}}$$

$(a^{-1})_{jj}$ -dijagonalni element u inverznoj matrici A^{-1}

m -broj opaženih refleksa

n -broj parametara

2. Konformacija ugljeničnih prstenova

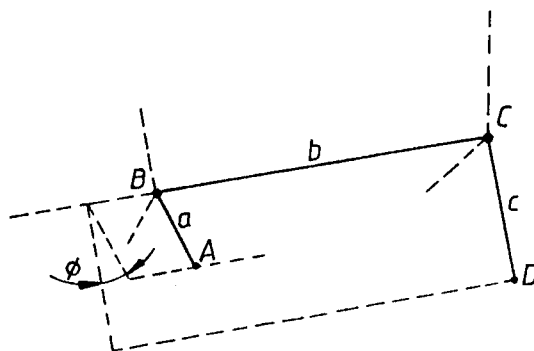
2.1. Definicija torzionog ugla i

Newmanova projekcija

U cilju analize rasporeda atoma dobijenog molekula, pored rastojanja atoma i valentnih uglova (SHELX86), izračunavaju se vrednosti endocikličnih torzionih uglova, koji određuju tip konformacije prstena i egzocikličnih torzionih uglova, koji određuju raspored supstituenata i bočnih lanaca.

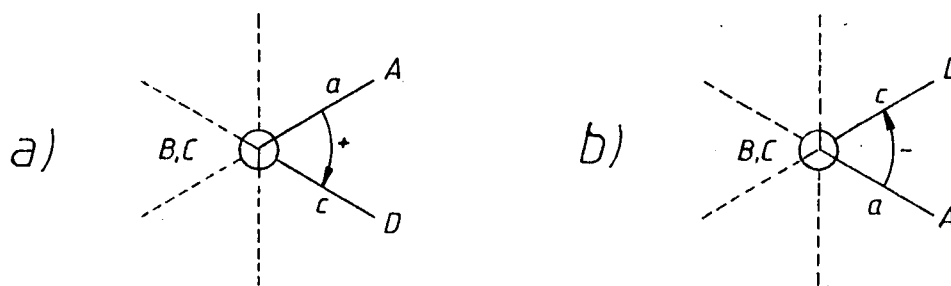
Torzioni ugao ϕ se definiše pomoću tri uzastopne valentne veze a , b i c koje određuju ravni ab i bc .

Ugao između ravni ab i bc je torzioni ugao koji određuje relativni položaj a i c veze sl.(2.1.).



sl. 2.1. Torzioni ugao ϕ

Da bi se lakše definisao znak torzionog ugla, uvodi se Newman-ova projekcija. Ravan projekcije je normalna na centralnu vezu b diedra abc , tako da se tačke B i C poklapaju, torzioni ugao se javlja na projekciji kao ugao koji grade projekcije valentnih veza a i c sl.(2.2.). Vrednost torzionog ugla varira od 0 do π .

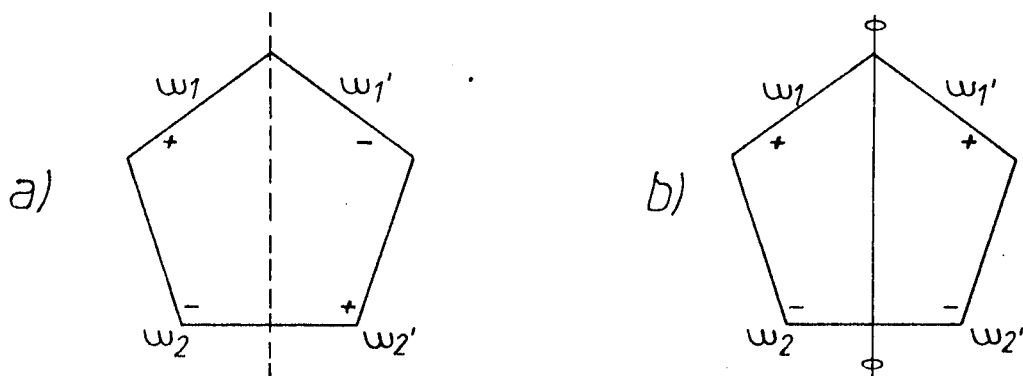


sl. 2.2. Newman-ove projekcije torzionog ugla; a) pozitivan torzioni ugao; b) negativan torzioni ugao

Torzioni ugao je pozitivan ako se smer rotacije, koja dovodi do poklapanja veze a (koja je ispred centralne veze b) i veze c (koja je smeštena iza centralne veze b), poklapa sa smerom kretanja kazaljke na satu sl.(2.2.a). Za obrnuti smer rotacije torzioni ugao je negativan sl.(2.2.b).

2.2. Simetrija i konformacija petočlanog prstena

U odnosu na predznake torzionih uglova u petočlanom prstenu postoje dva tipa simetrije: simetrijska ravan normalna na ravan prstena i osa drugog reda koja leži u ravni prstena sl. (2.3.).



sl. 2.3. a) Ravanska i b) osna simetrija petočlanog prstena

Petočlani prsten u principu može da ima deset elemenata simetrije i to: pet ravni simetrije koje prolaze kroz svaki od atoma i polove suprotnu stranu i pet osa drugog reda definisanih na isti način.

Konfiguracija prstena zavisi od broja atoma prstena koji leže u jednoj ravni. Planarnost prstenova se može proveriti pomoću najboljih ravni. Kod najboljih ravni suma kvadrata rastojanja atoma od tih ravni je minimalna.

Za ovaj proračun korišćen je program **CSU** i **RING**.

Petočlani prsten može da zauzme tri vrste konformacija:

1. Planarna **P** konformacija

Ako svi atomi leže u istoj ravni, prsten je planaran i poseduje u idealnom slučaju svih deset elemenata simetrije sl.(2.4.a). Ovakva konformacija se u literaturi označava sa C_{2v} .

2. Koverat **E** (*E-envelope*) konformacija

Ukoliko jedan atom odstupa od najbolje ravni, prsten ima konformaciju koja se označava sa C_s ili **E**.

Ovakav prsten poseduje jednu ravan simetrije sl.(2.4.b) koja prolazi kroz atom koji odstupa od najbolje ravni.

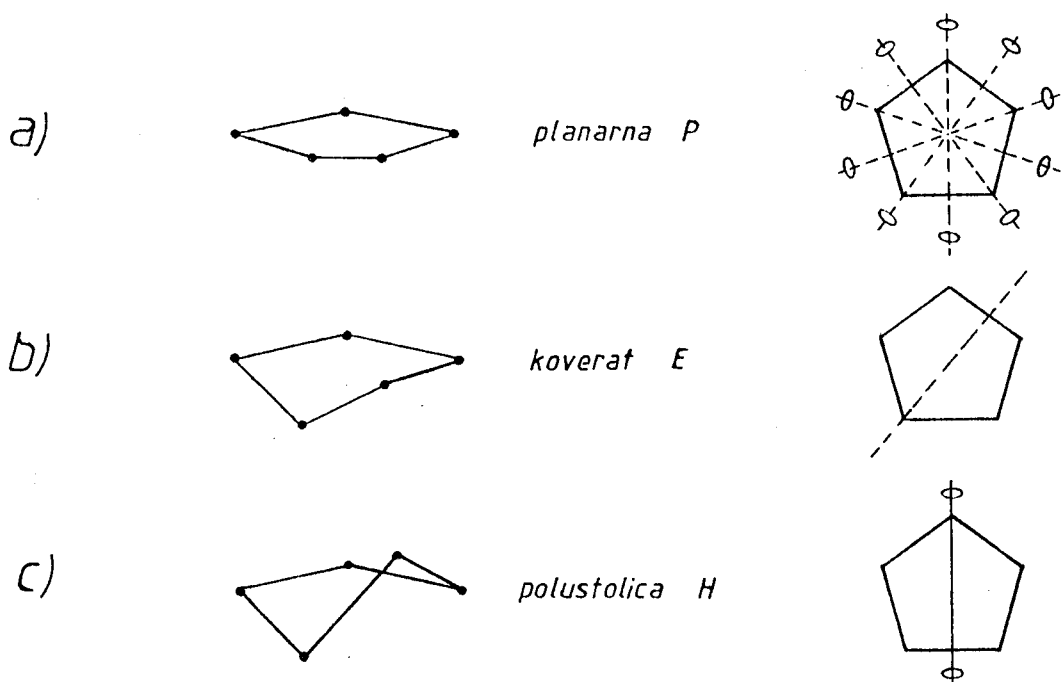
3. Polu-stolica **H** (*half-sheir*)

Prsen zauzima konformaciju polu-stolice, koja se označava sa C_2 ili **H**, ako dva atoma odstupaju od najbolje ravni.

Prsten tada poseduje samo osu drugog reda koja polovi vezu izmedju ona dva atoma koji odstupaju od najbolje ravni sl.(2.4.c).

Koja će od tri pomenute konformacije biti preferentna, zavisi od vrste petočlanog prstena.

Uvodjenje raznih supstituenata umesto vodonika ili zamenom jednog, ili više ugljenikovih atoma iz prstena drugim vrstama atoma dovodi do restrikcije mogućih konformacija usled promene torzionih sila, tako da je najčešće samo jedna od njih preferentna.

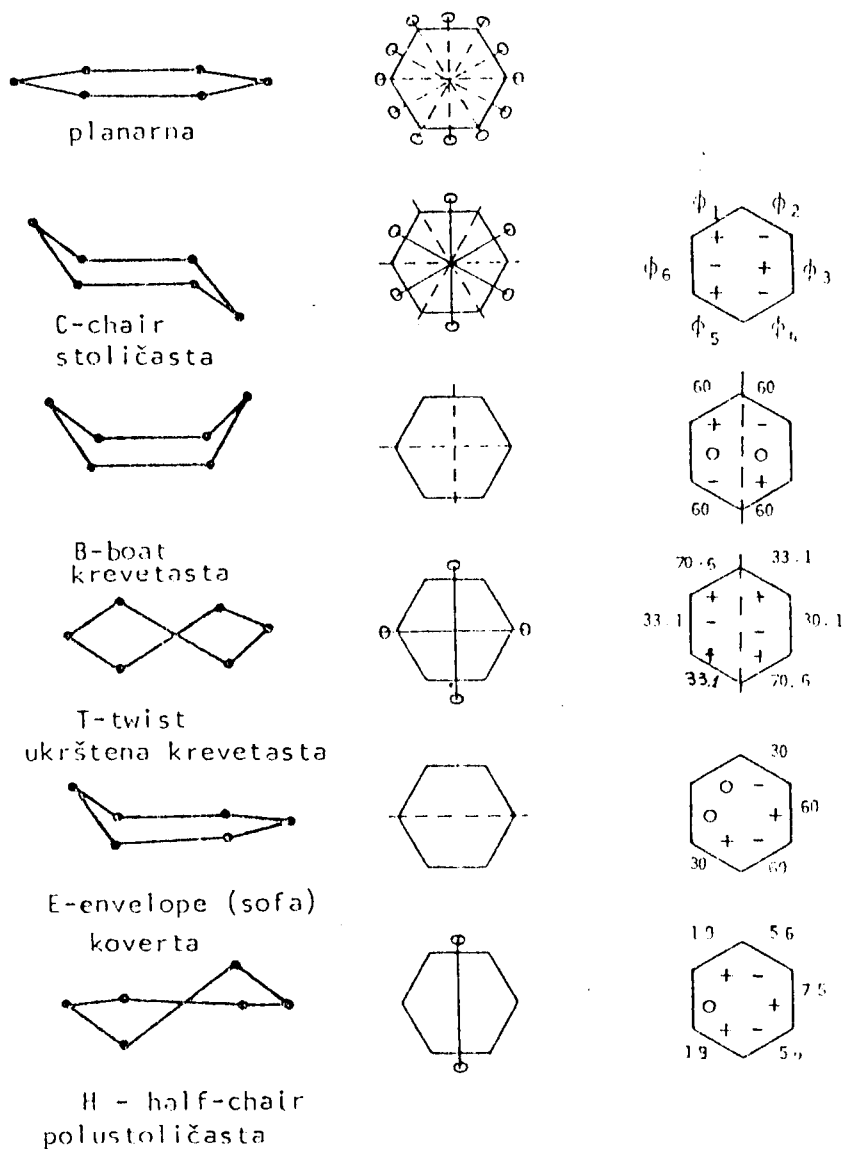


sl.2.4. Tri moguće konformacije petočlanog prstena

2.3. Šestočlani prsten

2.3.1. Konformacija cikloheksana

U stabilnoj formi cikloheksan ima stoličastu konformaciju *C-chair*, torzioni uglovi su međusobno jednaki (60°) a njihovi znaci se naizmenično smenjuju.



sl.2.5. Moguće konformacije cikloheksana

Na sl.(2.5.) date su moguće konformacije cikloheksana.

Šestočlani prsten ima dvanaest potencijalnih elemenata simetrije, ne uzimajući u obzir ose rotacije 2, 3 i 6 reda normalne na dominantnu ravan prstena. Da bi smo odredili konformaciju prstena moramo razmatrati dvanaest elemenata simetrije i to: šest osa rotacije



drugog reda kroz svaki par naspramnih atoma i kroz sredinu svakog para naspramnih stranica prstena i šest ogledalskih ravni kroz iste simetrijske položaje.

Na sl.(2.5.) su predstavljeni elementi simetrije koji definišu idealne oblike najčešćih primećenih konformacija šestočlanih prstenova.

Fleksibilne forme cikloheksana imaju niži stepen simetrije od C-konformacije.

B-konformacija je poseban slučaj C-konformacije kod koje se anuliraju vrednosti jednog para torzionih uglova, svi ostali zadržavaju svoje vrednosti od 60° . Elementi simetrije su pored osa drugog reda i dve ogledalske ravni normalne na srednju ravan prstena.

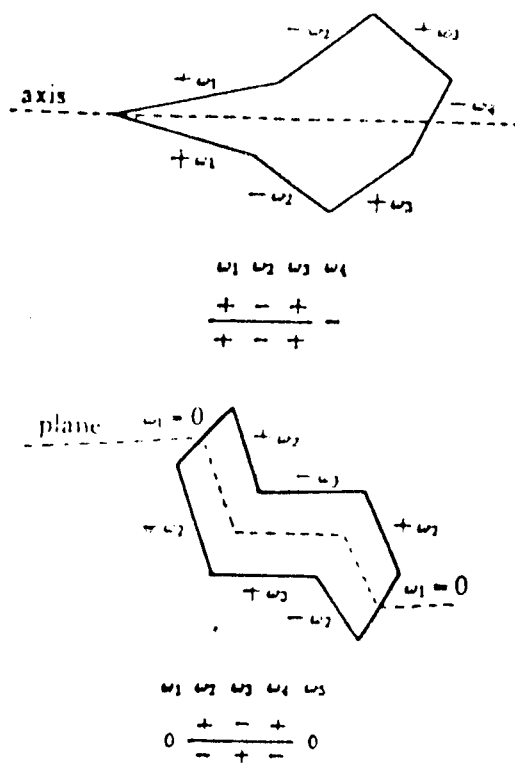
T-konformacija ima četiri torziona ugla istog znaka i vrednosti od $33,1^\circ$ i dva torziona ugla suprotnog znaka koji dostižu maksimalnu vrednost torzionog ugla za fleksibilne forme ($70,6^\circ$). Konformacija poseduje dve dodatne ose drugog reda.

Cikloheksanski prsten može biti deformisan tako da dospeva u energetski nepovoljnije stanje (napregnute deformacije). Najpoznatiji primer deformacije ovog oblika su polustoličasta (*half-chair* H) kod koje je vrednost samo jednog torzionog ugla nula i forma koverta (*envelope* E), drugi naziv je *sofa* (*half-boat*) kod koje dva susedna torziona ugla imaju vrednost nula.

2.4. Osmočlani prsten

Veći prsteni od cikloheksanskog su mnogo komplikovaniji, delimično zato što imaju više formi prstena koje reprezentuju minimum energije a delimično zato što imaju niže simetrije nego preferentna stoličasta (C) konformacija kod cikloheksana.

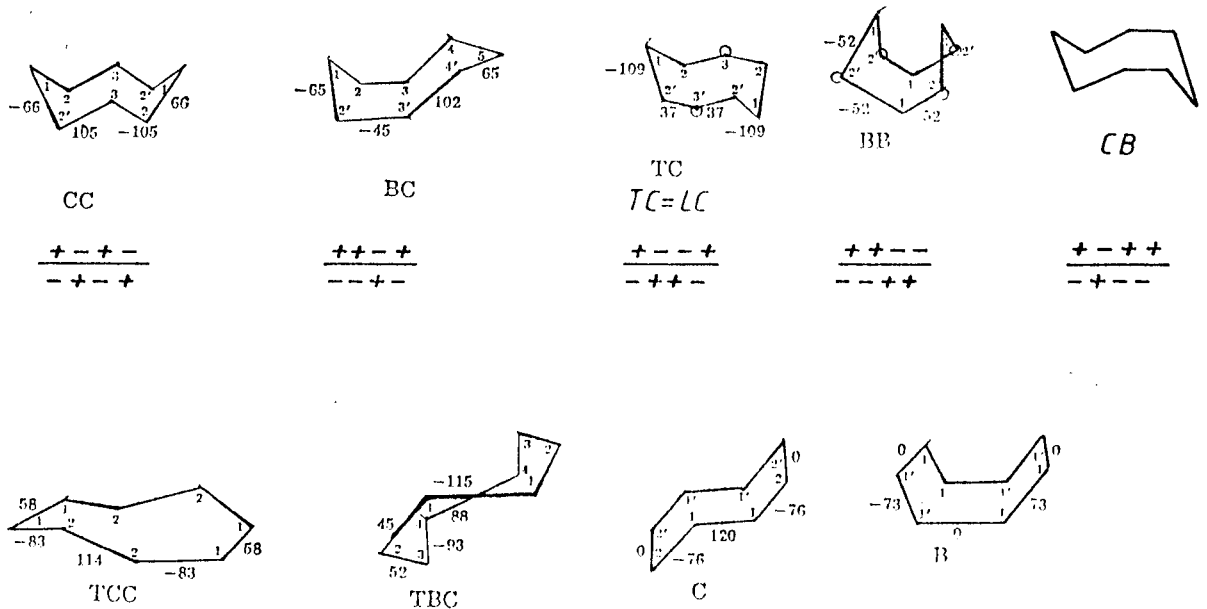
Ovde su date moguće konformacije osmočlanog prstena koje su okarakterisane sa njihovim torzionim uglovima i simetrijskim elementima po analogiji sa cikloheksanom. U ovoj konvenciji svaki simetrični prsten je opisan sa: simbolom koji sadrži horizontalnu simetrijsku liniju koja reprezentuje simetrijski element, ili osu i prolazi kroz prsten; i ciklično poredjanim znakovima torzionih uglova oko prstena sl.(2.6.).



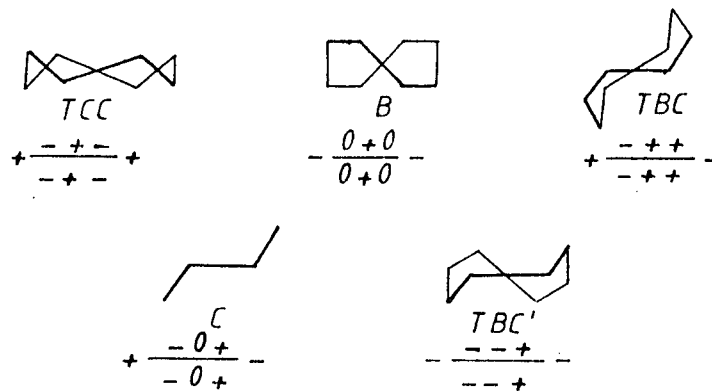
sl. 2.6.

U odnosu na konformacione forme uvedene kod cikloheksana, kod ciklooktana se javljaju simetrijske forme: CC, BC, CB, BB i jedna prelazna forma izmedju BC i CB koja se uslovno označava sa LC (*long-cheir*). Ove forme su definisane u odnosu na ravan simetrije koja prolazi kroz prsten sl.(2.7.).

U odnosu na osu simetrije drugog reda mogu se definisati konformacione forme TCC, TBC, C i B sl.(2.8.).



sl.2.7. Projektije osmočlanih prstena duž ravni simetrije



sl.2.8. Projektija prstena duž ose simetrije

U tabeli 2.1. date su vrednosti uglova u osmočlanom prstenu a u tabeli 2.2. vrednosti torzionih uglova u osmočlanom prstenu.

Tabela 2.1. Vrednosti uglova u osmočlanom prstenu za različite konformacione forme

	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6	θ_7	θ_8
CC	115	115	115	115	115	115	115	115
BC	117	116	116	116	117	116	116	116
TC	116	116	114	116	116	116	114	116
BB	118	119	118	119	118	119	118	119
TCC	116	115	115	116	116	115	115	116
TBC	116	116	116	115	115	116	116	116
C	115	117	117	115	115	117	117	115
B	118	118	118	118	118	118	118	118

Tabela 2.2. Vrednosti torzionih uglova u osmočlanom prstenu za različite konformacione forme

	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8
CC	66,0	-105,2	105,2	-66,0	66,0	-105,2	105,2	-66,0
BC	65,0	44,7	-102,2	65,0	-65,0	102,2	-44,7	-65,0
TC	37,3	-109,3	109,3	-37,3	-37,3	109,3	-109,3	37,3
BB	52,5	52,5	-52,5	-52,5	52,5	52,5	-52,5	-52,5
TCC	56,2	-82,4	114,6	-82,4	56,2	-82,4	114,6	-82,4
TBC	88,0	-93,2	51,9	44,8	-115,6	44,8	51,9	-93,2
C	119,0	-76,2	0	76,2	-119,9	76,2	0	-76,2
B	-73,5	0	73,5	0	-73,5	0	73,5	0

2.5. Parametri asimetrije

Parametri asimetrije definišu precizno konformaciju bilo kojeg prstena u odnosu na idealnu konformaciju i u odnosu na bilo koji drugi prsten sličnog sastava. Oni su mera odstupanja od idealne simetrije, odnosno oni su mera asimetrije na bilo kojem simetrijskom polazaju i definisani su tako da su im vrednosti nula u slučaju kada odgovarajuća simetrija postoji.

Za izračunavanje parametara asimetrije koriste se dve jednačine:

$$\Delta C_s = \sqrt{\frac{[\sum_{i=1}^m (\phi_i + \phi'_i)^2]}{m}} \quad (17)$$

$$\Delta C_2 = \sqrt{\frac{[\sum_{i=1}^m (\phi_i - \phi'_i)^2]}{m}} \quad (18)$$

ϕ_i i ϕ'_i su simetrijski povezani torzioni uglovi
 m broj pojedinačnih poredjenja

Jednačina (17) se koristi za izračunavanje parametara asimetrije ogledalske ravni a jednačina (18) za izračunavanje parametara asimetrije ose rotacije drugog reda.

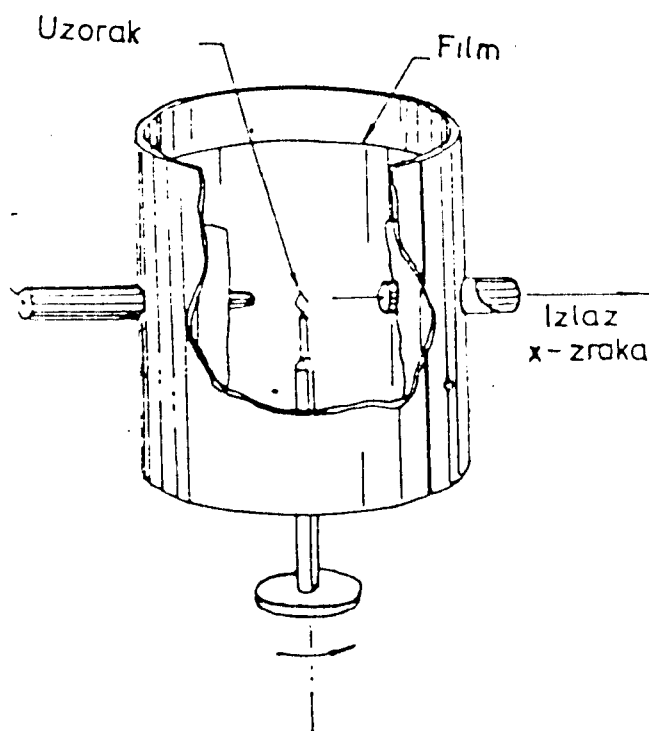
Parametri asimetrije su korisni za otkrivanje prirode poremećaja koje stvara vezivanje prstenova i naprezanje usled supstituenata.

EKSPERIMENTALNI REZULTATI DIFRAKCIONIH
ISTRAŽIVANJA

3. Odredjivanje parametara elementarne ćelije filmskim metodama

3.1. Oscilatorna metoda

Oscilatorna metoda se koristi za odredjivanje parametara elementarne ćelije monokristalnog uzorka. Šematski prikaz rendgenske kamere je dat na sl.(3.1.). Film se postavlja u cilindričnu kasetu, koncentrično sa obrtnom osovinom za koju je pričvršćena goniometarska glava sa monokristalom.



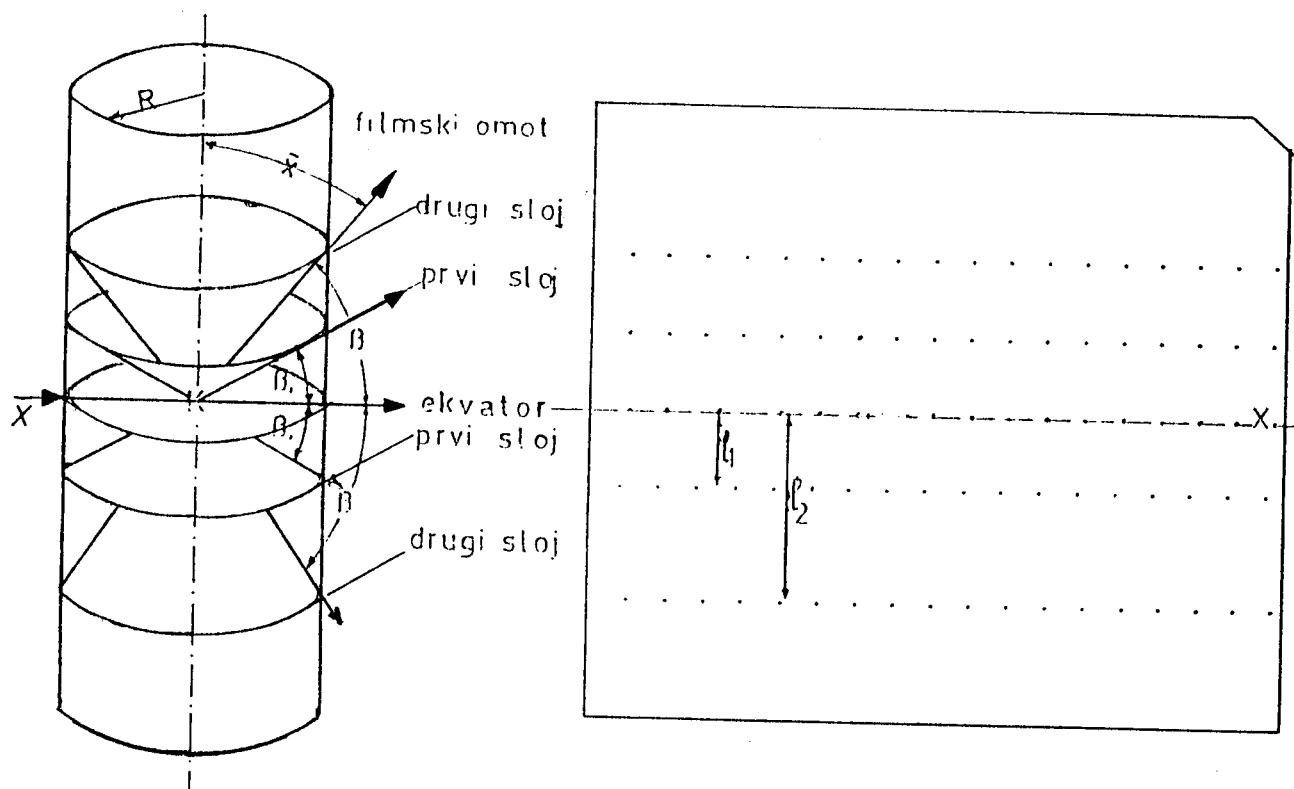
sl.3.1. Kamera sa obrtnim monokristalom

Monokristalni uzorak se postavlja na goniometarsku glavu koja služi za centriranje i orijentaciju uzorka. Kod oscilatorne metode monokristal osciluje u ograničenom uglovnom intervalu $\theta = \pm 30^\circ$.

Prilikom oscilovanja monokristala dovode se razne familije ravni u položaj za refleksiju. Upadni snop monohromatskih X-zraka se difrakuje od određene kristalografske ravni kad god u toku oscilovanja vrednost ugla θ zadovoljava Bragg-ovu jednačinu: $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$. Zranci reflektovani od svih ravni, paralelnih vertikalnoj osi obrtanja ležace u horizontalnoj ravni. Ravnici sa ostalim orijentacijama će reflektovati zrake u slojeve iznad ili ispod horizontalne ravni sl.(3.2.).

Pravci difraktovanih zraka formiraju konuse koji prema Bragg-ovom zakonu i zakonima ekstinkcije seku cilindrični film formirajući kružne nizove tačaka, koje će kada se film ispravi izgledati kao nizovi paralelnih linija.

Iz razmaka ovih paralelnih tačaka l odrađuje se parametar ose oko koje se vrši rotacija monokristala.



sl.3.2.

Na filmu direktno merimo veličinu l koja omogućuje određivanje parametara elementarne ćelije monokristala iz jednačine (19).

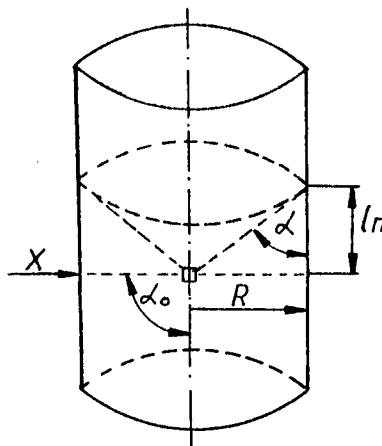
$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = n\lambda$$

$$\lambda_0 = 90^\circ$$

$$a = \frac{n\lambda}{\cos \alpha}$$

$$\tan \alpha = \frac{R}{l_n}$$

$$\cos \alpha = \frac{l_n}{(R^2 + l_n^2)^{0.5}}$$



$$a = \frac{n\lambda}{l_n} (R^2 + l_n^2)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

ili

$$a = \frac{n\lambda}{\sin(\arctan \frac{l_n}{R})}$$

Uslovi snimanja su dati u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Uslovi snimanja

talasna dužina zračenja	$\lambda(CuK_\alpha) = 1,54178\text{Å}$
filter	Ni
napon RG-cevi	$U = 30kV$
jačina struje RG-cevi	$I = 30mA$
prečnik kamere	$2R = 58,5mm$

Iz oscilatornih snimaka kristala duž b i c ose određeni su parametri b i c i dati u tabelama 3.2. i 3.3.

Tabela 3.2. Vrednost periode b monokristala

n	$y_1[\text{mm}]$	$y_2[\text{mm}]$	$l_n = \frac{y_1 - y_2}{2}$	$b[\text{Å}]$
1	250,62(1)	260,00(1)	4,69(1)	9,74(1)
1	250,66(1)	260,04(1)	4,69(1)	9,74(1)
1	250,60(1)	259,90(1)	4,65(1)	9,82(1)
1	250,62(1)	260,00(1)	4,69(1)	9,74(1)
2	245,70(1)	265,00(1)	9,65(1)	9,85(5)
2	245,68(1)	264,96(1)	9,64(1)	9,86(5)
2	245,68(1)	264,92(1)	9,62(1)	9,86(5)
2	245,70(1)	265,00(1)	9,65(1)	9,84(5)
3	239,50(1)	270,36(1)	15,43(1)	9,91(3)
3	239,52(1)	270,38(1)	15,43(1)	9,91(3)
3	239,52(1)	270,34(1)	15,41(1)	9,92(3)
3	239,40(1)	270,22(1)	15,41(1)	9,92(3)
4	230,78(1)	277,60(1)	23,41(1)	9,87(1)
4	230,80(1)	277,70(1)	23,45(1)	9,86(1)
srednja vrednost $b = 9,84(6)\text{Å}$				

Tabela 3.3. Vrednosti periode c monokristala

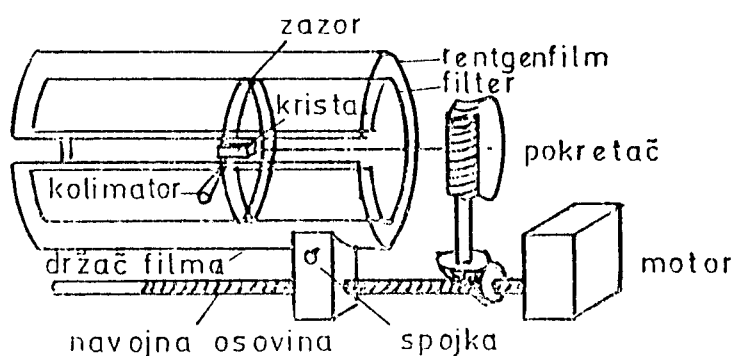
n	y_1 [mm]	y_2 [mm]	$l = \frac{y_1 - y_2}{2}$ [mm]	c [Å]
2	254,40(1)	247,68(1)	3,36(1)	27,02(4)
2	254,40(1)	247,68(1)	3,36(1)	27,02(4)
2	254,40(1)	247,66(1)	3,37(1)	26,94(4)
2	254,40(1)	247,66(1)	3,37(1)	26,94(4)
3	256,12(1)	246,10(1)	5,01(1)	27,40(3)
3	256,08(1)	246,06(1)	5,01(1)	27,40(3)
3	256,08(1)	246,04(1)	5,02(1)	27,34(3)
3	256,10(1)	246,08(1)	5,01(1)	27,40(3)
4	257,82(1)	244,22(1)	6,80(1)	27,24(2)
4	257,84(1)	244,20(1)	6,82(1)	27,16(2)
4	257,62(1)	244,00(1)	6,81(1)	27,20(2)
4	257,62(1)	244,02(1)	6,83(1)	27,12(2)
5	259,72(1)	242,36(1)	8,68(1)	27,10(1)
5	259,76(1)	242,34(1)	8,71(1)	27,01(1)
5	259,63(1)	242,24(1)	8,70(1)	27,04(1)
5	259,66(1)	242,28(1)	8,69(1)	27,07(1)
6	261,58(1)	240,38(1)	10,60(1)	27,15(1)
6	261,60(1)	240,40(1)	10,60(1)	27,15(1)
6	261,50(1)	240,36(1)	10,57(1)	27,22(1)
6	261,50(1)	240,34(1)	10,48(1)	27,20(1)
srednja vrednost $\bar{c} = 27,2(2)$ Å				

3.2. Weissenberg-ova metoda

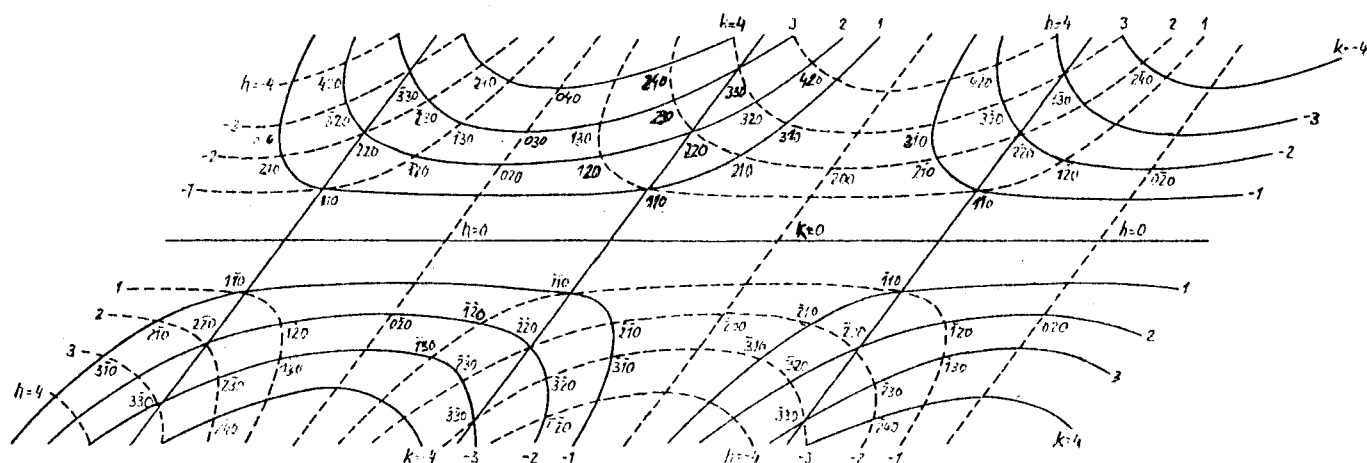
Kod Weissenberg-ove metode omogućeno je translatorno pomeranje kamere u pravcu ose oscilovanja monokristala sl.(3.3.). Ova dva kretanja su strogo sinhronizovana, tako da dok se monokristal obrne za 2° kamera se horizontalno pomeri za 1mm .

Ovim postupkom se uklanja preklapanje refleksa što je kod obične oscilatorne metode teško izvesti.

Weissenberg-ova metoda omogućuje potpuno određivanje parametara elementarne ćelije kao i uglova između kristalografskih pravaca.



sl. 3.3. Weissenberg-ova kamera



sl. 3.4. Weissenberg-ova mreža

Specijalna prstenasta pukotina omogućava da na film padnu samo refleksi koji leže na jednoj izabranoj slojnoj liniji. Zbog pomeranja kamere sa filmom, ti refleksi se više neće nalaziti duž jedne linije kao kod običnog oscilatornog snimka, nego će biti raspoređeni po celoj površini filma.

Upoređivanjem snimka sa standardnom Weissenberg-ovom mrežom sl.(3.4.) zaključujemo da:

- Ako se širinom prstenastih apsorbera omogućuje da se na filmu dobiju samo oni refleksi koji leže na nultoj slojnoj liniji, na Weissenberg-ovom snimku refleksi tipa $(h00)$; $(0k0)$ i $(00l)$ tj. refleksi koji odgovaraju recipročnim osama ležace na pravim linijama.

Te prave linije na Weissenberg-ovom snimku se ponavljaju posle 180° . Na jednom snimku se vide dve recipročne periode, tj. one oko kojih kristal ne osciluje.

- Indeksi tipa $(hk0)$; $(h0l)$; $(0kl)$ leže duž krivih linija.

Sa snimka nultih slojnih linija moguće je određivanje vrednosti perioda, merenjem rastojanja D izmedju refleksa tipa:

- $(h00)$ i $(\bar{h}00)$ dobija se vrednost periode a
- $(0k0)$ i $(0\bar{k}0)$ dobija se vrednost periode b
- $(00l)$ i $(00\bar{l})$ dobija se vrednost periode c

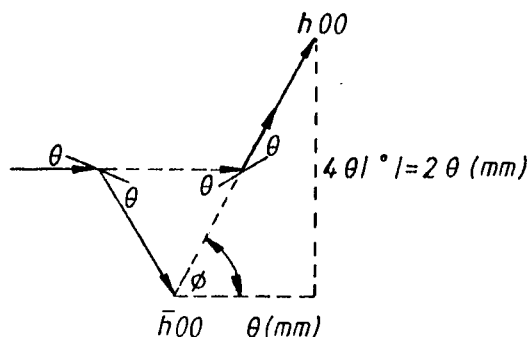
pri tom se koristi jednačina (20):

$$\phi = \arctan \frac{2\theta}{\theta} = \arctan 2$$

$$\phi = 63^\circ 26'$$

$$2\theta = D \sin \phi$$

$$\theta = D0,447$$



$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin(0,447D)} \quad (20)$$

Isti račun važi za b i c osu.

Iz Weissenberg-ovog snimka monokristala pri oscilovanju oko ose **b** određene su vrednosti perioda **a** i **c** i date u tabelama 3.4. i 3.5.

Tabela 3.4. Odradjivanje vrednosti **a** periode

<i>h</i>	položaj (<i>h</i> 00) ref. [mm]	položaj (<i>h</i> 00) ref. [mm]	<i>D</i> [mm]	<i>a</i> [Å]
1	259,32(1)	252,12(1)	7,20(1)	13,7(10)
2	263,06(1)	248,12(1)	14,94(1)	13,3(5)
3	268,68(1)	246,20(1)	22,48(1)	13,3(3)
4	272,42(1)	242,48(1)	29,94(1)	13,3(3)
srednja vrednost $\bar{a} = 13,4(2)[\text{Å}]$				

Tabela 3.5. Odredjivanje vrednosti **c** periode

<i>l</i>	položaj (00 <i>l</i>) ref. [mm]	položaj (00 <i>l</i>) ref. [mm]	<i>D</i> [mm]	<i>c</i> [Å]
2	248,60(1)	241,12(1)	7,48(1)	26,4(20)
4	252,40(1)	237,32(1)	15,08(1)	26,3(9)
6	256,22(1)	233,50(1)	22,72(1)	26,2(7)
8	260,06(1)	229,58(1)	30,48(1)	26,2(5)
srednja vrednost $\bar{c} = 26,3(1)[\text{Å}]$				

Iz Weissenbergovog snimka monokristala pri oscilovanju oko **c** ose određene su vrednosti periode **b** u tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Odredjivanje vrednosti **b** periode

<i>k</i>	položaj (0 <i>k</i> 0) ref. [mm]	položaj (0 <i>k</i> 0) ref. [mm]	<i>D</i> [mm]	<i>b</i> [Å]
2	260,50(1)	240,48(1)	20,02(1)	9,9(3)
4	270,58(1)	230,40(1)	40,18(1)	10,0(2)
srednja vrednost $\bar{b} = 9,95(7)[\text{Å}]$				

Uglovi između kristalografskih pravaca određeni su iz Weissenberg-ovog snimka nulnih slojnih linija, merenjem linijskog rastojanja između osa $\bar{A}\bar{B}$ i određujući međusobni odnos između linijskog pomeranja kamere i uglovnog obrtanja uzorka: $k = \frac{AC}{180^\circ}$; vrednost ugla je $k\bar{A}\bar{B}$.

Vrednosti uglova su:

- Ugao γ između pravaca a i b je $\gamma = 90^\circ$
- Ugao β između pravaca a i c je $\beta = 101,2(8)^\circ$ tabela 3.7. a i b.

Tabela 3.7.a

$C[mm]$	$A[mm]$	$AC[mm]$
182,44(1)	268,72(1)	86,28(1)
177,06(1)	263,44(1)	86,38(1)
srednja vrednost $AC = 86,33(7)[mm]$		

Tabela 3.7.b

$B[mm]$	$A[mm]$	$AB[mm]$
225,50(1)	263,34(1)	37,84(1)
222,12(1)	260,00(1)	37,88(1)
218,54(1)	256,64(1)	38,10(1)
213,92(1)	251,70(1)	37,78(1)
212,26(1)	250,00(1)	37,74(1)
srednja vrednost $AB = 37,9(1)[mm]$		

$$\beta' = \frac{\bar{A}\bar{B}}{AC} 180^\circ = 79,0(8)^\circ$$

$$\beta = 180^\circ - \beta' = 101,2(8)^\circ$$

3.3. Odredjivanje kristalografskog sistema i prostorne grupe kristala

Kristal $C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ pripada monoklinskom kristalografskom sistemu sa periodama i uglovima datim u tabeli 3.8.

Vrednosti perioda b i c su izračunate iz oscilatornih snimaka a perioda a iz Weissenberg-ovog snimka.

Iz Weissenberg-ovih snimaka nadjena su sistematska pogašenja za reflekske tipa:

$h00$ za h nema uslova

$0k0$ za $k = 2n$

$h0l$ za $l = 2n$

hkl nema uslova

Prema *International Tables for X-ray Crystallography* ova sistematska pogašenja karakteristična su za centrosimetričnu prostornu grupu $P2_1/c$.

Ova grupa ima zavrtnajsku osu drugog reda 2_1 duž kristalografske ose b sa korakom $\frac{1}{2}$ i klizeću ravan simetrije sa korakom $\frac{1}{4}$ u ravni ac (klizanje se vrši duž c ose).

Ovi elementi simetrije daju sledeće koordinate za ekvivalentne položaje atoma u elementarnoj ćeliji:

$x, y, z;$

$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$

$x, \frac{1}{2} - \bar{y}, \frac{1}{2} + \bar{z};$

Tabela 3.8. Kristalografski podaci kristala $C_{18}H_{23}ClN_2O_2$

Hemijska bruto formula	$C_{18}H_{23}ClN_2O_2$	
Relativna molekulska masa	$M_r = 334,83$	
Kristalografski sistem	monoklinički	
Parametri elementarne ćelije	izračunati	difraktometrom
	$a = 13,4(2)[\text{Å}]$ $b = 9,84(6)[\text{Å}]$ $c = 27,2(2)[\text{Å}]$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 101,2(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 13,482(3)[\text{Å}]$ $b = 9,875(3)[\text{Å}]$ $c = 27,047(6)[\text{Å}]$ $\alpha = 90(0)^\circ$ $\beta = 102,76(8)^\circ$ $\gamma = 90(0)^\circ$
Zapremina elementarne ćelije	$V_c = abc \sin \beta = 3518,18[\text{Å}^3]$	$V = 3511,97[\text{Å}^3]$
Rendgenska gustina	$\rho_c = 1,264[\text{mg}/\text{m}^3]$	$\rho = 1,266[\text{mg}/\text{m}^3]$
Broj molekula u elementarnoj ćeliji	$Z = 8$	
Broj elektrona u elementarnoj ćeliji	$F(000) = 1424$	
Uslovi za sistematska pogašenja	$h00$ h nema uslova $0k0$ $k = 2n$ $h0l$ $l = 2n$ hkl nema uslova	
Prostorna grupa	$P2_1/c$	
Simetrijska kartica	$\bar{x}; 0,5 + y; 0,5 - z$	

4. Rešavanje strukture

Konačne vrednosti za parametre elementarne ćelije koje su korišćene u daljem rešavanju strukture, određene su difraktometrom i date u tabeli 1.

Automatskim četvorokružnim difraktometrom CAD-4 (*Enraf-Nonius*) izmereno je $N = 6899$ refleksa.

Položaji nevodoničnih atoma određeni su direktnom metodom upotrebom programa SHELX86. Dobijena su dva nezavisna molekula **A** i **B** a položaji atoma su numerisani u Fourier-ovoj mapi.

Ovako definisani položaji molekula utaćnjavani su programom SHELX76. Već u prvoj fazi rešavanja uočeno je da se strukturna formula razlikuje od pretpostavljene koju su dali hemičari.

4.1. Utaćnjavanje molekula

Izvršeno je četiri ciklusa izotropnog utaćnjavanja posle čega se prešlo na anizotropno utaćnjavanje. Zbog velikog broja perametara anizotropno utaćnjavanje je vršeno u blokovima, naizmenično su taćnjavani molekul **A** i molekul **B** u prisustvu drugog molekula čiji se parametri nisu menjali.

Posle šest ciklusa anizotropnog utaćnjavanja izračunata je diferentna Fourier-ova mapa iz koje su locirani položaji vodoničnih atoma. U poslednjih šest ciklusa anizotropnog utaćnjavanja nevodonični atomi su utaćnjavani anizotropno a vodonični izotropno.

S obzirom da smo imali veliki broj parametara (ukupno 600, u svakom molekulu po 300) pokušali smo ispitati uticaj broja refleksa na R -faktor kao i uticaj promene težinske funkcije.

Rezultati ovih istraživanja su dati u tabeli 4.1.

Može se zaključiti da je smanjenje ukupnog broja refleksa N koji koristimo u procesu (tako što se odbacuju najslabiji) znatno utiče na vrednost R -faktora.

To ukazuje na činjenicu da su slabiji refleksi mereni sa većom greškom.

Bilo koja težinska funkcija daje lošije rezultate u odnosu na jediničnu težinsku funkciju, tako da smo se odlučili za $W = 1$ u poslednjem utaćnjavanju. Promena ostalih parametara strukture je u skladu sa promenom vrednosti R -faktora.

U tabeli 1a. date su atomske koordinate i ekvivalentni izotropni temperaturski faktori nevodoničnih atoma (anizotropni temperaturski faktori su dati u tabeli 7.) a u tabeli 6. atomske koordinate atoma vodonika i odgovarajući izotropni temperaturski faktori.

Konačan izgled molekula **A** i **B** je prikazan na sl.(4.1.) i sl.(4.2.).

Može se uočiti da je vrednost izotropnih temperaturskih faktora vodonika vezanih za periferne atome u fenilnom prstenu povećan, naročito u molekulu **B**, što odgovara i povećanom temperaturskom faktoru odgovarajućeg atoma.

Medjuatomska rastojanja i uglovi nevodoničnih atoma dati su u tabelama 2. i 4. i na sl.(4.3.) i (4.4.).

Dužina C-H veza nije označena na slikama već je data u tabeli 3. Sve izračunate dužine C-H su u granicama teorijskih vrednosti (0,8 – 1,2)Å.

Tabela 4.1.

Ulazni parametri			Izlazni parametri									
	WGHT	OMIT	R	R_W	R_G	R_M	N	WEIGHT	S	$\frac{SHIFT}{ESD}$	$\Delta\rho(max)$	$\Delta\rho(min)$
BG 2963g	1	15	0,2113	2,113	0,1283	0,1283	⁽²³⁹²⁾ 4082	1	2,9518	0,710 C3'(UB3); 0,575 C18(Y)	0,41	-0,40
BG 2963h	1	3	0,1524	0,1524	0,1231	0,1231	⁽⁶⁸⁹²⁾ 6336	1	2,6452	0,304 C3(13); 0,240 C18'(U11)	0,45	-0,50
BG 2963i	1	3	0,0525	0,0525	0,0515	0,0515	⁽²⁹⁵⁹⁾ 2953	1	1,6315	0,428 H18(U11); 0,492 H16'(U11)	0,22	-0,21
BG 2963j	-0,05	5	0,0645	0,0833	0,1148	0,1148	2836	$\frac{0,3694}{[\sigma(2F)+0,001354F^2]}$	0,8931	0,947 C16(U22); 0,826 C13'(U11)	0,35	-0,34
BG 2963k	$\frac{1}{\sigma^2(F)}$	5	0,0673	0,0792	0,0943	0,0943	2836	$\frac{0,4726}{[\sigma(2F)+0,00F^2]}$	1,1335	0,684 C9(U33); 0,925 C9'(U33)	0,36	-0,34
BG 2963l	$\frac{1}{\sigma^2(F)}$	9	0,0632	0,0772	0,0909	0,0909	2142	$\frac{0,7130}{[\sigma(2F)+0,00F^2]}$	1,5407	0,862 C16(22); 0,727 C9'(U33)	0,31	-0,22
BG 2963m	1	7	0,0496	0,0496	0,0483	0,0483	2540	1	1,6178	0,730 C16(U22); 0,592 H16'(U11)	0,18	-0,17
BG 2963	1	3	0,0442	0,0442	0,0418	0,0418	2929	1	1,3604	0,256 H32(x); 0,592 H16'(x)	0,21	-0,23

Table 1. Crystal data

$a = 13.482(3) \text{ (\AA)}$ $\alpha = 90.00(0) (^{\circ})$
 $b = 9.875(3) \text{ (\AA)}$ $\beta = 102.76(8) (^{\circ})$
 $c = 27.047(6) \text{ (\AA)}$ $\gamma = 90.00(0) (^{\circ})$
 $V = 3512.0(19) \text{ (\AA}^3\text{)}$

Survey of the atomic data :

	Input	Asymm. unit	Forml. un.	Unit cell
H	46.00	46.00	23.00	184.00
C	36.00	36.00	18.00	144.00
N	4.00	4.00	2.00	16.00
O	4.00	4.00	2.00	16.00
CL	2.00	2.00	1.00	8.00

Total number of atoms (submitted & indeterminate)

in the unit cell = 368.00

Number of independent molecules (Z/NSYM) = 2.00

Bravais lattice type: P

Centrosymmetric space group

Origin expected in a center of inversion

Symmetry operators:

X, Y, Z
 $-X, 1/2+Y, 1/2-Z$
 $-X, -Y, -Z$
 $X, 1/2-Y, 1/2+Z$

$V/(Z \text{ No. of atoms in the unit cell}) = 9.5 \text{ (\AA}^3\text{) per atom}$

$Z = 8$, Number of molecules in the unit cell

$F(000) = 1424$

$M(r) = 334.85$, relative molecular weight

$D(\text{calc}) = 1.266 \text{ (Mgm}^{-3}\text{) density}$

$\mu = 20.22 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$

$\lambda = 1.54178 \text{ (\AA)}$... CuKalpha

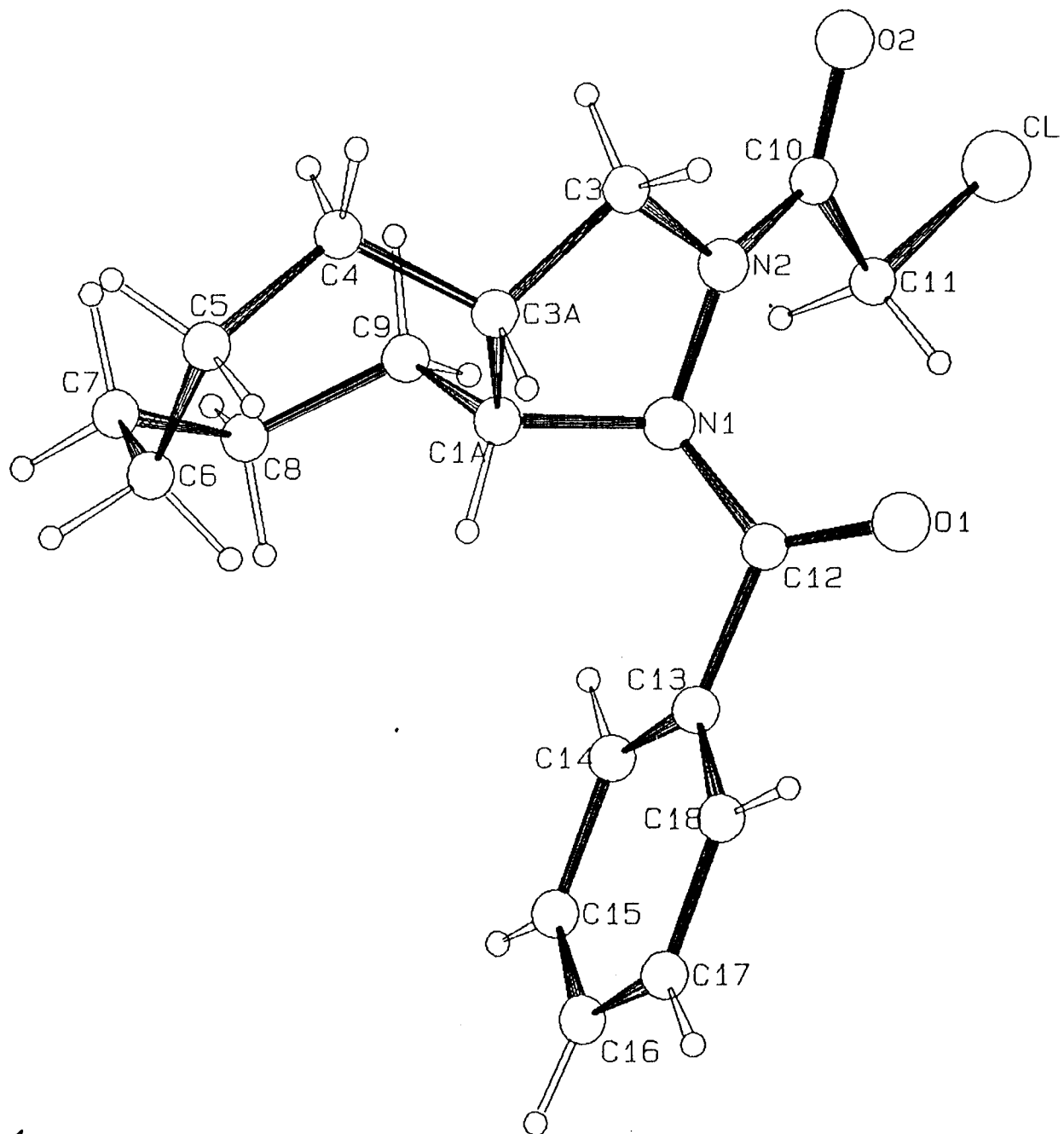
Table 1a. Fractional atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic thermal parameters ($\times 10^4$) with their e.s.d.'s in parentheses

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	x	y	z	Ueq(\AA^2)
Molecule A				
CL	2662(1)	2670(1)	2285(0)	699(3)
O1	1628(2)	6754(3)	2904(1)	634(9)
O2	473(2)	3229(3)	2107(1)	689(9)
N1	970(2)	4998(3)	3270(1)	483(9)
N2	472(2)	4530(3)	2786(1)	518(9)
C1A	273(3)	4653(4)	3609(2)	463(10)
C3	-646(3)	4577(6)	2731(2)	539(12)
C3A	-775(3)	4992(4)	3259(2)	450(10)
C4	-1699(3)	4326(5)	3395(2)	571(13)
C5	-1983(4)	4822(6)	3877(2)	717(15)
C6	-1186(4)	4610(6)	4374(2)	739(15)
C7	-742(4)	3192(6)	4457(2)	766(16)
C8	299(4)	2966(6)	4333(2)	707(14)
C9	435(3)	3187(5)	3794(2)	553(12)
C10	935(3)	3760(4)	2494(2)	500(11)
C11	2087(3)	3642(6)	2698(2)	609(14)
C12	1459(3)	6234(4)	3286(2)	495(12)
C13	1849(3)	6804(4)	3802(2)	513(12)
C14	2356(3)	6000(6)	4201(2)	641(14)
C15	2757(4)	6567(8)	4674(2)	832(19)
C16	2636(5)	7925(9)	4738(3)	976(24)
C17	2147(5)	8743(8)	4353(3)	949(23)
C18	1750(4)	8172(6)	3883(3)	744(18)
Molecule B				
CL'	6399(1)	-2622(2)	5357(1)	1150(5)
O1'	4094(2)	-1866(3)	6401(1)	790(11)
O2'	7149(2)	-1506(3)	6363(1)	793(10)
N1'	4783(2)	155(3)	6244(1)	474(8)
N2'	5767(2)	-376(3)	6456(1)	536(9)
C1A'	4845(3)	1608(4)	6398(1)	394(9)
C3'	6264(3)	406(5)	6898(2)	509(11)
C3A'	5512(3)	1522(4)	6938(1)	416(9)
C4'	6059(3)	2794(5)	7168(2)	529(11)
C5'	5400(3)	3936(5)	7289(2)	592(12)
C6'	4656(3)	4553(5)	6837(2)	579(13)
C7'	5081(4)	4894(5)	6372(2)	658(15)
C8'	4840(4)	3885(5)	5933(2)	593(13)
C9'	5266(3)	2460(4)	6017(2)	477(11)
C10'	6269(4)	-1174(5)	6192(2)	605(12)
C11'	5660(5)	-1635(6)	5681(2)	782(17)
C12'	3974(3)	-684(4)	6283(2)	505(11)
C13'	2943(3)	-55(4)	6123(2)	517(11)
C14'	2222(4)	-416(6)	6396(2)	765(15)
C15'	1247(5)	139(8)	6251(4)	1068(26)
C16'	1012(6)	969(9)	5848(4)	1226(32)
C17'	1702(6)	1319(7)	5570(3)	1037(22)
C18'	2700(4)	810(5)	5713(2)	714(14)

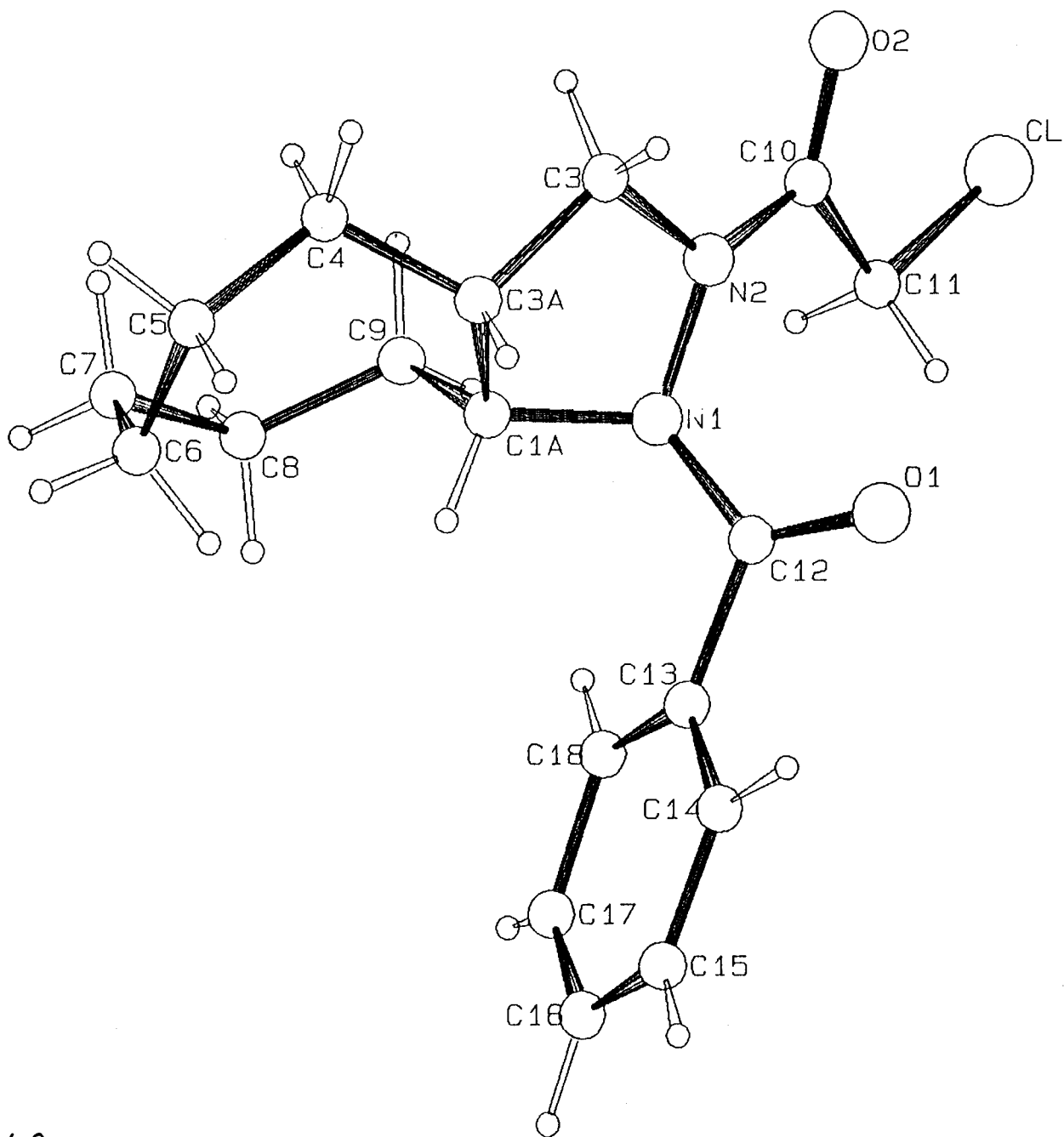
Table 2. Bond distances (\AA) with e.s.d.'s in parentheses

CL	C11	1.776(6)	CL'	C11'	1.760(7)
O1	C12	1.219(6)	O1'	C12'	1.211(5)
O2	C10	1.213(5)	O2'	C10'	1.219(6)
N1	N2	1.411(4)	N1'	N2'	1.424(4)
N1	C1A	1.490(6)	N1'	C1A'	1.491(5)
N1	C12	1.383(5)	N1'	C12'	1.392(5)
N2	C3	1.482(5)	N2'	C3'	1.456(5)
N2	C10	1.345(6)	N2'	C10'	1.343(6)
C1A	C3A	1.554(6)	C1A'	C3A'	1.539(4)
C1A	C9	1.531(6)	C1A'	C9'	1.533(6)
C3	C3A	1.532(8)	C3'	C3A'	1.517(6)
C3A	C4	1.524(7)	C3A'	C4'	1.519(6)
C4	C5	1.519(8)	C4'	C5'	1.515(7)
C5	C6	1.539(7)	C5'	C6'	1.527(6)
C6	C7	1.520(8)	C6'	C7'	1.530(8)
C7	C8	1.530(8)	C7'	C8'	1.529(7)
C8	C9	1.525(8)	C8'	C9'	1.518(6)
C10	C11	1.534(5)	C10'	C11'	1.513(7)
C12	C13	1.489(7)	C12'	C13'	1.496(6)
C13	C14	1.392(7)	C13'	C14'	1.391(8)
C13	C18	1.380(7)	C13'	C18'	1.381(7)
C14	C15	1.392(8)	C14'	C15'	1.398(9)
C15	C16	1.367(12)	C15'	C16'	1.344(14)
C16	C17	1.367(11)	C16'	C17'	1.363(14)
C17	C18	1.386(10)	C17'	C18'	1.408(9)

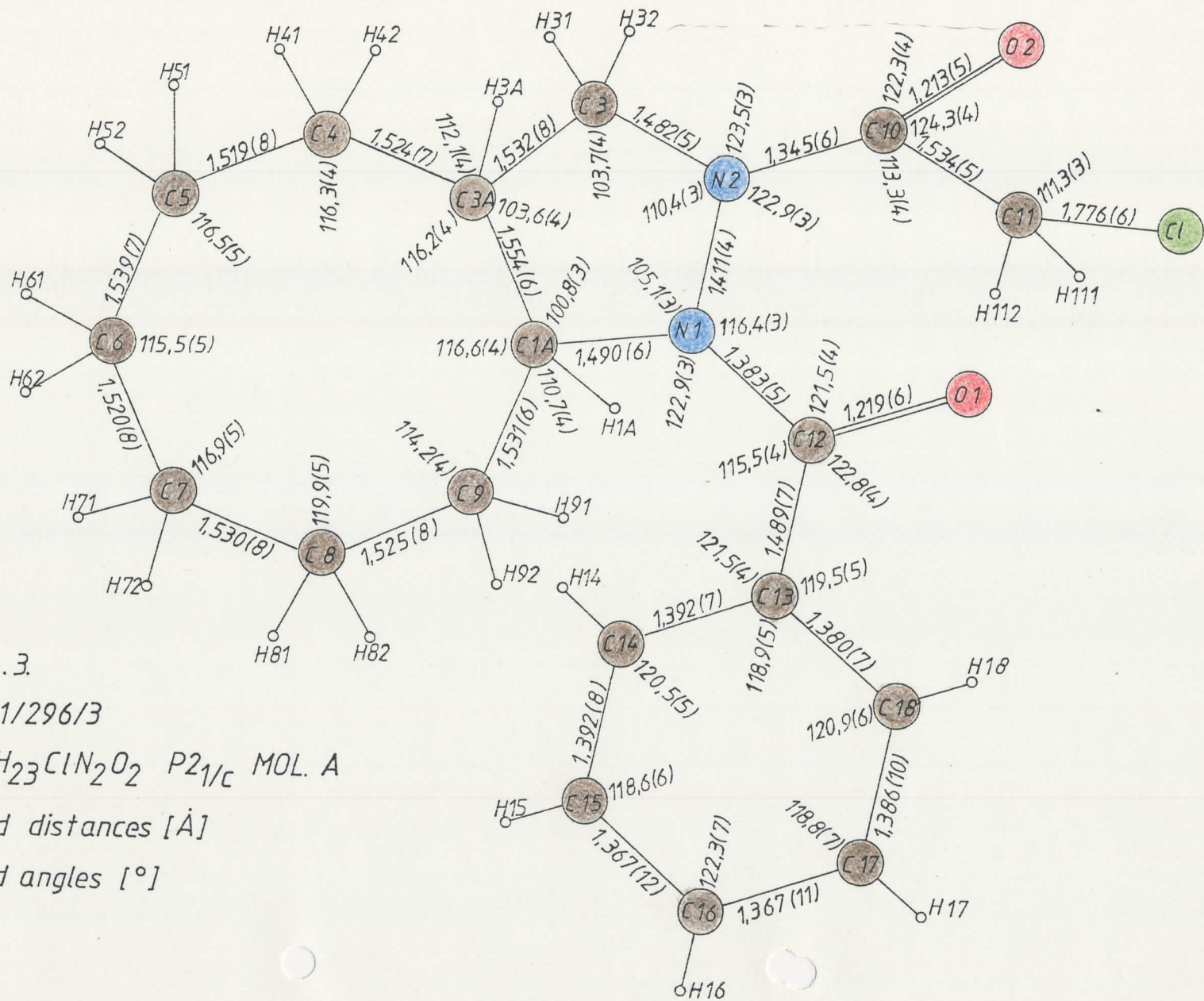


sl.4.1.

BG11/296/3 C18-H23-CL-N2-O2 P21/C MOL A



sl.4.2.
 BG11/296/3 C18-H23-CL-N2-O2 P21/C MOL B



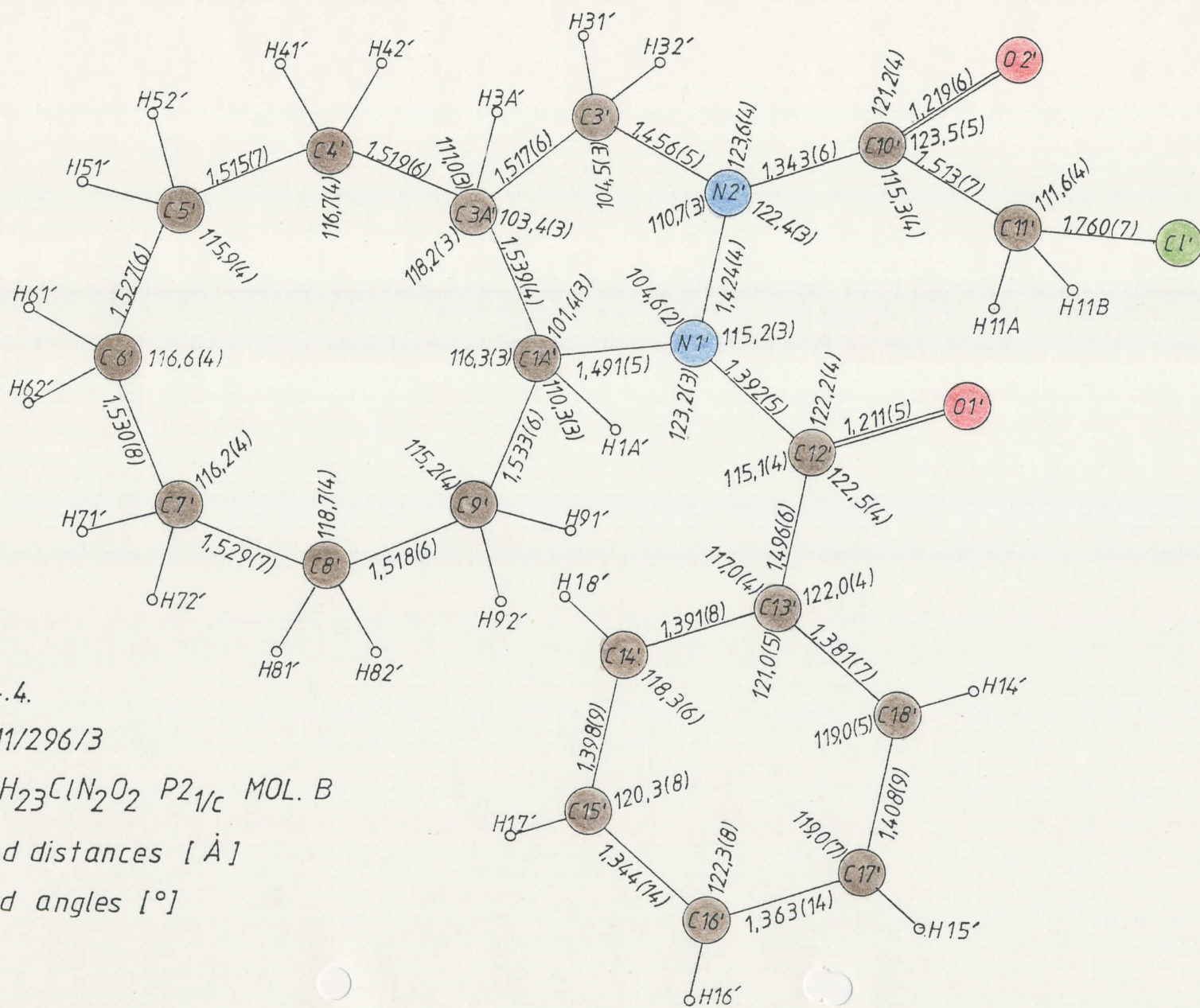
sl. 4.3.

BG11/296/3

$C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ $P2_1/c$ MOL. A

Bond distances [Å]

Bond angles [°]



sl. 4.4.

BG11/296/3

$C_{18}H_{23}CIN_2O_2$ $P2_1/c$ MOL. B

Bond distances [Å]

Bond angles [°]

Table 3. Bond lengths (\AA) involving hydrogen atoms with e.s.d.'s in parentheses

C1A	H1A	0.979(28)	C1A'	H1A'	0.981(28)
C3	H31	1.091(45)	C3'	H31'	0.989(28)
C3	H32	0.957(39)	C3'	H32'	0.984(41)
C3A	H3A	1.031(40)	C3A'	H3A'	0.945(30)
C4	H41	0.950(40)	C4'	H41'	1.022(45)
C4	H42	0.973(31)	C4'	H42'	1.006(38)
C5	H51	1.053(49)	C5'	H51'	1.052(53)
C5	H52	0.986(44)	C5'	H52'	1.006(40)
C6	H61	1.065(54)	C6'	H61'	0.951(39)
C6	H62	0.974(41)	C6'	H62'	0.985(39)
C7	H71	0.969(53)	C7'	H71'	0.943(41)
C7	H72	1.012(36)	C7'	H72'	0.952(39)
C8	H81	0.984(48)	C8'	H81'	0.999(54)
C8	H82	1.013(44)	C8'	H82'	0.965(39)
C9	H91	0.963(43)	C9'	H91'	0.977(27)
C9	H92	1.021(34)	C9'	H92'	0.980(39)
C11	H111	0.946(49)	C11'	H111'	0.932(57)
C11	H112	0.989(51)	C11'	H112'	1.151(34)
C14	H14	1.009(40)	C14'	H14'	1.119(55)
C15	H15	1.035(53)	C15'	H15'	1.004(60)
C16	H16	0.941(52)	C16'	H16'	0.957(65)
C17	H17	1.017(60)	C17'	H17'	0.882(57)
C18	H18	0.906(50)	C18'	H18'	1.029(52)

Table 4. Bond angles ($^{\circ}$) with e.s.d.'s in parentheses

N2	N1	C1A	105.1(3)	N2'	N1'	C1A'	104.6(2)
N2	N1	C12	116.4(3)	N2'	N1'	C12'	115.2(3)
C1A	N1	C12	122.9(3)	C1A'	N1'	C12'	123.2(3)
N1	N2	C3	110.4(3)	N1'	N2'	C3'	110.7(3)
N1	N2	C10	122.9(3)	N1'	N2'	C10'	122.4(3)
C3	N2	C10	123.5(3)	C3'	N2'	C10'	123.6(4)
N1	C1A	C3A	100.8(3)	N1'	C1A'	C3A'	101.4(3)
N1	C1A	C9	110.7(4)	N1'	C1A'	C9'	110.3(3)
C3A	C1A	C9	116.6(4)	C3A'	C1A'	C9'	116.3(3)
N2	C3	C3A	103.7(4)	N2'	C3'	C3A'	104.5(3)
C1A	C3A	C3	103.6(4)	C1A'	C3A'	C3'	103.4(3)
C1A	C3A	C4	116.2(4)	C1A'	C3A'	C4'	118.2(3)
C3	C3A	C4	112.1(4)	C3'	C3A'	C4'	111.0(3)
C3A	C4	C5	116.3(4)	C3A'	C4'	C5'	116.7(4)
C4	C5	C6	116.5(5)	C4'	C5'	C6'	115.9(4)
C5	C6	C7	115.5(5)	C5'	C6'	C7'	116.6(4)
C6	C7	C8	116.9(5)	C6'	C7'	C8'	116.2(4)
C7	C8	C9	119.9(5)	C7'	C8'	C9'	118.7(4)
C1A	C9	C8	114.2(4)	C1A'	C9'	C8'	115.2(4)
O2	C10	N2	122.3(4)	O2'	C10'	N2'	121.2(4)
O2	C10	C11	124.3(4)	O2'	C10'	C11'	123.5(5)
N2	C10	C11	113.3(4)	N2'	C10'	C11'	115.3(4)
CL	C11	C10	111.3(3)	CL'	C11'	C10'	111.6(4)
O1	C12	N1	121.5(4)	O1'	C12'	N1'	122.2(4)
O1	C12	C13	122.8(4)	O1'	C12'	C13'	122.5(4)
N1	C12	C13	115.5(4)	N1'	C12'	C13'	115.1(4)
C12	C13	C14	121.5(4)	C12'	C13'	C14'	117.0(4)
C12	C13	C18	119.5(5)	C12'	C13'	C18'	122.0(4)
C14	C13	C18	118.9(5)	C14'	C13'	C18'	121.0(5)
C13	C14	C15	120.5(5)	C13'	C14'	C15'	118.3(6)
C14	C15	C16	118.6(6)	C14'	C15'	C16'	120.3(8)
C15	C16	C17	122.3(7)	C15'	C16'	C17'	122.3(8)
C16	C17	C18	118.8(7)	C16'	C17'	C18'	119.0(7)
C13	C18	C17	120.9(6)	C13'	C18'	C17'	119.0(5)

Tabla 6. Hydrogen fractional atomic coordinates ($\times 10^3$) and isotropic thermal parameters ($\times 10^3$) with e.s.d.'s in parentheses

	x	y	z	$U(\text{\AA}^2)$
H1A	42(2)	530(3)	389(1)	3(1)
H31	-96(3)	532(4)	244(2)	7(1)
H32	-86(3)	366(4)	266(1)	5(1)
H3A	-85(2)	603(4)	327(1)	5(1)
H41	-162(3)	337(4)	339(1)	4(1)
H42	-228(3)	440(4)	311(1)	5(1)
H51	-210(3)	587(5)	382(2)	8(2)
H52	-256(3)	427(4)	393(2)	8(1)
H61	-149(3)	490(4)	469(2)	9(2)
H62	-65(3)	528(4)	439(2)	7(1)
H71	-66(3)	294(4)	481(2)	7(1)
H72	-123(3)	252(4)	425(1)	6(1)
H81	58(3)	206(5)	443(2)	8(2)
H82	85(3)	352(5)	456(2)	8(2)
H91	111(3)	292(4)	377(2)	7(1)
H92	-3(3)	255(4)	355(1)	5(1)
H111	238(3)	451(5)	269(2)	9(2)
H112	220(3)	318(4)	303(2)	8(2)
H14	242(2)	499(4)	416(1)	4(1)
H15	315(4)	592(6)	495(2)	11(2)
H16	282(4)	833(5)	506(2)	9(2)
H17	203(4)	976(6)	436(2)	10(2)
H18	150(3)	870(5)	361(2)	8(2)
H1A'	417(2)	196(3)	641(1)	4(1)
H31'	640(2)	-15(3)	721(1)	4(1)
H32'	690(3)	77(4)	683(1)	5(1)
H3A'	511(2)	121(3)	716(1)	3(1)
H41'	655(3)	247(4)	749(2)	8(1)
H42'	650(3)	314(4)	694(1)	5(1)
H51'	499(3)	357(4)	755(2)	7(1)
H52'	586(3)	468(4)	746(2)	7(1)
H61'	441(3)	536(4)	696(1)	5(1)
H62'	406(3)	396(4)	673(1)	5(1)
H71'	485(3)	575(4)	624(2)	7(1)
H72'	580(3)	499(4)	647(2)	6(1)
H81'	508(3)	428(4)	564(2)	7(1)
H82'	411(3)	384(4)	582(1)	5(1)
H91'	509(2)	195(3)	570(1)	3(1)
H92'	601(3)	246(4)	612(1)	4(1)
H111'	509(4)	-216(6)	569(2)	13(3)
H112'	548(3)	-82(4)	537(1)	6(1)
H14'	243(4)	-111(6)	673(2)	14(2)
H15'	77(4)	-5(6)	648(2)	13(2)
H16'	34(5)	132(7)	573(2)	16(3)
H17'	167(4)	179(6)	529(2)	12(3)
H18'	322(3)	105(5)	550(2)	8(2)

Tabla 7. Non-hydrogen anisotropic temperature factors ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) with e.s.d.'s in parentheses

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
CL	584(6)	710(8)	862(8)	162(6)	284(6)	23(7)
O1	460(16)	680(21)	792(23)	-6(15)	204(16)	142(18)
O2	507(17)	951(25)	618(21)	-15(17)	141(16)	-211(19)
N1	342(16)	557(22)	564(22)	-48(16)	129(16)	-79(18)
N2	344(17)	628(23)	578(23)	-41(17)	90(16)	-66(19)
C1A	398(21)	511(27)	477(25)	-58(20)	93(19)	-77(23)
C3	380(22)	578(33)	559(30)	4(24)	104(20)	-53(27)
C3A	336(19)	459(25)	558(26)	-23(19)	102(18)	6(21)
C4	381(24)	725(35)	591(31)	-83(24)	76(22)	-42(28)
C5	561(29)	847(42)	787(37)	-160(30)	241(27)	-65(33)
C6	733(34)	836(42)	728(37)	-250(32)	335(30)	-183(32)
C7	844(39)	894(43)	577(35)	-253(34)	195(30)	24(33)
C8	715(34)	693(37)	665(35)	-43(30)	49(28)	114(30)
C9	468(26)	572(30)	599(32)	-42(23)	73(23)	-33(25)
C10	468(24)	515(27)	559(29)	26(21)	206(22)	37(23)
C11	491(27)	645(34)	724(36)	97(25)	204(25)	-9(29)
C12	277(20)	516(27)	681(31)	18(20)	83(20)	-3(25)
C13	328(20)	526(27)	706(32)	-67(20)	160(21)	-18(26)
C14	475(26)	667(35)	792(38)	-200(26)	163(25)	-103(32)
C15	641(34)	1008(52)	870(47)	-250(35)	216(33)	-54(43)
C16	757(40)	1316(72)	924(53)	-393(44)	336(38)	-462(53)
C17	658(36)	810(48)	1410(67)	-195(35)	297(39)	-457(50)
C18	483(29)	651(37)	1135(53)	-134(27)	261(32)	-110(39)
CL'	1580(15)	1166(13)	746(9)	577(12)	347(9)	-80(10)
O1'	858(24)	330(18)	1153(28)	-15(16)	160(20)	99(18)
O2'	703(21)	960(27)	724(22)	436(20)	176(17)	40(20)
N1'	403(18)	371(19)	608(22)	92(16)	24(16)	25(17)
N2'	513(20)	449(21)	616(24)	166(17)	57(18)	-43(19)
C1A'	393(21)	329(22)	468(25)	24(18)	110(18)	-27(19)
C3'	453(25)	516(27)	550(29)	92(22)	91(22)	45(25)
C3A'	388(21)	401(23)	481(25)	1(18)	142(19)	25(20)
C4'	382(22)	596(29)	587(29)	-22(22)	60(22)	-37(25)
C5'	505(26)	577(30)	675(32)	-19(24)	89(25)	-195(27)
C6'	558(28)	489(28)	741(34)	33(24)	256(26)	-102(26)
C7'	686(34)	437(30)	896(41)	3(26)	274(30)	109(29)
C8'	666(32)	488(28)	673(33)	87(25)	249(27)	145(27)
C9'	511(26)	452(26)	476(26)	1(22)	127(21)	-10(23)
C10'	733(31)	529(28)	569(31)	187(25)	176(25)	111(24)
C11'	943(43)	770(40)	633(36)	220(35)	176(32)	-109(31)
C12'	544(25)	371(25)	582(28)	-52(20)	86(21)	-32(21)
C13'	452(23)	419(24)	627(29)	-91(20)	8(21)	-152(23)
C14'	651(33)	745(37)	920(41)	-240(29)	221(30)	-344(34)
C15'	663(44)	1123(60)	1521(70)	-316(43)	460(48)	-680(52)
C16'	561(43)	1133(66)	1845(93)	18(46)	-34(56)	-592(63)
C17'	860(50)	832(46)	1173(63)	136(39)	-308(45)	-24(45)
C18'	529(30)	759(36)	738(36)	20(27)	-108(27)	-31(30)

5. Analiza geometrije molekula

Rešena struktura novosintetizovanog kristala $C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ sadrži više tipova hemijskih veza čije su teorijske vrednosti date u tabeli 5.1. uporedo sa izračunatim vrednostima za molekul **A** i **B**.

Može se uočiti dobro slaganje rezultata što potvrđuje pretpostavljeni karakter veza. U slučaju $N2 - C10$ i $N2' - C10'$ veze može se uočiti skraćivanje dužine hemijske veze u odnosu na teorijsku što se može pripisati prostiranju π -elektronskog oblaka karboksilne grupe $C10 - O2$ kod molekula **A** odnosno $C10' - O2'$ kod molekula **B**.

Moguće je da na skraćenje ove veze utiče intramolekularna vodonična veza:

u molekulu **A**

$$C3 - H32...O2 = 2,832(6)\text{Å} ;$$

$$\angle C3 - H32...O2 = 93,1(24)^\circ ;$$

$$H32...O2 = 2,614(39)\text{Å} ;$$

u molekulu **B**

$$C3' - H32'...O2' = 2,801(6)\text{Å} ;$$

$$\angle C3' - H32'...O2' = 89,2(23)^\circ ;$$

$$H32'...O2' = 2,636(38)\text{Å} ;$$

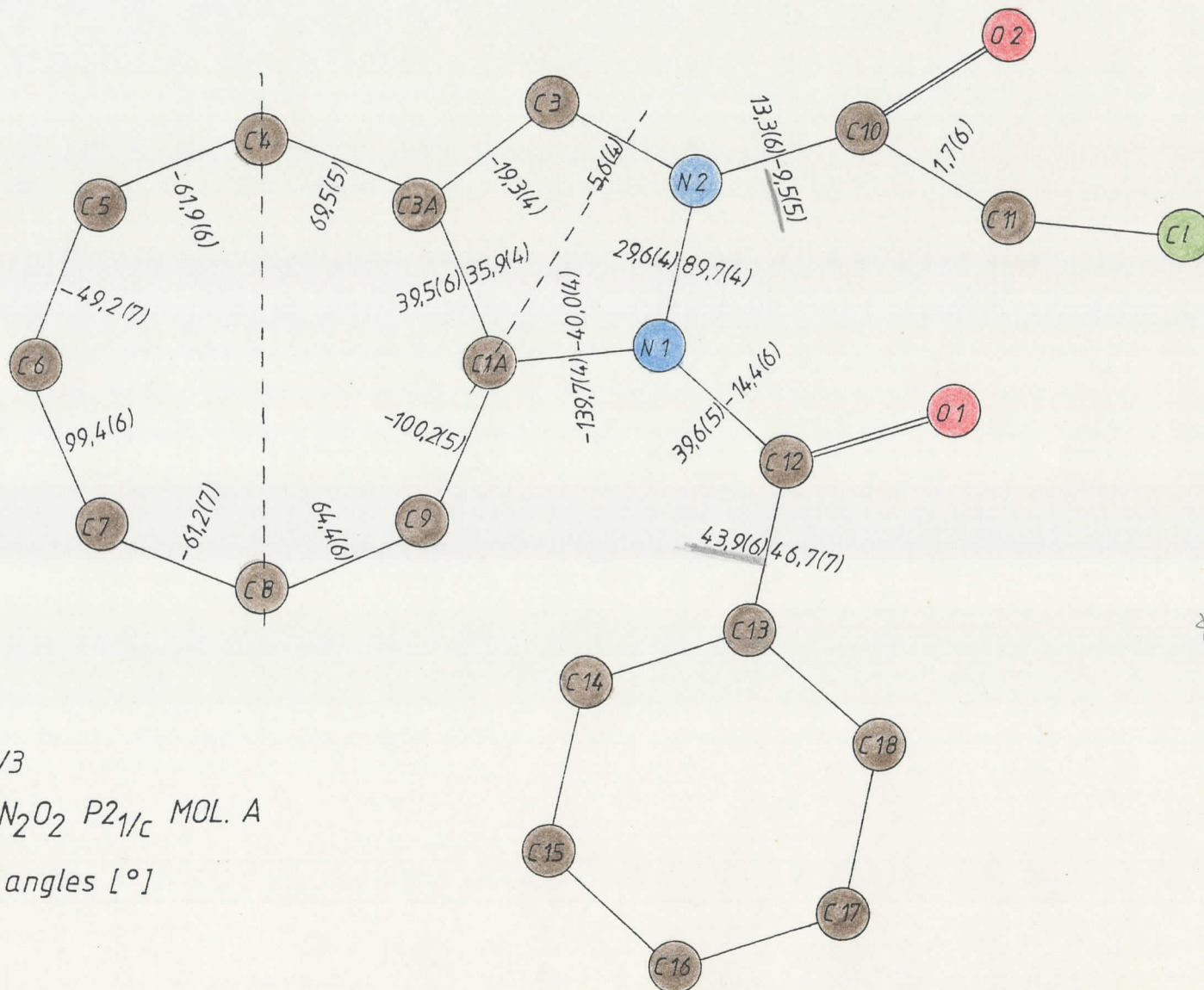
Analiza vrednosti valentnih uglova oko atoma azota se slaže sa teorijskim vrednostima i ukazuje na sp^3 hibridizaciju atoma azota $N1$ i $N2$ ($N1'$ i $N2'$) u pirazolidinskom prstenu sa slobodnim elektronskim parom u pravcu četvrte hibridizovane orbitale.

Tabela 5.1.

tip veze	teor. vred.[Å]	mol. A	mol. B
$C - Cl$	1,78	1,776(6)	1,760(7)
$C(sp^2) = O$	1,22	1,216(4)	1,215(6)
$N1(sp^2) - C12(sp^2)$	1,39	1,388(5)	1,392(5)
$N1(sp^2) - C1A(sp^3)$	1,47	1,490(6)	1,491(5)
$N1(sp^2) - N2(sp^2)$	1,40	1,411(4)	1,424(4)
$N2(sp^2) - C10(sp^2)$	1,39	1,345(6)	1,343(6)
$N2(sp^2) - C3(sp^3)$	1,47	1,482(5)	1,456(5)
$C11(sp^3) - C10(sp^2)$	1,48-1,54	1,534(5)	1,513(7)
$C(sp^3) - C(sp^3)$ (ciklooktan)	1,54	1,53(1)	1,526(8)
$C(sp^2) - C(sp^2)$ (fenil)	1,39	1,38(1)	1,38(2)

Table 5. Dihedral angles ($^{\circ}$) with e.s.d.'s in parentheses

CL	C11	C10	O2	1.7(6)	CL'	C11'	C10'	O2'	-3.2(7)
CL	C11	C10	N2	-177.7(3)	CL'	C11'	C10'	N2'	177.9(4)
O1	C12	N1	N2	-14.4(6)	O1'	C12'	N1'	N2'	-13.1(6)
O1	C12	N1	C1A	-146.2(4)	O1'	C12'	N1'	C1A'	-143.0(4)
O1	C12	C13	C14	-130.2(5)	O1'	C12'	C13'	C14'	41.6(7)
O1	C12	C13	C18	46.7(7)	O1'	C12'	C13'	C18'	-136.3(5)
O2	C10	N2	N1	171.0(4)	O2'	C10'	N2'	N1'	172.6(4)
O2	C10	N2	C3	13.3(6)	O2'	C10'	N2'	C3'	14.8(7)
N1	N2	C3	C3A	-5.6(4)	N1'	N2'	C3'	C3A'	-1.8(4)
N1	N2	C10	C11	-9.5(5)	N1'	N2'	C10'	C11'	-8.4(6)
N1	C1A	C3A	C3	35.9(4)	N1'	C1A'	C3A'	C3'	36.4(4)
N1	C1A	C3A	C4	159.3(4)	N1'	C1A'	C3A'	C4'	159.5(3)
N1	C1A	C9	C8	145.3(4)	N1'	C1A'	C9'	C8'	146.4(4)
N1	C12	C13	C14	43.9(6)	N1'	C12'	C13'	C14'	-143.8(4)
N1	C12	C13	C18	-139.2(5)	N1'	C12'	C13'	C18'	38.3(6)
N2	N1	C1A	C3A	-40.0(4)	N2'	N1'	C1A'	C3A'	-37.8(3)
N2	N1	C1A	C9	84.0(4)	N2'	N1'	C1A'	C9'	85.9(3)
N2	N1	C12	C13	171.5(3)	N2'	N1'	C12'	C13'	172.3(3)
N2	C3	C3A	C1A	-19.3(4)	N2'	C3'	C3A'	C1A'	-21.8(4)
N2	C3	C3A	C4	-145.4(4)	N2'	C3'	C3A'	C4'	-149.5(3)
C1A	N1	N2	C3	29.6(4)	C1A'	N1'	N2'	C3'	25.6(4)
C1A	N1	N2	C10	-130.6(4)	C1A'	N1'	N2'	C10'	-134.7(4)
C1A	N1	C12	C13	39.6(5)	C1A'	N1'	C12'	C13'	42.3(5)
C1A	C3A	C4	C5	69.5(5)	C1A'	C3A'	C4'	C5'	67.9(5)
C1A	C9	C8	C7	64.4(6)	C1A'	C9'	C8'	C7'	66.1(6)
C3	N2	N1	C12	-110.1(4)	C3'	N2'	N1'	C12'	-112.9(4)
C3	N2	C10	C11	-167.2(4)	C3'	N2'	C10'	C11'	-166.2(4)
C3	C3A	C1A	C9	-84.0(5)	C3'	C3A'	C1A'	C9'	-83.1(4)
C3	C3A	C4	C5	-171.6(4)	C3'	C3A'	C4'	C5'	-172.9(4)
C3A	C1A	N1	C12	96.3(4)	C3A'	C1A'	N1'	C12'	96.4(4)
C3A	C1A	C9	C8	-100.2(5)	C3A'	C1A'	C9'	C8'	-99.0(4)
C3A	C3	N2	C10	154.4(4)	C3A'	C3'	N2'	C10'	158.3(4)
C3A	C4	C5	C6	-61.9(6)	C3A'	C4'	C5'	C6'	-62.8(5)
C4	C3A	C1A	C9	39.5(6)	C4'	C3A'	C1A'	C9'	39.9(5)
C4	C5	C6	C7	-49.2(7)	C4'	C5'	C6'	C7'	-46.6(6)
C5	C6	C7	C8	99.4(6)	C5'	C6'	C7'	C8'	101.1(5)
C6	C7	C8	C9	-61.2(7)	C6'	C7'	C8'	C9'	-64.4(6)
C9	C1A	N1	C12	-139.7(4)	C9'	C1A'	N1'	C12'	-139.9(4)
C10	N2	N1	C12	89.7(4)	C10'	N2'	N1'	C12'	86.8(4)
C12	C13	C14	C15	176.9(5)	C12'	C13'	C14'	C15'	-179.1(6)
C12	C13	C18	C17	-177.0(6)	C12'	C13'	C18'	C17'	177.2(5)
C13	C14	C15	C16	0.4(9)	C13'	C14'	C15'	C16'	1.9(11)
C13	C18	C17	C16	-0.4(11)	C13'	C18'	C17'	C16'	1.6(10)
C14	C13	C18	C17	0.0(9)	C14'	C13'	C18'	C17'	-0.5(8)
C14	C15	C16	C17	-0.8(11)	C14'	C15'	C16'	C17'	-0.9(14)
C15	C14	C13	C18	0.0(8)	C15'	C14'	C13'	C18'	-1.2(8)
C15	C16	C17	C18	0.8(12)	C15'	C16'	C17'	C18'	-0.9(13)
H1A	C1A	C3A	H3A	33.0(26)	H1A'	C1A'	C3A'	H3A'	40.0(25)

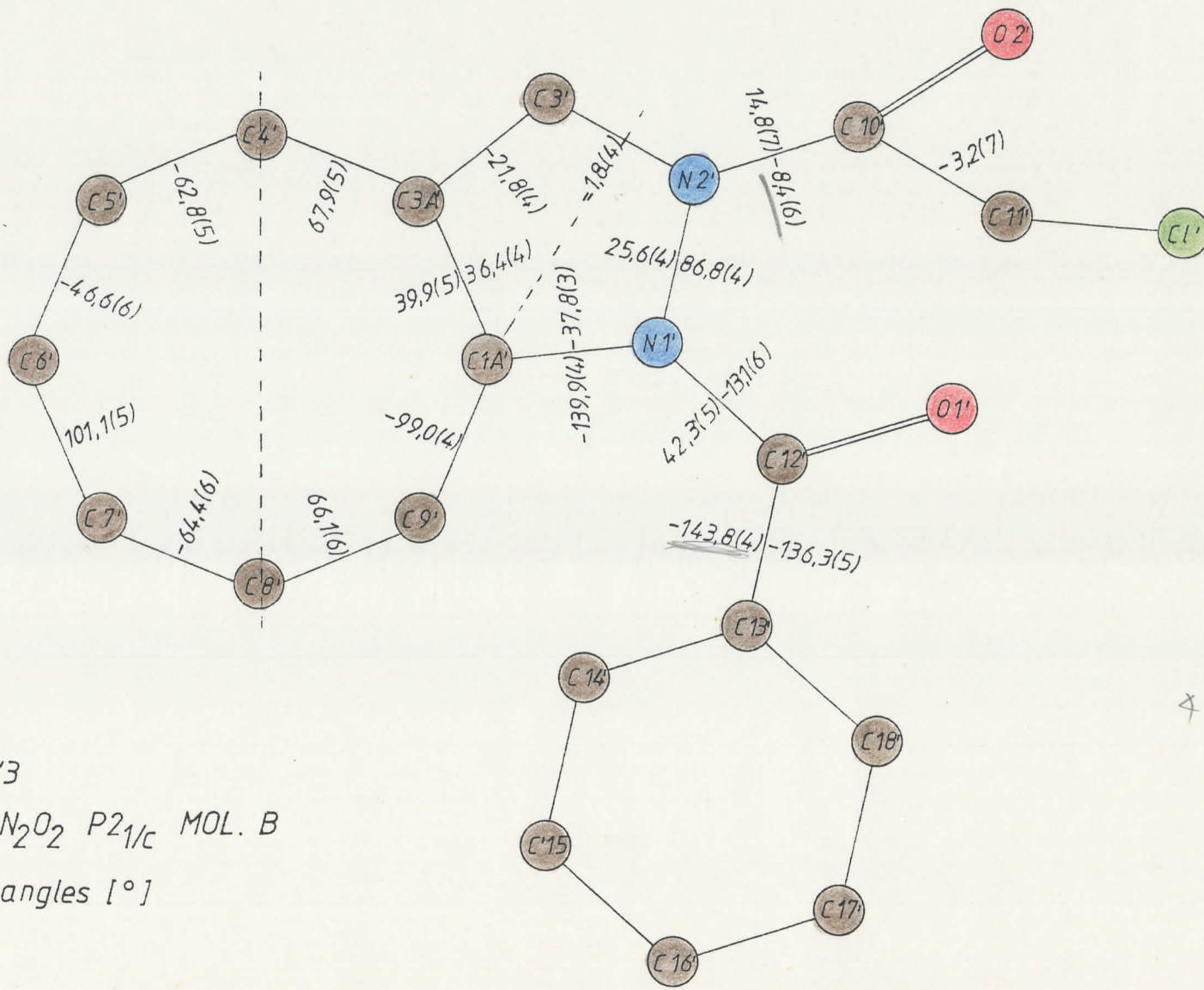


sl. 6.1.

BG11/296/3

$C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ $P2_1/c$ MOL. A

Dihedral angles [°]



sl. 6.2.

BG11/296/3

$C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ $P2_1/c$ MOL. B

Dihedral angles [°]

$\angle 78,70(20)^\circ$

6. Analiza konformacije molekula

Vrednosti svih torzionih uglova su date u tabeli 5. a torzioni uglovi značajni za konformaciju molekula dati su na sl.(6.1.) i (6.2.).

Na osnovu vrednosti torzionih uglova:

$N1 - N2 - C10 - O2 = 171,0(4)^\circ$ u molekulu **A** i

$N1' - N2' - C10' - O2' = 172,6(4)^\circ$ u molekulu **B**

može se zaključiti da hlor-acetilski lanac leži u ravni sa pirazolidinskim prstenom.

Vrednost torzionih uglova:

$C1A - N1 - C12 - C13 = 39,6(5)^\circ$ u molekulu **A** i

$C1A' - N1' - C12' - C13' = 42,3(5)^\circ$ u molekulu **B**

ukazuje da je supstituent benzoil ne leži u ravni pirazolidinskog prstena, ugao koji zaklapaju najbolje ravni koje prolaze kroz pirazolidinski i fenilni prsten je $74,77(14)^\circ$ za molekul **A** a $78,70(20)^\circ$ za molekul **B**.

Položaj fenilnog prstena stabilisan je dvema intramolekularnim vodoničnim vezama:

Prva intramolekularna vodonična veza

u molekulu **A**:

$C18 - H18 \dots O1 = 2,968(8)\text{Å}$;

$\angle C18 - H18 \dots O1 = 95,5(33)^\circ$;

$C18 \dots O1 = 2,741(53)\text{Å}$;

u molekulu **B**:

$C14' - H14' \dots O1' = 2,899(6)\text{Å}$;

$\angle C14' - H14' \dots O1' = 88,9(31)^\circ$;

$C14' \dots O1' = 2,695(59)\text{Å}$;

Druga intramolekularna vodonična veza je: u molekulu **A** $C14 - H14 \dots N1$; u molekulu **B** $C18' - H18' \dots N1'$.

Ove veze su deo trostrukog intramolekularnog kontakta, usmerene ka azotu $N1$ od strane vodonika $N1 - C9 - H91$ i $N1 - C11 - H111$.

Kompletna geometrija ovih kontakata data je u tabeli 6.1.

Tabela 6.1.

tip veze	mol. A	mol. B
$C14(18') - H14(18') \dots N1(1')$	2,955(5) Å	2,930(6) Å
$\angle C14(18') - H14(18') \dots N1(1')$	91,8(20)°	91,3(29)°
$H14(18) \dots N1(1')$	2,746(24) Å	2,720(43) Å
$C9(9') - H91(91') \dots N1(1')$	2,486(6) Å	2,482(5) Å
$\angle C9(9') - H91(91') \dots N1(1')$	81,3(28)°	83,3(17)°
$H91(91') \dots N1(1')$	2,442(44) Å	2,397(29) Å
$C11 - H112 \dots N1$	2,736(6) Å	-
$\angle C11 - H112 \dots N1$	86,0(28)°	-
$H112 \dots N1$	2,621(44) Å	-

Teorijske dužine veza: C-H ... O ... 3 Å, H ... O ... 2,6 Å
 C-H ... N ... 3,2 Å, H ... N ... 2,9 Å

Pirazolidinski i ciklooktanski prsteni su povezani *cis* vezom: što potvrđuje torzioni ugao:

$H1A - C1A - C3A - H3A = 33,0(26)^\circ$ u molekulu **A** i

$H1A' - C1A' - C3A' - H3A' = 40,0(25)^\circ$ u molekulu **B**.

Konformacija petočlanog i osmočlanog prstena analizirana je na osnovu vrednosti torzionih uglova.

Pirazolidinski prsten ima ogledalsku ravan simetrije koja prolazi kroz atom $C1A$ i vrednost asimetrijskog parametra $\Delta C_s = 7,8^\circ$ za molekul **A**; a za molekul **B** $\Delta C_s = 2,9^\circ$ za ogledalsku ravan simetrije koja prolazi kroz atom $C1A'$; što na osnovu teorije ukazuje na konformaciju **E** (*envelope*).

Konformacija osmočlanog, ciklooktanskog, prstena na osnovu poredjenja torzionih uglova sa teorijskim vrednostima za različite konformacije date u tabeli 2.2. pokazuje da se najverovatnije radi o konformaciji **BC** (*boat-chair*) tabela 6.2., koju karakteriše simetrijski element: ogledalska ravan.

Izračunavanje asimetrijskog parametra pokazalo je najmanje odstupanje od elementa simetrije ogledalske ravni koja prolazi kroz atom $C4$ za molekul **A** $\Delta C_s = 6,4^\circ$ a za molekul **B** $\Delta C_s = 4,4^\circ$ za ogledalsku ravan koja prolazi kroz $C4'$.

Konformacije ciklooktanskih prstena objavljene u [1] pokazuju da je energetski stabilna konformacija **B** (*boat*) na temperaturi od 129K.

A u slučaju da je ciklooktanski prsten zajedničkom vezom vezan za ostatak molekula može se javiti konformacija **C** (*chair*) ili kao u našem slučaju **BC**.

Torzioni ugao uz zajedničku vezu je u slučaju **C** konformacije blizak nuli a u slučaju **BC** konformacije teorijska vrednost je $44,7^\circ$ što se dosta dobro slaže sa našim rezultatima i potvrđuje konformacionu formu.

Ista konformaciona forma ciklooktanskog prstena koji je *trans*-vezom vezan za petočlani prsten nadjena je u radu [2] (za jedinjenje $C_{11}H_{15}BrO_2$). Vrednost torzionih uglova za jedinjenje ispitano u tom radu takodje se nalazi u tabeli 6.2.

Iz poredjenja literaturnih vrednosti sa izračunatom strukturom može se zaključiti, da tip veze kondenzovanog petočlanog i ciklooktanskog prstena ne utiče na konformaciju ciklooktanskog prstena.

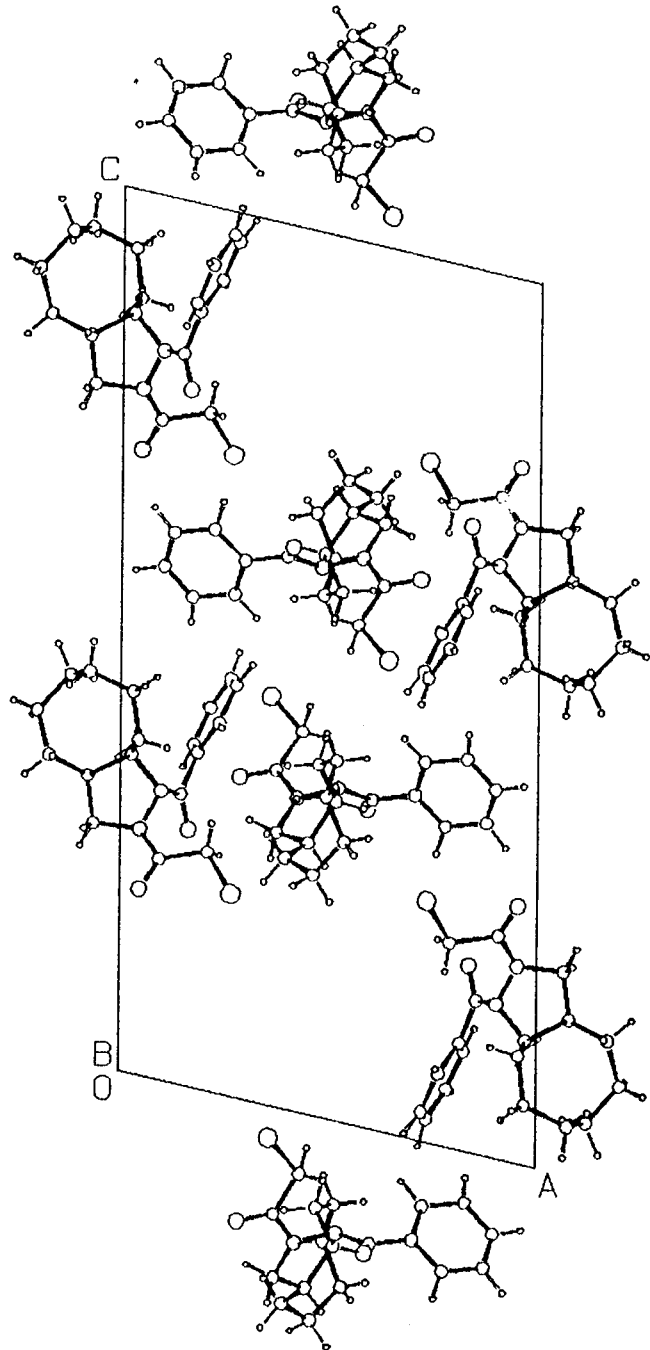
Tabela 6.2. Vrednosti torzionih uglova

	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8
mol. A	69,5(5)	39,5(6)	-100,2(5)	64,4(6)	-61,2(7)	99,4(6)	-49,2(7)	-61,9(6)
mol. B	67,9(5)	39,9(5)	-99,0(4)	66,1(6)	-64,4(6)	101,1(5)	-46,6(6)	-62,8(5)
ref.[2] BCI	50,4	64,2	-112,3	62,2	-70,2	98,8	-30,3	-72,7
ref.[2] BCII	86,6	0,7	-69,9	68,0	-80,5	107,3	-47,4	-54,0
ter. vr.	65,0	44,7	-102,2	65,0	-65,0	102,2	-44,7	-65,0

Pakovanje molekula u kristalnoj rešetki prikazano je na sl.(6.3.)
 Izmedju molekula nisu uočene jače vodonične veze sem slabih C-H...O kontakta koji su navedeni u tabeli 6.3.
 Molekuli su poredjani u pravcu c ose tako da fenilni prsteni molekula A i B zaklapaju približno ugao od 90°.
 U pravcu a ose a paralelno ravni ab molekuli formiraju slojeve.

Tabela 6.3. C – H...O kontakti izmedju molekula A i B

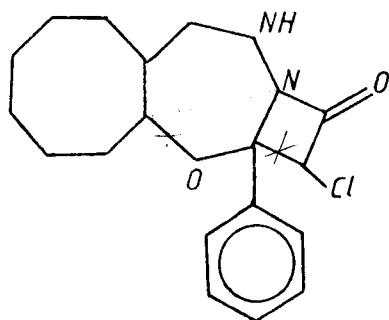
tip veze		sim. transformacija
C15' – H15'...O2 ∠C15' – H15'...O2 H15'...O2	3,180(11) Å 119,5(40)° 2,563(58) Å	$x; -\frac{1}{2} - y; \frac{1}{2} + z$ -
C4' – H41'...O1 ∠C4' – H41'...O1 H41'...O1	3,198(5) Å 129,1(27)° 2,467(40) Å	1 – x; 1 – y; 1 – z
C11 – H112...O2' ∠C11 – H112...O2' H112...O2'	3,287(6) Å 156,2(37)° 2,358(44) Å	1 – x; –y; 1 – z



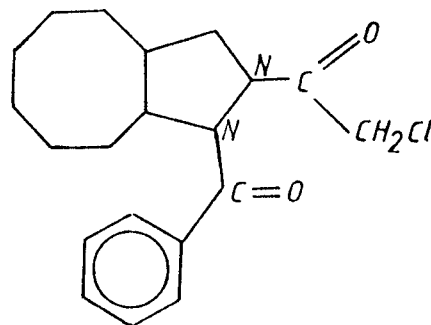
sl. 6.3.
BG11/296/3 C18-H23-CL-N2-O2 P21/C

7. ZAKLJUČAK

U radu je određena kristalna i molekulska struktura organskog jedinjenja čija je bruto formula $C_{18}H_{23}ClN_2O_2$ a pretpostavljena strukturna formula data na sl.(7.1.).



sl. 7.1. pretpostavljeno jedinjenje



sl. 7.2. dobijeno jedinjenje

Već u prvoj fazi rešavanja uočeno je da se strukturna formula razlikuje od pretpostavljene strukturne formule koju su dali hemičari i da se radi o jedinjenju **1-benzoil-2-hloracetil-cis-ciklookta[d]pirazolidin** čija je strukturna formula data na sl.(7.2.).

Parametri elementarne ćelije su određeni filmskom metodom iz oscilatornih snimaka, Weissenberg-ovih snimaka i pomoću automatskog difraktometra.

Kristal pripada monoklinskom sistemu sa parametrima elementarne ćelije:

$$a = 13,482(3)\text{Å}$$

$$b = 9,875(3)\text{Å}$$

$$c = 27,047(6)\text{Å}$$

$$\beta = 102,76(8)\text{Å}$$

$$Z=8$$

Rendgenska gustina kristala je $\rho = 1,266 \frac{mg}{m^3}$.

Kristal pripada centrosimetričnoj prostornoj grupi $P2_1/c$.

Automatskim četvorokružnim difraktometrom je izmereno 6899 refleksa. Položaji nevodoničnih atoma su određeni direktnom metodom. Dobijena su dva nezavisna molekula **A** i **B**.

Vršeno je izotropno a zatim anizotropno utičnjavanje.

Iz diferentnih Fourier mapa locirani su položaji vodoničnih atoma. Utačnjavanje parametara je vršeno po blokovima (molekul **A**, pa molekul **B**) i to nevodonični atomi su utičnjavani anizotropno a vodonični izotropno.

Posle analize uticaja broja ukupnih refleksa i težinske funkcije na R-faktor, kao krajnji rezultat prihvaćeno je utičnjavanje sa $N = 2929$ refleksa i $W = 1$ koje je dalo vrednost R-faktora $R = 4,42\%$.

Pored koordinata atoma izračunati su: ekvivalentni izotropni i anizotropni temperaturski faktori nevodoničnih atoma, izotropni temperaturski faktori vodoničnih atoma, medjuatomska rastojanja, uglovi i torzioni uglovi.

Iz vrednosti torzionog ugla:

$$H1A - C1A - C3A - H3A = 33,0(26)^\circ \text{ u molekulu A}$$

$$H1A' - C1A' - C3A' - H3A' = 40,0(25)^\circ \text{ u molekulu B}$$

može se zaključiti da se radi o *cis* izomeru ispitivanog jedinjenja, kao što je bilo i pretpostavljeno u sintezi.

U cilju analize konformacije molekula izračunate su najbolje ravni za prstenove i pojedine grupe atoma.

Fenilni prsten ima planarnu konformaciju kao što je i uobičajeno.

Pirazolidinski prsten ima **E** (*envelope*) konformaciju a ciklooktanski **BC** (*boat-chair*) konformaciju.

Hlor-acetilski lanac leži u ravni sa pirazolidinskim prstenom.

Supstituent benzoil ne leži u ravni pirazolidinskog prstena već zaklapa sa njim ugao od $74,77(14)^\circ$ u molekulu **A** odnosno $78,70(20)^\circ$ u molekulu **B**.

Pakovanje molekula u elementarnoj ćeliji kristala odgovara gustom pakovanju za molekulske kristale, s tim da se naziru slojevi paralelni **ab** ravni koji medjusobno kontaktiraju slabim C-H...O kontaktima.

LITERATURA

1. Karl Heinz Claus and Carl Kruger:
Strukture of Cyclooctatetraene at 129K
Acta Cryst.(1988.) C44, 1632-1634
2. S. Okumoto, S. Ohba and Y. Saito:
Structures of 5-Bromobicyclo[6.3.0]undecane-2,6-dione(I)
and 2Methyl4,5,6,6a,8,9,9a,10-octahidro-7H-
-ciclopentacycloocteno[5,6-b]furan-6-one(II)
Acta Cryst.(1987.) C43, 1584-1587
3. James B. Hendrickson:
Molecular Geometry. V. Evaluation of Functions
and Conformation of Medium Rings
Journal of the American Chemical Society (1967.)
4. James B. Hendrickson:
Molecular Geometry. VII. Modes of Interconversion
in the Medium Rings
Journal of the American Chemical Society (1964.)
5. International Tables of X-ray Crystallography, (1974.)(vol IV)
6. Dr Rudolf Kohlhaas und Dr Helmut Otto:
Rontgen-strukturanalyse von kristallen
Akademie-Verlag-Berlin (1955.)
7. Charls Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja
Savremena administracija, Beograd, (1970.)
8. Slobodan Carić, Dragoslav M. Petrović, Svetlana R. Lukić:
Fizika Čvrstog stanja, ekperimentalne vežbe
Naučna knjiga, Beograd,(1990.)
9. Dr Agneš Kapor: Magistarski rad; PMF Beograd,(1975.)
10. Dr Agneš Kapor: Doktorska disertacija; PMF Novi Sad,(1981.)
11. Dr Slobodanka Stanković: Doktorska disertacija; PMF Novi Sad,(1980.)
12. Kasaš Čila: Diplomski rad; PMF Novi Sad, (1991.)