



UNIWERSYTET ŚLĄSKI

WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII

**Aleksandra Garbacz**

***Efekty temperaturowe i zjawisko „samoorganizacji izotopowej”  
H/D w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni  
kryształów molekularnych zawierających cykliczne trimery lub  
cykliczne tetramery w sieci krystalicznej.***

**Rozprawa Doktorska**

Zakład Fizyki Chemicznej

Instytut Chemii

Uniwersytet Śląski

Promotor: prof. dr hab. Henryk Flakus

Katowice 2015

✚ Szczególne wyrazy wdzięczności chciałabym złożyć mojemu opiekunowi naukowemu, Panu prof. dr hab. Henrykowi Flakusowi, za wskazanie niezwykle interesującego tematu pracy, za nieocenione wsparcie merytoryczne w czasie pisania niniejszej rozprawy doktorskiej, za Jego życzliwość, cierpliwość i ogromny entuzjazm, który udzielał się również mnie i zawsze mobilizował mnie do działania.

✚ Serdecznie dziękuję dr Barbarze Hachule za ogromną życzliwość jaką mnie zawsze darzyła, za udzielenie wielu cennych rad w trakcie wykonywania badań oraz za czas, który zawsze dla mnie miała.

✚ Pragnę również gorąco podziękować wszystkim osobom, dzięki którym nauczyłam się warsztatu pracy, które zawsze służyły mi dobrą radą i pomocą, a szczególnie:

dr Annie Michcie

dr Aleksandrze Tyl

dr Annie Jarczyk-Jędryce

✚ Dziękuję moim rodzicom i babci za nieustanne wsparcie, za ich niezwykle spokoj, którym mnie obdarowywali w chwilach zwątpienia, za wiarę we mnie i w to co robię.

*To właśnie Im dedykuję niniejszą pracę doktorską.*

✚ Mojemu mężowi dziękuję za to, że zawsze cierpliwie przy mnie trwał, za jego wyrozumiałość i pomoc, na którą zawsze mogłam liczyć.

# 1. Charakterystyka wiązania wodorowego

## 1.1. Wprowadzenie i tło historyczne [1-15]

Wiązania wodorowe należą do tzw. oddziaływań specyficznych. Ze względu na swe unikatowe własności, wiązania wodorowe były i są w dalszym ciągu najintensywniej badanym typem oddziaływań międzycząsteczkowych, nie tylko w zakresie nauk chemicznych, ale również w obrębie takich dyscyplin naukowych jak fizyka i biologia. Ponadto, mają fundamentalne znaczenie zarówno dla wszystkich organizmów żywych, jak i dla całej przyrody nieożywionej. Charakteryzują się stosunkowo niewielką energią (5-7 kcal/mol) oraz kierunkowym i nasyconym charakterem. Dzięki tym niezwykłym oddziaływaniom międzycząsteczkowym możliwa jest asocjacja molekuł wody, będącej podstawowym składnikiem budulcowym wszystkich form żywych. Z ich udziałem, zachodzą również podstawowe procesy enzymatyczne, biologiczne i biochemiczne. Możliwa jest także stabilizacja struktury drugorzędowej białek i łączenie nici DNA w podwójną helisę na podstawie reguły komplementarności zasad azotowych. Nie będzie więc nadużyciem stwierdzenie, że to właśnie wiązania wodorowe odpowiadają za strukturę „architektoniczną” wszystkich złożonych oraz najważniejszych układów biomolekularnych, a także są podstawową formą wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami.

Koncepcja wiązania wodorowego zaczęła intensywnie ewoluować już na przełomie dziewiętnastego i dwudziestego wieku. Werner, w 1902 roku, zaproponował przedstawienie struktury amoniaku. Według autora, amoniak składał się z cząsteczki wody oraz cząsteczki czystego amoniaku wzajemnie ze sobą oddziałujących. Wzór strukturalny amoniaku przyjmował wówczas postać typu  $\text{H-O-H} \cdots \text{NH}_3$ , a oddziaływanie międzycząsteczkowe w układzie zostało nazwane przez autora oddziaływaniem „prawie kowalencyjnym”. Dalej w 1910 roku Hantzsch opisał ten sam rodzaj oddziaływań na przykładzie kwasu acetylooctowego, a w 1914 Pfeiffer, tak jak jego poprzednicy, kontynuował badania nad wiązaniami wodorowymi zarówno między, jak i wewnątrzcząsteczkowymi. W 1912 Winmill i Moore opisali oddziaływanie amin z cząsteczkami wody, jako „słabe oddziaływanie”.

Pomimo wieloletniej historii badań, wiązanie wodorowe zostało zdefiniowane po raz pierwszy dopiero w 1920 roku, przez dwóch studentów G.N. Lewisa: Latimera i Rodebusha, w pracy pt. „**A definitive discussion of the H bond**”. Fakt ten okazał się

przełomowy i zapoczątkował znaczny wzrost zainteresowania naturą wiązań wodorowych. Ponadto, zintensyfikowane zostały badania nad tym jakże ważnym elementem kształtowania przyrody. Z uwagi na funkcje, jakie wiązania wodorowe pełnią w przyrodzie, zarówno badanie jak i zrozumienie tego typu oddziaływań międzycząsteczkowych wydaje się być jednym z podstawowych zadań nauk przyrodniczych.

Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem bliskiego zasięgu. Pomiędzy donorem protonu **X** a samym protonem, występuje wiązanie kowalencyjne spolaryzowane, powstałe w wyniku przesunięcia chmury elektronowej w kierunku silnie elektroujemnego atomu **X**. Jednocześnie, odsłonięte jądro atomu wodoru, pochodzące od cząsteczki typu **X-H**, oddziałuje z atomem lub grupą atomów **Y**, na zasadzie przyciągania kulombowskiego. Powstanie wiązania wodorowego jest możliwe wyłącznie wtedy, gdy atomy **X** i **Y** są znacznie bardziej elektroujemne w porównaniu z atomem wodoru (np. N, O, S, fluorowce). Co więcej, im bardziej elektroujemny jest charakter atomów **X** i **Y**, tym silniejsze wiązanie wodorowe może powstać. Ponadto, z przeprowadzonych badań wynika, że w słabych wiązaniach wodorowych, w wielu układach chemicznych, również grupa **C-H** oraz elektrony typu  $\pi$  mogą być akceptorami protonu.

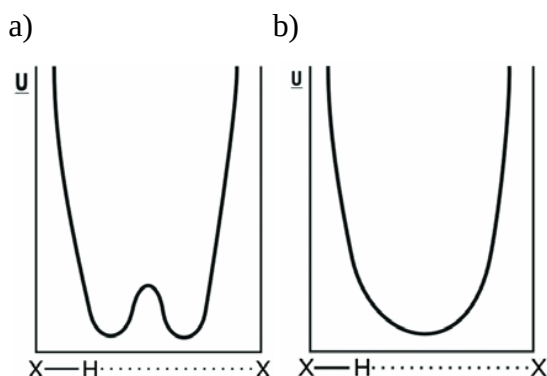


**Rys.1. Model wiązania wodorowego w ujęciu klasycznym**

## 1.2. Typy wiązań wodorowych

### 1.2.1. Podział wiązań wodorowych ze względu na symetrię [16,17]

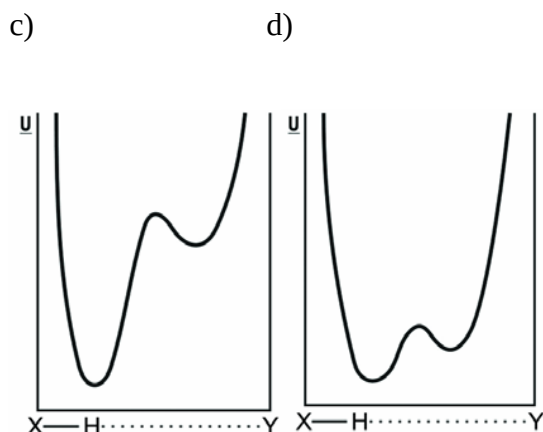
- ❖ **Symetryczne wiązanie wodorowe ( $X-H\cdots X$ )** – krzywa energii potencjalnej dla tego typu wiązania jest symetryczna i posiada dwa równoważne minima, posiadające tę samą głębokość (**Rys.2a.**). Prawdopodobieństwo występowania protonu wokół każdego z jąder, dwóch identycznych atomów **X** jest jednakowe. Im węższa i niższa jest bariera potencjału, tym delokalizacja protonu będzie większa. Ponadto, wraz ze zmniejszaniem się odległości międzyjądrowej pomiędzy atomami typu **X**, a co za tym idzie wraz ze wzrostem siły wiązania, bariera energetyczna pomiędzy minimami zanika. Krzywa energii potencjalnej posiada wówczas jedno, pojedyncze, szerokie minimum (**Rys.2b.**).



Rys.2. Krzywe energii potencjalnej dla ruchu protonu w symetrycznym mostku wodorowym

- ❖ **Asymetryczne wiązanie wodorowe ( $X-H\cdots Y$ )** – krzywa energii potencjalnej dla tego typu wiązania jest asymetryczna i posiada dwa minima o różnej wielkości (**Rys.3c.**). Występuje ona w przypadku atomów **X** i **Y**, odmiennych pod względem rozmiaru i elektroujemności. W tego rodzaju mostkach wodorowych proton jest zazwyczaj zlokalizowany w głębszym minimum, a jego przejście do minimum płytszego jest możliwe, ale mało prawdopodobne, gdyż wymaga dostarczenia energii. Ponadto, częstość takich przejść jest uzależniona zarówno od wysokości bariery potencjału, jak i od temperatury, która w znacznym stopniu wpływa na obsadzanie dyskretnych

stanów oscylacyjnych w molekułach. Wraz ze zmniejszaniem długości wiązania  $X\cdots Y$ , a co za tym idzie wzrostem jego mocy, symetria krzywej energii potencjalnej rośnie, a wysokość bariery energetycznej pomiędzy minimami maleje (**Rys.3d.**). Umożliwia to tym samym występowanie równowagi tautomerycznej.



**Rys.3.** Krzywe energii potencjalnej dla ruchu protonu w asymetrycznym mostku wodorowym

### 1.2.2. Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania [6-7,18-20,22]

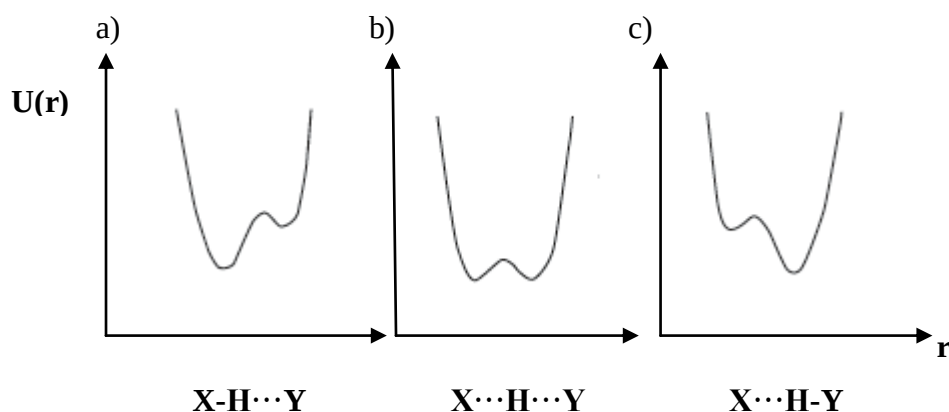
Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania przedstawiono w **Tabeli 1**. Moc wiązania wodorowego zależy głównie od elektroujemności atomów **X** i **Y** tworzących mostek wodorowy  $X-H\cdots Y$ . Im większą elektroujemnością, w stosunku do atomu wodoru, cechują się atomy **X** i **Y**, tym silniejsze wiązanie wodorowe może zostać utworzone. Najsilniejsze wiązania wodorowe powstają z udziałem atomów fluorowców, a najsłabsze z udziałem grup C-H i układów  $\pi$ -elektronowych.

**Tabela 1.**  
**Podział wiązań wodorowych ze względu na moc**

| <u><math>X-H \cdots Y</math></u>                                       | Silne wiązanie wodorowe                              | Wiązanie wodorowe o średniej mocy    | Słabe wiązanie wodorowe            |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Typ oddziaływań                                                        | głównie kowalencyjne                                 | głównie elektrostatyczne             | elektrostatyczne                   |
| $X-H$ i $H \cdots Y$ [Å]                                               | $X-H \approx H \cdots Y$                             | $X-H < H \cdots Y$                   | $X-H \ll H \cdots Y$               |
| Długość wiązania $X \cdots Y$ [Å]                                      | 2,2-2,5                                              | 2,5-3,2                              | >3,2                               |
| Długość wiązania $H \cdots Y$ [Å]                                      | ~1,2-2,5                                             | ~1,5-2,2                             | ~2,2-3,2                           |
| Wydłużenie wiązania $X-H$ [Å]                                          | 0,005-0,2                                            | 0,01-0,005                           | $\leq 0,01$                        |
| Kąt $X-H \cdots Y$ [°]                                                 | 175-180                                              | 130-180                              | 90-180                             |
| Energia wiązania [kcal/mol]                                            | 14-40                                                | 4-15                                 | <4                                 |
| Względne przesunięcie częstości pasma $\nu_s$ w IR [cm <sup>-1</sup> ] | 25%                                                  | 10-25%                               | <10%                               |
| Przesunięcie chemiczne w <sup>1</sup> H NMR [ppm]                      | 14-22                                                | <14                                  | -                                  |
| Przykładowe układy                                                     | $[F \cdots H \cdots F]$<br>$[N \cdots H \cdots N]^+$ | $O-H \cdots O=C$<br>$N-H \cdots O=C$ | $C-H \cdots O$<br>$O-H \cdots \pi$ |

Wartości wszystkich parametrów, charakteryzujących wiązania wodorowe, jakie zostały zamieszczone w **Tabeli 1**, są wartościami przybliżonymi. Oznacza to, że nie określają one w sposób jednoznaczny granic pomiędzy każdym z trzech typów wiązania wodorowego. Ale biorąc pod uwagę inny, niebezpośredni związek z energią, można dokonać jednoznacznego podziału wiązań wodorowych ze względu na rodzaj krzywej energii potencjalnej. Podział ten jest oparty na lokalizacji protonu w mostku wodorowym.

Na **Rys.4a.** proton zlokalizowany jest w sąsiedztwie atomu **X**. **Rys.4b.** ilustruje symetryczne położenie protonu względem atomów **X** i **Y**, natomiast na **Rys.4c.** proton znajduje się w bliskiej odległości względem atomu **Y**.



Rys.4. Krzywa energii potencjalnej w zależności od położenia protonu względem atomów X i Y

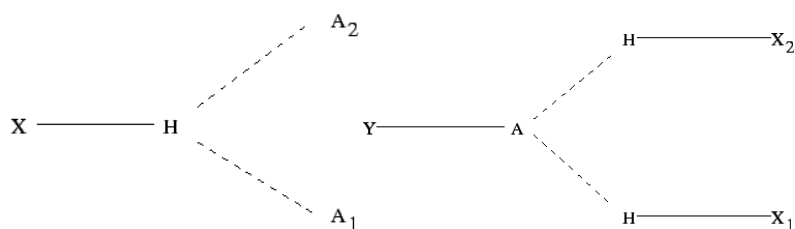
### 1.2.3. Podział wiązań wodorowych ze względu na liczbę atomów donorowych i akceptorowych [7, 20-24]

Grupa protonodonorowa  $X-H$ , oddziałująca z grupą protonoakceptorową  $A$  w mostku wodorowym, nie zawsze tworzy klasyczne, liniowe, dwucentrowe wiązania wodorowe. Zdarza się, że mostki wodorowe są trzy lub czterocentrowe, przy czym, liczba donorów i akceptorów protonu może być różna. Wedle tej konwencji, wiązania wodorowe można podzielić na:

- ❖ **wiązanie wodorowe dwucentrowe (liniowe)**, to wiązanie typu  $X-H\cdots A$ , gdzie proton jest połączony z dwoma różnymi atomami  $X$  i  $A$ . Połączenie dwucentrowe jest charakterystyczne dla silnych wiązań wodorowych.
- ❖ **wiązanie wodorowe trójcentrowe**, to wiązanie, w którym możliwe jest połączenie atomu wodoru z trzema atomami. Z jednym z nich, atom wodoru jest połączony wiązaniem kowalencyjnym, natomiast z pozostałymi, poprzez wiązania wodorowe. W obrębie wiązań trójcentrowych wyróżnia się:

- wiązanie dwuakceptorowe  $X-H\cdots(A_1, A_2)$
- wiązanie dwudonorowe  $(X_1-H, X_2-H)\cdots A-Y$





**Rys.5. Model wiązań wodorowych: wiązanie dwuakceptorowe (Rys. z lewej strony) oraz wiązanie dwudonorowe (Rys. z prawej strony)**

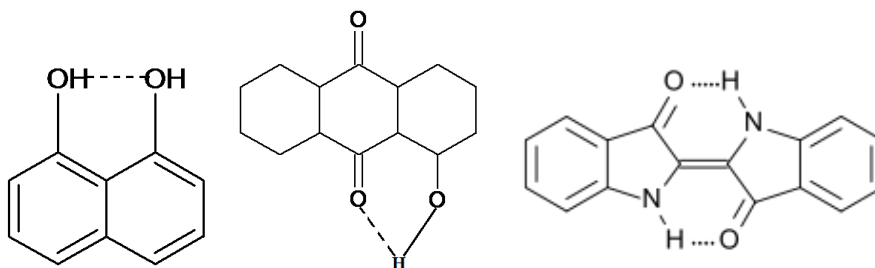
Ten typ połączeń międzycząsteczkowych jest najczęściej spotykany w przyrodzie i występuje powszechnie w przypadku węglowodanów, białek, nukleotydów, a także w ciekłej wodzie.

- ❖ **wiązanie wodorowe czterocentrowe**, to wiązanie zwane także chelatowym  $X-H \cdots (A_1, A_2, A_3)$ . Jest to najrzadziej spotykany typ połączeń z udziałem wiązań wodorowych, gdyż dla tego typu wiązań kąt między atomami musi być większy niż  $90^\circ$ .

#### **1.2.4. Podział wiązań wodorowych ze względu na sposób połączeń międzymolekularnych [2,5-6,14]**

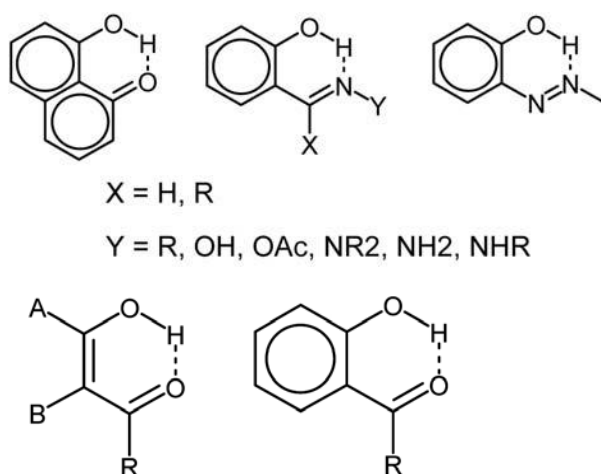
- ❖ **wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe**- rodzaj połączeń występujący w obrębie tej samej cząsteczki, spotykany najczęściej w przypadku kwasów nukleinowych (DNA i RNA), strukturze drugorzędowej białek, a także niezwykle powszechnie wśród związków organicznych, posiadających takie grupy funkcyjne jak:  $COOH$ ,  $C(O)H$ ,  $OH$  czy  $NH_2$ . Warunkiem koniecznym do zaistnienia tego typu oddziaływań jest odpowiednia konformacja cząsteczki (konfiguracja atomów), dodatkowo stabilizowana przez rotacje. Ponadto donor i akceptor protonu, muszą znajdować się w niewielkiej odległości względem siebie i być ułożone pod

odpowiednim kątem. Poniżej przedstawiono przykłady związków organicznych z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi:



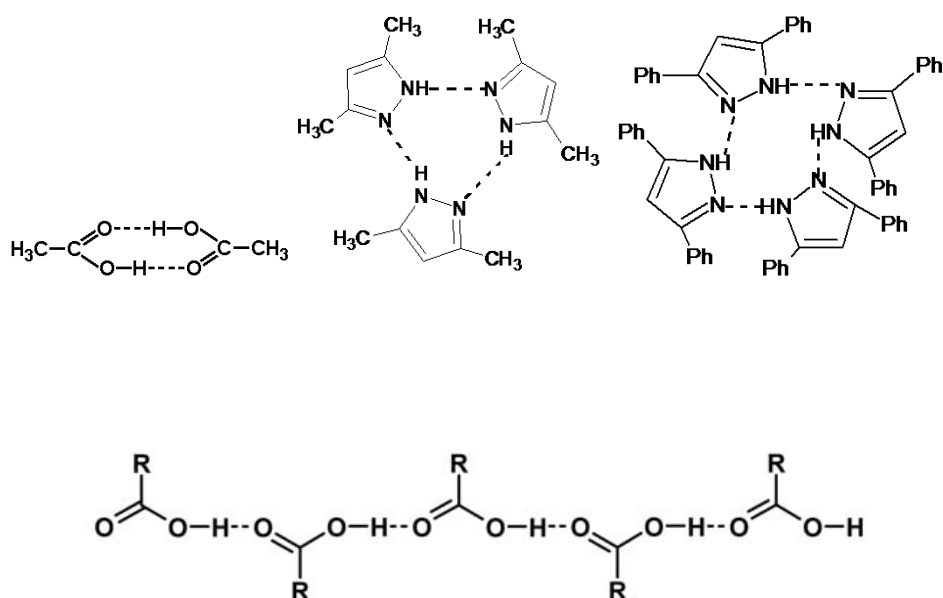
Rys.6. Przykłady związków z klasycznymi, wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi

- **wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, stabilizowane rezonansem**



Rys.7. Przykłady związków z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, stabilizowanym rezonansem

- ❖ **międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe**- najbardziej powszechny typ oddziaływań, umożliwiający tworzenie się układów polimolekularnych złożonych z jednakowych lub odmiennych pod względem budowy cząsteczek. Przykładami takich poliasocjatów są: dimery, trimery, tetramery i łańcuchy wodorowo związane przedstawione na **Rys.8.**

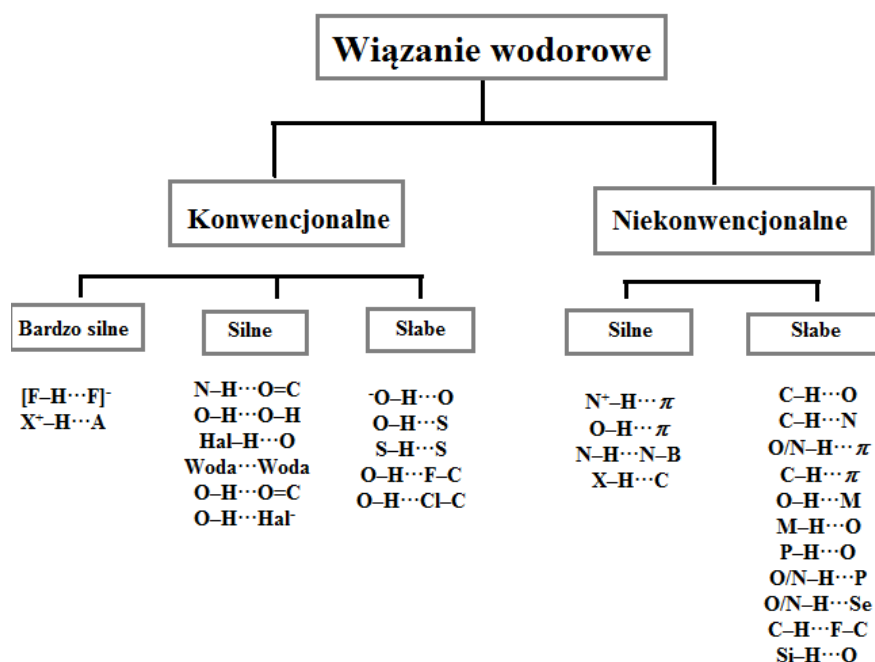


Rys.8. Przykłady związanych wodorowo dimerów, trimerów, tetramerów i łańcuchów.

### 1.2.5. Konwencjonalne i niekonwencjonalne wiązania wodorowe [6-7,19,25-26]

- ❖ **konwencjonalne wiązania wodorowe**- efektem spektralnym, towarzyszącym występowaniu tego typu wiązań wodorowych, jest wzrost intensywności integralnej pasm absorpcyjnych, odpowiadających drganiom rozciągającym grup typu **X-H**. Jest to niewątpliwie związane z wydłużeniem i osłabieniem wiązania kowalencyjnego w grupie **X-H**, a co za tym idzie, przesunięciem częstości drgania w kierunku niższych częstości (tzw. red shift).
- ❖ **niekonwencjonalne wiązania wodorowe**- efektem spektralnym, towarzyszącym występowaniu tego typu wiązań wodorowych jest obniżenie intensywności integralnej pasm absorpcyjnych, odpowiadających drganiom rozciągającym grup typu **X-H**. To z kolei jest związane ze skróceniem wiązania kowalencyjnego w grupie **X-H**, a co za tym idzie, przesunięciem częstości drgania grup w kierunku wyższych częstości (tzw.

blue shift). Przykłady konwencjonalnych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych przedstawiono na schemacie poniżej.



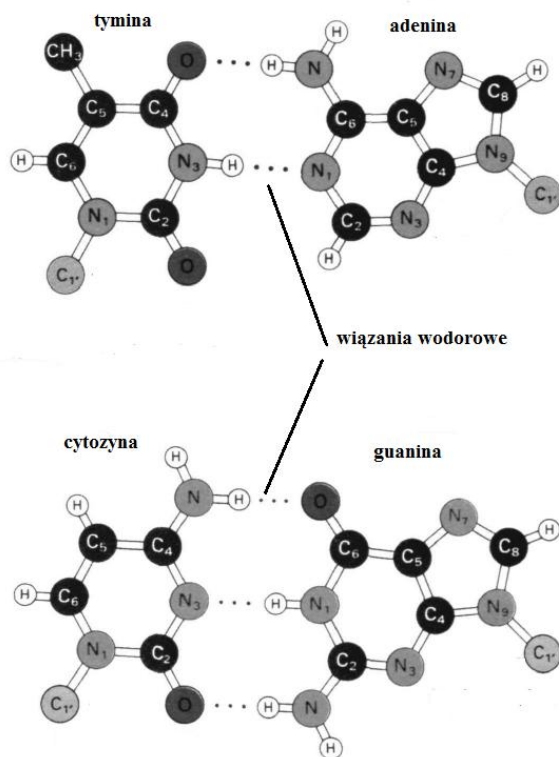
**Schemat 1. Podział wiązań wodorowych**

### 1.3. Wiązanie wodorowe w biochemii [27-29]

Istnieją trzy podstawowe typy wiązań niekowalencyjnych, które pośredniczą w odwracalnych reakcjach cząsteczek biologicznych. Różnią się one między sobą siłą, specyficznością i geometrią. Obok wiązania elektrostatycznego i wiązania van der Waalsa, to właśnie wiązanie wodorowe odgrywa najistotniejszą funkcję. Wiązania wodorowe są zaliczane do oddziaływań słabych, tzn. tworzą się łatwo i łatwo też ulegają zerwaniu. Z uwagi na zdolność wiązań wodorowych do odwracalnego zrywania i odtwarzania w reakcjach biochemicznych, są uznawane jako oddziaływania międzycząsteczkowe o znaczeniu fundamentalnym. Charakteryzują się określoną długością, energią i orientacją przestrzenną. Cechy te decydują o ich kluczowej roli w kształtowaniu struktury przestrzennej makromolekuł takich jak DNA i białka.

Niewielka siła wiązań wodorowych jest z nadwyżką rekompensowana ich znaczną ilością występowania w tychże makrocząsteczkach.

Kwas deoksyrybonukleinowy (DNA) ma zasadnicze znaczenie w przebiegu przechowywania i ekspresji informacji genetycznej. Zawarte w nim informacje są niezbędne w przypadku biosyntezy białek, a co się z tym wiąże, możliwością przebiegu wszystkich procesów życiowych. DNA jest dwuniciowym, liniowym polimerem, w którym cukrowo-fosforanowe podjednostki rdzenia są połączone ze sobą za pomocą wiązań kowalencyjnych. W tym przypadku są to wiązania fosfodiesterowe. Dodatkowo, do każdej cukrowo-fosforanowej jednostki dołączona jest jedna z czterech zasad azotowych: adenina (A), guanina (G), cytozyna (C) lub tymina (T). Znajdujące się we wnętrzu podwójnej helisy zasady azotowe są połączone ze sobą za pomocą wiązań wodorowych, w oparciu o zasadę komplementarności. Guanina łączy się z cytozyną za pomocą trzech wiązań wodorowych, a adenina z tyminą za pomocą dwóch wiązań wodorowych. Specyficzność łączenia się zasad azotowych, możliwa dzięki wiązaniom wodorowym, jest podstawą magazynowania i kopiowania informacji genetycznej.



Rys.9. Pary zasad azotowych połączonych za pomocą wiązań wodorowych

Niezwykła rola wiązań wodorowych ma swe odzwierciedlenie nie tylko w obrębie sfery przechowywania i ekspresji genów, ale także w sferze budulcowej, transportowej i enzymatycznej, za którą odpowiedzialne są polipeptydy. Cząsteczki białek składają się z dwudziestu typów  $\alpha$ -L aminokwasów i mają charakterystyczny, trójwymiarowy kształt, zwany konformacją. Określona konformacja tworzy się w wyniku przestrzennego skręcenia i pofałdowania łańcuchów polipeptydowych. Jest to niezwykle istotne z uwagi na to, że dana konformacja białka warunkuje jego ściśle określoną funkcję. Dzięki temu enzymy rozpoznają właściwe substraty reakcji, a hormony kontaktują się z odpowiednimi receptorami tkanki docelowej.

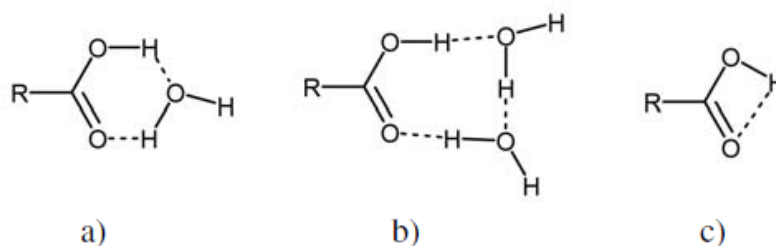
Struktura drugorzędowa białek charakteryzuje się budową spiralną. W wyniku skręcenia łańcuchów polipeptydowych tworzą się struktury zwane heliksem lub inne, regularne układy przestrzenne. Wyróżnia się dwa rodzaje drugorzędowej struktury białek:  $\alpha$ -heliks i  $\beta$ -harmonijkę. Strukturę  $\alpha$ -heliksu stabilizują wiązania wodorowe, wytwarzane pomiędzy aminokwasami znajdującymi się w występujących kolejno po sobie skrętach spirali. W każdym wiązaniu wodorowym uczestniczy grupa aminowa jednego aminokwasu oraz tlen, pochodzący od odległego o trzy pozycje innego aminokwasu. Wiązania wodorowe stabilizujące  $\beta$ -harmonijkę, występują pomiędzy dwoma, różnymi łańcuchami białkowymi, a nie w obrębie jednego łańcucha jak to ma miejsce w  $\alpha$ -heliksie. Wiązania wodorowe biorą również udział w stabilizowaniu struktury trzeciorzędowej białek, wraz z innymi oddziaływaniami bliskiego zasięgu, takimi jak mostki siarczkowe, oddziaływania hydrofobowe czy oddziaływania jonowe.

Biorąc pod uwagę fakt, że egzystencja wszystkich żywych organizmów uzależniona jest od obecności i spójnego działania zarówno DNA jak i białek, należy podkreślić nadrzędną rolę wiązań wodorowych w tej materii.

#### **1.4. Rola wiązania wodorowego w chemii supramolekularnej [14,30-35]**

Za początek rozwoju chemii supramolekularnej można uznać rok 1936, kiedy to Huggins w swej publikacji pt. „**Hydrogen Bridges in Organic Compounds**”, przedstawił teorię na temat pewnych, uprzywilejowanych oddziaływań międzycząsteczkowych. Dotyczyły one wzajemnych połączeń pomiędzy molekułami kwasów karboksylowych, a także pomiędzy cząsteczkami kwasów i wody. Z jego badań wynikało, że cząsteczki

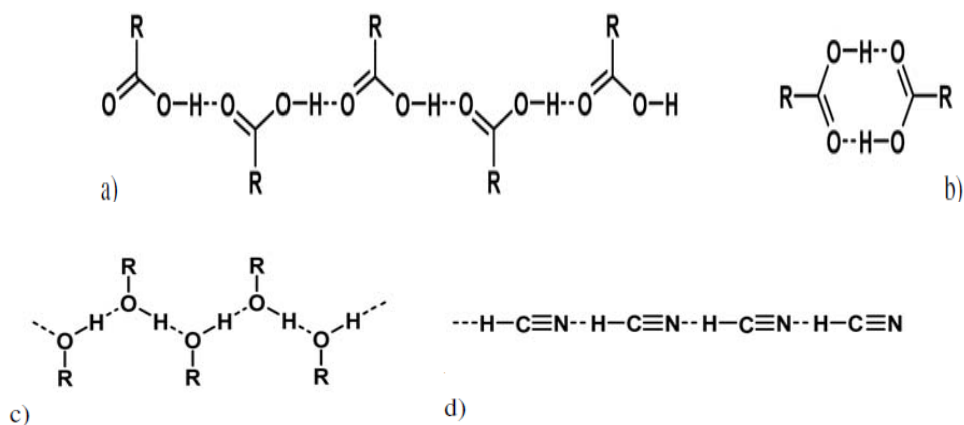
kwasów organicznych znacznie częściej formują układy z międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym (**Rys.10a. i Rys.10b.**), aniżeli z wewnątrzcząsteczkowym (**Rys.10c.**). Fakt ten jest podyktowany względami czysto sterycznymi.



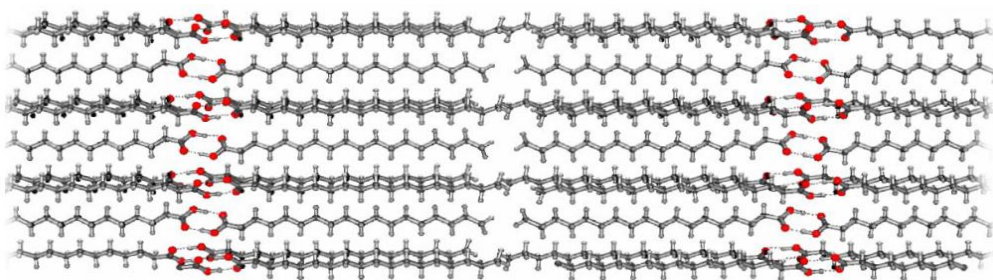
**Rys.10. Połączenia międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe z udziałem wiązań wodorowych w kwasach karboksylowych, zaproponowane przez Hugginsa**

W zależności od długości szkieletu węglowego w kwasach karboksylowych, tworzą się dimery lub łańcuchy związane wodorowo. Ponadto Huggins wykazał, że takie grupy funkcyjne jak **O-H** i **N-H** chętnie oddziałują z grupami aprotonowymi, takimi jak np. grupy karbonylowe. Swoje spostrzeżenia przedstawił w postaci następujących założeń:

- Kwasy organiczne posiadające krótki szkielet węglowy (np. kwas mrówkowy, kwas octowy) tworzą nieskończenie długie łańcuchy, w których cząsteczki kwasu są połączone za pomocą wiązań wodorowych (**Rys.11a.**)
- Kwasy organiczne posiadające długie szkielety węglowe (np. kwas stearynowy, kwas oleinowy) tworzą związane wodorowo dimery. Zostało to potwierdzone za pomocą krystalografii rentgenowskiej (**Rys.11b.** oraz **Rys.12.**)
- Alkohole, w szczególności o długim szkielecie węglowym, tworzą połączenia typu nieskończenie długich, związanych wodorowo łańcuchów (**Rys.11c.**)
- Cyjanowodor formuje układy o nieskończenie długich łańcuchach wiązań wodorowych (**Rys.11d.**)



Rys.11. Układy supramolekularne związane wodorowo

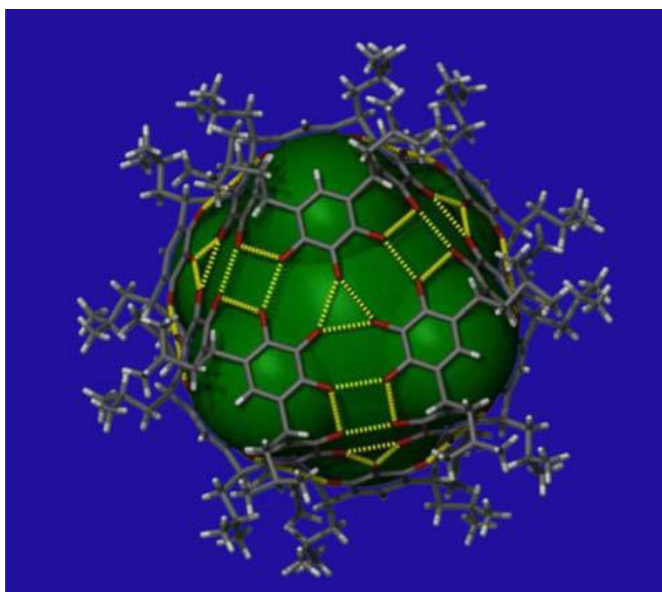


Rys.12. Struktura krystaliczna kwasu stearynowego

Od 1947 roku Dunitz i Robertson kontynuowali badania nad oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w kwasach organicznych o krótkich szkieletach węglowych, takich jak dwuwodne acetylenowe kwasy dikarboksylowe i dwuwodne diacetylenowe kwasy dikarboksylowe. Skupiali się głównie na korelacjach występujących pomiędzy grupami funkcyjnymi, zaangażowanymi w tworzenie wiązań wodorowych. Wyniki przeprowadzonych przez nich badań potwierdziły słuszność założeń Hugginsa, czego dowodem było ustalenie struktur krystalicznych dla zbadanych związków organicznych. Tak powszechnie występujące prawidłowości, dotyczące własności wiązań wodorowych, stały się początkiem intensywnego rozwoju chemii supramolekularnej i inżynierii krystalicznej.



Pod koniec dwudziestego wieku, Desiraju wprowadził do literatury naukowej pojęcie “**syntonu**”, czyli jednostki strukturalnej, wchodzącej w skład kryształów molekularnych. W związku z wyjątkowymi właściwościami chemicznymi i zdolnością do formowania unikatowych pod względem geometrycznym supramolekuł, syntony stały się podstawą w dziedzinie projektowania architektury krystalicznej faz skondensowanych. Dobrze już poznane kwasy karboksylowe stały się najbardziej powszechnie wykorzystywanymi syntonami w inżynierii krystalicznej.



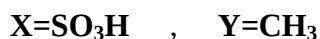
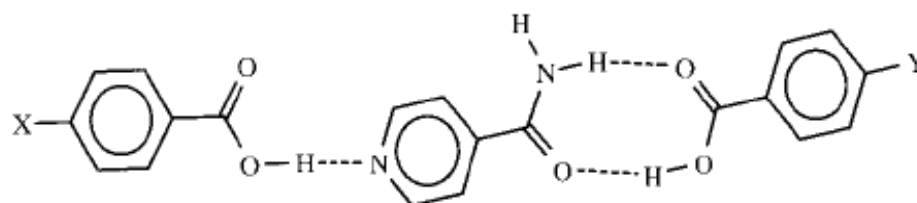
**Rys.13. Sferyczna supramolekuła z wiązaniami wodorowymi oznaczonymi kolorem żółtym**

Dynamiczny rozwój chemii supramolekularnej jest niewątpliwie związany z możliwością programowania przebiegu syntez chemicznych, a więc ich ścisłej kontroli. W rezultacie, otrzymuje się produkty o ściśle określonych właściwościach fizycznych i chemicznych. Związki mające określone, porządane własności, są w dalszej kolejności wykorzystywane nie tylko w różnych gałęziach chemii, ale także w medycynie i przemyśle farmaceutycznym.

Lehn w pracy pt. “**Supramolecular Chemistry**” stwierdził, że nadszedł czas, aby chemia molekularna, która jest oparta głównie na połączeniach typu kowalencyjnego, została poszerzona o chemię oddziaływań niekowalencyjnych . To proste stwierdzenie sugeruje niekwestionowaną potrzebę otwarcia się nauki na nowe idee, biorąc pod uwagę jej prawie nieograniczone możliwości. Specjalnie zaprojektowane i ściśle kierunkowe

prorowadzenie syntez umożliwia tworzenie odpowiednich, złożonych pod względem strukturalnym supramolekuł, które są wykorzystywane jako substraty w następnych, wieloetapowych reakcjach chemicznych.

Jeszcze do niedawna, supramolekuły stabilizowane głównie za pomocą wiązań wodorowych i oddziaływań typu  $\pi$ - $\pi$ , składały się wyłącznie z identycznych cząsteczek, tworząc pewnego rodzaju homomery. Jednakże, aby badania inżynierii krystalicznej mogły osiągnąć wyższy poziom, niezbędne było rozpoczęcie badań nad syntezami, dającymi w rezultacie produkty supramolekularne, złożone z conajmniej dwóch lub trzech typów różnych cząsteczek. Zasada formowania się tego typu supracząstek oparta jest na tendencji molekuł do tworzenia wiązań wodorowych według reguły: bardzo silny donor-bardzo silny akceptor, silny donor-silny akceptor itp. Ponadto, nawet niewielka ilość tych specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych może mieć ogromny wkład w całkowitą energię stabilizacji w fazach krystalicznych. Ciekawym przykładem produktu syntezy kontrolowanej jest heteromer przedstawiony na **Rys.14**. Składa się on z trzech, różnych cząsteczek dobranych tak, aby zaszczyły pomiędzy nimi konkretne, przewidziane wcześniej oddziaływania. Silny kwas oddziałuje chętnie z silnym akceptorem, którym jest w tym przypadku atom azotu pierścienia pirydyny. Słaby kwas ma tendencję do formowania wiązań wodorowych ze słabymi akceptorami. W tym przypadku jest to grupa amidowa pierścienia pirydynowego.



**Rys.14.** Kokryształ będący heteromerem w syntezie sterowanej

## 1.5. Aplikacyjne aspekty wiązania wodorowego w chemii organicznej [36-38]

Wiązanie wodorowe obecne jest w nauce, a co za tym idzie również w literaturze, od ponad stu lat. Biorąc pod uwagę dynamiczny rozwój nie tylko chemii, ale również technologii chemicznej i elektroniki, stan wiedzy na temat wiązań wodorowych również z każdym dniem jest coraz większy. Wobec powyższego, zaczęto zastanawiać się, w jaki sposób można by praktycznie wykorzystać właściwości wiązań wodorowych. Aktualnie, zajmują one znaczące miejsce w szeroko pojętej elektronice organicznej jako organiczne przewodniki i półprzewodniki oraz organiczne diody luminescencyjne. Ponadto, układy związane wodorowo mają zastosowanie również w kserografii.

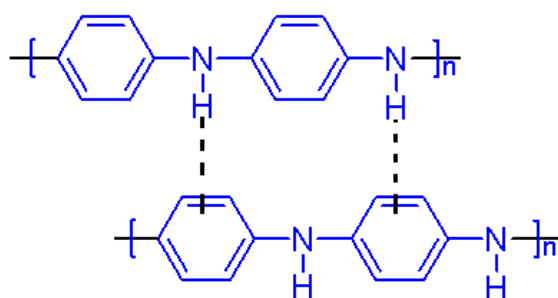
W latach sześćdziesiątych dwudziestego wieku odkryto, że sprzężone układy aromatyczne mają zdolności analogiczne do półprzewodników. Od tego momentu chemia organiczna skupiała się głównie na badaniu sprzężeń typu  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy molekułami aromatycznymi, co wykorzystywano następnie w elektronice.

Pierwsze próby syntezy jednowymiarowych, organicznych półprzewodników zakończyły się sukcesem. Udało się otrzymać polimery aniliny i acetyleny, co w 2000 roku zostało uhonorowane Nagrodą Nobla. W niedługim czasie, z sukcesem otrzymano również półprzewodzący polimer dwuwymiarowy, jakim był grafen, co ponownie uhonorowano Nagrodą Nobla w 2007 roku. Trudności pojawiły się dopiero w trakcie produkcji urządzeń, których działanie oparte było na wspomnianych wyżej polimerach. Zaistniała konieczność wprowadzenia w życie nowej idei, opartej na sprzężeniu blisko położonych i nakładających się orbitali  $\pi$  molekuł, a nie sprzężonych przez przestrzeń jak we wcześniej omówionych przypadkach. Na takiej właśnie zasadzie działają diody luminescencyjne i ogniwa słoneczne.

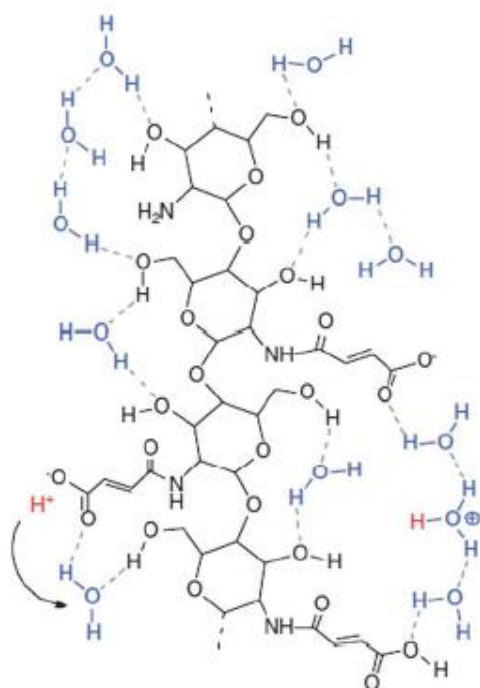
Pomimo tak wielu sukcesów związanych z syntezą organicznych przewodników i półprzewodników, zostało jeszcze bardzo wiele do zrobienia w tej dziedzinie.

Istnieje jeszcze jeden rodzaj przewodnictwa, będący fundamentem prawidłowego funkcjonowania wielu systemów biologicznych. Transport jonowy, bo o nim właśnie mowa, odpowiedzialny za ściśle kierunkowe migracje jonów takich jak  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Na^+$ , stał się inspiracją do podjęcia badań nad przewodnictwem jonowym w rozmaitych układach biomolekularnych, w których występują wiązania wodorowe. Odkryto, że polisacharydy takie jak celuloza i chityna, w pewnych, określonych warunkach są

przewodnikami jonowymi. Kluczowym elementem w zdolności do transportowania jonów okazało się odpowiednie nawodnienie polisacharydów. Oznacza to, że całkowite wysuszenie celulozy czy chityny, będących podstawą w konstrukcji urządzeń przewodzących, pozbawia je możliwości przewodzenia. Rola obecności środowiska wodnego w tym przypadku nie została jeszcze do końca wyjaśniona.



Rys.15. Polianilina z zaznaczonymi na czarno wiązaniami wodorowymi



Rys.16. Transport jonów wodorowych w chitynie

## 1.6. Charakterystyka ciężkiej wody (D<sub>2</sub>O) [16,39-50]

Najczęściej pod pojęciem „wody ciężkiej” ma się na myśli związek typu D<sub>2</sub>O. Jednakże woda ciężka to również HDO, czyli układ o mieszanym składzie izotopów wodoru: protu i deuteru. Molekuły wody ciężkiej (D<sub>2</sub>O) posiadają masę cząsteczkową większą od zwykłej wody (H<sub>2</sub>O) o 2g/mol. Większa masa D<sub>2</sub>O w porównaniu do H<sub>2</sub>O sprawia, że ma ona większą gęstość. Dzięki tej subtelnej różnicy w obu masach, rozdział obydwu związków jest możliwy poprzez wirowanie.

Tabela 2.

Fizykochemiczne własności D<sub>2</sub>O, HDO i H<sub>2</sub>O

| Parametr                                             | D <sub>2</sub> O       | HDO    | H <sub>2</sub> O    |
|------------------------------------------------------|------------------------|--------|---------------------|
| Temperatura topnienia, °C                            | 3,81                   |        | 0                   |
| Temperatura wrzenia, °C                              | 101,42                 | 100,7  | 100                 |
| Objętość molowa (w temp. 20°C), cm <sup>3</sup> /mol | 18,092                 |        | 18,016              |
| Stała dielektryczna (w temp. 0°C)                    | 80,7                   |        | 81,5                |
| Lepkość (w temp. 20°C, cp)                           | 1,25                   | 1,1248 | 1.005               |
| Współczynnik załamania światła                       | 1,3283                 |        | 1,3326              |
| Moment dipolowy w benzenie (w temp. 25°C)            | 1,78                   |        | 1,76                |
| Iloczyn jonowy (w temp. 25°C)                        | 0,16·10 <sup>-14</sup> |        | 1·10 <sup>-14</sup> |
| Ciepło topnienia (kcal/mol)                          | 1,515                  |        | 1,436               |
| Ciepło parowania (kcal/mol)                          | 10,864                 | 10,757 | 10,515              |
| pH (w 25°C)                                          | 7,41                   | 7,266  | 7,00                |
| Napięcie powierzchniowe(w temp. 25°C, dyn·cm)        | 71,87                  | 71,93  | 71,98               |
| Gęstość (w 20 °C, g/cm <sup>3</sup> )                | 1,1056                 | 1,054  | 0,9982              |
| Temperatura gęstości maksymalnej (°C)                | 11,6                   |        | 4,0                 |

Niewielkie różnice pomiędzy wodą ciężką i zwykłą dotyczą głównie własności fizykochemicznych i termodynamicznych, co widać na podstawie danych zawartych w **Tabeli 2**. Woda ciężka, w przeciwieństwie do wody zwykłej, ma o kilka stopni wyższe temperatury wszystkich przemian fazowych. Jednakże wyglądem i smakiem bardzo przypomina wodę zwykłą. Wymiana izotopowa **H/D** w mostku wodorowym powoduje wydłużenie wiązania, a co za tym idzie obniżenie jego energii. Jest to tzw. efekt **Ubbelohde’a**. Maksymalne wydłużenie wiązania, towarzyszące rozcieńczeniu izotopowemu, jest równe w przybliżeniu **0.02 Å** i dotyczy wiązań **O-H...O** o długości od **2.43** do **2.65 Å**. Ponadto, maksymalne wydłużenie występuje tylko i wyłącznie wtedy, gdy symetria sieci zostaje zachowana po wymianie izotopowej **H/D**. Powstałe po rozcieńczeniu izotopowym wiązania deuterowe, takie jak: **O-D...O**, **N-D...O**, **O-D...N** czy **N-D...N**, są tylko trochę słabsze od wiązań wodorowych zawierających protony, a ich właściwości fizykochemiczne są bardzo zbliżone do klasycznych wiązań wodorowych. Ewentualne różnice zaś nie przekraczają 1,5%. Dlatego też, na przestrzeni wielu lat podejmowano próby zbadania wpływu wymiany izotopowej **H/D** na organizmy żywe, a także możliwości użycia wody ciężkiej jako środowiska do przebiegu wielu reakcji chemicznych i biochemicznych.

Liczne badania nad wpływem wody ciężkiej na metabolizm organizmów żywych wykazały, że nie tylko spowalnia ona ich procesy życiowe, ale może prowadzić nawet do śmierci. Tak drastyczne konsekwencje dla życia, związane z obecnością wody ciężkiej, mają swe podłoże dużo głębiej, niż mogłoby to wynikać z klasycznej izotopowej teorii kinetycznej. Problem dotyczący zastąpienia wody zwykłej wodą ciężką, jako możliwego do życia środowiska, jest niewątpliwie związany z samą naturą wiązania wodorowego. Wymiana izotopowa **H/D** może mieć miejsce jedynie w łagodnych warunkach, w temperaturze pokojowej czy pod ciśnieniem atmosferycznym i dotyczy ona grup protonodonorowych takich jak: **N-H**, **O-H**, **S-H** i **P-H**. Ponadto, wszystkie wyżej wymienione grupy są elementami składowymi biomolekuł takich jak enzymy, białka, cukry czy kwasy nukleinowe. Wobec powyższego oczywisty wydaje się fakt, że wymiana izotopowa musi mieć znaczenie dla przebiegu reakcji biochemicznych, przebiegających w organizmach żywych.

Aktualnie, kluczowe dla zrozumienia rozbieżności pomiędzy wpływem środowiska wody ciężkiej i zwykłej na procesy metaboliczne organizmów żywych, wydaje się być odkryte przez **Flakusa** zjawisko **dynamicznych efektów kooperatywnych** w układach

wodorowo związanych. Według wyżej wspomnianej teorii, za anomalny przebieg reakcji i procesów biochemicznych, odpowiedzialny jest mechanizm **samoorganizacji izotopowej H/D**. Jest on oparty na tendencji do grupowania się jednakowych izotopów wodoru w większe aglomeraty, co jest uwarunkowane względami termodynamicznymi.

**Dynamiczne oddziaływania kooperatywne** mogą zmieniać właściwości biomolekuł poprzez generowanie zmian energetycznych w obrębie mostków wodorowych. Z uwagi na to, że tworzenie się wiązań wodorowych o mieszanym składzie izotopowym, w swoim bliskim sąsiedztwie, jest bardzo niekorzystne z termodynamicznego punktu widzenia, w środowisku **H/D** procesy biologiczne ulegają spowolnieniu lub nawet zahamowaniu. Z drugiej jednak strony wymiana izotopowa **H/D** w wiązaniach wodorowych jest zjawiskiem bardzo dynamicznym i dlatego po pewnym czasie wiązania wodorowe o tym samym składzie izotopowym gromadzą się tworząc domeny.

Biorąc pod uwagę wyżej przytoczone argumenty, **dynamiczne oddziaływania kooperatywne** wydają się być trafnym uzasadnieniem, w kwestii destrukcyjnego wpływu ciężkiej wody na metabolizm form żywych. Ze względów termodynamicznych, trwałe są tylko takie układy dimerów czy innych, większych układów wiązań wodorowych, które zawierają identyczne pary izotopów wodoru. Ponadto proces wymiany izotopowej jest procesem niezachodzącym w sposób przypadkowy. Powoduje to najprawdopodobniej znaczne opóźnienie w akcie łączenia nici DNA w podwójną helisę, z uwagi na występowanie dwóch rodzajów izotopów: **H** i **D**. Dodatkowo, wiązania typu **DD** są słabsze niż wiązania typu **HH** i podwójna helisa zawierająca pary deuterionów w mostkach wodorowych staje się bardzo nietrwała i ulega rozpadowi. W konsekwencji proces replikacji DNA staje się niemożliwy. Zahamowany zostaje cały cykl reakcji biochemicznych łącznie z biosyntezą białek.

Badania dowodzą, że z uwagi na występowanie wyżej wspomnianej **samoorganizacji izotopowej H/D**, organizmy o najprostszej budowie, takie jak bakterie czy glony, mogą z powodzeniem przystosować się do życia w środowisku ciężkiej wody. Jest to spowodowane posiadaniem przez owe organizmy tak małego genomu, że całkowita wymiana izotopowa **H/D** jest możliwa. Sytuacja zmienia się w przypadku organizmów wyższych, gdzie genom jest na tyle rozbudowany, że pełna wymiana izotopowa jest niemożliwa, ze względu na ogromną ilość wiązań wodorowych. Organizmy wysoko rozwinięte, takie jak zwierzęta i ludzie, mogą zachowywać funkcje

życiowe, jeśli stężenie wody ciężkiej w ich organizmie nie przekroczy 30%. Fakt ten stał się inspiracją i napędem dla rozwoju nowoczesnej medycyny, która właściwości wody ciężkiej zaczęła wykorzystywać w walce antynowotworowej. Okazało się, że woda ciężka z powodzeniem niszczy komórki nowotworowe. Szczególnie silne działanie kancerogenne wykazuje w przypadku raka trzustki i pęcherza moczowego. Jej właściwości antynowotworowe są związane głównie ze wzmacnianiem działania leków wykorzystywanych w chemioterapii. Ponadto bezpośrednio wpływa na komórki rakowe skutecznie hamując ich namnażanie. Woda ciężka blokuje cykle komórkowe i mitozę. Wpływając na zmianę kształtu komórek raka deformuje je, co osłabia lub całkowicie uniemożliwia ich działanie. Bardzo często woda ciężka wywołuje również apoptozę komórek nowotworowych, hamuje syntezę i replikację DNA oraz prowadzi do nieodwracalnego uszkodzenia błon komórek nowotworowych.

### **1.7. Energia wiązania wodorowego [51-56]**

Pierwotnie wiązaniu wodorowemu przypisywano charakter czysto elektrostatyczny (L. Pauling, 1928r.). Podstawą tegoż założenia był fakt, że model kulombowski pozwalał na trafne przewidywanie geometrii mostków wodorowych w różnych związkach kompleksowych. Po przeprowadzeniu licznych badań, w 1957 roku Coulson zaproponował model opisujący energię wiązania wodorowego, złożoną z pięciu energii parcjalnych: energii elektrostatycznej, energii polaryzacyjnej, energii dyspersji, energii przeniesienia ładunku oraz energii odpychania. Udział każdej z energii składowych był zmienny i zależał od rodzaju wiązania wodorowego. Coulson stwierdził, że istnieje ścisła korelacja pomiędzy wkładem każdej z komponent energii a długością i mocą wiązania wodorowego. Dla mocnych wiązań wodorowych wkład energii elektrostatycznej jest największy, natomiast dla wiązań słabych kluczową rolę odgrywa energia przeniesienia ładunku. Jednakże ówczesne wyniki badań nad wiązaniem wodorowym dotyczyły głównie ich struktury oraz własności spektroskopowych.

Szczególnie trudne i bardzo ważne pytania dotyczące pochodzenia i natury wiązania wodorowego w dalszym ciągu pozostawały bez odpowiedzi. Do tej pory nie udało się jednoznacznie oszacować znaczenia energii elektrostatycznej i energii charge-transfer w stabilizacji związków kompleksowych. Nie określono również dostatecznie dobrze roli czynników zewnętrznych, niezbędnej do jednoznacznego odróżnienia wiązania



wodorowego od innych oddziaływań międzycząsteczkowych. Zastanawiano się również, dlaczego w tak wielu układach mostki wodorowe mają charakter liniowy  $X-H\cdots Y$ . Dopiero w latach siedemdziesiątych dwudziestego wieku Morokuma i Kitaury opracowali model obliczania energii mostków wodorowych oparty na teorii wiązań walencyjnych.

Wykorzystali do tego metody obliczeniowe **SCF ab initio** (SCF, metoda pola samouzgodnionego, **self consistent field**) oraz przyjęli założenie traktujące mostek wodorowy, jako **supermolekulę**. Według Kitaury i Morokumy całkowitą energię wiązania wodorowego można przedstawić, jako sumę następujących energii składowych:

$$\Delta E = \Delta E_{ES} + \Delta E_{PL} + \Delta E_{EX} + \Delta E_{CT} + \Delta E_{MIX} \quad (1.1)$$

gdzie:

$\Delta E_{ES}$  – energia oddziaływania elektrostatycznego,

$\Delta E_{PL}$  – energia oddziaływania polaryzacyjnego,

$\Delta E_{EX}$  – energia odpychania,

$\Delta E_{CT}$  – energia przeniesienia ładunku,

$\Delta E_{MIX}$  – różnica pomiędzy sumą czterech powyższych komponent, a całkowitą energią oddziaływań układu wiązań wodorowych

Metoda **supermolekularna** umożliwia określenie wkładu energetycznego poszczególnych energii cząstkowych do całkowitej energii oddziaływań międzymolekularnych. Poniżej przedstawiono charakterystykę poszczególnych komponent całkowitej energii wiązania wodorowego:

- ❖ **ES** – oddziaływanie elektrostatyczne (kulombowskie), oddziaływanie pomiędzy niezaburzonym rozkładem ładunku elektronowego monomeru A i B. Charakter tego typu oddziaływania może być przyciągający lub odpychający.

- ❖ **PL** – oddziaływanie polaryzacyjne-przyciągające. Komponenta ta dotyczy efektu polaryzacji ładunku elektronowego monomeru A przez monomer B (oraz odwrotnie) oraz oddziaływań wyższego rzędu.
- ❖ **EX** – energia wymiany, związana z oddziaływaniami o charakterze odpychającym, których przyczyną jest nakładanie się chmur elektronowych monomerów A i B.
- ❖ **CT** – energia przeniesienia ładunku (**charge-transfer**) określa oddziaływanie, spowodowane wymianą ładunku, pomiędzy zajęтым orbitalem molekularnym monomeru A i wolnym orbitalem molekularnym monomeru B (oraz odwrotnie) oraz oddziaływaniami wyższego rzędu.
- ❖ **MIX** – człon sprzęgający, określający różnicę pomiędzy całkowitą energią oddziaływań wiązań wodorowych  $\Delta E$ , a sumą czterech wyżej wymienionych energii cząstkowych. Uwzględnia on oddziaływania wyższego rzędu pomiędzy składowymi energiami.

Badania Morokumy dotyczyły niezwykle różnorodnych układów. Były wśród nich nie tylko proste dimery, takie jak  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{HF})_2$ , ale również połączenia typu  $\text{H}_3\text{N-HF}$ ,  $\text{H}_2\text{CO-H}_2\text{O}$ , polimery, silnie związane kompleksy kationów i anionów, takich jak  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{FHF})^-$  oraz duże aglomeraty organiczne, zawierające wiązania wodorowe. Ponadto, obliczenia dla wyżej wspomnianych układów zostały wykonane zarówno dla stanu podstawowego jak i stanu wzbudzonego oraz charge-transfer. Model Morokumy nie uwzględnia wpływu wymiany izotopowej  $\text{H/D}$  na energię wiązania wodorowego.

## 1.8. Statyczne oddziaływania kooperatywne [6,20, 57-62]

Własności pojedynczych, izolowanych wiązań wodorowych nie są addytywne. Oznacza to, że dana wielkość fizyczna, odpowiadająca izolowanemu mostkowi wodorowemu, np. energia, po prostym zsumowaniu, nie da rzeczywistej wartości odpowiedniej wielkości fizycznej dla układu sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych. Badania dowodzą, że układy związane wodorowo, zarówno cykliczne jak i łańcuchowe, posiadają większą energię, niż wynosiłaby suma energii wiązań wodorowych tworzących dany asocjat. Oznacza to, że mamy w tym przypadku do czynienia z oddziaływaniami kooperatywnymi. Na pojedyncze wiązanie wodorowe, będące elementem składowym większego asocjatu molekularnego, mają wpływ różnorodne czynniki związane z siecią

krystaliczną. Efekt kooperatywności wiązań wodorowych wiąże się w dużej mierze ze zjawiskiem polaryzowalności. Mostki wodorowe w sieci krystalicznej są bardziej spolaryzowane. Polaryzacja wiązań wpływa na wzrost ich mocy, a co za tym idzie na zmniejszenie długości. Ponadto, efekty kooperatywne dotyczą zarówno sąsiadujących mostków wodorowych, jak i tych, położonych w większej odległości względem siebie. Można wyróżnić dwa główne typy oddziaływań kooperatywnych:

- ❖ **kooperatywność wiązań  $\sigma$**  – występuje w przypadku układów zawierających grupy funkcyjne o własnościach zarówno protonodonorowych jak i protonoakceptorowych. Do takich grup należą: **O-H**, **N-H**, **S-H**. Zwiększenie polarności tych grup jest spowodowane przepływem ładunku wzdłuż wiązań  $\sigma$ .
- ❖ **kooperatywność wiązań  $\pi$**  – dotyczy grup funkcyjnych sąsiadujących ze sobą i oddziałujących na siebie wzajemnie, zawierających wiązania  **$\pi$ -elektronowe** oraz połączonych za pomocą wiązań wodorowych (przepływ ładunku zachodzi poprzez wiązania  $\pi$ ).

Poniżej przedstawiono równanie, opisujące całkowitą energię układu sprzężonych wiązań wodorowych:

$$E(n) = \sum_{i=1}^n E_i + \sum_{i<j}^n E_{ij} + \sum_{i<j<k}^n E_{ijk} + \dots \quad (1.2)$$

gdzie:

**n** – liczba wiązań wodorowych w układzie,

**E<sub>i</sub>** – energia pojedynczej, izolowanej cząsteczki,

**E<sub>ij</sub>** – energia oddziaływań kooperatywnych pomiędzy dwoma cząsteczkami

**E<sub>ijk</sub>** – energia oddziaływań kooperatywnych pomiędzy trzema cząsteczkami, itd.

Frank i Wen, jako pierwsi postulowali koncepcje dotyczące oddziaływań kooperatywnych (1957). Swoją teorię poparli wynikami badań przeprowadzonych na klasterach molekuł wody. Okazało się, że energia klasteru rośnie wraz ze wzrostem jego rozmiaru, czyli wraz ze zwiększającą się ilością wiązań wodorowych. Takie same efekty energetyczne zostały zaobserwowane również w przypadku klasterów powstałych na zasadzie oddziaływań van der Waalsa. Pionierski charakter wyżej wspomnianych badań stał się inspiracją dla następnych pokoleń do kontynuowania badań nad układami klasterowymi. Badania prowadzono nad klasterami cyklicznymi i łańcuchowymi, zarówno cząsteczek samej wody, jak i wody w połączeniu z innymi związkami (dimery: woda/metanol, woda/etanol, woda/eter dimetylowy). Kolejnym dowodem, świadczącym o istnieniu efektów kooperatywnych jest szereg pomiarów wykonanych na klasterach  $(\text{HCN})_n$ .

Z punktu widzenia klasycznej teorii elektrostatycznej, oddziaływania kooperatywne nie powinny występować w tego typu układach polimolekularnych. Biorąc pod uwagę, że wiązanie  $\text{C-H}\cdots\text{N}$  jest zaliczane do słabych wiązań wodorowych, widoczne i znaczące nieliniowe oddziaływania kooperatywne powinny być zakazane wedle teorii elektrostatycznej. Jednakże, wyniki badań świadczą wyraźnie na korzyść występowania zjawiska kooperatywności w klasterze  $(\text{HCN})_n$  zarówno pod kątem energii klasteru, jaki i momentu dipolowego, zmian położenia i intensywności pasm  $\text{C-H}$  oraz zmniejszania długości wiązań pomiędzy monomerami tworzącymi klaster.

## 1.9. Charakterystyka i podział technik badawczych wiązań wodorowych

Istnieje szereg metod badawczych umożliwiających badanie i wnikliwą analizę wiązań wodorowych. Jednakże każda z metod posiada pewne ograniczenia, wynikające zarówno z niedoskonałości aparatury pomiarowej jak i trudności pojawiających się podczas interpretacji uzyskanych wyników. Dlatego też najkorzystniejsze jest stosowanie kilku metod analitycznych równocześnie, uzupełniających się wzajemnie. Techniki badawcze wiązania wodorowego można sklasyfikować w następujący sposób:

### ❖ **Metody spektroskopowe**

- Spektroskopia w podczerwieni
- Spektroskopia Ramanowska
- NMR (jądrowy rezonans magnetyczny)
- Spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego
- Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów
- Spektroskopia UV-VIS

### ❖ **Metody krystalograficzne**

- Rentgenografia strukturalna
- Neutronografia

### ❖ **Metody termochemiczne i fizykochemiczne**

- Kalorymetria
- Pomiar momentów dipolowych
- Badania kinetyczne reakcji chemicznych (zrywanie i tworzenie nowych wiązań wodorowych)

### ❖ **Metody teoretyczne**

- Metody ab initio
- Metody empiryczne i półempiryczne

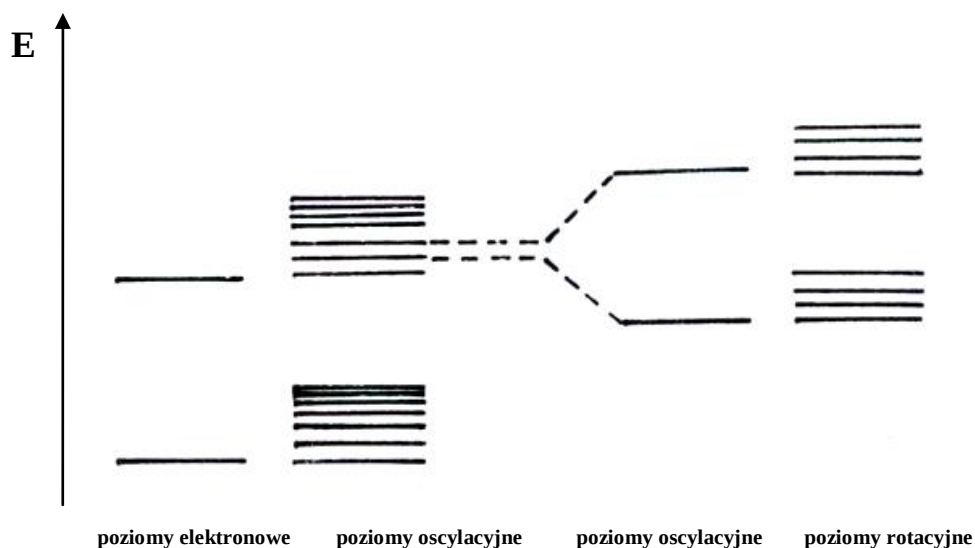
W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawione zostaną wyniki badań uzyskane na podstawie pomiarów wykonanych przy użyciu trzech z wyżej wymienionych technik analitycznych: spektroskopii w podczerwieni, jako metody podstawowej oraz spektroskopii Ramana i rentgenografii strukturalnej, jako metod uzupełniających. Dlatego też, jedynie wyżej wspomniane techniki analityczne zostaną szerzej omówione. Szczególna uwaga poświęcona zostanie spektroskopii w podczerwieni, co związane jest z fundamentalnym znaczeniem tej metody analitycznej w badaniach nad wiązaniami wodorowymi.

### 1.9.1. Spektroskopia w podczerwieni [2,7,63-73]

Spektroskopia w podczerwieni jest najlepszą i najbardziej czułą metodą pomiarową w dziedzinie badań nad wiązaniami wodorowymi, zarówno wewnątrz- jak i międzycząsteczkowymi. Umożliwia badanie substancji, nie tylko we wszystkich stanach skupienia, ale również w szerokim zakresie temperatur i ciśnień oraz z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego. Spektroskopia w podczerwieni obejmuje szeroki zakres promieniowania elektromagnetycznego i formalnie jest podzielona na trzy główne obszary: bliską podczerwień ( $14300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ), podczerwień właściwą ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) oraz daleką podczerwień ( $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ). Największe znaczenie dla detekcji i badań nad własnościami wiązań wodorowych ma podczerwień właściwa. W tym właśnie zakresie następuje zmiana widm absorpcji grup zaangażowanych w tworzenie wiązania wodorowego.

Spektroskopia w podczerwieni jest metodą analityczną, opartą na absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez oscylujące cząsteczki. Całkowita energia molekuly rozkłada się na różne rodzaje energii, tj. energię translacyjną, rotacyjną, oscylacyjną, elektronową i jądrową. Każdy rodzaj energii jest nierozdzielnie związany z rozmaitymi formami ruchu cząsteczki, np. promieniowanie mikrofalowe powoduje wzbudzenie rotacji molekuł, a promieniowanie widzialne i ultrafioletowe warunkują przejścia pomiędzy poziomami elektronowymi. Promieniowanie podczerwone zaś wzbudza oscylacje molekuł. Energia rotacyjna, oscylacyjna i elektronowa są skwantowane. Oznacza to, że przyjmują one tylko pewne, ściśle określone wartości odpowiadające konkretnym poziomom energetycznym. Promieniowanie podczerwone o niższej częstotliwości niż  $100\text{ cm}^{-1}$ , po zaabsorbowaniu przez molekułę, ulega przekształceniu w energię rotacyjną. Widmo rotacyjne jest widmem dyskretnym, co oznacza, że składa się z oddzielnych, pojedynczych linii spektralnych.

Promieniowanie podczerwone o częstotliwości z przedziału od  $143000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  po zaabsorbowaniu przez molekułę zostaje przekształcone w energię oscylacyjną. Ten akt absorpcji również jest skwantowany. Jednakże widma oscylacyjne, w przeciwieństwie do widm rotacyjnych cechuje charakter ciągły (pasmowy), z uwagi na to, że każdej zmianie energii oscylacji towarzyszy kilka zmian energii rotacji.



Rys.17. Podział poziomów energetycznych

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni jest możliwa tylko i wyłącznie wtedy, gdy spełnione zostaną tzw. reguły wyboru. Reguła pierwsza dotyczy energii pochłanianego przez molekułę fotonu. Energia pochłanianego fotonu musi odpowiadać różnicy energii pomiędzy poziomami oscylacyjnymi molekuły. Drugim warunkiem absorpcji jest zmiana momentu dipolowego molekuły podczas określonego drgania normalnego.

Każda cząsteczka posiada specyficzną dla siebie jedną, lub więcej grup funkcyjnych, których obecność determinuje jej własności fizykochemiczne oraz umożliwia jej identyfikację. Każda grupa funkcyjna posiada własną, indywidualną częstość drgań, zwaną częstością charakterystyczną lub grupową częstością charakterystyczną. Dzięki temu, te same fragmenty należące do różnych molekuł dają określone pasma absorpcyjne, leżące przy tych samych częstościach, niezależnie od budowy pozostałych elementów szkieletu cząsteczki. Poniżej, w **Tabeli 3**, przedstawiono przykłady grup funkcyjnych i skorelowane z nimi częstości drgań normalnych, mające kluczowe znaczenie w identyfikacji związków chemicznych.

Tabela 3.

Grupy funkcyjne i odpowiadające im częstości drgań normalnych

| Grupa funkcyjna/drganie                                               | $\bar{\nu}$ / cm <sup>-1</sup> |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| O-H alkohole, fenole/rozciągające<br>(OH niezasocjowana)              | 3500-3700                      |
| O-H alkohole, fenole/rozciągające<br>(OH tworząca wiązanie wodorowe ) | 3200-3500                      |
| O-H kwasy/rozciągające<br>(OH niezasocjowana)                         | 3500-3550                      |
| O-H kwasy/rozciągające<br>(OH tworząca wiązanie wodorowe )            | 2500-3300                      |
| N-H aminy/rozciągające                                                | 3200-3600                      |
| C-H aromat./rozciągające                                              | 3030                           |
| C-H olefin./rozciągające                                              | 3010 - 3100                    |
| C-H alifat./rozciągające                                              | 2850-3000                      |
| S-H tiole/rozciągające                                                | 2550-2600                      |
| C≡N nityle/rozciągające                                               | 2200-2400                      |
| C≡C alkiny/rozciągające                                               | 2100-2270                      |
| C=O aldehydy, ketony/rozciągające                                     | 1650-1780                      |
| C=C alkeny/rozciągające                                               | 1600-1680                      |
| C=C aromat./rozciągające                                              | 1500-1610                      |
| C=N iminy, oksymy/rozciągające                                        | 1500-1650                      |



|                          |                  |
|--------------------------|------------------|
| <b>N-H /deformacyjne</b> | <b>1500-1650</b> |
| <b>O-H/deformacyjne</b>  | <b>1200-1450</b> |
| <b>C-O/rozciągające</b>  | <b>1050-1430</b> |
| <b>C-Cl/rozciągające</b> | <b>600-800</b>   |

#### 1.9.1.1. Wpływ różnych czynników oraz konsekwencje obecności wiązań wodorowych dla widm w podczerwieni [7, 65-67, 69-70,73-74]

Istnieje wyraźna korelacja pomiędzy budową cząsteczki, a jej widmem w podczerwieni. Ogólnie rzecz ujmując, pasma absorpcyjne znajdujące się przy częstościach wyższych niż  $3100\text{cm}^{-1}$  świadczą o obecności takich ugrupowań, jak **=C-H**, **O-H** i **N-H**. Obecności pasm absorpcyjnych z zakresu  $3100\text{-}2800\text{cm}^{-1}$  umożliwia jednoznaczne określenie wszystkich możliwych drgań walencyjnych **C-H**. Pasma absorpcyjne leżące w zakresie  $2300\text{-}1900\text{cm}^{-1}$  potwierdzają występowanie wiązań potrójnych lub skumulowanych. Natomiast różnego rodzaju wiązania podwójne dają pasma absorpcyjne w zakresie  $1900\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ , charakteryzujące się najwyższym natężeniem i dotyczą one grup karbonylowych. Wszelkie zmiany częstości grupowych grup funkcyjnych, związane są głównie z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Oddziaływania te praktycznie nie występują w fazie gazowej, dlatego też widma rzeczywiste dla czystych substancji często wykonuje się dla ich par. W fazie ciekłej, molekuly danej substancji są zewsząd otoczone innymi cząsteczkami. Zmiany częstości grupowych występują w tym wypadku bardzo często, zarówno ze względu na własności dielektryczne ośrodka, jak również z uwagi na asocjacje cząsteczek. W fazie stałej, nie tylko oddziaływania międzycząsteczkowe, ale również cała sieć krystaliczna wywierają znaczny wpływ na widma w podczerwieni molekuł tworzących daną sieć. Na widmach substancji w stanie krystalicznym mogą pojawiać się dodatkowe pasma absorpcyjne. Inne pasma mogą natomiast zniknąć, co wiąże się w tym wypadku z izomerią obrotową. Izomery obrotowe mogą występować jedynie w fazie ciekłej i gazowej, co można zaobserwować na podstawie obecności większej ilości pasm absorpcyjnych, niż

wynikałoby to ze struktury badanego związku chemicznego. W fazie stałej, ze względu na zahamowanie rotacji, można spodziewać się pasm absorpcyjnych pochodzących tylko i wyłącznie od jednego izomeru badanej substancji.

Rozpuszczalniki wywierają zazwyczaj bardzo niewielki wpływ na położenie pasm absorpcyjnych i charakter widm w podczerwieni. Sytuacja zmienia się diametralnie, jeśli istnieje możliwość utworzenia wiązań wodorowych. W tym przypadku, może nastąpić znaczna zmiana częstości drgań grup zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych. Największe zmiany charakterystycznych częstości grupowych są związane z występowaniem różnego typu oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych, a ich wielkość zależy od takich czynników jak geometria cząsteczki, efekty elektronowe oraz masy przyłączanych atomów. Wraz z utworzeniem wiązania wodorowego, następuje zmiana w rozkładzie gęstości elektronowej pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami. Dodatkowo, zmiany dotyczą również energii niektórych wiązań.

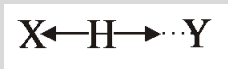
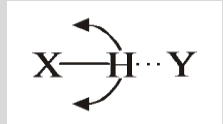
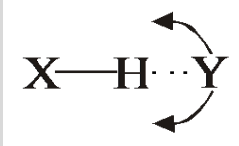
Te pozornie niewielkie różnice niosą ze sobą znaczne konsekwencje widoczne w strukturze pasm oscylacyjnych w podczerwieni. Widma w podczerwieni asocjatów molekularnych związanych wodorowo, różnią się od widm cząsteczek monomerycznych tworzących dany asocjat w całym zakresie częstości. Szczególnie widocznej transformacji ulegają pasma absorpcyjne pochodzące od grup zaangażowanych w tworzenie wiązania wodorowego, czyli grup protonodonorowych i protonoakceptorowych. Im większa będzie moc wiązania wodorowego  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ , tym większe będą zmiany w parametrach pasm absorpcyjnych asocjatu, w porównaniu z parametrami pasm absorpcyjnych swobodnej grupy  $\text{X-H}$ . Główne różnice dotyczą:

- ❖ znacznego obniżenia częstości protonowego drgania rozciągającego  $\text{X-H}$ , związanego z wydłużeniem i osłabieniem wiązania przez obecność grupy protonoakceptorowej
- ❖ wzrostu intensywności integralnej pasma, związanej ze zmianami wypadkowego momentu dipolowego drgania  $\nu_{\text{X-H}}$ , które to świadczą o obecności wiązania wodorowego
- ❖ wzrostu szerokości połówkowej pasma i powstania struktury subtelnej, związanej z anharmonicznością drgań oraz polaryzowalnością mostka wodorowego

Pojawienie się wiązania wodorowego niesie za sobą zmiany, nie tylko w przypadku pasm absorpcyjnych pochodzących od protonowych drgań rozciągających **X-H**, ale również w przypadku pasm generowanych przez drgania zginające **X-H**, zarówno płaszczyznowe, jak i pozapłaszczyznowe. **Tabela 4** przedstawia różne typy drgań w układach molekularnych związanych wodorowo.

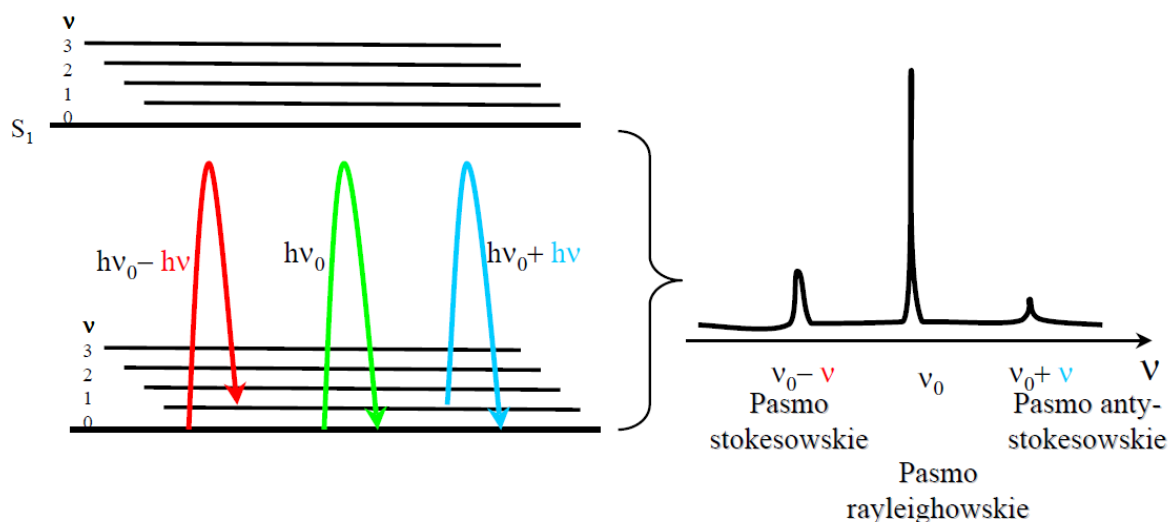
**Tabela 4.**

**Rodzaje drgań normalnych**

| Rodzaj drgania                                                                      | Nazwa                                   | Symbol          | Częstość                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|
|    | rozciągające wiązanie X-H               | $\nu_{X-H}$     | $3700\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ |
|   | zginające w płaszczyźnie wiązanie X-H   | $\nu_{X-H}$     | $1700\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ |
|  | zginające poza płaszczyznę wiązanie X-H | $\nu_{X-H}$     | $900\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$   |
|  | rozciągające mostek wodorowy X-H...Y    | $\nu_{X-H...Y}$ | $600\text{ cm}^{-1} - 50\text{ cm}^{-1}$    |
|  | zginające mostek wodorowy X-H...Y       | $\nu_{X-H...Y}$ | $< 50\text{ cm}^{-1}$                       |

### 1.9.2. Spektroskopia Ramana [7,65-68,70]

Spektroskopia Ramana jest techniką analityczną, opartą na pomiarze rozproszenia Ramana (efektu Ramana), czyli nieelastycznego rozpraszania fotonów przez próbkę. Wiązka promieniowania monochromatycznego, po przejściu przez badaną substancję, ulega rozproszeniu. W skład wiązki rozproszonej wchodzi foton o energii równej, co do wartości energii wyjściowej oraz foton o energii zmienionej. W efekcie, rejestrowane są widma złożone z charakterystycznych pasm: pasma Rayleigha, charakteryzującego się tą samą częstotliwością co światło padające, oraz szeregu pasm o częstotliwościach przesuniętych w stosunku do częstotliwości wiązki padającej, czyli pasm stokesowskich i antystokesowskich. Pasma stokesowskie i antystokesowskie położone są symetrycznie po obu stronach pasma Rayleigha. Zazwyczaj są od niego słabsze około 1000 razy. Położenie oraz liczba pasm stokesowskich i antystokesowskich jest ściśle skorelowana z budową rozpraszających molekuł.



Rys.18. Diagram energetyczny obrazujący przejścia między poziomami oscylacyjnymi, towarzyszące rozpraszaniu promieniowania i schematyczne widmo Ramana odpowiadające tym przejściom

- ❖ **Pasmo Rayleigha** – pasmo powstające w wyniku oddziaływania fotonów o częstotliwości  $\nu_0$  z molekułą, których energia nie odpowiada poziomom energetycznym molekuly. Jeśli, po oddziaływaniu z promieniowaniem padającym, molekula powraca na wyjściowy poziom energetyczny, to zjawisko to jest klasycznym **rozproszaniem Rayleigha**.
- ❖ **Pasma stokesowskie** – pasma powstające na skutek oddziaływania fotonów z molekułą, która po oddziaływaniu z promieniowaniem zostaje przeniesiona na wyższy poziom oscylacyjny. Rozproszony foton ma energię mniejszą o różnicę energii poziomów oscylacyjnych  $h\nu$ .
- ❖ **Pasma antystokesowskie** – powstające na skutek oddziaływania fotonów z molekułą, która przed oddziaływaniem z wiązką promienistą znajdowała się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym. Po oddziaływaniu z promieniowaniem, molekula zostaje przeniesiona na podstawowy (zerowy) poziom oscylacyjny. Energia rozproszonego fotonu jest w tym przypadku większa o różnicę energii poziomów oscylacyjnych  $h\nu$ . Pasma antystokesowskie znajduje się w widmie Ramana po przeciwnej stronie niż pasmo stokesowskie, względem pasma Rayleigha. Ponadto, pasma te charakteryzują się zazwyczaj mniejszą intensywnością niż pasma stokesowskie.

Spektroskopia Ramana to metoda pomiarowa komplementarna ze spektroskopią w podczerwieni, wykorzystująca najczęściej promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu częstotliwości od 10 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Warunkiem pojawienia się pasma ramanowskiego w widmie jest zmiana polaryzowalności molekuly w czasie drgania normalnego w taki sposób, że nie ma ona ekstremum w położeniu równowagi. Dodatkowo, czynnikami związanymi pośrednio z polaryzowalnością cząsteczki są jej symetria i charakter chemiczny wiązań. To właśnie od nich zależy, które drgania będą aktywne w widmach ramanowskich.

**Kryterium spektroskopowe jonowości wiązania** mówi, że jeśli intensywność pasma w podczerwieni rośnie, a w widmie Ramana zmniejsza się, to odpowiednie wiązanie w cząsteczce staje się bardziej spolaryzowane. Jeżeli zaś rośnie intensywność pasma ramanowskiego, a pasma w IR maleje, to wzrasta kowalencyjność odpowiedniego wiązania chemicznego. Dla molekul mających środek symetrii, drgania normalne aktywne w podczerwieni nie są aktywne w widmach Ramana i odwrotnie. W przypadku cząsteczek

wiel atomowych, nieposiadających środka symetrii, te same drgania normalne mogą być aktywne zarówno w widmach podczerwonych, jak i ramanowskich. Intensywność uzyskanych pasm będzie jednakże różna w obydwu rodzajach widm.

W spektroskopii w podczerwieni najsilniej absorbują grupy polarne, natomiast najbardziej intensywne pasma rozproszenia ramanowskiego pojawiają się w przypadku grup niepolarnych. Utworzenie wiązania wodorowego niesie ze sobą znaczne zmiany w rozkładzie gęstości elektronowej w cząsteczce. Zmiany te dotyczą głównie rozmieszczenia i ruchliwości elektronów. W konsekwencji, zmieniają się również położenie i intensywność integralna pasm. W widmie Ramana, pasma odpowiadające protonowym drganiom rozciągającym wolnej grupy **X-H**, charakteryzują się stosunkowo niewielką intensywnością. Jest to związane z silnie polarnym charakterem tegoż wiązania. Pojawienie się wiązania wodorowego dodatkowo zwiększa polarność wiązań **X-H**, powodując tym samym znaczne obniżenie intensywności odpowiadających im pasm. Jak już wspomniano wcześniej, w widmie Ramana najbardziej intensywne linie spektralne pochodzą od grup o charakterze niepolarnym, co stało się podstawą w analizie widm podczerwonych. Pasma pochodzące od drgań grup **C-H** pokrywają się z pasmami  $\nu_{\text{X-H}}$  protonowych drgań rozciągających, co znacznie utrudnia interpretację widm w podczerwieni. Jednakże spektroskopia Ramana umożliwia jednoznaczną identyfikację grup typu **C-H**, co ostatecznie niweluje tę niedogodność.

### 1.9.3. Rentgenografia strukturalna [7, 75-81]

Rentgenografia XRD (X-Ray Diffraction) jest techniką analityczną mającą szerokie zastosowanie, nie tylko w krystalografii, ale także w chemii. Przy jej pomocy możliwe jest ustalenie wymiarów i geometrii komórek elementarnych, a także dokładne wyznaczenie struktury związku chemicznego tworzącego dany układ krystaliczny. Metoda XRD oparta jest na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieniowania X, przechodzącego przez kryształ pod różnymi kątami. Obrazy dyfrakcyjne powstają w wyniku niezwykle subtelnego oddziaływania promieni X z chmurami elektronowymi atomów, wchodzących w skład badanej struktury krystalicznej. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne promieniowania rentgenowskiego są podstawą do wyznaczania

trójwymiarowej mapy gęstości elektronowej dla komórek elementarnych. Dodatkowo, dalsza analiza matematyczna otrzymanej mapy umożliwia:

- ❖ precyzyjne wyznaczanie pozycji i odległości międzycząsteczkowych w sieci krystalicznej
- ❖ jednoznaczne określenie wzajemnego położenia poszczególnych atomów
- ❖ określenie miar kątów i długości wiązań pomiędzy atomami
- ❖ wyznaczanie rozkładu gęstości elektronowej atomów, co ma kluczowe znaczenie przy obliczaniu momentów dipolowych wiązań oraz cząsteczek, a także umożliwia określenie charakteru wiązań chemicznych
- ❖ wyznaczenie konfiguracji absolutnej molekuł

Badania nad strukturami krystalicznymi kryształów molekularnych odgrywają bardzo istotną rolę w dziedzinie badań nad własnościami i specyfiką wiązań wodorowych. Promienie Roentgena, rozpraszane przez elektrony danego atomu, charakteryzuje różnica faz. Dlatego też, w pewnych, określonych kierunkach, następuje wzmocnienie lub wygaszenie rozpraszanego promieniowania. Amplituda fali rozproszonej przez dany atom jest wprost proporcjonalna do liczby jego elektronów. W konsekwencji, jednoznaczne określenie położenia atomów lekkich, w tym atomu wodoru w mostku wodorowym, jest niezwykle trudne, z uwagi na niewielką gęstość elektronową otoczenia protonu. Jeżeli jednak odległość pomiędzy ciężkimi atomami X i Y w mostku wodorowym  $\text{X-H}\cdots\text{Y}$  jest mniejsza od sumy ich promieni van der Waalsa, stwierdzenie występowania wiązań wodorowych jest możliwe.

Wraz z udoskonalaniem odpowiednich programów komputerowych, a także poprzez modyfikacje warunków pomiarowych (np. drastyczne obniżanie temperatury pomiaru za pomocą par ciekłego azotu i helu) i wprowadzanie poprawek dotyczących drgań termicznych atomów wodorowo związanych („riding motion” i „anharmonic stretching motion”), możliwe jest niezwykle precyzyjne określenie położenia wszystkich, nawet bardzo lekkich atomów w komórce elementarnej

## 2. Przegląd teorii widm w podczerwieni wiązań wodorowych

### 2.1. Teorie jakościowe [40, 70, 82-89]

Pierwsze próby wyjaśnienia mechanizmu generowania widm wiązania wodorowego w podczerwieni podjęli Badger i Bauer (1937). Tzw. „teoria fluktuacyjna” Badgera i Bauera zakładała, że za powstawanie szerokich pasm absorpcyjnych protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$  odpowiedzialne jest anharmoniczne sprzężenie pomiędzy protonowym drganiem rozciągającym  $\nu_{X-H}$  o dużej częstotliwości, a powolnym drganiem rozciągającym cały mostek wodorowy  $\nu_{X-H\cdots Y}$  charakteryzującym się niewielką częstotliwością. Wedle wyżej wspomnianej teorii, powstałe pasmo absorpcyjne powinno być rekombinacją pasm odpowiadającym drganiom o wysokiej i niskiej częstotliwości oraz charakteryzować się dużą podatnością na zmiany temperatury.

Kontynuacją rozważań Badgera i Bauera była teoria modulacji częstotliwości Batueva (1949). Teoria ta również zakładała sprzężenie anharmoniczne pomiędzy wyżej wspomnianymi drganiami, jednakże częstotliwości pasm składowych absorpcyjnego pasma rekombinacyjnego powinny wynosić  $\nu_{X-H} \pm n \nu_{X-H\cdots Y}$ .

W roku 1945 Stiepanow, jako pierwszy, przedstawił teorię widm wiązania wodorowego w ujęciu kwantowo-mechanicznym. Według niego, za szerokość pasm absorpcyjnych protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$  odpowiedzialne jest anharmoniczne sprzężenie drgań wysoko- i niskoenergetycznych, odpowiednio  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-H\cdots Y}$ . Ponadto, teoria Stiepanowa oparta była na teorii widm oscylacyjno-elektronowych, a generowanie pasm absorpcyjnych podlegało zasadzie Francka-Condon. Pasma absorpcyjne, odpowiadające protonowym drganiom rozciągającym, były według tej teorii kombinacją pasm składowych o częstotliwościach  $\nu_{X-H} \pm n \nu_{X-H\cdots Y}$ . Biorąc pod uwagę separację Borna-Oppenheimera, prawdopodobieństwo powstawania pasm w widmach wiązania wodorowego jest największe, gdy przejścia oscylacyjne ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego zachodzą w sposób wertykalny, zaś całki nakładania są dla takich przejść są największe. Jest to związane z tym, że częstotliwość protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$  jest znacznie większa od częstotliwości protonowego drgania rozciągającego obejmującego cały mostek wodorowy. Za rozmycie i poszerzenie struktury subtelnej pasma  $\nu_{X-H}$  odpowiedzialny jest, według Stiepanowa, efekt



predysocjacyjny. Polega on na bezpromienistym przekazie energii wzbudzenia, ze wzbudzonego stanu wibracyjnego drgań  $\nu_{X-H}$ , do wiązania wodorowego, które w konsekwencji ulega dysocjacji.

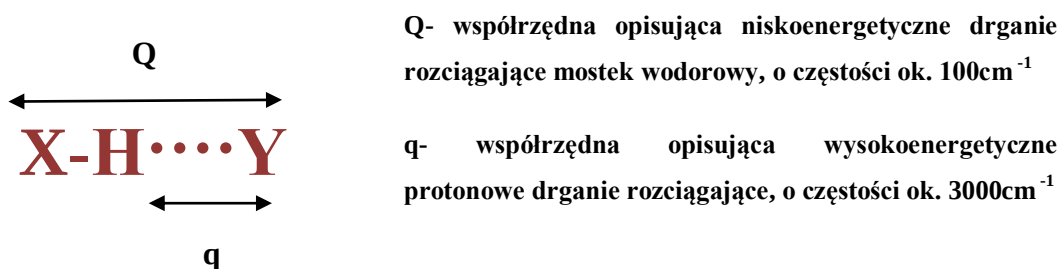
W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych dwudziestego wieku, pojawiły się kolejne teorie, tłumaczące występowanie złożonych i jak do tej pory niezrozumiałych efektów spektralnych w widmach wiązania wodorowego. Bratož i Hadži (1957) oraz Sheppard (1959) postulowali, że za niezwykle bogatą strukturę subtelną oraz poszerzenie i rozmycie pasm absorpcyjnych drgań  $\nu_{X-H}$ , odpowiedzialny jest zarówno anharmonizm protonowych drgań rozciągających, jak i rezonans Fermiego. Efektami spektralnymi, towarzyszącymi drganiom anharmonicznym, jest pojawianie się na widmach szeregu pasm kombinacyjnych i nadtonowych. Przyczyną ich powstawania są zaburzenia reguł wyboru dla przejść wibracyjnych. Natomiast, w związku z występowaniem zjawiska rezonansu Fermiego, w widmach wiązania wodorowego obserwowane jest pojawianie się dwóch pasm absorpcyjnych, zamiast jednego o określonej częstotliwości (tzw. dublet Fermiego). Pasma te charakteryzują się odpowiednio wyższą i niższą częstotliwością, niż pasmo oczekiwane. Dzieje się tak na skutek anharmonicznego sprzężenia pomiędzy drganiami normalnymi o zbliżonych częstotliwościach i jednakowej symetrii.

W roku 1965 Hadži zaproponował jeszcze jedną teorię jakościową, a mianowicie teorię podwójnego minimum. Jej podstawą było zjawisko tunelowania protonu przez barierę energetyczną, która izoluje dwa minima energii potencjalnej protonu poruszającego się w mostku wodorowym. Teoria ta nie została jednak przyjęta z aprobatą. Powodem, był brak wystarczająco silnej argumentacji ze strony autora, zarówno co do genezy, jaki potencjalnych czynników warunkujących powstawanie niezwykle złożonej struktury subtelną pasm w widmach wiązań wodorowych.

## 2.2. Teorie ilościowe [90-120]

Teoria „silnego sprzężenia” była pierwszą teorią opisującą charakter widm w podczerwieni wiązania wodorowego w sposób ilościowy, a jej autorami byli Marachel i Witkowski (1967). Zakładali oni, że za strukturę subtelną i szerokość pasm  $\nu_{X-H}$  odpowiedzialne jest silne sprzężenie anharmoniczne występujące pomiędzy szybkimi, wysokoenergetycznymi protonowymi drganiami rozciągającymi  $\nu_{X-H}$ , a wolnymi

drzganiami rozciągajcymi mostek wodorowy  $\nu_{X-H\cdots Y}$ , charakteryzujcymi si nisk energia. Teoria ta, nie tylko umozliwila przewidywanie struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , ale rowniez pozwalala na dokladne okrelenie ich szerokosci oraz lokalizacje ich sredka ciężkosci. Dodatkowo, wedlug teorii „silnego sprzężenia”, własności spektralne dimerów wiązani wodorowych są podyktowane sprzężeniem anharmonicznym pomiędzy dwoma typami drgań normalnych  $q$  i  $Q$ , co zostało zaprezentowane na przykladzie modelu izolowanego wiązania wodorowego na **Rys.19**.



**Rys.19. Model izolowanego, pojedynczego mostka wodorowego.**

Hamiltonian dla pojedynczego wiązania wodorowego przedstawia si następujcem wzorem:

$$H(q, Q) = T_n + T_H + U(q, Q) = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m_H} + U(q, Q) = \frac{P^2}{2M} + h(q, Q) \quad (1.3)$$

gdzie:

$\frac{P^2}{2M}$  – energia kinetyczna jader

$\frac{p^2}{2m_H}$  – energia kinetyczna protonów

$U(q, Q)$  – energia potencjalna

$h(q, Q)$  – hamiltonian opisujc szybkie drgania wysokoenergetyczne  $\nu_{X-H}$

Częstość drgań szybkich (ok.  $3000\text{cm}^{-1}$ ) i wolnych ( $100\text{cm}^{-1}$ ) różnią się o ponad jeden rząd wielkości. Dlatego też, możliwa jest separacja adiabatyczna obydwu drgań i zaniechanie członów nieadiabatycznych w operatorze energii potencjalnej całego układu. Kolejnym elementem pełniącym zasadniczą rolę w teorii „silnego sprzężenia” jest tzw. parametr dystorsji  $\mathbf{b}_H$ , który określa się następującym wzorem:

$$b_H = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{h}{2M\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0 \quad (1.4)$$

gdzie:

$\Omega$  – częstość kątowna drgania rozciągającego mostek wodorowy  $\mathbf{v}_{X-H\cdots Y}$

$\omega$  – częstość kątowna protonowego drgania rozciągającego  $\mathbf{v}_{X-H}$

$M$  – masa zredukowana drgania  $\mathbf{v}_{X-H\cdots Y}$

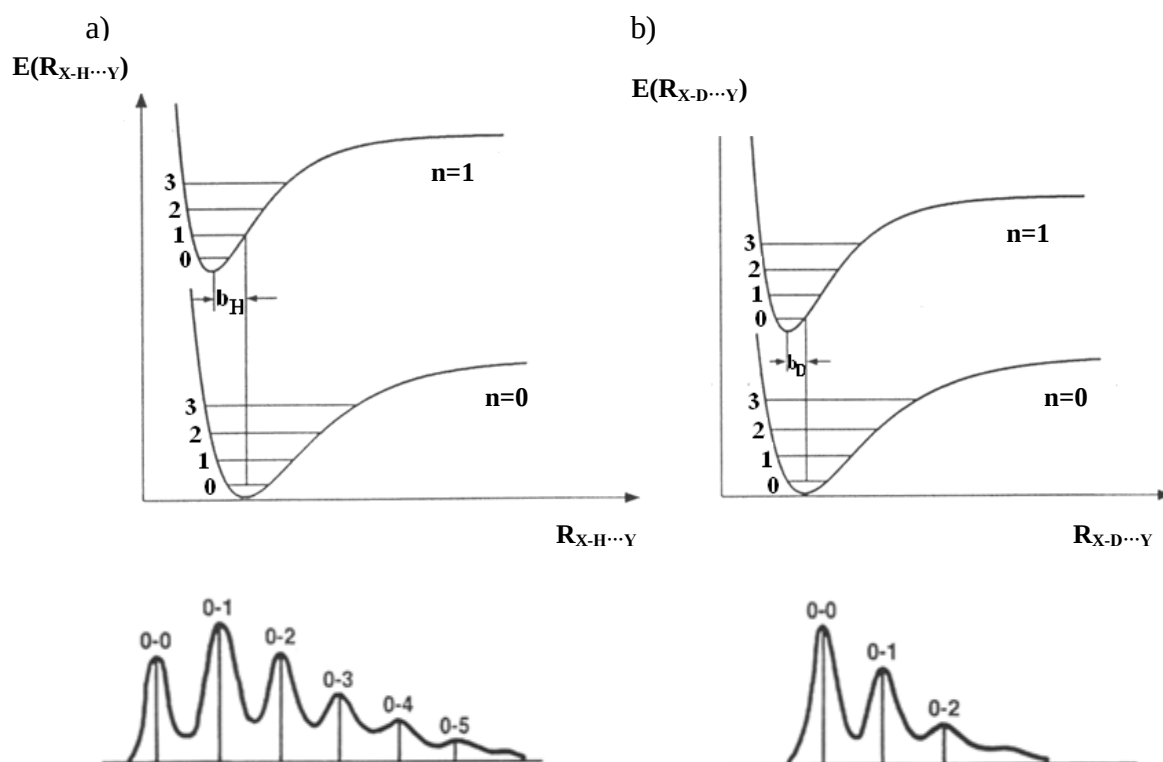
$Q$  – współrzędna normalna drgania rozciągającego mostek wodorowy  $\mathbf{v}_{X-H\cdots Y}$

Parametr dystorsji  $\mathbf{b}_H$  określa przesunięcie położenia równowagi dla drgań niskich częstości  $\mathbf{v}_{X-H\cdots Y}$ , po akcie wzbudzenia protonowych drgań rozciągających  $\mathbf{v}_{X-H}$ . Ponadto, parametr ten warunkuje strukturę subtelnej pasm  $\mathbf{v}_{X-H}$  i  $\mathbf{v}_{X-D}$  determinując ilość, intensywność, a także szerokość połówkową wszystkich linii widmowych. Istotny wpływ na zmiany w strukturze subtelnej pasm  $\mathbf{v}_{X-H}$  w widmach wiązania wodorowego wywiera wymiana izotopowa  $\mathbf{H/D}$ . Wymiana protu na deuter prowadzi do istotnych zmian w wartościach parametru dystorsji, zależnego od masy izotopu wodoru drgającego w mostku wodorowym. W związku z zależnością masową dla izotopów wodoru równą  $\mathbf{m_D = 2m_H}$ , parametr dystorsji  $\mathbf{b}_H$  przedstawia się w następujący sposób:

$$b_D = \frac{b_H}{\sqrt{2}} \quad (1.5)$$

Formalizm mechanizmu sprzężenia pomiędzy szybkimi, protonowymi drganiami rozciągającymi, a drganiami rozciągającymi mostek wodorowy, jakościowo przypomina mechanizm sprzężenia ruchu elektronów i jąder w węglowodorach aromatycznych. Dlatego też, widma w podczerwieni dla pojedynczych, izolowanych wiązań wodorowych,

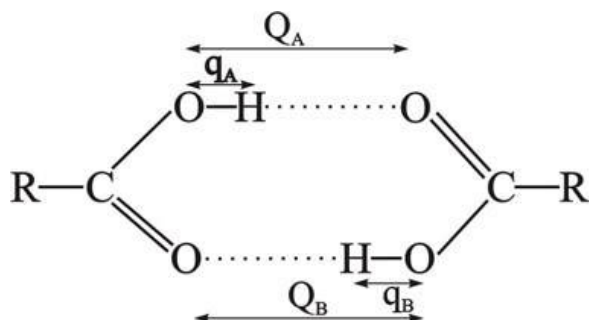
są jakościowo podobne do widm elektronowo-oscylacyjnych węglowodorów aromatycznych, mierzonych w zakresie światła widzialnego i nadfioletu. W rezultacie rozkład intensywności linii widmowych dla wiązania wodorowego można opisać za pomocą progresji oscylacyjnej typu Francka-Condon.



Rys.20. Przejścia energetyczne między poziomami oscylacyjnymi i kontury pasm: a)  $\nu_{X-H}$ , b)  $\nu_{X-D}$

Najbardziej powszechnym zjawiskiem, jakie ma miejsce w całej przyrodzie ożywionej, jest zjawisko oddziaływania międzycząsteczkowego. Dlatego też, przedstawiona zostanie analiza układów złożonych, z co najmniej dwóch podukładów, połączonych wzajemnymi relacjami wyżej wspomnianych oddziaływań. Najprostszym układem sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych jest model cyklicznego dimeru centrosymetrycznego, w którym obydwa mostki wodorowe są równocenne. Jednakże występujące pomiędzy nimi oddziaływania są zróżnicowane pod względem energetycznym. Innego typu oddziaływania mają miejsce w podstawowym stanie

oscylacyjnym, a jeszcze inne, gdy wzbudzeniu ulega protonowe drganie rozciągające  $\nu_{X-H}$  w jednej z połówek dimeru.



$q_A, q_B$ - współrzędne normalne protonowych drgań rozciągających,

$Q_A, Q_B$ - współrzędne normalne drgań rozciągających mostki wodorowe.

Rys.21. Model cyklicznego dimeru centrosymetrycznego, na przykładzie kwasu karboksylowego

W związku z tym, że dimer składa się z dwóch równocennych i sprzężonych ze sobą wzajemnie wiązań wodorowych, pełny hamiltonian dla tego rodzaju układów będzie sumą hamiltonianów pojedynczych mostków wodorowych oraz członu odpowiadającego ich wzajemnej relacji. Hamiltonian dla układu dimerowego przedstawia się w następujący sposób:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + V_{AB} \quad (1.6)$$

gdzie:

$\hat{H}_A, \hat{H}_B$  – hamiltoniany pojedynczych wiązań wodorowych A i B w dimerze

$V_{AB}$  – operator energii oddziaływania między dwoma połówkami dimeru

Przy założeniu separacji adiabatycznej typu Borna-Oppenheimera dla szybkich, protonowych drgań rozciągających i wolnych drgań rozciągających mostki wodorowe, odpowiednio  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-H\cdots Y}$ , pełną funkcję falową hamiltonianu, dla dimeru wiązań wodorowych, w podstawowym stanie oscylacyjnym protonów można przedstawić za pomocą następującego iloczynu:

$$\Psi_0^n(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \Phi_0^A(\mathbf{q}_A, \mathbf{Q}_A) \Phi_0^B(\mathbf{q}_B, \mathbf{Q}_B) \chi_0^n(\mathbf{Q}_A, \mathbf{Q}_B) \quad (1.7)$$

gdzie:

$$\chi_0^n(\mathbf{Q}_A, \mathbf{Q}_B) = \chi_0^A(\mathbf{Q}_A) \chi_0^B(\mathbf{Q}_B) \quad (1.8)$$

Stosowanie separacji adiabatycznej jest niemożliwe, jeśli chociaż jedno z protonowych drgań rozciągających w dimerze zostanie wzbudzone. Przejście na wyższy, wzbudzony poziom oscylacyjny jednego z mostków wodorowych implikuje wzbudzenie protonowego drgania rozciągającego w drugim mostku. W konsekwencji, pełna funkcja falowa układu dimerowego będzie złożona z dwóch funkcji: pełnosymetrycznej i niepełnosymetrycznej, co przedstawia następująca relacja:

$$\Psi_{\pm}^n = \chi_{1\pm}^n(\mathbf{Q}_A, \mathbf{Q}_B) \Psi_1^A(\mathbf{q}_A, \mathbf{Q}_A) \Psi_0^B(\mathbf{q}_B, \mathbf{Q}_B) \pm R_2 \chi_{1\pm}^n(\mathbf{Q}_A, \mathbf{Q}_B) \Psi_0^A(\mathbf{q}_A, \mathbf{Q}_A) \Psi_1^B(\mathbf{q}_B, \mathbf{Q}_B) \quad (1.9)$$

gdzie:

$R_2$  jest operatorem inwersji, względem, którego funkcje falowe  $\Psi_{\pm}^n$  ( $\Psi_+^n$  i  $\Psi_-^n$ ) są symetryczne bądź antysymetryczne

Operator energii opisujący funkcje  $\chi_{1+}^n$  i  $\chi_{1-}^n$  jest określony w następujący sposób:

$$H^{\pm} = H_0 + \hbar\Omega(\mathbf{b}_H \mathbf{Q}_A \pm \mathbf{C}_0 \mathbf{I}) + \hbar\omega_H \quad (1.10)$$

gdzie:

$H_0$  – hamiltonian podstawowego stanu oscylacyjnego

$C_0$  – całka oddziaływania rezonansowego ruchu protonowego w stanie wzbudzonym, dla drgań protonów w obydwu połówkach dimeru,

$b_H$  – parametr dystorsji.

Teoria „silnego sprzężenia” znalazła zastosowanie nie tylko w opisie widm dla izolowanych wiązań wodorowych, czy prostych układów dimerowych, ale również dla bardziej złożonych agregatów molekularnych związanych wodorowo, takich jak trimery, tetramery i łańcuchy. Ponadto, teoria ta umożliwia zarówno obliczanie widm w podczerwieni dla protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$ , jak i przewidywanie wpływu rozcieńczenia izotopowego  $H/D$  na kształt struktury subtelnej pasm.

W 1974 roku S. Bratos zaprezentował teorię stochastyczną, umożliwiającą przewidywanie struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$  w roztworach. Teoria Bratosa zakładała występowanie zróżnicowanych efektów spektralnych w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, w zależności od mocy wiązania. W przypadku słabych wiązań wodorowych, pasma absorpcyjne generowane przez protonowe drgania rozciągające miały kształt zniekształconej funkcji gaussowskiej. Ponadto, powstawały w wyniku sprzężenia anharmonicznego pomiędzy wysokoenergetycznym, szybkim protonowym drganiem rozciągającym  $\nu_{X-H}$ , a niskoenergetycznym, wolnym drganiem rozciągającym mostek wodorowy  $\nu_{X-H\cdots Y}$ . W przypadku wiązań wodorowych o średniej mocy, kształt pasm  $\nu_{X-H}$  miał postać funkcji Gaussa, zmodyfikowanej o szereg węższych i szerszych dziur, tzw. okien Evansa (Evans holes). Generowanie struktury pasm  $\nu_{X-H}$  zależne jest w tym przypadku zarówno od wyżej wspomnianego anharmonizmu sprzężenia drgań szybkich i wolnych, jak i od rezonansu Fermiego, odpowiedzialnego za powstawanie okien Evansa.

Dwa lata później, Romanowski i Sobczyk przedstawili kolejną teorię o charakterze stochastycznym, odnoszącą się wyłącznie do symetrycznych, monomerycznych wiązań wodorowych. Główne założenia wyżej wspomnianej teorii dotyczyły drgań normalnych wewnętrznych i zewnętrznych układu związanego wodorowo. Drgania wewnętrzne atomów cząsteczki protonodonorowej i protonoakceptorowej są skwantowane, natomiast

drgania rozciągające i zginające mostek wodorowy, czyli drgania zewnętrzne, mają charakter stochastyczny. Romanowski i Sobczyk postulowali również wpływ drgań mostka wodorowego na kształt krzywej energii potencjalnej protonu, co prowadziło do zmian częstości jego przejść oscylacyjnych.

W 1975 roku Robertson i Yarwood, jako pierwsi przedstawili zupełnie nowe podejście, w związku z genezą widm w podczerwieni wiązania wodorowego w roztworach. Teoria ta dotyczyła słabych wiązań wodorowych w układach molekularnych, znajdujących się w środowisku rozpuszczalnika niepolarnego. Głównymi czynnikami, odpowiedzialnymi za rozmycie i poszerzenie struktury subtelnej pasma  $\nu_{X-H}$ , miały być relaksacja fazowa protonowego drgania rozciągającego, zachodząca poprzez sprzężenie protonowych drgań rozciągających z drganiami rozciągającymi mostek wodorowy, oraz sprzężenie między fluktuacjami lokalnego pola elektrycznego z momentem dipolowym układu typu  $X-H\cdots Y$ . Zauważono, że im szybciej zachodził proces tworzenia wiązań wodorowych, tym pasma stawały się szersze, co było konsekwencją fluktuacji w polu elektrycznym.

Teoria Abramczyk z roku 1985, jest drugą obok teorii Robertsona i Yarwooda teorią, dotyczącą słabych wiązań wodorowych w środowisku obojętnego rozpuszczalnika, czyli teorią słabego sprzężenia. Kształt pasma  $\nu_{X-H}$  jest według autorki konsekwencją dwóch sprzężeń: sprzężenia drgań wysoko- i niskoenergetycznych, odpowiednio  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-H\cdots Y}$ , oraz sprzężenia dipol-dipolowego, pomiędzy momentem dipolowym biegnącym wzdłuż wiązania  $X-H$ , a momentem dipolowym generowanym przez mostek wodorowy. Ponadto, oddziaływanie dipolowe jest traktowane, jako stochastyczne z uwagi na obecność ruchów ciepłych molekuł w układach związanych wodorowo.

Najbardziej aktualną i w dalszym ciągu udoskonalaną, ilościową teorią widm wiązania wodorowego w podczerwieni, jest teoria relaksacyjna Henri-Rousseau i Blaise'a z 1999 roku. Podstawy teorii relaksacyjnej swe źródło biorą z teorii „silnego sprzężenia”, opierającej się na silnym sprzężeniu anharmonicznym wysokoenergetycznych drgań szybkich  $\nu_{X-H}$  i niskoenergetycznych drgań wolnych  $\nu_{X-H\cdots Y}$ , z uwzględnieniem separacji adiabatycznej wyżej wspomnianych drgań. Ponadto, autorzy zakładają wpływ dwóch innych czynników na kształt i szerokość pasm w widmach wiązania wodorowego. Pierwszym z nich jest rezonans Fermiego, będący efektem sprzężenia między pierwszym stanem wzbudzonym protonowego drgania rozciągającego, a drganiem zginającym.



Drugim czynnikiem jest sprzężenie Davydowa, będące wynikiem rezonansowej wymiany wzbudzenia pomiędzy wysokoenergetycznymi drganiami szybkimi.

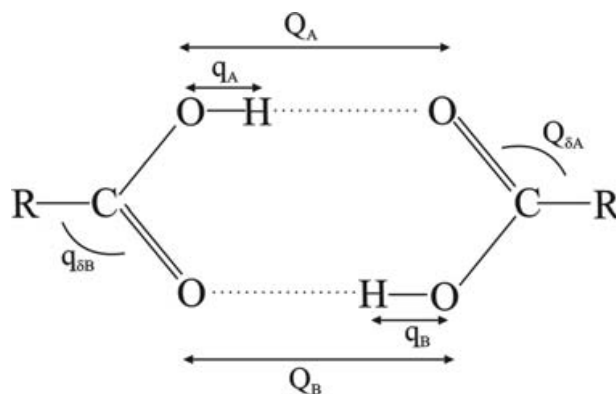
W przeciwieństwie do pozostałych teorii ilościowych, teoria Henri-Rousseau i Blaise'a jako jedyna zakłada silny wpływ otoczenia (tzw. „kąpeli termicznej”) mostków wodorowych na kształt struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających. Wielkością określającą wpływ środowiska na kształt pasm jest tzw. współczynnik tłumienia  $\gamma$ . Jest on zdefiniowany dla drgań szybkich i wolnych i obejmuje dwa główne mechanizmy tłumienia:

- ❖ tłumienie bezpośrednie („**direct damping**”) – czyli bezpośredni przekaz energii wzbudzenia, przez protonowe drgania wysokoenergetyczne podczas relaksacji, do otoczenia, tłumienie bezpośrednie determinuje szerokość pasm protonowych drgań rozciągających
- ❖ tłumienie pośrednie („**indirect damping**”) –przekaz energii wzbudzenia protonowych drgań wysokoenergetycznych, podczas relaksacji, do otoczenia, zachodzi za pośrednictwem silnie sprzężonych z nimi anharmonicznie drgań niskoenergetycznych, tłumienie pośrednie determinuje kształt struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających

W cyklicznym dimerze centrosymetrycznym, wedle teorii relaksacyjnej, wyróżnia się sześć głównych drgań (po trzy w obrębie jednego mostka wodorowego dimeru):

- ❖ szybkie, wysokoenergetyczne protonowe drganie rozciągające
- ❖ wolne, niskoenergetyczne drganie rozciągające mostek wodorowy
- ❖ drganie zginające

Poniżej przedstawiono model cyklicznego dimeru centrosymetrycznego, z uwzględnieniem sześciu podstawowych drgań normalnych.



**Rys.22. Model centrosymetrycznego dimeru cyklicznego wiązań wodorowych oraz sześć głównych drgań według teorii relaksacyjnej**

Opisywanie własności spektralnych wiązań wodorowych, w oparciu o teorię relaksacyjną jest ściśle uzależnione od następujących czynników:

- ❖ trzech częstości kątowych dla drgań szybkich, wolnych i zginających
- ❖ sprzężenia anharmonicznego drgania szybkiego i wolnego
- ❖ rezonansu Fermiego
- ❖ sprzężenia ekscytonowego Davydowa
- ❖ dwóch współczynników tłumienia dla drgań szybkich i zginających
- ❖ temperatury bezwzględnej ośrodka

Tak duża liczba czynników, determinujących charakter widm wiązania wodorowego sprawia, że teoria relaksacyjna znalazła zastosowanie głównie w przypadku widm w podczerwieni niewielkich układów molekularnych np. dimerów wiązań wodorowych. Teoria funkcjonuje w przypadku wiązań wodorowych o zróżnicowanej mocy oraz w przypadku układów wiązań wodorowych, będących w różnych stanach skupienia.

### **2.3. Nowe efekty spektralne w widmach w podczerwieni wiązania wodorowego [99-100,121-129]**

Wszystkie omówione wyżej teorie jakościowe i ilościowe, umożliwiające interpretację widm wiązania wodorowego w podczerwieni, odnoszą się wyłącznie do układów będących w stanie ciekłym i gazowym. Ponadto, niemal wszystkie opisane

dotychczas teorie ilościowe, za główny mechanizm generowania pasm protonowych drgań rozciągających oraz za własności spektralne tychże pasm, przyjmowały rezonans Fermiego. Eksperymenty pomiarowe prowadzone dla próbek ciekłych i gazowych charakteryzowały się niezwykle prostotą wykonania, a tym samym narzucały pewne ograniczenia na przebieg samego pomiaru. Ilość informacji, dotyczących charakteru, struktury i dynamiki wiązań wodorowych w badanych układach, była przez to bardzo ograniczona i niewystarczająca do dalszego rozwoju nauki nad własnościami spektralnymi wiązania wodorowego.

Na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych, Marechal, jako pierwszy podjął się badań nad układami związanymi wodorowo, znajdującymi się w stanie krystalicznym. Próby pomiaru monokryształów kwasu adypinowego i imidazolu z użyciem światła spolaryzowanego oraz w szerokim zakresie temperatur, były ogromnym postępem w dziedzinie badań nad wiązaniem wodorowym i zapowiadały rewolucję ideową w naukach spektroskopowych. Efektem badań Marechala było otrzymanie widm wiązania wodorowego, charakteryzujących się niezwykle złożonymi efektami spektralnymi. Ponadto, efektów tych nie dało się wytłumaczyć w oparciu o model czysto oscylacyjny, uwzględniający wyłącznie rezonans Fermiego. Trudności wynikające z samego eksperymentu oraz niemożność interpretacji uzyskanych wyników, doprowadziły Marechala do zaniechania dalszych badań nad układami w stanie krystalicznym. Dotychczas, pojawiła się tylko jedna teoria umożliwiająca interpretację widm dla układów krystalicznych, a mianowicie teoria molekularnych ekscytonów Davydowa.

Teoria ekscytonowa służyła pierwotnie do interpretacji widm elektronowych układów krystalicznych węglowodorów aromatycznych w spektroskopii UV-VIS. Z czasem zaczęto doszukiwać się pewnych analogii w mechanizmach generowania, zarówno widm elektronowych związków aromatycznych, jak i widm elektronowo-oscyłacyjnych wiązania wodorowego w podczerwieni. Znalezione formalne podobieństwo w mechanizmie generowania widm w obu spektroskopiach. Dotyczyło ono sprzężenia pomiędzy szybkimi ruchami elektronów i wolnymi ruchami jąder w przypadku węglowodorów aromatycznych oraz sprzężenia szybkich protonowych drgań rozciągających i wolnych drgań rozciągających mostek wodorowy w przypadku układów związanych wodorowo.

Definicję ekscytonu wprowadził Frenkel w 1931 roku, rozumiejąc przez to „**wędrujący pakiet wzbudzenia**” elektronowego. Podstawowe wzbudzenie elektronowe ma zdolność do przemieszczania się w obrębie sieci krystalicznej. Ekscyton, składający się z elektronu posiadającego ładunek ujemny oraz „dziury”, będącej nośnikiem ładunku dodatniego i powiązanych oddziaływaniem kulombowskim, może transportować tylko i wyłącznie energię. Według Frenkla, brak fotoprzewodnictwa w badanym materiale po absorpcji kwantu promieniowania świetlnego, związany jest właśnie z całkowitym przekształcaniem zaabsorbowanej energii w tworzenie nowych ekscytonów, a nie nośników ładunku elektrycznego. W związku z istnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych oraz możliwością migracji ekscytonów pomiędzy różnymi grupami cząsteczek w obrębie jednej komórki elementarnej, na widmach obserwowane jest tzw. „**rozszczipienie Davydowa**”. Davydow łączył ideę ekscytonów z teorią grup, sugerując silną korelację pomiędzy lokalną symetrią cząsteczki w sieci krystalicznej, symetrią przestrzenną całego kryształu oraz symetrią punktową, a własnościami spektralnymi danej cząsteczki w zakresie promieniowania UV-VIS.

Biorąc pod uwagę założenia teorii ekscytonowej oraz teorii „silnego sprzężenia” Wójcik w 1976 roku podjął starania w kierunku interpretacji nietypowych i bardzo złożonych efektów spektralnych w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni. Wójcik wykorzystał elementy teorii ekscytonów do opisu pasm protonowych drgań rozciągających początkowo dla próbek polikrystalicznych. Założył występowanie silnego sprzężenia anharmonicznego pomiędzy wysokoenergetycznymi drganiami szybkimi, a niskoenergetycznymi drganiami rozciągającymi mostki wodorowe. W celu odtworzenia kształtu pasm absorpcyjnych w analizowanych widmach posłużył się funkcją **delta-Diraca**.

Metoda symulacji widm wykorzystująca funkcję **delta-Diraca** została zastąpiona funkcją  $(\cosh x)^{-1}$  przez **Flakusa**. Ta pozornie niewielka zmiana miała kolosalne znaczenie dla interpretacji widm w podczerwieni układów związanych wodorowo. Umożliwiała znacznie bardziej efektywne odtwarzanie kształtów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ . Wraz ze wzrostem zainteresowania tematyką wiązań wodorowych oraz pojawianiem się coraz większej ilości niezrozumiałych jak do tej pory wyników stwierdzono, że samo przeniesienie niektórych elementów teorii ekscytonowej do teorii silnego sprzężenia nie jest wystarczające dla interpretacji widm monokryształów w podczerwieni. Wzrost zaawansowania w rozwoju technik eksperymentalnych z użyciem światła spolaryzowanego umożliwił obserwacje

nowych, niezwykle efektów, takich jak: **łamanie oscylacyjnych reguł wyboru, efektów samoorganizacji izotopowej H/D** czy **efektów izotopowych H/D dalekiego zasięgu**, których nie dało się wytłumaczyć na podstawie dotychczas przedstawionych teorii, w oparciu o model czysto wibracyjny.

### 2.3.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru [100, 130-136]

Analiza spolaryzowanych widm wiązań wodorowych w podczerwieni, dla cyklicznych dimerów centrosymetrycznych, zmierzonych w szerokim zakresie temperatur, wykazała silne zróżnicowanie w budowie pasma  $\nu_{X-H}$ . Pasma to charakteryzuje się budową dwugałęziową, a każda z gałęzi posiada indywidualną, charakterystyczną strukturę subtelną. Ponadto, towarzysząca zmianom temperatury ewolucja obydwu gałęzi spektralnych, zachodzi w odmienny sposób. Kolejnym dowodem, przemawiającym za niezwykle złożoną naturą pasma  $\nu_{X-H}$ , są wyraźnie widoczne efekty polaryzacyjne. W widmach w podczerwieni cyklicznych dimerów centrosymetrycznych, oprócz gałęzi odpowiadającej przejściom dozwolonym przez reguły symetrii, pojawia się również gałąź przypisana przejściom zabronionym.

W 1989 roku **Flakus** zaprezentował opis teoretyczny i wytłumaczenie tegoż fenomenu. Autor stwierdził, że za mechanizm promocji zabronionych przez reguły wyboru pełnosymetrycznych przejść do stanu wzbudzonego o symetrii  $A_g$  odpowiedzialne jest sprzężenie wibronowe (wibracyjno-elektronowe) w przybliżeniu **Herzberga-Tellera** pomiędzy protonowym drganiem rozciągającym w wiązaniu wodorowym, a ruchami elektronów. Dodatkowymi czynnikami są: silny anharmonizm protonowych drgań rozciągających oraz oddziaływanie rezonansowe pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi grupami **X-H** w mostkach wodorowych. Sprzężenie wibronowe powoduje mieszanie się protonowych stanów wibracyjnych o różnych symetriach, co w rezultacie prowadzi do osłabienia reguł wyboru dla przejść w podczerwieni. Ponadto bardzo silne i dynamiczne sprzężenie, w stanie wibracyjnie wzbudzonym, pomiędzy ruchami elektronów i protonów w mostku wodorowym, powoduje obniżenie efektywnej symetrii protonowych drgań rozciągających oraz zmiany w gęstościach elektronowych. Wszystkie wyżej omówione zjawiska prowadzą w konsekwencji do powstawania pasm o strukturze dwugałęziowej: gałęzi „dozwolonej” przez reguły wyboru, charakteryzującej się znacząco intensywnością,

przypisaną drganiom niepełnosymetrycznym do stanu wzbudzonego o symetrii  $A_u$ , oraz gałęzi „zabronionej”, odpowiadającej drganiom pełnosymetrycznym do stanu wzbudzonego o symetrii  $A_g$ , charakteryzującej się niewielką intensywnością. Gałąź „zabroniona” swą intensywność czerpie kosztem intensywności gałęzi „dozwolonej”. Jest to zjawisko odwrotne do mechanizmu **Herzberga-Tellera**, znanego ze spektroskopii elektronowej.

Kolejne badania sugerowały, że koncepcja **łamania oscylacyjnych reguł wyboru**, przyjęta w celu interpretacji widm merkaptobenzotiazolu i przeniesiona na widma innych dimerów wiązań wodorowych, nie sprawdza się w przypadku widm kwasów karboksylowych. Okazało się, że efekty spektralne, obserwowane na widmach kwasów karboksylowych, mają bardziej złożone podłoże. W przypadku tych widm występowała odmienna niż dotychczas zależność temperaturowa, co objawiało się w zmianach rozkładu intensywności gałęzi spektralnych. Gałąź długofalowa, będąca gałęzią „zabronioną” przez reguły symetrii, była najbardziej intensywną komponentą widma, a dozwolona przez reguły wyboru gałąź krótkofalowa charakteryzowała się mniejszą intensywnością. W związku z otrzymaniem tak niezwykłych efektów spektralnych, należało zastanowić się nad granicą stosowalności wyżej wspomnianej teorii. Pojawianie się pasm zabronionych o znacznej intensywności w przypadku widm kwasów karboksylowych (np. aryloakrylowy, cynamonowy) może być tłumaczone zmianą sposobu oddziaływania wiązań wodorowych w stanie wibracyjnie wzbudzonym. W zależności od posiadanej struktury elektronowej asocjujących molekuł, a także zależnie od zmian temperatury ujawniał się wpływ jednego z dwóch mechanizmów ekscytonowych, konkurujących ze sobą wzajemnie, a mianowicie: **TH („tail-to-head”)** lub **SS („side-to-side”)**. Mechanizm odwrotny do mechanizmu **Herzberga-Tellera** i mechanizmy **TH** i **SS** występują jednocześnie, ale efekty spektralne widoczne na widmach w podczerwieni są wynikiem działania jednego z nich, najbardziej uprzywilejowanego w danych warunkach pomiarowych. Ponadto, sprzężenie typu **TH** i **SS** skutkują pojawieniem się pasm dla przejść dozwolonych i zabronionych w odwrotnej kolejności. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru jest zjawiskiem wspólnym dla układów związanych wodorowo i ma miejsce również w przypadku większych asocjatów molekularnych, takich jak trimery, tetramery czy łańcuchy.

### 2.3.2. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D [137-147]

Efekty „**samoorganizacji izotopowej H/D**” dotyczą silnej tendencji izotopów wodoru, protonów i deuteronów do nielosowego grupowania się w mostkach wodorowych sieci krystalicznej. Efekty te zostały odkryte, zbadane i opisane przez **Flakusa**, w trakcie wieloletnich badań nad wpływem rozcieńczenia izotopowego **H/D** na strukturę subtelną, ewolucję temperaturową oraz efekty polaryzacyjne pasm „*szczątkowych*”  $\nu_{X-H}$  (pochodzących od protonów pozostałych po wymianie izotopowej **H/D**) układów molekularnych związanych wodorowo. Zauważono, że wraz ze stopniem wymiany izotopowej protonów na deuterony, kształt konturu pasm „*szczątkowych*”  $\nu_{X-H}$  nie ulega zmianie. Ponadto stwierdzono, że efekty dichroizmu liniowego i efekty temperaturowe dla pasm „*szczątkowych*”  $\nu_{X-H}$  są identyczne w szerokim zakresie rozcieńczenia izotopowego **H/D**. Zjawisko „**samoorganizacji izotopowej**” zostało początkowo zaobserwowane w przypadku widm cyklicznych centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Silna skłonność do grupowania się identycznych izotopów wodoru wynika w tym przypadku z istnienia tzw. „**dynamicznych oddziaływań kooperatywnych**”, które są ściśle związane z energiami tworzenia sprzężonych ze sobą par wiązań wodorowych, obsadzonych identycznymi (**HH**, **DD**) lub różnymi (**HD**) izotopami wodoru. Energie te są różne w przypadku tego samego lub mieszanego składu izotopowego w mostkach wodorowych, a najbardziej trwale termodynamicznie są pary o identycznym składzie izotopowym. Zintensyfikowanie badań eksperymentalnych pod kątem nowo odkrytego zjawiska zaowocowało potwierdzeniem jego obecności również w przypadku większych, cyklicznych i łańcuchowych układów molekularnych związanych wodorowo. W przypadku układów łańcuchowych, wyszczególnić można dwa typy samoorganizacji izotopowej:

- ❖ samoorganizacja izotopowa **H/D** w obrębie jednego łańcucha
- ❖ samoorganizacja izotopowa **H/D** pomiędzy łańcuchami

W układach łańcuchowych, otwartych bądź zamkniętych, w których zachodzi efekt „**samoorganizacji izotopowej**” **H/D**, mechanizm jego generowania jest ściśle uzależniony od struktury elektronowej molekuł tworzących dany łańcuch. W przypadku łańcuchów zbudowanych z cząsteczek posiadających duże, łatwo polaryzowalne układy  $\pi$ -elektronowe sprzężone z mostkami wodorowymi, **dynamiczne oddziaływania kooperatywne** zachodzą w obrębie jednego łańcucha. Natomiast w przypadku układów łańcuchowych, których cząsteczki posiadają tylko niewielkie ugrupowania  $\pi$ -elektronowe, takie jak grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe, **dynamiczne oddziaływania kooperatywne** zachodzą w obrębie dwóch różnych łańcuchów w sposób boczny. Wyjątek stanowią długołańcuchowe n-alkohole alifatyczne, dla których rozkład izotopów wodoru w mostkach wodorowych jest całkowicie przypadkowy.

### 2.3.3. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”[148-154]

Oprócz wyżej opisanych, nowo odkrytych efektów, w widmach w podczerwieni wiązania wodorowego zauważono również zmiany własności spektralnych towarzyszących wymianie izotopowej **H/D** nie tylko w mostkach wodorowych, ale także w obrębie szkieletu całej cząsteczki wchodzącej w skład danego asocjatu molekularnego. Prawdopodobnie, przyczyną tegoż zjawiska jest sprzężenie pomiędzy drganiami izotopów wodoru, protonów i deuteronów, zarówno tych obsadzających mostki wodorowe, jak i tych wbudowanych w szkielet cząsteczki, z ruchami elektronów w całej cząsteczce. Ponadto zauważono, że skład izotopowy oraz sposób obsadzenia izotopami **H** i **D** wywiera zasadniczy wpływ na własności spektralne molekuł. Obsadzeniu deuteronami całego szkieletu cząsteczki, a protonami mostków wodorowych, towarzyszy zwężenie pasm protonowych drgań rozciągających  $\nu_{X-H}$ . Jeśli natomiast, to protony wchodzą w skład szkieletu molekularnego, a deuterony w skład mostków wodorowych, to pasmo  $\nu_{X-D}$  będzie węższe. Efekty izotopowe „dalekiego zasięgu” są częściej obserwowane w przypadku asocjatów molekularnych, których cząsteczki posiadają układy łatwo polaryzowalnych elektronów typu  $\pi$ . Wyraźnie widać więc, że znaczącą rolę odgrywa w tym wypadku nie tylko skład izotopowy i sposób obsadzenia, ale również struktura elektronowa molekuł.



### 3. Cel pracy doktorskiej

Badania spektroskopowe, oparte na pomiarze widm w podczerwieni, kryształów molekularnych związanych wodorowo, wykorzystujące promieniowanie spolaryzowane z zakresu podczerwieni, zarówno dla związków czystych izotopowo jak i rozcieńczanych izotopowo deuterem, dostarczają najbardziej pełnych i wartościowych informacji na temat natury wiązań wodorowych. Analiza widm, uzyskanych dzięki pomiarom wykonywanym w wyżej wspomnianych warunkach eksperymentalnych, umożliwia nie tylko zrozumienie mechanizmów rządzących układami wiązań wodorowych, ale także logiczne wytłumaczenie przebiegu działania tych mechanizmów. Stan krystaliczny, w przeciwieństwie do stanu ciekłego i gazowego, charakteryzuje się stałością i trwałością struktury przestrzennej. Ze względu na wysoki stopień uporządkowania, a co za tym idzie, ściśle określone położenie molekuł budujących sieć krystaliczną, wiązania wodorowe stabilizujące sieć również są ułożone w przestrzennie uporządkowany sposób. Orientacja wektora pola elektrycznego  $E$ , spolaryzowanego promieniowania podczerwonego, biegnącego równoległe do wyróżnionego kierunku, umożliwia selektywne wzbudzenie drgań protonów do określonych stanów wzbudzonych w kryształach. Z badań przeprowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego wynika, że modele teoretyczne, stosowane dotychczas do interpretacji widm wiązania wodorowego w podczerwieni, nie są wystarczające. Dzieje się tak z uwagi na to, że oddziaływania ekscytonowe pomiędzy vibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi nie mają wyłącznie charakteru dipol-dipolowego. W związku z tym, powszechnie stosowane teorie, cieszące się do tej pory sporym zainteresowaniem, nie są obecnie w stanie wytłumaczyć szeregu nowych, niezwykłych efektów spektralnych występujących w widmach wiązania wodorowego, takich jak: **łamanie oscylacyjnych reguł wyboru, efekty izotopowe H/D bliskiego i dalekiego zasięgu czy efekty „samoorganizacji izotopowej” H/D.**

Pomimo znaczących osiągnięć w dziedzinie badań nad wiązaniami wodorowymi, w dalszym ciągu pozostaje do rozwiązania wiele niejasnych zagadnień. Występowania niezwykle złożonych efektów temperaturowych, w widmach kryształów molekularnych, zbudowanych z cyklicznych dimerów, trimerów i tetramerów, a także łańcuchów wiązań wodorowych nie da się w prosty sposób wytłumaczyć w oparciu o model czysto

oscylacyjny. Biorąc pod uwagę istotne osiągnięcia w zakresie ilościowego opisu rozkładu intensywności w pasmach  $\nu_{X-H}$ , odpowiadających protonowym drganiom rozciągającym w mostkach wodorowych  $X-H\cdots Y$ , interpretacja efektów temperaturowych w widmach cyklicznych asocjatów wciąż pozostaje nie do końca zrozumiała. W widmach w podczerwieni, cyklicznych trimerów oraz cyklicznych tetramerów wiązań wodorowych, będących obiektami badań niniejszej rozprawy doktorskiej, występują niezwykle złożone efekty temperaturowe, związane z osobliwymi zmianami kształtu i intensywności konturów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ . Zmiany te zachodzą w zależności od wartości temperatury pomiaru oraz w zależności od struktury elektronowej asocjujących molekuł. Ponadto należy zaznaczyć, że badania nad anomalnymi efektami temperaturowymi w widmach kryształów molekularnych wodorowo związanych, z cyklicznymi trimerami lub cyklicznymi tetramerami w sieci, nie były dotąd prowadzone. Mają one zatem charakter badań pionierskich.

Można by sądzić, iż ze względu na obecność bardzo podobnych jednostek strukturalnych, tj. cyklicznych asocjatów trimerowych lub tetramerowych, widma wyżej wymienionych układów krystalicznych, zmierzone w zakresie częstości pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, powinny być podobne pod względem jakościowym. Okazało się jednak, że podczas analizy efektów spektralnych w widmach cyklicznych trimerów i tetramerów wiązań wodorowych, zauważono znaczną zmienność zarówno w kształtach, jak i rozkładzie intensywności analizowanych pasm. Co więcej, widma te w znacznym stopniu różniły się między sobą pod względem jakościowym.

Zarówno w obrębie cyklicznych trimerów, jak i tetramerów wodorowo związanych, dla związków posiadających duże układy  $\pi$ -elektronowe, związane bezpośrednio z mostkiem wodorowym, pasma  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{O-H}$  charakteryzowały się wysoką intensywnością gałęzi długofalowej oraz stosunkowo niewielką intensywnością gałęzi krótkofalowej. Przy obniżeniu temperatury do 77K zaobserwowano znaczącą niejednorodność w ewolucji obydwu gałęzi spektralnych. Nastąpił widoczny wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej, przy niemal niezmienionej intensywności gałęzi krótkofalowej. W konsekwencji, gałąź długofalowa, będąca gałęzią „zabronioną” przez oscylacyjne reguły wyboru, była najbardziej intensywną komponentą widma.

Natomiast w przypadku związków, zawierających bardzo niewielkie ugrupowania  $\pi$ -elektronowe, np. grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe związane bezpośrednio z mostkiem wodorowym, widma charakteryzowały się skrajnie odmiennymi własnościami spektralnymi w porównaniu do widm związków omówionych wcześniej. W tym przypadku gałąź krótkofalowa, będąca gałęzią „dozwołoną” przez oscylacyjne reguły wyboru charakteryzowała się większą intensywnością w stosunku do gałęzi długofalowej. Ponadto, przy obniżeniu temperatury do 77K zaobserwowano praktycznie proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Gałąź krótkofalowa w dalszym ciągu pozostawała najbardziej intensywną komponentą widma, a gałąź długofalową charakteryzowała mniejsza intensywność niż gałąź krótkofalową.

Ponadto, po przeprowadzeniu licznych badań oraz dokładnej analizie widm pod kątem przebiegu zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D** przypuszczano, że zjawisko to powinno obejmować cały układ lub cykl n-cząsteczkowy, począwszy od cyklicznych dimerów wiązań wodorowych, poprzez trimery i tetramery, a na łańcuchach kończąc. Z drugiej strony, biorąc pod uwagę fakt, że cykliczne układy wodorowo związane można formalnie traktować jako zamknięte łańcuchy, należałoby spodziewać się, że w układach łańcuchowych „samoorganizacja izotopowa” **H/D** również powinna obejmować cały łańcuch. Tymczasem w układach tych stwierdzono występowanie domen, skupiających jednakowe izotopy wodoru : **protony** lub **deuterony**. Wobec tego, nasunęły się pytania o istnienie granicy dla zachodzenia tegoż procesu w obrębie całego cyklu, a jeśli granica ta istniałaby, to jaki układ cykliczny byłby układem granicznym?

W związku z obserwacjami poczynionymi w trakcie badań oraz po dokładnej analizie uzyskanych wyników pomiarowych nasunęły się następujące pytania:

- **Jaki rozmiar cykli wiązań wodorowych stanowi granicę dla zachodzenia procesów „samoorganizacji izotopowej” H/D, w ramach całego cyklu? Czy procesy te zachodziłyby w przypadku układów cyklicznych, z nieskończoną liczbą wiązań wodorowych w cyklu? Czy też granicą jest układ cykliczny, składający się jedynie z kilku wiązań wodorowych?**
- **Czy własności spektralne pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{O-H}$  w widmach cyklicznych trimerów lub cyklicznych tetramerów wiązań wodorowych, są bezpośrednio uzależnione od struktury elektronowej asocjujących cząsteczek, wchodzących w skład cykli?**

- **Jaki wpływ na charakter widm wiązań wodorowych wywiera temperatura, a konkretnie jej zmiany i dlaczego?**
- **Czy własności elektronowe asocjujących molekuł mają wpływ na to, w jaki sposób przebiegają procesy „samoorganizacji izotopowej” H/D w cyklicznych układach wiązań wodorowych?**
- **Czy obsadzenie całych cykli wiązań wodorowych, protonami lub deuteronami, daje podobne pod względem jakościowym efekty temperaturowe?**

Znalezienie odpowiedzi na wyżej postawione pytania będzie przedmiotem przygotowywanej rozprawy doktorskiej.

## **4. Metodyka prowadzenia pomiarów**

### **4.1. Kryteria wyboru układów molekularnych do badań własności spektralnych wiązań wodorowych**

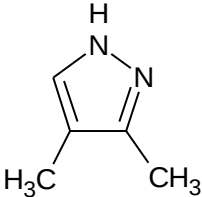
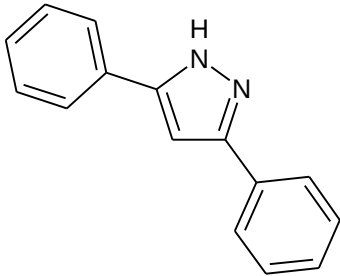
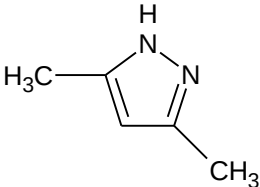
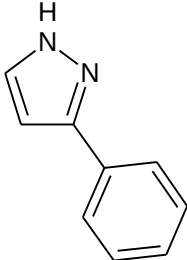
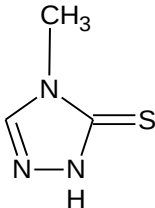
W trakcie kilkudziesięcioletnich badań, prowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego nad własnościami wiązań wodorowych, pomiary dotyczące anomalnych efektów temperaturowych w widmach cyklicznych trimerów, tetramerów i heksamerów wiązań wodorowych nie były dotychczas realizowane. W związku z tym, niezwykła złożoność efektów spektralnych, ujawniająca się w widmach wiązania wodorowego w wyżej wspomnianych układach, pozostawia niezwykle szerokie pole zarówno dla badań doświadczalnych, jak i do kolejnych przemysłów w tej materii.

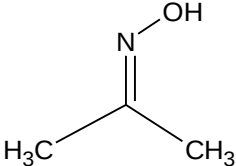
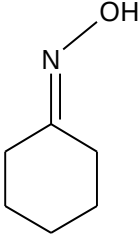
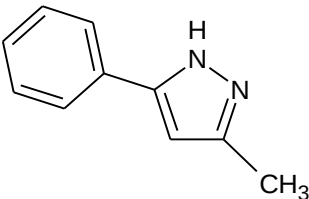
W trakcie prowadzonego eksperymentu nasunęły się kolejne pytania o wpływ struktury elektronowej cząsteczek tworzących cykle trimerowe, tetramerowe oraz heksamerowe na silne zróżnicowanie efektów temperaturowych uzyskanych widm. Dlatego też, jako podstawowe kryterium doboru cyklicznych układów pomiarowych przyjęto głównie ich własności elektronowe. Jednocześnie wybrane układy musiały cechować się jak największą prostotą budowy szkieletu molekularnego, tzn. musiały zawierać możliwie jak najmniejszą ilość grup typu C-H. Grupy te, generując pasma w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających, znacznie utrudniają interpretację

uzyskanych efektów spektralnych. Ponadto brano pod uwagę również temperaturę topnienia wynoszącą poniżej 250°C, brak właściwości higroskopijnych, brak skłonności do sublimacji, stały stan skupienia w temperaturze pokojowej oraz trwałość w temperaturze topnienia.

**Tabela 5.**

**Układy molekularne wybrane do badań**

| Nazwa układu                         | Wzór strukturalny                                                                   | Temperatura topnienia (°C) |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>3,4-dimetylopirazol</b>           |    | <b>44-46</b>               |
| <b>3,5-difenylopirazol</b>           |   | <b>195-200</b>             |
| <b>3,5-dimetylopirazol</b>           |  | <b>107-109</b>             |
| <b>3-fenylopirazol</b>               |  | <b>78-82</b>               |
| <b>4-metylo-1,2,4-triazol-3-tion</b> |  | <b>165-169</b>             |

|                          |                                                                                   |         |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|
| oksym acetonu            |  | 60-63   |
| oksym cykloheksanonu     |  | 87-91   |
| 3-metylo-5-fenylopirazol |  | 283-303 |

## 4.2. Metodyka prowadzenia pomiarów

Każdy z wybranych układów molekularnych został zbadany zarówno w postaci próbek monokrystalicznych, jak i próbek polikrystalicznych związku w bromku potasu (KBr). Pomiary widm wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla mono- i polikryształów zostały wykonane w szerokim zakresie temperatur (od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego azotu) w świetle niespolaryzowanym. W przypadku próbek monokrystalicznych użyto dodatkowo światła spolaryzowanego. Jednakże najbardziej cennych informacji na temat natury oddziaływań pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi dostarczają tylko i wyłącznie pomiary dla przestrzennie zorientowanych próbek monokrystalicznych.

Ponadto, wykonano również pomiary widm w podczerwieni badanych układów molekularnych w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika jakim był w tym przypadku czterochlorek węgla (CCl<sub>4</sub>). Pomiary dla próbek ciekłych przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Wszystkie wyżej wspomniane typy widm zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru **FT-IR Magna 560** firmy **Nicolet** metodą transmisyjną. Do pomiaru spolaryzowanych widm w podczerwieni, dla dwóch wzajemnie

prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego, wykorzystano polaryzator światła podczerwonego **Spectra-Tech**. Orientacji przestrzennej wybranych fragmentów próbek monokrystalicznych dokonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego **Nikon Eclipse E200**. Pomiary widm Ramana zostały wykonane przy współpracy z Politechniką Śląską, w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów, dzięki uprzejmości Pani dr inż. Agnieszki Stolarczyk, za pomocą spektrometru **FT-IR Bio-Rad FTS-175C** stosując rozdzielczość  $1\text{cm}^{-1}$ . Do obróbki i analizy wszystkich widm wykorzystano program **Omnic 5.2**.

#### **4.3. Pomiar widm wiązania wodorowego w podczerwieni dla roztworów badanych substancji w $\text{CCl}_4$**

Nasycony roztwór badanej substancji sporządzono poprzez rozpuszczenie jej niewielkiej ilości w niepolarnym rozpuszczalniku, jakim był czterochlorek węgla. Wybór rozpuszczalnika był ściśle związany z jego własnościami fizykochemicznymi, a głównie z jego inertnym charakterem wobec substancji w nim rozpuszczonych. W konsekwencji, pomiędzy molekułami rozpuszczalnika a molekułami badanej substancji nie tworzą się silne wiązania wodorowe. Otrzymane widma wiązań wodorowych w podczerwieni nie zostają zmodyfikowane w istotny sposób ze względu na niezwykle słabe oddziaływania międzycząsteczkowe zachodzące w roztworze. Pomiaru tła dokonano przepuszczając wiązkę promieni podczerwonych przez kiuwetę pomiarową wykonaną z chlorku sodu, wypełnioną roztworem czystego czterochlorku węgla. Następnie w kiuwecie umieszczono nasycony roztwór badanej substancji w czterochlorku węgla o grubości warstwy absorbującej 1,2 mm i przepuszczono przez nią wiązkę promieniowania podczerwonego. Ostatecznie od widma badanego związku odjęto widmo tła.

#### **4.4. Pomiar widm wiązania wodorowego w podczerwieni dla próbek polikrystalicznych badanych substancji**

Odważono 150 mg wysuszonego bromku potasu (KBr) i 2 mg badanej substancji, po czym otrzymaną mieszaninę utarto dokładnie w moździerzu na gładki, jednolicie rozdrobniony proszek. Następnie mieszaninę umieszczono w specjalnej matrycy

i sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej. Otrzymaną w ten sposób pastylkę polikrystaliczną umieszczono pomiędzy płytkami z fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) w obejmie, a w dalszej kolejności w przystawce niskotemperaturowej (**Rys.23.**). Pomiaru widm pastylek dokonano w szerokim zakresie temperatur, przy pomocy spektrometru **FT-IR**. W celu uzyskania widma badanego związku, niezbędne było odjęcie widma tła, będącego widmem czystej pastylki KBr, zarejestrowanym w tych samych warunkach, co pomiar właściwy.

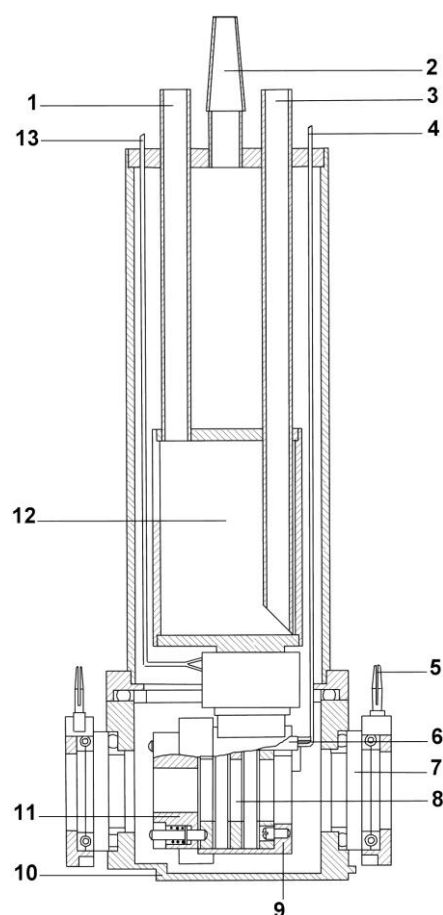
#### **4.5. Pomiar widm wiązania wodorowego w podczerwieni dla próbek monokrystalicznych badanych substancji**

Niewielką ilość badanej substancji umieszczono pomiędzy dwoma płytkami z fluorku wapnia ( $\text{CaF}_2$ ). Płytki umieszczono w metalowej obejmie i poddano ogrzewaniu używając piecyka elektrycznego podłączonego do autotransformatora, co umożliwiło regulację szybkości oraz temperatury ogrzewania. Po ogrzaniu substancji do jej temperatury topnienia płytki dociśnięto, uzyskując w ten sposób cienki film cieczowy. Po zakończeniu ogrzewania próbkę pozostawiono do krystalizacji. Dzięki wyżej opisanej metodzie możliwe było wyhodowanie bardzo cienkich monokryształów, których absorbancja nie przekraczała w temperaturze pokojowej wartości 1,0. Przed rozpoczęciem pomiaru konieczne było wyselekcjonowanie najlepszego monokryształu i jego przestrzenne zorientowanie przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego. Orientacja monokryształu polegała na wybraniu fragmentu o odpowiedniej barwie, wygaszającego światło równomiernie na całym obszarze. Najcieńsze monokryształy wybrane do badań charakteryzowały się barwą szarą lub żółtą. Wyodrębniony fragment monokryształu ograniczono diafragmą o średnicy 1.5 mm, a następnie całość skręcano aż do unieruchomienia płytek z  $\text{CaF}_2$  w obejmie. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w przystawce niskotemperaturowej (kriostacie). Przystawkę niskotemperaturową, wraz z próbką, ulokowano na osi optycznej wiązki promieniowania podczerwonego, a następnie podłączono ją do pompy próżniowej i załączono piecyki grzewcze do okienek z chlorku sodu ( $\text{NaCl}$ ). Po wykonaniu wyżej opisanych czynności przystąpiono do pomiaru szeregu próbek, używając w pierwszej kolejności światła niespolaryzowanego, a następnie światła spolaryzowanego, dla dwóch wzajemnie prostopadłych wiązek promieniowania podczerwonego. Pomiaru widm dokonano w temperaturze pokojowej



(293K) oraz w temperaturze ciekłego azotu (77K). Metodyka pomiaru z użyciem kriostatu umożliwia bardzo dogłębne poznanie natury wiązań wodorowych oraz zrozumienie oddziaływań pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi w stanie krystalicznym.

1. odpływ dla cieczy chłodzącej
2. szlif dla kurka szklanego
3. dopływ dla cieczy chłodzącej
4. przepust dla termoelementu
5. zaciski elektryczne
6. spoina termoelementu
7. okna uszczelniające
8. metalowa obejma z próbką
9. osłona przyrządu
10. osłona próżniowa
11. element sprężynowy
12. pojemnik z miedzi
13. zacisk do elektrycznego grzania



**Rys.23. Schemat budowy kriostatu**

## 4.6. Otrzymywanie zdeuterowanych próbek badanych substancji

Próbki badanych substancji, zawierających atom deuteru w miejscu atomu wodoru w grupach hydroksylowych (OH) lub aminowych (NH), otrzymano poprzez powolne odparowanie w temperaturze pokojowej i pod zmniejszonym ciśnieniem roztworu badanej substancji w mieszaninie wody ciężkiej (D<sub>2</sub>O) i acetonu. Inny wariant deuterowania obejmował odparowanie roztworu badanej substancji w deuterowanym metanolu (CH<sub>3</sub>OD) w tych samych warunkach eksperymentalnych. Użycie metanolu było niezbędne z uwagi na brak rozpuszczalności niektórych substancji w środowisku wodnym. Proces wymiany izotopowej **H/D** był przeprowadzany wielokrotnie, w celu otrzymania próbek z jak największą zawartością deuteru.

## 5. Układy molekularne wodorowo związane z cyklicznymi tetramerami lub cyklicznymi heksamerami w sieci krystalicznej

### 5.1. 3,5-difenylopirazol

#### 5.1.1. Struktura krystalograficzna 3,5-difenylopirazolu (3,5-Ph<sub>2</sub>Pz)

Strukturę krystalograficzną 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz po raz pierwszy wyznaczono i opublikowano w 1992 roku (Aguilar-Parrilla i współpracownicy). Rok później Raptis dokonał ponownego ustalenia struktury tego związku [155,156]. 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz krystalizuje w układzie jednoskośnym, o przestrzennej grupie symetrii C<sub>2</sub>/c  $\equiv$  C<sub>2h</sub><sup>6</sup>. W skład komórki elementarnej wchodzi 32 molekuły (Z=32), tworzące osiem cykli tetramerowych. Parametry geometryczne komórki elementarnej wyznaczone w temperaturze 293K posiadają następujące wartości:

$$a = 16.948(4) \text{ \AA}$$

$$b = 17.163(4) \text{ \AA}$$

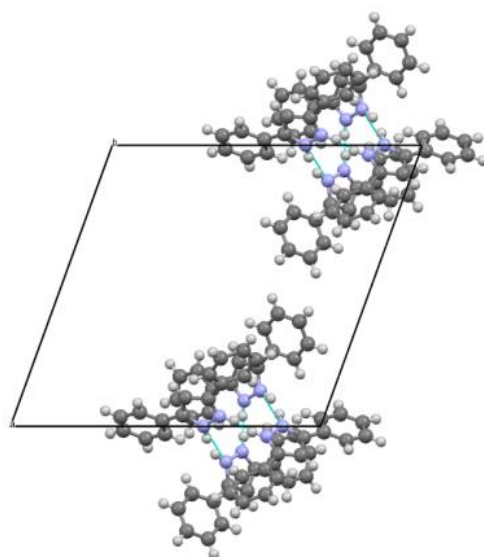
$$c = 17.677(6) \text{ \AA}$$

$$\beta = 109.59(2)^\circ$$

Pojedyncza jednostka asymetryczna utworzona jest z dimerów 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz, które następnie formują cztery układy tetramerowe przypadające na każdą komórkę sieciową. Każda z jednostek tetramerowych składa się z 12-atomowych heterocyklicznych pierścieni typu (N-N-H)<sub>4</sub>. Dwa spośród czterech mostkujących atomów wodoru w cyklach tetramerowych, formują symetryczne wiązania wodorowe, dla których długość wiązań kowalencyjnych N-H wynoszą 1.443(5) i 1.456(4) Å. Pozostałe dwa wiązania wodorowe są wiązaniami asymetrycznymi, dla których długości wiązań kowalencyjnych N-H wynoszą 1.12(4) i 1.74(4) Å. Długość symetrycznego mostka wodorowego wynosi średnio 2,90 Å. Mostek asymetryczny jest nieznacznie krótszy i wynosi ok. 2,83 Å. Średnia wartość odległości między atomami N i H, w przypadku symetrycznych mostków wodorowych, wynosi 2,90(2) Å. Dla asymetrycznych mostków wodorowych odległość ta jest równa 2,83(2) Å. Odległości pomiędzy wyżej wspomnianymi atomami są krótsze od sumy teoretycznej promieni van der Waalsa dwóch atomów azotu i dwóch mostkujących atomów wodoru dla symetrycznych wiązań wodorowych (odpowiednio o 6% i 9%). Ponadto wiązanie N-H...N tworzy kąt 176(4) °.

Na **Rys.24.** przedstawiono projekcję sieci krystalicznej 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz.

a). rzut na płaszczyznę 'ac'



**Rys.24.** Projekcja sieci krystalicznej 3,5-difenylopirazolu

### 5.1.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3,5-difenylopirazolu

#### 5.1.2.1. Badania wstępne

Badania nad własnościami spektralnymi 3,5-difenylopirazolu rozpoczęto od pomiarów widm w zakresie podczerwieni badanego układu tetramerowego, w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika jakim był czterochlorek węgla ( $\text{CCl}_4$ ). Jako główne kryterium doboru rozpuszczalnika przyjęto jego bierność chemiczną oraz brak silnych oddziaływań z molekułami badanej substancji. Otrzymane widmo w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  zaprezentowano na **Rys.25a**. Na załączonym widmie widoczna jest stosunkowo wyraźna linia spektralna, usytuowana przy częstości  $3452\text{ cm}^{-1}$ , pochodząca od drgań wolnych, niezasocjowanych grup N-H. Szerokie pasmo leżące w zakresie częstości od  $2500\text{ cm}^{-1}$  do  $3400\text{ cm}^{-1}$  pochodzi od drgań zasocjowanych grup N-H. Struktura pasma wykazuje budowę dwugałęziową, dla której część krótkofalowa ( $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) jest bardziej intensywna, w porównaniu z gałęzią długofalową ( $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ). Odwrotny rozkład intensywności gałęzi spektralnych jest obserwowany w próbkach poli- i monokrystalicznych. W tym wypadku to część długofalowa pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  jest bardziej intensywna niż część krótkofalowa, a widma 3,5-difenylopirazolu w roztworze i w fazie krystalicznej mają się do siebie jak swe lustrzane odbicia. Świadczy to o tym, że 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz, w związku z korzystną geometrią cykli jakie tworzą się w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika, formuje trimery związane wodorowo. Natomiast w fazie krystalicznej 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz tworzy cykliczne tetramery wiązań wodorowych.

W następnej kolejności dokonano serii pomiarów widm w podczerwieni dla próbek polikrystalicznych 3,5-difenylopirazolu w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur (w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu). Otrzymane widma w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  zaprezentowano na **Rys.25b**. Dodatkowo, na widmo próbki polikrystalicznej naniesione zostało widmo Ramana, które umożliwia jednoznaczną identyfikację linii spektralnych dla drgań C-H, nakładających się nieznacznie na szerokie pasmo pochodzące od drgań  $\nu_{\text{N-H}}$ .

Z prezentowanych widm wynika, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  polikryształu wchodzić dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa

o częstości  $3100\text{cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2850\text{cm}^{-1}$ . Porównanie widm 3,5-difenylopirazolu, zmierzonych dla próbek w pastylce KBr, w temperaturze 293K i 77K, sugeruje znaczny wpływ temperatury na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych. W miarę spadku temperatury, na widmie polikryształu 3,5-difenylopirazolu zaobserwowano znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, będącej najbardziej intensywną składową pasma  $\nu_{\text{N-H}}$ , nawet w temperaturze pokojowej, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej. Intensywność gałęzi krótkofalowej obniża się natomiast nieznacznie, a względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury znacznie rośnie. Ponadto zauważalna jest znaczna różnorodność w budowie struktury subtelnej obydwu gałęzi spektralnych. Gałąź krótkofalowa złożona jest z kilku dobrze wykształconych linii spektralnych, przypominających w pewnym stopniu typową progresję Francka-Conдона. Gałąź długofalową charakteryzuje bardziej zwarta i rozmyta struktura subtelna. Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem.

Widma 3,5-difenylopirazolu w zakresie częstości  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$  zmierzone w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.25b.** i **Rys.25c.** Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  na zmiany temperatury, pozostają niezmiennie w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Pasma  $\nu_{\text{N-D}}$  jest znacznie węższe od swego protonowego odpowiednika, jednakże również cechuje się strukturą dwugałęziową. Każda z komponent, zarówno w przypadku pasm  $\nu_{\text{N-H}}$ , jak i  $\nu_{\text{N-D}}$ , ze względu na swą odmienną ewolucję towarzyszącą zmianom temperatury, najprawdopodobniej generowana jest przez inny mechanizm.

#### 5.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych 3,5-difenylopirazolu

Kolejny etap badań nad własnościami spektralnymi 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz obejmował pomiary widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z wykorzystaniem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, zarówno dla próbek czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.25d.** przedstawiono widma spolaryzowane 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz, dla

dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni dla tej samej próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K, przedstawia **Rys.25e**. Spolaryzowane widma 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz dla próbek monokrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{\text{N-H}}$  oraz pasm deuteronowych  $\nu_{\text{N-D}}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.25f** i **Rys.25g**.

#### **5.1.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz**

Efekty polaryzacyjne, występujące w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla 3,5-difenylopirazolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ , są efektami polaryzacyjnymi „pierwszego rodzaju”. Oznacza to, że są one głównie związane z orientacją wektora pola elektrycznego  $E$  promieniowania podczerwonego, w warunkach eksperymentalnych, względem układu wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Najbardziej intensywne składowe polaryzacyjne widm w podczerwieni występują przy prawie równoległej orientacji wektora  $E$ , w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych. Natomiast dla prawie prostopadłej orientacji wektora  $E$ , względem położenia mostków wodorowych, rejestruje się komponentę widma o niższej intensywności. Wraz ze spadkiem temperatury, omawiane wyżej efekty polaryzacyjne stają się coraz bardziej wyraźne. Brak jest natomiast efektu rozszczepienia Davydowa w widmach.

#### **5.1.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz**

Efekty temperaturowe, obserwowane w widmach wiązania wodorowego 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz dla próbek monokrystalicznych, są jakościowo bardzo podobne do efektów temperaturowych występujących w przypadku polikryształów tego związku. Ponadto, zmiany temperatury w podobny sposób wpływają zarówno na kształt pasm  $\nu_{\text{N-H}}$

w widmach w podczerwieni związku czystego izotopowo, jak również na „szczątkowe” pasma  $\nu_{N-H}$  3,5-difenylopirazolu, rozcieńczonego izotopowo deuterem. Obniżaniu temperatury towarzyszy odmienna ewolucja gałęzi krótko- i długofalowej, dając tym samym wyraz znacznej niejednorodności owych gałęzi. Wraz ze spadkiem temperatury następuje wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej przy równoczesnym spadku intensywności gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{N-H}$ . W rezultacie rośnie względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych.

W analogiczny sposób zmiany temperatury różnicują pasmo  $\nu_{N-D}$ , które podobnie jak pasmo  $\nu_{N-H}$ , posiada strukturę dwugałęziową. Pomimo tego, że jest ono zdecydowanie węższe w porównaniu z pasmem  $\nu_{N-H}$ , również powstaje w efekcie nakładania się dwóch gałęzi spektralnych, związanych z przejściami do innych stanów wibracyjnie wzbudzonych. Jednocześnie, zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych, zarówno w pasmach  $\nu_{N-H}$  jak i w pasmach „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{N-D}$ , gdzie efekt ten jest najbardziej widoczny. Na **Rys.25h.** i **Rys.25i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.25h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.25i.**).

#### 5.1.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz

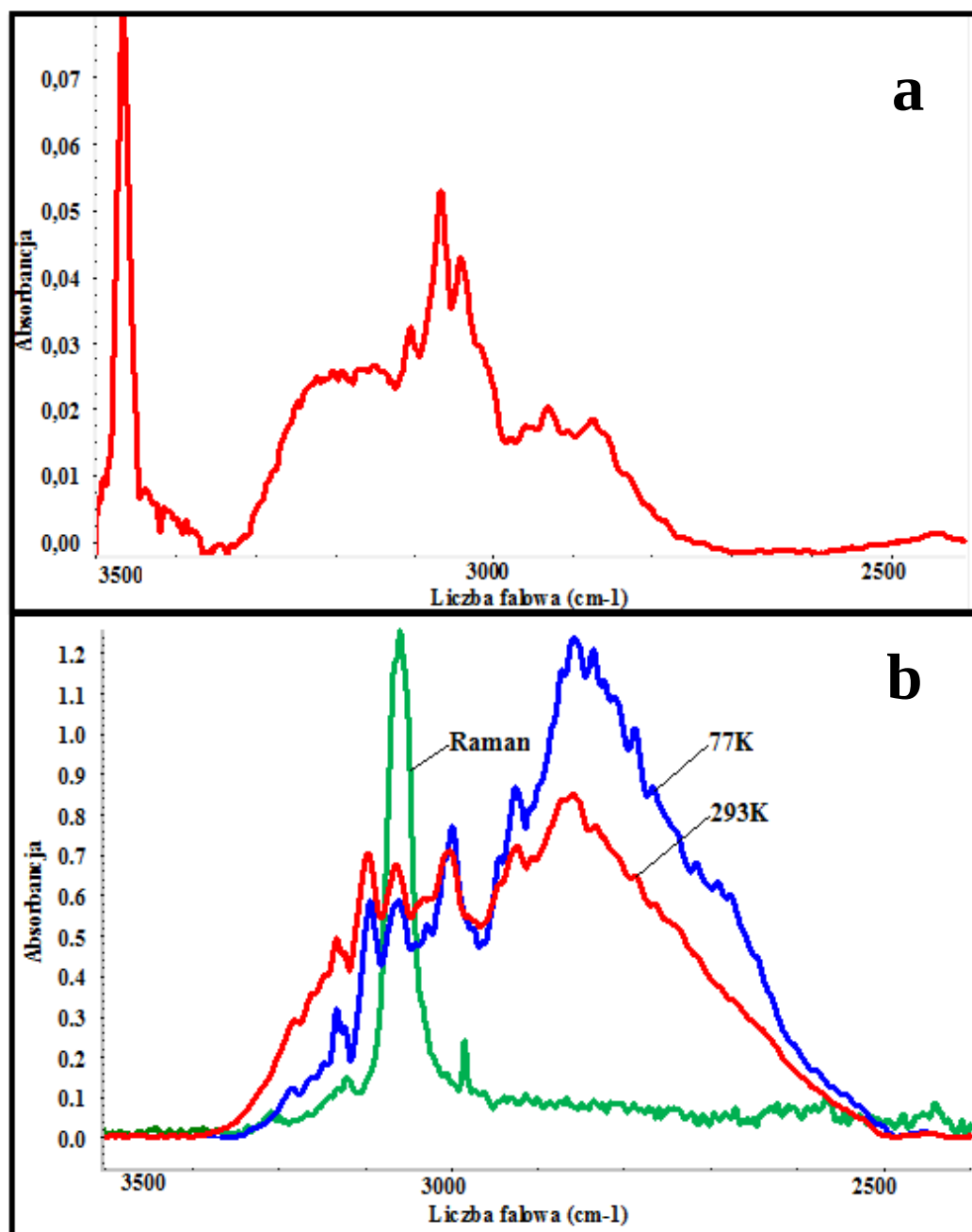
Zastąpienie protonów deuteronami w mostkach wodorowych skutkuje wygenerowaniem nowych pasm  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni, występujących przy około  $\sqrt{2}$  razy niższych częstościach niż pasma  $\nu_{N-H}$ . Pasma  $\nu_{N-D}$ , najczęściej charakteryzują się wyostrzonym konturem i mniejszą szerokością, w porównaniu z pasmami  $\nu_{N-H}$ . W wyniku wymiany izotopowej zachowana zostaje struktura subtelna „szczątkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , a także obserwowane są zbliżone pod względem jakościowym spektralne efekty temperaturowe i polaryzacyjne.

Jak już wspomniano, w przypadku 3,5-difenylopirazolu, częściowa wymiana izotopowa **H/D** implikuje charakterystyczny efekt izotopowy, polegający na pojawieniu się nowego pasma o mniejszej szerokości połówkowej oraz usytuowanego przy niższych częstościach, w stosunku do pasma  $\nu_{N-H}$  o ok. 1,35 razy. Pasma to odpowiada drganiom

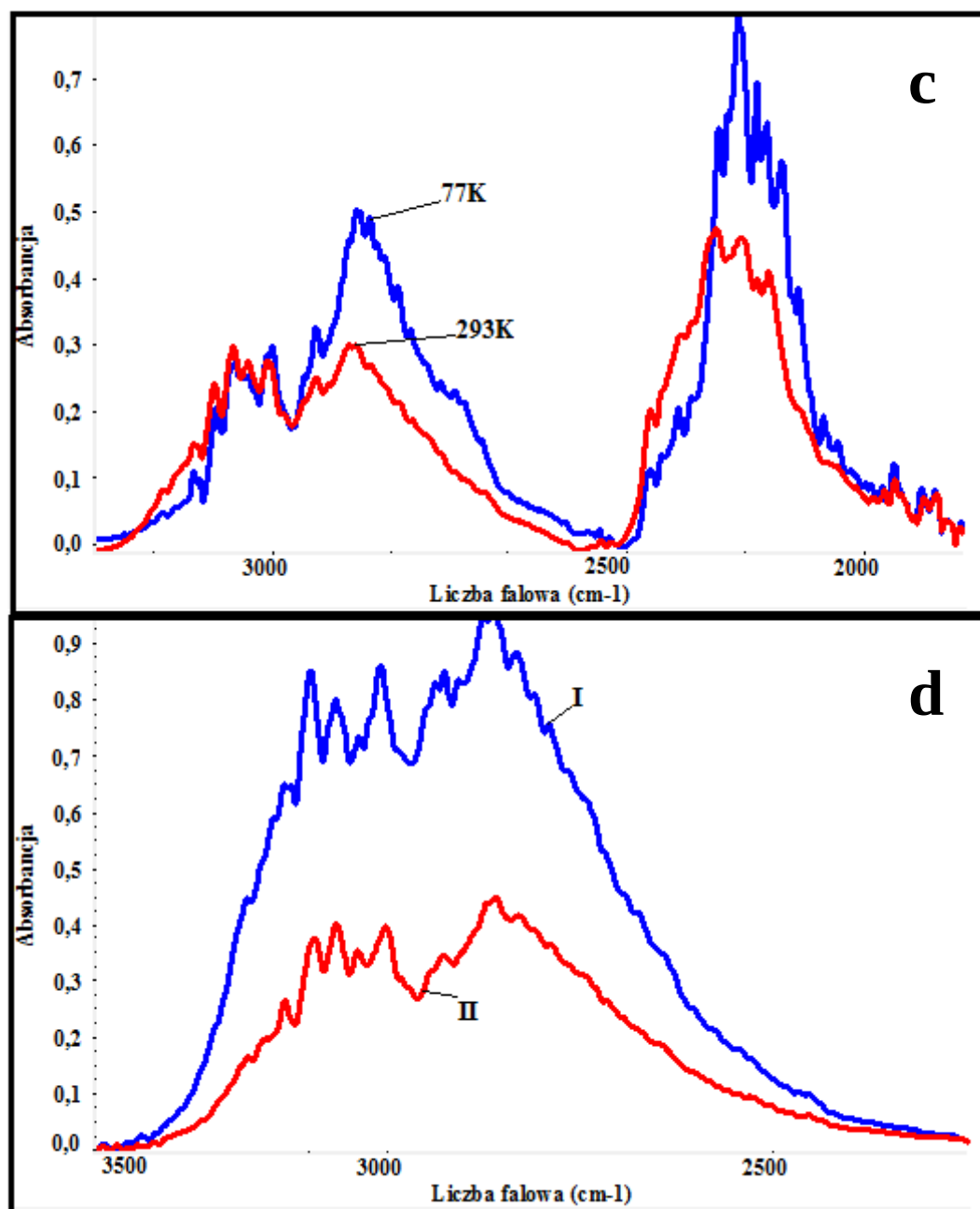
$\nu_{N-D}$  rozciągającym mostki deuterowe. Jednakże, na szczególną uwagę zasługuje niekonwencjonalny efekt izotopowy **H/D**, polegający na braku jakichkolwiek zmian w kształtach pasm protonowych drgań rozciągających, pomimo wzrostu stopnia rozcieńczenia izotopowego **H/D** w mostkach wodorowych w sieci krystalicznej. W dalszym ciągu „szczątkowe” pasma protonowych drgań rozciągających składają się z bardziej intensywnej gałęzi długofalowej, charakteryzującej się zwartą strukturą oraz mniej intensywnej gałęzi krótkofalowej, z dobrze wykształconą progresją liniową. Ponadto, własności spektralne pasm  $\nu_{N-D}$  rozpatrywanego układu tetramerowego nie ulegają żadnym zmianom. Zachowana jest struktura subtelna „szczątkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , a także podobne własności spektralne, zarówno temperaturowe, jak i polaryzacyjne.

Opisane wyżej efekty jednoznacznie wskazują na obecność zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, polegającego na nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych sieci krystalicznej 3,5-difenylopirazolu. Zarówno protony, jak i deuterony, podlegają specyficznym siłom wzajemnego „przyciągania”, co prowadzi do ich kumulowania się w swoim najbliższym sąsiedztwie, nawet przy niezwykle wysokim stopniu rozcieńczenia izotopowego **H/D**. Wymiana izotopowa dotyczy całego cyklu tetramerowego. Przemawia za tym fakt zachowania symetrii lokalnej tetrameru. Gdyby symetria ta została naruszona, widmo wiązania wodorowego w podczerwieni, w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, uległoby modyfikacjom wraz ze wzrostem stopnia rozcieńczenia izotopowego **H/D**.

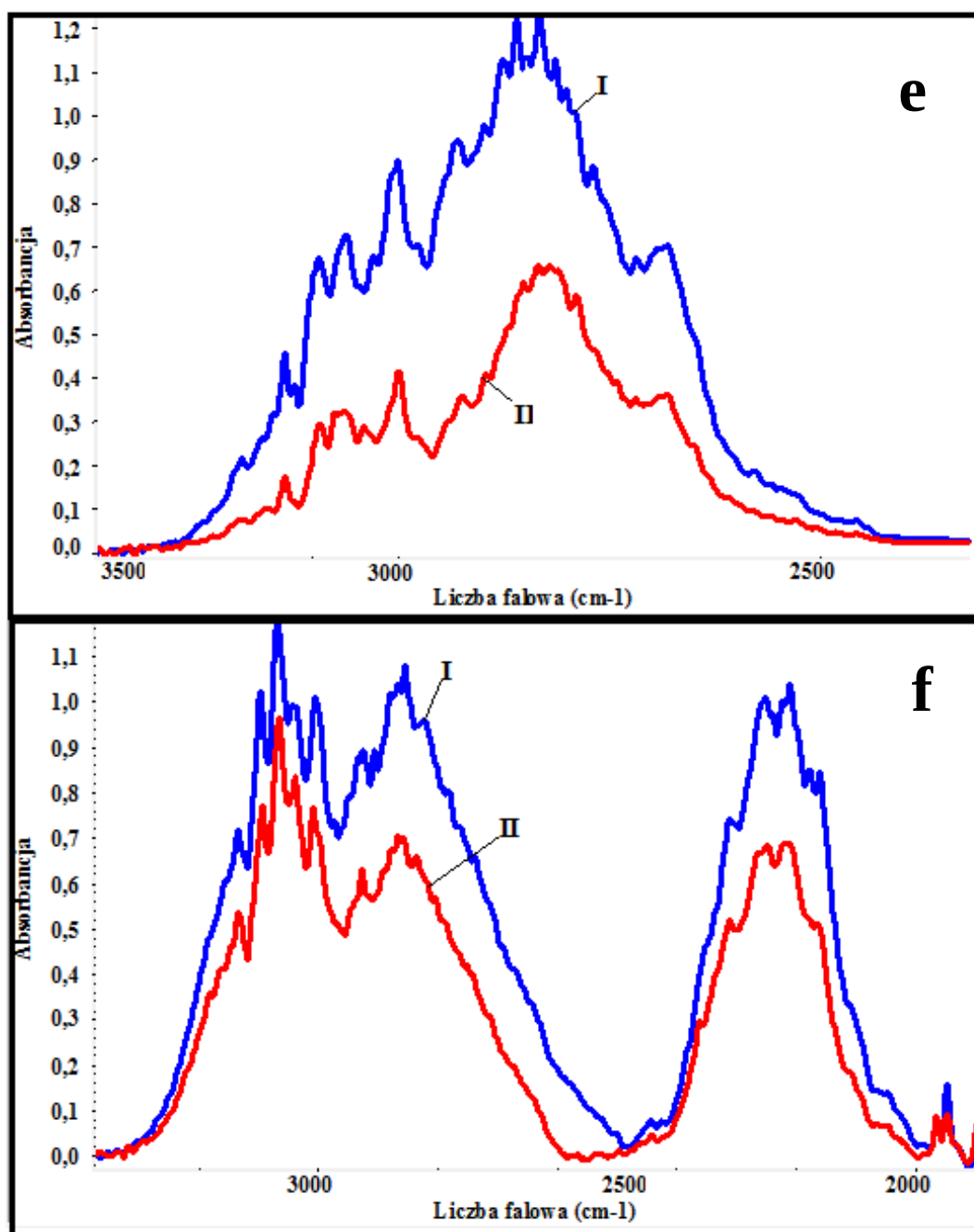




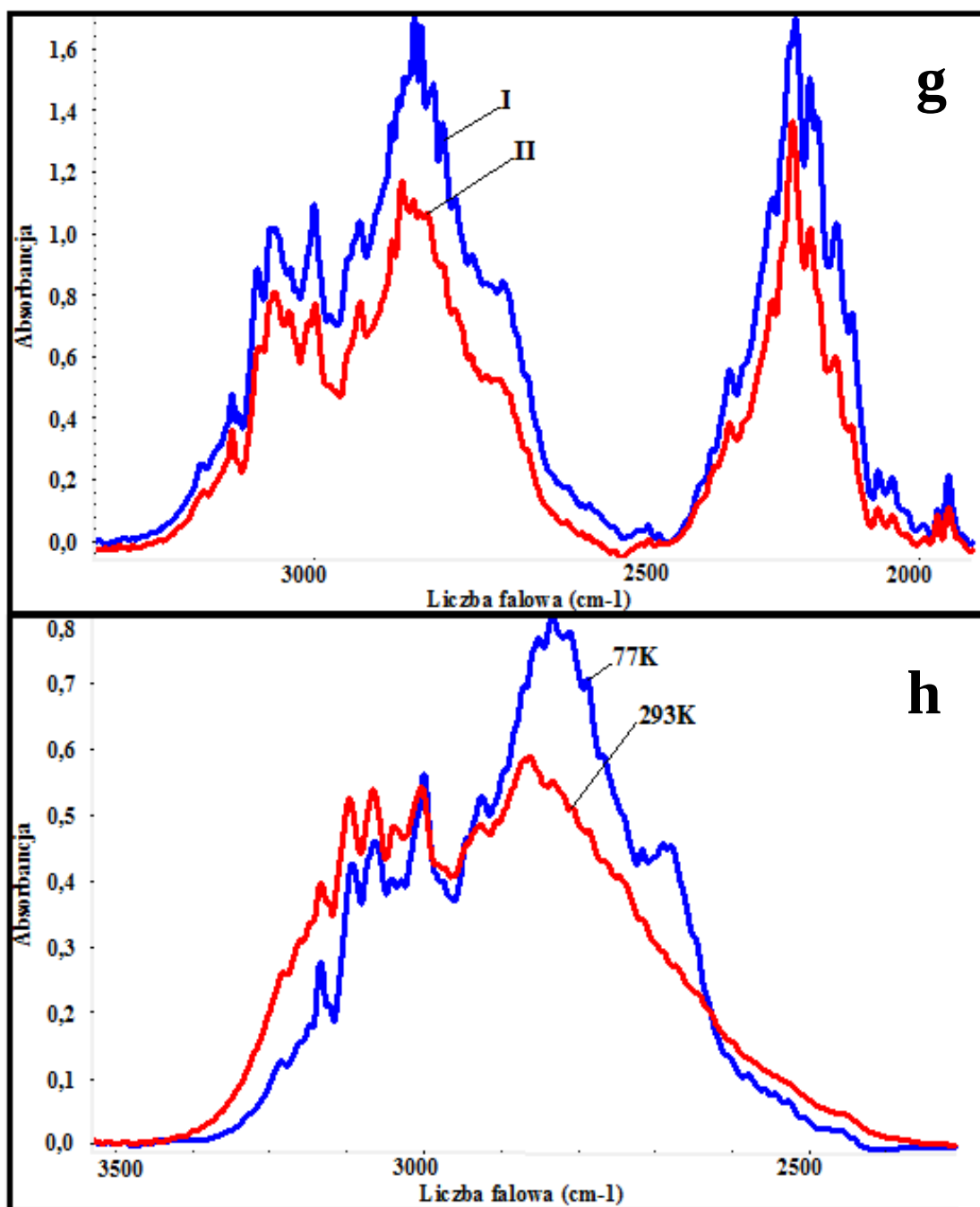
Rys.25a,b. Widmo 3,5-difenylopirazolu w roztworze  $\text{CCl}_4$  w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  (Rys.25a.) i widmo w pastylce KBr, zmierzone w szerokim zakresie temperatur oraz widmo Ramana (Rys.25b.)



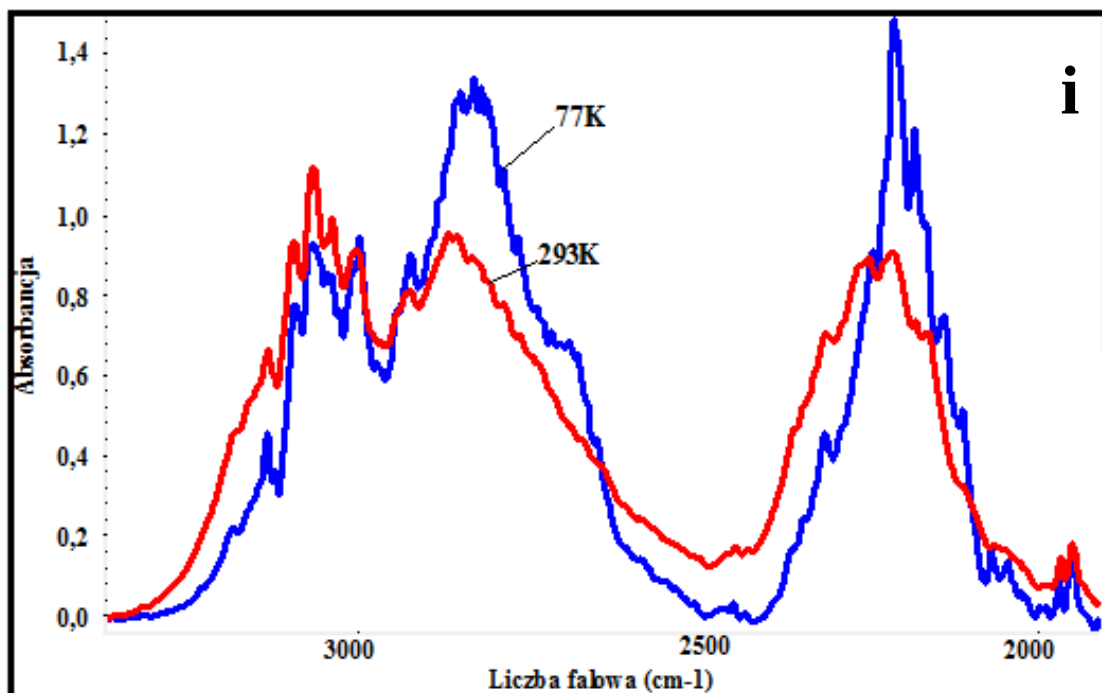
Rys.25c,d. Widmo 3,5-difenylopirazolu w pastylce KBr w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.25c.) i widmo spolaryzowane w podczerwieni dla kryształu, zmierzone w temperaturze pokojowej, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.25d.)



Rys.25e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 3,5-difenylopirazolu, zmierzone w temperaturze ciekłego azotu, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.25e.) oraz w temperaturze pokojowej, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.25f.)



Rys.25g,h. Widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu 3,5-difenylopirazolu, zmierzone w 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.25g.) i efekt temperaturowy dla kryształu, zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.25h.)



Rys.25i. Efekt temperaturowy dla próbki krystalicznej 3,5-difenylopirazolu, zmierzony w zakresie częstości deuteronowych drgań rozciągających  $\nu_{N-D}$  i w zakresie „szczątkowego” pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.25i.)

## 5.2. 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tion

### 5.2.1. Struktura krystalograficzna 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu (4-MeTAS)

Struktura krystalograficzna 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu została wyznaczona w roku 1998 przez El Hajji i współpracowników [157]. 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tion krystalizuje w układzie jednoskośnym i należy do przestrzennej grupy symetrii typu  $P2_1/n$ . Każda z komórek elementarnych 4-MeTAS zawiera 8 molekuł związku ( $Z=8$ ), a jej parametry definiują następujące wartości:

$$a = 7,946(2) \text{ \AA}$$

$$b = 6,295(1) \text{ \AA}$$

$$c = 20,901(7) \text{ \AA}$$

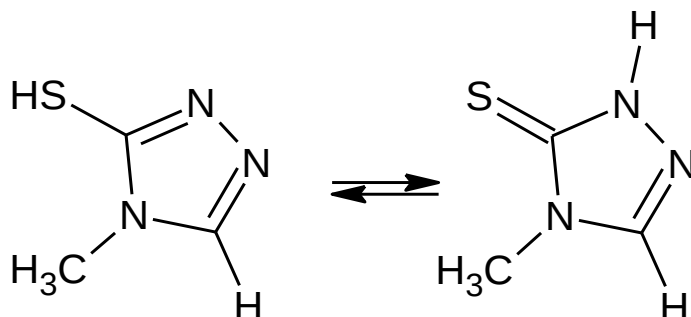
$$\beta = 100,47(7)^\circ$$

Podstawową jednostką strukturalną, formowaną przez cząsteczki 4-MeTAS, są wodorowo związane tetramery. Układy tetramerowe są stabilizowane przez cztery silne i komplementarne wiązania wodorowe typu N-H $\cdots$ N, których geometrię opisują niżej przedstawione parametry:

$$R_{\text{H}\cdots\text{N}} = 2.04 \text{ i } 2.10 \text{ \AA},$$

$$R_{\text{N}\cdots\text{N}} = 2.91 \text{ i } 2.93 \text{ \AA}, \text{ i } \angle\text{N-H}\cdots\text{N} = 161.3 \text{ i } 159.5^\circ$$

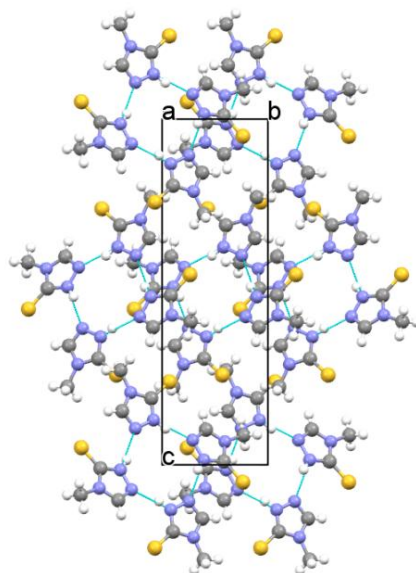
4-MeTAS występuje w postaci dwóch form tautomerycznych, formy tiolowej i tionowej, które zostały przedstawione na **Rys.26**.



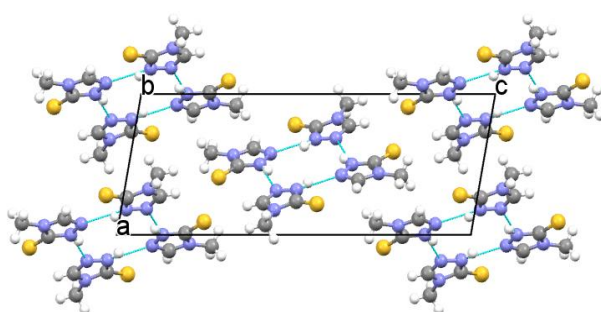
**Rys.26.** Dwie możliwe formy tautomeryczne 4-MeTAS: tiolowa (z lewej strony) i tionowa (z prawej strony)

Projekcja sieci krystalicznej 4-MeTAS została zaprezentowana na **Rys.27**. Z dwóch wyżej wspomnianych tautomerów, tylko forma tionowa jest obecna w sieci krystalicznej rozpatrywanego układu.

a). rzut na płaszczyznę 'bc'



b). rzut na płaszczyznę 'ac'



Rys. 27. Projektcja sieci krystalicznej 4-MeTAS

## 5.2.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu

### 5.2.2.1. Badania wstępne

Pierwszym etapem badań nad własnościami spektralnymi 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu był pomiar widm w zakresie podczerwieni, w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika ( $\text{CCl}_4$ ). Otrzymane widmo, w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.28a**. Na widmie można zidentyfikować linię spektralną, usytuowaną przy częstości  $3465\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącą od drgań wolnych, niezasocjowanych grup N-H. Szerokie pasmo, leżące w zakresie częstości od  $2500\text{ cm}^{-1}$  do  $3200\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań zasocjowanych grup N-H. Struktura pasma charakteryzuje się budową dwugałęziową, dla której część krótkofalowa ( $3200\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ) jest bardziej intensywna, w porównaniu z gałęzią długofalową ( $2900\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ ). Identyczną zależność, pomiędzy intensywnościami obydwu gałęzi spektralnych, zauważono w przypadku widm dla próbek poli- i monokrystalicznych. Co więcej, związek ten w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika formuje centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, a w przypadku fazy krystalicznej, cykliczne tetramery wiązań wodorowych. Dlatego też, tak zaskakujący zdaje się być fakt występowania tożsamego efektu spektralnego, obserwowanego dla dwóch odmiennych układów wiązań wodorowych.

W następnej kolejności dokonano serii pomiarów widm 4-MeTAS w podczerwieni, dla próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur. Otrzymane widma, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.28b**. Dodatkowo, na widmo próbki polikrystalicznej naniesione zostało widmo Ramana, które umożliwia jednoznaczną identyfikację linii spektralnych dla drgań C-H. Można zauważyć, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  polikryształu wchodzi dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa o częstości  $3200\text{ cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Po analizie widm 4-MeTAS, zmierzonych dla próbek w pastylce KBr, w temperaturze  $293\text{ K}$  i  $77\text{ K}$ , nasuwa się przypuszczenie o znaczny wpływ temperatury na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych. W miarę spadku temperatury, na widmie polikryształu badanego układu



zaobserwowano prawie proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Gałąź krótkofalowa, będąca gałęzią „dozwołoną” przez reguły symetrii, jest najbardziej intensywną komponentą widma. W rezultacie, intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury nieznacznie rosną.

Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem. Widma 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu, w zakresie częstości  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.28b.** i **Rys.28c.** Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{N-H}$  na zmiany temperatury, zostają niezmiennie w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Pasma  $\nu_{N-D}$  jest znacznie węższe od pasma  $\nu_{N-H}$ , ale również posiada strukturą dwugałęziową. Każda z komponent, zarówno w przypadku pasm  $\nu_{N-H}$ , jak i  $\nu_{N-D}$ , ze względu na swą odmienną ewolucję towarzyszącą zmianom temperatury, najprawdopodobniej generowana jest przez inny mechanizm.

#### 5.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu

W dalszej kolejności dokonano pomiaru widm w podczerwieni 4-MeTAS dla próbek monokrystalicznych. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, dla próbek czystych izotopowo oraz rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.28d.** przedstawiono widma spolaryzowane 4-MeTAS, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$  w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni, dla tej samej próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K, przedstawia **Rys.28e.** Spolaryzowane widma 4-MeTAS dla próbek monokrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz pasm deutronowych  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.28f** i **Rys.28g.**

#### 5.2.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, dla monokryształów 4-MeTAS

Efekty polaryzacyjne dla widm w podczerwieni 4-MeTAS, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  są efektami polaryzacyjnymi „pierwszego rodzaju”. Są one związane z orientacją wektora pola elektrycznego  $E$  promieniowania podczerwonego, w warunkach eksperymentalnych, względem układu wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Dla równoległej orientacji wektora  $E$ , w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych, otrzymano najbardziej intensywną składową polaryzacyjną. Natomiast dla prostopadłej orientacji wektora  $E$  rejestruje się komponentę widma o niższej intensywności. Wraz ze spadkiem temperatury, omawiane wyżej efekty polaryzacyjne stają się coraz bardziej widoczne.

#### 5.2.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, dla kryształów 4-MeTAS

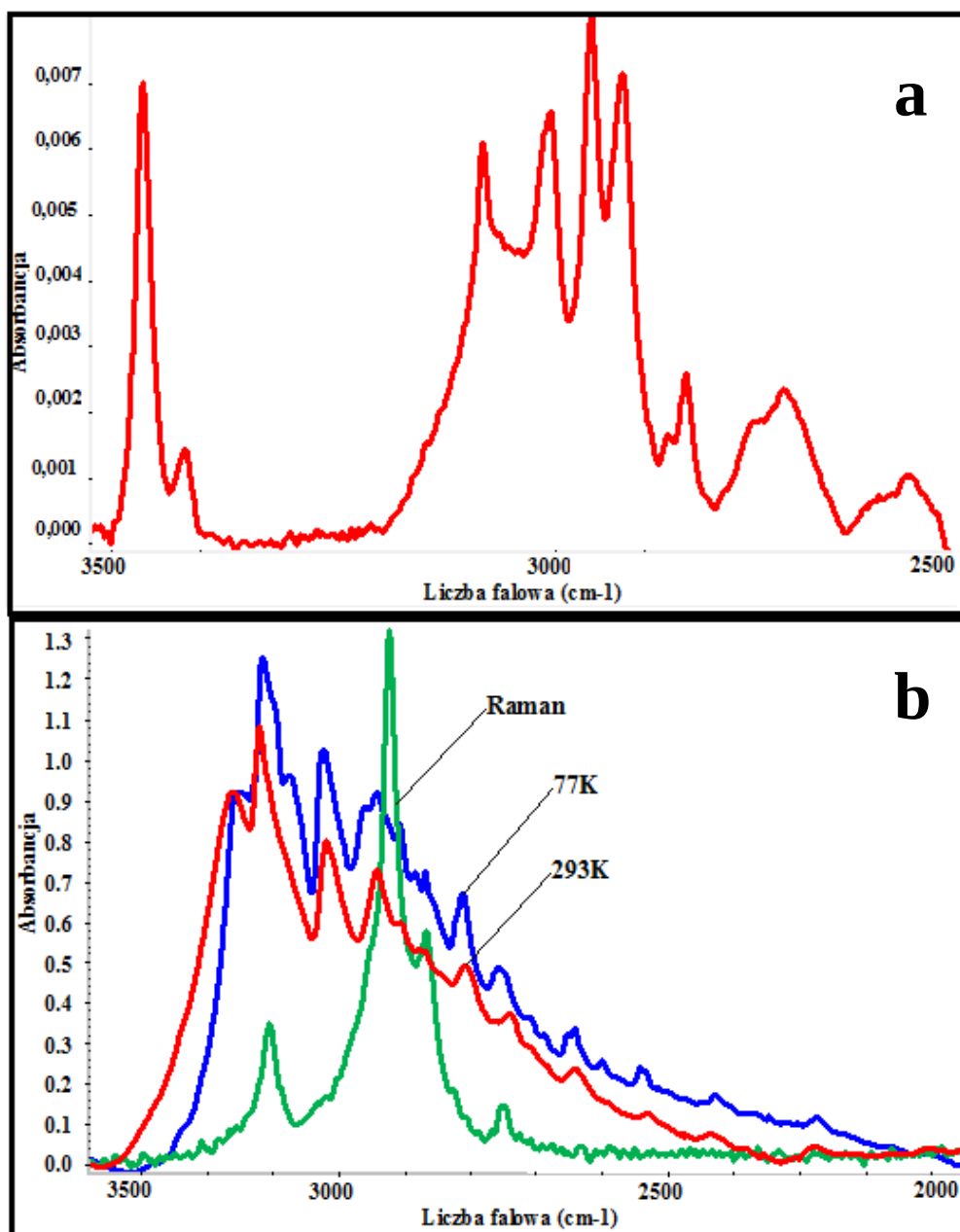
Efekty temperaturowe dla próbek monokrystalicznych są jakościowo bardzo podobne do efektów temperaturowych występujących w przypadku polikryształów 4-MeTAS. Zmiany temperatury wpływają podobnie, zarówno na kształt pasm  $\nu_{N-H}$  w widmach w podczerwieni związku czystego izotopowo, jak również na „szczętkowe” pasma  $\nu_{N-H}$ , próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem. Obniżaniu temperatury towarzyszy wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Po osiągnięciu przez badany układ temperatury ciekłego azotu, gałąź krótkofalowa cechuje się największą intensywnością, gałąź długofalowa zaś pozostaje mniej intensywna.

W analogiczny sposób zmiany temperatury różnicują pasmo  $\nu_{N-D}$ , które podobnie jak pasmo  $\nu_{N-H}$  posiada strukturę dwugałęziową. Jednocześnie zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych zarówno w pasmach  $\nu_{N-H}$ , jak i w pasmach „szczętkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{N-D}$ , gdzie efekt ten jest najbardziej widoczny. Na **Rys.28h.** i **Rys.28i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego 4-MeTAS, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.28h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.28i.**).

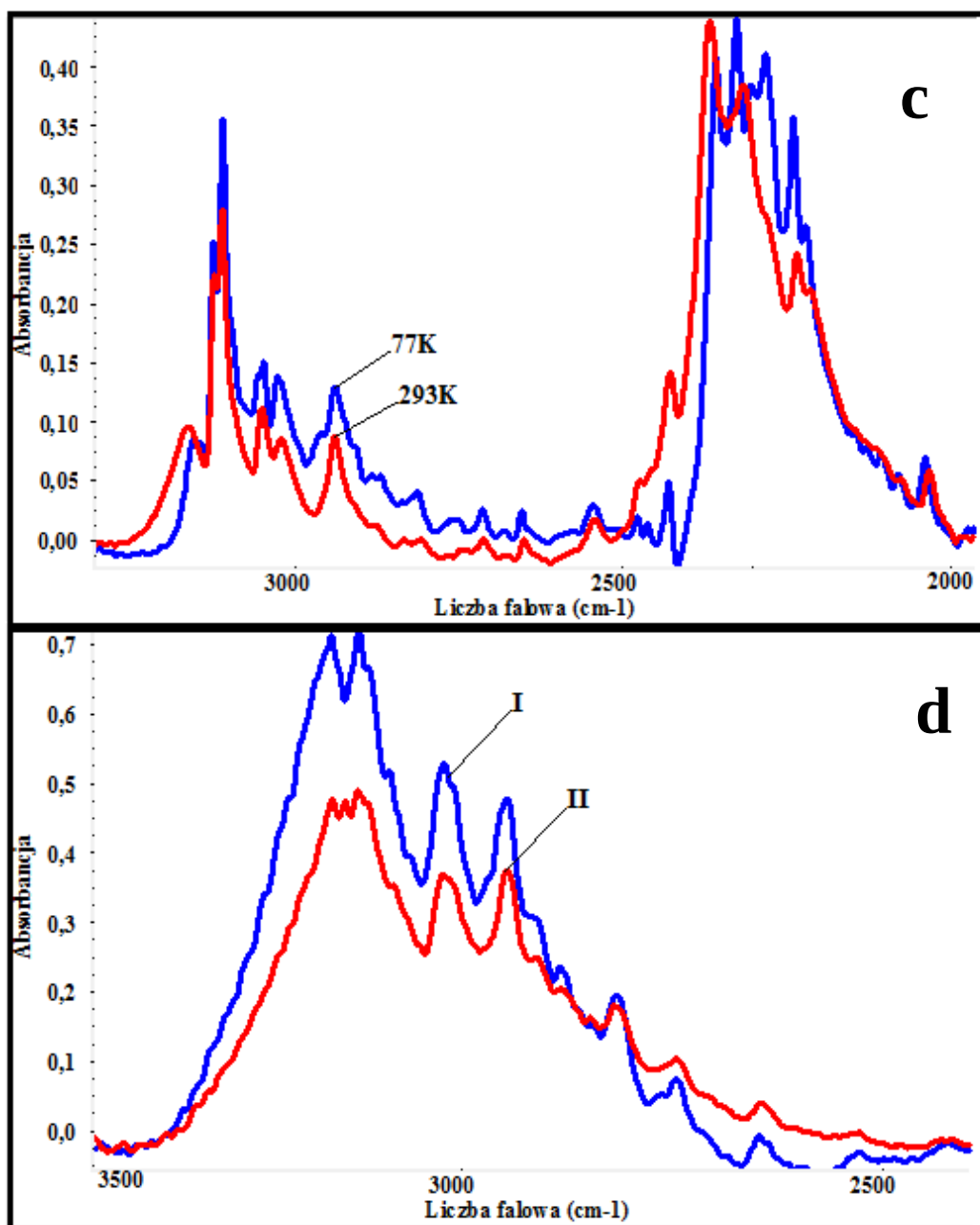
#### 5.2.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach 4-MeTAS

Wprowadzenie atomów deuteru do mostków wodorowych prowadzi do wygenerowania nowych pasm  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni, usytuowanych przy około  $\sqrt{2}$  razy niższych częstościach niż pasma  $\nu_{N-H}$ . Pasma  $\nu_{N-D}$ , posiadają bardziej wyostrzony kontur i mniejszą szerokość połówkową w porównaniu z pasmami  $\nu_{N-H}$ . Pod względem jakościowym, pasma  $\nu_{N-D}$  dają również podobne efekty temperaturowe oraz podobne efekty dichroizmu liniowego. Analiza efektów temperaturowych i polaryzacyjnych dla „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$  4-MeTAS potwierdza wyżej omówione prawidłowości. Pasma  $\nu_{N-D}$  podobnie jak „szczytkowe” pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$  składają się z bardziej intensywnej gałęzi krótkofalowej i gałęzi długofalowej, charakteryzującej się mniejszą intensywnością. Wyniki badań doświadczalnych potwierdzają fakt występowania zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, czyli nielosowego rozkładu jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych sieci krystalicznej o mieszanym składzie izotopowym **H/D**. Spektralną konsekwencją, zastąpienia protonów deuteronami, jest brak zmian w kształcie konturów pasm  $\nu_{N-H}$ , wraz ze wzrostem stopnia wymiany izotopowej **H/D**. Pomimo rozcieńczenia izotopowego, zachowana zostaje nie tylko struktura subtelna „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , ale obserwowane są także podobne własności spektralne: temperaturowe i polaryzacyjne.

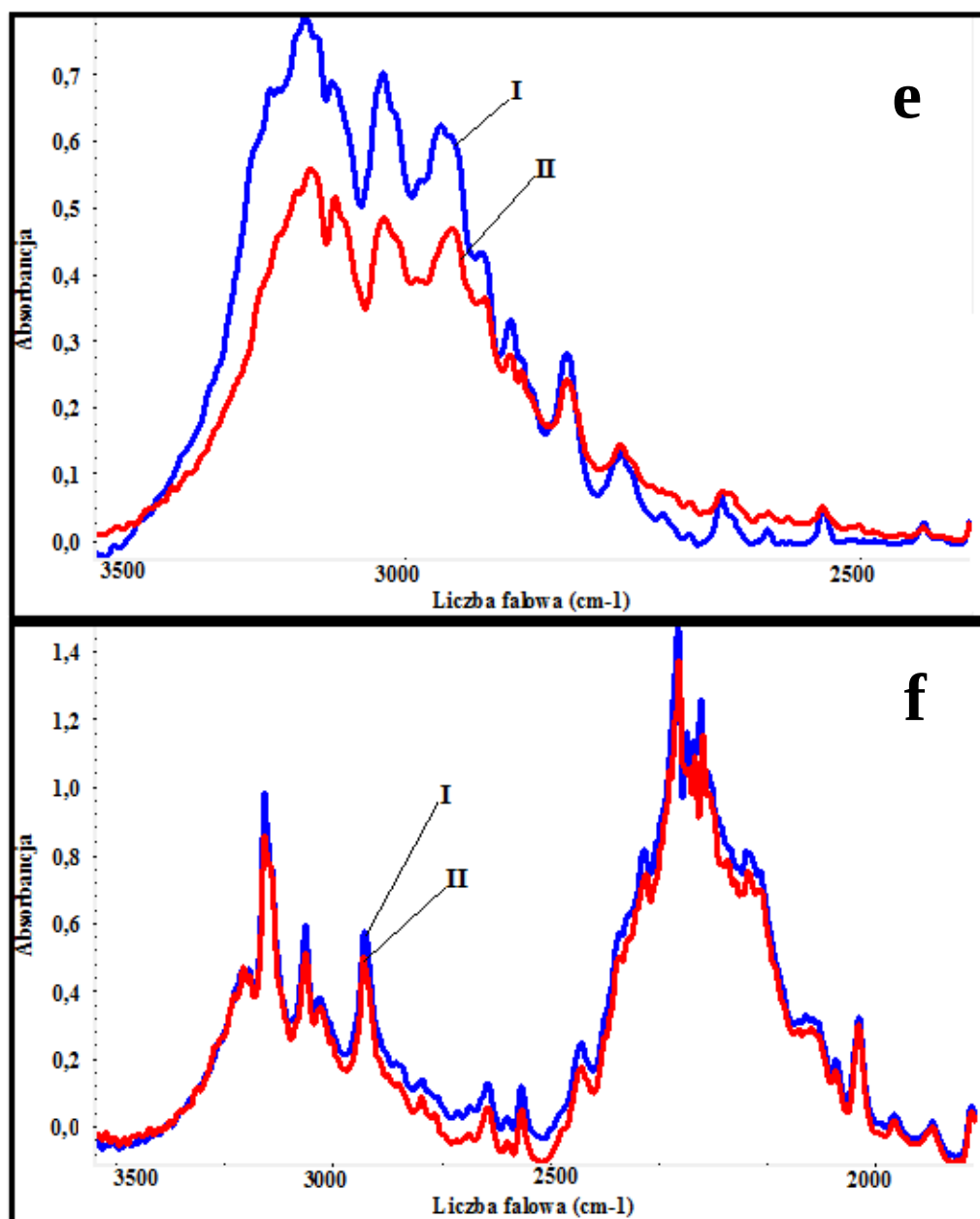
Opisane wyżej efekty niewątpliwie świadczą o nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w wiązaniach wodorowych, gdyż są one atrybutami blisko położonych względem siebie protonów. Jednakowe pary izotopów, typu **HH** i **DD**, obsadzają naprzeciwległe pary wiązań wodorowych w cyklu tetramerowym. Fakt ten, został potwierdzony na podstawie analizy widm 4-MeTAS w roztworze  $CCl_4$ . Omawiany związek, tworzy w roztworze cykliczne dimery centrosymetryczne, a widma 4-MeTAS w fazie ciekłej i w próbkach krystalicznych są podobne pod względem jakościowym.



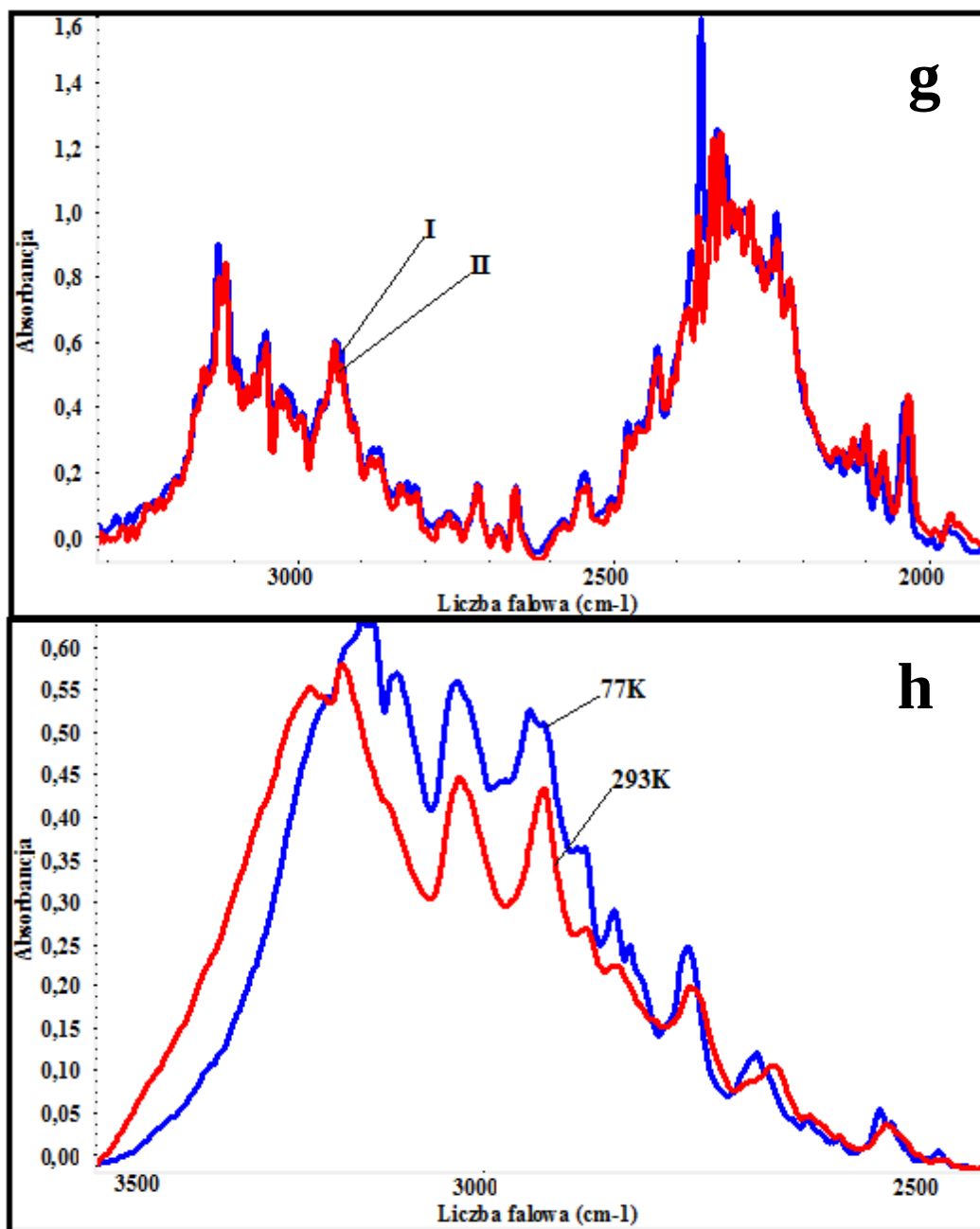
Rys.28a,b. Widmo 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu w roztworze  $\text{CCl}_4$  w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  (Rys.28a.) i widmo w pastylce KBr, zmierzone w szerokim zakresie temperatur oraz widmo Ramana (Rys.28b.)



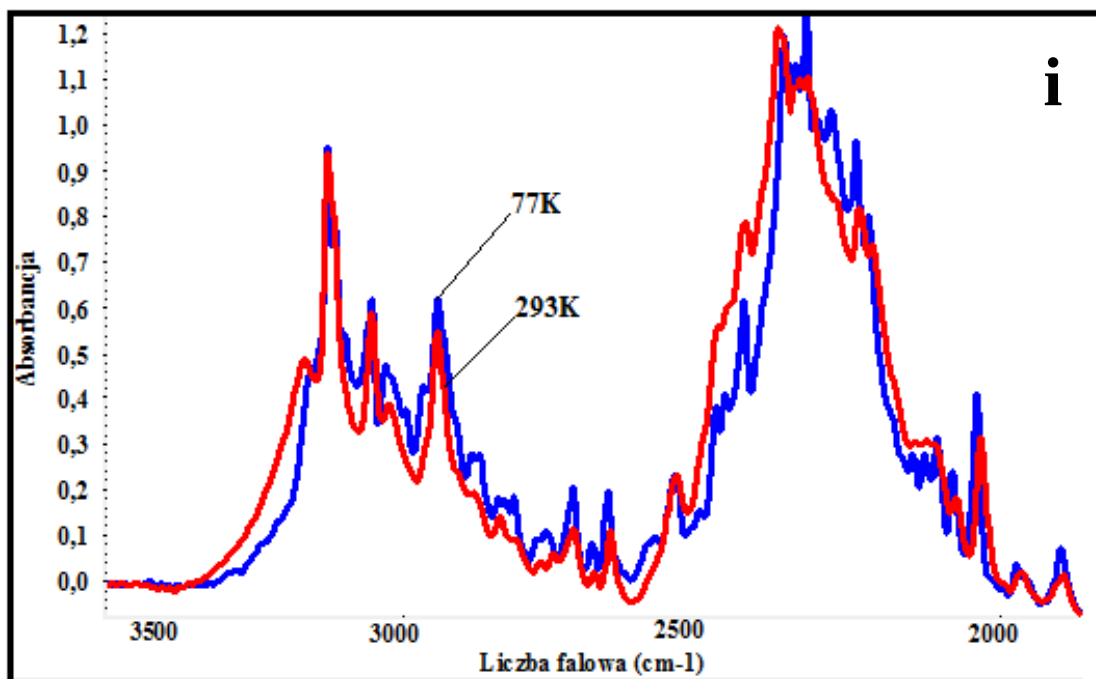
Rys.28c,d. Widmo 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu w pastylce KBr w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.28c.) i widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu, zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys. 28d.)



Rys.28e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu, zmierzone w 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.28e.) i zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.28f.)



Rys.28g,h. Widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu, zmierzone w 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.28g.) i efekt temperaturowy dla kryształu, zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.28h.)



Rys.28i. Efekt temperaturowy dla kryształu 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu, zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.28i.)

### 5.3. 3-Fenylopirazol

#### 5.3.1. Struktura krystalograficzna 3-fenylopirazolu (3PhPz)

Struktura krystalograficzna dwóch odmian polimorficznych 3-fenylopirazolu, tj. fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$ , została ustalona i opublikowana przez Haghiri'ego i wsp. w 2004 roku [158,159]. Zarówno odmiana  $\alpha$ -3PhPz, jak i  $\beta$ -3PhPz krystalizują w układzie trójskośnym, o przestrzennej grupie symetrii P1. W skład komórki elementarnej fazy  $\alpha$  wchodzi 12 molekuł ( $Z=12$ ), a jej parametry są określone przez następujące wartości:

$$a = 12.1514(10) \text{ \AA}$$

$$b = 12.3120(11) \text{ \AA}$$

$$c = 17.114(2) \text{ \AA}$$



$$\alpha = 88.164(11)^\circ$$

$$\beta = 88.103(12)^\circ$$

$$\gamma = 62.816(6)^\circ$$

Cząsteczki 3PhPz fazy  $\alpha$ , otrzymanej przez odparowanie roztworu wyjściowej substancji 3PhPz z roztworu chloroformu, w temperaturze pokojowej, tworzą cykliczne heksamery wiązań wodorowych, których geometria jest zdefiniowana przez następujące wartości:

$$R_{H\cdots N} = 2.06, 2.12, 2.12, 2.06, 2.12, 2.11 \text{ \AA},$$

$$R_{N\cdots N} = 2.8905(17), 2.9601(16), 2.9540(18), 2.8767(18), 2.9587(15), 2.9157(15) \text{ \AA},$$

$$\angle N-H\cdots N = 158, 159, 157, 154, 159, 152^\circ$$

W skład komórki elementarnej fazy  $\beta$  wchodzi 8 molekuł ( $Z=8$ ), a jej parametry są określone przez następujące wartości:

$$a = 9.5745(13) \text{ \AA}$$

$$b = 10.3359(12) \text{ \AA}$$

$$c = 17.132(2) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 85.693(10)^\circ$$

$$\beta = 75.609(10)^\circ$$

$$\gamma = 72.102(10)^\circ$$

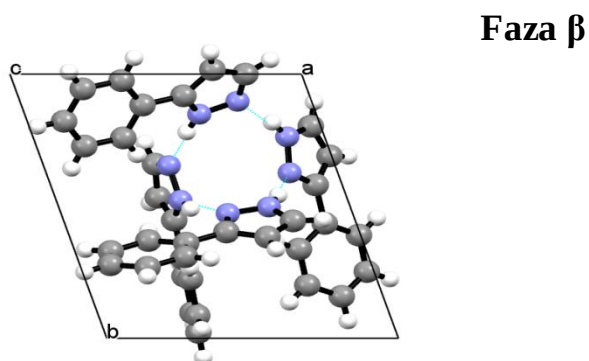
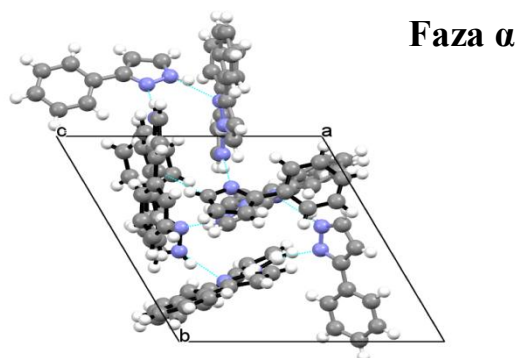
Cząsteczki 3PhPz, fazy  $\beta$ , otrzymanej przez odparowanie roztworu wyjściowej substancji 3PhPz z roztworu metanolu w temperaturze pokojowej, tworzą cykliczne tetramery wiązań wodorowych, których geometria jest zdefiniowana przez następujące wartości:

$$R_{H\cdots N} = 2.04, 2.00, 2.06, 2.00 \text{ \AA},$$

$$R_{N\cdots N} = 2.909(2), 2.863(2), 2.894(3), 2.840(2) \text{ \AA}, \angle N-H\cdots N = 168, 165, 158, 160^\circ$$

Na **Rys.29.** przedstawiono projekcję sieci krystalicznej 3PhPz dla obydwu jego odmian polimorficznych ( $\alpha$ -3PhPz i  $\beta$ -3PhPz).

a). rzut na płaszczyznę 'ab'



**Rys.29.** Projekcja siatki krystalicznej 3PhPz fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$

## 5.3.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3-fenylopirazolu

### 5.3.2.1. Badania wstępne

Pierwszy etap badań własności spektralnych 3-fenylopirazolu stanowił pomiar widm w zakresie podczerwieni, w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika ( $\text{CCl}_4$ ). Otrzymane widmo, w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.30a**. Pojedyncza linia spektralna, usytuowana przy częstości 3475

$\text{cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań wolnych, niezasocjowanych grup N-H. Szerokie pasmo, leżące w zakresie częstości od  $2500 \text{ cm}^{-1}$  do  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań zasocjowanych grup N-H. Struktura pasma ma budowę dwugałęziową, dla której część krótkofalowa ( $3500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ ) jest bardziej intensywna, w porównaniu z gałęzią długofalową ( $3000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ ).

W następnej kolejności dokonano serii, pomiarów widm 3-fenylopirazolu w podczerwieni, dla próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Otrzymane widma, zarówno dla fazy  $\alpha$ -3PhPz, jak i fazy  $\beta$ -3PhPz, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.30b**. Dodatkowo, na widmo próbki polikrystalicznej naniesione zostało widmo Ramana.

Widma próbek polikrystalicznych, fazy  $\alpha$  i fazy  $\beta$ , zdecydowanie różnią się od siebie pod względem rozkładu intensywności gałęzi krótko i długofalowej, mając się do siebie jak swe lustrzane odbicia. Porównanie widm 3-fenylopirazolu dla obydwu faz, zmierzonych dla próbek w pastylce KBr, w temperaturze 293K i 77K, nasuwa przypuszczenie o znaczny wpływ temperatury na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych. W miarę spadku temperatury, w widmie polikryształu badanego układu zaobserwowano dwa odmienne efekty spektralne, występujące w zależności od rodzaju fazy. W przypadku fazy  $\alpha$ , obserwowany jest prawie proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Jednakże to gałąź krótkofalowa, „dozwolona” przez reguły symetrii, jest najbardziej intensywną komponentą widma. W rezultacie, intensywności obydwu gałęzi spektralnych, wraz ze spadkiem temperatury, nieznacznie rosną. Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem. Widma 3-fenylopirazolu, faz  $\alpha$  i  $\beta$ , w zakresie częstości, pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.30b**. i **Rys.30c**. Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  na zmiany temperatury, pozostają niezmiennie w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Pasma  $\nu_{\text{N-D}}$  jest znacznie węższe od swego protonowego odpowiednika, ale również cechuje się strukturą dwugałęziową.

W przypadku fazy  $\beta$ , wraz ze spadkiem temperatury na widmie zaobserwowano znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, będącej najbardziej intensywną składową pasma  $\nu_{N-H}$ , nawet w temperaturze pokojowej, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej. Intensywność gałęzi krótkofalowej obniża się natomiast nieznacznie, a względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury znacznie rośnie. Z uwagi na to, że każda z komponent, pasm  $\nu_{N-H}$  oraz  $\nu_{N-D}$ , zarówno w przypadku fazy  $\alpha$ , jak i fazy  $\beta$  3-fenylopirazolu, charakteryzuje się odmienną ewolucją towarzyszącą zmianom temperatury, można by sądzić, że za jej powstanie odpowiada inny mechanizm.

#### 5.3.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni, próbek monokrystalicznych 3-fenylopirazolu

Kolejny etap badań nad własnościami spektralnymi 3PhPz obejmował pomiary widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych, zarówno dla fazy  $\alpha$ -3PhPz, jak i fazy  $\beta$ -3PhPz. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), przy użyciu światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, dla próbek czystych izotopowo, oraz rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.30d.** przedstawiono widma spolaryzowane 3PhPz obydwu faz, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania z obszaru podczerwieni. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$ , w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni dla tych samych próbek monokrystalicznych, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K, przedstawia **Rys.30e.** Spolaryzowane widma 3PhPz dla próbek monokrystalicznych, faz  $\alpha$  i  $\beta$ , rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz pasm deuteronowych  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.30f.** i **Rys.30g.**

### 5.3.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3PhPz

Efekty polaryzacyjne w widmach 3-fenylopirazolu, w przypadku obydwu faz, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , należą do efektów polaryzacyjnych „pierwszego rodzaju”. Również w tym przypadku, najbardziej intensywne składowe polaryzacyjne widm w podczerwieni uzyskuje się przy prawie równoległej orientacji wektora  $E$ , w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych. Przy prostopadłej orientacji wektora  $E$ , względem położenia mostków wodorowych, rejestruje się komponentę widma o niższej intensywności.

### 5.3.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, dla kryształów 3PhPz

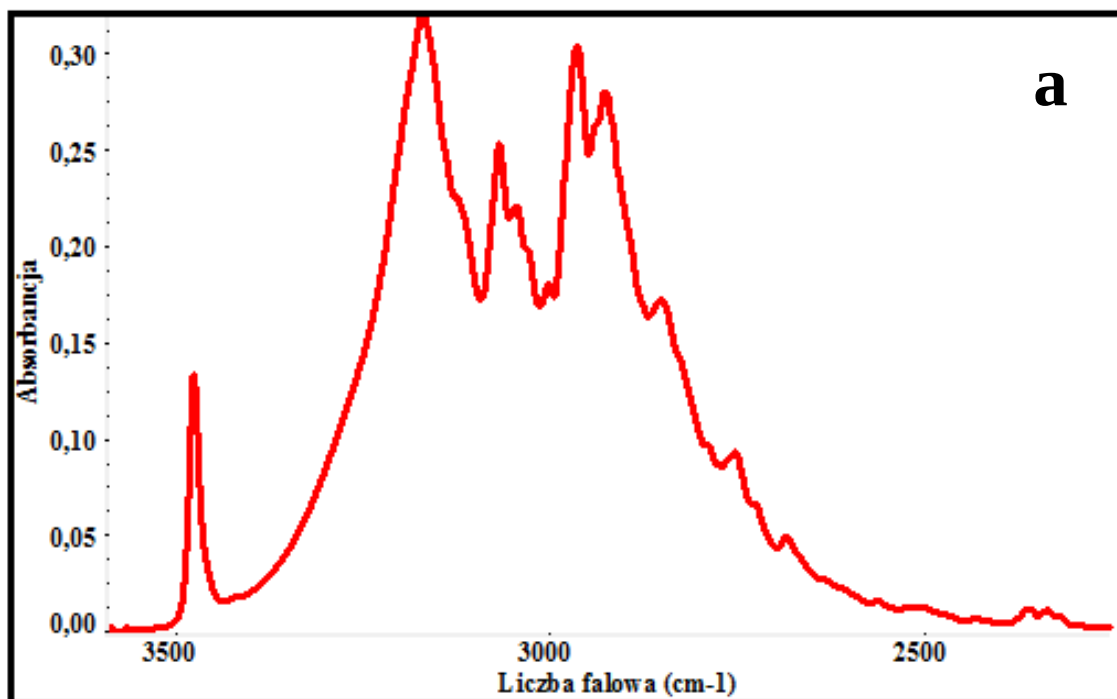
Efekty temperaturowe, obserwowane w widmach wiązania wodorowego 3PhPz zarówno w przypadku fazy  $\alpha$ , jak i fazy  $\beta$ , dla próbek monokrystalicznych, są jakościowo bardzo podobne do efektów temperaturowych występujących w przypadku polikryształów obydwu odmian związku. Ponadto, zmiany temperatury w podobny sposób wpływają zarówno na kształt pasm  $\nu_{N-H}$  w widmach w podczerwieni dla związku czystego izotopowo, jak również na „szczątkowe” pasma  $\nu_{N-H}$ , próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem. Obniżaniu temperatury towarzyszy, identyczna jak w przypadku próbek polikrystalicznych, ewolucja temperaturowa rozkładu intensywności i kształtu obydwu gałęzi spektralnych. W analogiczny sposób zmiany temperatury różnicują pasmo  $\nu_{N-D}$ , które podobnie jak pasmo  $\nu_{N-H}$ , posiada strukturę dwugałęziową. Jednocześnie, zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych, zarówno w pasmach  $\nu_{N-H}$  jak i w pasmach „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{N-D}$ , gdzie efekt ten jest najbardziej widoczny. Na **Rys.30h.** i **Rys.30i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego 3PhPz obydwu odmian polimorficznych,  $\alpha$  i  $\beta$ , zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.30h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.30i.**).

### 5.3.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach 3PhPz

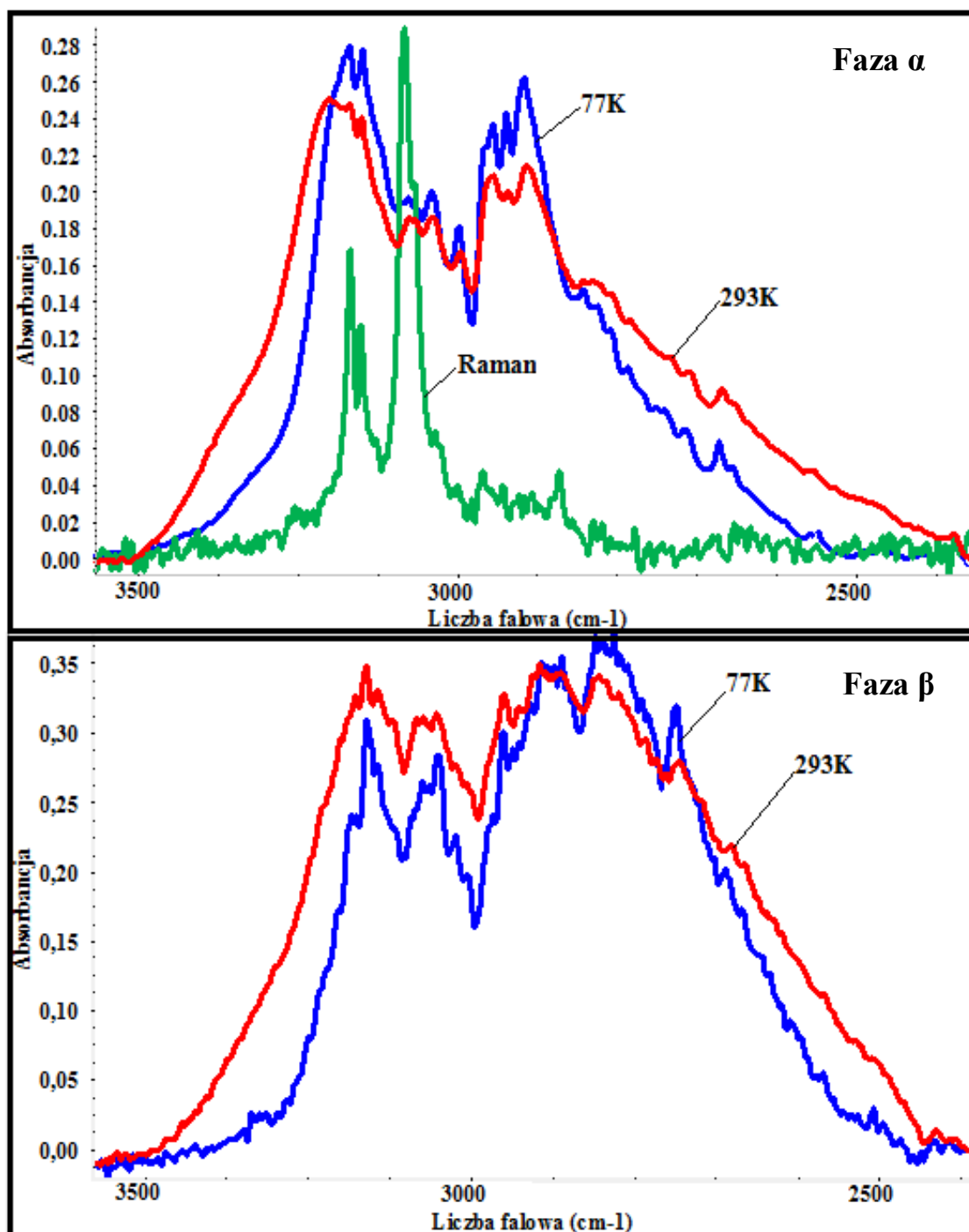
Zastąpienie protonów deuteronami w mostkach wodorowych obydwu odmian polimorficznych 3PhPz skutkuje wygenerowaniem nowych pasm  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni, występujących przy około  $\sqrt{2}$  razy niższych częstościach niż pasma  $\nu_{N-H}$ . Pasma  $\nu_{N-D}$ , charakteryzują się bardziej wyostrzonym konturem i mniejszą szerokością, w porównaniu z pasmami  $\nu_{N-H}$ . Pod względem jakościowym, pasma  $\nu_{N-D}$  również dają podobne efekty temperaturowe oraz podobne efekty dichroizmu liniowego.

Analiza efektów temperaturowych i polaryzacyjnych, dla „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$  potwierdza fakt występowania zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, czyli nielosowego rozkładu jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych o mieszanym składzie izotopowym **H/D** w sieciach krystalicznych obydwu odmian polimorficznych 3PhPz. Spektralną konsekwencją, zastąpienia protonów atomami deuteru, jest brak jakichkolwiek zmian w kształcie konturów pasm protonowych drgań rozciągających, wraz ze wzrostem stopnia rozcieńczenia izotopowego **H/D**. Po wymianie izotopowej zachowana zostaje nie tylko struktura subtelna „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , ale obserwowane są także podobne własności spektralne: temperaturowe i polaryzacyjne.

Opisane wyżej efekty dotyczą obydwu odmian polimorficznych 3PhPz:  $\alpha$  i  $\beta$ , oraz świadczą o nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w wiązaniach wodorowych. Takie efekty są właśnie atrybutami blisko położonych względem siebie protonów.

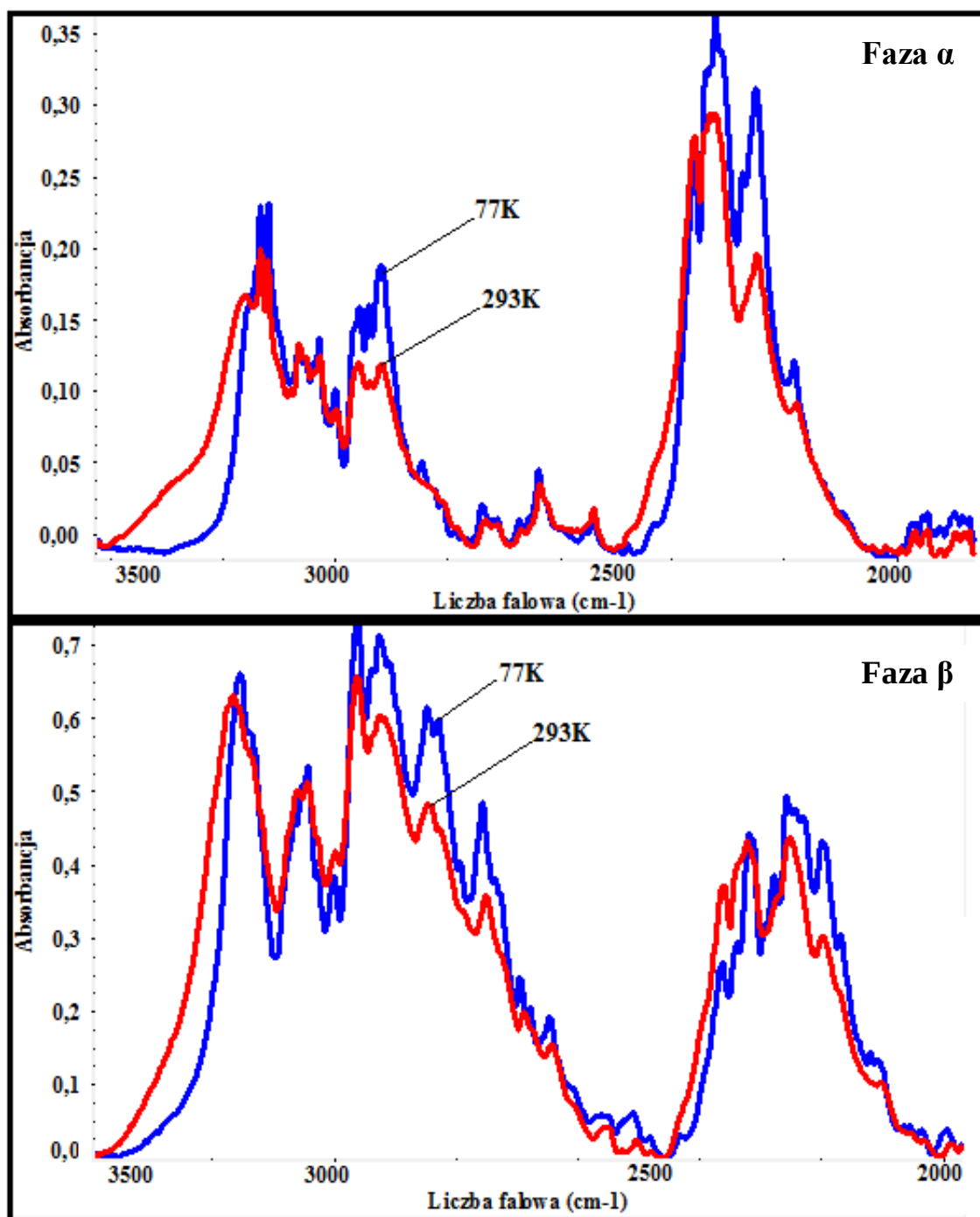


Rys.30a. Widmo 3-fenylopirazolu w roztworze  $\text{CCl}_4$  w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających

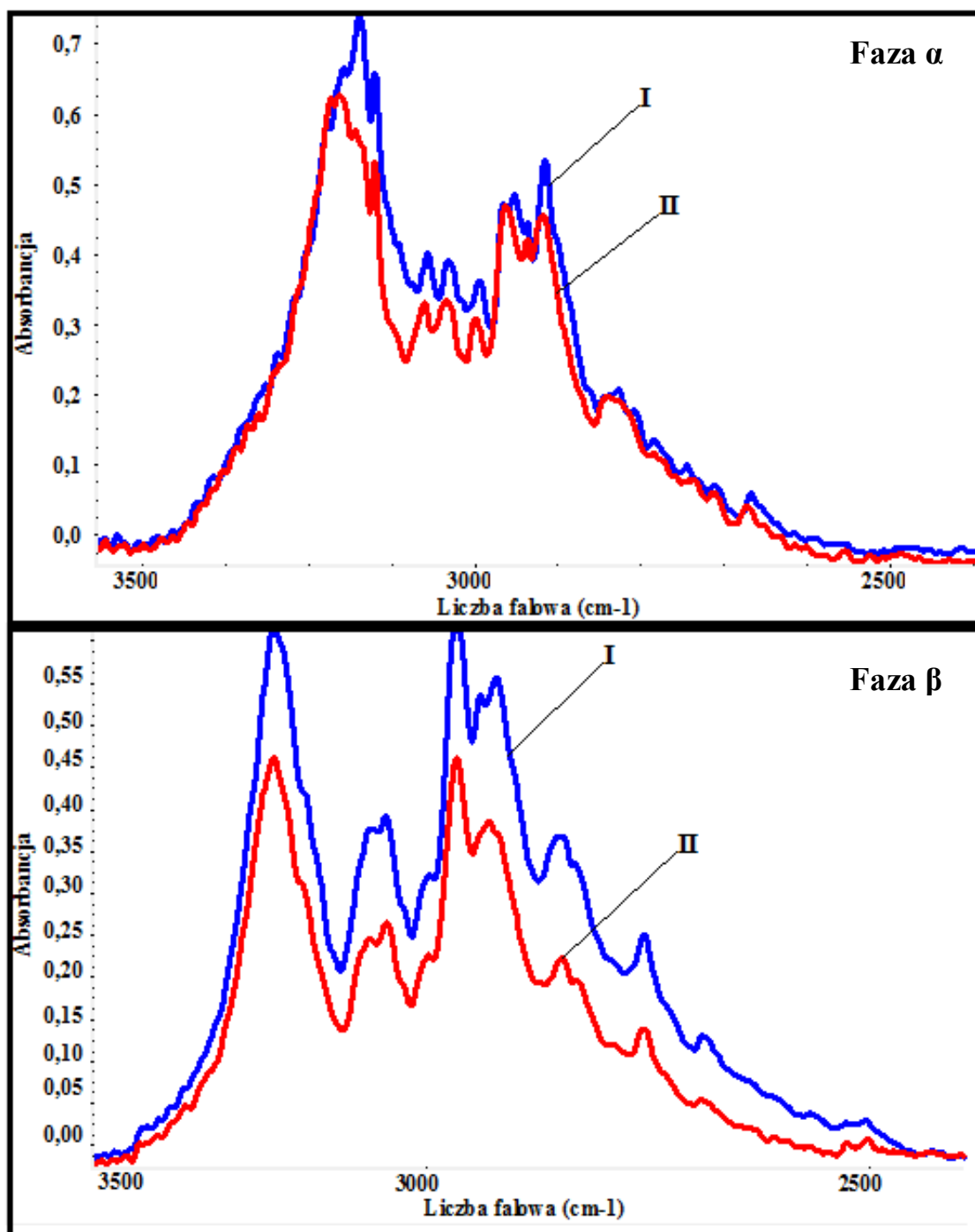


Rys.30b. Widma w podczerwieni 3-fenylopirazolu w pastylkach KBr, zmierzone w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$  dla fazy  $\alpha$  wraz z widmem Ramana oraz fazy  $\beta$

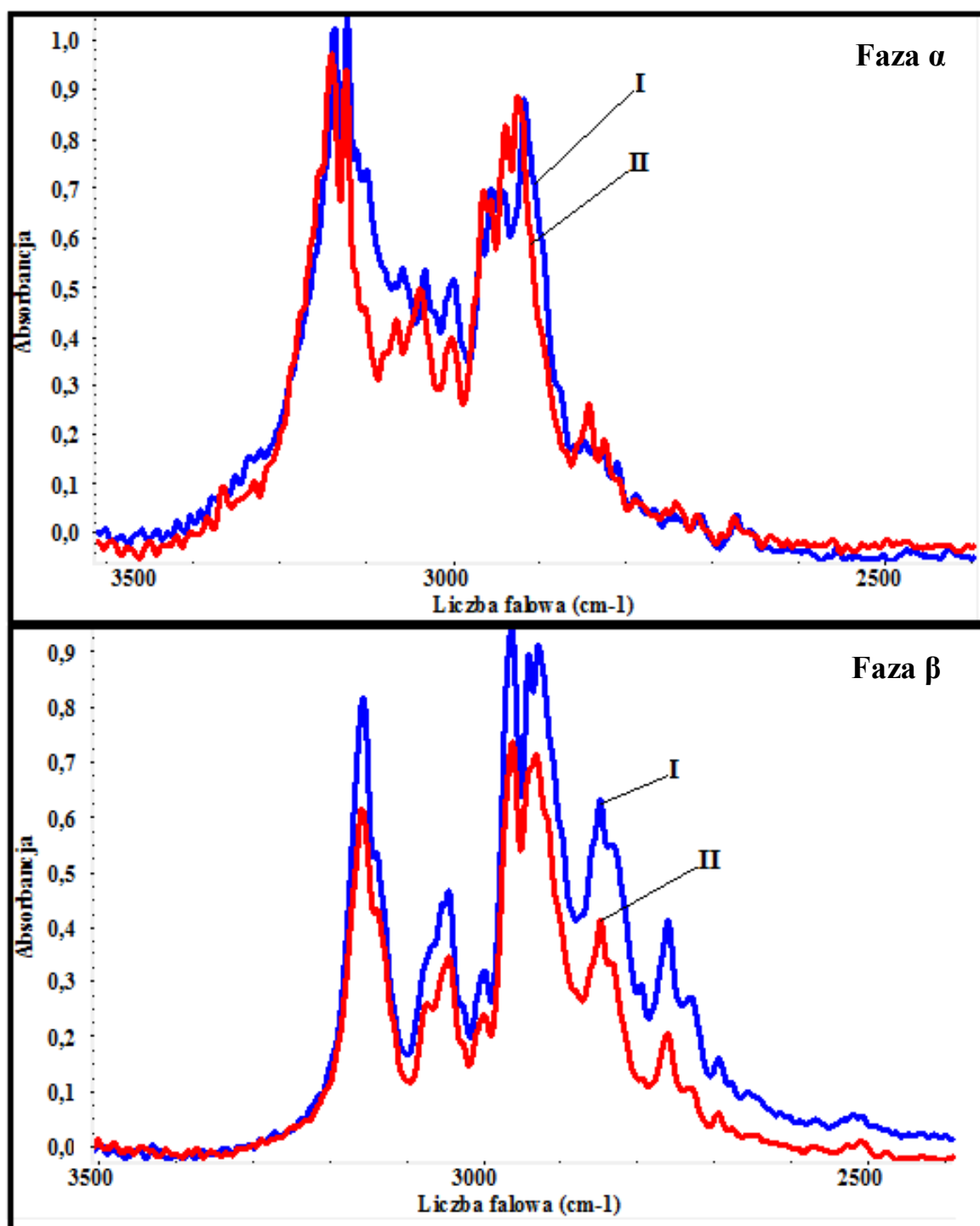




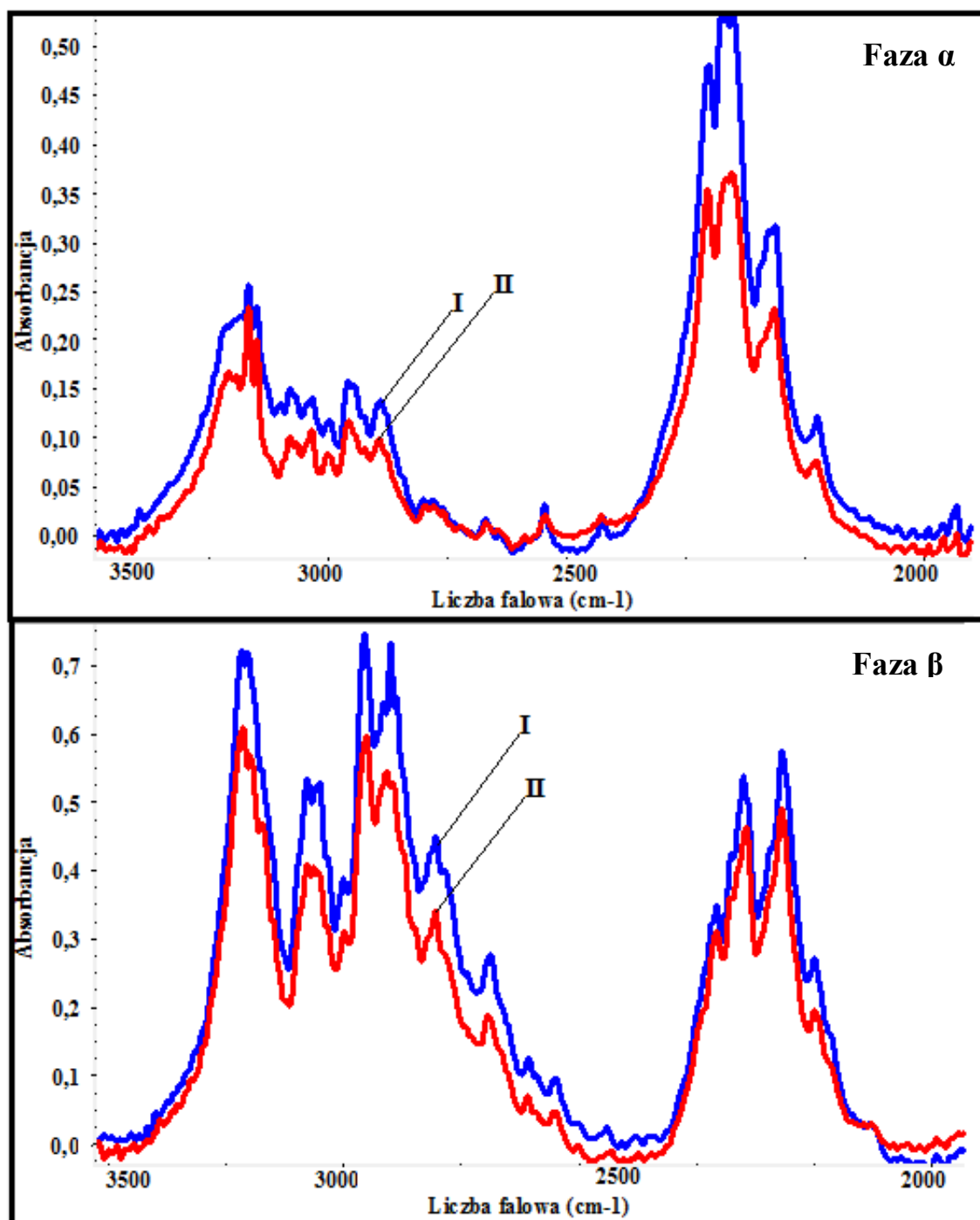
Rys.30c. Widma w podczerwieni 3-fenylopirazolu w pastylkach KBr, zmierzone w zakresie częstości deuteronowych drgań rozciągających  $\nu_{N-D}$ , dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$



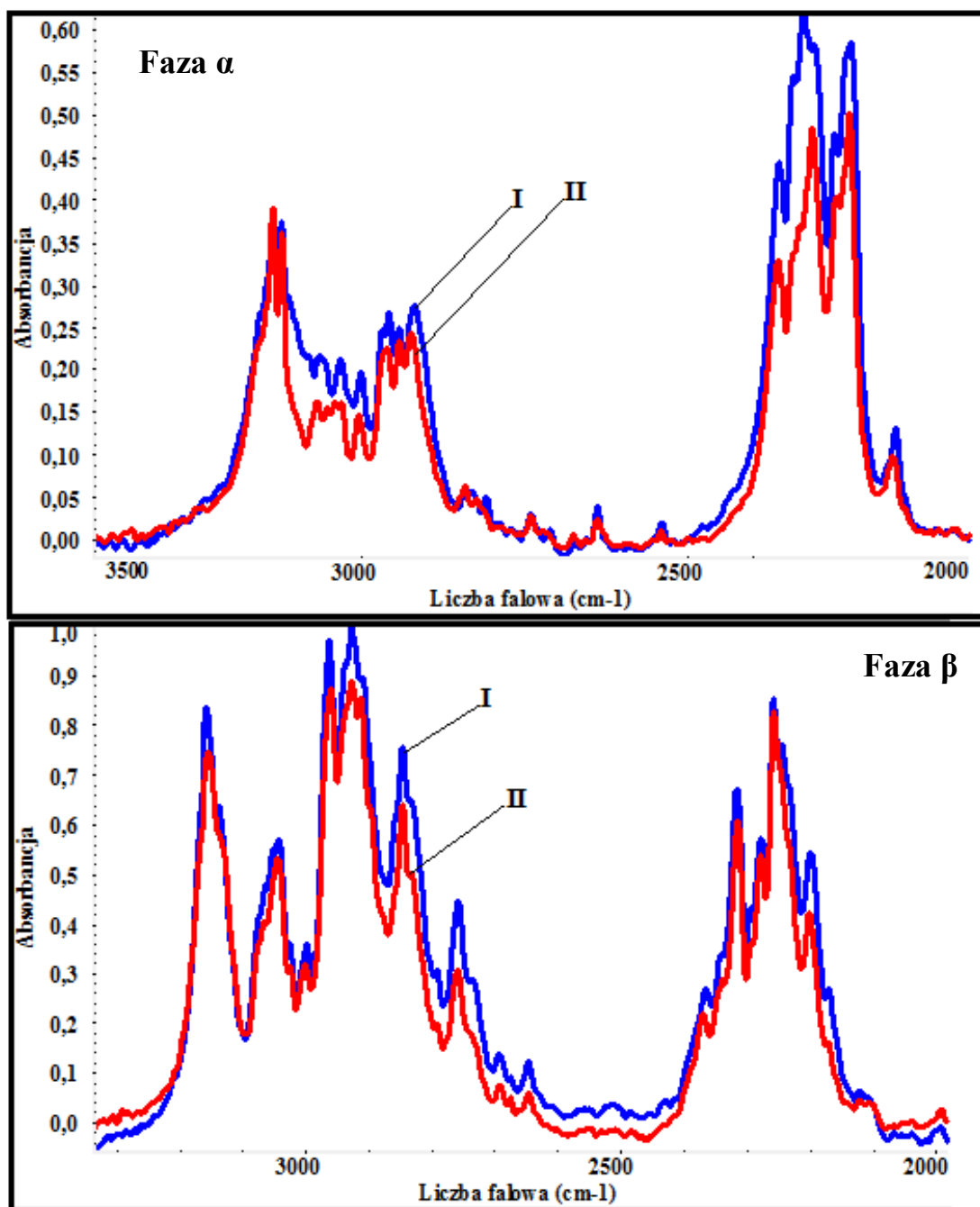
Rys.30d. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 3-fenylopirazolu, zmierzone w 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$



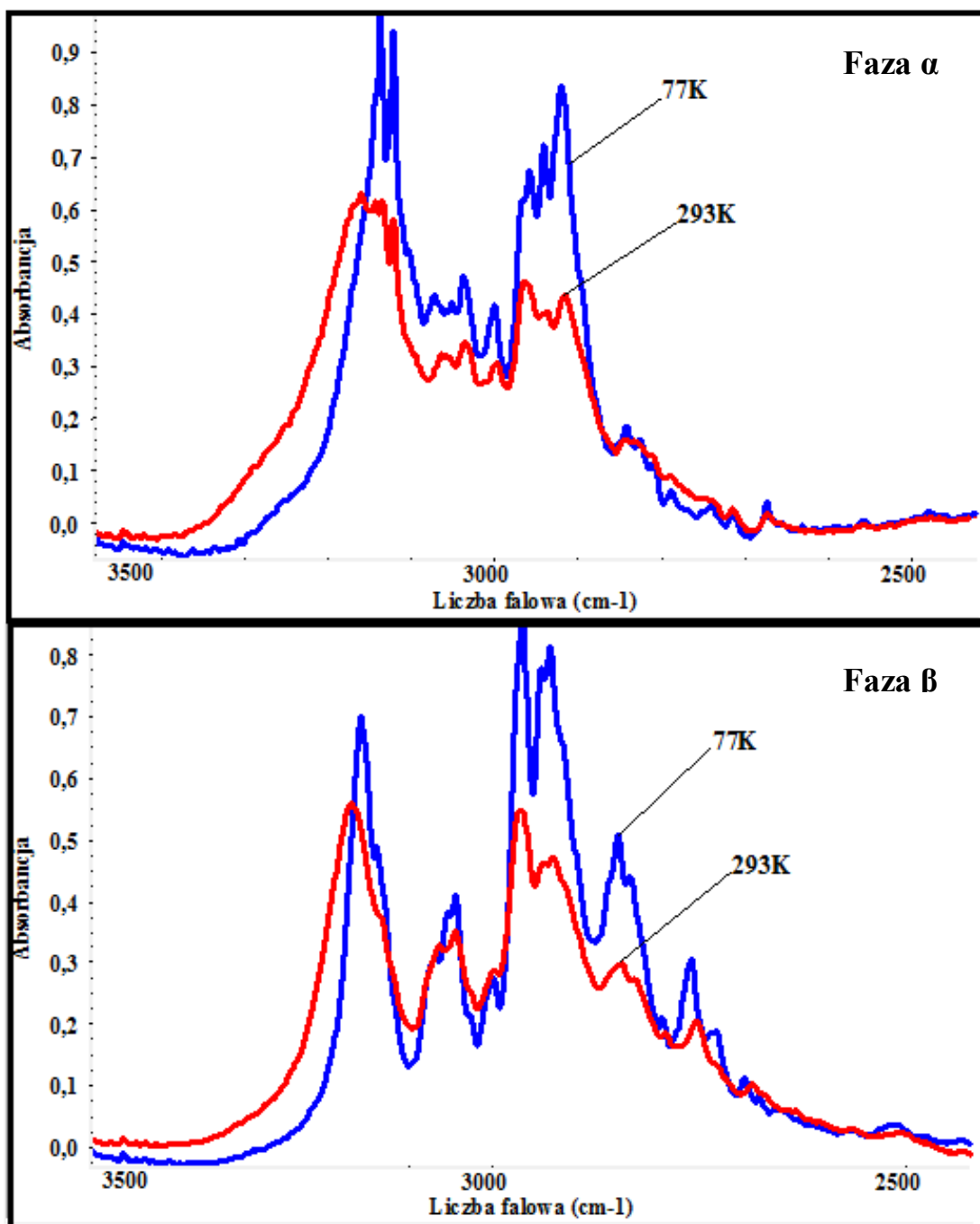
Rys.30e. Widma spolaryzowane w podczerwieni monokryształów 3-fenylopirazolu, zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-H}$ , dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$



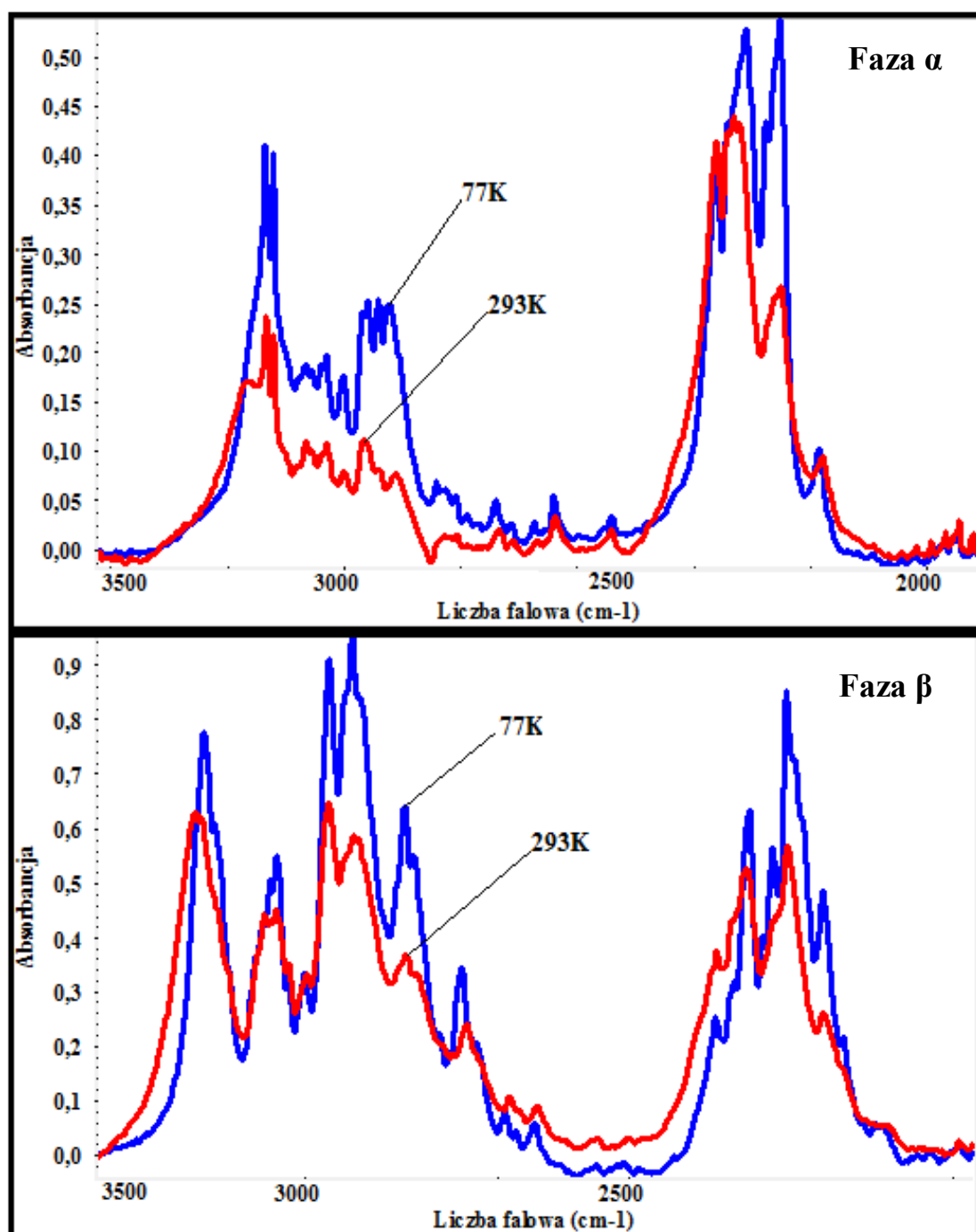
Rys.30f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 3-fenylopirazolu, zmierzone w temperaturze 293K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$ , dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$



Rys.30g. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 3-fenylopirazolu, zmierzone w 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$ , dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$



Rys.30h. Efekt temperaturowy faz  $\alpha$  i  $\beta$  dla monokryształów 3-fenylopirazolu, zmierzony w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$



Rys.30i. Efekt temperaturowy dla kryształów 3-fenylopirazolu, zmierzony w zakresie częstości deuteronowych drgań rozciągających  $\nu_{N-D}$  dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$

## 5.4. 3-metylo-5-fenylopirazol

### 5.4.1. Struktura krystalograficzna 3-metylo-5-fenylopirazolu (3-Me-5-PhPz)

Struktura krystalograficzna 3-metylo-5-fenylopirazolu została określona bezpośrednio, za pomocą rentgenografii strukturalnej, przez Edwarda N. Maslena i wsp.[160]. 3-metylo-5-fenylopirazol krystalizuje w układzie jednoskośnym i należy do przestrzennej grupy symetrii  $C2/c$ . W skład każdej, asymetrycznej, komórki elementarnej, wchodzi 16 molekuł omawianego związku ( $Z=16$ ), a parametry komórki wyznaczone w temperaturze 200K posiadają następujące wartości:

$$a = 19.841(6)\text{\AA}$$

$$b = 12.0(2)\text{\AA}$$

$$c = 15.079(4)\text{\AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

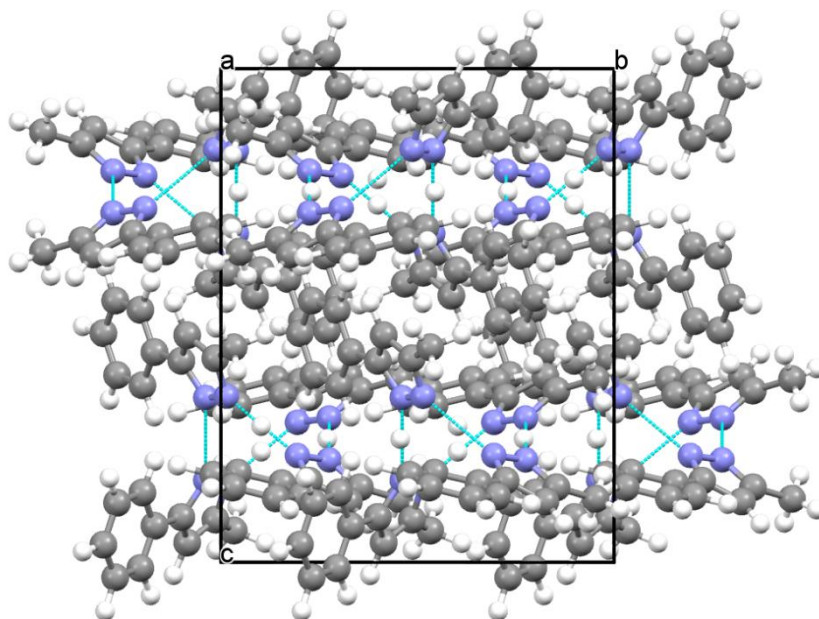
$$\beta = 92.58(2)^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Cztery pojedyncze, niezależne molekuly 3-metylo-5-fenylopirazolu, są ze sobą połączone za pośrednictwem wiązań typu  $N-H\cdots N$ . Formują one cztery układy tetramerowe, wchodzące w skład każdej komórki elementarnej. Na **Rys.31.** przedstawiono projekcję sieci krystalicznej 3-metylo-5-fenylopirazolu.



a) rzut na płaszczyznę 'bc'



Rys.31.Projekcja sieci krystalicznej 3-metylo-5-fenylopirazolu

## 5.4.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3-metylo-5-fenylopirazolu

### 5.4.2.1. Badania wstępne

Badania nad własnościami spektralnymi 3-metylo-5-fenylopirazolu rozpoczęto od pomiarów widm w zakresie podczerwieni, dla próbek polikrystalicznych, w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur. Otrzymane widma, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.32a**. Z prezentowanych widm wynika, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  polikryształu wchodzić dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa o częstości  $3100\text{cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2800\text{cm}^{-1}$ .

Z porównania widm 3-metylo-5-fenylopirazolu, zmierzonych dla próbek w pastylce KBr, w temperaturze 293K i 77K wynika, że temperatura wywiera znaczny wpływ na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu

gałęzi spektralnych. W miarę spadku temperatury, na widmie polikryształu 3-metylo-5-fenylopirazolu zaobserwowano znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, będącej najbardziej intensywną składową pasma  $\nu_{N-H}$ , nawet w temperaturze pokojowej, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej. Intensywność gałęzi krótkofalowej rośnie natomiast nieznacznie, a względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury znacznie rośnie. Ponadto zauważalne jest znaczne podobieństwo w budowie struktury subtelnej obydwu gałęzi spektralnych. Zarówno gałąź krótkofalowa, jak i gałąź długofalowa składają się z kilku dobrze wykształconych linii spektralnych, przypominających typową progresję Francka-Conдона.

Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem. Widma 3-metylo-5-fenylopirazolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.32a.** i **Rys.32b.** Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{N-H}$  na zmiany temperatury zostaje niezmienna, w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Pasmo  $\nu_{N-D}$  również cechuje się strukturą dwugałęziową. Każda z komponent, zarówno w przypadku pasm  $\nu_{N-H}$ , jak i  $\nu_{N-D}$ , ze względu na swą odmienną ewolucję towarzyszącą zmianom temperatury, najprawdopodobniej generowana jest przez inny mechanizm.

#### 5.4.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów 3-metylo-5-fenylopirazolu

Kolejny etap badań nad własnościami spektralnymi 3-metylo-5-fenylopirazolu obejmował pomiary widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, zarówno dla próbek czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.32c.** przedstawiono widma spolaryzowane omawianego związku, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$ , w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni dla tej samej

próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K przedstawia **Rys.32d**. Spolaryzowane widma dla próbek monokrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz pasm deutronowych  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono odpowiednio na **Rys.32e** i **Rys.32f**.

#### **5.4.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3-metylo-5-fenylopirazolu**

Efekty polaryzacyjne występujące w widmach w podczerwieni 3-metylo-5-fenylopirazolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , są efektami polaryzacyjnymi „pierwszego rodzaju”. Najbardziej intensywne składowe polaryzacyjne widm w podczerwieni uzyskuje się przy maksymalnie równoległej orientacji wektora pola elektrycznego  $E$  w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych. Natomiast dla prostopadłej orientacji wektora  $E$ , względem położenia mostków wodorowych, rejestruje się komponentę widma o niższej intensywności.

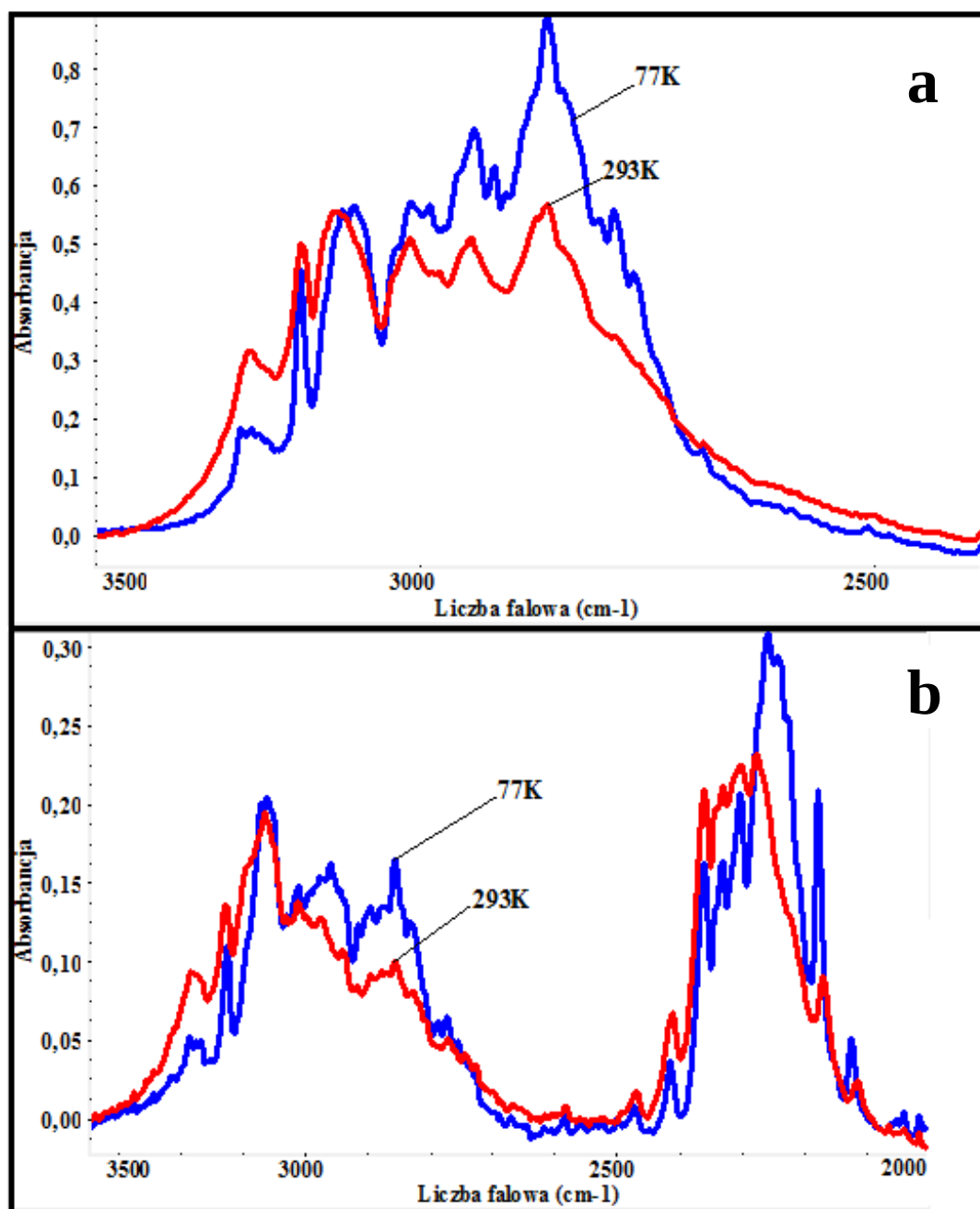
#### **5.4.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, dla kryształów 3-metylo-5-fenylopirazolu**

Efekty temperaturowe, obserwowane w widmach wiązania wodorowego 3-metylo-5-fenylopirazolu, dla próbek monokrystalicznych, są jakościowo bardzo podobne do efektów temperaturowych, występujących w przypadku polikryształów. Ponadto, zmiany temperatury w podobny sposób wpływają zarówno na kształt pasm  $\nu_{N-H}$ , w widmach w podczerwieni związku czystego izotopowo, jak również na „szczątkowe” pasma  $\nu_{N-H}$ , związku rozcieńczonego izotopowo deuterem. Obniżaniu temperatury towarzyszy odmienna ewolucja gałęzi krótko- i długofalowej, co świadczy o znacznej niejednorodności natury obydwu gałęzi. Wraz ze spadkiem temperatury, następuje wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, przy równoczesnym niewielkim wzroście intensywności gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{N-H}$ . W rezultacie, względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych znacznie wzrasta.

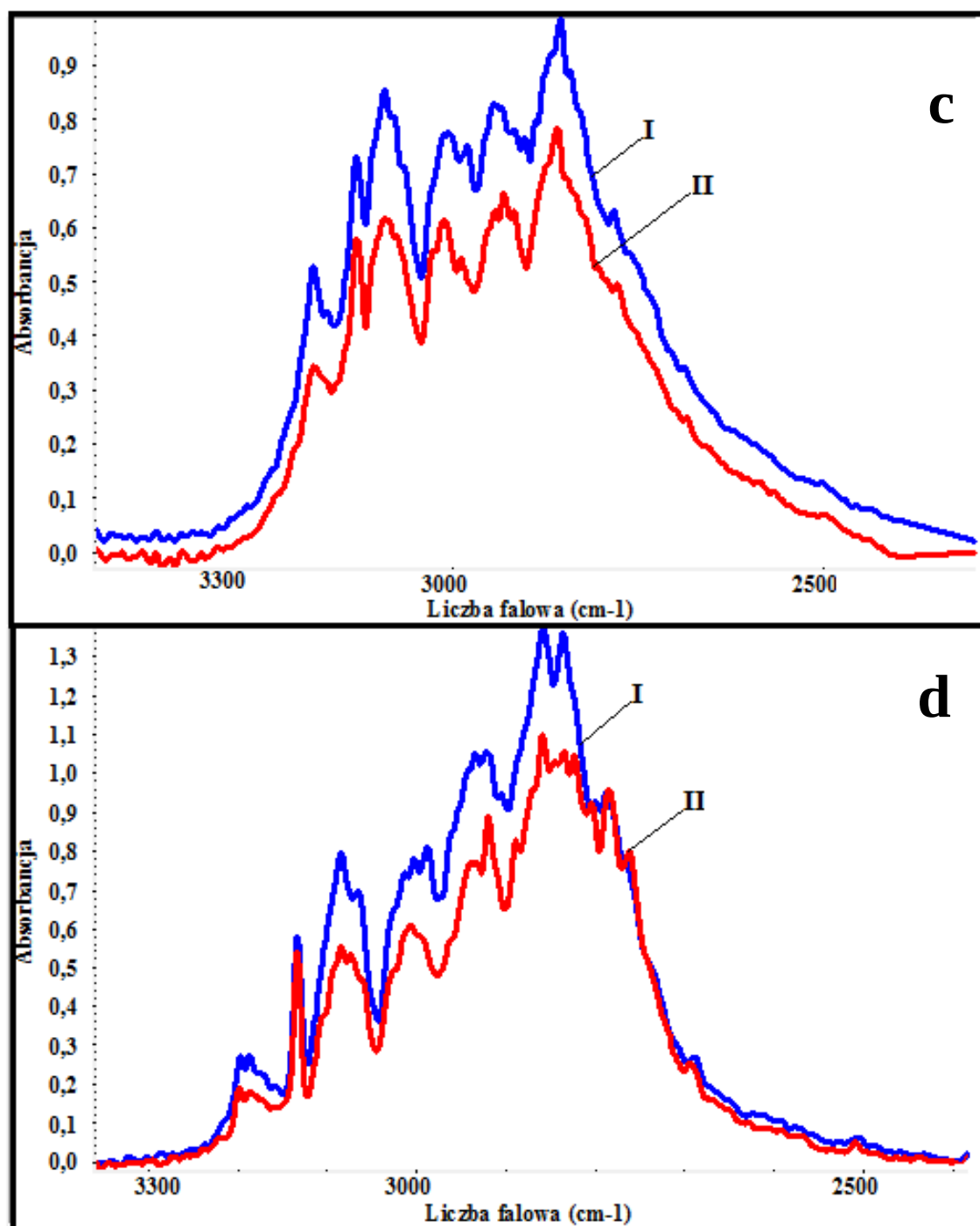
W analogiczny sposób zmiany temperatury różnicują pasmo  $\nu_{N-D}$ , które podobnie jak pasmo  $\nu_{N-H}$ , zbudowane jest z dwóch gałęzi spektralnych. Jednocześnie, zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych, zarówno w pasmach  $\nu_{N-H}$ , jak i w pasmach „szczytkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{N-D}$ , gdzie efekt ten jest najbardziej zauważalny. Na **Rys.32g.** i **Rys.32h.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego 3-metylo-5-fenylpirazolu, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.32g.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.32h.**).

#### 5.4.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3-metylo-5-fenylpirazolu

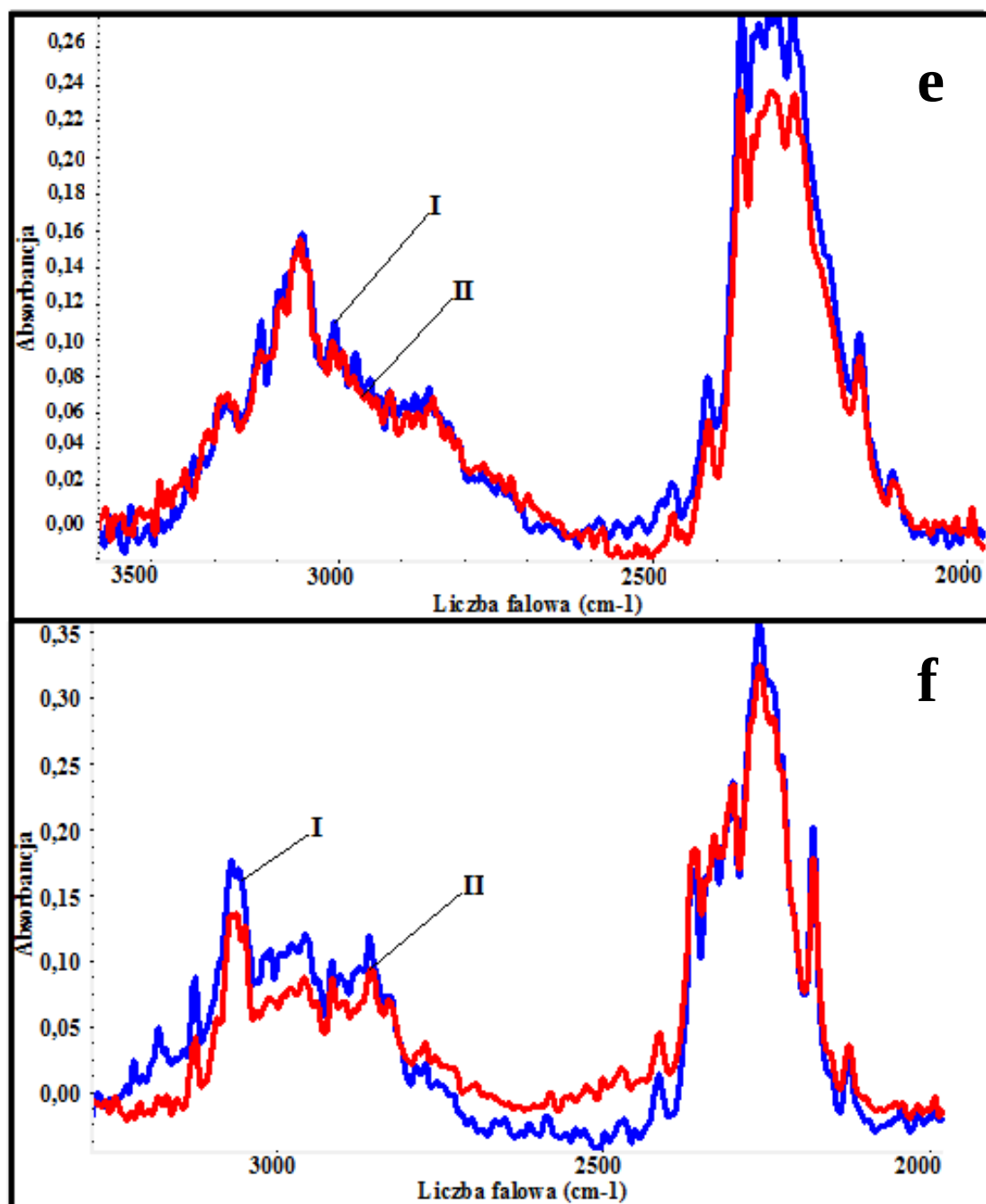
Zastąpienie protonów atomami deuteru, w mostkach wodorowych 3-metylo-5-fenylpirazolu, skutkuje pojawieniem się nowych pasm  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni. Pasma te występują przy około  $\sqrt{2}$  razy niższych częstościach niż pasma  $\nu_{N-H}$ . Pod względem jakościowym pasma  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni 3-metylo-5-fenylpirazolu również dają podobne efekty temperaturowe oraz podobne efekty dichroizmu liniowego w porównaniu do efektów spektralnych pasm protonowych drgań rozciągających. Analiza efektów temperaturowych i polaryzacyjnych dla „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$  badanego układu potwierdza występowanie zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, czyli nielosowego rozkładu jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych sieci krystalicznej o mieszanym składzie izotopowym **H/D**. Spektralną konsekwencją zastąpienia protonów deuteronami, jest brak jakichkolwiek zmian w kształcie konturów pasm  $\nu_{N-H}$ , wraz ze wzrostem stopnia wymiany izotopowej **H/D**. Po wymianie izotopowej zachowana zostaje, nie tylko struktura subtelna „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , ale obserwowane są także podobne własności spektralne. Opisane wyżej efekty świadczą o nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w wiązaniach wodorowych tetrameru, ponieważ to właśnie one są atrybutami blisko położonych względem siebie protonów.



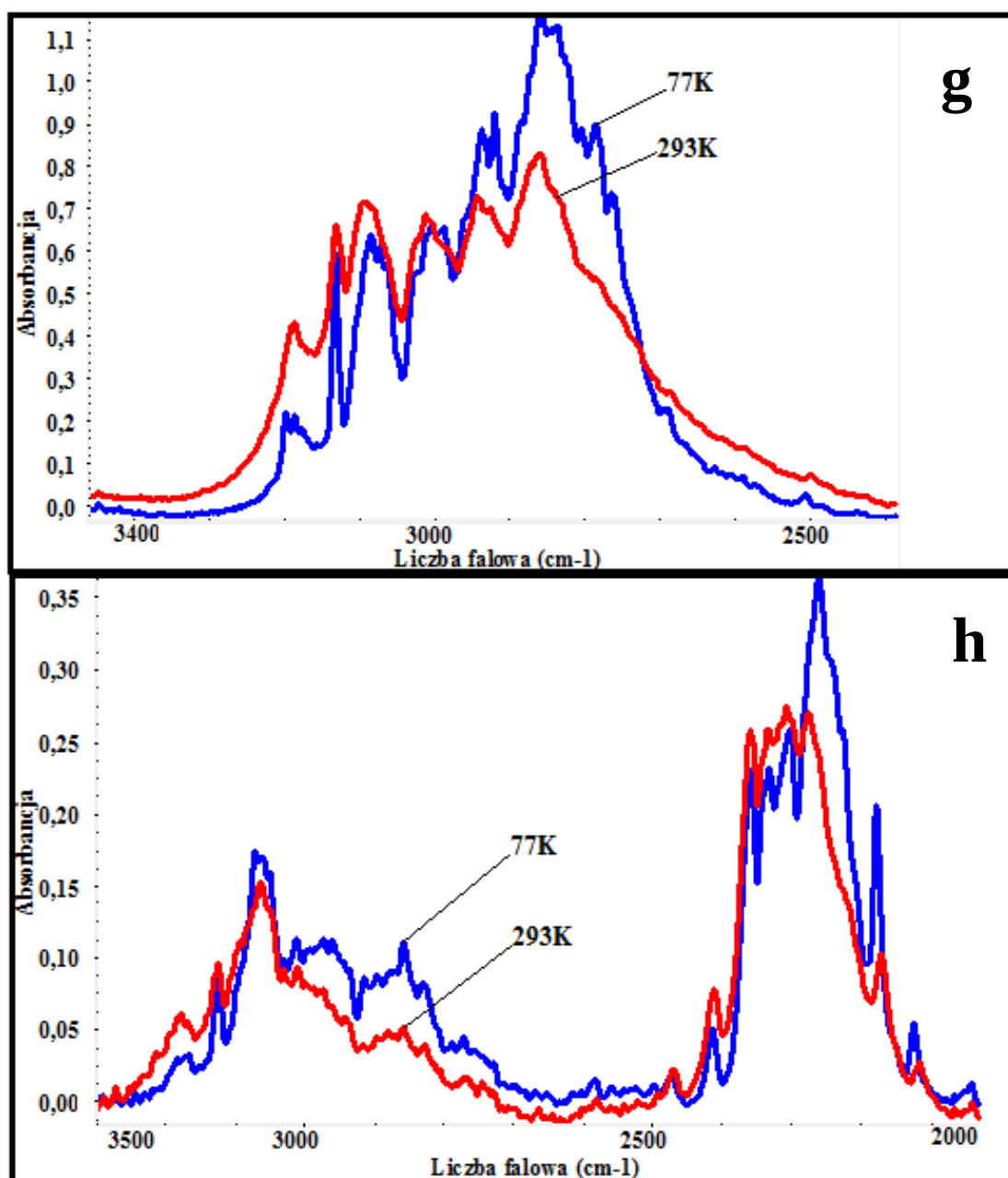
Rys.32a,b. Widma w podczerwieni 3-metylo-5-fenylopirazolu w pastylkach KBr, zmierzone w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  (Rys.32a.), pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  (Rys.32b.)



Rys.32c,d. Widma spolaryzowane w podczerwieni dla monokryształu 3-metylo-5-fenylopirazolu zmierzone w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  w temperaturze 293K (Rys.32c.) i w 77K (Rys.32d.)



Rys.32e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni dla kryształu 3-metylo-5-fenylopirazolu, zmierzone w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-D}$  w 293K (Rys.32e.) i w 77K (Rys.32f.)



Rys.32g,h. Efekty temperaturowe dla kryształów 3-metylo-5-fenylopirazolu, zmierzone w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  (Rys.32g.) oraz pasm "szczątkowych"  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  (Rys.32h.)



## 6. Układy molekularne wodorowo związane z cyklicznymi trimerami w sieci krystalicznej

### 6.1. 3,5-dimetylopirazol

#### 6.1.1. Struktura krystalograficzna 3,5-dimetylopirazolu (3,5-Met<sub>2</sub>Pz)

Strukturę krystalograficzną 3,5-Met<sub>2</sub>Pz po raz pierwszy wyznaczono i opublikowano w 1985 roku (Baldy i współpracownicy). Cztery lata później Smith wraz ze współpracownikami dokonał ponownego ustalenia struktury tego związku [161,162]. 3,5-Met<sub>2</sub>Pz krystalizuje w układzie trygonalnym, o przestrzennej grupie symetrii  $R3c \equiv D^6_{3d}$ . W skład komórki elementarnej wchodzi 18 molekuł ( $Z=18$ ), tworzących płaskie cykle trimerowe. Parametry geometryczne komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 295K, posiadają następujące wartości:

$$a = 11,775(2) \text{ \AA}$$

$$b = 11,775(2) \text{ \AA}$$

$$c = 20,991(4) \text{ \AA}$$

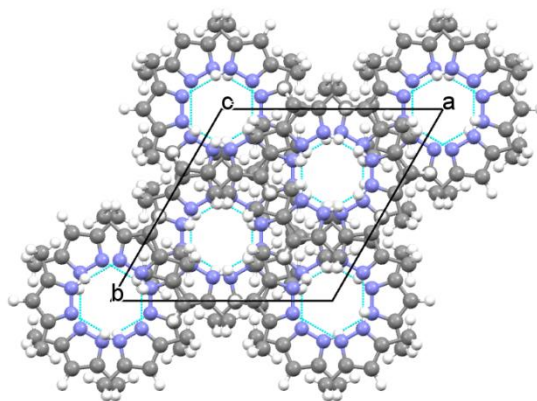
Płaskie trimery 3,5-Met<sub>2</sub>Pz są stabilizowane przez trzy równocenne wiązania wodorowe  $N-H \cdots N$ , których geometrię opisują następujące wartości:

$$R_{H \cdots N} = 2.103 \text{ \AA},$$

$$R_{N \cdots N} = 2.978 \text{ \AA}, \text{ i } \angle N-H \cdots N = 172.05^\circ$$

Na **Rys.33.** przedstawiono projekcję sieci krystalicznej 3,5-Met<sub>2</sub>Pz.

a). rzut na płaszczyznę 'ab'



Rys.33. Projektcja sieci krystalicznej 3,5-dimetylopirazolu

## 6.1.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla kryształów 3,5-dimetylopirazolu

### 6.1.2.1. Badania wstępne

Pierwszym etapem badań nad własnościami spektralnymi 3,5-dimetylopirazolu był pomiar widm w zakresie podczerwieni, w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika ( $\text{CCl}_4$ ). Otrzymane widmo, w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.34a**. Na załączonym widmie widoczna jest pojedyncza linia spektralna, usytuowana przy częstości  $3475\text{ cm}^{-1}$ , pochodząca od drgań wolnych, niezasocjowanych grup N-H. Szerokie pasmo, leżące w zakresie częstości od  $2500\text{ cm}^{-1}$  do  $3400\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań zasocjowanych grup N-H.

Strukturę pasma protonowych drgań rozciągających cechuje budowa dwugąłęziowa, dla której część krótkofalowa ( $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) jest mniej intensywna,

w porównaniu z gałęzią długofalową ( $3000\text{-}2500\text{cm}^{-1}$ ). Identyczną zależność, pomiędzy kształtem i intensywnością obydwu gałęzi spektralnych, zauważono w przypadku próbek monokrystalicznych 3,5-dimetylopirazolu. Świadczy to o występowaniu cyklicznych trimerów wiązań wodorowych tego związku, zarówno w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika jak i w fazie krystalicznej.

W następnej kolejności dokonano serii pomiarów widm w podczerwieni dla próbek polikrystalicznych 3,5-dimetylopirazolu, w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur. Otrzymane widma w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  zaprezentowano na **Rys.34b**. Dodatkowo, na widmo próbki polikrystalicznej naniesiono widmo Ramana.

Na przedstawionych widmach widać, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  polikryształu, wchodzi dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa o częstości  $3150\text{cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2800\text{cm}^{-1}$ . Porównanie widm 3,5-dimetylopirazolu, zmierzonych dla próbek w pastylce KBr, w temperaturze 293K i 77K nasuwa sugestię o znaczący wpływ zmian temperatury na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych. W miarę spadku temperatury w widmie polikryształu 3,5-dimetylopirazolu zaobserwowano znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, będącej najbardziej intensywną składową pasma  $\nu_{\text{N-H}}$ , nawet w temperaturze pokojowej, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej. Intensywność gałęzi krótkofalowej obniża się natomiast nieznacznie, a względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury znacznie rośnie.

Ponadto, zauważalna jest znaczna różnorodność w budowie struktury subtelnej obydwu gałęzi spektralnych. Na strukturę subtelną gałęzi krótkofalowej składa się kilka, dobrze wykształconych linii spektralnych, natomiast gałąź długofalowa charakteryzuje się bardziej zwartą i rozmytą strukturą subtelną. Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem.

Widma 3,5-dimetylopirazolu, w zakresie częstości  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.34b** i **Rys.34c**. Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  na zmiany temperatury, zostaje niezmienna w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Pasma  $\nu_{\text{N-D}}$  jest

znacznie węższe od swego protonowego odpowiednika, ale również składa się z dwóch gałęzi spektralnych.

#### **6.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla kryształów 3,5-dimetylopirazolu**

Pomiary widm próbek monokrystalicznych wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z wykorzystaniem światła niespolaryzowanego oraz spolaryzowanego, zarówno dla próbek czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.34d.** przedstawiono widma spolaryzowane dla 3,5-Met<sub>2</sub>Pz, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$ , w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni dla tej samej próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K przedstawia **Rys.34e.** Spolaryzowane widma 3,5-Met<sub>2</sub>Pz dla próbek monokrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz pasm deutronowych  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono odpowiednio na **Rys.34f.** i **Rys.34g.**

#### **6.1.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla monokryształów 3,5-Met<sub>2</sub>Pz**

Efekty polaryzacyjne, występujące w widmach w podczerwieni 3,5-dimetylopirazolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , są efektami polaryzacyjnymi „pierwszego rodzaju”. Najbardziej intensywne składowe polaryzacyjne widm występują przy równoległej orientacji wektora pola elektrycznego  $E$  promieniowania podczerwonego, w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych. Natomiast, dla prostopadłej orientacji wektora  $E$  względem położenia mostków wodorowych, rejestruje się komponentę widma o niższej intensywności.

#### 6.1.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla kryształów 3,5-Met<sub>2</sub>Pz

Efekty temperaturowe, obserwowane w widmach wiązania wodorowego 3,5-Met<sub>2</sub>Pz, dla próbek monokrystalicznych, są jakościowo bardzo podobne do efektów temperaturowych występujących w przypadku widm próbek polikrystalicznych. Zmiany temperatury w podobny sposób wpływają zarówno na kształt pasm  $\nu_{N-H}$  w widmach w podczerwieni związku czystego izotopowo, jak również na „szczętkowe” pasma  $\nu_{N-H}$  3,5-dimetylopirazolu rozcieńczonego izotopowo deuterem. Obniżaniu temperatury towarzyszy odmienna ewolucja gałęzi krótko- i długofalowej. Wraz ze spadkiem temperatury następuje wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, przy równoczesnym spadku intensywności gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{N-H}$ . W rezultacie, pogłębia się względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych.

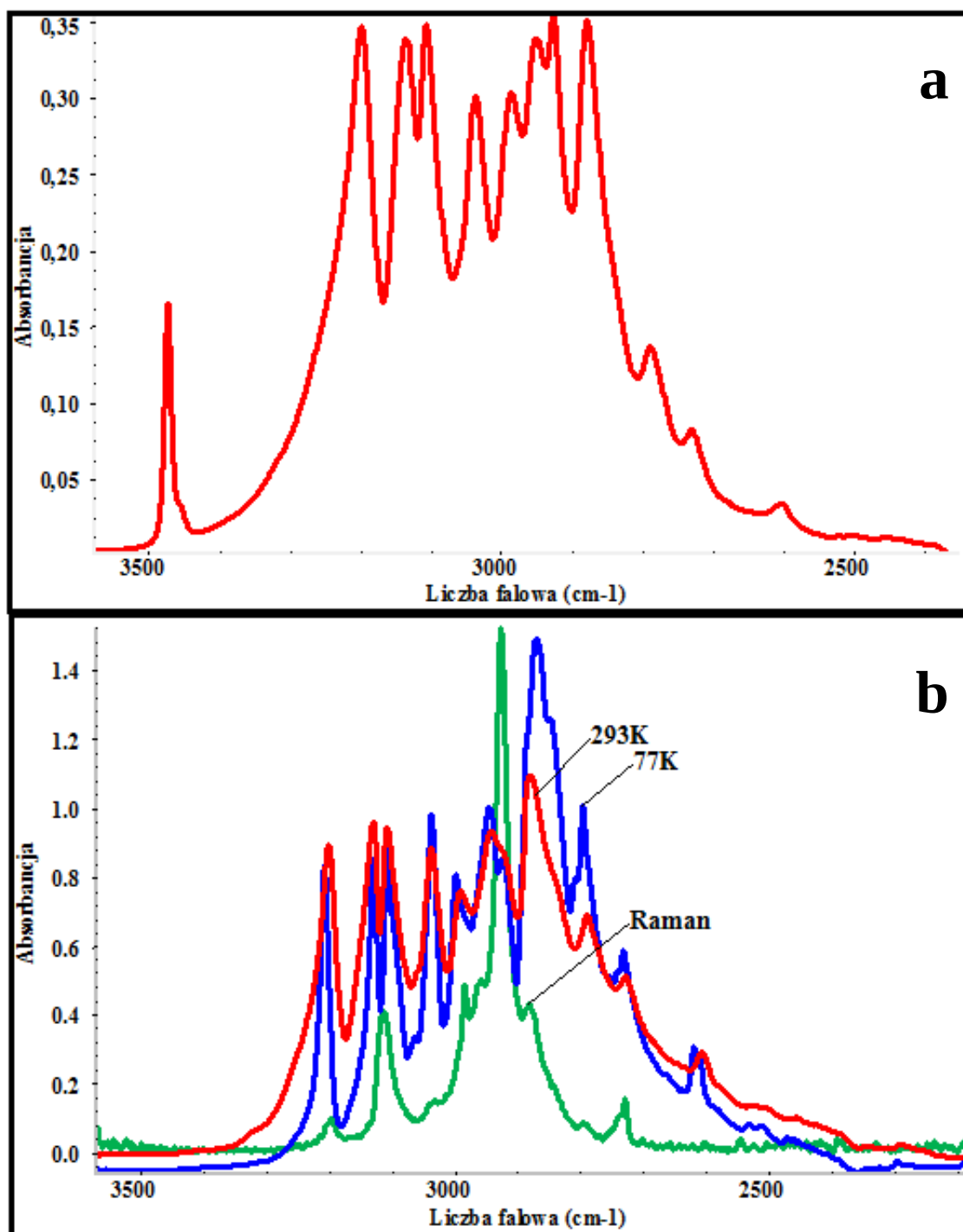
W analogiczny sposób zmiany temperatury różnicują pasmo  $\nu_{N-D}$ , które podobnie jak pasmo  $\nu_{N-H}$ , posiada strukturę dwugałęziową, ale jest znacznie węższe. Jednocześnie zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych zarówno w pasmach  $\nu_{N-H}$  jak i w pasmach „szczętkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{N-D}$ , gdzie efekt ten jest znaczny. Na **Rys.34h.** i **Rys.34i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego 3,5-Met<sub>2</sub>Pz, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.34h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.34i.**).

#### 6.1.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3,5-Met<sub>2</sub>Pz

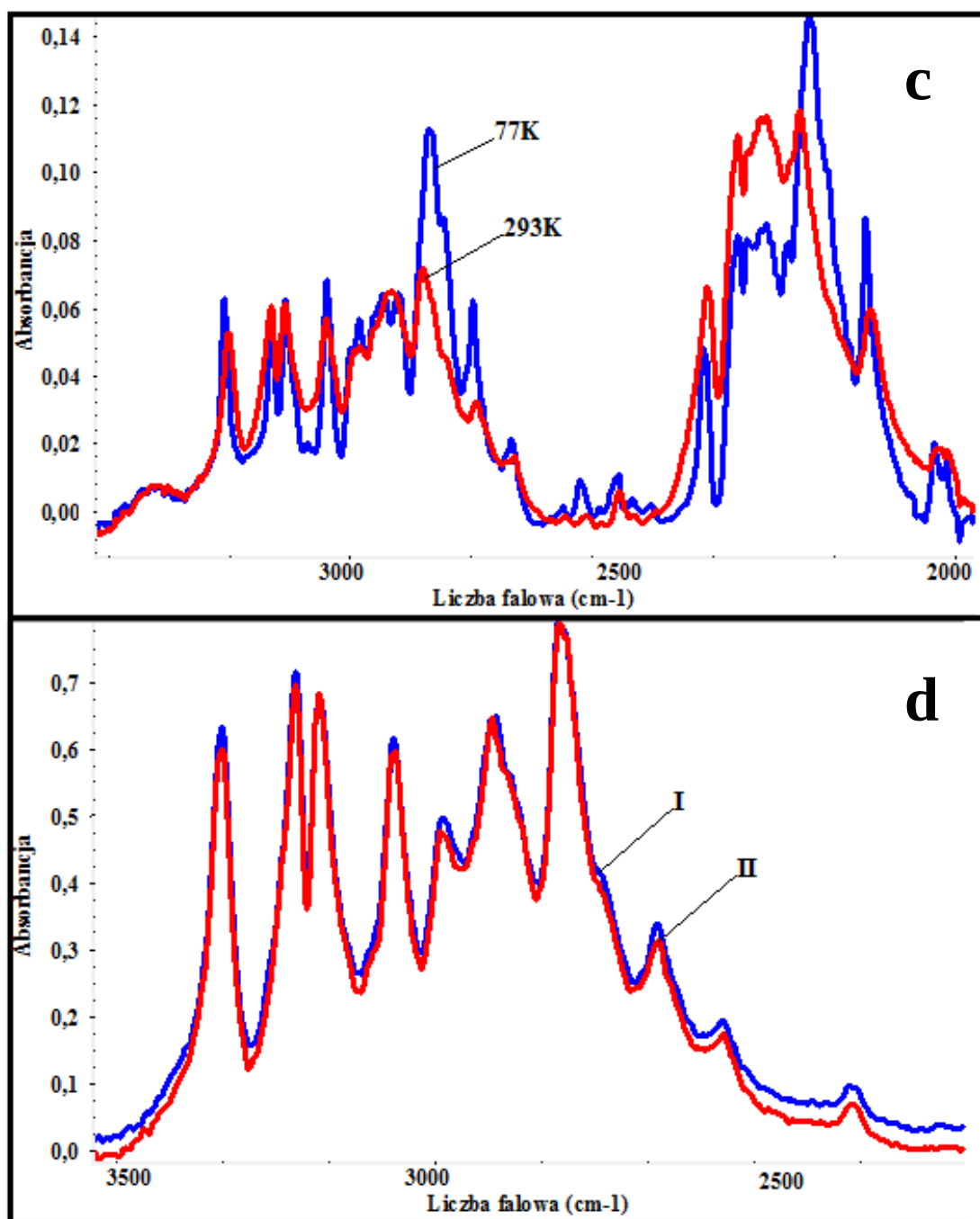
Rozcieńczenie izotopowe **H/D** prowadzi do wygenerowania nowych pasm  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni, usytuowanych przy około  $\sqrt{2}$  razy niższych częstościach niż pasma  $\nu_{N-H}$ . Pasma  $\nu_{N-D}$ , charakteryzują się bardziej wyostrzonym konturem i mniejszą szerokością połówkową, w porównaniu z pasmami  $\nu_{N-H}$ . Pod względem jakościowym, pasma  $\nu_{N-D}$  również dają podobne efekty temperaturowe oraz podobne efekty dichroizmu liniowego. Podobnie, jak w przypadku omówionych wcześniej tetramerów wiązań wodorowych, w przypadku widm w podczerwieni 3,5-dimetylopirazolu również zaobserwowano występowanie zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**.

Pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  oraz  $\nu_{\text{N-D}}$ , charakteryzujące się złożoną strukturą dwugałęziową, dają jakościowo podobne efekty temperaturowe i podobne efekty dichroizmu liniowego. Obniżaniu temperatury towarzyszy bardzo silny wzrost intensywności części długofalowej, zarówno pasma protonowych, jak i deuteronowych drgań rozciągających, natomiast część krótkofalowa obydwu pasm jest mało podatna na zmiany temperatury. Porównanie kształtu konturów pasm „szczytkowych”  $\nu_{\text{N-H}}$ , dla próbek o różnym stopniu wymiany izotopowej, z pasmami  $\nu_{\text{N-H}}$  związku czystego izotopowo, sugeruje zjawisko obsadzenia całego cyklu trimerowego wiązań wodorowych jednakowymi izotopami. Co więcej, pasma „szczytkowe”  $\nu_{\text{N-H}}$ , pomimo stopniowego wzrostu stężenia deuteru w analizowanym monokryształ, ewoluują w ten sam sposób. Dodatkowo, na podstawie otrzymanych wyników badań, w dalszym ciągu obserwuje się w widmach efekty wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych pomiędzy sąsiadującymi wiązaniami wodorowymi.

Powyższe spostrzeżenia w sposób jednoznaczny wskazują na obecność silnych „dynamicznych oddziaływań kooperatywnych”, skutkujących pojawieniem się niekonwencjonalnych sił „przyciągania” pomiędzy jednakowymi izotopami wodoru, w układach cyklicznych trimerów 3,5-dimetylopirazolu. Podsumowując, zjawisko „samoorganizacji izotopowej” **H/D** dotyczy również omawianego układu molekularnego.

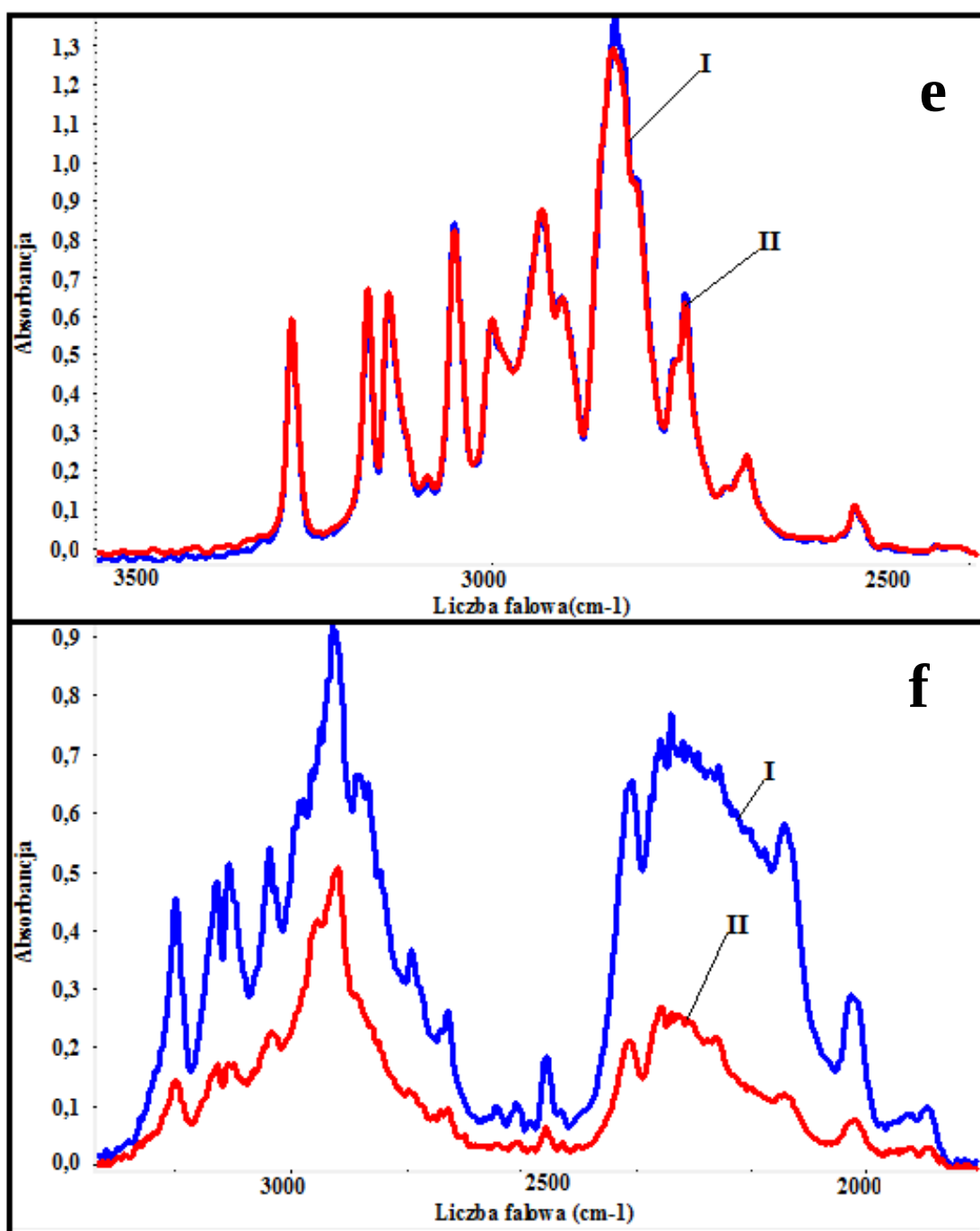


Rys.34a,b. Widmo 3,5-dimetylopirazolu w roztworze  $\text{CCl}_4$  , w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  (Rys.34a.)  
i w pastylce KBr, zmierzone w szerokim zakresie temperatur oraz widmo Ramana (Rys.34b.)

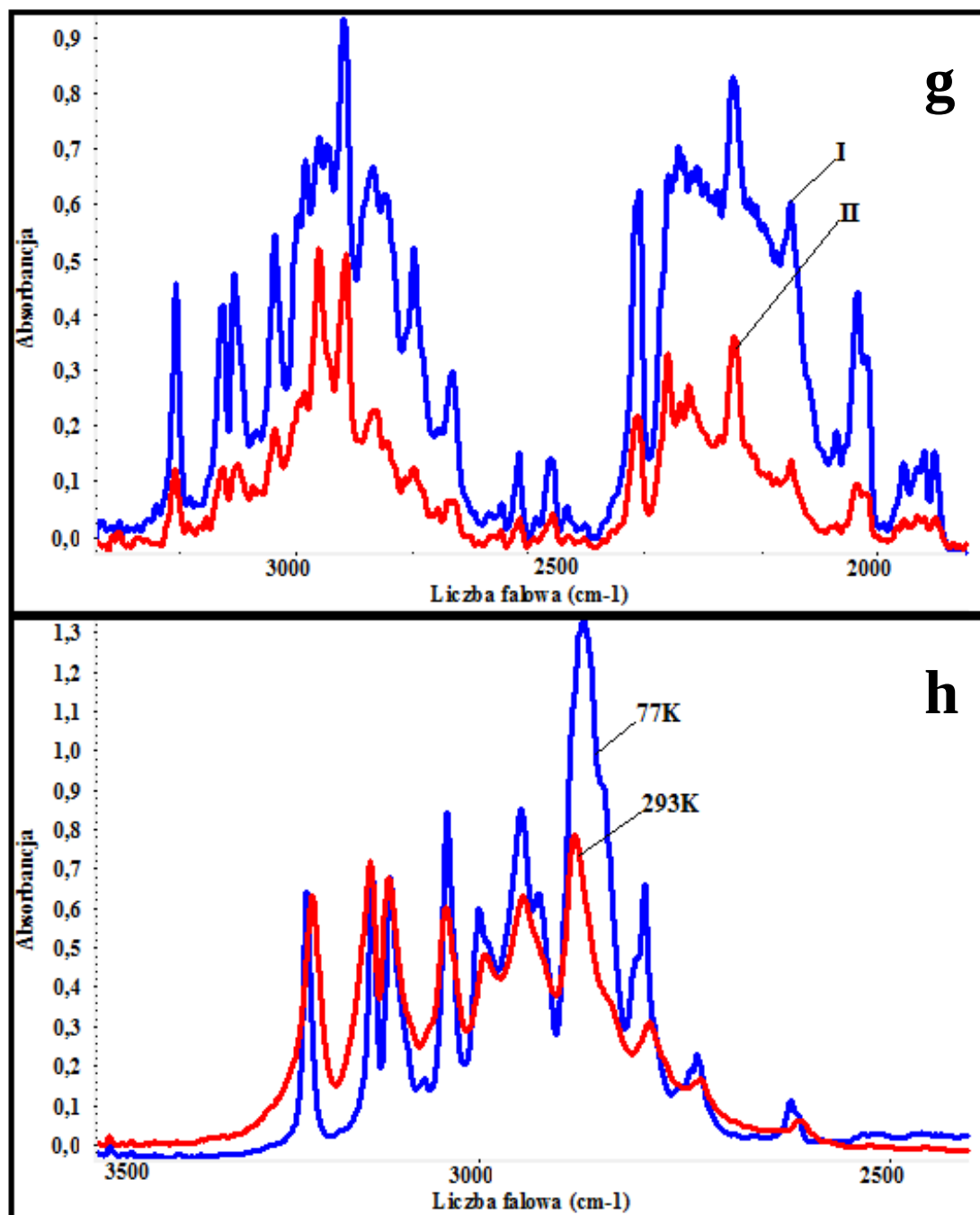


Rys.34c,d. Widmo 3,5-dimetylopirazolu w pastylce KBr, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.34c.) i widmo spolaryzowane w podczerwieni próbki krystalicznej, zmierzone w temperaturze pokojowej, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.34d.)

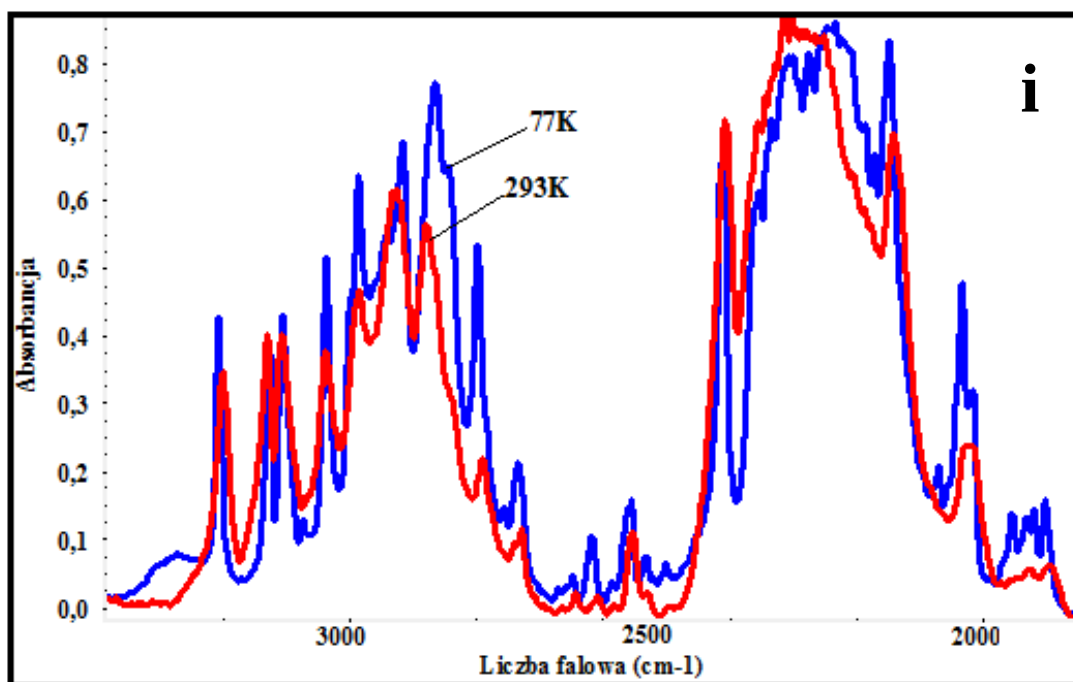




Rys.34e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 3,5-dimetylopirazolu, zmierzone w 77K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.34e.) i w 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys. 34f.)



Rys.34g,h. Widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu 3,5-dimetylopirazolu, zmierzone w 77K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.34g.) i efekt temperaturowy monokryształu zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.34h.)



Rys.34i. Efekt temperaturowy dla kryształu 3,5-dimetylopirazolu, zmierzony w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.34i.)

## 6.2. Oksym acetonu

### 6.2.1. Struktura krystalograficzna oksymu acetonu (AceOxm)

Struktura krystalograficzna oksymu acetonu została wyznaczona i opublikowana w roku 1951 przez Bierleina i Lingafeltera, a ponownie w 2004, roku przez Parsons i wsp. [163-165]. Oksym acetonu krystalizuje w układzie trójskośnym i należy do przestrzennej grupy symetrii  $P\bar{1} \equiv Ci$ . W skład komórki elementarnej wchodzi sześć molekuł ( $Z=6$ ), a jej parametry, wyznaczone w temperaturze 220K, charakteryzują następujące wartości:

$$a = 7,006(2) \text{ \AA}$$

$$b = 10,482(3) \text{ \AA}$$

$$c = 10,580(5) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 60,49(1)^\circ$$

$$\beta = 79,61(3)^\circ$$

$$\gamma = 83,45(1)^\circ$$

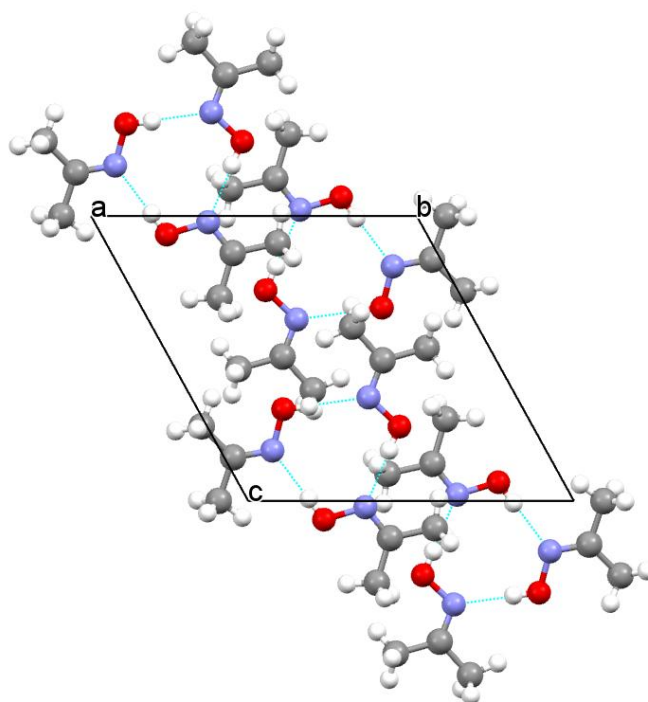
Oksym acetonu formuje trimery wiązań wodorowych typu O-H $\cdots$ N, gdzie atomy tlenu pełnią funkcję donorów, a atomy azotu funkcję akceptorów protonów. Parametry geometryczne wiązań wodorowych, dla cyklicznych trimerów oksymu acetonu, charakteryzują niżej przedstawione wartości:

$$R_{\text{H}\cdots\text{N}} = 1.966, 1.968, \text{ i } 1.974 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{O}\cdots\text{N}} = 2.794, 2.795, \text{ i } 2.798 \text{ \AA}, \angle \text{O-H}\cdots\text{N} = 170.13, 176.34, \text{ i } 178.55^\circ$$

Na **Rys.35.** przedstawiono projekcję sieci krystalicznej oksymu acetonu.

a) rzut na płaszczyznę 'bc'



**Rys.35.** Projekcja sieci krystalicznej oksymu acetonu

## 6.2.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla oksymu acetonu

### 6.2.2.1. Badania wstępne

Badania nad własnościami spektralnymi oksymu acetonu rozpoczęto od pomiarów widm w zakresie podczerwieni, w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika ( $\text{CCl}_4$ ). Otrzymane widmo, w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.36a**. Na załączonym widmie widoczna jest pojedyncza linia spektralna, usytuowana przy częstości  $3607\text{ cm}^{-1}$ , pochodząca od drgań wolnych, niezasocjowanych grup O-H. Szerokie pasmo, z zakresu częstości, od  $2500\text{ cm}^{-1}$  do  $3500\text{ cm}^{-1}$ , jest generowane przez drgania zasocjowanych grup O-H. Struktura pasma ukazuje budowę dwugałęziową, w której część krótkofalowa ( $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) jest bardziej intensywna, w porównaniu z gałęzią długofalową ( $3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ). Gałąź długofalowa pasma  $\nu_{\text{O-H}}$ , w przypadku roztworu AceOxm w czterochlorku węgla, jest węższa i mniej intensywna niż jej odpowiedniczka w widmie próbki polikrystalicznej. Ta pozornie niewielka różnica świadczy o tym, że oksym acetonu, w roztworach niepolarnych rozpuszczalników, formuje cykliczne dimery i trimery wiązań wodorowych, a w fazie krystalicznej, wyłącznie trimery wodorowo związane.

W następnej kolejności dokonano pomiarów widm w zakresie podczerwieni dla oksymu acetonu w postaci próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur. Otrzymane widma, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.36b**. Na widmo próbki polikrystalicznej naniesione zostało widmo Ramana. Na przedstawionych widmach widać, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$  polikryształu wchodzi dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa o częstości  $3200\text{ cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Porównując widma oksymu acetonu, zmierzone dla próbki w postaci pastylki KBr, w temperaturze  $293\text{ K}$  i  $77\text{ K}$  można zauważyć, że znaczny wpływ na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wywiera temperatura. W miarę jej spadku w widmie polikryształu badanego układu zaobserwowano prawie proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Jednakże to gałąź krótkofalowa, będąca gałęzią związaną z przejściami

dozwolonymi przez reguły symetrii, jest najbardziej intensywną komponentą widma. W rezultacie, intensywności obydwu gałęzi spektralnych, wraz ze spadkiem temperatury nieznacznie rosną.

Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem. Widma oksymu acetonu, w zakresie częstości  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.36b.** i **Rys.36c.** Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{O-H}$  na zmiany temperatury, zostają niezmiennie w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Pasma  $\nu_{O-D}$  jest znacznie węższe od pasma  $\nu_{O-H}$ , ale również cechuje się strukturą dwugałęziową.

#### **6.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla monokryształów oksymu acetonu**

Kolejny etap badań nad własnościami spektralnymi AceOxm obejmował pomiary widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, zarówno dla próbek czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.36d.** przedstawiono widma spolaryzowane AceOxm, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$  w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni dla tej samej próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K, przedstawia **Rys.36e.** Spolaryzowane widma AceOxm, dla próbek monokrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{O-H}$  oraz pasm deuteronowych  $\nu_{O-D}$ , w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.36f.** i **Rys.36g.**

#### 6.2.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, dla monokryształów AceOxm

Efekty polaryzacyjne, występujące w widmach w podczerwieni oksymu acetonu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , są efektami polaryzacyjnymi „pierwszego rodzaju”. Składowe polaryzacyjne widm w podczerwieni, występujące przy równoległej orientacji wektora  $E$ , w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych, są najbardziej intensywne. W przypadku prostopadłej orientacji wektora  $E$  względem położenia mostków wodorowych rejestruje się komponenty widma o niższej intensywności.

#### 6.2.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla AceOxm

Efekty temperaturowe dla próbek monokrystalicznych są jakościowo bardzo podobne do efektów temperaturowych występujących w przypadku polikryształów AceOxm. Zmiany temperatury w analogiczny sposób wpływają zarówno na kształt pasm  $\nu_{O-H}$  w widmach w podczerwieni związku czystego izotopowo, jak również na „szczątkowe” pasma  $\nu_{O-H}$ , próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem. Obniżaniu temperatury towarzyszy prawie proporcjonalny wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych. Po osiągnięciu przez badany układ temperatury ciekłego azotu gałąź krótkofalowa cechuje się największą intensywnością, większą od gałęzi długofalowej.

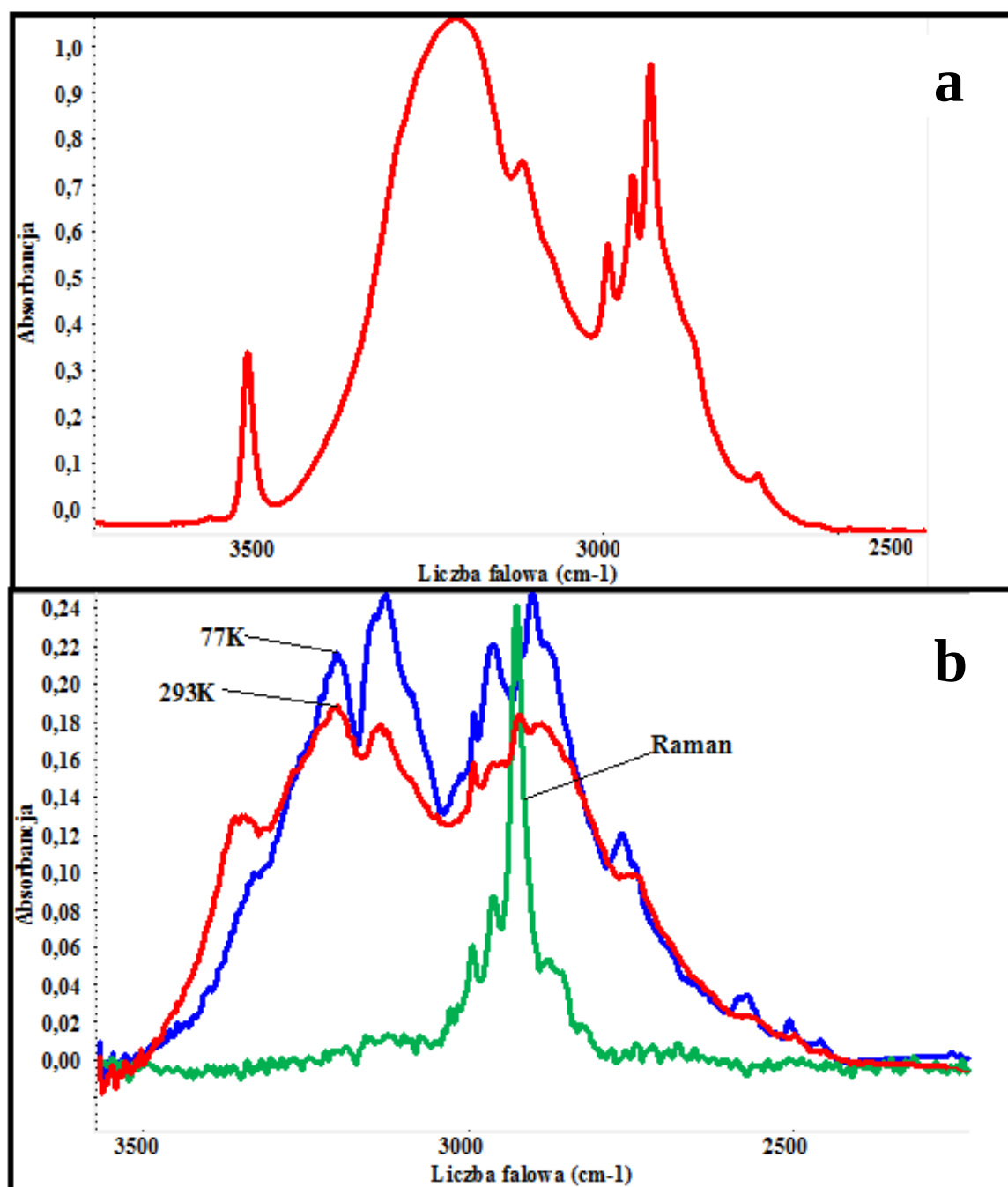
Podobnie, zmiany temperatury różnicują pasmo  $\nu_{O-D}$ , które tak jak pasmo  $\nu_{O-H}$ , składa się z dwóch gałęzi spektralnych. Pomimo tego, że jest ono zdecydowanie węższe w porównaniu z pasmem  $\nu_{O-H}$ , również powstaje w efekcie nakładania się dwóch gałęzi spektralnych, związanych z przejściami do innych stanów wibracyjnie wzbudzonych. Jednocześnie, zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych, zarówno w pasmach  $\nu_{O-H}$  jak i w pasmach „szczątkowych”  $\nu_{O-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{O-D}$ , gdzie efekt ten jest najbardziej widoczny. Na **Rys.36h.** i **Rys.36i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego AceOxm, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.36h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.36i.**).

#### 6.2.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów AceOxm

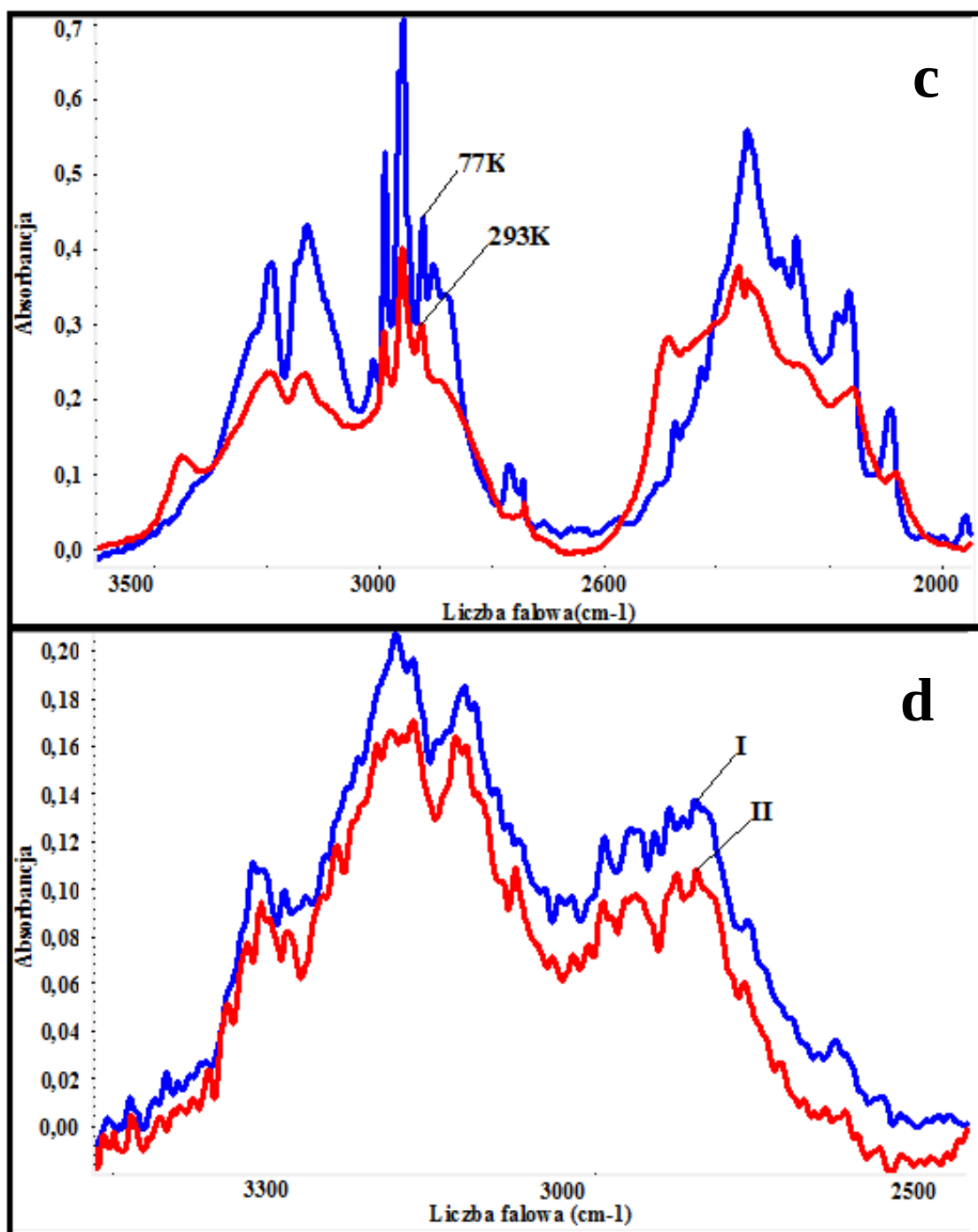
Zastąpienie protonów deuteronami, w mostkach wodorowych, skutkuje wygenerowaniem nowych pasm  $\nu_{O-D}$ , w widmach w podczerwieni. Pasma  $\nu_{O-D}$ , cechuje bardziej wyostrzony kontur i mniejsza szerokość, w porównaniu z pasmami  $\nu_{O-H}$ . Pod względem jakościowym pasma  $\nu_{O-D}$  również dają podobne efekty temperaturowe oraz podobne efekty dichroizmu liniowego. Analiza efektów temperaturowych i polaryzacyjnych, dla „szczytkowych” pasm  $\nu_{O-H}$  oksymu acetonu, potwierdza występowanie zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, czyli nielosowego rozkładu jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych sieci krystalicznej o mieszanym składzie izotopowym **H/D**.

Spektralną konsekwencją zastąpienia protonów deuteronami, jest brak jakichkolwiek zmian w kształcie konturów pasm  $\nu_{O-H}$ , wraz ze wzrostem stopnia wymiany izotopowej **H/D**. Po wymianie izotopowej, zachowana zostaje nie tylko struktura subtelna „szczytkowych” pasm  $\nu_{O-H}$ , ale obserwowane są także podobne własności spektralne: temperaturowe i polaryzacyjne. Opisane wyżej efekty świadczą o nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w wiązaniach wodorowych, obejmującym cały cykl trimerowy.

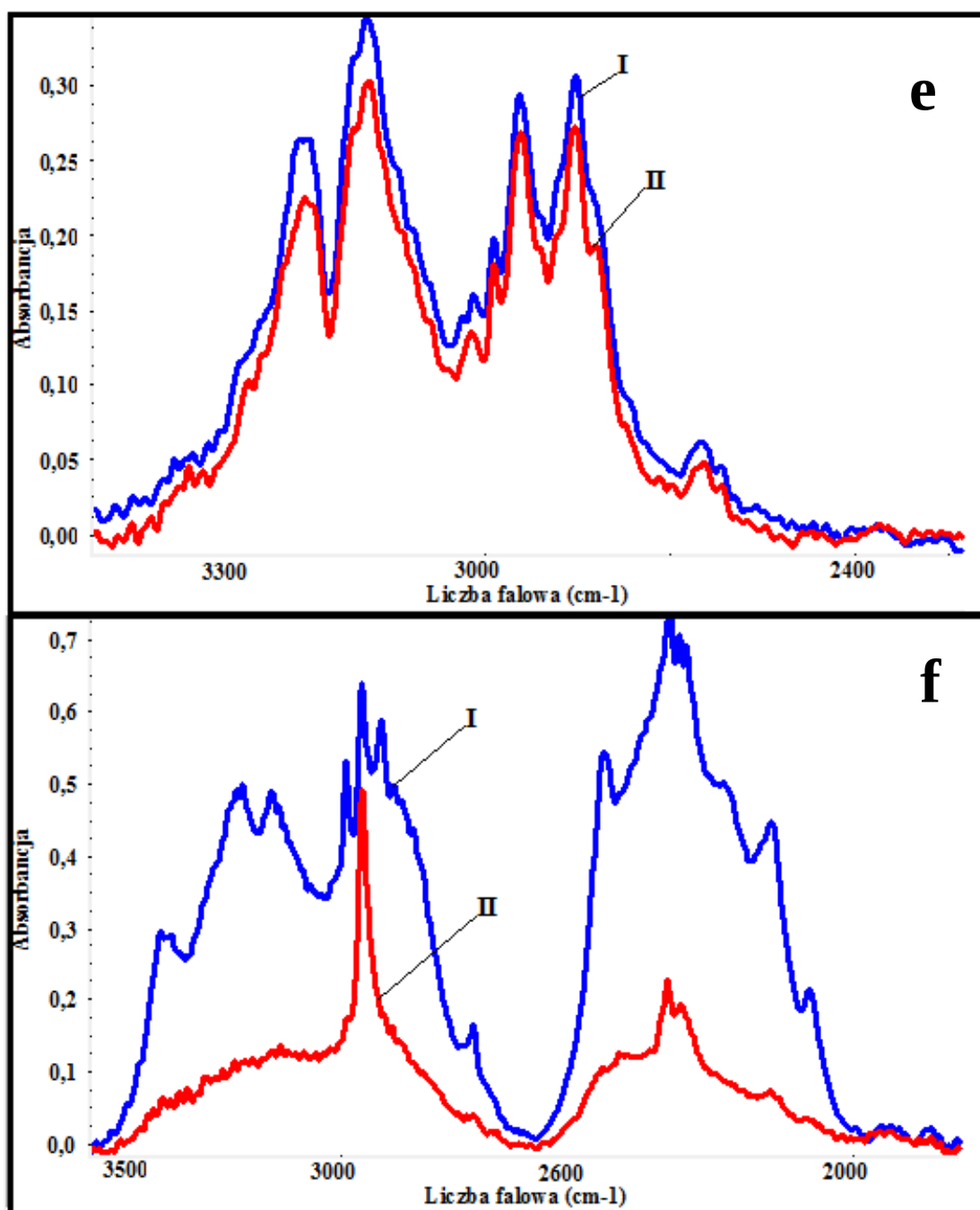




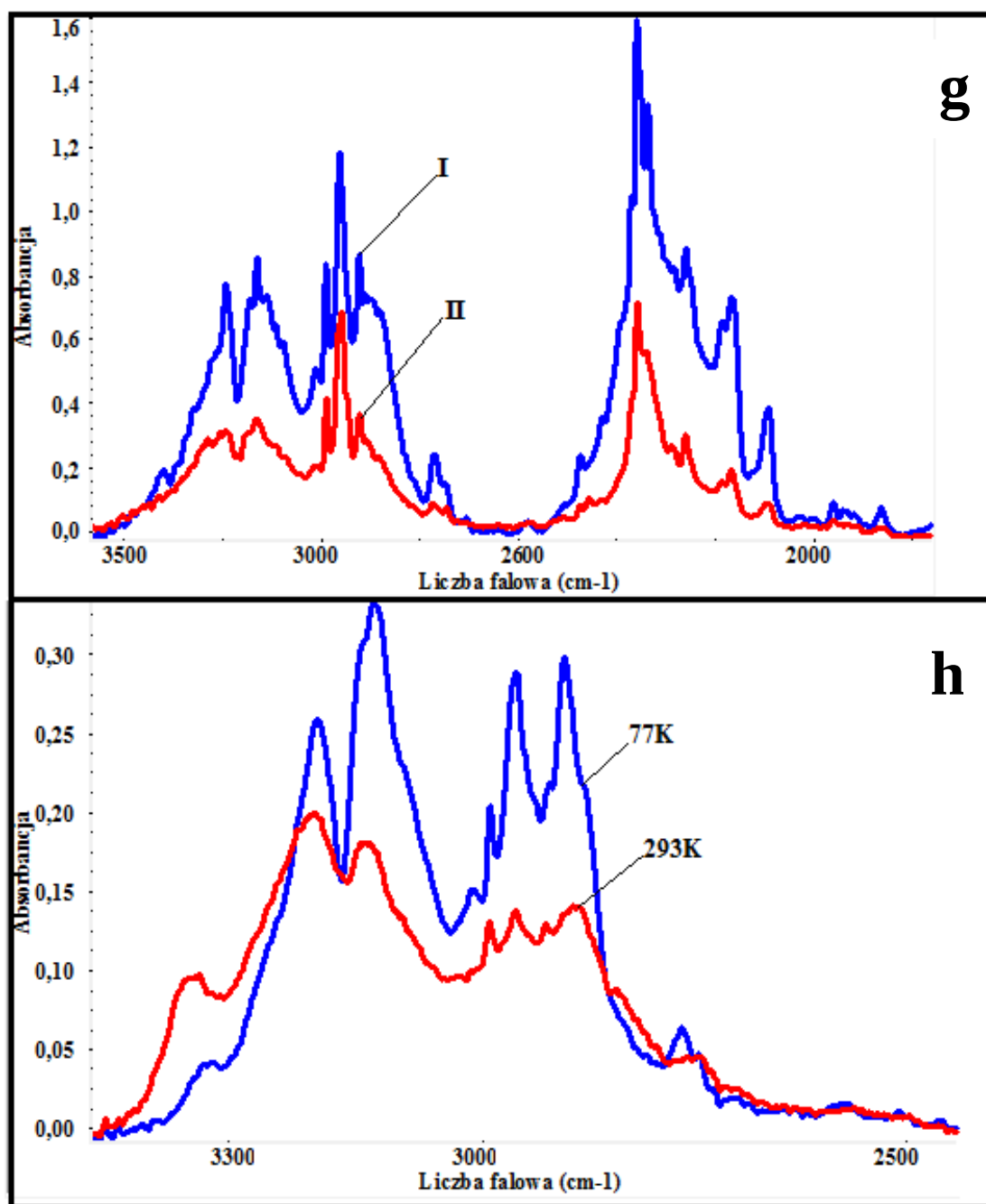
Rys.36a,b. Widmo oksymu acetonu w roztworze CCl<sub>4</sub> w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.36a.) i widmo w pastylce KBr, zmierzone w szerokim zakresie temperatur oraz widmo Ramana (Rys.36b.)



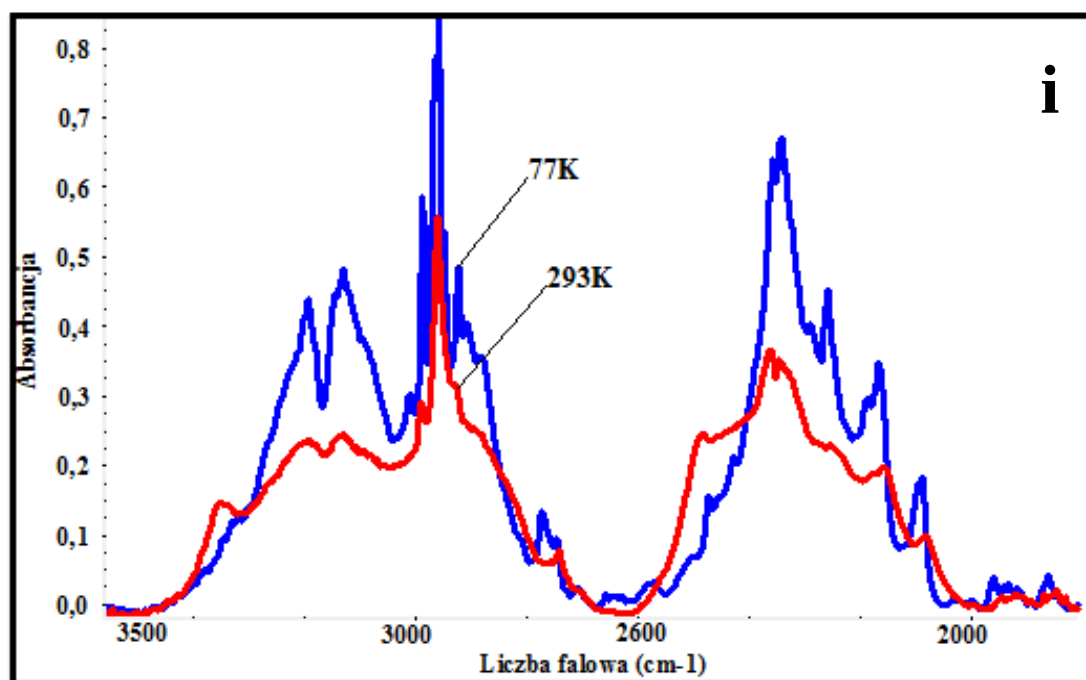
Rys.36c,d. Widmo oksymu acetonu w pastylce KBr w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.36c.) i widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu, zmierzone w 293K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.36d.)



Rys.36e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów oksymu acetonu, zmierzone w 77K w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.36e.) i w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.36f.)



Rys.36g,h. Widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu oksymu acetonu, zmierzone w 77K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.36g.) i efekt temperaturowy dla kryształu zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.36h.)



Rys.36i. Efekt temperaturowy dla monokryształu oksymu acetonu mierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.36i.)

### 6.3. 3,4-Dimetylopirazol

#### 6.3.1. Struktura krystalograficzna 3,4-dimetylopirazolu (3,4-Met<sub>2</sub>Pz)

3,4-dimetylopirazol został po raz pierwszy zsyntezowany przez Elguero i Jacquiera w 1966 roku [166]. W tym samym roku została wyznaczona również jego struktura krystalograficzna. 3,4-Met<sub>2</sub>Pz krystalizuje w układzie trójskośnym i należy do przestrzennej grupy symetrii P1. W skład każdej, asymetrycznej komórki elementarnej wchodzi 12 molekuł tego związku ( $Z=12$ ), a jej parametry wyznaczone w temperaturze 200K posiadają następujące wartości:

$$a = 14,417(1) \text{ \AA}$$

$$b = 12,020(1) \text{ \AA}$$

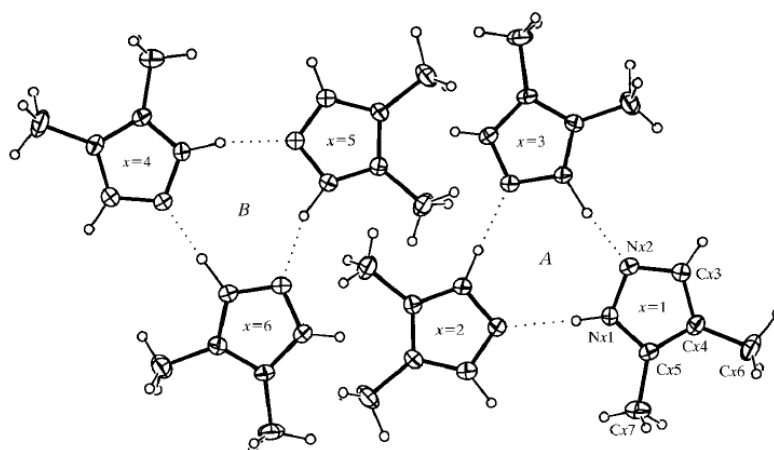
$$c = 12,042(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 119,990(7)^\circ$$

$$\beta = 105,991(7)^\circ$$

$$\gamma = 87,224(10)^\circ$$

Sześć pojedynczych, niezależnych molekuł 3,4-dimetylopirazolu jest połączonych ze sobą za pomocą wiązań typu N-H $\cdots$ N formując dwa układy trimerowe wchodzące w skład jednej komórki elementarnej. Trimery są powiązane wzajemną relacją pseudosymetrii, co przedstawiono na **Rys.37**.



**Rys.37.** Pseudosymetryczny układ trimerów w asymetrycznej komórce sieciowej 3,4-dimetylopirazolu

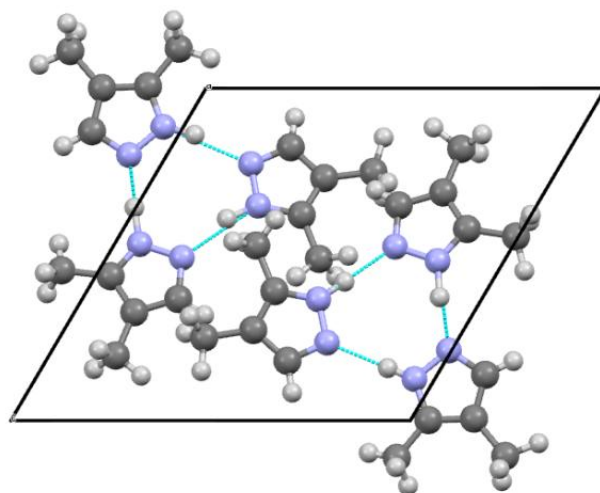
Wiązania wodorowe, tworzące trimery 3,4-dimetylopirazolu, są stosunkowo silnymi wiązaniami. Wartości długości odpowiednich wiązań typu N $\cdots$ N, H $\cdots$ N oraz kąty pomiędzy wiązaniami typu N-H $\cdots$ N zamieszczono w **Tabeli 6**.

**Tabela 6.**  
**Parametry geometryczne wiązań wodorowych w układzie trimerowym 3,4-dimetylopirazolu**

| N-H $\cdots$ N       | H $\cdots$ N(Å) | N $\cdots$ N(Å) | > N-H $\cdots$ N(°) |
|----------------------|-----------------|-----------------|---------------------|
| N11-H11 $\cdots$ N22 | 2,01(5)         | 2,869(3)        | 171(4)              |
| N21-H21 $\cdots$ N32 | 1,88(8)         | 2,871(5)        | 173(5)              |
| N31-H31 $\cdots$ N12 | 1,71(8)         | 2,870(3)        | 173(9)              |
| N41-H41 $\cdots$ N52 | 1,92(6)         | 2,877(3)        | 167(5)              |
| N51-H51 $\cdots$ N62 | 1,86(9)         | 2,868(5)        | 162(4)              |
| N61-H61 $\cdots$ N42 | 1,78(8)         | 2,867(3)        | 163(6)              |

Na **Rys.38.** przedstawiono projekcję sieci krystalicznej 3,4-dimetylopirazolu

a) rzut na płaszczyznę 'ac'



**Rys.38.**Projekcja sieci krystalicznej 3,4-dimetylopirazolu

## 6.3.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3,4-dimetylopirazolu

### 6.3.2.1. Badania wstępne

Początkowo wykonano pomiar widm w podczerwieni 3,4-dimetylopirazolu w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika ( $\text{CCl}_4$ ). Otrzymane widmo, w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.39a**. Na załączonym widmie widoczna jest rozszczepiona linia spektralna, usytuowana przy częstościach 3470 i 3483 $\text{cm}^{-1}$ , generowana przez drgania wolnych, niezasocjowanych grup N-H. Szerokie pasmo, leżące w zakresie częstości od 2600  $\text{cm}^{-1}$  do 3350  $\text{cm}^{-1}$ , jest przypisane drganiom zasocjowanych grup N-H.

Strukturę pasma protonowych drgań rozciągających cechuje budowa dwugałęziowa, dla której część krótkofalowa ( $3350\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) jest mniej intensywna w porównaniu z gałęzią długofalową ( $3000\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ ). Identyczną zależność, pomiędzy kształtem i intensywnością obydwu gałęzi spektralnych, zauważono w przypadku próbek polikrystalicznych 3,4-dimetylopirazolu. Świadczy to o występowaniu cyklicznych trimerów wiązań wodorowych tego związku zarówno w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika, jak i w fazie krystalicznej.

Drugim etapem badań nad własnościami spektralnymi 3,4-dimetylopirazolu była seria pomiarów widm w podczerwieni dla próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur. Otrzymane widma, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  zaprezentowano na **Rys.39b**. Na przedstawionych widmach widać, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{N-H}}$  polikryształu, wchodzi dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa o częstości  $3200\text{ cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Z porównania widm 3,4-dimetylopirazolu, zmierzonych dla próbki w pastylce KBr, w temperaturach 293K i 77K wynika, jak znaczny wpływ na strukturę i charakter widm wywiera temperatura. Podczas obniżania temperatury na widmie polikryształu 3,4-dimetylopirazolu zaobserwowano znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, będącej najbardziej intensywną składową pasma  $\nu_{\text{N-H}}$ , nawet w temperaturze pokojowej, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej. Intensywność gałęzi krótkofalowej obniża się natomiast nieznacznie, a względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury znacząco rośnie. Ponadto, zauważalne jest znaczne podobieństwo w budowie struktury subtelnej obydwu gałęzi spektralnych. Zarówno gałąź krótkofalowa, jak i gałąź długofalowa, składają się z kilku dobrze wykształconych linii spektralnych.

Podobne własności spektralne występują w przypadku próbek polikrystalicznych, rozcieńczonych izotopowo deuterem. Widma 3,4-dimetylopirazolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$  w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, przedstawiono odpowiednio na **Rys.39b**. i **Rys.39c**. Rozkład intensywności, kształt i budowa struktury subtelnej oraz podatność gałęzi spektralnych „szczątkowych” pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  na zmiany temperatury zostają niezmiennie w przypadku próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem. Wąskie pasmo  $\nu_{\text{N-D}}$  również posiada strukturę dwugałęziową.



### 6.3.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla próbek monokrystalicznych 3,4-dimetylopirazolu

Następny etap badań obejmował pomiary widm w podczerwieni 3,4-Met<sub>2</sub>Pz próbek monokrystalicznych. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, zarówno dla próbek czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.39d** przedstawiono widma spolaryzowane 3,4-Met<sub>2</sub>Pz, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{N-H}$  w 293K. Spolaryzowane widma w podczerwieni dla tej samej próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K przedstawia **Rys.39e**. Spolaryzowane widma 3,4-Met<sub>2</sub>Pz dla próbek monokrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz pasm deuteronowych  $\nu_{N-D}$ , w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono odpowiednio na **Rys.39f** i **Rys.39g**.

### 6.3.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3,4-Met<sub>2</sub>Pz

Efekty polaryzacyjne, charakterystyczne dla widm w podczerwieni 3,4-dimetylopirazolu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , to efekty polaryzacyjne „pierwszego rodzaju”. W przypadku równoległej orientacji wektora  $E$ , w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych, otrzymuje się najbardziej intensywne składowe polaryzacyjne. Natomiast, jeśli wektor  $E$  jest zorientowany prostopadle w stosunku do położenia mostków wodorowych, rejestruje się komponenty widma o niższej intensywności.

#### 6.3.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla kryształów 3,4-Met<sub>2</sub>Pz

Efekty temperaturowe, dla próbek monokrystalicznych, są pod względem jakościowym podobne do efektów, występujących w widmach polikryształów 3,4-Met<sub>2</sub>Pz. Ponadto, zmianom temperatury towarzyszy podobna ewolucja kształtu pasm  $\nu_{N-H}$ , w widmach w podczerwieni związku czystego izotopowo, jak również „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$  3,4-dimetylopirazolu, rozcieńczonego izotopowo deuterem. Wraz ze spadkiem temperatury, następuje wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, przy równoczesnym spadku intensywności gałęzi krótkofalowej pasma  $\nu_{N-H}$ . W rezultacie, pogłębia się względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych.

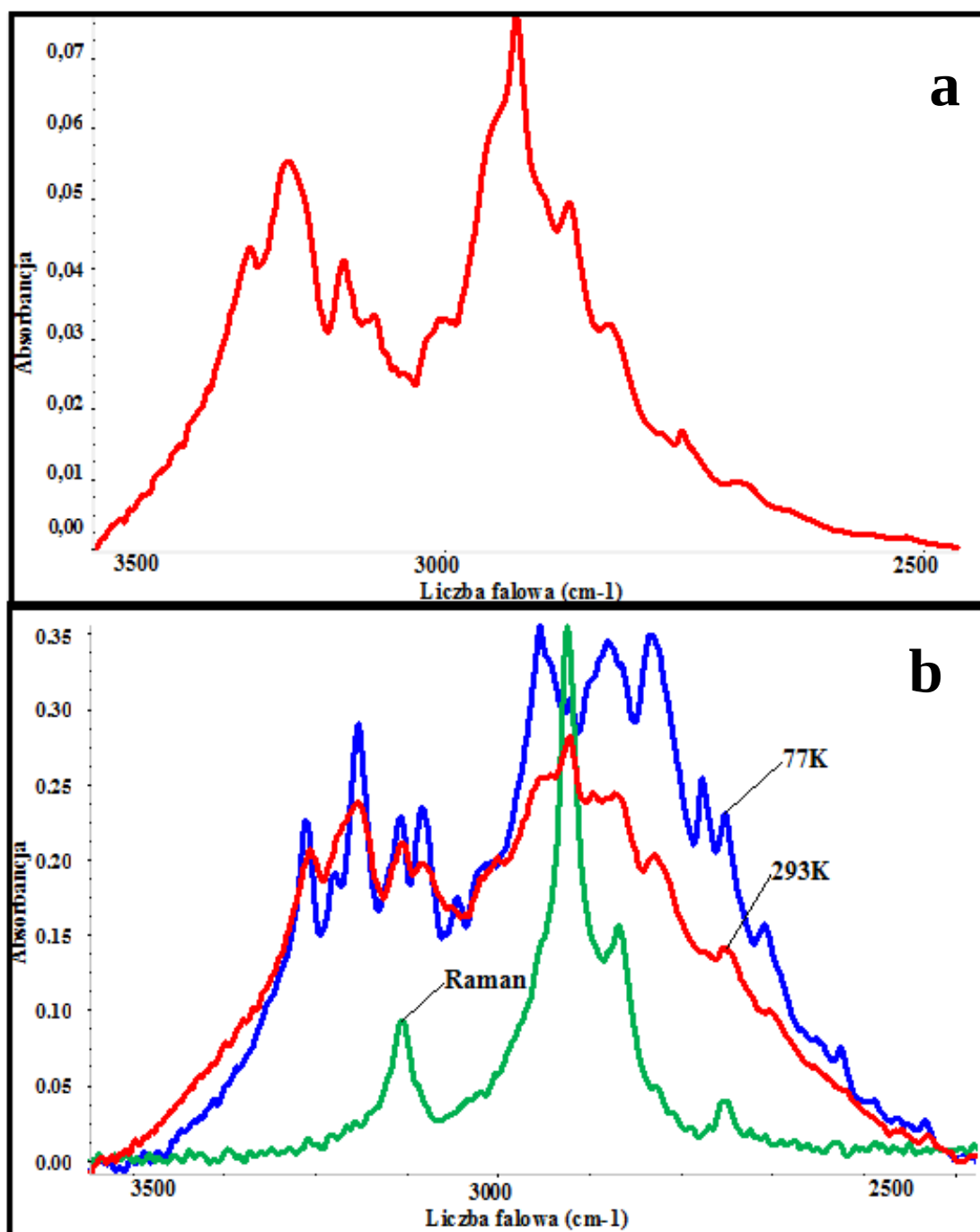
W analogiczny sposób, zmiany temperatury wpływają na pasmo  $\nu_{N-D}$ , charakteryzujące się strukturą dwugałęziową. Jednocześnie, zmianom intensywności towarzyszy wyostrenie linii spektralnych, zarówno w pasmach  $\nu_{N-H}$ , jak i w pasmach „szczytkowych”  $\nu_{N-H}$  oraz w pasmach  $\nu_{N-D}$ . Na **Rys.39h.** i **Rys.39i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego 3,4-Met<sub>2</sub>Pz, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.39h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.39i.**).

#### 6.3.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3,4-Met<sub>2</sub>Pz

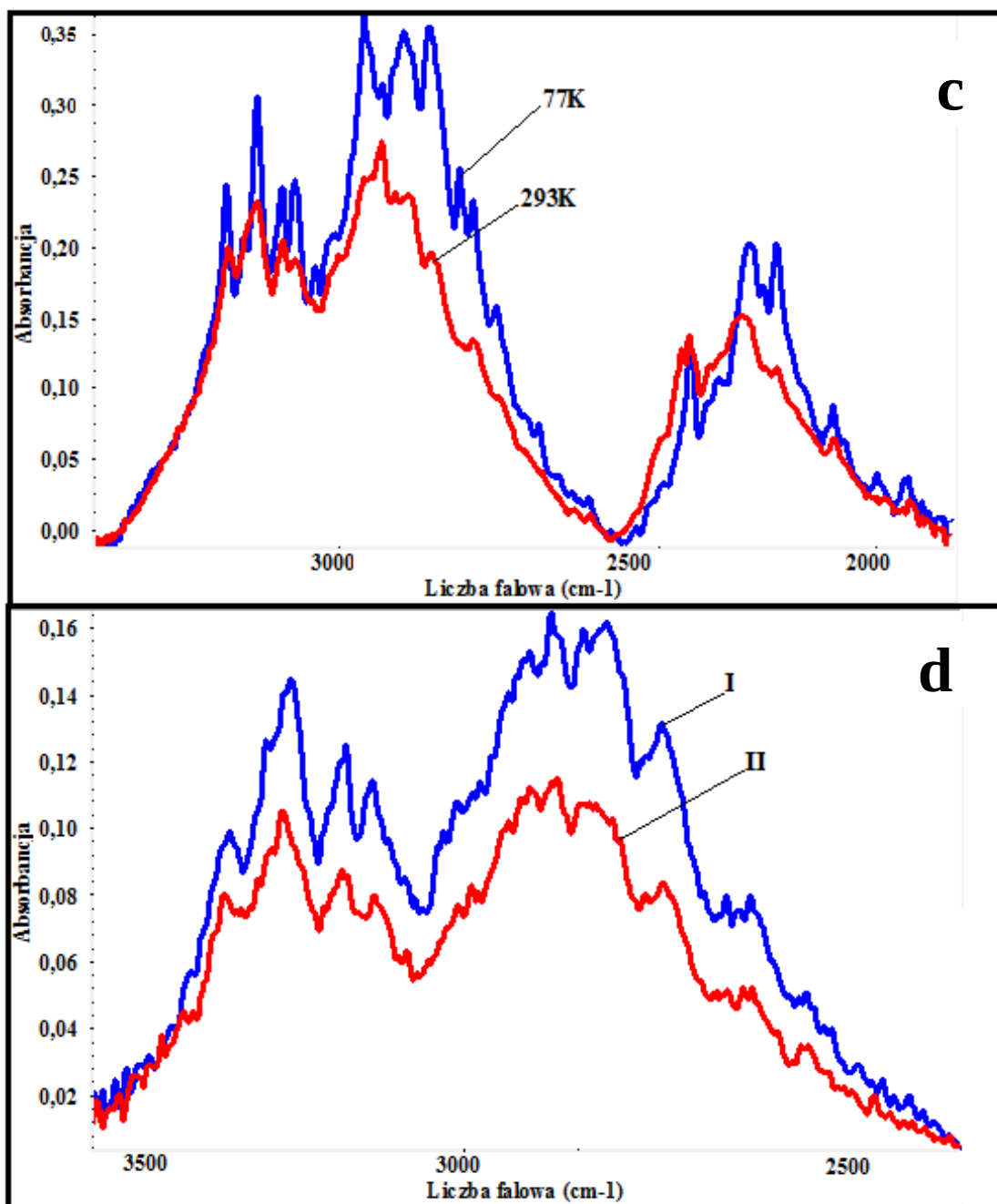
Zastąpienie protonów atomami deuteru, w mostkach wodorowych, implikuje pojawienie się nowych pasm  $\nu_{N-D}$  w widmach w podczerwieni, występujących przy około  $\sqrt{2}$  razy niższych częstościach niż pasma  $\nu_{N-H}$ . Pasma  $\nu_{N-D}$ , najczęściej charakteryzują się bardziej wyostrzonymi konturami i mniejszymi szerokościami w porównaniu z pasmami  $\nu_{N-H}$ . W wyniku wymiany izotopowej zachowana zostaje struktura subtelna „szczytkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , a także obserwowane są jakościowo podobne spektralne efekty temperaturowe i polaryzacyjne. Jak już nadmieniono, w przypadku 3,4-dimetylopirazolu, częściowa wymiana izotopowa **H/D** również generuje niekonwencjonalny efekt izotopowy, polegający na pojawieniu się nowego pasma, o mniejszej szerokości połówkowej oraz usytuowanego przy niższych częstościach w stosunku do pasma  $\nu_{N-H}$  o ok. 1,35 razy. Pasma to odpowiada drganiom rozciągającym wiązania **N-D** w mostkach deuterowych. Jednakże, na szczególną uwagę zasługuje efekt

izotopowy **H/D**, polegający na braku jakichkolwiek zmian w kształtach pasm protonowych drgań rozciągających, pomimo wzrostu stopnia rozcieńczenia izotopowego **H/D** w mostkach wodorowych, w sieci krystalicznej badanego układu. W dalszym ciągu, „szczętkowe” pasma protonowych drgań rozciągających, składają się z bardziej intensywnej gałęzi długofalowej, charakteryzującej się zwartą strukturą oraz mniej intensywnej gałęzi krótkofalowej. Ponadto, własności spektralne pasm  $\nu_{N-D}$ , rozpatrywanego układu trimerowego nie ulegają żadnym zmianom. Zachowana zostaje struktura subtelna „szczętkowych” pasm  $\nu_{N-H}$ , a także podobne własności spektralne, zarówno temperaturowe, jak i polaryzacyjne.

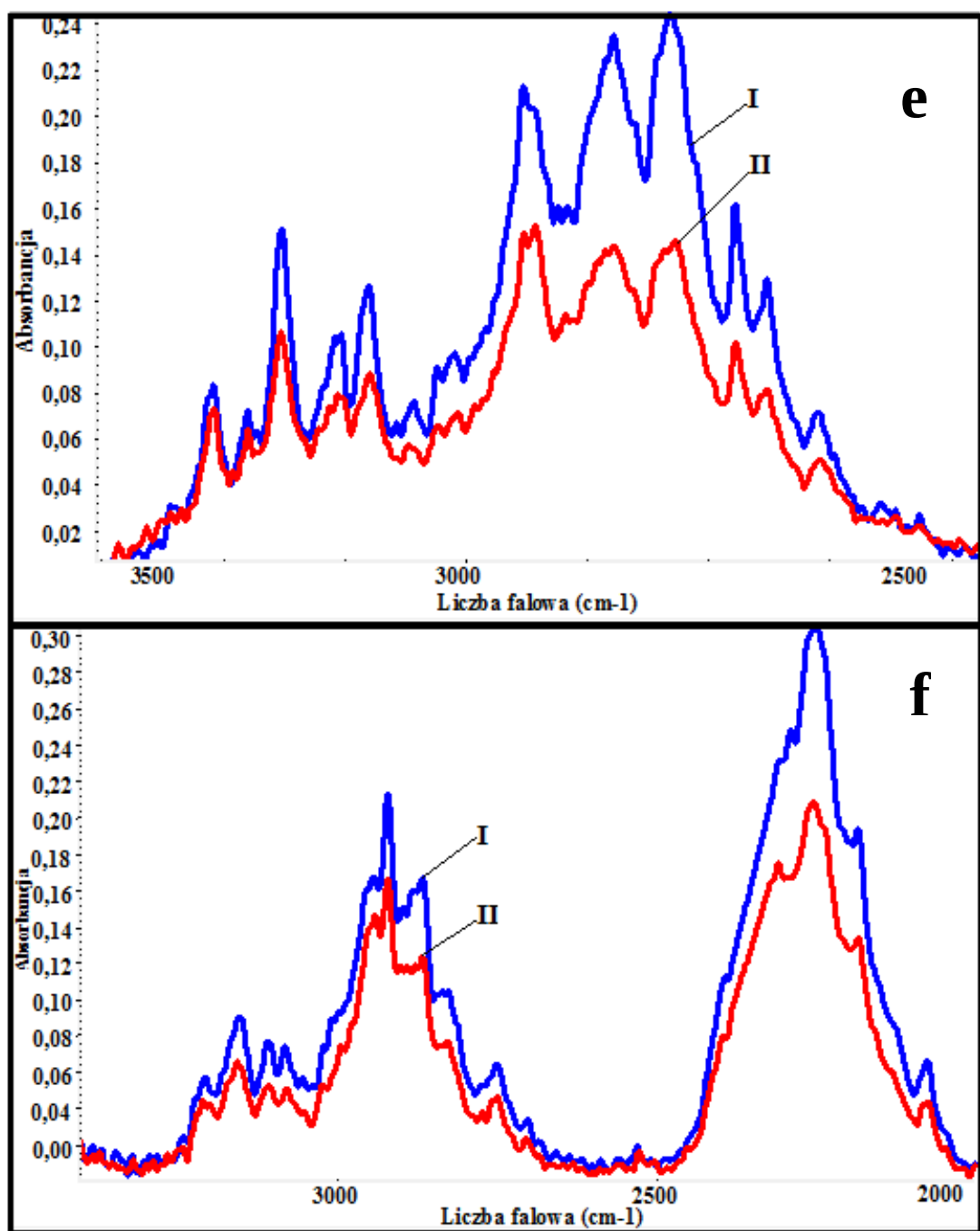
Opisane wyżej efekty jednoznacznie wskazują na obecność zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, polegającego na nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych sieci krystalicznej 3,4-dimetylopirazolu. Zarówno protony, jak i deuterony podlegają specyficznym i niekonwencjonalnym siłom wzajemnego „przyciągania”, co w rezultacie prowadzi do ich grupowania się w swoim najbliższym sąsiedztwie, nawet przy wysokim stopniu rozcieńczenia izotopowego **H/D**. Wymiana izotopowa dotyczy w tym przypadku całego cyklu trimerowego.



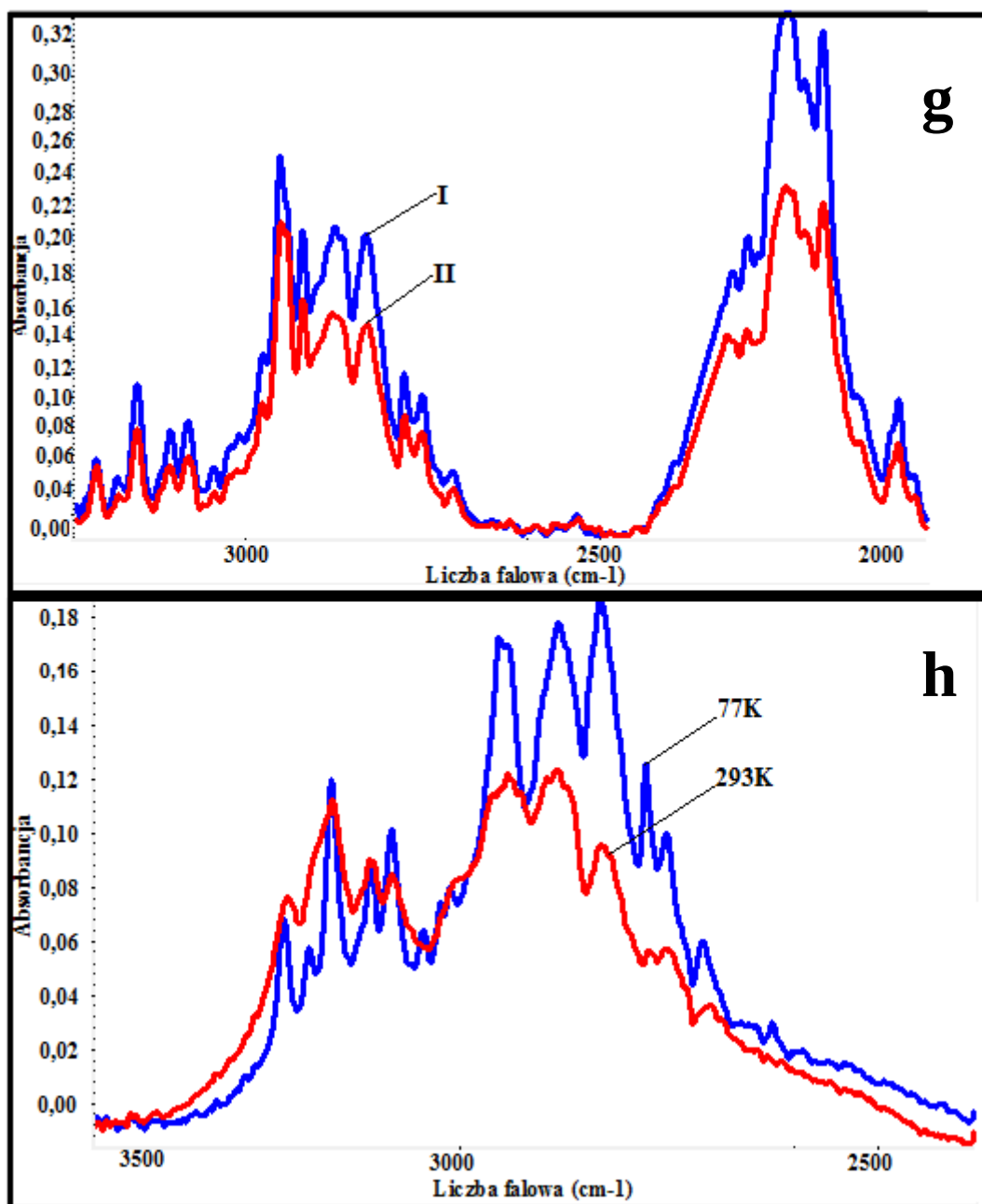
Rys.39a,b. Widmo 3,4-dimetylopirazolu w  $\text{CCl}_4$  w zakresie częstości pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  (Rys.39a.) i widmo w pastylce KBr, zmierzone w szerokim zakresie temperatur oraz widmo Ramana (Rys.39b.)



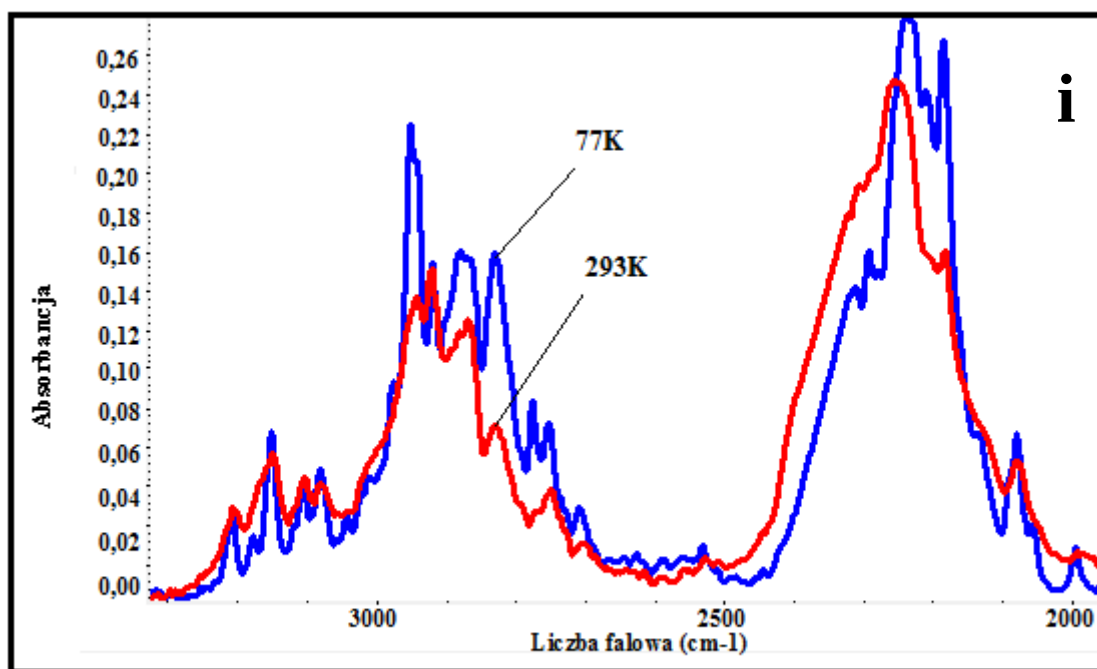
Rys.39c,d. Widmo 3,4-dimetylopirazolu w pastylce KBr, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.39c.) i widmo spolaryzowane w podczerwieni w 293K dla monokryształu, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.39d.)



Rys.39e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów 3,4-dimetylopirazolu, zmierzone w 77K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.39e.) i w 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.39f.)



Rys.39g,h. Widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu 3,4-dimetylopirazolu, w 77K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.39g.) i efekt temperaturowy dla monokryształu, zmierzony zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$  (Rys.39h.)



Rys.39i. Efekt temperaturowy dla monokryształu 3,4-dimetylopirazolu, zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$  (Rys.39i.)

## 6.4. Oksym cykloheksanonu

### 6.4.1. Struktura krystalograficzna oksymu cykloheksanonu

Struktura krystalograficzna oksymu cykloheksanonu została ustalona po raz pierwszy w 1956 roku (Okaya i wsp.), a następnie powtórnie określona przez Paulo R. Olivato i wsp.(2001) oraz Martina Lutza i wsp.(2003) [167,168]. Oksym cykloheksanonu krystalizuje w układzie trygonalnym i należy do przestrzennej grupy symetrii P3. Pojedyncza, asymetryczna komórka elementarna zawiera 18 molekuł związku ( $Z=18$ ), tworzących sześć trimerów związanych wodorowo, za pomocą wiązań typu  $O-H \cdots N$ . Parametry komórki elementarnej zostały wyznaczone w temperaturze 100K i przyjmują następujące wartości:

$$a=20.9830(3)\text{\AA}$$

$$b=20.9830(3)\text{\AA}$$



$$c=7.6210(3)\text{\AA}$$

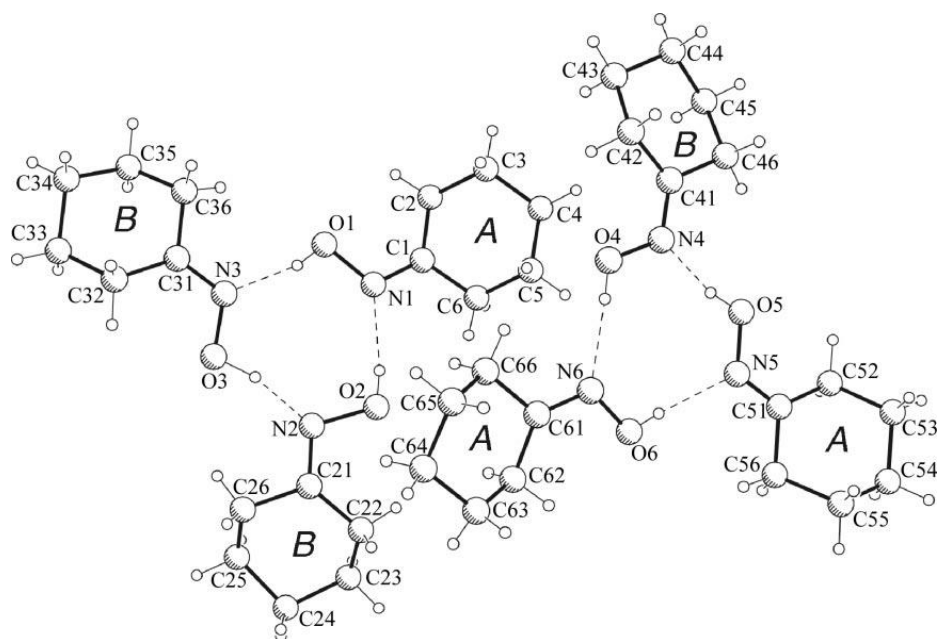
$$\beta=90^\circ$$

Wiązania wodorowe tworzące układy trimerowe oksymu cykloheksanonu są wiązaniami średniej mocy. Wartości długości odpowiednich wiązań typu O $\cdots$ N, H $\cdots$ N oraz kąty pomiędzy wiązaniami typu O-H $\cdots$ N zamieszczono w **Tabeli 7**.

**Tabela 7.**  
**Parametry geometryczne wiązań wodorowych w układzie trimerowym oksymu cykloheksanonu**

| O-H $\cdots$ N    | H $\cdots$ N( $\text{\AA}$ ) | O $\cdots$ N( $\text{\AA}$ ) | > O-H $\cdots$ N( $^\circ$ ) |
|-------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| O1-H1 $\cdots$ N3 | 1,94                         | 2,762(8)                     | 165                          |
| O2-H2 $\cdots$ N1 | 2,06                         | 2,862(9)                     | 167                          |
| O3-H3 $\cdots$ N2 | 1,72                         | 2,755(7)                     | 166                          |
| O4-H4 $\cdots$ N6 | 1,98                         | 2,799(6)                     | 176                          |
| O5-H5 $\cdots$ N4 | 1,86                         | 2,783(6)                     | 168                          |
| O6-H6 $\cdots$ N5 | 1,96                         | 2,737(9)                     | 175                          |

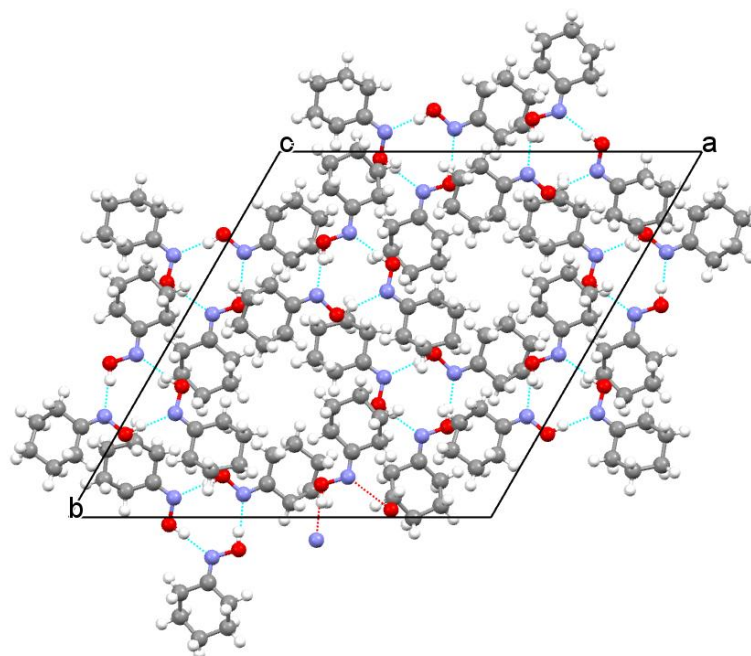
Na **Rys.40**. przedstawiono możliwą z punktu widzenia reguł symetrii konformacje trimerów oksymu cykloheksanonu w komórce sieciowej. Oś trójkrotna, teoretycznie występująca w centrum trimerów, nie może być uwzględniana z uwagi na istnienie różnych konformacji przestrzennych pierścieni heksylowych.



**Rys.40.** Układ trimerów oksymu cykloheksanonu w komórce elementarnej

Poniżej przedstawiono projekcję sieci krystalicznej oksymu cykloheksanonu.

a) rzut na płaszczyznę 'ab'



**Rys.41.** Projekcja sieci krystalicznej oksymu cykloheksanonu

## 6.4.2. Wyniki pomiarów spektralnych w podczerwieni dla kryształów oksymu cykloheksanonu

### 6.4.2.1. Badania wstępne

W początkowej fazie badań, nad własnościami spektralnymi oksymu cykloheksanonu dokonano pomiarów widm w zakresie podczerwieni badanego układu trimerowego, w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika ( $\text{CCl}_4$ ). Otrzymane widmo, w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.42a**. Linia spektralna o częstości  $3600\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od drgań wolnych, niezasocjowanych grup O-H. Szerokie pasmo leżące w zakresie częstości od  $3100\text{ cm}^{-1}$  do  $3500\text{ cm}^{-1}$ , przypisane jest drganiom zasocjowanych grup O-H.

Dla struktury pasma, protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$  charakterystyczna jest budowa dwugałęziowa, dla której część krótkofalowa ( $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ) jest bardziej intensywna, w porównaniu z gałęzią długofalową ( $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ). Odwrotną zależność pomiędzy kształtem i intensywnością obydwu gałęzi spektralnych zauważono w przypadku próbek polikrystalicznych oksymu cykloheksanonu. Świadczy to o występowaniu cyklicznych dimerów wiązań wodorowych tego związku w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika, oraz cyklicznych trimerów związku w fazie stałej.

Na dalszym etapie badań, dokonano serii pomiarów widm w zakresie podczerwieni badanego układu trimerowego, dla próbek polikrystalicznych w pastylkach KBr, w szerokim zakresie temperatur. Otrzymane widma, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$ , zaprezentowano na **Rys.42b**. Dodatkowo, na widmo polikryształu naniesiono widmo Ramana. Na przedstawionych widmach widać, że w skład pasma protonowych drgań rozciągających  $\nu_{\text{O-H}}$  polikryształu wchodzić dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa o częstości  $3200\text{ cm}^{-1}$  i gałąź długofalowa o częstości  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Porównanie widm oksymu cykloheksanonu, zmierzonych dla próbki w pastylce KBr, w temperaturach  $293\text{ K}$  i  $77\text{ K}$ , nasuwa przypuszczenie, że zmiany temperatury wywierają znaczący wpływ na strukturę i charakter widm oraz na względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych. W miarę spadku temperatury na widmie

polikryształu oksymu cykloheksanonu, czystego izotopowo, zaobserwowano znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej pasma  $\nu_{O-H}$ . Intensywność gałęzi krótkofalowej rośnie natomiast nieznacznie, a względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych wraz ze spadkiem temperatury wzrasta. Ponadto zauważalne są istotne rozbieżności, dotyczące struktury subtelnej obydwu gałęzi spektralnych dla pasm protonowych i deutronowych drgań rozciągających, jakie pojawiają się w miarę obniżania temperatury. Otrzymane widma w zakresie częstości deutronowych drgań rozciągających  $\nu_{O-D}$  zaprezentowano na **Rys.42c**.

#### **6.4.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla monokryształów oksymu cykloheksanonu**

Kolejny etap badań obejmował pomiary widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych. Pomiary widm wykonano w szerokim zakresie temperatur (293K-77K), z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego, zarówno dla próbek czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem. Na **Rys.42d**, przedstawiono widma spolaryzowane omawianego związku, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków polaryzacji promieniowania podczerwonego. Prezentowane widma obejmują zakres protonowych drgań rozciągających  $\nu_{O-H}$ , w 293K. Spolaryzowane widma podczerwone dla tej samej próbki monokrystalicznej, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K przedstawia **Rys.42e**. Spolaryzowane widma dla próbek monokrystalicznych rozcieńczonych izotopowo deuterem, w zakresie częstości pasm „szczątkowych”  $\nu_{O-H}$  oraz pasm deutronowych  $\nu_{O-D}$ , w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono odpowiednio na **Rys.42f** i **Rys.42g**.

#### **6.4.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów oksymu cykloheksanonu**

Efekty polaryzacyjne, otrzymane dla widm oksymu cykloheksanonu, w zakresie częstości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , są efektami polaryzacyjnymi „pierwszego rodzaju”. Najbardziej intensywne składowe polaryzacyjne widm w podczerwieni występują przy prawie równoległej orientacji wektora pola elektrycznego  $E$ , w stosunku do ułożenia wiązań wodorowych. Natomiast dla prostopadłej orientacji wektora  $E$ , względem położenia mostków wodorowych, rejestruje się komponentę widma o niższej intensywności. Wraz ze spadkiem temperatury, omawiane wyżej efekty polaryzacyjne stają się coraz bardziej wyraźne.

#### **6.4.2.4. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni dla kryształów oksymu cykloheksanonu**

Monokryształy oksymu cykloheksanonu dają jakościowo bardzo podobne efekty temperaturowe, w stosunku do efektów temperaturowych, występujących w przypadku polikryształów tego związku. Ewolucja kształtu pasma  $\nu_{O-H}$ , przebiega w odmienny sposób niż w przypadku pasma  $\nu_{O-D}$ . Dla próbki czystej izotopowo, spadkowi temperatury towarzyszy efekt spektralny, charakteryzujący się znacznym wzrostem intensywności gałęzi długofalowej, przy równoczesnym, stosunkowo niewielkim, wzroście intensywności gałęzi krótkofalowej.

Odmienna sytuacja ma miejsce w przypadku pasm  $\nu_{O-D}$ . Dla nich, spadek temperatury generuje efekty spektralne, odwrotne pod względem jakościowym, w stosunku do efektów temperaturowych charakterystycznych dla pasm protonowych drgań rozciągających. W tym przypadku, obniżaniu temperatury towarzyszy znaczny wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej, przy równoczesnym, nieznacznym wzroście intensywności gałęzi długofalowej.

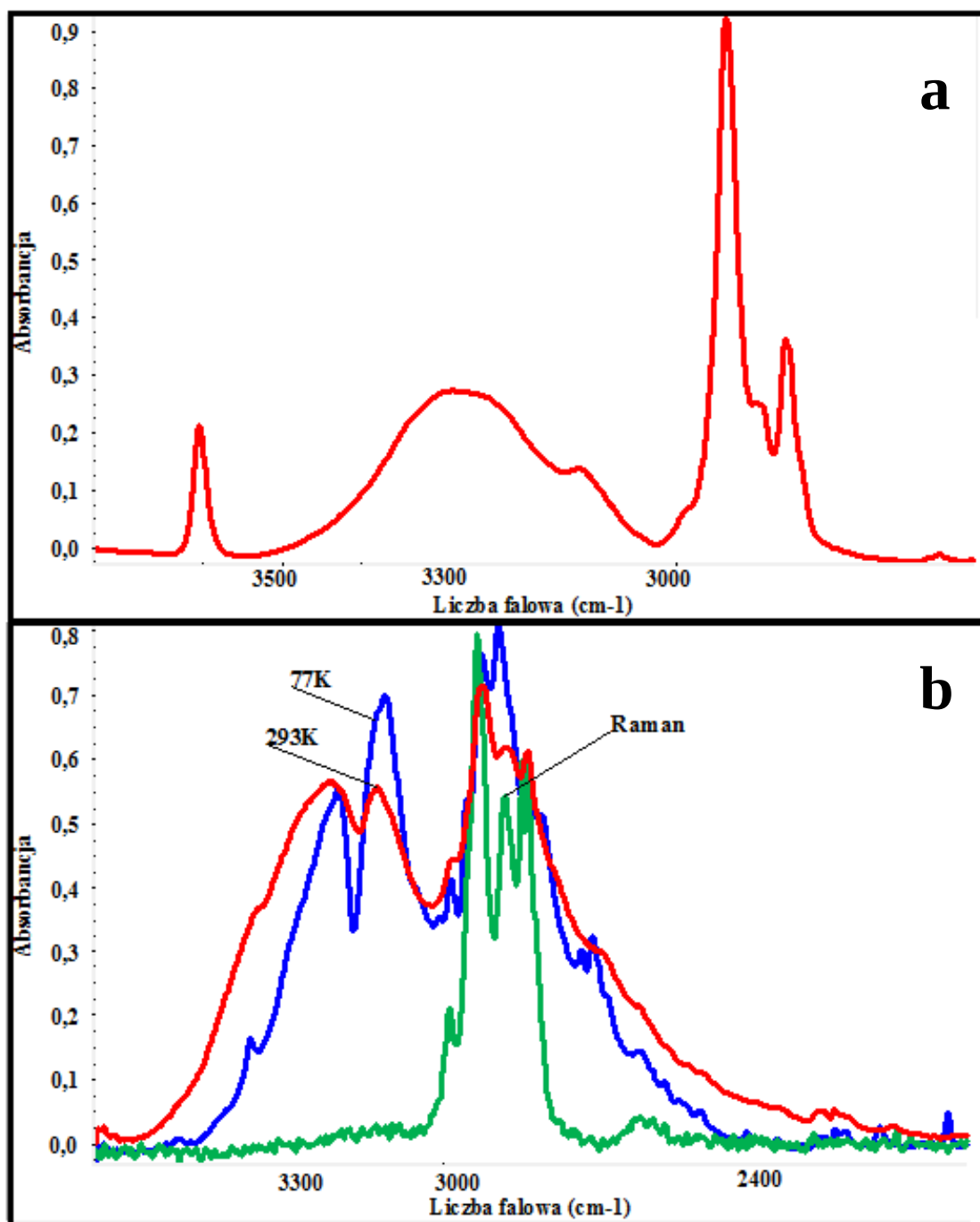
Różnice, dotyczące efektów temperaturowych próbek o różnym składzie izotopowym, sugerują istnienie ścisłej zależności pomiędzy efektami spektralnymi a składem izotopowym mostków wodorowych cykli trimerowych oksymu cykloheksanonu. Na **Rys.42h.** i **Rys.42i.** przedstawiono efekty temperaturowe w widmach

wiązania wodorowego oksymu cykloheksanonu, zarówno dla próbek czystych izotopowo (**Rys.42h.**), jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem (**Rys.42i.**).

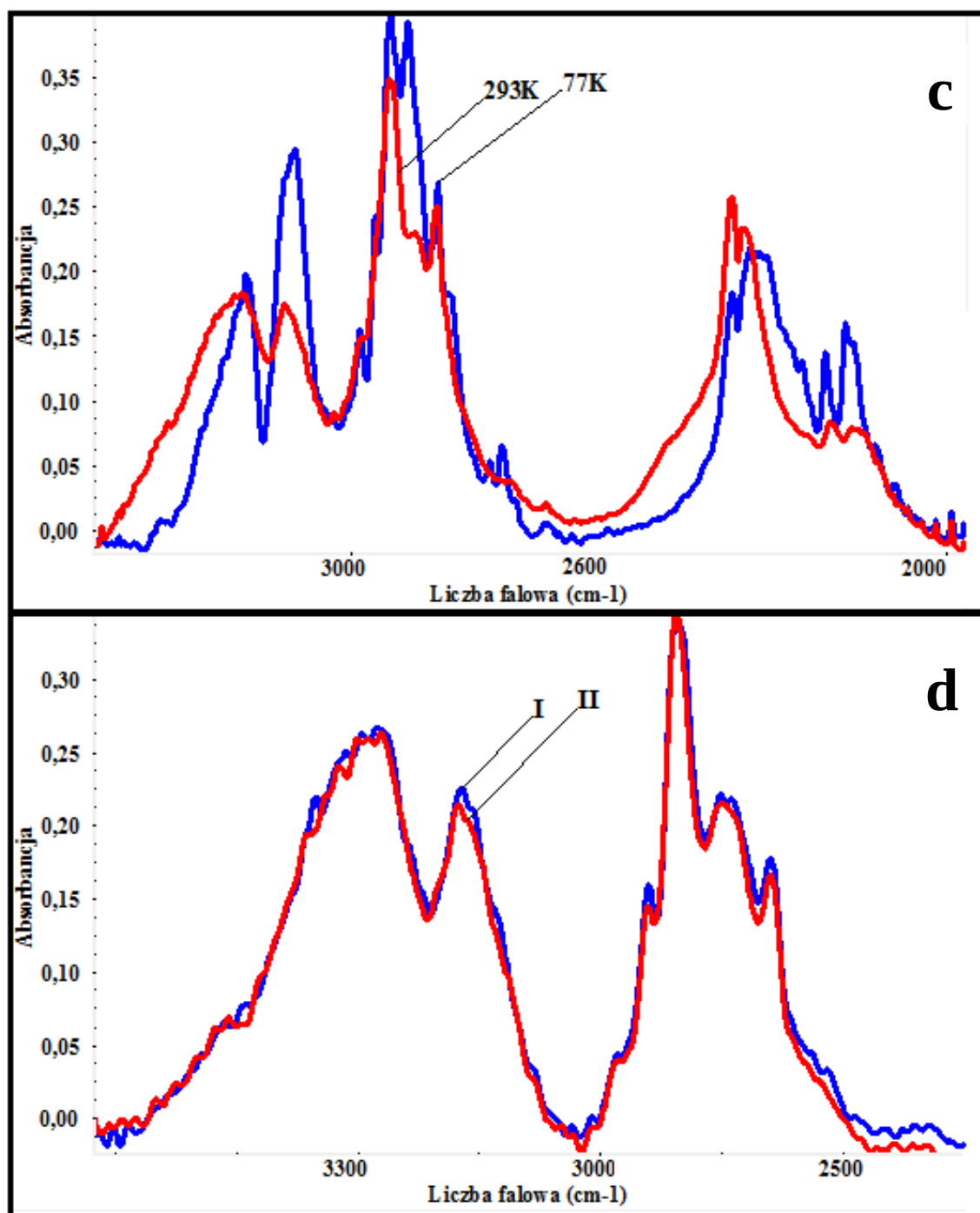
#### **6.4.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów oksymu cykloheksanonu w podczerwieni**

W wyniku rozcieńczenia izotopowego **H/D** generowane są, nie tylko nowe pasma  $\nu_{O-D}$  w widmach w podczerwieni, ale również ma miejsce niezwykła ewolucja temperaturowa tych pasm. Pod względem jakościowym, pasma  $\nu_{O-D}$  charakteryzują się odmiennymi efektami temperaturowymi oraz podobnymi efektami dichroizmu liniowego, w stosunku do pasm protonowych drgań rozciągających. Analiza efektów temperaturowych i polaryzacyjnych dla „szczątkowych” pasm  $\nu_{O-H}$  potwierdza występowanie zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**, czyli nielosowej dystrybucji jednakowych izotopów wodoru, w mostkach wodorowych sieci krystalicznej o mieszanym składzie izotopowym **H/D**.

Spektralną konsekwencją zastąpienia części protonów atomami deuteru, jest brak jakichkolwiek zmian w kształcie konturów „szczątkowych” pasm  $\nu_{O-H}$ , wraz ze wzrostem stopnia wymiany izotopowej **H/D**. Pomimo rozcieńczenia izotopowego zachowana zostaje struktura subtelna „szczątkowych” pasm  $\nu_{O-H}$ . Obserwowane są także podobne własności polaryzacyjne. Zmiany w kształcie pasm deutronowych drgań rozciągających dotyczą tylko efektów temperaturowych. Opisane efekty spektralne świadczą o nielosowym rozkładzie jednakowych izotopów wodoru w wiązaniach wodorowych całego cyklu, gdyż to właśnie one są atrybutami blisko położonych względem siebie protonów.

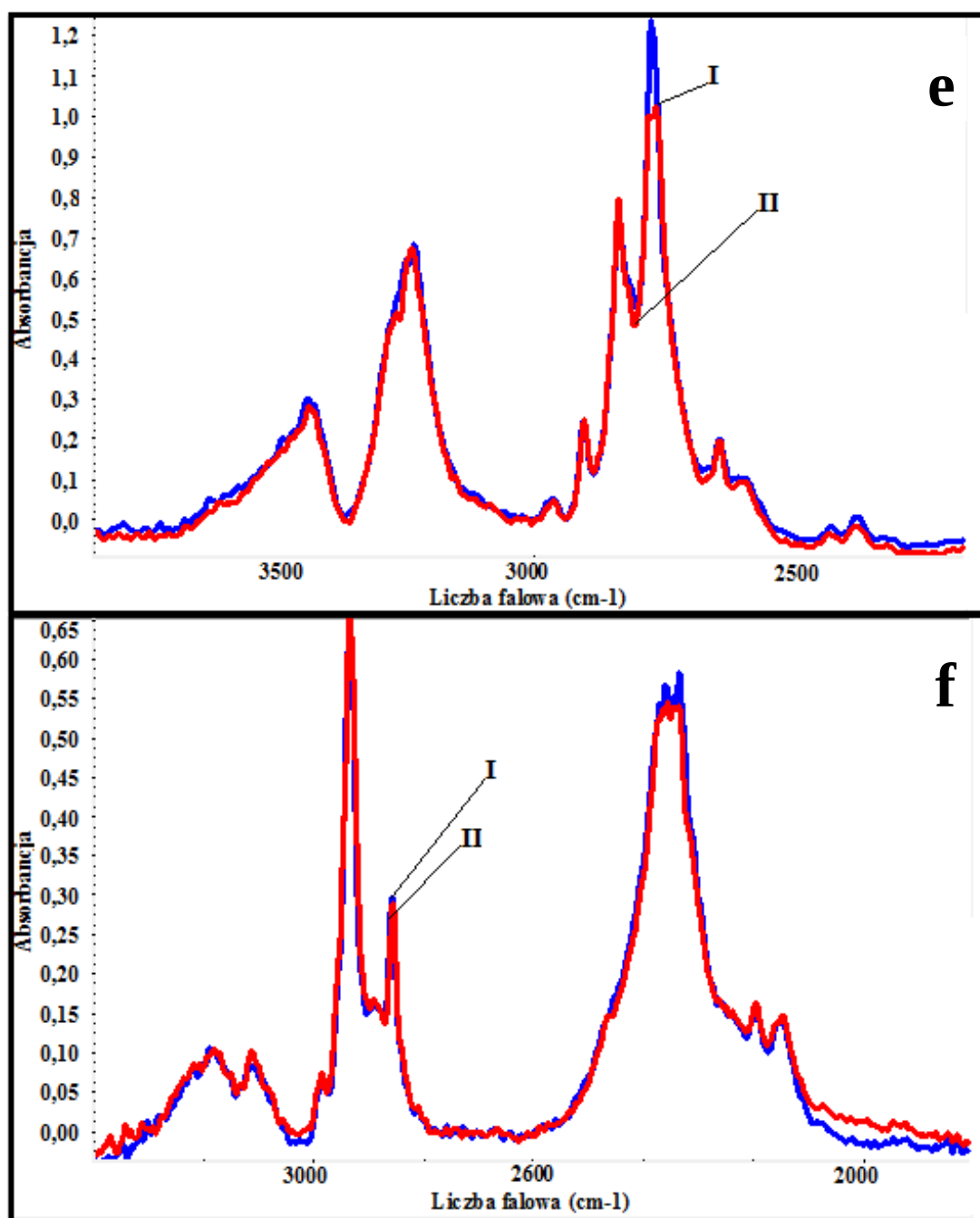


Rys.42a,b. Widmo oksymu cykloheksanonu w  $\text{CCl}_4$  w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  (Rys.42a.) i w pastylce KBr, zmierzone w szerokim zakresie temperatur oraz widmo Ramana (Rys.42b.)

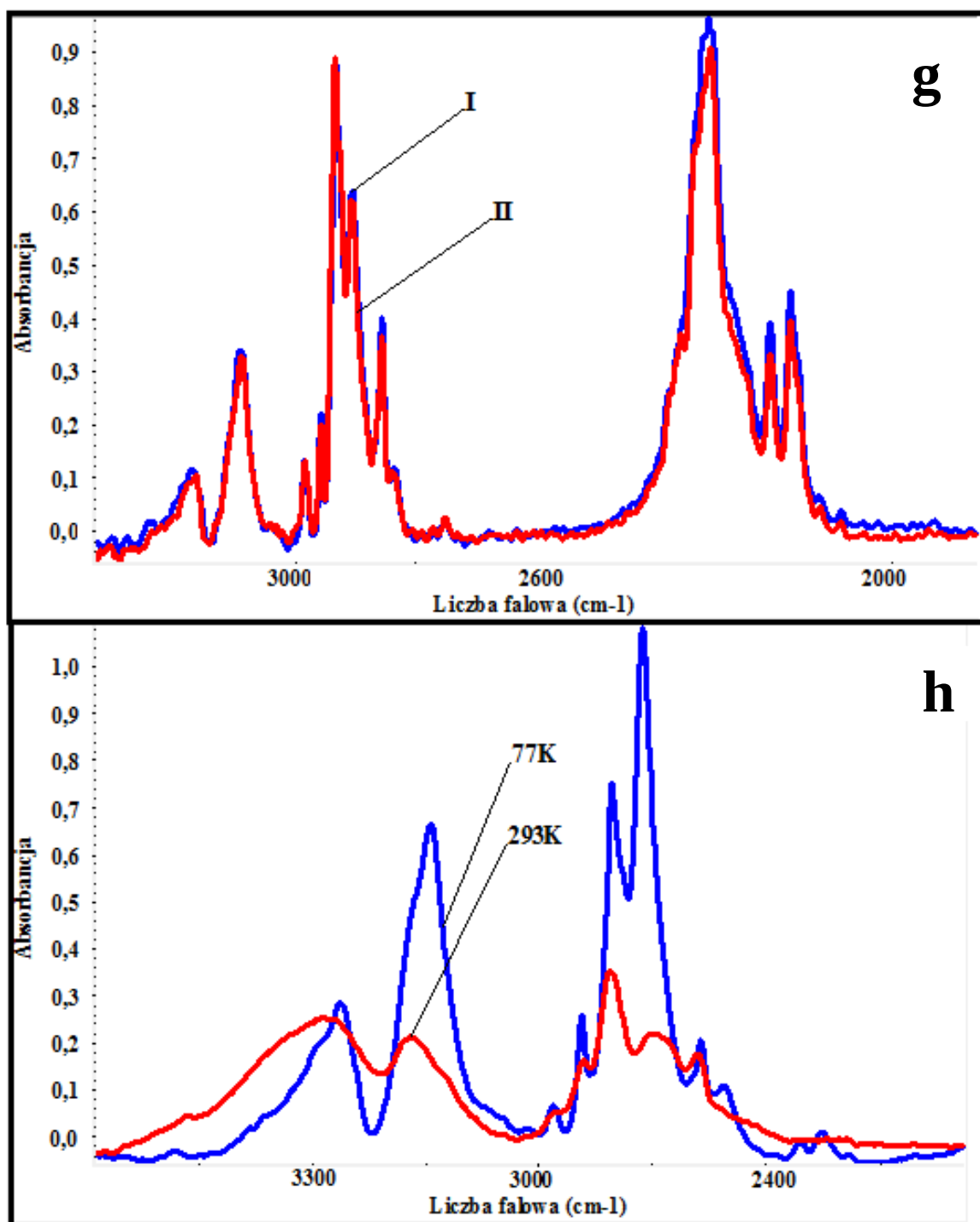


Rys.42c,d. Widmo oksymu cykloheksanonu w pastylce KBr w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.42c.) i widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu w 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.42d.)

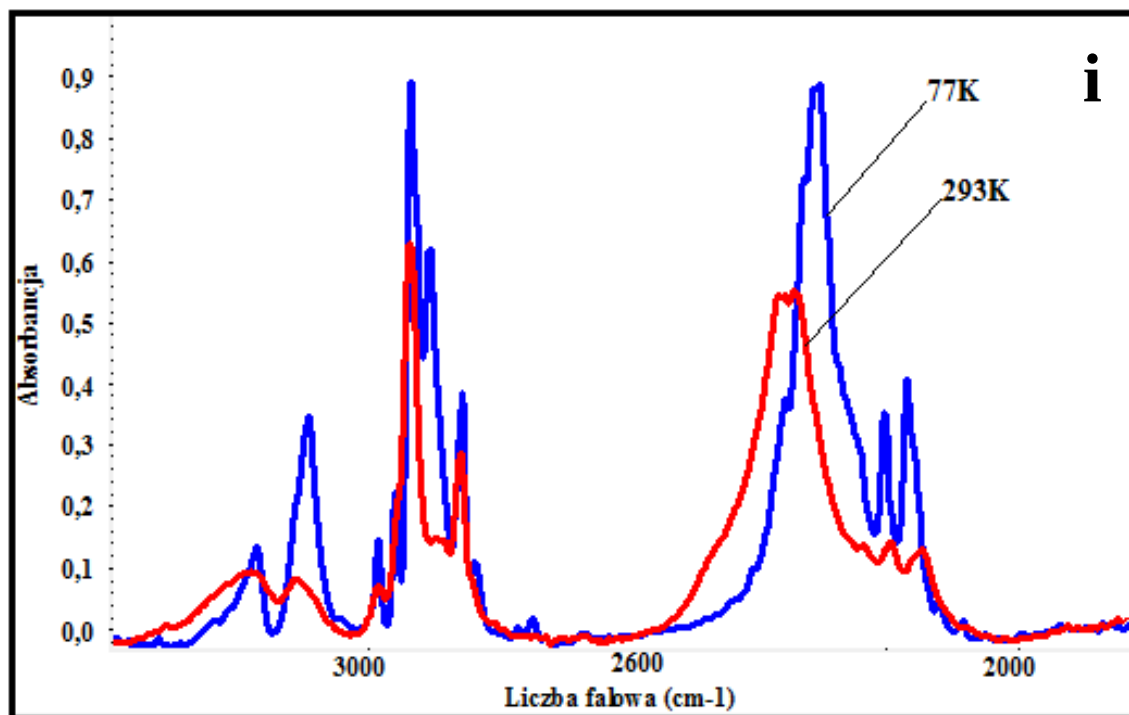




Rys.42e,f. Widma spolaryzowane w podczerwieni kryształów oksymu cykloheksanonu, zmierzone w 77K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.42e.) i w 293K w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.42f.)



Rys.42g,h. Widmo spolaryzowane w podczerwieni kryształu oksymu cykloheksanonu, zmierzone w 77K, w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.42g.) i efekt temperaturowy dla monokryształu, zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-H}$  (Rys.42h.)



Rys.42i. Efekt temperaturowy w widmach kryształu oksymu cykloheksanonu, zmierzony w zakresie częstości pasma  $\nu_{O-D}$  (Rys.42i.)

## 7. Analiza wyników badań

Zauważono, że wśród zbadanych układów cyklicznych, trimerów, tetramerów i heksamerów wiązań wodorowych, występują dwie silne tendencje w ewolucji temperaturowej widm wiązania wodorowego. Dla wszystkich związków, zawierających elektrony na orbitalach typu  $\pi$  lub posiadających znaczną ilość elektronów z uwagi na występowanie licznych grup metylenowych, wraz ze spadkiem temperatury zaobserwowano niezgodny z obowiązującą teorią kierunek ewolucji intensywności obydwu gałęzi spektralnych pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{O-H}$ . Po osiągnięciu temperatury ciekłego azotu, gałąź długofalowa, teoretycznie „zabroniona” przez reguły symetrii, stała się najbardziej intensywną komponentą widma, podczas gdy gałąź krótkofalowa związana z przejściami dozwolonymi charakteryzowała się bardzo niską i prawie niezmienną intensywnością.

Tymczasem, dla układów posiadających stosunkowo niewielkie ugrupowania  $\pi$ -elektronowe, w postaci grup karbonylowych i tiokarbonylowych, zaobserwowano

skrajnie odmienne własności spektralne towarzyszące ewolucji temperaturowej, zgodne z oscylacyjnymi regułami wyboru. W tym przypadku, intensywność obydwu gałęzi pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{O-H}$ , rosła wraz ze spadkiem temperatury. Jednakże, w temperaturze 77K, to „dozwolona” przez reguły symetrii gałąź wysokich częstości charakteryzowała się największą intensywnością. Znaczną podatność na zmiany temperatury, a ściślej rzecz ujmując na jej spadek, wykazują jedynie pochodne pirazolu oraz oksym cykloheksanonu.

Silny efekt temperaturowy, charakteryzujący się wyraźnie widocznym wzrostem intensywności gałęzi niskiej częstotliwości, oraz niewielkimi zmianami intensywności gałęzi wysokiej częstotliwości pasm protonowych drgań rozciągających, przypisywany jest silnemu sprzężeniu wibronowemu pomiędzy drgającymi protonami mostków wodorowych i elektronami z orbitali typu  $\pi$  heterocyklicznych pierścieni aromatycznych. Ze względu na występowanie mechanizmu wibronowego, zróżnicowanie intensywności obydwu gałęzi spektralnych jest znaczne. Identyczny efekt temperaturowy zaobserwowano dla próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem we wszystkich zbadanych układach za wyjątkiem oksymu cykloheksanonu. W tym przypadku, pasmo deuteronowych drgań rozciągających tego związku wykazuje odwrotny w stosunku do „szczątkowego” pasma protonowych drgań rozciągających efekt temperaturowy. Spadkowi temperatury towarzyszy wzrost intensywności obydwu gałęzi spektralnych, a po osiągnięciu temperatury ciekłego azotu to gałąź krótkofalowa jest najbardziej intensywną komponentą widma.

Natomiast niewielką podatność na zmiany temperatury, w przypadku pozostałych związków, tłumaczy się brakiem łatwo polaryzowalnych elektronów z orbitali typu  $\pi$ , które sprzęgałyby się z drgającymi protonami wiązań wodorowych. Brak wyraźnych efektów temperaturowych występuje również po rozcieńczeniu izotopowym **H/D** omawianych układów niearomatycznych. Efekty spektralne, jakie dotychczas zaobserwowano, są jakościowo podobne do efektów spektralnych występujących w widmach wiązania wodorowego cyklicznych, centrosymetrycznych dimerów kwasów karboksylowych (kwas 2-tiofenooctowy, 2-tiofenoakrylowy, 2-furanooctowy i 2-furanoakrylowy). Teoria, która pierwotnie opracowana została dla cyklicznych dimerów kwasów karboksylowych, sprawdza się również w przypadku większych, cyklicznych układów wiązań wodorowych, takich jak trimery, tetramery a nawet heksamery [100,132,133].

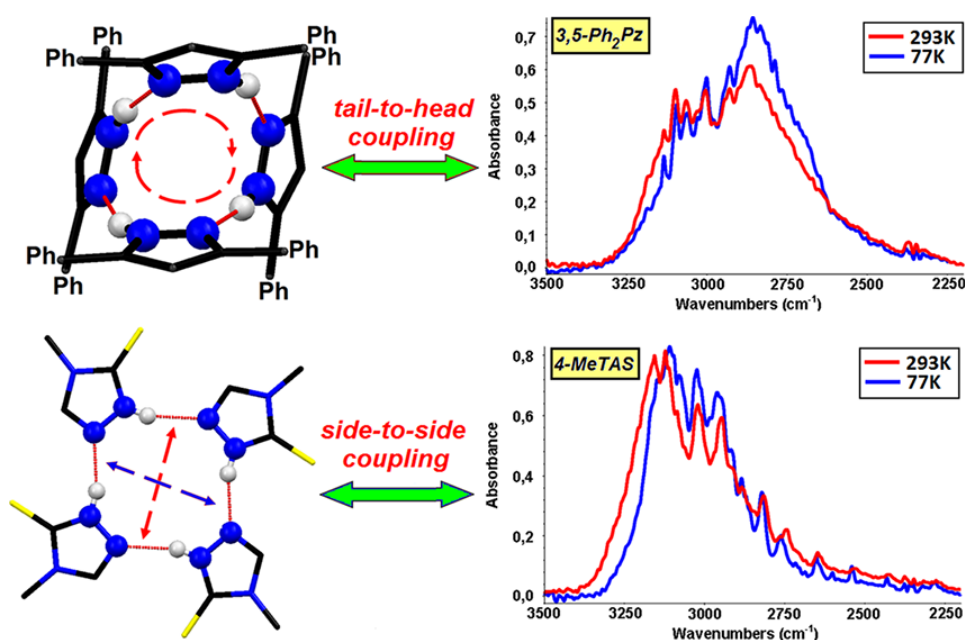
## 8. Podsumowanie wyników dotychczasowych badań

### 8.1. Efekty temperaturowe i efekty „samoorganizacji izotopowej” H/D w widmach cyklicznych układów wiązań wodorowych

#### 8.1.1. Tetramery i heksamery wiązań wodorowych

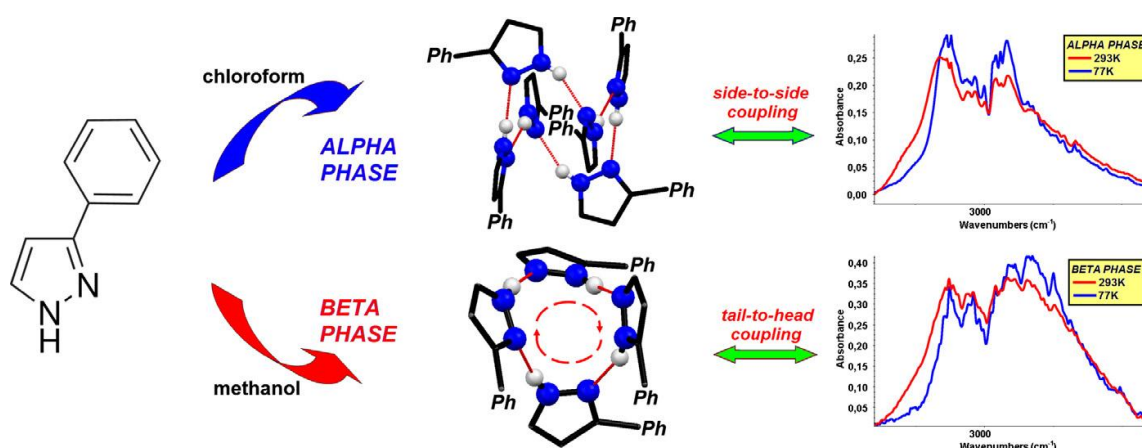
W przypadku cyklicznych tetramerów i heksamerów wodorowo związanych stwierdzono, że istnieją dwa sposoby oddziaływania wiązań wodorowych w stanie wibracyjnie wzbudzonym. Mechanizmy **TH** i **SS**, bo o nich mowa, działają jednocześnie, ale udział każdego z nich jest zmienny i uzależniony nie tylko od zmian temperatury, ale także od struktury elektronowej asocjujących cząsteczek oraz geometrii cyklu. Mechanizm typu **SS** jest uprzywilejowany w szerokim zakresie temperatur tylko dla tej grupy związków, która nie posiada w swej budowie dużych układów łatwo polaryzowalnych elektronów typu  $\pi$ . W tym przypadku wiązania wodorowe w stanie wibracyjnie wzbudzonym są sprzężone ekscytonowo tylko i wyłącznie „poprzez przestrzeń” (through-space, **TS**).

Jeśli natomiast w asocjujących cząsteczkach obecne są duże ugrupowania  $\pi$  elektronów, to w miarę obniżania temperatury, uaktywnia się drugi mechanizm, a mianowicie **TH**. Jego udział jest związany ze wzbudzeniem prądu elektronowego w cyklu, dzięki czemu sąsiadujące wiązania wodorowe są silnie sprzężone ekscytonowo tak jak wiązania w łańcuchach. Każdy z mechanizmów powoduje pewną charakterystyczną ewolucję temperaturową pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ . Na **Rys.43**. przedstawiono mechanizmy oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi dla dwóch układów tetramerowych, 3,5-difenylopirazolu i 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu, różniących się pod względem struktury elektronowej asocjujących molekuł oraz charakterystyczne dla tych oddziaływań widma w podczerwieni.



Rys.43. Mechanizmy ekscytonowego oddziaływania wiązań wodorowych w cyklicznych tetramerach i kształty pasm  $\nu_{N-H}$  wynikające z tych oddziaływań

Należałoby wspomnieć, że w trakcie badań pojawiły się pewne odstępstwa od przyjętej teorii. Przykładem takiej zmienności są efekty spektralne w widmach fazy  $\alpha$  3-fenylopirazolu. W sieci krystalicznej wyżej wspomnianej odmiany polimorficznej, formowane są heksamery wiązań wodorowych, których cykl jest silnie pofałdowany. Takie zaburzenie płaskiej formy geometrycznej uniemożliwia efektywne wzbudzenie prądu elektronowego, oscylującego w całym cyklu. W związku z tym, wiązania wodorowe oddziałują ze sobą „poprzez przestrzeń” z uwagi na korzystne, wzajemne położenie mostków wodorowych. Jeśli chodzi o fazę  $\beta$  3-fenylopirazolu, to w tym przypadku, płaski cykl tetramerowy sprzyja efektywnemu generowaniu prądu elektronowego. **Rys.44.** przedstawia mechanizmy oddziaływań ekscytonowych dla fazy  $\alpha$  oraz fazy  $\beta$  3-fenylopirazolu oraz widma, charakterystyczne dla tego typu oddziaływań.

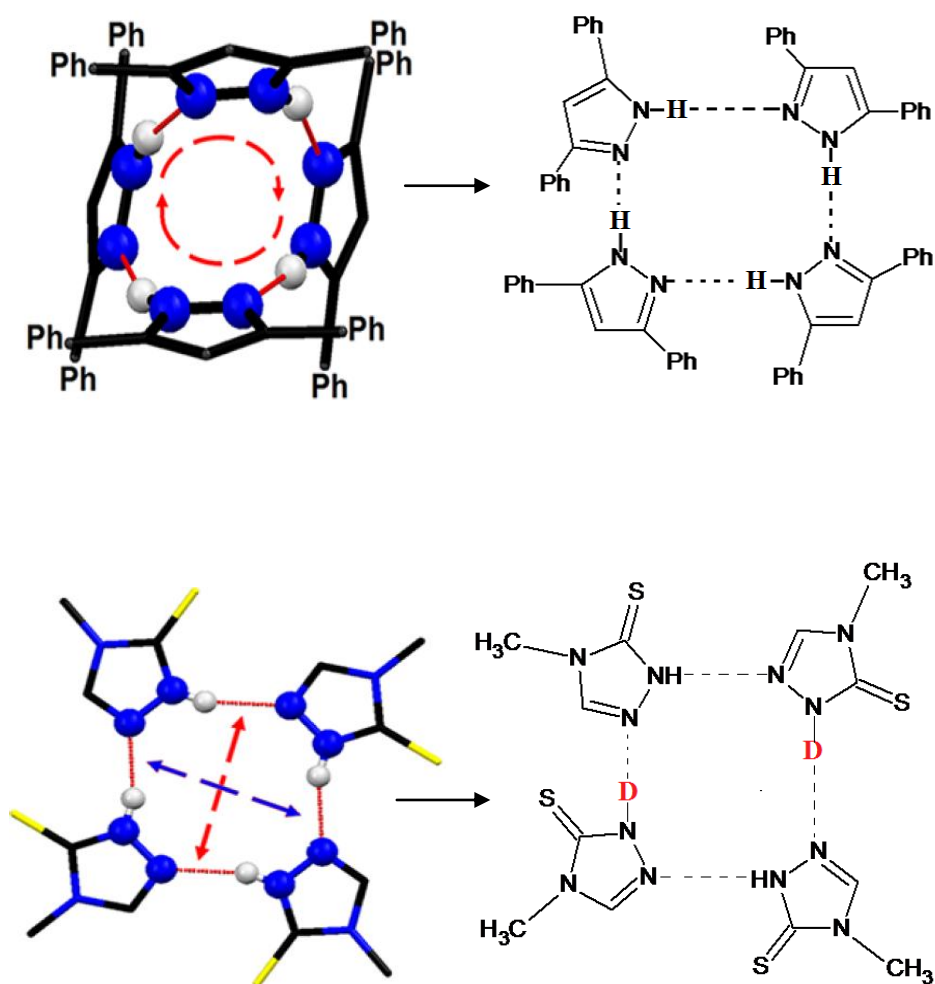


Rys.44. Mechanizmy ekscytonowe oraz widma charakterystyczne dla faz  $\alpha$  i  $\beta$  3-PhPz

W przebadanych układach tetramerowych, jakimi są pochodne pirazolu oraz 4-MeTAS, stwierdzono występowanie zjawiska „samoorganizacji izotopowej”  $H/D$ . Za nielosowy rozkład jednakowych izotopów wodoru w mostkach wodorowych cykli, odpowiedzialne są tzw. „dynamiczne oddziaływania kooperatywne”. Istnieją dwie możliwości obsadzenia cykli jednakowymi izotopami wodoru. Zajęcie wszystkich mostków wodorowych w całym cyklu przez jednakowe izotopy wodoru, występuje w przypadku związków z dużymi układami  $\pi$ -elektronowymi (pochodne pirazolu), znajdującymi się w bliskim sąsiedztwie wiązań wodorowych. Dowodem na taki kierunek przebiegu zjawiska „samoorganizacji izotopowej”  $H/D$  jest brak jakichkolwiek zmian w kształcie i rozkładzie intensywności pasm  $\nu_{N-H}$  dla próbki czystej izotopowo oraz pasm „szczątkowych”  $\nu_{N-H}$  dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem, bez względu na stopień rozcieńczenia izotopowego.

Dla grupy związków niearomatycznych (4-MeTAS), jednakowe izotopy wodoru obsadzają pary naprzeciwległych wiązań wodorowych, tworząc ugrupowania typu:  $HH$  i  $DD$ . Jest to związane ze słabszym, niż w przypadku związków aromatycznych, sprzężeniem wiązań wodorowych w stanie wibracyjnie wzbudzone, wynikającym z mniej efektywnych „dynamicznych oddziaływań kooperatywnych” pomiędzy wiązaniami wodorowymi w cyklu. W tym przypadku również, pasma  $\nu_{N-H}$  oraz pasma „szczątkowe”  $\nu_{N-H}$  próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem są podobne pod względem jakościowym. Co więcej, cząsteczki 4-MeTAS w roztworze niepolarnego

rozpuszczalnika, tworzą cykliczne dimery centrosymetryczne, a widmo badanego układu w roztworze jest jakościowo podobne do widma zmierzonego w fazie krystalicznej.

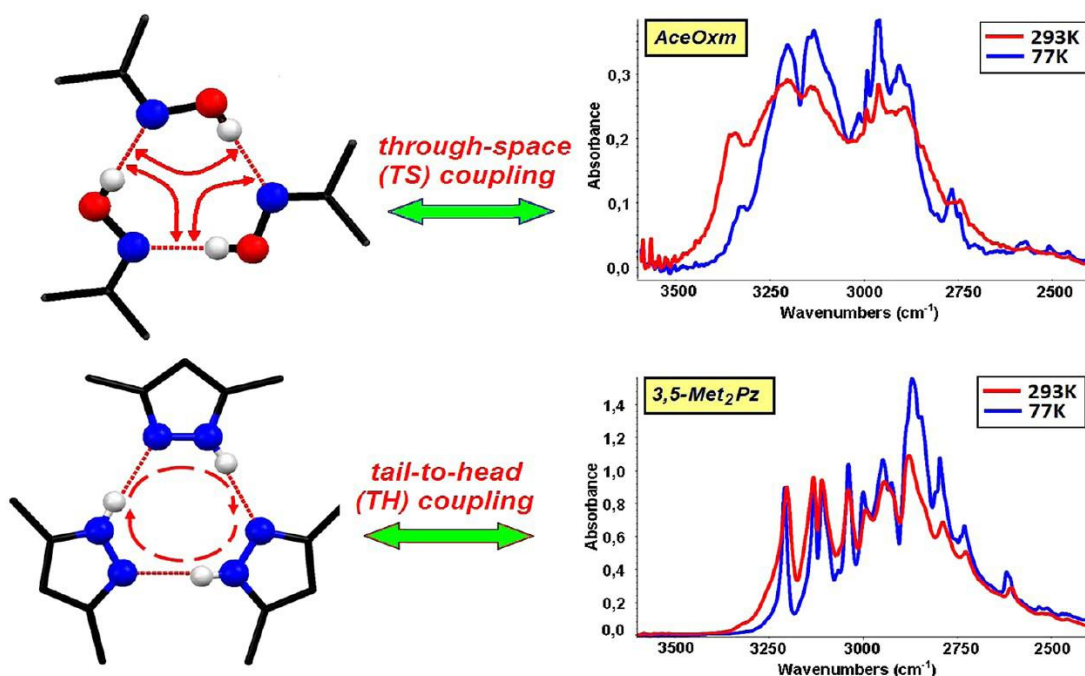


Rys.45. Przebieg zjawiska „samoorganizacji izotopowej” H/D w cyklicznych tetramerach w przypadku odmiennych mechanizmów dynamicznych oddziaływań kooperatywnych



### 8.1.2. Trimery wiązań wodorowych

W widmach cyklicznych trimerów wiązań wodorowych, również zaobserwowano efekty temperaturowe, wynikające ze współdziałania dwóch mechanizmów oddziaływań ekscytonowych, **TH** i **SS**. Podobnie jak w przypadku cyklicznych tetramerów, wpływ każdego z mechanizmów, na charakter widm wiązania wodorowego w podczerwieni, zależy od struktury elektronowej asocjujących molekuł i od temperatury. Dla związków niearomatycznych, największy udział dotyczy mechanizmu **SS**, bez względu na temperaturę prowadzonego pomiaru. Natomiast dla układów aromatycznych, dla których w niskich temperaturach, efektywnie wzbudzany jest prąd elektronowy, krążący wokół cyklu, mechanizm **SS** dominujący w temperaturach wyższych, zostaje w znacznym stopniu zastąpiony mechanizmem **TH**. Wyżej omówione prawidłowości dotyczą 3,4-dimetylopirazolu, 3,5-dimetylopirazolu oraz oksymu acetonu.



Rys.46. Mechanizmy ekscytonowego oddziaływania wiązań wodorowych w cyklicznych trimerach i kształty pasm  $\nu_{\text{X-H}}$  wynikające z tych oddziaływań

Bardzo ciekawym układem pomiarowym, okazał się być oksym cykloheksanonu. Pomimo, że związek ten nie posiada w swej budowie pierścienia aromatycznego, prąd elektronowy jest w tym przypadku efektywnie wzbudzany dzięki obecności elektronów pochodzących od licznych grup metylenowych. Analizując efekty temperaturowe, występujące w widmach wiązania wodorowego oksymu cykloheksanonu, można zauważyć pewne, znaczące odchylenia w stosunku do przyjętej teorii.

Pomimo tego, że związek ten nie posiada elektronów na orbitalach typu  $\pi$ , efekty spektralne, towarzyszące zmianom temperatury, dla pasm  $\nu_{O-H}$ , są w pewnym stopniu podobne, do efektów temperaturowych w widmach związków aromatycznych, z dużymi układami  $\pi$ -elektronowymi. Z drugiej jednak strony, efekty temperaturowe występujące w pasmach  $\nu_{O-D}$ , są jakościowo podobne do tych, jakie mają miejsce w widmach układów z małymi ugrupowaniami  $\pi$  elektronów. Przyczyn powstawania tak nietypowych efektów spektralnych upatruje się w różnych częstościach i amplitudach drgań protonów i deuteronów.

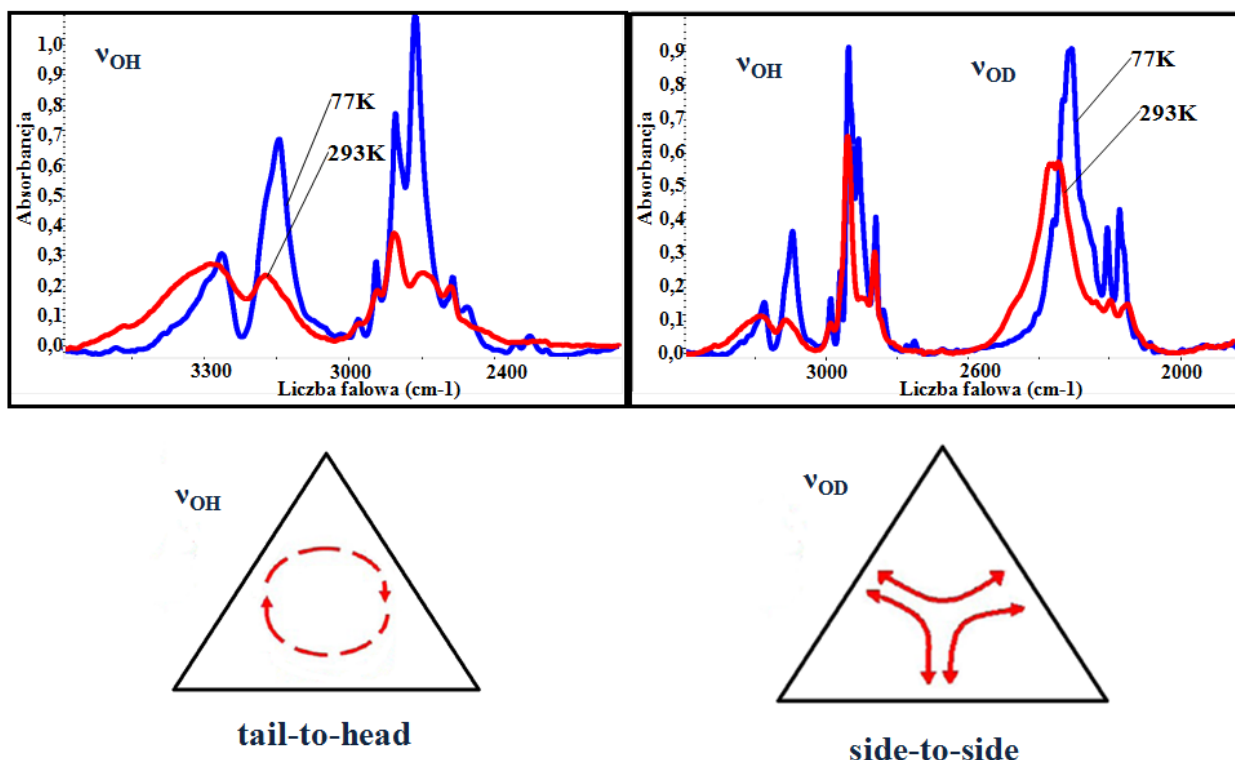
W związku z tym, że atomy deuteru posiadają prawie dwukrotnie większą masę w porównaniu do protonów, generowane przez nie drgania charakteryzują się mniejszą częstością. Częstość drgań jest ściśle związana z ich energią, a więc w tym przypadku energia drgań deuteronów jest niższa od energii drgań protonów. Zbyt niska amplituda drgań atomów deuteru w mostkach wodorowych, nie jest w stanie wzbudzić prądu elektronowego, generowanego w przypadku obsadzenia wiązań wodorowych protonami.

Wysokoenergetyczne drgania protonów w mostkach wodorowych, są zdolne do efektywnego wzbudzenia prądu elektronowego, krążącego wokół cykli wiązań wodorowych. Dlatego też, dla związku czystego izotopowo, sposób oddziaływania wiązań wodorowych w stanie wibracyjnie wzbudzonym zachodzi według mechanizmu typu „tail-to-head”, czyli wokół pierścienia, co nasila się wraz z obniżaniem temperatury. Niskoenergetyczne drgania deuteronów implikują zaś wzrost udziału mechanizmu „side-to-side” w sprzężeniu wibracyjnie wzbudzonych mostków wodorowych. Taki sposób oddziaływania „poprzez przestrzeń”, jest bardziej uprzywilejowany w wyższych temperaturach. Jednakże, ze względu na brak możliwości wygenerowania prądu elektronowego, w tym przypadku dominuje również w temperaturach niskich.

Mechanizmy sprzężenia ekscytonowego, działające „*poprzez przestrzeń*” i przez elektrony, są wspólne również dla innych układów molekularnych, związanych wodorowo. Jest to prawidłowość, występująca bez względu na sposób zasocjowania cząsteczek oraz na rozmiar cykli, jakie one tworzą.

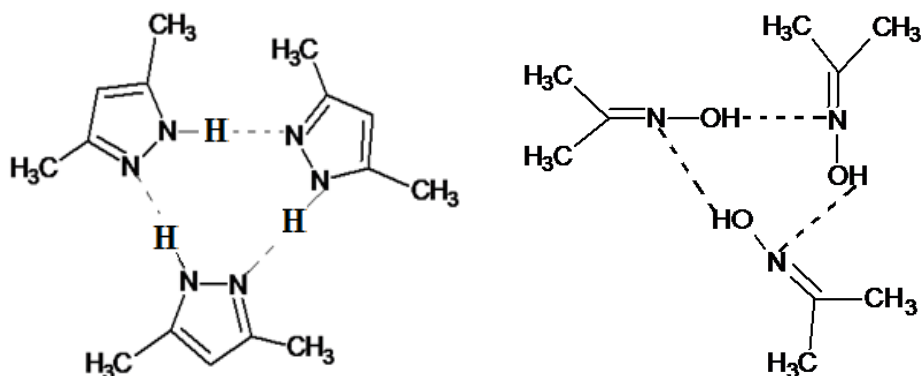
Biorąc pod uwagę całokształt efektów spektralnych obserwowanych na widmach wiązania wodorowego oksymu cykloheksanonu można stwierdzić, że związek ten w sposób wyjątkowy łączy wszystkie omówione wcześniej przypadki oddziaływań ekscytonowych wiązań wodorowych. Ze względu na występowanie tak złożonych efektów spektralnych, stanowi on unikatowy przypadek układu chemicznego, „balansującego na granicy” pomiędzy dwoma omówionymi wcześniej grupami związków posiadającymi duże i małe ugrupowania  $\pi$ -elektronowe. Występowanie obydwu typów sprzężeń, między wiązaniami wodorowymi w stanie wzbudzonej wibracyjnie, nie przypisuje go w sposób jednoznaczny do żadnej z grup. Przejście, z jednego rodzaju oddziaływania ekscytonowego w drugie, jest ściśle uzależnione nie tylko od warunków eksperymentalnych, a mianowicie od zmian temperatury prowadzenia pomiaru, ale również od składu izotopowego mostków wodorowych analizowanego związku.

Jak już wcześniej wspomniano udział każdego z indywidualnych mechanizmów jest różny, w zależności od tego, czy mostki wodorowe cykli trimerowych oksymu cykloheksanonu są obsadzone przez protony, czy przez deuterony. Ta pozornie niewielka różnica okazuje się mieć kluczowe znaczenie dla głębszej analizy i interpretacji efektów spektralnych tego układu.



Rys.47. Mechanizmy oddziaływań ekscytonowych w oksymie cykloheksanonu oraz kształty pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  charakterystyczne dla tego typu oddziaływań

Dla wszystkich przebadanych, cyklicznych układów trimerowych, stwierdzono występowanie zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D**. Okazało się, że w każdym przypadku, bez względu na strukturę elektronową asocjujących molekuł, zjawisko to obejmuje cały cykl trimerowy. Obecność zjawiska „samoorganizacji izotopowej” **H/D** została potwierdzona na podstawie braku jakichkolwiek zmian w kształtach konturów i rozkładach intensywności pasm  $\nu_{O-H}$  oraz pasm „szczątkowych”  $\nu_{O-H}$  w widmach rozpatrywanych cyklicznych trimerów, bez względu na stopień rozcieńczenia izotopowego. Świadczy to o tym, że zarówno pasma  $\nu_{O-H}$ , jak i pasma „szczątkowe”  $\nu_{O-H}$  powstają w efekcie działania tych samych mechanizmów. Izotopy wodoru w mostkach wodorowych muszą być jednakowe, aby każdy z mechanizmów mógł efektywnie działać. Cykliczne trimery są układami „granicznymi”, dla których proces „samoorganizacji izotopowej” **H/D** obejmuje zawsze cały cykl, tak jak ma to miejsce w cyklicznych dimerach centrosymetrycznych, wiązań wodorowych.



Rys.48. Zjawisko „samoorganizacji izotopowej” H/D w cyklicznych trimerach

Biorąc pod uwagę, własności spektralne pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , charakteryzujące widma cyklicznych trimerów i tetramerów wiązań wodorowych, można dokonać podziału związków na dwie zasadnicze grupy:

- Cząsteczki zawierające duże, zdelokalizowane układy  $\pi$ -elektronowe lub posiadające znaczną ilość elektronów (obecność licznych grup metylenowych), występujących w bezpośrednim sąsiedztwie mostków wodorowych
- Cząsteczki zawierające niewielkie układy  $\pi$ -elektronowe, np. grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe, znajdujące się w bliskim sąsiedztwie mostków wodorowych

Rozkład i intensywność pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{O-H}$  w widmach cykli trimerowych, tetramerowych i heksamerowych, zaliczanych do grupy „a”, są jakościowo podobne do tych, jakie występują w widmach kryształów związków zawierających otwarte łańcuchy wiązań wodorowych w sieci krystalicznej (np. pirazol, imidazol, 4-tiopyrydon). W omawianym przypadku obydwie gałęzie spektralne cechuje silne zróżnicowanie w sposobie ewolucji, w zależności od zmian temperatury. Gałąź długofalowa jest najbardziej intensywną komponentą widma nawet w temperaturze pokojowej, w przeciwieństwie do gałęzi krótkofalowej, charakteryzującej się bardzo niską

intensywnością. Ponadto, dla wyżej omawianej grupy związków, widoczne są znaczące efekty temperaturowe, polegające na zmianie stosunku intensywności gałęzi długofalowej i krótkofalowej, w miarę obniżania temperatury. Po osiągnięciu przez układ pomiarowy temperatury ciekłego azotu widoczny jest znaczny wzrost intensywności gałęzi niskich częstości i bardzo niewielkie zmiany intensywności gałęzi wysokich częstości. Ewolucja obydwu gałęzi spektralnych zachodzi w sposób wysoce nieproporcjonalny.

Jeśli chodzi o rozkład i intensywność pasm protonowych drgań rozciągających w widmach związków niearomatycznych, zaliczanych do grupy „b”, to są one podobne do tych, jakie występują w widmach układów, zawierających w sieci krystalicznej centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych (np. kwas 2-tiofenooctowy). W tym przypadku to gałąź krótkofalowa jest najbardziej intensywnym elementem widma, w porównaniu z mniej intensywną gałęzią długofalową. Ponadto, nie obserwuje się efektów dichroizmu liniowego, które różnicowałyby gałęzie pasm protonowych drgań rozciągających.

Dodatkowo, nie stwierdzono istnienia istotnych efektów temperaturowych, a tylko nieznaczny wzrost względnej intensywności obydwu gałęzi i ich praktycznie proporcjonalną ewolucję, towarzyszącą spadkowi temperatury.

Biorąc pod uwagę współczesny stan wiedzy, o ilościowym opisie widm w podczerwieni kryształów molekularnych, zawierających cykliczne dimery centrosymetryczne wiązań wodorowych w sieciach krystalicznych, przedstawiony mechanizm generowania pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{O-H}$  w widmach cyklicznych trimerów, tetramerów i heksamerów wiązań wodorowych, wydaje się być prawidłowy. Gałąź długofalowa, odpowiada „zabronionym” przez reguły symetrii przejściom do stanu wzbudzonego całkowicie symetrycznych drgań protonów „w fazie”, w cyklicznym dimerze wiązań wodorowych. W związku z tym, gałąź niskich częstości, przypisana przejściom „zabronionym”, powinna charakteryzować się mniejszą intensywnością niż gałąź wysokich częstości, będącą gałęzią „dozwołoną” przez reguły symetrii. Na podstawie przyjętego modelu, jakim jest model cyklicznego dimeru centrosymetrycznego, widać wyraźnie, że efekty spektralne pojawiające się w widmach związków należących do grupy „a” są zaskakujące i równocześnie przeczą przyjętemu modelowi.

Z drugiej strony, gałąź niskich częstości w paśmie protonowych drgań rozciągających, przypisana przejściom zabronionym do stanu wzbudzonego pełnosymetrycznych drgań protonów „w fazie”, w cyklicznym dimerze wiązań

wodorowych, staje się dozwolona dzięki mechanizmowi wibronowemu, będącemu „odwróconym” mechanizmem *Herzberga-Tellera*, znanym pierwotnie ze spektroskopii elektronowej węglowodorów aromatycznych. W ramach „odwróconego” mechanizmu *Herzberga-Tellera*, to elektronowe własności pojedynczych wiązań wodorowych, własności elektronowe całego asocjatu molekularnego oraz anharmonizm protonowych drgań rozciągających i temperatura, są odpowiedzialne za promocję przejść „zabronionych” przez reguły symetrii, w widmach cyklicznych trimerów, tetramerów i heksamerów wiązań wodorowych [132-138,149,151,169-171].

## 9. Proponowane podejście teoretyczne

Model oddziaływań typu „*dipol-dipol*”, będący modelem podstawowym i najbardziej powszechnie stosowanym do uproszczonego opisu sprzężeń ekscytonowych między wiązaniami wodorowymi, nie jest wystarczający w interpretacji złożonych efektów spektralnych zachodzących w cyklicznych układach trimerowych, tetrametrowych i heksamerowych. Oprócz słabego oddziaływania „*poprzez przestrzeń*”, wiązania wodorowe w stanie wibracyjnie wzbudzonym mogą się sprzęgać, nie tylko za pośrednictwem protonów mostków wodorowych, ale także elektronów całego szkieletu cząsteczkowego. W związku z tym, można by przypuszczać, że takie oddziaływania ekscytonowe będą w znacznym stopniu zależeć od struktury elektronowej molekuł całego asocjatu. W szczególnych okolicznościach, wynikających z uprzywilejowanej struktury elektronowej molekuł, możliwa jest indukcja prądu elektronowego przez drgające protony, oscylującego wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych, bądź też wokół cyklu asocjujących cząsteczek. Jednakże, tylko całkowicie symetryczne drgania protonów w fazie są w stanie efektywnie indukować ów prąd. Drgania niepełnosymetryczne nie uczestniczą w wyżej opisanym mechanizmie. Generowany przez nie prąd w pojedynczych wiązaniach wodorowych jest wygaszany w cyklach.

Ze względu na mechanizm sprzężenia ekscytonowego między mostkami wodorowymi, rozpatrywane układy cykliczne można traktować na dwa sposoby:

1. Jako zamknięte łańcuchy wiązań wodorowych (np. pirazol, imidazol, 4-tiopirydon), których sąsiadujące wiązania wodorowe, w stanie wibracyjnie wzbudzonym, są silnie

sprężone ekscytonowo za pośrednictwem mechanizmu typu „tail- to-head” (TH), obejmującego cały cykl. Występowanie tego typu sprzężenia jest możliwe dzięki istnieniu łatwo polaryzowalnych elektronów z orbitali  $\pi$  aromatycznych pierścieni heterocyklicznych lub dzięki nagromadzeniu znacznej gęstości elektronowej, spowodowanej kumulacją blisko sąsiadujących grup metylenowych. Widma tej grupy związków cechuje występowanie gałęzi długofalowej o znacznej intensywności oraz gałęzi krótkofalowej charakteryzującą się niską intensywnością.

2. Jako wiązania wodorowe częściowo niezależne, w których sprzężenie ekscytonowe w stanie wzbudzonym pomiędzy mostkami wodorowymi zachodzi poprzez przestrzeń („through- space”). Jest to mechanizm sprzężenia „bocznego” typu „side-to-side” (SS), w przypadku którego nie jest generowany prąd elektronowy w cyklach. Mechanizm tego typu występuje w asocjatach nie posiadających w swej strukturze dużych,  $\pi$ -elektronowych układów. Widma tej grupy związków cechuje, odwrotnie niż w grupie pierwszej, występowanie bardzo intensywnej gałęzi wysokiej częstotliwości i gałęzi niskiej częstotliwości charakteryzującej się małą intensywnością.

Obydwa mechanizmy, **TH** i **SS**, konkurują ze sobą i występują w zależności od struktury elektronowej asocjujących molekuł oraz od temperatury. Ponadto mechanizmy te mogą występować w zależności od rodzaju symetrii układu cyklicznego oraz od rodzaju izotopów wodoru w mostkach wodorowych. Dlatego też 3-fenylopirazol i oksym cykloheksanonu opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej wymagają dodatkowego komentarza. W przypadku 3-PhPz, występującego pod postacią dwóch odmian polimorficznych,  $\alpha$  i  $\beta$ , pomimo występowania dużego układu  $\pi$ -elektronowego mamy do czynienia z występowaniem mechanizmu sprzężenia „bocznego” wiązań wodorowych. Czynnikiem odpowiedzialnym za ten typ oddziaływań ekscytonowych jest właśnie symetria układu heksamerowego fazy  $\alpha$ . Natomiast w przypadku oksymu cykloheksanonu za różnicę w efektach temperaturowych pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  odpowiedzialny jest odmienny skład izotopowy mostków wodorowych. Dodatkowo udziały każdego z mechanizmów, **TH** i **SS**, opisane są relacjami typu Boltzmann.

Obydwa mechanizmy, **TH** i **SS**, współuczestniczą w kształtowaniu struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających, dlatego też struktury tych pasm są traktowane jak superpozycje dwóch komponent, przy czym każda komponenta ma inne pochodzenie, a jej waga statystyczna zależy silnie od temperatury. Wraz ze wzrostem



temperatury rośnie amplituda termicznie wzbudzonych drgań atomów, w następstwie czego niszczone są wzbudzone ruchami protonów prądy elektronowe. Dlatego też, w temperaturach wyższych, bardziej uprzywilejowany jest mechanizm sprzężenia ekscytonowego typu **SS**. W niższych temperaturach, gdzie możliwe jest generowanie prądu elektronowego, mechanizmem dominującym jest mechanizm sprzężenia ekscytonowego typu **TH**. Konkurencja obydwu mechanizmów powoduje szczególnie ciekawą ewolucję pasm protonowych drgań rozciągających, co jest szczególnie widoczne dla związków o charakterze aromatycznym [132,133,143,144,148,151,169,170].

## 9.1. Konsekwencje spektralne przyjętego modelu

Istnieją dwa główne mechanizmy sprzężenia ekscytonowego dla wibracyjnie wzbudzonych wiązań wodorowych:

- A.** Mechanizm wibracyjnego sprzężenia ekscytonowego typu „*side-to-side*”(**SS**), polegający na wzajemnym oddziaływaniu wzbudzonych wibracyjnie wiązań wodorowych „*poprzez przestrzeń*”. W układach tetramerowych, taki typ oddziaływania występuje pomiędzy 1 i 3 oraz 2 i 4 wiązaniem wodorowym w cyklu. W trimerach, wszystkie wiązania wodorowe oddziałują ze sobą wzajemnie.
- B.** Mechanizm wibracyjnego sprzężenia ekscytonowego typu „*tail-to-head*”(**TH**), polegający na wzajemnym oddziaływaniu sąsiadujących, wzbudzonych wibracyjnie wiązań wodorowych w cyklu za pośrednictwem łatwo polaryzowalnych elektronów z orbitali typu  $\pi$ .

W proponowanym podejściu teoretycznym, widmo modelowe ma postać widma superpozycyjnego, złożonego z dwóch komponent. Każda komponenta ma inne pochodzenie, a jej waga statystyczna zależy silnie od struktury elektronowej asocjujących molekuł oraz od temperatury. Za powstanie każdego z wyżej wspomnianych rodzajów widm składowych, odpowiada inny mechanizm oddziaływań ekscytonowych, które obejmują dwa wiązania wodorowe w tetramerze, traktowane formalnie jako układ dimerowy. Teoria „*silnego sprzężenia*” zakłada, że pasmo  $\nu_{X-H}$  w przypadku widm dimerów jest superpozycją dwóch gałęzi, „**Plus**” i „**Minus**”, przy czym za powstanie każdej z nich, odpowiada inny mechanizm. Pasma „**Plus**”, powstaje dzięki dozwolonym

przez reguły symetrii, przejściom dipolowym, do stanu wzbudzonego  $A_u$  niepełnosymetrycznych drgań protonów w „przeciw-fazie”. Pasma „**Minus**” zaś, jest generowane w wyniku „zabronionych” przez reguły symetrii przejść dipolowych, do stanu wzbudzonego  $A_g$  pełnosymetrycznych drgań protonów w „fazie”. Jeśli o sposobie generowania widma dimeru, będzie decydował wyłącznie mechanizm **A**, wówczas pasmo „**Plus**” będzie położone przy wyższych częstościach w stosunku do pasma „**Minus**”. Jeśli natomiast to mechanizm **B** będzie mechanizmem odpowiedzialnym za generowanie widm w dimerze, wtedy pasmo „**Plus**” będzie usytuowane przy niższych częstościach w stosunku do pasma „**Minus**”.

## 10. Mechanizm generowania spektralnych efektów temperaturowych

Zarówno w przypadku mechanizmu „A” jak i mechanizmu „B”, widma teoretyczne są obliczane na podstawie teorii silnego sprzężenia anharmonicznego. Udział każdego mechanizmu jest zależny od relacji Boltzmann, aczkolwiek uwzględnione zostaną także różne parametry sprzężenia anharmonicznego. Biorąc pod uwagę udział następujących parametrów:  $P_A(T)$  i  $P_B(T)$  i niesioną przez nie wagę statystyczną, należy stwierdzić, który stan jest stanem dominującym. Jeśli dominuje stan  $SS(A)$ , to posiada on wyższą energię niż stan  $TH(B)$  i odwrotnie. Aby w sposób zadowalający odtworzyć efekty temperaturowe w widmach doświadczalnych, a zwłaszcza szerokości i położenia poszczególnych linii widmowych na początku, wykorzystano następującą wykładniczą Boltzmanowską zależność temperaturową:

$$P_A^{AB}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^{AB}}{k_B T}\right)$$

gdzie  $\alpha^{AB}$  jest parametrem energii aktywacji, gdy ma miejsce dominujące oddziaływanie typu "side-to-side".

Wobec tego,  $P_B^{AB}(T)$  określa następujące wyrażenie:

$$P_B^{AB}(T) = \exp\left(-\frac{\alpha^{AB}}{k_B T}\right)$$

Ciekawe zdaje się być, że w przypadku **A**, dla bardzo niskich temperatur, waga statystyczna  $P_A^{AB}(T)$  jest bliska 1.0, a  $P_B^{AB}(T)$  jest prawie równa 0.0. W takich okolicznościach oddziaływanie typu SS jest podstawowym typem sprzężenia ekscytonowego dla n-meru wiązań wodorowych. Dla wysokich temperatur, parametr  $P_B^{AB}(T)$  jest pośredni między wartością 0.0 a 1.0 (bardziej bliżej 0.5), a  $P_A^{AB}(T)$  zbliża się do 0.5. Jeżeli temperatura układu rośnie, zwiększa się również  $P_B^{AB}(T)$ . Świadczy to o tym, że oddziaływanie typu TH, generowane przez prąd elektronowy w pierścieniu aromatycznym, jest aktywne i dominujące przy wyższych wartościach temperatur, zależnie od wielkości luki energetycznej między dwoma stanami ekscytonowymi n-meru. Z wstępnych szacunków doświadczalnych wynika, że różnica energii dla niektórych n-merów jest stosunkowo wysoka, dla innych zaś może być niska.

W przypadku **B**, gdy stan TH ma niższą energię, przyjęto taką samą formułę. Jednak w tym przypadku bariera energii  $\alpha^{BA}$  jest niewielka. W tych okolicznościach, wagi statystyczne,  $P_A(T)$  i  $P_B(T)$  mogą być zapisane w następujący sposób:

$$P_A^{BA}(T) = \exp\left(-\frac{\alpha^{BA}}{k_B T}\right)$$

$$P_B^{BA}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^{BA}}{k_B T}\right)$$

Wynika z tego, że dla bardzo niskich temperatur  $P_B^{BA}(T)$  może być praktycznie równe 1.0. Dla tego rodzajów cyklicznych asocjatów trimerowych lub tetramerowych, sprzężenie wibracyjne TH jest głównym sposobem na oddziaływanie pomiędzy mostkami wodorowymi. Wzrost temperatury, powodujący podwyższenie amplitudy drgań atomowych, wygasa tą drogę sprzężenia, z powodu zaniku prądu elektronowego krążącego w cyklach. Dla wysokich temperatur  $P_B^{BA}(T)$  obniża swą wartość i przyjmuje wartość pośrednią pomiędzy 0.0 a 1.0 (bliżej 0.5), podczas gdy statystyczna waga  $P_A^{BA}(T)$  rośnie z 0.0 do 0.5.

Różnica energetyczna pomiędzy stanami **A** i **B** jest zmienna w zależności od własności elektronowych cząsteczek tworzących cykliczny układ wodorowo związany.

Ponadto, nasze dane eksperymentalne świadczą o tym, że stany **A** i **B** reprezentują skrajne przypadki oddziaływania mostków wodorowych w cyklicznych n-merach wiązań wodorowych. Dla niskich wartości bezwzględnych wysokości bariery energetycznej dla obydwu stanów **A** i **B** są praktycznie nie do odróżnienia [90,91,172].

## 11. Symulacje kształtów konturów pasm $\nu_{X-H}$ i $\nu_{X-D}$ w widmach wiązania wodorowego w oparciu o teorię „silnego sprzężenia” dla wybranych cyklicznych układów molekularnych

Widma teoretyczne, które odtwarzają kształt konturu pasm  $\nu_{X-H}$ , zostały obliczone w zależności od udziału, jaki wnoszą mechanizmy oddziaływań ekscytonowych, **SS** i **TH**, generujące pasma składowe „**Plus**” i „**Minus**” w odwrotnej kolejności. Wszystkie symulacje wykonano w oparciu o teorię „**silnego sprzężenia**”.

W celu numerycznego odtworzenia konturów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  dla wybranych tetramerów i trimerów wiązań wodorowych, wykorzystano następujące parametry sprzężenia:

Dla **3,5-Ph<sub>2</sub>Pz**:  $b_H=1.4$ ,  $C_0=1.5$ ,  $C_1=0.2$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$

Dla **4-MeTAS**:  $b_H=1.2$ ,  $C_0=1.3$ ,  $C_1=0.2$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$

Dla **D-3,5-Ph<sub>2</sub>Pz**:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.2$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$

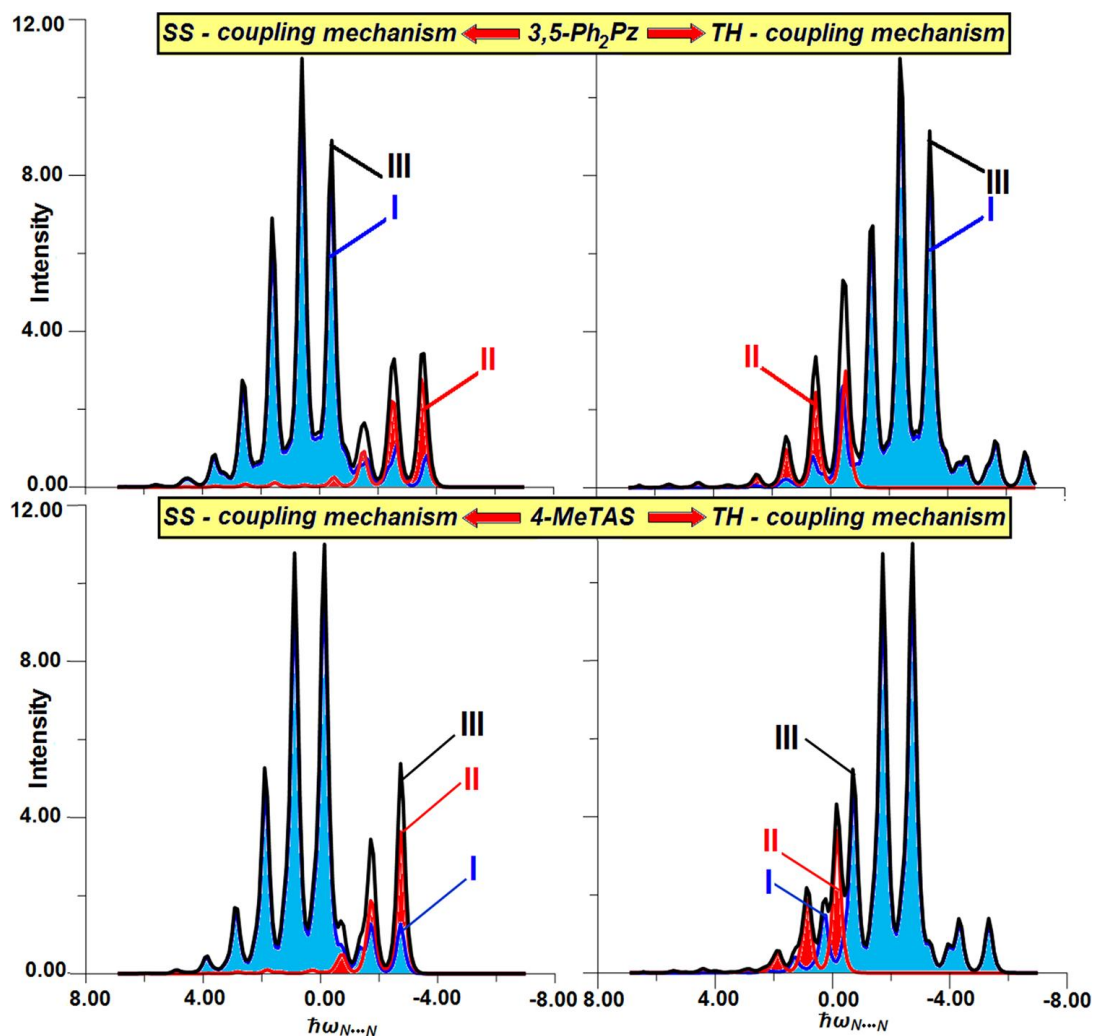
Dla **D-4-MeTAS**:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.5$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.0$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$

Dla **AceOxm**:  $b_H=1.2$ ,  $C_0=1.5$ ,  $C_1=-0.1$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.8$ ,  $\Omega_{O\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$ .

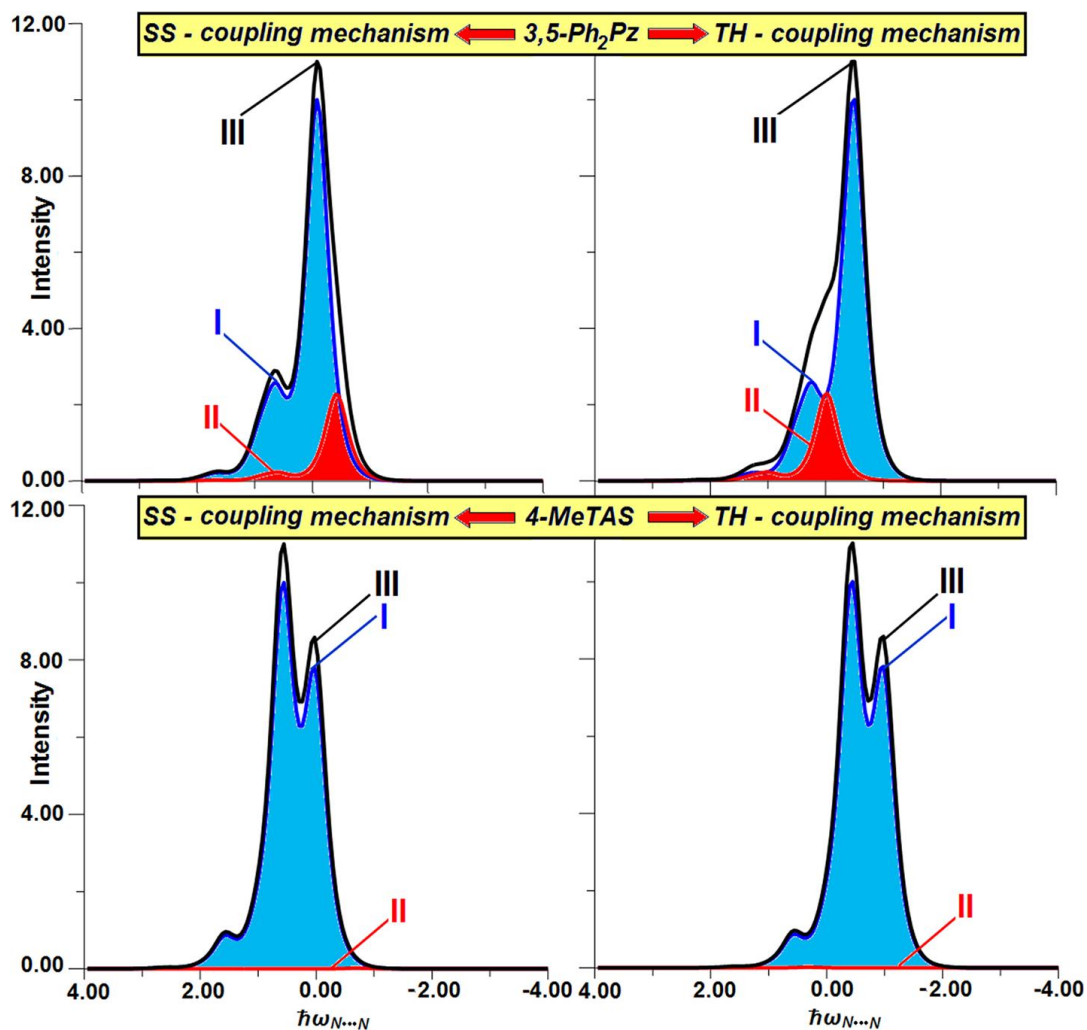
Dla **3,5-Me<sub>2</sub>Pz**:  $b_H=1.5$ ,  $C_0=1.6$ ,  $C_1=-0.3$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.7$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$ .

Dla **D-AceOxm**:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.5$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{O\cdots N}=55\text{cm}^{-1}$ .

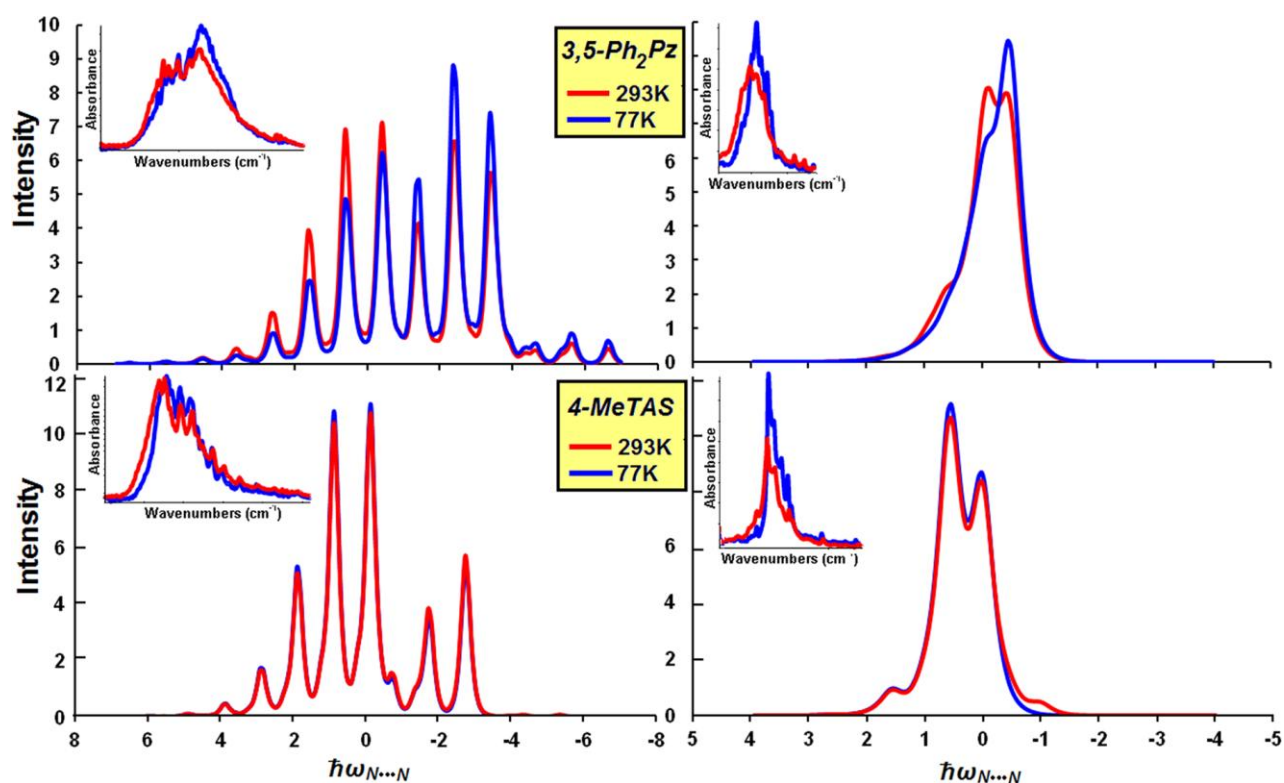
Dla **D-3,5-Me<sub>2</sub>Pz**:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.2$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=55\text{cm}^{-1}$ .



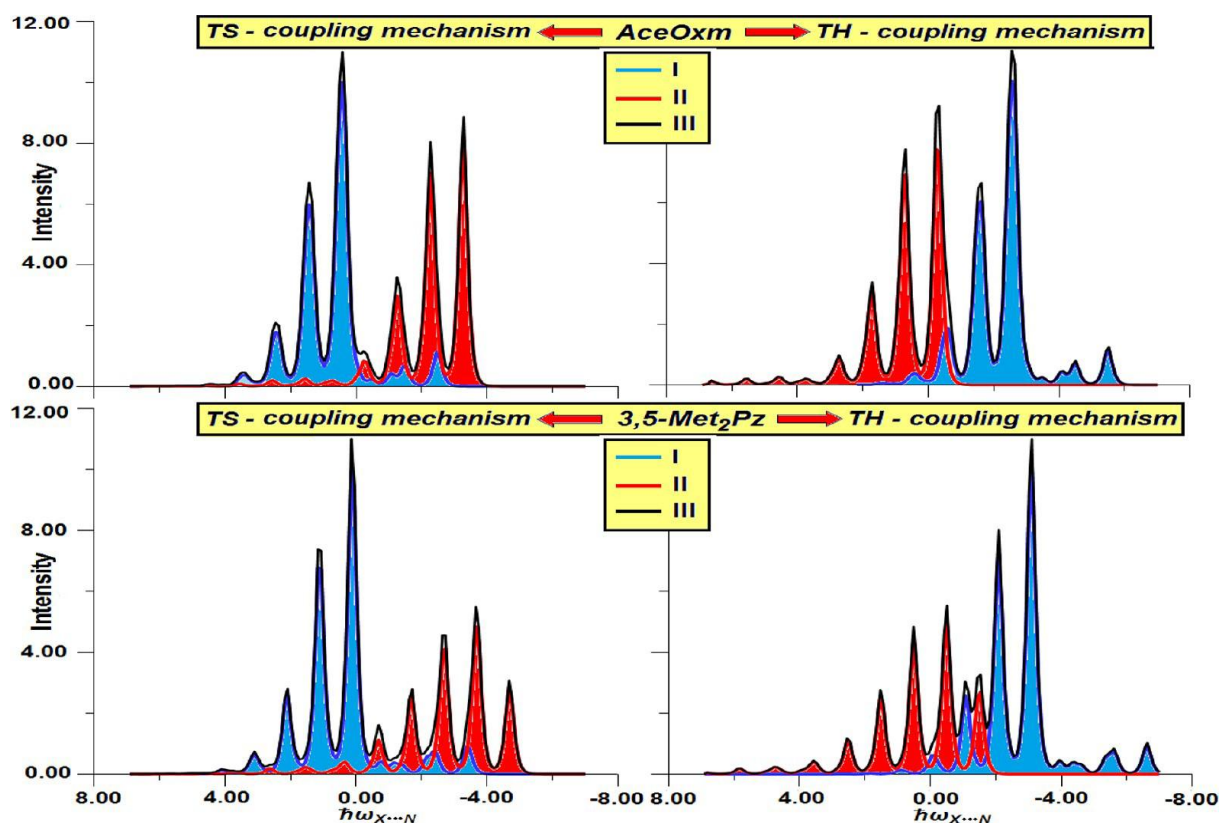
Rys.49. Symulacja kształtów konturów pasm  $\nu_{X-H}$  dla cyklicznych tetramerów wiązań wodorowych, dla dwóch wzajemnie konkurujących mechanizmów oddziaływań ekscytonowych TH i SS. (I) Pasma „Minus”, (II) Pasma „Plus”, (III) Superpozycja pasm I i II. Parametry sprzężenia dla 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz:  $b_H=1.4$ ,  $C_0=1.5$ ,  $C_1=0.2$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$ . Parametry sprzężenia dla 4-MeTAS:  $b_H=1.2$ ,  $C_0=1.3$ ,  $C_1=0.2$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=85\text{cm}^{-1}$



Rys.50. Numeryczne odtworzenie kształtów konturów pasm  $\nu_{X-D}$  dla cyklicznych tetramerów wiązań wodorowych, dla dwóch wzajemnie konkurujących mechanizmów oddziaływań ekscytonowych TH i SS. (I) Pasmo „Minus”, (II) Pasmo „Plus”, (III) Superpozycja pasm I i II. Parametry sprzężenia dla 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.2$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N...N}=85\text{cm}^{-1}$ . Parametry sprzężenia dla 4-MeTAS:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.5$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.0$ ,  $\Omega_{N...N}=85\text{cm}^{-1}$

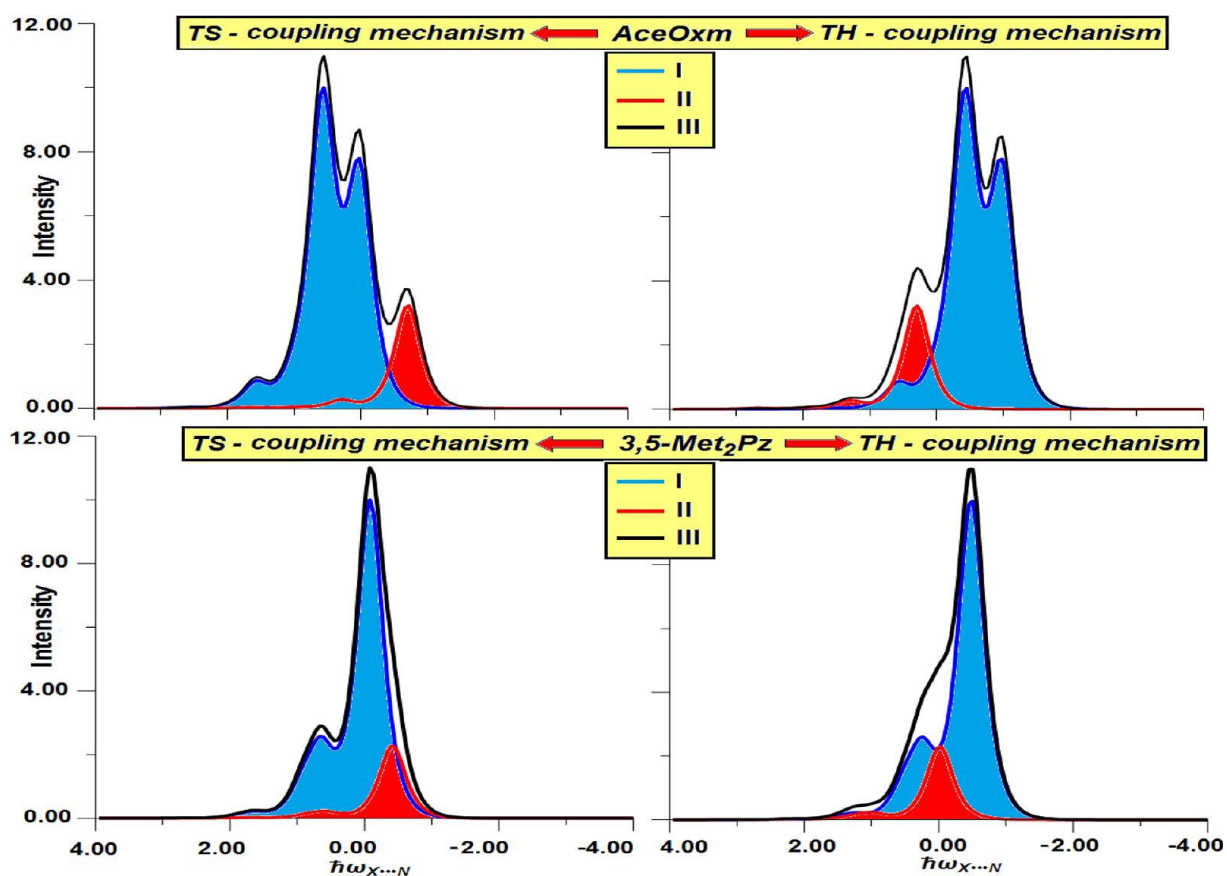


Rys.51. Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego dla pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  dla wybranych tetramerów wiązań wodorowych. Udział każdego z mechanizmów, SS i TH oszacowano odpowiednio dla: 3,5-Ph<sub>2</sub>Pz: 0.5:0.5 w 293K, 0.25:0.75 w 77K, 4-MeTAS: 0.95:0.05 w 293K, 1.0:0.0 w 77K. Dla D-3,5-Ph<sub>2</sub>Pz: 0.5:0.5 w 293K, 0.25:0.75 w 77K, D-4-MeTAS: 0.95:0.05 w 293K, 1.0:0.0 w 77K. W lewym górnym rogu widm symulowanych przedstawiono widma eksperymentalne.

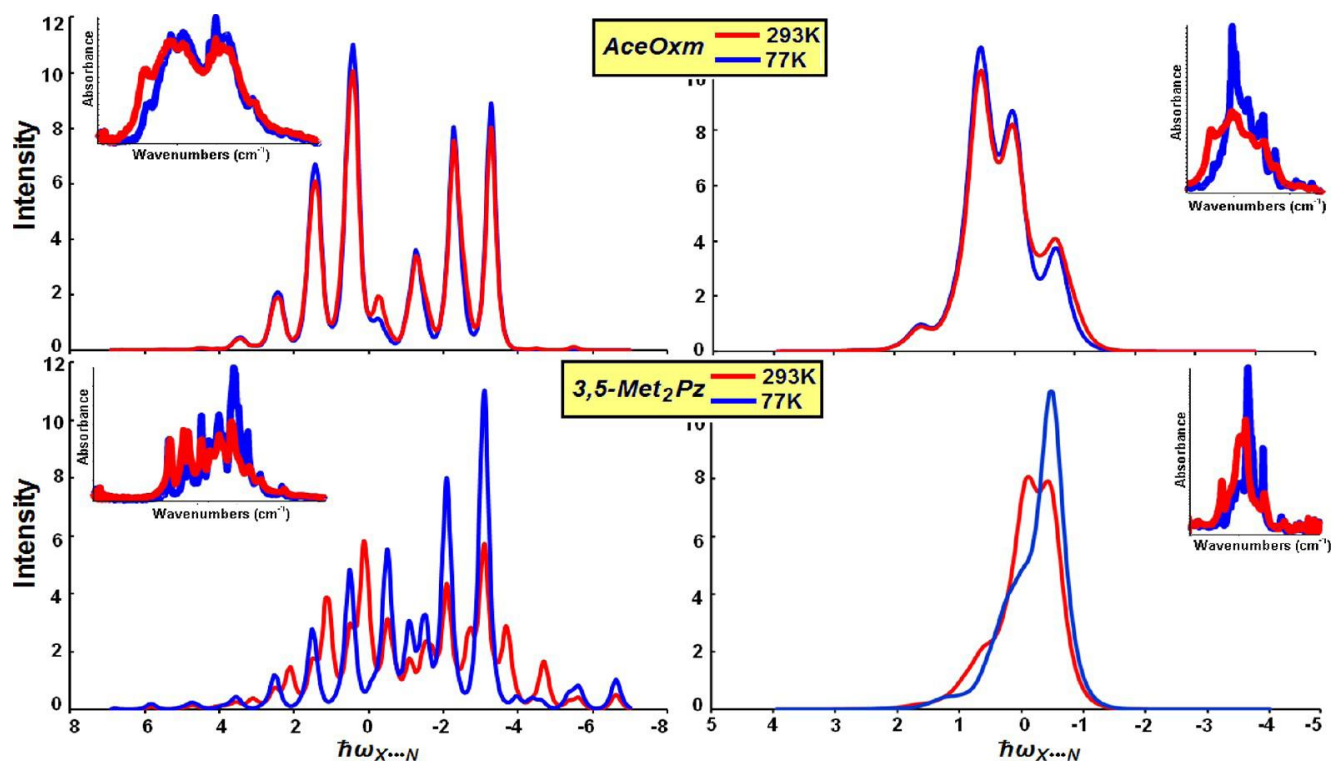


Rys.52. Symulacja kształtów konturów pasm  $\nu_{X-H}$  dla cyklicznych trimerów wiązań wodorowych, dla dwóch wzajemnie konkurujących mechanizmów oddziaływań ekscytonowych TH i SS. (I) Pasmo „Minus”, (II) Pasmo „Plus”, (III) Superpozycja pasm I i II. Parametry sprzężenia dla AceOxm:  $b_H=1.2$ ,  $C_0=1.5$ ,  $C_1=-0.1$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.8$ ,  $\Omega_{O...N}=85\text{cm}^{-1}$ . Parametry sprzężenia dla 3,5-Me<sub>2</sub>Pz:  $b_H=1.5$ ,  $C_0=1.6$ ,  $C_1=-0.3$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.7$ ,  $\Omega_{N...N}=85\text{cm}^{-1}$ .





Rys.53. Numeryczne odtworzenie kształtów konturów pasm  $\nu_{X-D}$  dla cyklicznych trimerów wiązań wodorowych, dla dwóch wzajemnie konkurujących mechanizmów oddziaływań ekscytonowych TH i SS. (I) Pasmo „Minus”, (II) Pasmo „Plus”, (III) Superpozycja pasm I i II. Parametry sprzężenia dla D-AceOxm:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.5$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{O\cdots N}=55\text{cm}^{-1}$ . Parametry sprzężenia dla D-3,5-Me<sub>2</sub>Pz:  $b_D=0.4$ ,  $C_0=0.2$ ,  $C_1=0.0$ ,  $F^+=1.0$ ,  $F^-=0.2$ ,  $\Omega_{N\cdots N}=55\text{cm}^{-1}$ .



Rys.54. Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego dla pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  dla wybranych trimerów wiązań wodorowych. Udział każdego z mechanizmów, SS i TH oszacowano odpowiednio dla: AceOxm: 0.9:0.1 w 293K, 1.0:0.0 w 77K, 3,5-Me<sub>2</sub>Pz: 0.5:0.5 w 293K, 0.0:0.1 w 77K. Dla D-AceOxm: 0.9:0.1 w 293K, 1.0:0.0 w 77K, D-3,5-Me<sub>2</sub>Pz: 0.5:0.5 w 293K, 0.0:1.0 w 77K. W górnym rogu widm symulowanych zamieszczono widma eksperymentalne.

## 12. Podsumowanie i wnioski

Głównym celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było omówienie i wyjaśnienie wpływu temperatury oraz struktury elektronowej asocjujących molekuł na własności spektralne cyklicznych trimerów, tetramerów i heksamerów wiązań wodorowych, w kryształach molekularnych oraz zbadanie przebiegu zjawiska „*samoorganizacji izotopowej*” **H/D** w tych układach. Z otrzymanych dotychczas danych pomiarowych jasno wynika, że istnieje silna zależność pomiędzy efektami temperaturowymi w widmach zbadanych cyklicznych trimerów, tetramerów i heksamerów, a strukturą elektronową asocjujących molekuł.

Najsilniejsze efekty temperaturowe są obserwowane w przypadku związków zawierających duże, układy  $\pi$ -elektronowe, połączone bezpośrednio z mostkami wodorowymi. Dzięki obecności łatwo polaryzowalnych elektronów na orbitalach molekularnych typu  $\pi$  oraz za pośrednictwem całkowicie symetrycznych drgań protonów „*w fazie*”, możliwe jest wzbudzenie prądu elektronowego w cyklicznych asocjatach. Jednakże, jest to możliwe tylko i wyłącznie dla związków uprzywilejowanych pod względem struktury elektronowej oraz w niskich temperaturach. Wzrost temperatury powoduje wzrost amplitudy termicznie wzbudzonych drgań atomów, a co za tym idzie częściową anihilację prądu elektronowego. Dzięki prądowi elektronowemu, sąsiadujące wiązania wodorowe, w stanie wibracyjnie wzbudzonym są silnie sprzężone ekscytonowo, jak „*ogon do głowy*”(„*tail-to-head*”).

Jeśli natomiast, w asocjujących cząsteczkach występują tylko małe,  $\pi$ -elektronowe układy, w grupach karbonylowych lub tiokarbonylowych, sprzężenie ekscytonowe pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi zachodzi „*poprzez przestrzeń*”(„*through –space*”). Jest to mechanizm sprzężenia typu „*bocznego*”(„*side-to-side*”). Istnieją zatem dwa mechanizmy, **TH** i **SS**, konkurujące ze sobą i współuczestniczące w tworzeniu struktury subtelnej zarówno pasm protonowych jak i deuteronowych drgań rozciągających. Udział każdego z mechanizmów jest ściśle uzależniony zarówno od temperatury, jak i struktury elektronowej molekuł tworzących cykle trimerowe, tetramerowe czy heksamerowe.

Podsumowując, istnieją dwie główne drogi oddziaływania pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi: oddziaływanie za pośrednictwem elektronów oraz „poprzez przestrzeń”, na zasadzie oddziaływań *van der Waalsa*.

Mechanizmy sprzężenia ekscytonowego, działające „poprzez przestrzeń” i przez elektrony, są wspólne również dla innych układów molekularnych, związanych wodorowo. Jest to prawidłowość, występująca bez względu na sposób zasocjowania cząsteczek oraz na rozmiar cykli, jakie one tworzą. Rozmiar pierścienia ma jednak zasadnicze znaczenie dla przebiegu zjawiska „*samoorganizacji izotopowej*” **H/D**.

Dotychczas sądzono, że w przypadku cyklicznych układów wiązań wodorowych nie istnieje granica dla występowania zjawiska „*samoorganizacji izotopowej*” **H/D** w ramach całego cyklu. Jednak w trakcie badań dowiedziono i wyjaśniono, że sposób obsadzenia mostków wodorowych jednakowymi izotopami wodoru w całym cyklu jest możliwy tylko i wyłącznie w przypadku układów dimerowych i trimerowych. Cykliczny trimer jest więc układem granicznym dla zachodzenia zjawiska „*samoorganizacji izotopowej*” **H/D**. Ponadto, w przypadku tetramerów oraz większych cyklicznych asocjatów wodorowo związanych, to struktura elektronowa asocjujących molekuł determinuje sposób w jaki obsadzeniu podlegają mostki wodorowe w cyklach. Obecność dużych układów  $\pi$ -elektronowych, a co za tym idzie możliwość wzbudzenia prądu elektronowego, sprzyja obsadzeniu jednakowymi izotopami wodoru całego cyklu. W przypadku związków z małymi ugrupowaniami  $\pi$ -elektronowymi, w cyklicznych tetramerach jednakowe izotopy wodoru **HH** lub **DD** zajmują pary naprzeciwległych mostków wodorowych. Tetramer można więc traktować jako najprostszy łańcuch, w którym widoczny jest wpływ obydwu mechanizmów **TH** i **SS**.

Możliwe są również odstępstwa od reguł działania wyżej wspomnianych mechanizmów. W przypadku 7-azaindolu oraz fazy  $\alpha$  3-fenylopirazolu pomimo obecności pierścieni aromatycznych z dużymi układami  $\pi$ -elektronowymi, sposób oddziaływania wiązań wodorowych w stanie wibracyjnie wzbudzonym zachodzi według mechanizmu **SS**. Jest to spowodowane występowaniem odpowiedniej i uprzywilejowanej geometrii cyklicznego tetrameru i heksameru wiązań wodorowych dla tego mechanizmu.

Badania nad efektami temperaturowymi, w widmach wiązania wodorowego cyklicznych trimerów, tetramerów i heksamerów, nie były dotąd prowadzone. Podobne efekty spektralne jak te, o których mowa w niniejszej pracy doktorskiej, zostały

zaobserwowane również w widmach innych układów cyklicznych. Przedstawione wyniki badań dotyczą odkrycia nowego zjawiska w dziedzinie spektroskopii wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni. Dowodzą one, że oddziaływanie pomiędzy wiązaniami wodorowymi, w wzbudzonym stanie protonowych drgań rozciągających, może zmieniać się wraz z temperaturą i strukturą elektronową cząsteczek, a także wraz z geometrią cyklu i składem izotopowym wiązań wodorowych. [136,144]

W trakcie badań doktorskich, realizowanych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, udało się rozwiązać wszystkie problemy postawione w celu pracy, niniejszej rozprawy doktorskiej, a mianowicie:

- ❖ Dokonano pomiaru widm w podczerwieni dla ośmiu układów molekularnych, formujących cykliczne trimery lub cykliczne tetramery wiązań wodorowych w sieci krystalicznej
- ❖ Widma w podczerwieni dla wszystkich układów molekularnych zmierzono w szerokim zakresie temperatur, zarówno w przypadku próbek czystych izotopowo jak i rozcieńczonych izotopowo deuterem
- ❖ Pomiaru widm w podczerwieni dla próbek polikrystalicznych w postaci pastylek KBr dokonano przy użyciu światła niespolaryzowanego
- ❖ Pomiaru widm w podczerwieni dla próbek monokrystalicznych dokonano używając światła niespolaryzowanego oraz światła spolaryzowanego
- ❖ Dla wszystkich układów molekularnych (z wyjątkiem 3-Me-5-PhPz) wykonano widma Ramana oraz widma próbek w roztworze  $\text{CCl}_4$
- ❖ W oparciu o teorię „*silnego sprzężenia*” przeprowadzono obliczenia modelowe oraz symulacje kształtów konturów pasm  $\nu_{\text{X-H}}$  i  $\nu_{\text{X-D}}$  w widmach wodorowo i deuterowo związanych monokryształów dla czterech wybranych układów molekularnych
- ❖ Na podstawie otrzymanych wyników badań określono wpływ temperatury oraz struktury elektronowej asocjujących cząsteczek, a także wpływ geometrii cykli i składu izotopowego mostków wodorowych na mechanizm generowania widm wiązania wodorowego w podczerwieni
- ❖ Udowodniono, że cykliczny, wodorowo związany układ trimerowy jest układem granicznym, dla którego proces „*samoorganizacji izotopowej*”  $\text{H/D}$  obejmuje cały cykl

### 13. Literatura

- [1]. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemia*, PWN Warszawa (2005)
- [2]. L. Sobczyk, *Wiązanie wodorowe*, PWN Warszawa (1969)
- [3]. L. Sobczyk, A. Kiszka, *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN Warszawa (1975)
- [4]. L. Jones, P. Atkins, *Chemia ogólna, cząsteczki, materia, reakcje*, PWN Warszawa (2006)
- [5]. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [6]. G.R. Desiraju; T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University (1999)
- [7]. G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York (1997)
- [8]. B. Brycki, *Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań (1997)
- [9]. E. Grech, *Wiązanie wodorowe NHN*, Politechnika Szczecińska, Szczecin (1992)
- [10]. I. Majerz, *Stan molekularny i jonowy w kompleksach z wiązaniem wodorowym OHN*, Wydaw. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław (1997)
- [11]. Y. Marechal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio-Media*, 2007, Publisher: Elsevier Science
- [12]. W. Latimer, W. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920) 1419
- [13]. S. Scheiner, „Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective”, Oxford, University Press, New York 1997
- [14]. Biserka Kojic-Prodic and Kresimir Molcanov, *The Nature of Hydrogen Bond: New Insights Into Old Theories*, *Acta Chim. Slov.*, 55, (2008)692–708
- [15]. G. Desiraju, *Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders*, (2001)
- [16]. P. H. Durrant, B. Durrant, *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, (1965)
- [17]. L. Kolditz, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa, (1994)
- [18]. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, *defining the hydrogen bond: an account*, IUPAC Technical Report, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, Nr. 8, (2011) 1619–1636 doi:10.1351/PAC-REP-10-01-01

- [19]. S. J. Grabowski, *Hydrogen Bonding—New Insights*, Department of Physics and Chemistry University of Łódź Poland, Springer, (2006)
- [20]. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48-76
- [21]. G. A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.* 9 (2003) 135
- [22]. G. R. Desiraju; T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press Inc., New York, (1999)
- [23]. P.A. Giguère, Bifurcated hydrogen bonds in water, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.15, Issue 5, (1984) 354–359
- [24]. P.A. Giguère, The bifurcated hydrogen-bond model of water and amorphous ice, *J. Chem. Phys.*, 87, (1987)
- [25]. M. Jabłoński, Blue-shifting intramolecular C-H $\cdots$ O(S) contacts in sterically strained systems, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 820 (2007) 118–127
- [26]. X. Li, L. Liu, H. B. Schlegel, On the Physical Origin of Blue-Shifted Hydrogen Bonds, *J. AM. CHEM. SOC.* 9, VOL. 124, Nr. 32, (2002)
- [27]. V.A. Bloomfield, D. M. Crothers, I. Tinoco, *Nucleic Acids: Structures, Properties and Functions*, University Science Books, (2000)
- [28]. M. Harper, „*Biochemia*”, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa (1996)
- [29]. E. P. Solomon, L. R. Berg, D.W. Martin, *Biologia*, Multico Oficyna Wydawnicza, Warszawa (2000)
- [30]. M. L. Huggins, *J. Org. Chem.*, (1936) 1,407–456.
- [31]. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007) 46, 2–17.
- [32]. G.R. Desiraju, Edt. *Crystal Design. Structure and Function*,  
*Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Wiley (2003)
- [33]. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, „Total Synthesis” *Supramolecular Style: Design and Hydrogen-Bond-Directed Assembly of Ternary Supermolecules*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, No. 17
- [34]. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* (1990) 23, 120.
- [35]. P. Dauber, A. T. Hagler, *Acc. Chem. Res.* (1980) 13, 105.
- [36]. E. D. Glowacki, M. Irimia-Vladu, S. Bauerb, N.S. Sariciftcia, Hydrogen bonds in molecular solids from biological systems to organic electronics, *J. Mater. Chem. B*, (2013) 1, 3742–3753

- [37]. M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, (1999).
- [38]. A. Facchetti, *Chem. Mater.*, (2011) 23, 733–758.
- [39]. H. T. Flakus, A. Pyzik, non-conventional dynamical co-operative interactions in hydrogen bond systems and their biological consequences, *Chemical Physics Research Journal* ISSN: 1935-2492 Volume 1, Issue 1, 49-59
- [40]. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond, , Recent Developments in Theory and Experiment, Parts I, II and III*, North-Holland, Amsterdam, (1976).
- [41]. G. Nemethy, H. Scheraga, *The Journal of Chemical Physics*, 41 (3), 1964, 680
- [42]. A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* 8 (1955) 71
- [43]. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chemical Physics*, 323 (2006) 479.
- [44]. H. Takeda, Y. Nio, H. Omori, K. Uegaki, N. Hirahara, S. Sasaki, K. Tamura, H. Othani, *Anti-Cancer Drugs* 9 (1998) 715.
- [45]. H. J. Altermatt, J. O. Gebbers, J. A. Laissue, *Cancer*, 62 (1988) 462.
- [46]. J. Y. Bahk, J. Lee, H. S. Chung, H. Y. Lee, Anticancer Effect of Deuterium Oxide on a Bladder Cancer Cell Related to Bcl-2 and Bax, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 13, No. 4, (2007) 501-507
- [47]. Y. Bader , J. Hartmann , Z. Horvath , P. Saiko ,Synergistic effects of deuterium oxide and gemcitabine in human pancreatic cancer cell lines, *Cancer Letters* 259 (2008) 231–239
- [48]. J. Hartmann, Y. Bader, Z. Horvath, P. Saiko, Effects of Heavy Water (D<sub>2</sub>O) on Human Pancreatic Tumor Cells, *Anticancer Research* 25, (2005) 3407-3412
- [49]. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chemical Physics Research Journal* 1 (2007) 49
- [50]. D. J. Kushner, A. Baker, T. G. Dunstall, Biotechnological potential of heavy water and deuterated compounds. *Proceedings of Biotechnology Risk Assessment Symposium*, Ottawa, Canada, (1996)
- [51]. H. Umeyama, K. Morokuma ,*The Origin of Hydrogen Bonding. An Energy Decomposition Study*, *Journal of the American Chemical Society* / 99:5 / March 2, (1977)
- [52]. C. A. Coulson, *Research* 10 (1957) 149
- [53]. K. Morokuma, Why Do Molecules Interact? The Origin of Electron Donor-Acceptor Complexes, Hydrogen Bonding and Proton Affinity, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 10, 294-300, 1977
- [54]. K. Morokuma, L. Pedersen, Molecular-Orbital Studies of Hydrogen Bonds. An Ab Initio Calculation for Dimeric H<sub>2</sub>O, *The Journal Of Chemical Physics*, Vol. 48, Nr. 7, (1968)



- [55]. S. Iwata, K. Morokuma, Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. Analysis of the Hydrogen-Bond Energy between Lower Excited States of H<sub>2</sub>CO and H<sub>2</sub>O, Journal of the American Chemical Society, 95:23,(1973)
- [56]. S. Yamabe, K. Morokuma , Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. IX. Electron Distribution Analysis, Journal of the American Chemical Society / 97:16 /,(1975)
- [57]. B. F. King, F. Weinhold, Structure and spectroscopy of (HCN)<sub>n</sub> clusters: Cooperative and electronic delocalization effects in C–H···N hydrogen bonding, J. Chem. Phys. 103 (1), (1995)
- [58]. H. T. Flakus, Vibronic model for H/D isotopic self-organization effects in centrosymmetric dimers of hydrogen bonds, Journal of Molecular Structure 646 (2003) 15–23
- [59]. D. Hadži, „Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding”, Wiley, New York, (1997).
- [60]. A. Karpfen, Adv. Chem. Phys. 123 (2002) 469
- [61]. S. Suhai ,Cooperative effects in hydrogen bonding: Fourthorder manybody perturbation theory studies of water oligomers and of an infinite water chain as a model for ice, J. Chem. Phys., Vol. 101, Nr. 11, (1994)
- [62]. M. Masella, J.Flament, Relation between cooperative effects in cyclic water, methanol/water, and methanol trimers and hydrogen bonds in methanol/water, ethanol/water, and dimethylether/water heterodimers, J. Chem. Phys., Vol. 108, Nr. 17, (1998)
- [63]. R.A. Meyers, Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, John Coatesin Encyclopedia of Analytical Chemistry,10815–10837,John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000)
- [64]. B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 2004 John Wiley & Sons, Ltd
- [65]. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, (1998)
- [66]. J. Sadlej, Spektroskopia molekularna, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, (2002)
- [67]. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2007)
- [68]. W. Szczepaniak, Metody instrumentalne w analizie chemicznej, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, (2005)
- [69]. W. Zieliński, A. Rajcy, Metody spektroskopowe i ich zastosowania do identyfikacji związków organicznych, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa, (2000)
- [70]. L. Sobczyk – Metody spektroskopii oscylacyjnej, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, (1979)
- [71]. J.C Lindon, G.E Tranter, J.L Holmes, Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, (2000), Vol. 1-3, Elsevier

- [72]. G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, Handbook of Spectroscopy, (2003) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [73]. L.A Kazicyna, N. B. Kupletska, Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych, Warszawa (1976), PWN
- [74]. Y. Marechal – The hydrogen bond and the water molecule. The physics and chemistry of water aqueous and bio media, Elsevier, Amsterdam, (2007)
- [75]. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, Krystalografia, Wydawnictwo Naukowe PWN, (2008)
- [76]. M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, Krystalografia i chemia strukturalna, Państwowe Wydawnictwo naukowe
- [77]. P. Luger, Rentgenografia strukturalna monokryształów, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, (1988)
- [78]. T. Penkała, „Zarys krystalografii”, PWN, Warszawa (1983)
- [79]. J. Chojnacki, „Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej“, Państwowe, Wydawnictwo Naukowe Warszawa, (1971).
- [80]. Z. Kosturkiewicz, „Metody krystalografii”, Wydawnictwo Naukowe, Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań (2004).
- [81]. Z. Bojarski, E. Łągiewka, „Rentgenowska analiza strukturalna“, Wydawnictwo, Uniwersytetu Śląskiego, Katowice (1995).
- [82]. R. M Badger, J. Chem. Phys. 8 (1940) 288
- [83]. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 5 (1937) 839
- [84]. D. Hadži, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, Symposium Publications Division, London-New York-Paris-Los Angeles,(1957)
- [85]. G. C. Pimentel, A. L. Mc Clellan, The Hydrogen Bond, San Francisco, (1960)
- [86]. A. Coulson, G. N. Robertson, Proc. R. Soc. Lond. A337 (1974) 167
- [87]. S. Bratož, D. Hadži, J. Chem. Phys. 27 (1957) 991
- [88]. D. Hadži, Pure Appl. Chem. 11 (1965) 435
- [89]. D. Hadži, Chimia 26 (1972) 7
- [90]. Y. Marechal, A. Witkowski, J. Chem. Phys. 48 (1968) 3697-3705

- [91]. A. Witkowski, J. Chem. Phys. 47 (1967) 3645-3648
- [92]. A. Witkowski, M. Wójcik, Chem. Phys. 1 (1973) 9
- [93]. G. Fischer - Vibronic Coupling, Academic Press, London, (1984)
- [94]. M. Wójcik, Int. J. Quant. Chem. 10 (1976) 747
- [95]. M. Wójcik, Chem. Phys. Lett. 46 (1977) 597
- [96]. A. Witkowski, M. Wójcik, Chem. Phys. 21 (1977) 385
- [97]. M. Wójcik, Int. J. Quant. Chem. 12 (1978) 219
- [98]. M. Wójcik, Mol. Phys. 36 (1978) 1757
- [99]. H. T. Flakus, J. Mol. Struct. 102 (1983) 55
- [100]. H. T. Flakus, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 187 (1989) 35
- [101]. S. Bratož, H. Ratajczak, J. Chem. Phys. 76 (1982) 77
- [102]. S. Bratož, J. Chem. Phys. 63 (1975) 3499
- [103]. H. Romanowski, L. Sobczyk, Chem. Phys. 19(1977) 361
- [104]. H. Romanowski, L. Sobczyk, Chem. Phys. Lett. 58(1978) 73
- [105]. H. Romanowski, L. Sobczyk, Acta Phys. Pol. A60 (1981) 545
- [106]. G. N. Robertson, J. Yarwood, Nature 257 (1975) 41
- [107]. G. N. Robertson, J. Yarwood, Chem. Phys. 32 (1978) 267
- [108]. J. Yarwood, R. Ackroyd, G. N. Robertson, Chem. Phys. 32 (1978) 283
- [109]. H. Abramczyk, Chem. Phys. 94 (1985) 91
- [110]. H. Abramczyk, Chem. Phys. 116 (1987) 249
- [111]. H. Abramczyk, Chem. Phys. 144 (1990) 305
- [112]. H. Abramczyk, Chem Phys. 144 (1990) 319
- [113]. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 229 (1998) 37
- [114]. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, The infrared density of weak hydrogen bonds within the linear response theory, Adv. Chem. Phys.vol. 103, John Wiley & Sons Inc., (1998)
- [115]. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 229 (1998) 51

- [116]. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 53
- [117]. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 71
- [118]. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 91
- [119]. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, The  $\nu_{X-H}$  line shapes for centrosymmetric cyclic dimers involving weak hydrogen bonds, *Adv. Chem. Phys.* vol. 139, John Wiley & Sons Inc., (2008)
- [120]. M. El-Amine Benmalti, P. Blaise, H. T. Flakus, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 320 (2006) 267
- [121]. G. Auvert, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 40 (1979) 51
- [122]. G. Auvert, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 40 (1979) 61
- [123]. P. Excoffon, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 52 (1980) 237
- [124]. P. Excoffon, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 52 (1980) 245
- [125]. P. Excoffon, Y. Marechal, *J. Chim. Physique* 78 (1981) 353
- [126]. A. S. Davydow, *Theory of molecular excitons*, translated by M. Kasha and J. Oppenheimer, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, (1963)
- [127]. J. Frenkel, *Phys. Rev.* 37 (1931) 1276
- [128]. M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 10 (1976) 747
- [129]. M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 12 (1978) 219
- [130]. H. T. Flakus, *Polish J. Chem.* 77 (2003) 489
- [131]. G. Fischer - *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, (1984)
- [132]. H. T. Flakus, N. Rekik, A. Jarczyk, Polarized IR Spectra of the Hydrogen Bond in 2-Thiopheneacetic Acid and 2-Thiopheneacrylic Acid Crystals: H/D Isotopic and Temperature Effects, *J. Phys. Chem. A* (2012) 116, 2117–2130
- [133]. H.T. Flakus, A. Jarczyk-Jędryka, Temperature and H/D Isotopic Effects in the IR Spectra of the Hydrogen Bond in Solid-State 2-Furanacetic Acid and 2-Furanacrylic Acid, *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, (2012), doi:10.1155/2012/125471
- [134]. H.T. Flakus, B. Hachula, A. Majchrowska, Temperature and H/D Isotopic “Self-Organization” Effects in the IR Spectra of the Hydrogen Bond Tetramer Systems in 3,5-Diphenylpyrazole and 4-Methyl-1,2,4-triazolethione Crystals, *J. Phys. Chem. A* (2012) 116, 7848–7861

- [135]. H. T. Flakus, B. Hachula, A. Garbacz H/D Isotopic and Temperature Effects in the Polarized IR Spectra of Hydrogen-Bond Cyclic Trimers in the Crystal Lattices of Acetone Oxime and 3,5-Dimethylpyrazole, *J. Phys. Chem. A* (2012) 116, 11553–11567
- [136]. B. Hachula, H.T. Flakus, A. Garbacz, A. Stolarczyk, Inter-hydrogen bond coupling in crystals of 3-phenylpyrazole polymorphs investigated by polarized IR Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 123 (2014) 151–157
- [137]. H. T. Flakus, A. Bańczyk, *J. Mol. Struct.* 476 (1999) 57-68
- [138]. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A58* (2) (2002) 299-310
- [139]. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 225
- [140]. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 29
- [141]. H. T. Flakus, A. Machelska, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 553
- [142]. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Vib. Spectrosc.* 33 (2003) 163
- [143]. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chem. Phys.* 323 (2006) 479-489
- [144]. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Vib. Spectrosc.* 41 (2006) 28-36
- [145]. H. T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta, J. Kusz, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 108
- [146]. H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, *Chem. Phys.* 335 (2007) 221
- [147]. H. T. Flakus, A. Tyl, *Vib. Spectrosc.* 47 (2008) 129
- [148]. H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* (1995) 372, 215-227
- [149]. H. T. Flakus, K. Rogosz, *J. Mol. Struct.* (1998) 443; 265-271
- [150]. H. T. Flakus, A. Machelska, *J. Mol. Struct.* 447 (1998) 97
- [151]. H. T. Flakus, A. Machelska, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 553-566
- [152]. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 179
- [153]. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *Spectrochim. Acta A58* (2002) 1867
- [154]. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *J. Mol. Struct.* 659 (2003) 103
- [155]. A. Parrilla, F. Scherer, G. Limbach, *J. J. Am. Chem. Soc.* (1992) 114, 9657–9659
- [156]. R. G. Raptis, R.J. Staples, Ch. King, J. P. *Acta Crystallogr., Sect. C* (1993) 49, 1716–1719
- [157]. E. Hajji, A.; E. Ammari, L.; Mattern, G.; Benarafa, L.; Saidi Idrissi, M. ; *J. Chim. Phys.* (1998) 95, 2102–2108

- [158]. A. Haghiri, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst. E* 59 (2003) o873–o874
- [159]. A. Haghiri, H.-W. Lerner, M. Wagner, J.W. Bats, *Acta Cryst. E* 58 (2002) o1378–o1380
- [160]. E.N.Maslen, J.R.Cannon, A.H.White, A.C.Willis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974), 1298-1301
- [161]. Baldy, A.; Elguero, J.; Faure, R.; Pierrot, M.; Vincent, E. *J. Am. Chem. Soc.* (1985), 107, 5290–5291
- [162]. Smith, J. A. S.; Wehrle, B.; Aguilar- Perrilla, F.; Limbach, H. H.; Foces, M. C.; Caro, F. H.; Elguero, J.; Baldy, A.; Pierrot, M.; Khurshid, M. M. T.; Larcombe- Mc Douall, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* (1989), 111, 7304–7312
- [163]. Bierlein, T. K.; Lingafelter, E. C. *Acta Crystallogr.* (1951), 4, 450– 453
- [164]. Parsons, S.; Pu, W.; Ramage, R.; Wood, P. 2004, Private communication to CSD (CSD refcode: ACEOXM01; CSD version 5.33, Nov 2011; Allen, 2002).
- [165]. Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B* (2002), 58, 380–388
- [166]. Lourdes Infantes, Jose Elguero, *Acta Cryst.* (1999), B55, 441-447
- [167]. P.R. Olivato, D.S. Ribeiro, *Acta Cryst.* (2001), B57, 705-713
- [168]. M. Lutz, A.L. Spek, *Acta Cryst.* (2004), C60, o127-o129
- [169]. H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* 372 (1995), 229-240
- [170]. H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* 385 (1996), 35-48
- [171]. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.* 707 ( 2004), 17-31
- [172]. P. Blaise, M. J. Wójcik, O. Henri-Rousseau, *J. Chem. Phys.* 122 (2005)

## Zawartość

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Charakterystyka wiązania wodorowego.....                                                                                          | 3  |
| 1.1. Wprowadzenie i tło historyczne [1-15].....                                                                                      | 3  |
| 1.2. Typy wiązań wodorowych.....                                                                                                     | 5  |
| 1.2.1. Podział wiązań wodorowych ze względu na symetrię [16,17] .....                                                                | 5  |
| 1.2.2. Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania [6-7,18-20,22] 6                                                     |    |
| 1.2.3. Podział wiązań wodorowych ze względu na liczbę atomów donorowych i akceptorowych [7, 20-24].....                              | 8  |
| 1.2.4. Podział wiązań wodorowych ze względu na sposób połączeń międzymolekularnych [2,5-6,14].....                                   | 9  |
| 1.2.5. Konwencjonalne i niekonwencjonalne wiązania wodorowe [6-7,19,25-26]..                                                         | 11 |
| 1.3. Wiązanie wodorowe w biochemii [27-29] .....                                                                                     | 12 |
| 1.4. Rola wiązania wodorowego w chemii supramolekularnej [14,30-35].....                                                             | 14 |
| 1.5. Aplikacyjne aspekty wiązania wodorowego w chemii organicznej [36-38] .....                                                      | 19 |
| 1.6. Charakterystyka ciężkiej wody ( $D_2O$ ) [16,39-50] .....                                                                       | 21 |
| 1.7. Energia wiązania wodorowego [51-56].....                                                                                        | 24 |
| 1.8. Statyczne oddziaływania kooperatywne [6,20, 57-62] .....                                                                        | 26 |
| 1.9. Charakterystyka i podział technik badawczych wiązań wodorowych .....                                                            | 28 |
| 1.9.1. Spektroskopia w podczerwieni [2,7,63-73] .....                                                                                | 30 |
| 1.9.1.1. Wpływ różnych czynników oraz konsekwencje obecności wiązań wodorowych dla widm w podczerwieni [7, 65-67, 69-70,73-74] ..... | 33 |
| 1.9.2. Spektroskopia Ramana [7,65-68,70].....                                                                                        | 36 |
| 1.9.3. Rentgenografia strukturalna [7, 75-81] .....                                                                                  | 38 |
| 2. Przegląd teorii widm w podczerwieni wiązań wodorowych.....                                                                        | 40 |
| 2.1. Teorie jakościowe [40, 70, 82-89] .....                                                                                         | 40 |
| 2.2. Teorie ilościowe [90-120].....                                                                                                  | 41 |
| 2.3. Nowe efekty spektralne w widmach w podczerwieni wiązania wodorowego [99-100,121-129] .....                                      | 50 |

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru [100, 130-136].....                                                                     | 53 |
| 2.3.2. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D [137-147] .....                                                                      | 55 |
| 2.3.3. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”[148-154].....                                                                     | 56 |
| 3. Cel pracy doktorskiej .....                                                                                                    | 57 |
| 4. Metodyka prowadzenia pomiarów .....                                                                                            | 60 |
| 4.1. Kryteria wyboru układów molekularnych do badań własności spektralnych wiązań wodorowych .....                                | 60 |
| 4.2. Metodyka prowadzenia pomiarów .....                                                                                          | 62 |
| 4.3. Pomiar widm wiązania wodorowego w podczerwieni dla roztworów badanych substancji w CCl <sub>4</sub> .....                    | 63 |
| 4.4. Pomiar widm wiązania wodorowego w podczerwieni dla próbek polikrystalicznych badanych substancji .....                       | 63 |
| 4.5. Pomiar widm wiązania wodorowego w podczerwieni dla próbek monokrystalicznych badanych substancji .....                       | 64 |
| 4.6. Otrzymywanie zdeuterowanych próbek badanych substancji .....                                                                 | 66 |
| 5. Układy molekularne wodorowo związane z cyklicznymi tetramerami lub cyklicznymi heksamerami w sieci krystalicznej.....          | 66 |
| 5.1. 3,5-difenylopirazol .....                                                                                                    | 66 |
| 5.1.1. Struktura krystalograficzna 3,5-difenylopirazolu (3,5-Ph <sub>2</sub> Pz).....                                             | 66 |
| 5.1.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3,5-difenylopirazolu .....                                                                | 68 |
| 5.1.2.1. Badania wstępne.....                                                                                                     | 68 |
| 5.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych 3,5-difenylopirazolu .....                         | 69 |
| 5.1.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3,5-Ph <sub>2</sub> Pz ..... | 70 |
| 5.1.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla 3,5-Ph <sub>2</sub> Pz.....               | 70 |
| 5.1.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach 3,5-Ph <sub>2</sub> Pz .....                                                  | 71 |
| 5.2. 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tion .....                                                                                          | 77 |



|                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.1. Struktura krystalograficzna 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu (4-MeTAS) .....                                                    | 77  |
| 5.2.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu .....                                                         | 80  |
| 5.2.2.1. Badania wstępne .....                                                                                                       | 80  |
| 5.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu .....                                 | 81  |
| 5.2.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, dla monokryształów 4-MeTAS .....         | 82  |
| 5.2.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, dla kryształów 4-MeTAS .....                    | 82  |
| 5.2.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach 4-MeTAS .....                                                                    | 83  |
| 5.3. 3-Fenylopirazol .....                                                                                                           | 88  |
| 5.3.1. Struktura krystalograficzna 3-fenylopirazolu (3PhPz) .....                                                                    | 88  |
| 5.3.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3-fenylopirazolu .....                                                                       | 90  |
| 5.3.2.1. Badania wstępne .....                                                                                                       | 90  |
| 5.3.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni, próbek monokrystalicznych 3-fenylopirazolu .....                               | 92  |
| 5.3.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3PhPz .....                     | 93  |
| 5.3.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, dla kryształów 3PhPz .....                               | 93  |
| 5.3.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach 3PhPz .....                                                                      | 94  |
| 5.4. 3-metylo-5-fenylopirazol .....                                                                                                  | 104 |
| 5.4.1. Struktura krystalograficzna 3-metylo-5-fenylopirazolu (3-Me-5-PhPz) .....                                                     | 104 |
| 5.4.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3-metylo-5-fenylopirazolu .....                                                              | 105 |
| 5.4.2.1. Badania wstępne .....                                                                                                       | 105 |
| 5.4.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów 3-metylo-5-fenylopirazolu .....                                  | 106 |
| 5.4.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3-metylo-5-fenylopirazolu ..... | 107 |

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, dla kryształów 3-metylo-5-fenylpirazolu .....                   | 107 |
| 5.4.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3-metylo-5-fenylpirazolu .....                                               | 108 |
| 6. Układy molekularne wodorowo związane z cyklicznymi trimerami w sieci krystalicznej.....                                                  | 113 |
| 6.1. 3,5-dimetylopirazol .....                                                                                                              | 113 |
| 6.1.1. Struktura krystalograficzna 3,5-dimetylopirazolu (3,5-Met <sub>2</sub> Pz).....                                                      | 113 |
| 6.1.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla kryształów 3,5-dimetylopirazolu .....                                                               | 114 |
| 6.1.2.1. Badania wstępne.....                                                                                                               | 114 |
| 6.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla kryształów 3,5-dimetylopirazolu .....                                              | 116 |
| 6.1.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla monokryształów 3,5-Met <sub>2</sub> Pz ..... | 116 |
| 6.1.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla kryształów 3,5-Met <sub>2</sub> Pz.....             | 117 |
| 6.1.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3,5-Met <sub>2</sub> Pz... ..                                                | 117 |
| 6.2. Oksym acetonu.....                                                                                                                     | 123 |
| 6.2.1. Struktura krystalograficzna oksymu acetonu (AceOxm) .....                                                                            | 123 |
| 6.2.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla oksymu acetonu .....                                                                                | 125 |
| 6.2.2.1. Badania wstępne.....                                                                                                               | 125 |
| 6.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla monokryształów oksymu acetonu .....                                                | 126 |
| 6.2.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni, dla monokryształów AceOxm.....                           | 127 |
| 6.2.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla AceOxm.....                                                  | 127 |
| 6.2.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów AceOxm .....                                                                 | 128 |
| 6.3. 3,4-Dimetylopirazol .....                                                                                                              | 133 |

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.3.1. Struktura krystalograficzna 3,4-dimetylopirazolu (3,4-Met <sub>2</sub> Pz).....                                             | 133 |
| 6.3.2. Wyniki pomiarów spektralnych dla 3,4-dimetylopirazolu .....                                                                 | 135 |
| 6.3.2.1. Badania wstępne.....                                                                                                      | 135 |
| 6.3.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla próbek monokrystalicznych 3,4-dimetylopirazolu.....                       | 137 |
| 6.3.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów 3,4-Met <sub>2</sub> Pz ..... | 137 |
| 6.3.2.4. Efekty temperaturowe w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dla kryształów 3,4-Met <sub>2</sub> Pz.....    | 138 |
| 6.3.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 3,4-Met <sub>2</sub> Pz..                                           | 138 |
| 6.4. Oksym cykloheksanonu.....                                                                                                     | 144 |
| 6.4.1. Struktura krystalograficzna oksymu cykloheksanonu.....                                                                      | 144 |
| 6.4.2. Wyniki pomiarów spektralnych w podczerwieni dla kryształów oksymu cykloheksanonu .....                                      | 147 |
| 6.4.2.1. Badania wstępne.....                                                                                                      | 147 |
| 6.4.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni dla monokryształów oksymu cykloheksanonu .....                                | 148 |
| 6.4.2.3. Efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w podczerwieni dla monokryształów oksymu cykloheksanonu.....    | 149 |
| 6.4.2.4. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni dla kryształów oksymu cykloheksanonu .....                                  | 149 |
| 6.4.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów oksymu cykloheksanonu w podczerwieni .....                          | 150 |
| 7. Analiza wyników badań .....                                                                                                     | 155 |
| 8. Podsumowanie wyników dotychczasowych badań .....                                                                                | 157 |
| 8.1. Efekty temperaturowe i efekty „samoorganizacji izotopowej” H/D w widmach cyklicznych układów wiązań wodorowych.....           | 157 |
| 8.1.1. Tetramery i heksamery wiązań wodorowych .....                                                                               | 157 |
| 8.1.2. Trimery wiązań wodorowych .....                                                                                             | 161 |

|                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9. Proponowane podejście teoretyczne .....                                                                                                                                                  | 167 |
| 9.1. Konsekwencje spektralne przyjętego modelu.....                                                                                                                                         | 169 |
| 10. Mechanizm generowania spektralnych efektów temperaturowych .....                                                                                                                        | 170 |
| 11. Symulacje kształtów konturów pasm $\nu_{X-H}$ i $\nu_{X-D}$ w widmach wiązania wodorowego w oparciu o teorię „silnego sprzężenia” dla wybranych cyklicznych układów molekularnych ..... | 172 |
| 12. Podsumowanie i wnioski .....                                                                                                                                                            | 179 |
| 13. Literatura .....                                                                                                                                                                        | 182 |