



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Niekonwencjonalne efekty w widmach podczerwonych wiązania wodorowego w kryształach molekularnych

Author: Aleksandra Pyzik

Citation style: Pyzik Aleksandra. (2007). Niekonwencjonalne efekty w widmach podczerwonych wiązania wodorowego w kryształach molekularnych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Aleksandra Pyzik

***NIEKONWENCJONALNE EFEKTY
W WIDMACH PODCZERWONYCH WIĄZANIA WODOROWEGO
W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH***

Rozprawa Doktorska wykonana
w Zakładzie Fizyki Chemicznej
Instytutu Chemii
Uniwersytetu Śląskiego

Promotor: **Prof. UŚ. dr hab. Henryk Flakus**

Katowice 2007

*Szczególne podziękowania składam mojemu
opiekunowi naukowemu*

prof. dr hab. Henrykowi Flakusowi

*za wskazanie interesującej tematyki badawczej,
ogrom wiedzy jaką mi przekazał, a także wielką
pomoc i życzliwość oraz cenne uwagi, które w
sposób znaczący przyczyniły się do powstania
niniejszej rozprawy doktorskiej*

Aleksandra Pyzik

*Pragnę również wyrazić moje serdeczne podziękowania
wszystkim osobom, z którymi możliwość współpracy i dyskusji
była dla mnie niezwykle pomocna.*

W szczególności gorąco dziękuję:

dr Aleksandrze Tyl,

dr Annie Michcie,

dr Magdalenie Jabłońskiej,

mgr Barbarze Stachowskiej

oraz mgr Wioletcie Lindert

*Pracę niniejszą zawdzięczam wsparciu mojego męża i moich rodziców, którzy
dodawali mi otuchy w czasie jej pisania oraz pomagali mi na każdym kroku.*

Aleksandra Pyszak

Serdecznie dziękuję także

Panu Dr hab. J. Kuszowi

Panu Dr hab. W. Marczakowi

*za pomoc w wykonaniu dodatkowych badań
niezbędnych do zrealizowania celów
mojej rozprawy doktorskiej.*

Aleksandra Tyzik

SPIS TREŚCI:

I. Przegląd literaturowy

1.1 Wiązanie wodorowe	12
1.2 Typy wiązań wodorowych	13
1.2.1 Klasyfikacja wiązań wodorowych ze względu na symetrię	13
1.2.2 Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania	14
1.2.3 Podział wiązań wodorowych ze względu na sposób łączenia cząsteczek	15
1.3 Wiązanie wodorowe w biologii	15
1.4 Wpływ wody ciężkiej na metabolizm organizmów	16
1.5 Energia wiązania wodorowego-podejście teoretyczne	17
1.6 Statyczne oddziaływania kooperatywne w układach wiązań wodorowych	19
1.7 Doświadczalne i teoretyczne metody badania wiązań wodorowych	21
1.7.1 Spektroskopia w podczerwieni	22
1.7.1.1 Przejawy obecności wiązań wodorowych w spektroskopii w podczerwieni	22
1.7.1.2 Widma podczerwone kryształów molekularnych	24
1.7.2 Spektroskopia Ramana	25
1.7.3 Spektroskopia UV-VIS	26
1.7.4 Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego	27
1.7.5 Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego	29
1.7.6 Nieelastyczne rozpraszanie neutronów	30
1.7.7 Metody dyfrakcyjne	31
1.7.7.1 Rentgenografia XRD	31
1.7.7.2 Neutronografia ND	31
1. 8 Wybrane teorie widm w podczerwieni wiązań wodorowych	32
1.8.1 Teorie jakościowe	32
1.8.1.1 Teoria Stiepanowa	33
1.8.2 Wybrane ilościowe teorie widm podczerwonych wiązań wodorowych	34
1.8.2.1 Teoria <i>silnego sprzężenia</i>	34
1.8.2.1.1 Pojedyncze wiązanie wodorowe	34
1.8.2.1.2 Centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych	37

1.8.2.2 Teoria Bratoża	39
1.8.2.3 Teoria Romanowskiego i Sobczyka	40
1.8.2.4 Teoria relaksacyjna	40
1.8.3 Podsumowanie teorii widm podczerwonych wiązań wodorowych	43
1.8.4 Rezonans Femiego	44
1. 9 Efekty wibronowe w widmach podczerwonych wiązań wodorowych	46
1.9.1 Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru	46
1.9.2 Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i>	47
1.9.3 Efekty izotopowe H/D <i>dalekiego zasięgu</i>	49
<u>II Cel pracy</u>	50
<u>III Metodyka badań</u>	54
3.1 Wybór układów molekularnych do badań własności spektralnych układów wiązań wodorowych	54
3.2 Metodyka pomiaru	56
3.2.1 Przygotowanie materiału do badań	57
3.2.1.1 Otrzymywanie monokryształów	57
3.2.1.2 Otrzymywanie polikrystalicznej pastylki badanej substancji w KBr	57
3.2.1.3 Przygotowanie roztworu badanej substancji w czterochlorku węgla	58
3.2.1.4 Otrzymywanie pochodnych deuterowych badanych związków	58
3.2.2 Pomiary widm podczerwonych	58
3.2.2.1 Pomiar absorpcji promieniowania w temperaturze ciekłego azotu	58
<u>IV Cykliczne trimery wiązań wodorowych</u>	61
4.1 Teoria efektów <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> w cyklicznych trimerach wiązań wodorowych	61
4.1.1 Pojedyncze wiązanie wodorowe w trimerze	62
4.1.2 Cykliczny symetryczny trimer wiązań wodorowych typu HHH lub DDD	64
4.1.2.1 Pełnosymetryczne drgania protonowe w trimerach typu HHH lub DDD	65
4.1.2.2 Drgania niepełnosymetryczne w trimerach typu HHH lub DDD	67
4.1.3 Niesymetryczny trimer typu HHD lub DDH	67

4.1.4 Podsumowanie teorii <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> dla trimery	68
4.2 Procesy <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> w układach trimerów wiązań wodorowych w oparciu o widma podczerwone	69
4.2.1 4-bromopirazol	70
4.2.1.1 Struktura krystaliczna 4-bromopirazolu	70
4.2.1.2 Wyniki badań spektralnych.....	72
4.2.1.3 Dyskusja wyników badań widm kryształów 4-bromopirazolu	74
4.2.1.3.1 Efekty temperaturowe.....	74
4.2.1.3.2 Efekty dichroizmu liniowego w widmach 4-bromopirazolu	75
4.2.1.3.3 Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 4-bromopirazolu.....	76
4.2.2 3,5-dibromo-1,2,4-triazol	77
4.2.2.1 Otrzymywanie 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu	77
4.2.2.2 Struktura krystaliczna 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu.....	77
4.2.2.3. Wyniki pomiarów.....	78
4.2.2.4 Dyskusja wyników badań.....	80
4.2.2.4.1 Efekt temperaturowy	80
4.2.2.4.2 Efekt izotopowy H/D.....	81
4.2.3 3,5-dimetylopirazol.....	81
4.2.3.1 Struktura krystaliczna 3,5-dimetylopirazolu	82
4.2.3.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3,5-dimetylopirazolu.....	84
4.2.3.3 Dyskusja wyników badań	85
4.3 Cykliczne trimery wiązań wodorowych-podsumowanie	86
<u>V Cykliczne tetramery wiązań wodorowych</u>	87
5.1 7-azaindol	87
5.1.1 Struktura krystaliczna 7-azaindolu.....	87
5.1.2 Wyniki pomiarów widm podczerwonych 7-azaindolu	89
5.1.2.1 Badania wstępne	89
5.1.2.2 Pomiary widm spolaryzowanych monokryształów 7-azaindolu	90
5.1.3 Dyskusja wyników pomiarów	91

5.1.4 Numeryczne odtworzenie kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} dimeru wiązań wodorowych w CCl_4	92
5.1.5 Analiza mechanizmu generowania widm 7-azaindolu	94
5.1.5.1 Dimery wiązań wodorowych 7-azaindolu w roztworze CCl_4	94
5.1.5.2 Tetramery wiązań wodorowych 7-azaindolu w kryształach	94
5.1.6 Wpływ rozcieńczenia izotopowego na strukturę subtelną pasm ν_{N-H}	96
5.2 3,5-difenylopirazol	97
5.2.1 Struktura krystaliczna 3,5-difenylopirazolu	97
5.2.2 Wyniki badań widm podczerwonych 3,5-difenylopirazolu	98
5.2.2.1 Badania wstępne	98
5.2.2.3 Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów 3,5-difenylopirazolu	99
5.2.3 Dyskusja wyników pomiarów	101
5.2.3.1 Efekty temperaturowe w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu	101
5.2.3.2 Efekty polaryzacyjne w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu	101
5.2.3.3 Efekty izotopowe H/D w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu	102
5.2.4 Obliczenia modelowe kształtów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	103
5.3 Cykliczne tetramery wiązań wodorowych - podsumowanie	104
<u>VI Dimery wiązań wodorowych</u>	107
6.1 Typowe widmo podczerwone cyklicznego dimeru wiązań wodorowych	107
6.2 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotioin (3H4MTT)	109
6.2.1 Struktura krystaliczna 3H4MTT	110
6.2.2 Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3H4MTT	112
6.2.2.1 Badania wstępne	112
6.2.2.2 Spolaryzowane widma monokrystalicznych próbek 3H4MTT	113
6.2.3 Dyskusja wyników pomiarów widm spolaryzowanych 3H4MTT	114
6.2.3.1 Efekty temperaturowe w widmach kryształów molekularnych	114
6.2.3.2 Efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów 3H4MTT	114
6.2.3.3 Efekty izotopowe H/D	115

6.2.4	Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm ν_{O-H} i ν_{O-D}	116
6.2.5	Efekty <i>samoorganizacji izotopowej</i> H/D w widmach kryształów 3H4MTT	117
6.3	Cykliczne dimery wiązań wodorowych - podsumowanie.....	118
6.3.1	Wpływ rozmieszczenia dipolowych momentów przejść na znak energii oddziaływań ekscytonowych.....	118
6.3.2	Różnica w obserwowanych kształtach widm podczerwonych wiązań wodorowych w roztworze w CCl_4 i w stanie stałym dimeru 3H4MTT	120
VII	<u>Układy łańcuchowe wiązań wodorowych</u>	123
7.1	Wprowadzenie	123
7.2	Typowe widmo łańcuchowego układu wiązań wodorowych	123
7.3	1,2,4-triazol	125
7.3.1	Struktura krystaliczna 1,2,4-triazolu	125
7.3.2	Wyniki wstępnych badań spektralnych.....	127
7.3.3	Widma spolaryzowane monokryształów 1,2,4-triazolu	128
7.3.4	Omówienie wyników badań	129
7.3.4.1	Analiza kształtów pasm ν_{NH} i ν_{ND} w widmach 1,2,4-triazolu	129
7.3.4.2	Efekty temperaturowe.....	129
7.3.4.3	Własności polaryzacyjne.....	130
7.3.4.4	Obliczenia modelowe kształtów pasm ν_{NH} i ν_{ND}	131
7.3.4.5	Efekty rozcieńczenia izotopowego.....	132
7.3.5	Podsumowanie – 1,2,4-triazol	133
7.4	3-acetyloindol	134
7.4.1	Struktura krystaliczna 3-acetyloindolu.....	134
7.4.2	Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3-acetyloindolu	136
7.4.2.1	Badania wstępne	136
7.4.2.2	Pomiary widm spolaryzowanych monokryształów 3-acetyloindolu	137
7.4.3	Dyskusja wyników pomiarów	138
7.4.3.1	Efekty temperaturowe.....	138
7.4.3.2	Efekty polaryzacyjne	138

7.4.3.3	Efekty izotopowe H/D w pasmach widmach kryształów 3-acetyloindolu.....	139
7.4.4	Analiza kształtu widma wiązania wodorowego w podczerwieni i obliczenia modelowe.....	140
7.5	Indol-3-karboksyaldehyd.....	142
7.5.1	Struktura krystaliczna indol-3-karboksyaldehydu	142
7.5.2	Wyniki pomiarów widm podczerwonych indol-3-karboksyaldehydu	144
7.5.2.1	Badania wstępne	144
7.5.2.2	Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów indol-3-karboksyaldehydu ..	144
7.5.2.3	Omówienie wyników badań.....	146
7.5.2.3.1	Efekty temperaturowe w widmach kryształów indol-3-karboksyaldehydu.....	146
7.5.2.3.2	Efekty polaryzacyjne w widmach kryształów indol-3-karboksyaldehydu	147
7.5.2.3.3	Natura oddziaływań ekscytonowych w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu.....	147
7.5.2.3.4	Obliczenia modelowe kształtu pasm ν_{NH} i ν_{ND}	149
7.5.2.3.5	Efekty rozcieńczenia izotopowego w pasmach ν_{NH} i ν_{ND}	151
7.6	Łańcuchowe układy wiązań wodorowych - podsumowanie.....	152
7.6.1	Struktura agregatów wiązań wodorowych a widmo podczerwone wiązania wodorowych.....	154

VIII Wkład sprzężeń ekscytonowych w mechanizm generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych kryształów molekularnych.....

8.1	Główne aspekty teorii ekscytonowej stosowanej do opisu widm podczerwonych wiązań wodorowych	156
8.1.1	Zastosowanie formalizmu teorii ekscytonowej do ilościowej interpretacji widm podczerwonych wiązań wodorowych w kryształach	157
8.2	Teoria ekscytonowa a widma podczerwone wiązań wodorowych w kryształach molekularnych.....	158
8.2.1	Efekty rozcieńczania izotopowego układów wiązań wodorowych a teoria oddziaływań ekscytonowa	158
8.2.2	Geometria rozkładu wiązań wodorowych a teoria ekscytonowa	159
8.2.3	Struktura elektronowa zaasocjowanych molekuł a teoria ekscytonowa.....	159

8.3 Oddziaływania ekscytonowe decydujące o widmach podczerwonych wiązań wodorowych	160
8.4 Korelacja pomiędzy energiami dynamicznych oddziaływań kooperatywnych a energiami oddziaływań ekscytonowych.....	161
<u>IX Biologiczne aspekty dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych</u>	163
9.1 Klasyczne podejście do wytłumaczenia wpływu wody ciężkiej na organizmy żywe	163
9.2 Dynamiczne oddziaływania kooperatywne w układach wiązań wodorowych	165
9.3 Dynamiczne oddziaływania kooperatywne w żywych organizmach	165
9.3.1 Wymiana izotopowa H/D w strukturze DNA a procesy replikacji.....	166
9.3.1.1 Metabolizm organizmów żywych w ciężkiej wodzie.....	166
9.3.2 Wymiana izotopowa H/D w białkach.....	167
9.4 Podsumowanie - dynamiczne efekty kooperatywne jako zjawisko mające wpływ na metabolizm organizmów w wodzie ciężkiej	168
<u>X Podsumowanie</u>	169
<u>XI Osiągnięcia przeprowadzonych badań w ramach pracy doktorskiej</u>	171
<u>XII Literatura</u>	173

ROZDZIAŁ I

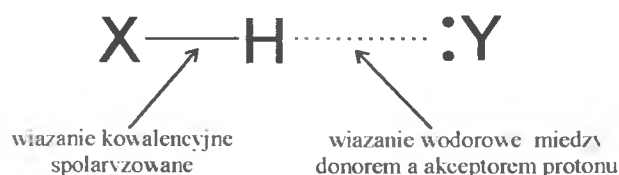
PRZEGLĄD LITERATUROWY

1.1. Wiązanie wodorowe

Wiązania wodorowe, będące szczególnym rodzajem oddziaływań cząsteczkowych, warunkują liczne własności świata przyrody ożywionej i nieożywionej. Znaczenie wiązań wodorowych jest wynikiem zarówno powszechności ich występowania w przyrodzie, jak również roli jaką pełnią w budowie materii, procesach biologicznych i biochemicznych. Są one odpowiedzialne m.in. za agregację enzymów, drugorzędową strukturę białek, tworzenie helis DNA i wiele innych ważnych procesów życiowych [1-4]. Ze względu na pełnioną przez wiązania wodorowe funkcję w przyrodzie, badanie i zrozumienie tego typu oddziaływań cząsteczkowych wydaje się być jednym z podstawowych zadań nauk przyrodniczych.

Zdefiniowanie po raz pierwszy wiązania wodorowego w 1920r. przez Latimera i Rodebusha w pracy pt. „*A definitive discussion of the H bond*” [5] stało się początkiem intensywnie prowadzonych badań tego jakże ważnego elementu formowania przyrody. Od tego czasu powstawały coraz to nowsze koncepcje i teorie opisujące złożoną naturę wiązania wodorowego. Przejawem ogromnego zainteresowania świata nauki tym elementem struktury są licznie publikowane prace naukowe, w których omawiane są teoretyczne i eksperymentalne aspekty wiązań wodorowych [6-17]. Pomimo długotrwałych i intensywnie prowadzonych badań w tej dziedzinie wciąż liczne problemy, związane w szczególności z dynamiką wiązań wodorowych, pozostają nie wyjaśnione.

Wiązanie wodorowe jest specyficznym oddziaływaniem między donorem protonu a samym protonem, stanowiąc spolaryzowane wiązanie kowalencyjne X—H, a atomem lub grupą atomów protonoakceptorowych Y.



Warunkiem koniecznym utworzenia wiązania wodorowego jest większa elektroujemność atomów X i Y w porównaniu z elektroujemnością atomu wodoru (np. N, O, S, F, Cl, Br, I, P, C, i inne). Im bardziej elektroujemne są atomy X i Y tym powstaje silniejsze wiązanie wodorowe. Typowymi akceptorami protonu są atomy, które posiadają wolne pary elektronowe, ale mogą to być też grupy atomów połączonych elektronami π (np. wiązania wielokrotne lub pierścienie aromatyczne). Częściowy ładunek dodatni na atomie wodoru, który powstaje dzięki polaryzacji kowalencyjnego wiązania X—H, stanowi centrum protonodonorowe podatne na przyciąganie atomów protonoakceptora o silnie elektroujemnych własnościach [6,10,18]. Jednak charakter sił wiążących atomu wodoru z atomem Y nie ma charakteru wyłącznie elektrostatycznego, ale posiada dość wyraźnie zaznaczony charakter wiązania chemicznego, aczkolwiek stosunkowo słabego.

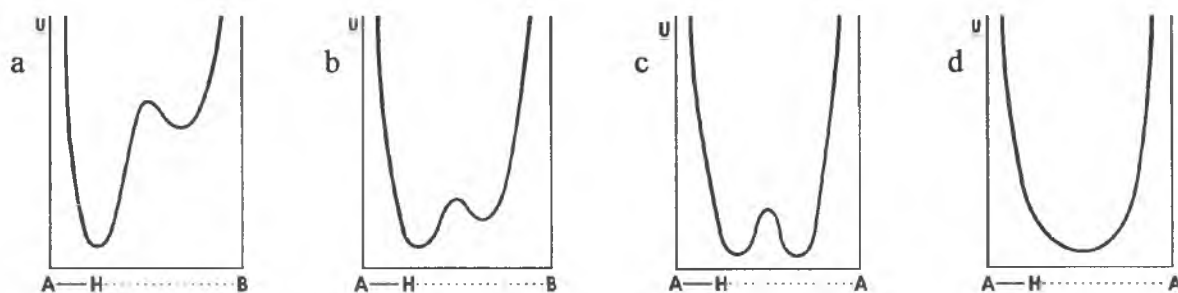
1.2. Typy wiązań wodorowych

1.2.1. Klasyfikacja wiązań wodorowych ze względu na symetrię [18,19]

a) *Asymetryczne wiązanie wodorowe* występuje między atomami o różnej wielkości i elektroujemności ($X\text{---}H\cdots Y$). Krzywa energii potencjalnej ma w tym przypadku kształt niesymetryczny z dwoma minimami o różnej głębokości (rys. 1.1a). Dla tego rodzaju wiązań wodorowych proton najczęściej zlokalizowany jest w głębiej leżącym minimum energii. Przejście protonu w płytsze minimum, czyli jego przeskok w kierunku drugiego atomu jest możliwy, aczkolwiek mało prawdopodobny. Warunkiem przejść tego typu jest doprowadzenie energii do układu. Częstość takich przejść zależy od wysokości bariery potencjału oraz od temperatury, która decyduje o obsadzeniu poziomów oscylacyjnych w cząsteczkach. Im silniejsze i krótsze jest wiązanie wodorowe, tym krzywa energii potencjalnej staje się coraz bardziej symetryczna, a bariera potencjału oddzielająca oba minima coraz niższa (rys. 1.1b), co pozwala na występowanie równowagi tautomerycznej

b) *Symetryczne wiązanie wodorowe* ($X\text{---}H\cdots X$) – krzywa energii potencjalnej jest symetryczna (rys. 1.1c). Odpowiada ona jednakowemu prawdopodobieństwu przebywania

protonu wokół każdego z jąder atomów X. Delokalizacja protonu jest tym silniejsza, im węższa i niższa jest bariera potencjału. Przy zmniejszeniu się odległości międzyjądrowej, a więc przy wzroście siły wiązania, następuje zanik bariery między minimami na krzywej energii potencjalnej i ruch protonu w mostku wodorowym opisuje krzywa z pojedynczym, szerokim minimum (rys. 1.1d).



Rys. 1.1 Zmiany krzywej energii potencjalnej w zależności od symetrii wiązania wodorowego (w przybliżeniu oscylatora harmonicznego)

1.2.2. Podział wiązań wodorowych ze względu na energię wiązania [6,7]

Tabela. 1.1

$X - H \cdots Y$	Silne wiązanie wodorowe	Wiązanie wodorowe o średniej mocy	Słabe wiązanie wodorowe
typ oddziaływań	głównie kowalencyjne	głównie elektrostatyczne	elektrostatyczne
X-H vs. 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]	\sim 1,2-2,5	\sim 1,5-2,2	\sim 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 ν_s w IR [cm $^{-1}$]	25%	10-25%	<10%
przesunięcie chemiczne w ^1H NMR [ppm]	14-22	<14	-
przykłady	[F-H-F] [N-H-N] $^+$	O-H \cdots O=C N-H \cdots O=C	C-H \cdots O O-H \cdots π

1.2.3. Podział wiązań wodorowych ze względu na sposób połączenia cząsteczek [19]

1. wiązanie wodorowe międzycząsteczkowe:

- homojądrowe
- heterojądrowe

2. wiązanie wodorowe wewnątrzcząsteczkowe (tworzące związki kleszczowe, tzw. chelaty)

Występowanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych jest bardzo rozpowszechnione, nie zależy bowiem od warunków sterycznych, natomiast tworzenie się wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych może nastąpić tylko w przypadku dostatecznego zbliżenia się do siebie donora i akceptora protonu w tej samej cząsteczce.

1.3. Wiązanie wodorowe w biologii [21,22]

Kwasy nukleinowe odgrywają kluczową rolę w życiu każdego organizmu. Są one nośnikami przekazywanej potomstwu informacji genetycznej, specyficznej dla danego organizmu. Odczyt informacji genetycznej odbywa się zawsze kilkietapowo na drodze DNA \leftrightarrow RNA \Rightarrow białko. DNA występuje najczęściej w postaci dwuniciowej helisy, która jest złożona z dwóch przeciwbieżnych i komplementarnych do siebie łańcuchów kwasu deoksyrybonukleinowego, skręconych wzdłuż osi helisy. Zasady purynowe i pirymidynowe znajdują się wewnątrz, a fosforany i reszty deoksyrybozy - na zewnątrz helisy. Płaszczyzny ułożenia pierścieni zasad są prostopadłe do osi helisy, natomiast płaszczyzny pierścieni cukrów są ułożone prostopadłe względem zasad azotowych. Dwa łańcuchy DNA łączą się ze sobą wiązaniami wodorowymi tworzącymi się pomiędzy komplementarnymi parami zasad azotowych (adenina-tymina, guanina-cytozyna).

Na podstawie kodu genetycznego są syntezowane polipeptydy o ściśle określonej sekwencji aminokwasów. Rodzaj i wzajemne powiązania aminokwasów wchodzących w skład łańcucha polipeptydowego decydują o charakterze, funkcji i właściwościach fizykochemicznych cząsteczki. W białkach występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N-H \cdots O=C, które ma wpływ na konformację głównego łańcucha peptydowego. Proces fałdowania białek (*folding*), czyli tworzenia przestrzennych struktur wyższego rzędu odgrywa ogromną rolę, gdyż przestrzenne ułożenie łańcucha polipeptydowego (jego konformacja) decyduje w znacznej mierze o funkcji pełnionej przez określone białko w organizmie.

1.4. Wpływ wody ciężkiej na metabolizm organizmów

Właściwości fizyczne i termodynamiczne wody ciężkiej (D_2O) nieznacznie się różnią od właściwości wody zwykłej (H_2O) [18,23]. Najważniejsze własności tych substancji chemicznych zostały przedstawione w tabeli 1.2.

Własności fizyczne wody i tlenku deuteru

Tabela 1.2.

	H_2O	D_2O
temperatura topnienia, $^{\circ}C$	0	3,81
temperatura wrzenia, $^{\circ}C$	100	101,42
objętość molowa (w temp. $20^{\circ}C$), cm^3/mol	18,016	18,092
stała dielektryczna (w temp. $0^{\circ}C$)	81,5	80,7
lepkość (w temp. $20^{\circ}C$)	10,09	12,6
współczynnik załamania światła	1,3326	1,3283
moment dipolowy w benzenie (w temp. $25^{\circ}C$)	1,76	1,78

Podczas działania, w warunkach standardowych, ciężką wodą na jakąś substancję o budowie molekularnej, następuje stopniowa wymiana wodoru na deuter w obrębie mostków wodorowych, aż do osiągnięcia stanu równowagi [24]. Utworzone po wymianie izotopowej H/D wiązanie deuterowe jest nieco słabsze niż wiązanie wodorowe. Powszechnie znany jest *efekt Ubbelohde'a*, który dotyczy mostków wodorowych o średniej sile (o długości w przedziale 2,45 – 2,65 Å), a do takich należą wiązania wodorowe O-H...O i N-H...N. Efekt ten polega na wydłużeniu wiązania po zdeuterowaniu, przy czym jeśli nie następuje zmiana symetrii sieci, to maksymalne obserwowane wydłużenie jest rzędu 0,03 Å [13,24].

Mimo tak niewielkich różnic we właściwościach wody zwykłej i wody ciężkiej, a także nieznacznych różnic w energii wiązań X-H...Y i X-D...Y, od wielu lat znany i szeroko badany jest destrukcyjny wpływ ciężkiej wody na metabolizm organizmów żywych. W dawnych baśniach ludowych pojawiał się często motyw wody żywej i wody martwej. Okazuje się, że o ile zwykła woda jest niezbędna do życia, to woda ciężka w pełni zasługuje na miano martwej wody, gdyż hamuje procesy życiowe na poziomie komórkowym. Z badań biochemicznych wynika, że częściowa obecność deuteru zmienia własności molekularne kwasu dezoksyrybonukleinowego, wpływa na zjawisko rozdzielania nici DNA oraz swoistej ponownej replikacji [25]. W ciągu ostatnich kilkudziesięcioleci

ukazało się wiele publikacji donoszących o nieoczekiwane poważnych skutkach działania ciężkiej wody na organizmy różnych gatunków [26-33].

Mikroorganizmy są w stanie lepiej lub gorzej przystosować się do środowiska ciężkiej wody, podczas gdy metabolizm organizmów wyższych w tych warunkach ulega znacznemu spowolnieniu, co może prowadzić do ich obumarcia. Mikroorganizmy, jak na przykład bakteria *Escherichia coli*, mogą żyć w wodzie ciężkiej, ale wymagają pewnego czasu adaptacji, podczas którego podtrzymywane są jedynie niezbędne funkcje życiowe. W środowisku ciężkiej wody procesy metabolizmu zachodzą jednakże nieco wolniej [34,35]. Mikroorganizmy przystosowane do życia w wodzie ciężkiej, przeniesione z powrotem do wody zwykłej, potrzebują znowu pewnego czasu na adaptację.

W przypadku organizmów wyższego rzędu, pod wpływem poddawania ich działaniu wody ciężkiej, modyfikacji zależnej od stężenia deuteru w organizmie ulegają reakcje biochemiczne. Powodować one mogą zaburzenia dotyczące obniżenia temperatury ciała, zahamowania wzrostu, przyspieszenia procesu starzenia, i wiele innych. W zależności od gatunku różne są tolerancje na deuter, ale najczęściej stężenie już ok. 30% prowadzi do śmierci [26-33].

1.5. Energia wiązania wodorowego – podejście teoretyczne

Już pod koniec lat 50-tych XX wieku, bazując na różnych metodach obliczeniowych usiłowano zrozumieć charakter oddziaływań w obrębie wiązania wodorowego. Między innymi podejmowano prace dążące do określenia składowych energii wiązania wodorowego. W 1957r. Coulson po raz pierwszy zaproponował podział energii wiązania wodorowego [36]. Rozpatrując energię tego wiązania zaproponował on uwzględnienie czterech komponent: energii oddziaływania elektrostatycznego, energii przeniesienia ładunku, energii odpychania i energii dyspersji. Jego obliczenia ograniczały się jedynie do wiązań wodorowych w których zarówno donorem, jak i akceptorem protonu, były silnie elektroujemne atomy, tj. F, O, N. Na podstawie otrzymanych wyników określił, że energia oddziaływań elektrostatycznych jest silnie dominującą siłą przyciągającą, która odgrywa główną rolę w stabilizacji wiązania wodorowego.

Morokuma i jego współpracownicy zaproponowali modyfikację modelu Coulsona. Przeprowadzili oni badania na większej grupie układów wiązań wodorowych i zaproponowali jedną z najbardziej systematycznych metod obliczeniowych [37-40].

Wychodząc z teorii wiązań walencyjnych w ramach metod SCF *ab initio*, przyjmując wiązanie wodorowe jako „supermolekułę”, zaproponowali następujący podział energii oddziaływań molekularnych:

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

gdzie: ΔE_{ES} – energia oddziaływania elektrostatycznego (energia kulombowska) określa energię oddziaływań między niezaburzonym rozkładem ładunku elektronowego monomeru A a niezaburzonym rozkładem ładunku elektronowego monomeru B; oddziaływanie to może być albo przyciągające albo odpychające;

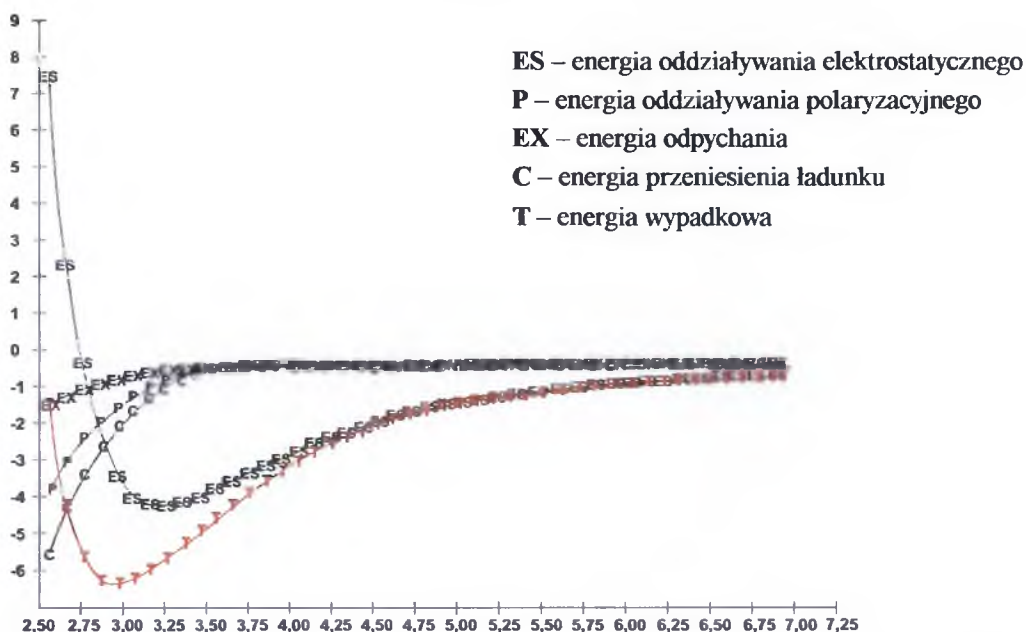
ΔE_{PL} – energia oddziaływania polaryzacyjnego związana jest z efektem polaryzacji ładunku elektrycznego monomeru A przez monomer B i odwrotnie, a także oddziaływania wyższego rzędu wynikające z tego zaburzenia; oddziaływanie to ma zawsze charakter przyciągający;

ΔE_{EX} – energia odpychania – odpychanie krótkiego zasięgu wywołane nakładaniem się chmur elektronowych monomeru A i monomeru B;

ΔE_{CT} – energia przemieszenia ładunku – oddziaływanie spowodowane wymianą ładunku pomiędzy zajęтым orbitalem molekularnym monomeru A a wolnym orbitalem molekularnym monomeru B a także między zajęтым orbitalem molekularnym monomeru B a wolnym orbitalem molekularnym monomeru A oraz powiązane z tym oddziaływania wyższego rzędu;

ΔE_{MIX} – różnica między całkowitą energią oddziaływań układu wiązań wodorowych a sumą powyższych czterech składników; czynnik ten stanowi oddziaływania wyższego rzędu między tymi komponentami energii.

Model Morokumy pozwala na oszacowanie wkładu poszczególnych komponent do całkowitej energii oddziaływań molekularnych w ramach układu wiązań wodorowych. Głównymi składnikami energii wiązania wodorowego są energia oddziaływania elektrostatycznego (rys. 1.2), energia przeniesienia ładunku oraz energia odpychania, co jest zgodne z klasycznym empirycznym oszacowaniem Coulsona.



Rys.1.2. Udział poszczególnych składowych energii w całkowitej energii dla liniowego dimeru cząsteczek wody [6] zaproponowany przez Morokumę

Składowe energie są silnie zależne od mocy i od długości wiązania wodorowego. Energia oddziaływań elektrostatycznych ma zazwyczaj największy wkład do energii wiązania, odgrywa szczególnie dużą rolę w silnych wiązaniach wodorowych. Energia *charge-transfer* to drugi z dominujących komponent energii; pełni ona znaczącą rolę w stabilizacji słabych wiązań wodorowych.

Morokuma i współpracownicy zauważyli, że energia wiążąca w układach wiązań wodorowych o średniej mocy ma głównie charakter elektrostatyczny, ale czynnikiem mającym także znaczący wkład jest *energia przeniesienia ładunku* [38]. W modelu tym nie został uwzględniony wpływ wymiany izotopowej H/D na energię mostków wodorowych.

1.6. Statyczne oddziaływania kooperatywne w układach wiązań wodorowych

Własności izolowanych wiązań wodorowych nie mogą zostać bezpośrednio addytywnie przełożone na większe asocjaty wiązań X-H...Y, czy to łańcuchowych, czy też cyklicznych, jako suma danego rodzaju własności. Jest to związane z występowaniem efektów kooperatywnych między sprzężonymi ze sobą wiązaniami wodorowymi [16,42]. Oddziaływanie może być traktowane jako kooperatywne, jeśli całkowity efekt danej

struktury (np. całkowita energia klastru) jest większy niż suma efektów (np. suma energii) poszczególnych wiązań wodorowych wchodzących w skład danego asocjatu.

Najdokładniej w literaturze opisany jest wpływ kooperatywności na energie i długości wiązań wodorowych w układach molekularnych [41-43]. Kooperatywność związana jest przede wszystkim z polaryzowalnością i polega na zwiększeniu mocy monomerycznego wiązania wodorowego, gdy jest ono składnikiem większej struktury molekularnej. Efekty kooperatywne mogą dotyczyć wiązań σ , szczególnie w układach zawierających grupy funkcyjne, które mają jednocześnie własności protonodonorowe i protonoakceptorowe (najczęściej dotyczy to wiązań O-H). Ponadto polaryzacja może dotyczyć sąsiadujących wzajemnie grup funkcyjnych z wiązaniami o charakterze π -elektronowym, połączonych wiązaniami wodorowymi. Kooperatywność wiązań π jest szczególnie istotna w białkach, gdyż w tych układach dotyczy szczególnie grup C=O i N-H, zwiększając ich własności protonodonorowe i protonoakceptorowe.

Całkowitą energię układu wiązań wodorowych można przedstawić następującym równaniem [16]:

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

gdzie: n – liczba wiązań wodorowych w układzie,

E_i – energia pojedynczych izolowanych molekuł,

E_{ij} – energia oddziaływań kooperatywnych dwóch sąsiadujących molekuł,

E_{ijk} – energia oddziaływań kooperatywnych trzech molekuł, itd.

Oddziaływania kooperatywne mogą występować nie tylko pomiędzy bezpośrednio ze sobą połączonymi wiązaniami wodorowymi, ale także między wszystkimi wiązaniami wodorowymi w układzie. Wkład do całkowitej energii układu wnoszony przez oddziaływania kooperatywne jest znaczny, np. obliczenia teoretyczne dla trimeru wiązań wodorowych metanolu wykazały skrócenie wiązania wodorowego o 0,08Å oraz wzrost energii w przeliczeniu na jedno wiązanie wodorowe rzędu 12% [44]. Oddziaływania te nie zostały jednak uwzględnione w modelu Morokumy.

1.7. Doświadczalne i teoretyczne metody badania wiązań wodorowych

Wiązania wodorowe mają wpływ na wiele własności fizycznych i chemicznych związków, w których występują, co daje możliwość wykorzystania różnorodnych metod fizykochemicznych do badania natury tego typu oddziaływań.

Metody badawcze wiązań wodorowych podzielić można na:

- *spektroskopowe* – wykorzystujące niemal cały zakres promieniowania elektromagnetycznego - spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, spektroskopia w zakresie widzialnym i w nadfiolecie, jądrowy rezonans magnetyczny i kwadrupolowy rezonans magnetyczny, a także spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów to najczęściej stosowane metody, dostarczające informacji nie tylko o geometrii mostka wodorowego, lecz przede wszystkim o dynamice drgań tego układu, znajdujące odzwierciedlenie w kształcie pasm spektralnych,
- *dyfrakcyjne* – oparte na dyfrakcji promieni Roentgena lub neutronów; pozwalają wyznaczyć geometrię molekuł i ich upakowanie w sieci krystalicznej,
- *termochemiczne i elektrochemiczne*, np. metody kalorymetryczne, pomiar przewodnictwa i prężności par, pomiar momentów dipolowych, określenie entalpii i in.
- *teoretyczne – ab initio*, metody pół-empiryczne i empiryczne – zaawansowane metody chemii kwantowej pozwalają obliczać różnorodne parametry i własności fizyczne oddziałujących molekuł, w szczególności w stanie gazowym, przy użyciu pakietu współczesnych programów obliczeniowych GAUSSIAN. Możliwe jest z dość dobrą dokładnością wyznaczenie np. geometrii i energii tworzenia kompleksów molekularnych. Jednakże niektóre własności wiązań wodorowych w kryształach molekularnych, w szczególności te związane z dynamiką, nie mogą zostać wyliczone metodami kwantowo-chemicznymi, ze względu na przyjęte w tych metodach *przybliżenie Borna-Oppenheimera* i traktowanie wiązań wodorowych jako statycznego układu jąder atomowych w przestrzeni.

Każda ze wspomnianych metod badawczych wiązań wodorowych niesie ze sobą pewne ograniczenia, a wybór odpowiedniej metody powinien zależeć od celu, jaki ma zostać osiągnięty. W niniejszej pracy doktorskiej szczególną uwagę zwrócono na metody spektroskopowe, w szczególności na spektroskopię w podczerwieni, ponieważ metody te dostarczają najpełniejszych informacji niezbędnych do zrozumienia natury wiązań

wodorowych. Aby uzyskać pełne informacje o badanym układzie wskazane jest zastosowanie kilku metod spektroskopowych wzajemnie się uzupełniających.

1.7.1. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni IR (*Infra-Red Spectroscopy*) wykorzystuje zakres promieniowania elektromagnetycznego między obszarem widzialnym a obszarem mikrofalowym. W badaniach struktury i oddziaływań molekularnych największe znaczenie ma zakres podczerwieni średniej, zwanej właściwą ($4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$).

Spektroskopia w podczerwieni uwarunkowana jest przejściami między poziomami oscylacyjnymi cząsteczki w podstawowym stanie elektronowym. Przejścia te spowodowane mogą być jedynie drganiami dozwolonymi przez reguły wyboru dla podczerwieni, a więc takimi w czasie których następuje zmiana momentu dipolowego cząsteczki. Promieniowanie podczerwone padające na próbkę wzbudza charakterystyczne dozwolone drgania, tzw. drgania normalne, we wszystkich cząsteczkach poddanych jego działaniu. Poszczególnym drganiom normalnym odpowiadają określone poziomy energii, co w widmach przejawia się w postaci pasm absorpcyjnych o określonych częstościach [45,48].

Niewątpliwą zaletą tej metody jest możliwość prowadzenia badań we wszystkich stanach skupienia, w szerokim zakresie temperatur i przy użyciu światła spolaryzowanego, co ma ogromne znaczenie przy badaniu próbek monokrystalicznych.

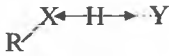
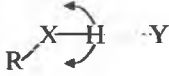
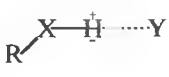
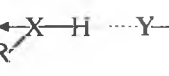
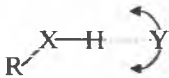
1.7.1.1. Przejawy obecności wiązań wodorowych w spektroskopii w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z najważniejszych metod stosowanych w badaniach nad wiązaniami wodorowymi. Pomimo tego, że wiązaniu wodorowemu odpowiada absorpcja w zakresie dalekiej podczerwieni, to zakresem promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywanym w tej dziedzinie jest podczerwień właściwa ($700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). W tym zakresie obserwowane są zmiany absorpcji grup zaangażowanych w tworzenie wiązania wodorowego [2,10,24,41].

Najważniejsze rodzaje drgań charakterystyczne dla ugrupowań atomów wchodzących w skład mostka wodorowego i powodujących pojawienie się charakterystycznych pasm w widmie zestawiono w tabeli 1.3.

Nomenklatura drgań w kompleksach z wiązaniem wodorowym [46]

Tabela 1.3

Typ drgania	Nazwa drgania	Symbol drgania	Częstości drgań
	rozciągające wiązanie X—H	ν_{X-H}	$3700 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$
	zginające w płaszczyźnie wiązanie X—H	δ_{X-H}	$1700 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$
	zginające poza płaszczyzną wiązanie X—H	γ_{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	$\delta_{X-H...Y}$	$< 50 \text{ cm}^{-1}$

Utworzenie wiązania wodorowego powoduje zmiany rozkładu gęstości elektronowej w oddziałujących ze sobą molekułach, co powoduje modyfikacje widm w podczerwieni w całym zakresie częstości w stosunku do widm zmierzonych dla monomerycznych substancji wyjściowych. Zmiany te przejawiają się szczególnie w pasmach, których źródłem są drgania grup tworzących wiązania wodorowe, czyli przede wszystkim grup protonodonorowych i w mniejszym stopniu grup protonoakceptorowych.

Parametry pasm związanych z drganiami grupy X-H w kompleksie X-H...Y różnią się od odpowiednich parametrów swobodnej grupy X-H, tym bardziej im silniejsze jest wiązanie wodorowe. Różnice te w przypadku drgania rozciągającego wiązanie wodorowe (ν_{X-H}) to przede wszystkim [6,47-49]:

- przesunięcie położenia pasma w kierunku mniejszych liczb falowych w porównaniu z układem w którym wiązanie wodorowe nie występuje; dowodzi to zmniejszenia stałych siłowych i wydłużenia wiązania X-H, zaburzonego przez oddziaływanie z atomem Y; obniżenie częstości może sięgać od kilku cm^{-1} do kilku tysięcy cm^{-1} ,
- wzrost szerokości połówkowej pasma najczęściej od kilkunastu cm^{-1} do kilkuset cm^{-1} dla związanej wiązaniem wodorowym grupy X-H; istnieje wiele przyczyn

poszerzenia pasm drgań rozciągających ν_{X-H} i powstawania ich struktury subtelnej; najważniejsze z nich to anharmoniczność drgań rozciągających mostek wodorowy i szczególnie jego polaryzowalność, wynikająca nie tylko z tunelowego rozszczepienia poziomów oscylacyjnych, lecz przede wszystkim z łatwości przemieszczania protonu,

- wzrost intensywności integralnej pasma, powodowany przez większe zmiany momentu dipolowego podczas drgania ν_{X-H} po utworzeniu wiązania wodorowego.

Wzrost intensywności integralnej oraz przesunięcie położenia pasma zależą od mocy wiązania wodorowego i są tym większe im silniejsze jest wiązanie wodorowe.

W przypadku drgań deformacyjnych δ_{X-H} i γ_{X-H} obserwuje się w widmie następujące zmiany:

- położenie pasm przesuwają się w kierunku wyższych częstości,
- natężenie pasm praktycznie nie ulega zmianie.

Powstanie kompleksu z wiązaniami wodorowymi prowadzi do pojawienia się nowych pasm w obszarze dalekiej podczerwieni (od około kilkudziesięciu cm^{-1} do około 600cm^{-1}), odpowiadających drganiom międzycząsteczkowego wiązania $X\dots Y$. Są one nieraz trudne do zaobserwowania i bardzo skomplikowane w interpretacji wskutek nakładania się na nie pasm cząsteczek niezwiązanych, wpływu pozostałych cząsteczek otoczenia oraz zniekształceń spowodowanych niedoskonałością aparatury pomiarowej. Stąd też do badania natury wiązań wodorowych wykorzystuje się w praktyce zakres średniej podczerwieni. Głównie badania dotyczą struktury subtelnej pasma ν_{X-H} . Generowanie pasm protonowych drgań rozciągających jest ściśle związane z dynamiką ruchu atomów w pojedynczych mostkach wodorowych oraz w ich bardziej skomplikowanych układach.

1.7.1.2. Widma podczerwone kryształów molekularnych

W kryształach wewnętrzna struktura jest przestrzennie uporządkowana. Na wszystkie wiązania wodorowe oddziałuje identyczne pole krystaliczne, stąd też długości mostków wodorowych i ich wzajemne orientacje są jednymi ze stałych struktury. Cząsteczka wewnątrz kryształu podlega wpływowi wszystkich otaczających ją cząsteczek, co powoduje, że różne jej własności są inne niż w stanie swobodnym. Wg Halforda [51] przyjmuje się, że

cząsteczce w komórce elementarnej odpowiada symetria właściwa grupie punktowej węzła sieci zajmowanego przez cząsteczkę (tzw. symetria lokalna). Symetria lokalna cząsteczki w sieci krystalicznej jest z reguły niższa niż symetria cząsteczki w stanie swobodnym. Wpływ sieci krystalicznej na tę cząsteczkę powodować może przesunięcie pasm, różnice w ich szerokości spektralnej oraz zmiany reguł wyboru – uaktywnienie zabronionych i rozszczepienie zdegenerowanych drgań.

Ponadto w kryształach w stanie wzbudzonym występować mogą oddziaływania między drganiami wewnętrznymi różnych cząsteczek [52]. Gdy oddziaływania te występują między drganiami translacyjnie nierównoważnych cząsteczek, znajdujących się w jednej komórce elementarnej i związanych ze sobą elementami symetrii, to powodują one rozszczepienie pasm na tyle składowych, ile wynosi liczba oddziałujących ze sobą drgań (rozszczenie korelacyjne, np. *rozszczenie Davydowa*). Wielkość rozszczepienia zależy od wielkości wzbudzonych momentów dipolowych, ich wzajemnej orientacji oraz odległości między nimi.

W kryształach molekularnych wektory wibracyjnych momentów przejść mają ściśle określone orientacje. Dzięki temu szczególnie istotne wyniki w dziedzinie badania wiązań wodorowych uzyskuje się poprzez pomiary widm podczerwonych z wykorzystaniem światła spolaryzowanego [12,13]. Istnieje ponadto możliwość badań spektroskopowych w szerokim zakresie temperatur. Wyjątkowo cennym źródłem informacji są konwencjonalne i niekonwencjonalne efekty izotopowe H/D w spolaryzowanych widmach podczerwonych mierzonych w różnych temperaturach. Pomiary te dostarczają najpełniejszych danych na temat kierunków wibracyjnych momentów przejść dla układów wiązań wodorowych znajdujących się w danej sieci krystalicznej. Wnikliwa analiza uzyskanych w ten sposób wyników pozwala na coraz dokładniejsze poznanie złożonej dynamiki ruchów atomów w mostkach wodorowych, co w aktualnym stanie wiedzy stanowi istotę natury wiązania wodorowego.

1.7.2. Spektroskopia Ramana [6,46,53,54]

Spektroskopia Ramana bazuje na zjawisku nieelastycznych zderzeń fotonów z molekułami układu rozpraszającego, w trakcie którego następuje wymiana energii pomiędzy cząsteczkami układu a fotonami padającego na ten układ promieniowania elektromagnetycznego. Najczęściej w rozpraszaniu Ramana wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne o zakresie częstości od 10 do 4000 cm^{-1} . Zmianom

energii fotonów towarzyszą przejścia między rotacyjnymi i oscylacyjnymi poziomami energetycznymi cząsteczek.

Spektroskopia Ramana jest w pewnym sensie uzupełnieniem spektroskopii oscylacyjnej w podczerwieni, w szczególności dla cząsteczek z centrum symetrii. Ze względu na różne reguły wyboru, drgania symetryczne względem środka symetrii są aktywne w Ramanie, natomiast drgania asymetryczne względem środka symetrii powodują powstawanie widm w podczerwieni. Im silniejsze zachodzą zmiany polaryzowalności podczas drgania normalnego, tym większą intensywność obserwuje się w widmie Ramana. Częstości drgań normalnych zależą od geometrii rozmieszczenia atomów w cząsteczce, a także od stałych siłowych oddziaływań między atomami tworzącymi tę cząsteczkę.

Zmiany rozmieszczenia i ruchliwości elektronów wywołane obecnością wiązania wodorowego powodują zmiany w położeniu i intensywności integralnej obserwowanych pasm. Pasma drgań rozciągających wolnych grup X-H w widmie ramanowskim ma słabą intensywność, gdyż odpowiada drganiom wiązania silnie spolaryzowanego. W wyniku utworzenia wiązania wodorowego intensywność tego pasma jeszcze dodatkowo maleje, co jest związane ze zwiększeniem polarności wiązania X-H, czyli z obniżeniem jego polaryzowalności. Intensywne w widmie Ramana są linie spektralne odpowiadające drganiom wiązań niepolarnych, np. C—H. Ma to ogromne znaczenie przy interpretacji widm w podczerwieni w zakresie pasm ν_{X-H} , gdyż umożliwia identyfikację linii spektralnych pochodzących od drgań C—H, których częstość pokrywa się z zakresem częstości protonowych drgań rozciągających.

1.7.3. Spektroskopia UV-VIS [10,12,49,55-57]

W spektroskopii elektronowej UV-VIS (*Ultra Violet and Visual light spectroscopy*) wykorzystywany jest zakres promieniowania elektromagnetycznego o długości fali od 100 nm do 800 nm. Elektrony znajdujące się na wiążących orbitalach σ i π oraz na orbitalach niewiążących n mogą ulegać wzbudzeniu pod wpływem dostarczonej energii przechodząc na orbitale antywiążące σ^* i π^* o wyższej energii. Geometria równowagowa we wzbudzonym stanie elektronowym jest zazwyczaj inna od geometrii cząsteczki w stanie podstawowym, a wielkość tej różnicy zależy od natury przejścia elektronowego.

Wiązanie wodorowe powoduje znaczne zaburzenia przejść elektronowych układu. Najczęściej obserwowanymi efektami spektralnymi wywołanymi obecnością wiązania

wodorowego jest przesunięcie w stronę fal krótszych (hipsochromowe) pasm związanych z przejściami $n - \pi^*$ oraz przesunięcie zazwyczaj w kierunku fal dłuższych (batochromowe) pasm związanych z przejściami $\pi - \pi^*$. Przesunięciom tym towarzyszą często trudne do przewidzenia zmiany natężeń pasm absorpcyjnych. Obserwowane przesunięcia pasm absorpcyjnych w widmach UV-VIS spowodowane obecnością wiązań wodorowych wynikają ze zmian różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym, przy czym na tę zmianę składać się może zmiana energii stanu podstawowego, lub też zmiana energii obu stanów - podstawowego i wzbudzonego.

Pomimo tego, że spektroskopia UV-VIS pozwala badać wpływ wiązania wodorowego na cały auksochromowy układ cząsteczki, to interpretacja widm szczególnie takich związków, w których jest kilka chromoforów, napotyka na znaczne trudności. Jednakże poprawna interpretacja widm UV-VIS układów molekularnych pozwala porównywać moc wiązań wodorowych, określać stałe równowagi tworzenia kompleksów wodorowych, a nawet obliczać energię wiązań wodorowych.

Prowadzi się również badania wpływu wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych na widma emisyjne związków organicznych. Widma emisyjne dostarczają informacji o wiązaniu wodorowym w stanie wzbudzonym.

1.7.4. Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego [1,24,47-49, 58-60]

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*), obok spektroskopii w podczerwieni, jest metodą fizykochemiczną mającą ogromne znaczenie w dziedzinie badania wiązań wodorowych. Spektroskopia NMR wykorzystuje fakt, iż w próbce poddanej działaniu zewnętrznego pola magnetycznego dochodzi do rozszczepienia zdegenerowanych spinowych poziomów energetycznych jąder atomowych obdarzonych niezerowym spinem (np. ^1H , ^{13}C , ^{31}P , itd.). Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości radiowej związana jest z przejściami między tymi rozszczepionymi poziomami.

Spektroskopia ^1H NMR jest prawdopodobnie najczęściej wykorzystywaną metodą rezonansów magnetycznych do badania wiązań wodorowych. Podczas tworzenia wiązania wodorowego następuje zmniejszenie gęstości elektronowej wokół protonu biorącego w nim udział, czego efektem jest zmniejszenie jego ekranowania. Efekt ten staje się przyczyną

przesunięcia sygnałów rezonansowych protonu w kierunku pól magnetycznych o mniejszym natężeniu. Wartość tego przesunięcia można korelować z energią i długością wiązania wodorowego. Dla bardzo silnych i krótkich wiązań wodorowych wielkość tego przesunięcia może dochodzić nawet do 21 ppm. Utworzenie wiązania wodorowego wywołuje zmiany struktury elektronowej w jego bliższym i dalszym otoczeniu, a więc wpływa na zmiany w przesunięciach chemicznych większości protonów w cząsteczkach. Sygnały atomów wodoru związanych z atomami węgla ulegają zwykle małym przesunięciom, zarówno w kierunku większego, jak i mniejszego natężenia pola magnetycznego. Metoda ^1H NMR jest na tyle czuła, że umożliwia detekcję nawet bardzo słabych wiązań wodorowych, jak np. C-H... π .

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądra ^{13}C , w szczególności dla próbek w stałym stanie skupienia, umożliwia bezpośrednie obserwacje atomów tworzących szkielet cząsteczki. Metoda ta jest mniej czuła niż ^1H NMR, gdyż węgiel charakteryzuje się stosunkowo małą naturalną zawartością izotopu ^{13}C , a ponadto jądro ^{13}C cechuje dość długi czas relaksacji podłużnej. Pomimo pewnych ograniczeń metoda ta jest stosowana w badaniu wiązań wodorowych, gdyż wyniki dzięki niej uzyskane mogą być powiązane z analizą struktury krystalicznej.

Szczegółowe informacje na temat badanych molekuł i ich oddziaływań można uzyskać na podstawie dokładnej interpretacji przesunięć chemicznych, szerokości i intensywności pików oraz multipletowości sygnałów w widmach NMR. Pomiary i analiza widm NMR, w szczególności dla próbek stałych, napotyka na pewne trudności związane z występowaniem oddziaływań dipolowych i anizotropii przesunięcia chemicznego. Zjawiska te powodują poszerzenie sygnałów sięgające nawet 10^4 Hz, co znacznie komplikuje widmo.

Badanie ciał stałych techniką spektroskopii NMR jest możliwe dzięki burzliwemu rozwojowi nowoczesnej elektroniki i nowych metod badawczych. Techniki takie jak: wirowanie próbki pod kątem magicznym (*Magic Angle Spinning* - MAS NMR), podwójne wirowanie (*Double Rotation* – DOR NMR i *Double Angle Spinning* – DAS NMR), wprowadzenie metody dwuwymiarowej spektroskopii NMR (2D NMR), polaryzacja krzyżowa (*Cross Polarization*) i inne, a także ich wzajemne kombinacje (np. ^{13}C CP/MAS) umożliwiły uzyskanie widm o wysokiej rozdzielczości we wszystkich stanach skupienia.

1.7.5. Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego [10,61-63]

Jądrowy rezonans kwadrupolowy NQR (*Nuclear Quadrupole Resonance*), podobnie jak jądrowy rezonans magnetyczny, związany jest z radiowym zakresem częstości promieniowania elektromagnetycznego. W metodzie NQR wykorzystywany jest fakt, że jądra o spinach większych niż $\frac{1}{2}$ mogą mieć niesferyczny rozkład ładunku jądrowego, którego miarą jest elektryczny moment kwadrupolowy. Jeżeli jądro mające niezerowy moment kwadrupolowy znajdzie się w niejednorodnym polu elektrycznym, to jego moment kwadrupolowy będzie oddziaływał z gradientem tego pola. Gradient pola elektrycznego w miejscu kwadrupolowego jądra zależy od rozmieszczenia elektronów walencyjnych w najbliższym otoczeniu jądra. Zatem metoda jądrowego rezonansu kwadrupolowego umożliwia uzyskanie informacji o rozkładzie gęstości elektronowej w cząsteczce w otoczeniu jądra, którego rezonans jest obserwowany.

Tworzeniu wiązań wodorowych towarzyszą zmiany w rozkładzie gęstości elektronowej na orbitalach cząsteczki donora oraz cząsteczki akceptora protonu. Prowadzi to do zmian w gradiencie pola elektrycznego na wszystkich atomach wchodzących w skład układu zaasocjowanych wodorowo molekuł, z czym związane są przesunięcia sygnałów w widmie. Analiza kierunku i wartości przesunięć częstości odpowiednich pasm umożliwia wyciągnięcie wniosków dotyczących m.in. rodzaju i siły oddziaływań zarówno wewnątrzcząsteczkowych, jak i międzycząsteczkowych, w tym również wiązań wodorowych. Pomiarów widma jądrowego rezonansu kwadrupolowego można dokonywać dla monokryształów oraz dla próbek polikrystalicznych. Jądrowy moment kwadrupolowy jest skorelowany z długością wiązań wodorowych i z częstościami drgań rozciągających X-H.

Interesującym jest ponadto jest wpływ rozcieńczenia izotopowego H/D wiązań wodorowych na własności spektralne. Po zastąpieniu wiążącego wodoru w symetrycznym wiązaniu wodorowym deuterem jądra X nie odczuwają żadnej zmiany struktury elektronowej, a więc widmo NQR nie ulega zmianie. Natomiast po zdeuterowaniu wiązań niesymetrycznych następuje przesunięcie częstości, na podstawie którego można wyciągać wnioski o stopniu asymetryczności wiązania. Na symetryczność wiązania wskazuje również analiza multipletowości widm jądrowego rezonansu kwadrupolowego.

1.7.6. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów [6,10,64-66]

Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów INS (*Inelastic Neutron Scattering*) jest komplementarną względem spektroskopii optycznych, w szczególności spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii Ramana, techniką badawczą wiązań wodorowych. Dzięki tej metodzie możliwe jest uzyskanie informacji z całej strefy Brillouina, a więc na temat wszystkich fal dopuszczonych przez symetrię kryształu i rozmiary komórki elementarnej. Badaniu poddawać można próbki stałe, w postaci monokryształów lub proszków. Rozpraszanie neutronów zachodzi na jądrach atomowych, stąd też otrzymywane widmo neutronowe najściślej oddaje ruchy jąder, czyli oscylacje. Sprzężenia wibronowe można tu całkowicie pominąć. Przy niesprężystym rozpraszaniu neutronów następuje przekazywanie energii przez neutrony do układu rozpraszającego lub też w odwrotnym kierunku. Pomiar strat lub zysków energii dostarcza informacji o przejściach pomiędzy wszystkimi wibracyjnymi stanami energetycznymi, gdyż przejścia te nie są ograniczone żadnymi regułami wyboru.

Metodę INS cechuje duża czułość na wodór. Przekrój czynny najlżejszego izotopu tego pierwiastka na niespójne rozpraszanie neutronów jest kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt razy większy od przekroju czynnego innych atomów. Stąd też wodór najsilniej rozprasza neutrony i w widmach INS widoczne są głównie przejścia związane z ruchami protonów. Ponadto intensywność spektralna pasm uwarunkowana jest głównie drganiami atomów wodoru. W związku z powyższym, wykorzystując tę metodę można badać m.in. reorientację molekuł zawierających wodór, jak również dynamikę ruchów atomów wodoru, czyli drgań w których wodór bezpośrednio uczestniczy. Dzięki nieelastycznemu rozpraszaniu neutronów wyznaczyć można powierzchnię energii potencjalnej protonu w mostkach wodorowych, w szczególności dla silnych wiązań wodorowych.

Istotną zaletą nieelastycznego rozpraszania neutronów jest znaczna czułość tej metody na podstawienie izotopowe, zwłaszcza na deuterowanie. Rozpraszanie neutronów przez prot jest silniejsze niż przez deuter, co może zostać wykorzystane do badania natury wiązań wodorowych dzięki wymianie izotopowej H/D.

1.7.7. Metody dyfrakcyjne [6,48]

Metody eksperymentalne wykorzystujące zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz neutronów stały się podstawowymi technikami wyznaczania dokładnego położenia poszczególnych atomów w kryształach oraz określania parametrów komórki elementarnej. Określenie struktury kryształów molekularnych ma szczególne znaczenie w zrozumieniu natury wiązań wodorowych, gdyż jedynie znając wzajemne rozmieszczenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej możliwe jest wyciąganie wniosków o ich dynamice i ich wzajemnym oddziaływaniu.

1.7.7.1 Rentgenografia XRD

Rentgenografia XRD (X-Ray Diffraction) wykorzystuje zdolność promieniowania Roentgena do dyfrakcji na elektronach cząsteczek tworzących strukturę krystaliczną. Promienie rozpraszane przez elektrony, znajdujące się w różnych punktach atomu, wykazują różnicę faz, która w pewnych kierunkach powoduje wzmocnienie, a w innych osłabienie rozpraszanego promieniowania. Amplituda fali rozproszonej przez dany atom jest proporcjonalna do liczby jego elektronów, dlatego też precyzyjne określenie położenia atomów lekkich, w szczególności pozbawionego elektronu atomu wodoru w mostku wodorowym, jest w pewnym sensie utrudnione. Ciągłe udoskonalanie programów komputerowych, pomiary w niskich temperaturach, wprowadzanie poprawek na efekty związane z drganiami termicznymi atomów wodoru („*riding motion*” i „*anharmonic stretching motion*”), wyposażenie dyfraktometrów w kamery CCD (*charge-coupled device*) jako detektory to tylko niektóre udoskonalenia, prowadzące do skrócenia czasu pomiaru (do kilku godzin) oraz uzyskiwania coraz to większej precyzji określania położenia wszystkich atomów w komórce elementarnej.

1.7.7.2 Neutronografia ND

Neutronografia ND (Neutron Diffraction) wykorzystuje spójne, sprężyste rozpraszanie neutronów. Neutrony ze względu na brak ładunku elektrycznego łatwo przenikają do wnętrza kryształu i są rozpraszane na jądrach atomowych. Amplituda rozpraszania neutronów zależy zatem od własności jąder atomowych, więc również i od rodzaju izotopu danego pierwiastka. Dyfrakcja neutronów umożliwia wyznaczenie położenia atomów lekkich i ciężkich występujących obok siebie w sieci krystalicznej z podobną

dokładnością. Wyznaczenie położenia atomu wodoru w komórce elementarnej możliwe jest z dokładnością do $0,001\text{\AA}$. Zatem precyzja określenia pozycji atomu wodoru jest porównywalna do dokładności określenia położenia węgla, azotu, czy tlenu.

Pomimo dużej dokładności wyników wyznaczanie struktury kryształów z wykorzystaniem dyfrakcji neutronów jest czasochłonne i stosunkowo kosztowne. Ponadto do pomiaru konieczne są dość duże monokryształy ($\sim 1\text{mm}^3$), których otrzymanie dla niektórych substancji może być trudne. Ze względu na te ograniczenia i coraz to większe możliwości rentgenografii, ilość struktur krystalicznych zmierzonych metodą ND jest ok. 100-krotnie mniejsza w porównaniu z ilością wyników otrzymanych dzięki dyfrakcji promieni roentgenowskich, na co wskazują dane umieszczone w najbardziej popularnej bazie krystalograficznej (*Cambridge Crystallographic Data Base*).

1.8. Wybrane teorie widm podczerwonych wiązań wodorowych

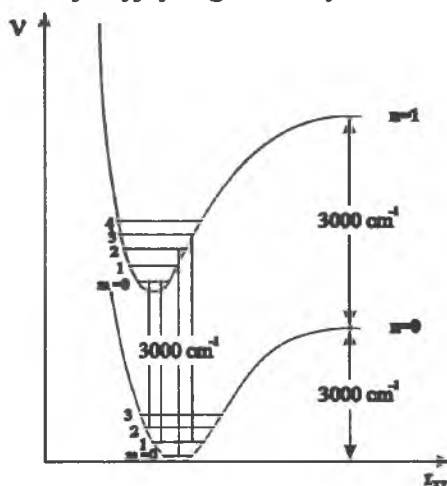
1.8.1. Teorie jakościowe [12,13,16,67]

Widma podczerwone wiązań wodorowych od samych początków możliwości ich pomiaru stanowiły pasjonujące naukowców zjawisko. Pierwsze teorie tłumaczyły obserwowane w widmach efekty jedynie w sposób jakościowy. Już w 1937r. została opublikowana przez Badgera i Bauera pierwsza teoria tłumacząca poszerzenie pasma ν_{X-H} wywołane utworzeniem wiązania wodorowego w widmach podczerwonych. W następnych latach pojawiały się kolejne jakościowe teorie (Batueva, Stiepanowa, Bratoža i Hadžiego, Cannona, Stiepanowa i inne). Głównym założeniem tych teorii było anharmoniczne sprzężenie wysokoenergetycznego drgania protonowego ν_{X-H} z drganiem o niskiej częstotliwości rozciągającym cały mostek wodorowy. Z wymienionych powyżej teorii na szczególną uwagę zasługują: teoria Bratoža i Hadžiego oraz teoria Stiepanowa.

W 1957r. Bratož i Hadži [67,68] zaproponowali wytłumaczenie bogatej struktury subtelnej, a także rozmycie i poszerzenie pasma protonowych drgań rozciągających, występowaniem *rezonansu Fermiego* oraz pojawianiem się w zakresie częstotliwości pasm ν_{X-H} tonów kombinacyjnych i nadtonowych, które wynikają z anharmonizmu. Teoria Bratoža i Hadžiego tłumaczy zwężenie pasma ν_{X-D} powstającego po rozcieńczeniu izotopowym próbki deuterem poprzez mniejszy anharmonizm deuteronowych drgań rozciągających.

1.8.1.1. Teoria Stiepanowa [46,67,69]

Teoria Stiepanowa w swoich założeniach odwołuje się niejako do teorii widm oscylacyjno-elektronowych, stosując regułę *Francka-Condon* do wytłumaczenia rozbudowanej struktury subtelnej pasm ν_{X-H} w widmach podczerwonych wiązań wodorowych. Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego drgań protonu wiązań wodorowych nie leżą bezpośrednio nad sobą, ale są względem siebie przesunięte. Z powodu anharmoniczności drgań ν_{X-H} wiązanie wodorowe w stanie wzbudzonym jest silniejsze, dlatego krzywa energii dla stanu wzbudzonego ma głębsze minimum, które występuje przy mniejszej wartości r_{XY} . Częstość drgań rozciągających X-H jest zdecydowanie większa (ok. 1000-krotnie) niż częstość drgań $\nu_{X...Y}$, stąd przy założeniu *przybliżenia Borna-Oppenheimera*, najbardziej prawdopodobne są przejścia wibracyjne szybkich drgań ν_{X-H} zachodzące wertykalnie (bez zmian lub z bardzo małymi zmianami odległości r_{XY}) na dany poziom oscylacyjny drgań wolnych.



Rys. 1.3. Krzywe energii potencjalnej określające oddziaływania drgań ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$ [46]

Taki mechanizm generowania widm podczerwonych był według Stiepanowa odpowiedzialny za poszerzenie i rozbudowaną strukturę subtelną pasm drgań rozciągających wiązania wodorowe. Dodatkowym efektem od którego uzależniona jest bogata struktura subtelna pasma ν_{X-H} , według omawianej teorii, jest efekt predysocjacyjny (relaksacja wzbudzonego stanu wibracyjnego drgania ν_{X-H} zachodzi poprzez bezpromienne przekazywanie energii wzbudzenia wiązaniu wodorowemu, które dzięki temu dysocjuje, a pasmo ν_{X-H} ulega rozmyciu).

Oprócz wspomnianych powyżej jakościowych teorii wiązania wodorowego powstało jeszcze wiele innych, jednakże te pokrótce omówione powyżej stanowią przegląd pewnych etapów rozwoju poglądów na widma podczerwone wiązań wodorowych i wydaje się, że są najczęściej w literaturze cytowane. Teorie jakościowe stały się podstawą do rozwinięcia teorii ilościowych. Te zaś modyfikowane są do dnia dzisiejszego i wciąż w zasadzie nie ma takiej teorii widm podczerwonych wiązań wodorowych, która tłumaczyłaby wszystkie efekty spektralne wynikające z natury wiązań wodorowych.

1.8.2. Wybrane ilościowe teorie widm podczerwonych wiązań wodorowych

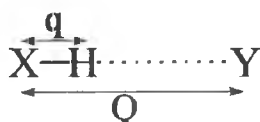
1.8.2.1. Teoria *silnego sprzężenia* [10,13,70,71]

Teoria *silnego sprzężenia*, zaproponowana w 1968r. przez Y. Marechala i A. Witkowskiego [70], była pierwszą ilościową teorią widm podczerwonych wiązania wodorowego. Teoria ta dawała możliwość ilościowej interpretacji nie tylko widm podczerwonych izolowanych wiązań wodorowych, ale także większych układów molekularnych. W swojej pierwotnej wersji odnosiła się do cyklicznego dimeru kwasu octowego w parach.

Zakłada ona anharmoniczne sprzężenie drgań protonowych rozciągających (ν_{X-H}) o wysokiej częstotliwości z drganiami rozciągającymi mostek wodorowy ($\nu_{X...Y}$) o znacznie niższej częstotliwości. Teoria ta umożliwia dodatkowe uwzględnienie efektów tunelowania protonu, rezonansu *Fermiego*, sprzężeń ekscytonowych *Davydowa* i innych. Ponadto wykorzystywana jest często do przeprowadzania komputerowych symulacji mających na celu odtworzenie struktury subtelnej pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} z widm eksperymentalnych związków czystych izotopowo oraz rozcieńczanych izotopowo deuterem (w obrębie mostków wodorowych).

1.8.2.1.1. Pojedyncze wiązanie wodorowe

Pojedyncze wiązanie wodorowe w ramach teorii *silnego sprzężenia* rozpatrywane jest jako sprzężenie dwóch rodzajów drgań wibracyjnych ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$



Rys. 1.4. Model izolowanego wiązania wodorowego

Współrzędna q opisuje drganie rozciągające v_{X-H} o wysokiej częstotliwości (ok. 2800 cm^{-1}), a współrzędna Q jest związana ze znacznie wolniejszym drganiem (o częstotliwości ok. 150 cm^{-1}), rozciągającym mostek wodorowy.

Hamiltonian dla takiego układu jest opisany wzorem:

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

gdzie: $\frac{P^2}{2M}$ – energia kinetyczna jąder

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

$U(q,Q)$ – energia potencjalna

$h(q,Q)$ – hamiltonian opisujący drgania szybkie (drgania rozciągające v_{X-H})

Znaczna różnica częstości drgań rozciągających X-H i X...Y (przynajmniej o jeden rząd wielkości) pozwala na adiabatyczną separację tych ruchów. W związku z czym w obliczeniach prowadzonych dla słabych i o średniej mocy wiązań wodorowych, zaniedbanie nieadiabatycznych wyrażań w operatorze energii potencjalnej nie prowadzi do znaczących błędów.

Pełna funkcja falowa dla cząsteczki opisanej przez hamiltonian (1.3):

$$\Psi(q,Q) = \Psi_m(q,Q)\varphi_m^l(Q) \quad (1.4)$$

gdzie: $\Psi(q,Q)$ – pełna funkcja falowa cząsteczki

$\Psi_m(q,Q)$ – funkcja elektronowa zależna parametrycznie od położenia ciężkich jąder

$\varphi_m^l(Q)$ – funkcja falowa jąder

m – stany energetyczne drgań protonu

l – poziomy oscylacyjne drgań rozciągających mostka wodorowego $v_{X...Y}$

Równanie własne dla drgania szybkiego (q):

$$h \Psi_m(q,Q) = \varepsilon_m(Q) \Psi_m(q,Q) \quad (1.5)$$

Równanie własne dla drgania wolnego (Q):

$$\left[\frac{P^2}{2M} + \varepsilon_m(Q) \right] \varphi_m^1(Q) = E_m^1 \varphi_m^1(Q) \quad (1.6)$$

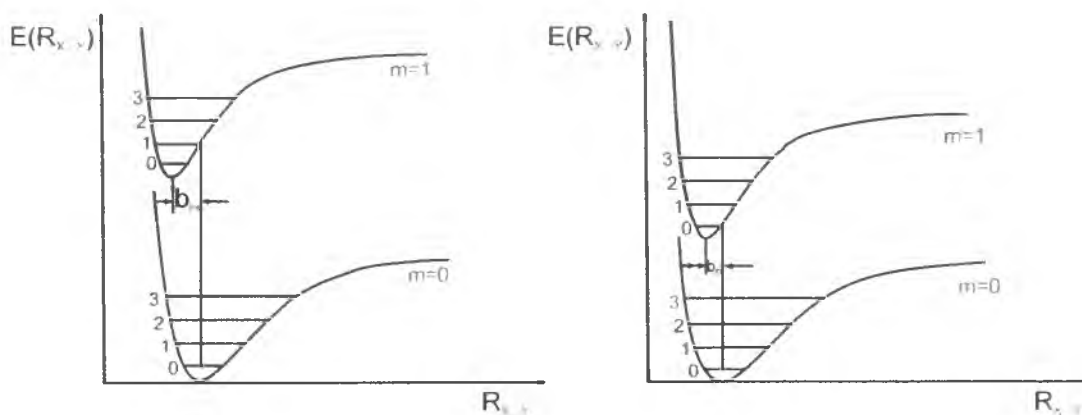
gdzie: $\varepsilon_m(Q)$ – potencjał dla drgania rozciągającego mostek wodorowy
 h – operator protonowego drgania rozciągającego
 wskaźniki l – poszczególne wartości i funkcje własne operatora

W teorii *silnego sprzężenia* kluczowym parametrem jest *parametr dystorsji* (b_H):

$$b_H = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{h}{2M\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0 \quad (1.7)$$

gdzie: Ω – częstość kątowna drgania $\nu_{X...Y}$
 ω – częstość kątowna drgania ν_{X-H}
 M – masa zredukowana dla drgania $\nu_{X...Y}$
 Q – współrzędna normalna drgania $\nu_{X...Y}$

Parametr dystorsji opisuje zmianę położenia równowagi energii potencjalnej dla drgania wiązania wodorowego między podstawowym a wzbudzonym stanem drgania rozciągającego. Warunkuje on szerokość połówkową pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} wiązań wodorowych, a także ma wpływ na ich strukturę subtelną.



Rys. 1.5. Schematy przejść oscylacyjnych dla pasm ν_{X-H} i ν_{X-D}

Według teorii *silnego sprzężenia* ilość i intensywność linii spektralnych w obrębie pasma ν_{X-H} monomerycznego wiązania wodorowego w podczerwieni jest analogiczna do obserwowanej w widmach elektronowo-oscylicyjnych w świetle widzialnym i nadfiolecie, progresji oscylacyjnej *Francka-Condon*.

Teoria *silnego sprzężenia* opisuje również efekty podstawienia izotopowego, gdyż

parametr dystorsji jest funkcją masy atomu wodoru.

Po wymianie izotopowej H/D masę atomu wodoru zastępuje się w wyrażeniu (1.7) masą atomu deuteru, otrzymując zależność:

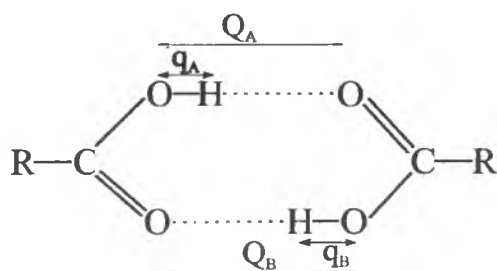
$$b_D = \frac{b_H}{\sqrt{2}} \quad (1.8)$$

Równanie to tłumaczy zwężenie pasma ν_{X-H} po podstawieniu protonów deuteronami w mostkach wodorowych.

Ze względu na podobieństwo szybkich drgań protonowych do ruchu elektronowego układów chromoforowych oraz drgań wolnych rozciągających mostek wodorowy do ruchu jąder atomowych w chromoforach w świetle UV, widmo pojedynczego wiązania wodorowego jest analogiczne do progresji *Francka-Condon* i przypomina rozkładem intensywności widma elektronowo-oscyłacyjne.

1.8.2.1.2. Centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych

W rzeczywistości rzadko spotyka się izolowane wiązania wodorowe. Z reguły występują zespoły cząsteczek powiązanych wiązaniami wodorowymi lub inne układy o dwóch lub większej ilości wiązań wodorowych. Najprostszym układem z dwoma wiązaniami wodorowymi jest płaski, cykliczny, centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych. W takim układzie występują dwa równocenne, sprzężone ze sobą wiązania wodorowe (rys. 1.6), między którymi zachodzą oddziaływania. Oddziaływania te są różne w przypadku, gdy dimer znajduje się w podstawowym stanie oscyłacyjnym, niż w przypadku, gdy w jednej połówce dimeru zostanie wzbudzone drganie rozciągające X—H.



Rys. 1.6. Model dimeru kwasu karboksylowego

- q_A, q_B – współrzędne normalne protonowych drgań rozciągających
 Q_A, Q_B – współrzędne normalne drgań rozciągających wiązanie wodorowe

Hamiltonian dla centrosymetrycznego dimeru można przedstawić jako sumę hamiltonianów pojedynczych wiązań wodorowych zwiększoną o oddziaływania między tymi wiązaniami:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{AB} \quad (1.9)$$

- gdzie: \hat{H}_A, \hat{H}_B – hamiltoniany pojedynczych wiązań wodorowych w dimerze
 \hat{V}_{AB} – operator opisujący oddziaływanie między połówkami dimeru

Gdy dimer znajduje się w podstawowym stanie oscylacyjnym, z obydwoma drganiami q_A i q_B niewzbudzonymi, wówczas pełną oscylacyjną funkcję falową dimeru, przy założeniu przybliżenia adiabatyicznego, czyli separacji drgań o wysokiej i niskiej częstotliwości, można zapisać w postaci:

$$\Psi_0^n = \Psi_0^A(q_A; Q_A) \Psi_0^B(q_B; Q_B) \chi_0^n(Q_A, Q_B) \quad (1.10)$$

gdzie:

$$\chi_0^n(Q_A, Q_B) = \chi_0^A(Q_A) \chi_0^B(Q_B) \quad (1.11)$$

Równania własne odpowiadające funkcjom falowym Ψ_A i Ψ_B :

$$[\hat{H}_A + \hat{V}_A(q_A; Q_A)] \Psi_A = \varepsilon_A(Q_A) \Psi_A \quad (1.12)$$

$$[\hat{H}_B + \hat{V}_B(q_B; Q_B)] \Psi_B = \varepsilon_B(Q_B) \Psi_B \quad (1.13)$$

Gdy jedno z rozciągających drgań protonowych w jednej połówce dimeru (q_A lub q_B) zostanie wzbudzone, wówczas nie można stosować przybliżenia adiabatyicznego. Całkowita funkcja falowa zostaje rozdzielona na część pełnosymetryczną i niepełnosymetryczną.

$$\Psi_{\pm}^n = \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_1^A(q_A, Q_B) \Psi_0^B(q_B, Q_B) \pm R_2 \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_0^A(q_A, Q_B) \Psi_1^B(q_B, Q_B) \quad (1.14)$$

- gdzie: R_2 – operator inwersji, względem którego funkcje Ψ_+^n i Ψ_-^n cechują się symetrią lub antysymetrią

Operator energii opisujący funkcje Ψ_{1+}^n i Ψ_{1-}^n :

$$H^{\pm} = H_0 + \hbar\Omega(b_H Q_A \pm C_0 R_2) + h\omega_H \quad (1.15)$$

gdzie: H_0 – hamiltonian wibracyjnego stanu podstawowego
 C_0 – całka oddziaływania rezonansowego pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi w obu połówkach dimeru
 b_H – parametr dystorsji

Wyprowadzony za pomocą teorii *silnego sprzężenia* hamiltonian pozwala obliczyć strukturę subtelną pasma drgania rozciągającego X-H w widmach w podczerwieni, z zachowaniem szerokości pasma i położenia środka ciężkości pasma.

Teoria ta stosuje się nie tylko do izolowanych wiązań wodorowych i cyklicznych centrosymetrycznych dimerów [72,73]. Można ją też z powodzeniem zastosować do układów z większą liczbą wiązań wodorowych, np. trimerów (4-bromopirazol), tetramerów (7-azaindol), a nawet łańcuchów cząsteczek powiązanych ze sobą wiązaniami wodorowymi (3-pirydynoaldoksym). Szczególny wkład w rozszerzeniu teorii *silnego sprzężenia* na większe układy wiązań wodorowych niż dimery wnoszą prace M. Wójcika i H.T. Flakusa [74-77]. W ramach teorii *silnego sprzężenia* rozważane były np. tetramery wiązań wodorowych rozumiane jako cztery nierównocenne wiązania wodorowe przypadające na pojedynczą komórkę elementarną dla kryształów o $Z=4$.

Teoria *silnego sprzężenia* umożliwia obliczenie widma w podczerwieni dla drgań rozciągających ν_{X-H} oraz teoretyczne przewidywanie wpływu podstawienia izotopowego H/D na strukturę tego pasma. Wyniki obliczeń teoretycznych są zgodne z wynikami doświadczalnymi.

1.8.2.2. Teoria Bratoža [78]

Teoria Bratoža przedstawiona w 1974r. zakłada stochastyczne podejście do opisu kształtu pasm w widmach podczerwonych wiązań wodorowych w roztworze. Dla wiązań wodorowych o niewielkich energiach tworzenia (słabych i o średniej mocy) teoria ta pozwala jakościowo odtworzyć zależność temperaturową pasma ν_{X-H} , a także w oparciu o rezonans Fermiego wytłumaczyć w ilościowy sposób powstawanie *okien Evansa*. Kształt pasma ν_{X-H} , według teorii Bratoža, traktowany jest jako zniekształcony wykres *funkcji Gaussa*. Funkcja ta opisuje enharmoniczne sprzężenie protonowych drgań rozciągających o wysokiej częstotliwości ν_{X-H} z drganiami rozciągającymi mostka wodorowego $\nu_{X...Y}$ o niskiej częstotliwości. Dla wiązań wodorowych o średniej mocy obserwowane jest dodatkowo poszerzenie pasma i pojawienie się skomplikowanej struktury subtelną. Według omawianej teorii struktura subtelną pasma

protonowych drgań rozciągających ν_{X-H} jest efektem powstawania *okien Evansa*, będących wynikiem *rezonansu Fermiego*.

1.8.2.3. Teoria Romanowskiego i Sobczyka [79,80]

Model teoretyczny Romanowskiego i Sobczyka opracowany w 1977r. jest jednym ze stochastycznych modeli wiązania wodorowego. Model ten ogranicza się jedynie do opisu widm układów monomerycznych wiązań wodorowych i nie da się go rozszerzyć na bardziej skomplikowane układy, nawet na cykliczne centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych. Teoria ta zakłada skwantowanie drgań wewnętrznych w molekułach protonodonorów i protonoakceptorów, natomiast drgania zginające i rozciągające mostek wodorowy przyjmuje się za stochastyczne. Kształt funkcji energii potencjalnej zmienia się wraz z drganiami mostka wodorowego. Długość mostka wodorowego jest określona przez kształt krzywej energii potencjalnej dla ruchu protonowego, która najczęściej opisywana jest funkcją z podwójnym minimum z niską barierą potencjału. Model ten, opracowywany dla układów monomerycznych wiązań wodorowych typu O-H...O, umożliwił symulację pewnych własności tychże wiązań, np. rozkładu intensywności absorpcyjnych pasm w podczerwieni dla różnych długości mostka wodorowego O-H...O, czy też obserwowanych efektów izotopowych (zmian długości mostka oraz zmian kształtu krzywej energii potencjalnej po rozcińczeniu izotopowym próbki deuterem w obrębie mostków wodorowych).

1.8.2.4. Teoria *relaksacyjna* [81-87]

Teoria *relaksacyjna* została zaproponowana w 1999r. i ciągle jest modyfikowana oraz rozwijana przez O. Henri-Rousseau i P. Blaise'a z Francji. Wyrosła na gruncie teorii *silnego sprzężenia*. Uwzględnia, przy założeniu przybliżenia adiabaticznego, silne anharmoniczne sprzężenie protonowych drgań rozciągających o wysokiej częstotliwości z niskoenergetycznymi drganiami rozciągającymi mostki wodorowe.

Teoria *relaksacyjna* ma bardzo złożony formalizm matematyczny. Do przeprowadzenia obliczeń wymagana jest znajomość dość dużej ilości danych, a uzyskane wyniki są stosunkowo trudne w interpretacji. Opiera się ona na założeniach teorii liniowej odpowiedzi (*Linear Response Theory*) – oddziaływanie pola elektrycznego z drganiami rozciągającymi są traktowane jako zaburzenie pierwszego rzędu. Gęstość widmową drgań

rozciągających otrzymuje się poprzez transformację *Fouriera* funkcji autokorelacji operatora momentu dipolowego dla drgania szybkiego.

W teorii *relaksacyjnej* po raz pierwszy zostało uwzględnione sprzężenie mostków wodorowych z otoczeniem. Wpływ otoczenia wiązań wodorowych na kształt struktury subtelnej pasma protonowych drgań rozciągających w podczerwieni jest opisywany przez współczynniki tłumienia. Wpływ tłumienia na mostki wodorowe odgrywa rolę jedynie wówczas, gdy drgania szybkie zostaną wzbudzone do pierwszego stanu wzbudzonego, a drgania wolne pozostaną w stanie podstawowym. Mostki wodorowe oddziałują z otoczeniem („kąpielą termalną”), nawet gdy drganie szybkie jest w stanie podstawowym, ale takie oddziaływanie nie ma wpływu na efektywny Hamiltonian mostków wodorowych. Wzbudzenie drgań szybkich indukuje rozmycie poziomów energetycznych ruchów wolnych.

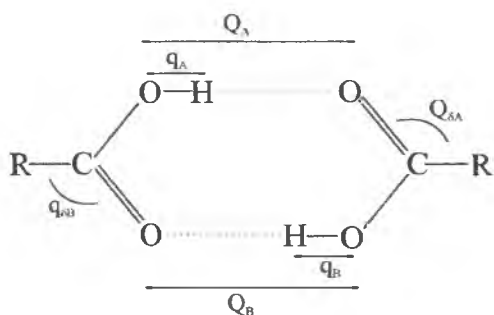
Autorzy teorii *relaksacyjnej* rozpatrują dwa różne mechanizmy tłumienia:

- Tłumienie bezpośrednie („*direct damping*”) – energia wzbudzenia szybkiego drgania protonowego podczas relaksacji przekazywana jest bezpośrednio do otoczenia.
- Tłumienie pośrednie („*indirect damping*”) – energia wzbudzenia szybkiego drgania protonowego podczas relaksacji przekazywana jest poprzez silnie sprzężone z nim anharmonicznie drgania wolne do otoczenia.

Tłumienie bezpośrednie szczególnie wpływa na szerokość pasma, natomiast tłumienie pośrednie decyduje w dużej mierze o strukturze subtelnej. Dla małych wartości współczynników tłumienia bezpośredniego struktura subtelna jest dobrze wykształcona. Im wartość ta jest większa, tym pasmo ma strukturę coraz bardziej rozmytą. Kiedy obydwa rodzaje tłumienia występują razem w taki sposób, że tłumienie pośrednie rośnie przy stałym tłumieniu bezpośrednim, powoduje to stopniowe obniżanie końców pasma ν_{X-H} po stronie niskiej i wysokiej częstości, czego efektem jest zwężenie tego pasma.

Formalizm tej teorii przy obliczaniu kształtu pasma protonowych drgań rozciągających pozwala uwzględnić rezonans Fermiego między pierwszym stanem wzbudzonym drgania szybkiego a drganiem zginającym a także sprzężenia *Davydowa*.

W ramach teorii *relaksacyjnej* model centrosymetrycznego dimeru uwzględnia sześć podstawowych drgań (dwa rozciągające drgania szybkie, dwa rozciągające drgania wolne i dwa drgania zginające; po jednym z każdego rodzaju drgań na każde wiązanie wodorowe) – rys.1.7.



Rys. 1.7. Model centrosymetrycznego dimeru w teorii relaksacyjnej – 6 możliwych drgań

Obliczenie struktury pasma w ramach teorii *relaksacyjnej* wymaga znajomości dziewięciu parametrów:

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

Teoria ta jest wciąż rozwijana w zespole naukowców z Uniwersytetu w Perpignan we Francji (O. Henri-Rousseau i P. Blaise). W ostatnim czasie w formalizmie tego modelu teoretycznego dla dimeru wiązań wodorowych w sieci krystalicznej uwzględniony został, jako rezultat konsultacji z H. T. Flakusem, mechanizm wibronowy łamania reguł wyboru. Dzięki takiej modyfikacji teorii *relaksacyjnej* z dość dobrą dokładnością została odtworzona struktura subtelna pasm drgań rozciągających mostki wodorowe w monokryształe kwasu octowego, czy kwasu adypinowego [88]. W ostatnim czasie H.T. Flakus zaproponował również uwzględnienie w założeniach tej teorii możliwości przewidywania efektów izotopowych H/D *dalekiego zasięgu*.

Teoria *relaksacyjna* wydaje się mieć niewielkie zastosowanie do opisu własności spektralnych wiązań wodorowych w uporządkowanej sieci krystalicznej, gdyż efekty sprzężenia wiązań wodorowych z otoczeniem w takich układach są niewielkie. W kryształach molekularnych mechanizmy sprzężeń *ekscytonowych* mają wyższe energie oddziaływań i dominują nad niżej energetycznymi efektami relaksacyjnymi. Zatem do opisu wiązań wodorowych w kryształach molekularnych stosowanie prostszego modelu silnego sprzężenia daje satysfakcjonujące rezultaty. Niewątpliwą przewagą teorii *relaksacyjnej* nad teorią *silnego sprzężenia* może być, jeśli okaże się to możliwe, uwzględnienie wpływu

efektów izotopowych H/D *dalekiego zasięgu* (opisanych w rozdziale 1.9.3) na strukturę subtelną pasma ν_{X-H} .

1.8.3. Podsumowanie teorii widm podczerwonych wiązań wodorowych

Pojawiające się na przestrzeni lat modele teoretyczne miały na celu wyjaśnienie podstawowych własności spektralnych widm podczerwonych wiązania wodorowego, występującego w różnorodnych układach molekularnych. Jednakże wszystkie dotychczas zaproponowane teorie opierają się na przybliżeniu adiabatycznym, a istotę mechanizmu generacji widm podczerwonych wiązań wodorowych widzą jedynie w oddziaływaniach wibracyjnych. Drganie ν_{X-H} jest anharmoniczne i szybkie, a drganie rozciągające mostek wodorowy $\nu_{H...Y}$ jest wolne. Pomiedzy tymi drganiami normalnymi wiązań wodorowych występuje sprzężenie, którego wielkość rośnie wraz ze wzrostem mocy wiązania wodorowego. Teoretyczne modele, szczególnie te ilościowe, co prawda umożliwiają wyliczenie kształtu konturu pasma ν_{X-H} , a także na wyliczenie widma wiązania deuterowego, w zakresie częstości pasma ν_{X-D} , jednak w oparciu o nie, nie da się wytłumaczyć niektórych obserwowanych zjawisk w widmach układów molekularnych z wiązaniami wodorowymi. Fakt ten sugeruje weryfikację nawet tych najnowszych modeli teoretycznych.

Dla wielu układów molekularnych, w szczególności układów z wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej, należy wyjść poza opis czysto wibracyjny i zwrócić uwagę na niedawno odkryte przez H. T. Flakusa zjawiska związane ze sprzężeniem elektronowo-wibracyjnym, np. zjawisko łamania oscylacyjnych reguł wyboru, anomalne efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* oraz efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D. Zjawiska te zostały omówione w kolejnym rozdziale mojej dysertacji.

Niewątpliwie modele teoretyczne powinno się tworzyć w oparciu o dane otrzymane w wyniku odpowiednio przeprowadzonego eksperymentu. Teoria powinna uwzględniać wszystkie wcześniej odkryte zjawiska i nadawać się nie tylko do wytłumaczenia jednego rodzaju widm dla konkretnego związku, lecz powinna umożliwiać odtworzenie każdego rodzaju widm dla danej grupy związków, np. dla dimerów wiązań wodorowych. Eksperymentalne techniki badawcze wiązań wodorowych wciąż są rozwijane, stąd też wydaje się, że wciąż wiele zjawisk rządzących wiązaniami wodorowymi może pozostawać jeszcze nie odkrytymi.

Jedynie podejście uwzględniające sprzężenia ruchów oscylacyjnych z ruchami

elektronowymi głównie w obrębie wiązania wodorowego, lecz także choć w mniejszym stopniu w molekułach donora i akceptora protonu może okazać się skuteczne w wytłumaczeniu natury wiązania wodorowego a także w interpretacji widm podczerwonych układów molekularnych z wiązaniami wodorowymi. Należy pamiętać, że interpretacja widm podczerwonych kryształów molekularnych jest zagadnieniem bardzo złożonym, a zaproponowane dotychczas teorie nie były w stanie idealnie uporać się z tym zagadnieniem, nawet dla tak prostych układów, jak cykliczne dimery wiązań wodorowych.

1.8.4 Rezonans Fermiego [6,46,49,68]

Rezonans Fermiego jest zjawiskiem stosunkowo często spotykanym w widmach oscylacyjnych. Polega on na oddziaływaniu rezonansowym drgań dwóch oscylatorów, których częstości są sobie równe lub prawie równe. Drgania te muszą należeć do tego samego typu symetrii. Konsekwencją tego oddziaływania jest zaburzenie oscylacji polegające na przesunięciu ich poziomów energetycznych – jednego w stronę wyższych energii, a drugiego ku energiom niższym. W widmie oscylacyjnym przejawia się to w postaci przesunięcia pasm łącznie ze zmianą ich intensywności. Pojawiają się zamiast jednego pasma, dwa oddzielne maksima przy wyższej i niższej częstości; jest to tzw. „*dublet Fermiego*”.

W badaniu wiązania wodorowego największe znaczenie ma rezonans pomiędzy drganiami rozciągającymi wiązania wodorowe X-H a nadtonami lub drganiami kombinacyjnymi. W teoriach widm podczerwonych wiązań wodorowych idea rezonansu Fermiego przejawia się od samych początków badań tego elementu struktury aż do dnia dzisiejszego. Początkowo rezonans Fermiego był jednym z założeń teorii jakościowych [13,16,67,68]. Szczególnie istotne znaczenie przypisywali mu w swojej teorii Bratoż i Hadži [67,68]. Brano pod uwagę rezonans pomiędzy tonem podstawowym ν_{X-H} drgań rozciągających mostek wodorowy a nadtonem drgań zginających (*bending-in-plane*) w pierwszym stanie wzbudzonym. Rezonans Fermiego może wywołać przerwy w absorpcji rozmytej. Evans i Wright udowodnili, że jeżeli oddziałują ze sobą dwa poziomy oscylacyjne o zbliżonych energiach i identycznych symetriach, z których jeden jest spójny, a drugi rozmyty, to w widmie podczerwonym pojawi się przerwa w absorpcji rozmytej, tzw. „dziura” *Evansa*. Częstość tej przerwy odpowiada częstości pasma ostrego [89].

Wraz z rozwojem badań natury wiązania wodorowego i rozwojem teorii widm podczerwonych tego układu rezonans Fermiego został wprowadzony także do ilościowych

teorii widm podczerwonych wiązań wodorowych (M. Wójcik, A. Witkowski – 1973r.) [74]. Wychodząc z rezonansu Fermiego próbowano tłumaczyć dwugałęziową strukturę pasm protonowych drgań rozciągających mostki wodorowe, pomimo tego, że rozszczepienie pasma na dublet wydawało się nierealistycznie duże. Nawet w najnowszej teorii *relaksacyjnej* O. Henri-Rousseau i P. Blaise'a [81-87] uwzględniono rezonans Fermiego jako jeden z czynników mających wpływ na kształt widma podczerwonego wiązania wodorowego w zakresie protonowych drgań rozciągających, aczkolwiek wkłady wnoszone przez niego potraktowano jako znikomo małe.

W świetle najnowszych badań mechanizmu generowania widm podczerwonych układów wiązań wodorowych i nowo odkrytych zjawisk w tego typu układach (np. łamanie reguł wyboru, dynamiczne oddziaływania kooperatywne, i in.) wydaje się, że rezonans Fermiego w stosunkowo niewielkim stopniu modyfikuje kształt widma. Może wpływać na rozszczepienie pewnych linii spektralnych, ale na pewno nie jest on podstawowym elementem, który należy uwzględnić przy analizowaniu struktury subtelnej pasm generowanych przez protonowe drgania rozciągające. Potwierdzeniem tego są wyniki eksperymentalne, szczególnie uzyskane dla próbek w rozcieńczeniu izotopowym H/D.

Istnieją jednakże przypadki takich układów wiązań wodorowych, w których konieczne jest uwzględnienie rezonansu Fermiego, np. kwas salicylowy (M. Wójcik, 2006r.) [90,91]. Ze względu na strukturę podstawowej jednostki strukturalnej kwasu salicylowego - dimeru, w którym występują wiązania wodorowe międzycząsteczkowe, łączące obydwie połówki dimeru ze sobą oraz wiązania wewnątrzcząsteczkowe O-H...O, należy uwzględnić sprzężenie między drganiem rozciągającym ν_{O-H} międzycząsteczkowych wiązań wodorowych a drganiem zginającym wewnątrzcząsteczkowe wiązanie O-H...O. Drgania te są od siebie zależne; zmiany w obrębie wiązań międzycząsteczkowych wywołane ruchem protonu wywołują jednocześnie modyfikacje w obrębie wiązań wewnątrzcząsteczkowych.

Rezonans Fermiego przewija się zasadniczo przez wszystkie omówione powyżej teorie widm podczerwonych wiązania wodorowego jako jeden z efektów w większym lub w mniejszym stopniu odpowiadający za złożoną strukturę pasm generowanych przez drgania rozciągające mostki wodorowe. Wydaje się, że rola przypisywana rezonansowi Fermiego w widmach podczerwonych wiązania wodorowego jest stanowczo zbyt duża, nie jest to bowiem podstawowy mechanizm, którego uwzględnienie wyjaśnia charakter uzyskiwanych eksperymentalnie widm [92,93]. Ponadto rezonans Fermiego nie tłumaczy w żaden sposób np. zróżnicowania pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} na gałęzie spektralne, które wykazują różne własności dichroizmu liniowego, ani też nie wyjaśnia efektów związanych z izotopowym

rozcieńczeniem próbki deuterem, tzn. dynamicznych oddziaływań kooperatywnych i wynikającej z nich *samoorganizacji izotopowej* H/D obserwowanej w widmach podczerwonych wiązań wodorowych.

1.9. Efekty wibronowe w widmach podczerwonych wiązań wodorowych

1.9.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru [94-96]

Analizując spolaryzowane widma podczerwone wiązań wodorowych w centrosymetrycznych dimerach, zmierzone w szerokim zakresie temperatur, zauważono, że pasmo ν_{X-H} składa się z dwóch gałęzi o zupełnie odmiennej naturze. Gałęzie te ewoluują inaczej wraz ze zmianami temperatury, a także struktura subtelna obydwu gałęzi zasadniczo się różni. Złożoną naturę pasma ν_{X-H} potwierdzają ponadto obserwowane efekty polaryzacyjne. A zatem w widmach podczerwonych dimerów wiązań wodorowych widoczne są nie tylko dozwolone przez reguły wyboru przejścia niepełnosymetryczne do stanów o symetrii A_u , lecz również przejścia do pełnosymetrycznych stanów wzbudzonych typu A_g , które są zabronione przez reguły symetrii. Teoretyczny opis tego zjawiska dla dimerów wiązań wodorowych został opracowany w 1989r. przez H.T. Flakusa [94]. Mechanizm promocji zabronionych regułami symetrii pełnosymetrycznych przejść do stanu A_g opiera się głównie na sprzężeniu wibronowym w przybliżeniu *Herzberga-Tellera* [73], ponadto zakłada silny anharmonizm protonowych drgań rozciągających oraz uwzględnia oddziaływania rezonansowe między wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi w dimerze. Sprzężenie wibronowe prowadzi do mieszania się protonowych stanów oscylacyjnych o różnych symetriach, dzięki czemu zostają osłabione dipolowe oscylacyjne reguły wyboru dla przejść w zakresie podczerwieni. Ponadto dynamiczne sprzężenie ruchów elektronowych i protonowych w dimerach wiązań wodorowych w stanie wzbudzonym powoduje obniżenie symetrii drgań protonu oraz rozkładu elektronowego podczas drgania rozciągającego ν_{X-H} . Mechanizm ten jest odpowiedzialny za uaktywnienie zabronionego regułami wyboru przejścia wibracyjnego, a efektem jego działania jest pojawienie się w widmie pasma związanego z przejściem do stanu pełnosymetrycznego, które niejako „pożycza” swoją intensywność od przejścia dozwolonego regułami symetrii. Jest to efekt odwrotny do mechanizmu *Herzberga-Tellera*, znanego ze spektroskopii elektronowej [73].

Mechanizm promocji zabronionych regułami wyboru przejść do stanów pełnosymetrycznych, w znacznym stopniu zależy od masy izotopu wodoru w mostku wodorowym. W związku z czym, model ten wyjaśnia obniżenie intensywności pasma przejść zabronionych, a w wielu przypadkach nawet jego zanik, po wymianie części protonów na deuterony w wiązaniach wodorowych.

1.9.2. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D

Badanie wpływu rozcieńczenia izotopowego H/D na własności spektralne kryształów molekularnych, głównie na strukturę subtelną, ewolucję temperaturową i efekty dichroizmu liniowego pasm szczątkowych ν_{X-H} (generowanych przez pozostałe po rozcieńczeniu izotopowym H/D protony), doprowadziły do odkrycia przez H.T. Flakusa nowego rodzaju efektów izotopowych, tzw. efektów *samoorganizacji izotopowej H/D* [97].

Zauważono, że dla pewnej grupy związków, mimo rosnącego stopnia wymiany izotopowej protonów na deuterony, kształt pasm protonowych drgań rozciągających nie ulega zmianie. Ponadto obserwowano identyczne własności polaryzacyjne i temperaturowe pasm szczątkowych ν_{X-H} dla szerokiego zakresu stosunku ilościowego wódór/deuter w próbce [97-103]. Zjawisko to związane jest z nielosowym rozkładem jednakowych izotopów wodoru między wiązania wodorowe w sieciach rozcieńczonych izotopowo kryształów molekularnych. Gdyby rozkład izotopów H/D w badanej próbce był w pełni losowy, wówczas pasmo protonowych drgań rozciągających musiałoby ewoluować w kierunku pasma charakterystycznego dla monomerycznego wiązania wodorowego.

Protony, bądź deuterony w próbkach o mieszanym składzie izotopowym grupują się obsadzając np. cały cykliczny układ dimerowy, tworząc dimery symetryczne typu HH lub DD (obecność dimerów niesymetrycznych typu HD jest niewykrywalna spektralnie) [104], albo też grupują się w pewnych domenach otwartych łańcuchów [101-103]. O ile w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych *samoorganizacja izotopowa H/D* jest zjawiskiem bardzo powszechnym, to w układach łańcuchowych w zależności od rodzaju zaasocjowanych molekuł *samoorganizacja* może dotyczyć wiązań wodorowych w obrębie jednego łańcucha [102,103,105] albo wiązań wodorowych sąsiadujących ze sobą łańcuchów w komórce elementarnej [106,107]. Istnieją też przypadki związków o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych, w których obserwuje się całkowicie przypadkowy rozkład jednakowych izotopów wodoru w sieci krystalicznej [108].

Źródłem efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D są różnice w energiach tworzenia układów sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych z tymi samymi atomami wodoru, w porównaniu z analogicznymi układami o mieszanym składzie izotopowym. Oszacowano, że energia tworzenia symetrycznego dimeru wiązań wodorowych jest o ok. 1,5 kcal/mol dimerów wiązań wodorowych mniejsza w porównaniu z energią tworzenia dimeru niesymetrycznego [104]. Z powyższego wynika, że dimery niesymetryczne są mniej stabilne.

W 2003r. H. T. Flakus opublikował model teoretyczny opisujący mechanizm *samoorganizacji izotopowej* H/D w centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych [97]. Wy tłumaczenie natury tego zjawiska leży poza zasięgiem modeli kwantowochemicznych, zakładających przybliżenie *Borna-Oppenheimera*. Przy opisie efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D należy uwzględnić dynamikę oddziaływań ruchów elektronowych i ruchów oscylacyjnych w układach wiązań wodorowych, gdyż sprzężenie wibronowe protonowych lub deuteronowych drgań rozciągających z ruchami elektronowymi w mostkach wodorowych i ich najbliższym otoczeniu jest jednym z dominujących czynników odpowiedzialnych za to zjawisko [97,98]. Elektronowo-wibracyjne sprzężenie w wiązaniu wodorowym można opisać za pomocą przybliżenia *Herzberga-Tellera*.

Źródłem efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D jest tworzenie się sił przyciągających między identycznymi izotopami wodoru (np. w dimerach typu HH lub DD) drgającymi zgodnie w fazie. Siły te są odpowiedzialne za dodatkową stabilizację dimeru. Nie pojawiają się one w dimerach niesymetrycznych, dlatego że drgania wodoru i deuteru mają różne częstości i nie są pełnosymetryczne [97,98]. Rezultatem mechanizmu stabilizacji struktury dimeru są efekty energetyczne, które uczestniczą w całkowitej energii tworzenia dimeru. Stanowią one ok. 10-15% całkowitej energii oddziaływania wiązań wodorowych w dimerze i powinny być uwzględnione jako dodatkowy składnik sumy poszczególnych wkładów energetycznych proponowanych przez Morokumę [37-39].

Formalizm teorii *samoorganizacji izotopowej* H/D, zakładając silny anharmonizm drgań protonów w mostkach wodorowych, kładzie główny nacisk na symetrię rozkładu mas atomów wodoru podczas dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych [97,98]. Efektem *samoorganizacji izotopowej* H/D sprzyja polaryzowalność wiązań wodorowych. Skoordynowane ruchy protonów w oddziaływujących układach wiązań wodorowych mogą wpływać na przesunięcia ładunków elektronowych w sąsiadujących molekułach, czego efektem jest powstawanie dodatkowej energii stabilizacji w symetrycznych dimerach (typu HH lub DD).

1.9.3. Efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu*

Efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* w widmach podczerwonych wodorowo związanych układów dimerowych polegają na zmianie własności spektralnych wiązań wodorowych pod wpływem podstawienia izotopowego nie tylko w obrębie wiązań wodorowych, ale także w otaczających je fragmentach cząsteczek. Mechanizm omawianego zjawiska, opracowany w 1998r. przez H.T. Flakusa i A. Machelską [109], związany jest ze sprzężeniem wibronowym ruchu protonu lub deuteronu w mostku wodorowym z ruchami elektronowymi w całym układzie molekularnym.

Kształty pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} zależą od tego, czy w sąsiedztwie mostków wodorowych znajdują się te same, czy różne izotopy wodoru co w mostkach wodorowych, przy czym efekty spektralne są najsilniejsze wówczas, gdy wszystkie atomy wodoru w zaasocjowanych molekułach są tymi samymi izotopami. Obserwowane efekty w widmie to niewielka redystrybucja intensywności pomiędzy zabronioną i dozwoloną gałęzią pasma spektralnego pochodzącego od drgań rozciągających wiązania wodorowego w centrosymetrycznym dimerze, zwiększenie ilości linii w strukturze subtelnej pasma ν_{X-H} , wzmocnienie pasm ν_{C-H} na tle konturu pasma ν_{X-H} , jak również pewne różnice w efektach polaryzacyjnych [95].

Gdy w wiązaniu wodorowym znajduje się proton, a zaasocjowane cząsteczki obsadzone są przez deuterony, wówczas obserwuje się zwężenie pasma protonowych drgań rozciągających. Gdy sytuacja jest odwrotna, tzn. w mostku wodorowym znajduje się deuteron, a w otaczających cząsteczkach protony, to zwężeniu ulega pasmo deuteronowych drgań rozciągających. W takich przypadkach oprócz zwężenia odpowiednich pasm nie obserwuje się specjalnych różnic w obserwowanych efektach spektralnych, ani temperaturowych, ani polaryzacyjnych.

Efektom izotopowym H/D *dalekiego zasięgu* sprzyja obecność łatwo polaryzowalnych elektronów π zlokalizowanych w sąsiedztwie wiązań wodorowych. Dla dimerowych układów, w których nie występują „miękkie” elektrony π , lub też szkielet elektronów π charakteryzuje się znaczną trwałością, efekty izotopowe *dalekiego zasięgu* są zanedbywalnie małe.

ROZDZIAŁ 2

CEL PRACY

Badania spektralne w podczerwieni kryształów molekularnych wodorowo związanych, związków czystych izotopowo oraz rozcieńczanych izotopowo deuterem, dokonywane przy użyciu światła spolaryzowanego, dostarczają najpełniejszych informacji na temat natury układów wiązań wodorowych. Stanowią one klucz do zrozumienia mechanizmów rządzących tymi układami. W kryształach molekule zajmują dokładnie określone miejsca w sieci, a łączące je wiązania wodorowe są rozmieszczone w przestrzennie uporządkowany sposób. Selektywna orientacja wektora pola elektrycznego światła podczerwonego daje możliwości wybiórczych przejść do wzbudzonych stanów drgań protonowych.

Dotychczas przy rozwijaniu teoretycznych modeli opisujących widma podczerwone wiązań wodorowych dość powszechnie stosowana była teoria oddziaływań *ekscytonowych* [13-15,76]. Sam formalizm tej teorii wywodzi z teorii spektroskopii elektronowo-oscyłacyjnej kryształów molekularnych, a do spektroskopii w podczerwieni wiązań wodorowych został zapożyczony ze względu na pozorne podobieństwo mechanizmu generowania widm [13-15]. Przy analizie widm podczerwonych wiązań wodorowych, w ramach teorii *ekscytonowej*, bierze się pod uwagę oddziaływania rezonansowe między wibracyjnymi poziomami wzbudzonymi wiązań wodorowych znajdujących się w sąsiadujących molekułach w komórce elementarnej kryształu, a także anharmoniczne sprzężenie protonowych drgań rozciągających o dużej częstotliwości wszystkich translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych w komórce elementarnej, z niskoenergetycznymi ruchami rozciągającymi mostki wodorowe X...Y.

Dotychczas intuicyjnie przyjmowano, że oddziaływaniami *ekscytonowymi* rządzi geometria rozkładu wiązań wodorowych w komórce elementarnej i zakładano, że im wiązania wodorowe są bliżej siebie położone, tym powinny one silniej ze sobą oddziaływać ekscytonowo. Najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe* wywierają największy wpływ na

strukturę subtelną widma podczerwonego oraz na obserwowane w widmach efekty dichroizmu liniowego.

Z dotychczas przeprowadzonych badań w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego wynika [106,107], że oddziaływania ekscytonowe rządzące generowaniem widm podczerwonych wiązań wodorowych w kryształach molekularnych nie mają czysto *dipol-dipolowej* natury, a bezpośrednie przeniesienie teorii stosowanej do opisu widm elektronowych węglowodorów aromatycznych w wielu przypadkach się nie sprawdza [106,107].

Okazuje się, że w ogromnej większości przypadków do opisu widm podczerwonych wystarcza wzięcie pod uwagę jedynie prostej pojedynczej jednostki strukturalnej kryształu (np. dimeru, trimeru wiązań wodorowych lub też dwóch sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych w łańcuchu) [100,102,103,105]. Na około sto przebadanych układów jedynie w kilku przypadkach obserwowane były w widmach istotne wkłady pochodzące od oddziaływań jednocześnie wszystkich wiązań wodorowych komórki elementarnej (dla kryształów molekularnych o $Z=4$) [110]. Ponadto nowo odkryte zjawiska wywodzące się z oddziaływań wibronowych, tj. łamanie oscylacyjnych reguł wyboru [94], dynamiczne oddziaływania kooperatywne [97,98] i inne, zupełnie nie znajdują wytłumaczenia w żadnej z dotychczasowych teorii dotyczących tak własności spektralnych, jak i samej natury wiązania wodorowego.

Celem prezentowanej pracy doktorskiej było głębsze spojrzenie na mechanizm generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych w podczerwieni. Na podstawie uzyskanych wyników badań spektralnych dla dziewięciu układów molekularnych o różnorodnym rozkładzie wiązań wodorowych w sieci krystalicznej i bogatej strukturze elektronowej asocjujących molekuł, a także biorąc pod uwagę wyniki badań prowadzonych przez innych pracowników Zakładu Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, przeanalizowano związek między strukturą agregatów molekularnych a charakterem generowanych przez te układy widm podczerwonych.

Praca doktorska miała na celu nie tylko zmierzenie widm podczerwonych układów molekularnych wodorowo związanych, ale także jednoczesną konfrontację uzyskanych wyników eksperymentalnych z istniejącymi teoriami widm podczerwonych wiązań wodorowych. Pokazano, że konieczna jest weryfikacja nawet tych najnowszych modeli teoretycznych, gdyż istnieją takie układy wiązań wodorowych, których widm nie da się

w oparciu o istniejące teorie wytłumaczyć, ani też nie da się przewidywać i odtwarzać ich struktury .

Analizując wyniki (w sumie około stu układów molekularnych) szczególnie dla próbek rozcieńczanych izotopowo deuterem zauważono, że istnieje pewna korelacja pomiędzy oddziaływaniami *ekscytonowymi* odpowiedzialnymi za generowanie widm podczerwonych a dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi.

Dynamiczne oddziaływania kooperatywne mogą w pewnych sytuacjach prowadzić do grupowania się jednakowych izotopów wodoru w jednostkach strukturalnych odpowiedzialnych za powstawanie widm podczerwonych, czyli do tzw. *samoorganizacji izotopowej* H/D. Badania prowadzono na szeroką skalę, tzn. badano związki izotopowo czyste, oraz po rozcieńczeniu izotopowym wodór-deuter w szerokim zakresie temperatur i przy użyciu światła spolaryzowanego. Układy zostały dobrane w taki sposób, aby umożliwiły sformułowanie odpowiedzi na pytania:

- Jak struktura komórki elementarnej wpływa na efekty dichroizmu liniowego i na rozkład spektralny pasm protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} ?
- Czy o widmie wiązań wodorowych decyduje jedynie geometria rozkładu wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, tzn. czy oddziaływania odpowiedzialne w głównym stopniu za generowanie widm podczerwonych zawsze dotyczą najbliższej siebie leżących wiązań wodorowych?
- Czy struktura elektronowa asocjujących molekuł ma jakikolwiek wpływ na mechanizm generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych w kryształach molekularnych?
- Na ile adekwatny do opisu widm podczerwonych kryształów molekularnych wodorowo związanych, w zakresie częstości protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, jest model sprzężenia *ekscytonowego*?
- Czy nie istnieją jakieś odstępstwa od dotychczas opisywanych w literaturze widm podczerwonych cyklicznych dimerów wiązań wodorowych i ich własności spektralnych?
- Najnowsze badania układów łańcuchowych wiązań wodorowych prowadzone w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego doprowadziły do wniosku, że dla takich układów możliwe są nie tylko oddziaływania ekscytonowe poprzez łańcuch, ale także w niektórych układach oddziaływania mogą zachodzić bocznie (*side-to-side*) pomiędzy łańcuchami [106,107]. Kiedy *ekscytonowe* oddziaływania typu *side-to-side* decydują w największym stopniu o widmach podczerwonych wiązania wodorowego?

Dlaczego nie zawsze najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe* dotyczą najbliższej siebie leżących wiązań wodorowych w łańcuchu, tylko pomimo większej odległości między wiązaniami wodorowymi należącymi do różnych łańcuchów to właśnie oddziaływania *ekscytonowe* między nimi decydują o powstawaniu widma podczerwonego?

- Czy istnieje korelacja pomiędzy energiami oddziaływań *ekscytonowych* odpowiedzialnych za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych a energiami dynamicznych oddziaływań kooperatywnych?
- Czy zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D*, wynikające z dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, ogranicza się jedynie do modelowych układów molekularnych badanych spektralnie, czy może zjawisko to występuje również powszechnie w przyrodzie ożywionej?

W mojej pracy doktorskiej starałam się wnieść wkład w zrozumienie mechanizmów rządzących zjawiskami *samoorganizacji izotopowej H/D* w badanych układach molekularnych. Rozszerzona została teoria *samoorganizacji izotopowej H/D* na układy trimerowe z jednoczesną informacją o możliwości jej modyfikacji na większe układy, konkretnie na cykliczne układy tetramerowe [98].

Ponadto próbowałam przeanalizować powszechność występowania dynamicznych efektów kooperatywnych w układach wiązań wodorowych w przyrodzie. Wymiana izotopowa protu na deuter w żywych organizmach, uzyskiwana poprzez poddawanie ich działaniu wody ciężkiej, prowadzi najczęściej do śmierci, a wytłumaczenie tego zjawiska wydaje się leżeć w dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych, których skrajnym przejawem jest grupowanie się jednakowych izotopów wodoru blisko siebie w układach wiązań wodorowych [111].

ROZDZIAŁ 3

METODYKA BADAŃ

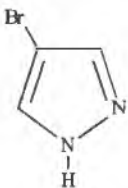
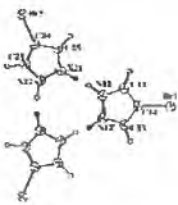
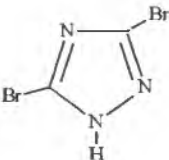
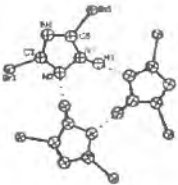
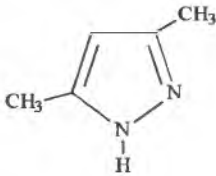

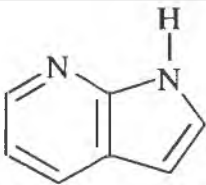

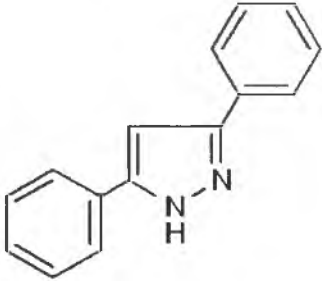
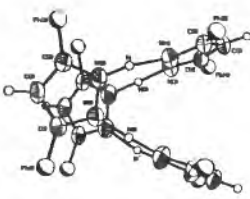
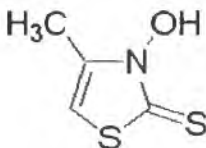
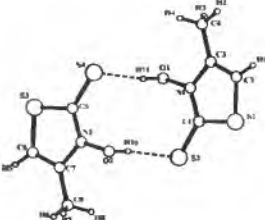
3.1. Wybór układów molekularnych do badań własności spektralnych układów wiązań wodorowych

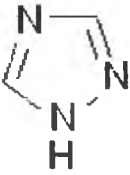
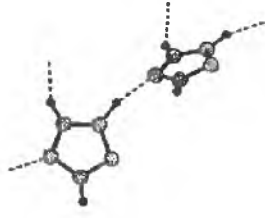
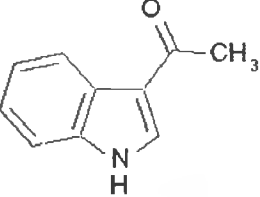
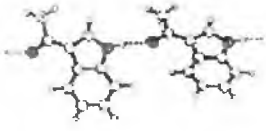
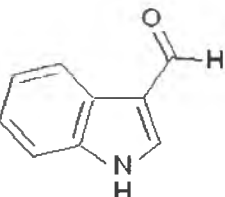
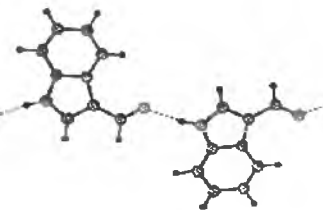
Badania własności spektralnych układów wiązań wodorowych przeprowadzono na kryształach różnych układów molekularnych o różnorodnym rozkładzie wiązań wodorowych (łańcuchowym, dimerowym, trimerowym, tetramerowym), które nie zawierają grup funkcyjnych dających pasma w zakresie częstości drgań rozciągających wiązanie wodorowe (za wyjątkiem grup C-H, których linie spektralne można łatwo zidentyfikować dzięki pomiarom widm Ramana). Obecność takich grup w badanych układach zaburzałaby kształt analizowanego pasma. Dodatkowym ograniczeniem przy wyborze materiału do badań był stały stan skupienia substancji, oraz temperatura topnienia związku poniżej 250°C bez termicznego rozkładu związku.

Wszystkie badane przeze mnie związki, za wyjątkiem 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu, zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich. Stopień ich czystości był zadowalający, w związku z czym nie były one w żaden sposób oczyszczane przed wykonywaniem pomiarów. 3,5-dibromo-1,2,4-triazol jest związkiem niedostępnym komercyjnie, a jego struktura wydawała się ciekawa z punktu widzenia celu badawczego mojej pracy doktorskiej, stąd też przeprowadziłam syntezę tego związku. Szczegółowo synteza ta opisana jest przy omawianiu wyników badań 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu w rozdziale 4.2.2.1.

Układy molekularne wybrane do badań:

Tabela 3.1.

	UKŁAD MOLEKULARNY	WZÓR STRUKTURALNY	UKŁAD WIĄZAŃ WODOROWYCH	TEMP. TOPN.
UKŁADY TRIMEROWE	4-bromopirazol			93-96°C
	3,5-dibromo-1,2,4-triazol			209-211°C
	3,5-dimetylopirazol			105-108°C
UKŁADY TETRAMEROWE	7-azaindol			105-107°C
	3,5-difenylopirazol			199-203°C
UKŁAD DIMEROWY	3-hydrokso-4-metylo-2(3H)-tiazolotion			92-94°C

UKŁADY ŁAŃCUCHOWE	1,2,4-triazol			119-121°C
	3-acetyloindol			188-192°C
	indol-3-karboksyaldehyd			193-198°C

3.2. Metodyka pomiaru

Pomiary widm w podczerwieni monokryształów badanego związku w świetle spolaryzowanym i w szerokim zakresie temperatur dostarczają cennych informacji, m.in. o stanach energetycznych wiązań wodorowych. Aby uzyskać obraz oddziaływań między molekułami związanymi wodorowo wykonywano pomiary widm podczerwonych metodą transmisyjną przy użyciu spektrometru *FT IR Magna 560* firmy Nicolet w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu, w świetle spolaryzowanym dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego światła podczerwonego - umieszczając na drodze biegu wiązki promieniowania przed próbką polaryzator światła podczerwonego (polaryzator *Spectra-Tech*) - jak i w świetle niespolaryzowanym. Widma Ramana mierzono przy użyciu przystawki (*Raman Accessory*) do pomiarów widm ramanowskich do spektrometru *Magna 560 FT-IR*. Przystawka ta jest wyposażona w laser neodymowy pracujący przy częstotliwości linii 9600 cm^{-1} . Wszystkie widma, zarówno w podczerwieni, jak i widma Ramana mierzone były w rozdzielczością 2 cm^{-1} .

Programem komputerowym sprzężonym ze spektrometrem jest program *Omnisc* wersja 5.2, za pomocą którego obrabiano i analizowano otrzymywane widma.

3.2.1. Przygotowanie materiału do badań

3.2.1.1. Otrzymywanie monokryształów

Wyhodowany monokryształ, aby nadawał się do badania w podczerwieni musi być bardzo cienki, tzn. jego absorbcja w temperaturze pokojowej nie może przekraczać 0,5. Takie monokryształy można otrzymać metodą krzepnięcia substancji stopionej.

Niewielką ilość badanej substancji umieszczano pomiędzy okienkami z fluorku wapnia CaF_2 . Okienka te następnie umieszczono w obejmie metalowej i całość ogrzewano na piecyku elektrycznym z autotransformatorem pozwalającym na regulację temperatury i szybkości grzania. Po osiągnięciu temperatury topnienia i stopieniu całej substancji dociskano okienka CaF_2 powodując powstanie cienkiego filmu. Tak przygotowany układ pozostawiano w temperaturze pokojowej do powolnej krystalizacji. Po wychłodzeniu układu do temperatury pokojowej za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego (*Nikon Eclipse E200*) wybierano odpowiedni do badań fragment monokryształiczny (o średnicy co najmniej 2mm na 2mm). Obszar ten ograniczano metalową diafragmą (z otworem o średnicy 1,5mm) i całość unieruchamiano poprzez dokręcenie śrub obejm. Aby upewnić się, że kryształ nie uległ przesunięciu podczas skręcania należy jeszcze raz sprawdzić pod mikroskopem jego orientację.

3.2.1.2. Otrzymywanie polikryształicznej pastylki badanej substancji w bromku potasu

W celu przygotowania pastylki badanej substancji w bromku potasu odważano odczynniki tak, aby całkowita masa pastylki wynosiła ok. 300mg, z czego ok. 0,5-1% przypadało na próbkę. Odważoną mieszaninę próbki z bromkiem potasu przenoszono do czystego, suchego moździerza i ucierano aż do uzyskania równomiernego rozdrobnienia. Następnie mieszaninę tę umieszczano w specjalnej matrycy i sprasowywano za pomocą prasy hydraulicznej. Otrzymaną w ten sposób polikryształiczną pastylkę umieszczano w obejmie przystawki niskotemperaturowej i badano jej widma w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu za pomocą spektrometru *FT IR*.

3.2.1.3. Przygotowanie roztworu badanej substancji w czterochlorku węgla

Badaną substancję rozpuszczano w czterochlorku węgla (CCl_4), tak aby otrzymać mniej więcej roztwór 1-5%. Wiązkę światła podczerwonego najpierw przepuszczono przez czysty czterochlorek węgla umieszczony w kuwecie pomiarowej wykonanej z bromku potasu o grubości warstwy absorbującej 0,625mm i mierzono widma, które stanowiły tło dla pomiaru właściwego. Następnie w tej samej kuwecie mierzono widmo uprzednio przygotowanego roztworu badanej substancji w CCl_4 .

3.2.1.4. Otrzymywanie pochodnych deuterowych badanych związków

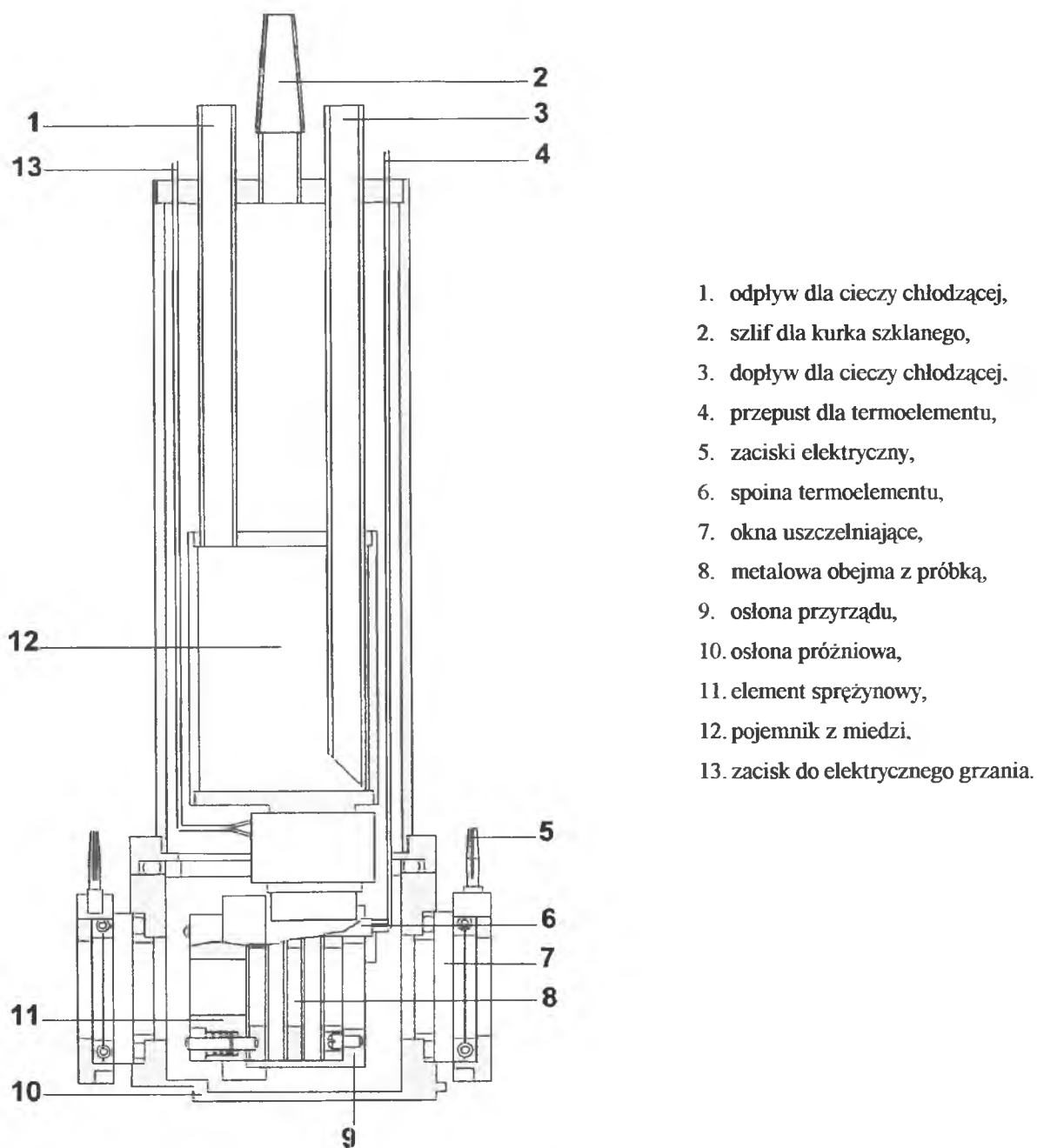
Wymianę atomów wodoru na deuter w mostku wodorowym przeprowadzano przez rozpuszczenie badanej substancji w ciężkiej wodzie, a następnie odparowanie rozpuszczalnika pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Kilukrotne przeprowadzenie tego procesu prowadzi do otrzymania próbek o dużym stopniu wymiany izotopowej. Deuterowaną próbkę należy przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach, aby zapobiec ponownej wymianie deuteronów na protony, które są obecne w powietrzu.

Pochodną deuterowaną w pierścieniu aromatycznym dla 1,2,4-triazolu uzyskiwano poprzez ogrzewanie w temperaturze 200°C roztworu 1,2,4-triazolu w wodzie ciężkiej, pod odpowiednio wysokim ciśnieniem, przy użyciu autoklawu ciśnieniowego.

3.2.2. Pomiary widm podczerwonych

3.2.2.1. Pomiar absorpcji promieniowania w temperaturze ciekłego azotu

Zorientowany pod mikroskopem polaryzacyjnym odpowiedni do badań monokrystał, albo też próbka w postaci pastylki w bromku potasu, umieszczona była w przystawce niskotemperaturowej (rys. 3.1).



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

Rys. 3.1. Schemat budowy przystawki niskotemperaturowej

Przystawka ta pozwala na wykonywanie pomiarów absorpcji światła podczerwonego w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu. Część chłodzącą przystawki wraz z próbką umieszczano w komorze próżniowej, której dwie naprzeciwległe ścianki wyposażone są w okienka uszczelniające z bromku potasu, pozwalające na naświetlanie próbki promieniowaniem podczerwonym. Okienka te w czasie pomiaru są ogrzewane, aby zapobiec skraplaniu się na nich pary wodnej (powodowałoby to zafałszowanie wyniku oraz uszkodzenie okienek – ich zmętnienie).

Po skróceniu wszystkich elementów, przystawkę umieszczano w spektrometrze na specjalnej ławie optycznej, wyposażonej w dwie śruby (przesuwające w płaszczyźnie pionowej i poziomej). Przy pomocy tych śrub możliwe jest sterowanie położeniem przystawki tak, aby promień światła podczerwonego padał dokładnie na badaną próbkę. Aby usunąć powietrze z komory, w której znajduje się badana próbka, do przystawki podłącza się pompę próżniową. Do pomiarów w temperaturze 77K dodatkowo podłącza się dopływ i odpływ azotu. Chłodzenie próbki następuje przez dolewanie kolejnych porcji ciekłego azotu do wnętrza przystawki. Podczas chłodzenia badanego kryształu wykonywano kontrolne pomiary widm. W momencie, gdy nie stwierdzano żadnych różnic między dwoma następującymi po sobie pomiarami wnioskowano, że próbka osiągnęła żadaną temperaturę (77K). Utrzymując temperaturę 77K poprzez dolewanie co pewien czas kolejnych porcji ciekłego azotu wykonywano pomiary w świetle niespolaryzowanym oraz dla dwóch wzajemnie prostopadłych do siebie polaryzacji wiązki światła podczerwonego.

ROZDZIAŁ 4

CYKLICZNE TRIMERY WIĄZAŃ WODOROWYCH

4.1. Teoria efektów *samoorganizacji izotopowej H/D* w cyklicznych trimerach wiązań wodorowych [98]

Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D* są przejawem wyjątkowo silnych dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, zachodzących pomiędzy mostkami wodorowymi w sieciach niektórych kryształów. Stanowią one nowy, niekonwencjonalny rodzaj efektów izotopowych H/D w dziedzinie problematyki wiązania wodorowego [95,97,98,104]. Efekty te polegają na niezmienności kształtów pasm ν_{X-H} protonowych drgań rozciągających (jak również deuteronowych drgań rozciągających ν_{X-D}), stwierdzanych mimo rosnącego stopnia rozcieńczenia izotopowego próbek deuterem lub wodorem [100-105]. Takie efekty spektralne możliwe są jedynie wówczas, gdy rozkład jednakowych izotopów wodoru między mostki wodorowe w sieci krystalicznej nie podlega regułom losowego rozkładu. Dzieje się to w wyniku działania specyficznych sił wzajemnego „przyciągania” pomiędzy identycznymi izotopami wodoru w układach sprzężonych wiązań wodorowych, czego wynikiem jest rozmieszczenie jednakowych izotopów wodoru blisko siebie, tak że możliwe są między nimi wibracyjne oddziaływania ekscytonowe, odpowiedzialne za generowanie widma w podczerwieni.

Wy tłumaczenie tego zjawiska leży poza czysto oscylacyjnym podejściem do widm wiązania wodorowego w podczerwieni. Kluczem do zrozumienia tego rodzaju zachowań jest sprzężenie ruchów oscylacyjnych z ruchami elektronowymi w układach sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych [97,98]. Do tej pory w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego szeroko badane pod kątem *samoorganizacji izotopowej H/D* były układy dimerowe [96,110] i łańcuchowe [102,103,105].

Wykazane zostało niedawno przez H.T. Flakusa, w ramach opracowanego teoretycznego modelu tego zjawiska [97], że bezpośrednią termodynamiczną przyczyną tego rodzaju zachowań w cyklicznych centrosymetrycznych dimerach jest istotna różnica energii pomiędzy dimerowymi układami, stanowiącymi układ dwóch sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych z identycznymi izotopami wodoru, HH lub DD, a analogicznymi układami dimerowymi o mieszanym składzie izotopowym H/D w obydwu mostkach wodorowych (dimery typu HD) [104]. W przypadku dimerów o średniej mocy wiązań wodorowych, ta różnica energii wynosi ok. 1,5 kcal/mol dimerów wiązań wodorowych i stanowi ona ok. 10-15% całkowitej energii dimeru. W związku z tym dimery symetryczne, z dwoma identycznymi izotopami wodoru HH lub DD dominują w mieszaninie, kosztem dimerów niesymetrycznych, o składzie HD, wbrew regułom opartym na rozkładzie losowym.

W celu głębszego zrozumienia natury zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D* w układach wiązań wodorowych, w niniejszym rozdziale pracy doktorskiej teoria *samoorganizacji izotopowej* opracowana przez H. T. Flakusa [97] dla dimerów wiązań wodorowych, zostanie rozszerzona na układy trzech wiązań wodorowych w cyklu [98].

4.1.1. Pojedyncze wiązanie wodorowe w trimerze

Zakładamy uproszczony model, w którym za omawiane własności układów wiązań wodorowych odpowiedzialne są jedynie oddziaływania między protonowymi drganiami rozciągającymi a ruchem elektronów znajdujących się na niewiążących orbitalach akceptora protonu w wiązaniu X-H...Y. Oddziaływania te dotyczą również elektronów z najbliższego sąsiedztwa wiązania wodorowego w zaasocjowanym kompleksie molekularnym. Pozostałe drgania wibracyjne nie są brane pod uwagę. Ponadto w proponowanym modelu sprzężenie wibronowe przestawione zostanie w przybliżeniu *Herzberga-Tellera*, przy założeniu liniowej zależności elektronowego hamiltonianu trimerowego układu wiązań wodorowych od współrzędnych protonowych drgań normalnych [73].

Przy uwzględnieniu powyższych założeń wibronowy hamiltonian pojedynczego wiązania wodorowego tworzącego cykliczny trimer przedstawia się w postaci:

$$H(q, Q) = T_N(Q) + T_{el}(q) + U(q, Q_0) + \left(\frac{\partial H_{el}(q, Q)}{\partial Q} \right)_0 Q \quad (4.1)$$

gdzie: q – współrzędna elektronowa,

Q – współrzędna normalna protonowych drgań rozciągających,

$T_{el}(q)$ – operator energii kinetycznej elektronów,

$T_N(Q)$ – operator energii kinetycznej protonów,

$U(q, Q_0)$ – operator energii potencjalnej dla równowagowej geometrii,

$\left(\frac{\partial H_{el}(q, Q)}{\partial Q}\right)_0 Q$ – liniowy wyraz sprzężenia wibronowego w rozwinięciu

Herzberga-Tellera po oscylacyjnych współrzędnych normalnych dla równowagowej geometrii protonu w pojedynczym, izolowanym wiązaniu wodorowym.

Elektronowy hamiltonian pojedynczego wiązania ma postać:

$$H_{el}(q, Q) = T_{el}(q) + U(q, Q) \quad (4.2)$$

Równanie Schrödingera elektronowego hamiltonianu:

$$H_{el}(q, Q)\psi_n(q, Q) = \varepsilon_n(Q)\psi_n(q, Q) \quad (4.3)$$

gdzie funkcje elektronowe $\psi_n(q, Q)$ w rozwinięciu *Herzberga-Tellera* [73] są dane wyrażeniem:

$$\psi_n(q, Q) = \psi_n(q, Q_0) + \sum_{m \neq n} c_{mn}(Q)\psi_m(q, Q_0) \quad (4.4)$$

gdzie: $\psi_m(q, Q_0)$ - funkcje elektronowe w przybliżeniu CA („*crude adiabatic approximation*”), odpowiadające równowagowej geometrii protonu w wiązaniu wodorowym,

$c_{mn}(Q)$ - współczynniki rozwinięcia *Herzberga-Tellera*.

Wibracyjna funkcja falowa spełnia poniższe równanie:

$$(T_N(Q) + \varepsilon_n(Q))\phi_{nl}(Q) = E_{nl}\phi_{nl}(Q) \quad (4.5)$$

gdzie: średnia energia ruchu elektronowego $\varepsilon_n(Q)$ odgrywa rolę potencjału energii dla drgań protonu w n-tym stanie elektronowym,

l – numeruje stany drgań protonu

4.1.2. Cykliczny symetryczny trimer wiązań wodorowych typu HHH lub DDD

Zdefiniujmy najpierw współrzędne normalne drgań protonowych w modelowym układzie trimerowym opisanym grupą punktową C_3 :

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(Q_A + Q_B + Q_C) \quad \left. \begin{array}{l} \text{współrzędna normalna należąca do pełnosymetrycznej} \\ \text{reprezentacji nieprzywiedlnej A} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2Q_A - Q_B - Q_C) \\ Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_B - Q_C) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{współrzędne niepełnosymetryczne należące do podwójnie} \\ \text{zdegenerowanej reprezentacji E} \end{array}$$

W cyklicznym trimerze o symetrii opisanej grupą punktową C_3 dane wiązanie wodorowe oddziałuje z dwoma sąsiednimi wiązaniami wodorowymi. W całkowitym hamiltonianie pojawiają się zatem wyrazy uwzględniające polaryzujący wpływ drgań protonu w jednym z mostków wodorowych na strukturę elektronową całego trimery.

$$H_{ABC}(q_{A,B,C}, Q_A, Q_B, Q_C) = H_{ABC}^0(q_{A,B,C}, Q_{A,B,C}) + C_{ABC}^{COUP}(q_{A,B,C}, Q_{A,B,C}) \quad (4.6)$$

gdzie: H_{ABC}^0 - hamiltonian trimery trzech wzajemnie nieoddziałujących ze sobą wiązań wodorowych,

C_{ABC}^{COUP} - nieaddytywny wyraz sprzęgający wszystkie trzy wiązania wodorowe w trimerze.

Wibronowy hamiltonian trimery, w którym brak jest oddziaływań kooperatywnych, dany jest wzorem:

$$H_{ABC}^0(q_{A,B,C}, Q_{A,B,C}) = H_A(q_A, Q_A) + H_B(q_B, Q_B) + H_C(q_C, Q_C) \quad (4.7)$$

Wyraz sprzęgający wszystkie trzy wiązania wodorowe trimery, przy założeniu liniowej aproksymacji *Herzberga-Tellera* ma postać:

$$C_{ABC}^{COUP}(q_A, q_B, q_C, Q_0^1, Q_0^2, Q_0^3) = C_{ABC}^0 + C_{ABC}^1 Q_1 + C_{ABC}^2 Q_2 + C_{ABC}^3 Q_3 \quad (4.8)$$

gdzie: C_{ABC}^0 jest wielkością stałą,

$$C_{ABC}^j(q_{A,B,C}) = \left(\frac{\partial C_{ABC}^{COUP}(q_{A,B,C}, Q_1, Q_2, Q_3)}{\partial Q_j} \right)_0 \quad (4.9)$$

Uśredniając hamiltonian trimery (4.6) po współrzędnych elektronowych w podstawowym stanie elektronowym można otrzymać czysto wibracyjny hamiltonian trimery, który jest dany wzorem:

$$H_{ABC}^{VIB}(Q_1, Q_2, Q_3) = C_{ABC}^0 + \sum_{k=1}^3 (T_N(Q_k) + \varepsilon_0(Q_k) + C^k Q_k) \quad (4.10)$$

gdzie:
$$C^k = \left\langle \psi_0^{TRIM} \left| C_{ABC}^k \right| \psi_0^{TRIM} \right\rangle_{q_A, q_B, q_C} \quad (4.11)$$

Czysto wibracyjny hamiltonian opisuje zaburzony ruch protonowy w cyklicznym trimerze wiązań wodorowych. Całka C_{ABC}^0 jest niezależna od dynamiki oddziaływań wiązań wodorowych w trimerze a także niezależny od rozcińczenia izotopowego H/D. Czynniki zaburzające oscylacyjny ruch protonowy w trimerze wiązań wodorowych C_{ABC}^1 , C_{ABC}^2 , C_{ABC}^3 mają charakter dynamiczny. Zależą one od względnej fazy drgań oddziaływujących ze sobą wiązań wodorowych, dlatego rozważając efekty związane z *samoorganizacją* należy rozpatrzeć różne przypadki symetrii drgań oraz rozkładu izotopów wodoru w trimerze wiązań wodorowych.

4.1.2.1. Pełnosymetryczne drgania protonowe w trimerach typu HHH lub DDD

Średnią wartość całkowitej energii trimery uzyskujemy po uśrednieniu wibracyjnego hamiltonianu po współrzędnych oscylacyjnych Q_1 , Q_2 , Q_3 w podstawowym stanie drgań protonowych.

$$E_{ABC} = \left\langle \prod_{i=1}^3 \phi_{00}(Q_i) \left| H_{ABC}^{VIB} \right| \prod_{i=1}^3 \phi_{00}(Q_i) \right\rangle_{Q_1, Q_2, Q_3} = E_{ABC}^0 + E_{ABC}^{COOP} \quad (4.12)$$

gdzie: E_{ABC}^0 jest całkowitą energią trimery w przybliżeniu Borna-Oppenheimera, która jest prawie niezależna od podstawienia izotopowego w próbce

$$E_{ABC}^0 = \left\langle \prod_{i=1}^3 \phi_{00}(Q_i) \left| \sum_{k=1}^3 (T_N(Q_k) + \varepsilon_0(Q_k)) \right| \prod_{i=1}^3 \phi_{00}(Q_i) \right\rangle_{Q_1, Q_2, Q_3} + C_{ABC}^0 \quad (4.13)$$

E_{ABC}^{COOP} jest energią dynamicznych oddziaływań kooperatywnych między sąsiednimi wiązaniami wodorowymi trimery, która odpowiada za efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D

$$E_{ABC}^{COOP} = \left\langle \prod_{i=1}^3 \phi_{00}(Q_i) \left| \sum_{j=1}^3 (C^j Q_j) \right| \prod_{i=1}^3 \phi_{00}(Q_i) \right\rangle_{Q_1, Q_2, Q_3} \quad (4.14)$$

Przy założeniu silnego anharmonizmu protonowych drgań rozciągających, wyraz perturbujący $\sum_{k=1}^3 C^k Q_k$ w hamiltonianie jest odpowiedzialny za niezerowe wkłady do energii wiązania wodorowego w trimerze.

Na mocy powyższego rozumowania zauważyć można, że jedynie pełnosymetryczne drgania rozciągające o symetrii A, będą dawały istotny (niemożliwy do zaniedbania) wkład do energii wiązań wodorowych w trimerze. Jedynym drganiem pełnosymetrycznym modelowego układu trimerowego jest drganie Q_1 . W związku z czym dla drgań pełnosymetrycznych energia oddziaływań kooperatywnych przyjmie postać:

$$E_1^{COOP} = \langle \phi_{00}(Q_1) | C_1 Q_1 | \phi_{00}(Q_1) \rangle_{Q_1} \quad (4.15)$$

Wyraz ten ma sens średniej wartości wychYLENIA protonu w podstawowym stanie pełnosymetrycznego drgania rozciągającego protonu i jest on różny od zera w przypadku, gdy krzywa energii potencjalnej dla drgań protonu jest silnie asymetryczna i płaska dla dużych wychyleń protonu, lub też gdy ma bardziej lub mniej wyraźnie zaznaczone podwójne minimum. Taki kształt krzywej energii potencjalnej dla drgań rozciągających protonu jest czynnikiem szczególnie sprzyjającym zwiększeniu własności polaryzacyjnych wiązań wodorowych. Chmura elektronowa może być silnie spolaryzowana przez drgające protony, a zaburzenie przez nie wprowadzane nie jest ograniczone do pojedynczego wiązania wodorowego, lecz dotyczy wszystkich sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych trimery. A zatem efekt energetyczny związany z oddziaływaniami kooperatywnymi zależy nie tylko od kształtu krzywej energii potencjalnej (anharmonizmu), lecz także od własności elektronowych wiązań wodorowych.

Wkład E_1^{COOP} do całkowitej energii tworzenia trimery, przy założeniu silnego anharmonizmu protonowych drgań rozciągających, daje niezerowy wkład do energii tworzenia wiązań wodorowych w trimerze. Wkład ten pochodzący od kooperatywnych

oddziaływań ma ujemną wartość, co wiąże się z polaryzacyjnymi własnościami wiązań wodorowych i dodatkowo ponadto delokalizacją elektronów. Własności te powodują wzrost przeciętnej długości wiązania X-H dla pełnosymetrycznego ruchu protonowego w trimerze w stosunku do długości izolowanego wiązania wodorowego. Dlatego też, centrosymetryczny trimer typu HHH w którym zachodzą oddziaływania kooperatywne powinien być trwalszy w porównaniu z trimerami w których brak jest tego rodzaju oddziaływań.

Dla trimerów typu DDD mechanizm oddziaływań kooperatywnych powinien być jakościowo podobny, z tym że z powodu mniejszych efektów anharmonicznych dla drgań deuteronowych, prawdopodobnie wkład perturbacyjny obniżający całkowitą energię trimery typu DDD będzie mniejszy niż w przypadku trimerów typu HHH.

4.1.2.2. Drgania niepełnosymetryczne w trimerach typu HHH lub DDD

Wyraz energii oddziaływań kooperatywnych trimery związane z drganiami niepełnosymetrycznymi Q_2 i Q_3 przedstawia całka:

$$E_{2,3}^{COOP} = \left\langle \prod_{k=2}^3 \phi_{00}(Q_k) \left| \sum_{j=2}^3 C^j Q_j \right| \prod_{k=2}^3 \phi_{00}(Q_k) \right\rangle_{Q_2, Q_3} \quad (4.16)$$

Wyrażenie to ze względu na symetrię daje zaniedbywalny wkład do energii tworzenia trimery wiązań wodorowych. Powierzchnia energii potencjalnej dla niepełnosymetrycznych drgań protonowych ma przebieg harmoniczny, co powoduje zerowanie się powyższej całki. Wpływ zaburzeń dynamicznych do wibracyjnego hamiltonianu (4.10) wnoszony przez niepełnosymetryczne drgania protonowe Q_2 i Q_3 jest pomijalnie mały. Z tego względu drgania te nie dają wkładu, związanego z mechanizmem oddziaływań wibronowych, do całkowitej energii tworzenia trimery wiązań wodorowych, a więc nie uczestniczą w mechanizmie *samoorganizacji izotopowej* H/D w układach wiązań wodorowych.

4.1.3. Niesymetryczny trimer typu HHD lub DDH

Układy cykliczne trzech wiązań wodorowych, z których dwa stanowią wiązania deuterowe i jedno wiązanie wodorowe lub odwrotnie nie powinny brać efektywnego udziału w wibronowym mechanizmie *samoorganizacji izotopowej* H/D. Częstość drgań protonu jest ok. $\sqrt{2}$ razy większa w porównaniu z częstością drgań deuteronu. Przypadkowa różnica faz

drgań protonowych i deuterowych trimery nie może prowadzić do sprzęgania się tych drgań. Całkowanie wibronowego hamiltonianu po współrzędnych drgań normalnych Q_1 , Q_2 i Q_3 , wazonych względem mas atomów, prowadzi do zerowania się wkładu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w niesymetrycznym trimerze wiązań wodorowych. Niesymetryczny trimer nie powinien więc wykazywać efektów energetycznych związanych ze skoordynowanym przepływem ładunków elektronowych, czyli również nie powinien partycypować w efektach *samoorganizacji izotopowej H/D*.

4.1.4. Podsumowanie teorii *samoorganizacji izotopowej H/D* dla trimery

Źródło efektów *samoorganizacji izotopowej H/D* tkwi w dynamice oddziaływujących ze sobą wiązań wodorowych. Drgania rozciągające protonów sprzęgają się z ruchami elektronów w mostkach wodorowych, a także w otaczających je częściach molekuł. Efekty *samoorganizacji izotopowej* spowodowane są silnym anharmonizmem drgań rozciągających protonu oraz spolaryzowaniem wiązań wodorowych przez drgające protony. Trwałe efektywne spolaryzowanie wiązań wodorowych występuje pomiędzy identycznymi izotopami wodoru (HHH lub DDD w przypadku trimerów), które drgają zgodnie w fazie. Tworzy się wówczas szczególny rodzaj sił „przyciągających” wnoszony przez pełnosymetryczne drgania protonowe. Efekty energetyczne z tym związane powodują obniżenie całkowitej energii tworzenia trimery, co z kolei ma wpływ na dodatkową stabilizację takiego układu. Efekt ten dotyczy podstawowego stanu ruchów protonowych i podstawowego stanu elektronowego w trimerze.

Omawiane efekty nie uczestniczą w energii tworzenia niesymetrycznych trimerów typu HHD lub DDH, gdyż drgania protonów i deuteronów nie zachodzą zgodnie w fazie, a więc nie mogą ze sobą efektywnie oddziaływać i wносить wkładu do całkowitej energii tworzenia trimery.

Opisany powyżej model dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w cyklicznych trimerach wiązań wodorowych kładzie duży nacisk na symetrię rozkładu mas atomów wodoru w mostkach wodorowych. W wyniku sprzężenia wibronowego, które jest podstawą do zrozumienia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych, w tym również efektów *samoorganizacji izotopowej H/D*, molekuly mogą być dodatkowo spolaryzowane. Jest to spowodowane polaryzującym wpływem ruchów protonowych, a przejawia się przesunięciem chmury elektronowej na sąsiednie molekuly. Z tego zjawiska wynika dodatkowy efekt wiązający w układach dimerów i trimerów wiązań

wodorowych [97,98].

Większa stabilność trimerów wiązań wodorowych, które zawierają jeden rodzaj izotopów wodoru w trimerze (HHH lub DDD) w porównaniu ze stabilnością układów niesymetrycznych, zawierających w jednym cyklu zarówno protony, jak i deuterony, powinno mieć swoje odzwierciedlenie w widmach podczerwonych wiązań wodorowych, co zostanie przebadane w dalszej części mojej pracy doktorskiej.

Przedstawioną teorię *samoorganizacji izotopowej H/D* dla cyklicznych trimerów wiązań wodorowych można stosunkowo łatwo rozszerzyć na cykliczne układy tetramerowe. Wystarczy wyprowadzić odpowiednie dla założonej symetrii tetrameru współrzędne normalne w oparciu o teorię grup, a następnie uwzględnić te współrzędne przy wyprowadzaniu hamiltonianu wibronowego tetrameru. Uśrednienie wibronowego hamiltonianu tetrameru po współrzędnych oscylacyjnych w podstawowym stanie drgań protonowych doprowadzi do wniosku, że podobnie jak dla dimeru i trimeru, tak i dla tetrameru jedynie współrzędna pełnosymetryczna tetramerów typu HHHH lub DDDD wnosi niezerowy wkład do całkowitej energii tetrameru. Ten wkład daje ujemną wartość, co powoduje większą stabilność układów tetramerowych obsadzonych identycznymi izotopami wodoru. Układy tetramerowe także stanowią przedmiot badań mojej pracy doktorskiej i w dalszej części pracy omówione zostaną efekty spektralne obserwowane w układach tego typu.

4.2. Procesy *samoorganizacji izotopowej H/D* w układach cyklicznych trimerów wiązań wodorowych w oparciu o widma podczerwone

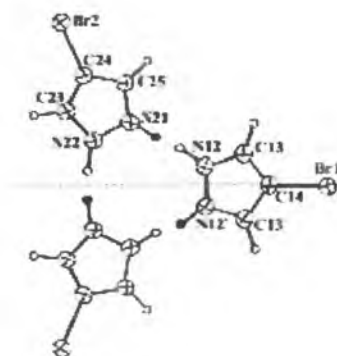
Widma podczerwone wiązań wodorowych cyklicznych układów trimerowych nie były dotychczas badane i nie znajdują odzwierciedlenia w literaturze. Jedyną możliwością doświadczalnego zweryfikowania zaproponowanej w poprzednim podrozdziale teorii *samoorganizacji izotopowej H/D* jest przeprowadzenie wnikliwych badań efektów spektralnych obserwowanych w widmach podczerwonych układów krystalicznych zawierających w swej sieci cykliczne trimery wiązań wodorowych. Stąd też kolejnym etapem badawczym mojej pracy doktorskiej było uzyskanie widm podczerwonych w zależności temperaturowej, w rozcieńczeniu izotopowym, a dla układów dla których udało się wyhodować odpowiednio duże monokryształy, także badania efektów polaryzacyjnych.

Układy trimerowe, choć w przyrodzie występują niezbyt często, to badania widm podczerwonych tych układów dostarczają bardzo istotnych informacji z punktu widzenia moich celów badawczych. Analiza zarówno samego kształtu struktury subtelnej pasm generowanych przez drgania rozciągające wiązania wodorowe X-H lub X-D, jak i obserwowanych w tych widmach własności spektralnych, powinna umożliwić zrozumienie natury mechanizmów generowania widm podczerwonych w takich, dotychczas nie badanych układach, oraz potwierdzić zachodzenie procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D w sieci krystalicznej zbudowanej z cyklicznych trimerów wiązań wodorowych, czyli stać się weryfikacją proponowanego modelu teoretycznego omawianego zjawiska.

4.2.1. 4-bromopirazol

4.2.1.1. Struktura krystaliczna 4-bromopirazolu

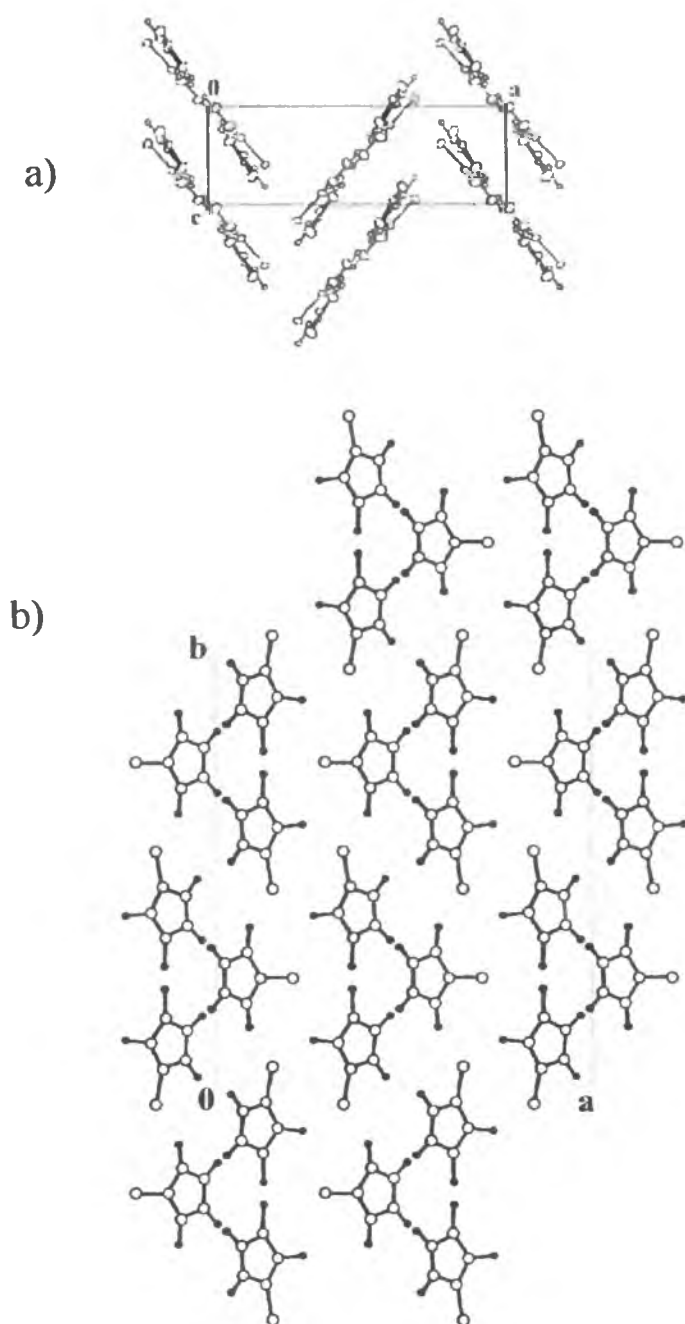
Struktura krystalograficzna 4-bromopirazolu została zbadana metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w 1999r. przez - C. Foces-Foces, A.L. Llamas-Saiz, J. Elguero z Hiszpanii [112]. Kryształ 4-bromopirazolu jest bezbarwny, należy do układu rombowego i grupy przestrzennej $Pnma$, czyli do klasy krystalograficznej mmm , będącej holoedrią układu rombowego. Jednostki osiowe komórki elementarnej kryształu mają następujące wartości: $a = 15,638\text{\AA}$, $b = 18,183\text{\AA}$, $c = 5,0654\text{\AA}$, a kąty między osiami krystalograficznymi są wszystkie równe i wynoszą po 90° . Objętość komórki elementarnej to $1440,3\text{\AA}^3$, w jej obrębie znajduje się 12 cząsteczek 4-bromopirazolu ($Z=12$). Trzy cząsteczki łączą się ze sobą wiązaniami wodorowymi N-H...N, tworząc strukturę trimeru (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Struktura trimeru w sieci krystalicznej 4-bromopirazolu

4-bromopirazol jest prawie płaską cząsteczką, płaszczyzny pierścieni pirazolowych cząsteczek budujących trimer tworzą między sobą kąt $8,5^{\circ}$. Takie trimery ułożone są w sieci

krystalicznej prawie równoległe do płaszczyzny ab (rys. 4.2). Trimery 4-bromopirazolu wiążą się w łańcuchy poprzez słabe oddziaływania o charakterze wiązań wodorowych typu C-H...Br. Łańcuchy te, tworząc przestrzenną sieć krystaliczną układają się wzdłuż osi b. Długości wiązań wodorowych N-H...N w trimerze 4-bromopirazolu w kryształach wynoszą ok. 2,9Å, podczas gdy zgięcie wiązań wodorowych jest stosunkowo niewielkie, wartość kątów N-H...N wynoszą ok. 170°.



Rys.4.2 Upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej 4-bromopirazolu
 rys.a – projekcja sieci wzdłuż osi krystalograficznej b;
 rys.b – projekcja sieci w kierunku wzdłuż osi krystalograficznej c

4.2.1.2. Wyniki badań spektralnych

4-bromopirazol jest substancją, która łatwo krystalizuje ze stopu tworząc duże monokryształy nadające się do badań widm podczerwonych w świetle spolaryzowanym. Podczas krystalizacji rozwijana jest ściana krystaliczna ab. W celu uzyskania statystycznej powtarzalności uzyskiwanych wyników, badanie efektów polaryzacyjnych i temperaturowych przeprowadzono dla dziesięciu monokrystalicznych próbek czystych i dziesięciu próbek deuterowanych.

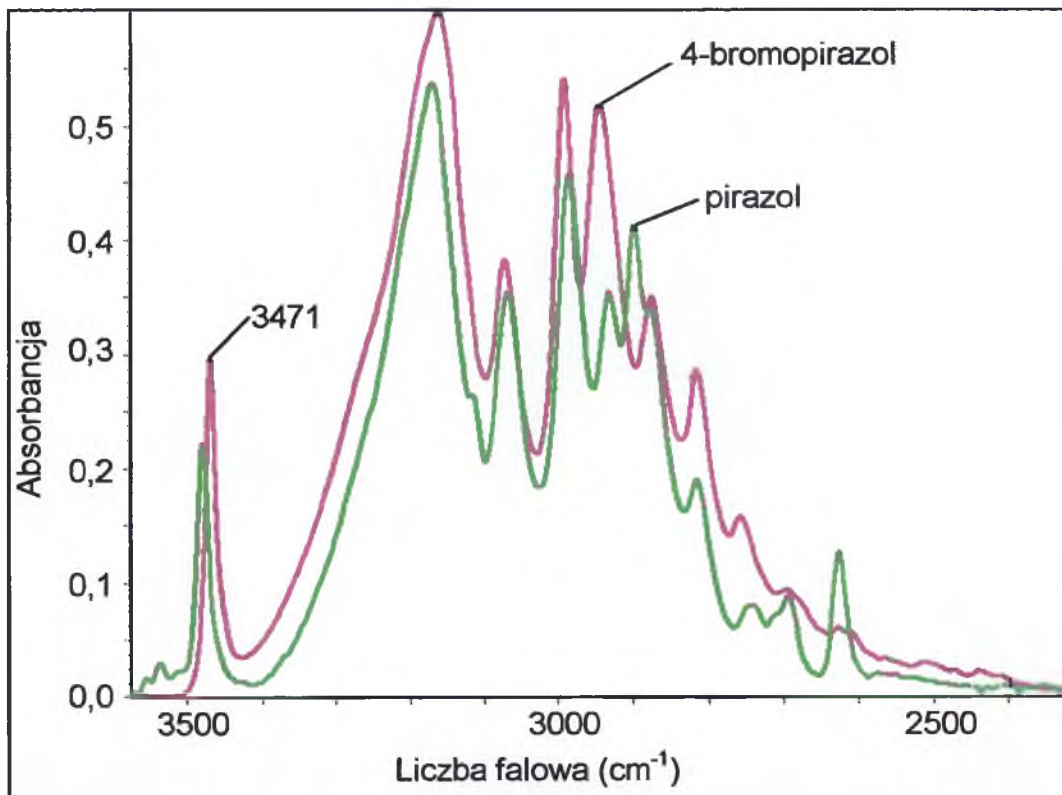
Wstępne badania 4-bromopirazolu polegały na pomiarze widma podczerwonego wiązania wodorowego roztworu otrzymanego poprzez rozpuszczenie badanego związku w niepolarnym rozpuszczalniku – CCl_4 . Aby móc określić jednostkę strukturalną z jaką mamy do czynienia w badanym roztworze, porównano otrzymane widmo z widmem podczerwonym roztworu pirazolu w CCl_4 . Porównanie omawianych widm przedstawia rys. 4.3. Dla roztworu pirazolu w CCl_4 przeprowadzone były badania ebullioskopowe, na podstawie których stwierdzono, że pirazol rozpuszcza się w czterochlorku węgla z utworzeniem trimerów wiązań wodorowych [101]. Poprzez podobieństwo kształtów widm obydwu omawianych roztworów sądzić należy, że także 4-bromopirazol w roztworze w niepolarnym rozpuszczalniku tworzy układ trimerowy wiązań wodorowych.

Na rys. 4.4 przedstawione zostały widma podczerwone badanego związku czystego izotopowo w polikrystalicznej pastylce z bromku potasu zmierzone dla dwóch temperatur różniących się o ok. 220° – temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$. Dodatkowo naniesione zostało widmo Ramana umożliwiające dokładne sprecyzowanie linii pochodzących od drgań rozciągających C-H, które mając energię zbliżoną do energii drgań rozciągających wiązanie N-H mostka wodorowego, nakładają się na analizowane pasmo i zaburzają jego kształt. W analizowanym zakresie częstości linie spektralne pochodzące od drgań C-H leżą przy częstościach: 3140 cm^{-1} , 3125 cm^{-1} oraz 2984 cm^{-1} . Widmo związku po częściowej wymianie izotopowej protonów na deuterony w mostkach wodorowych w takich samych warunkach pomiaru w zakresie pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ przedstawiono na rys. 4.5.

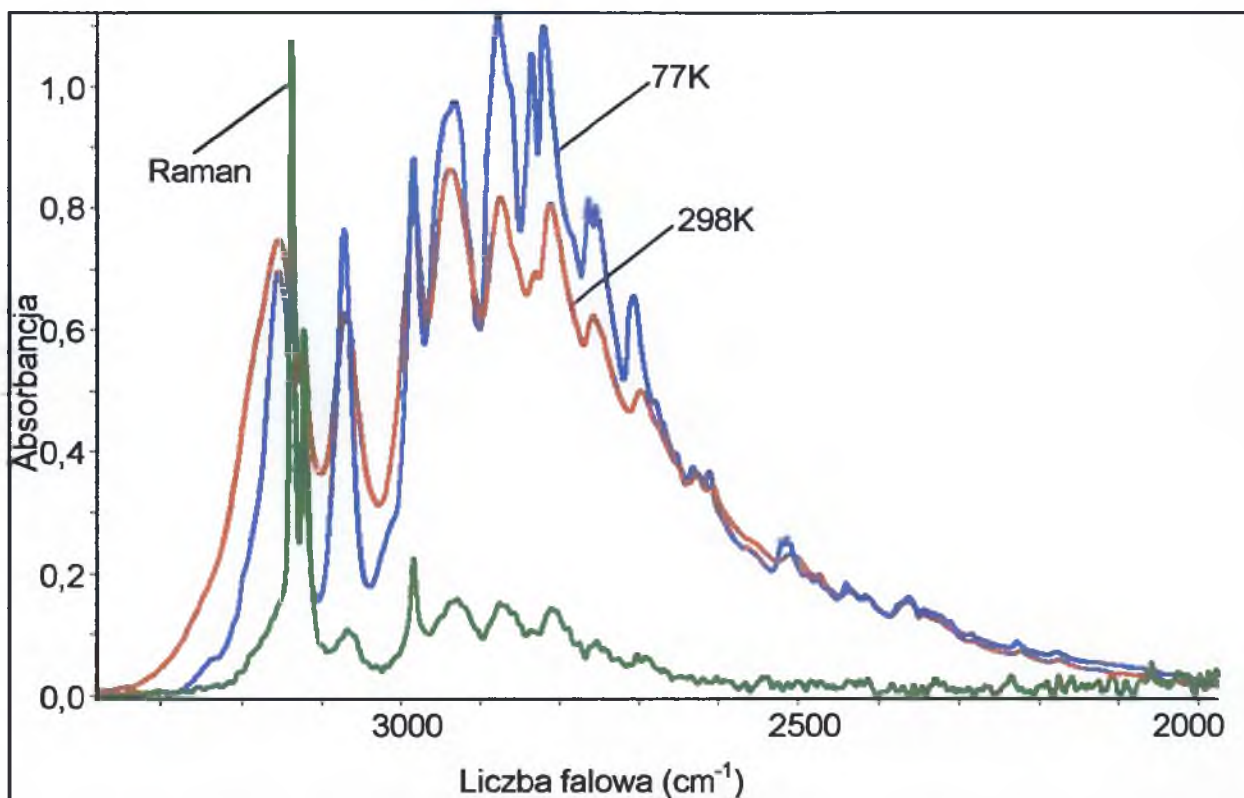
Rys. 4.6a przedstawia widma podczerwone monokryształu 4-bromopirazolu zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych do siebie kierunków polaryzacji światła podczerwonego (wzdłuż osi krystalicznej *a* oraz wzdłuż osi krystalicznej *b*), w zakresie częstości $\nu_{\text{N-H}}$ w temperaturze pokojowej, natomiast rys. 4.6b przedstawia widma tej samej próbki w tym samym zakresie częstości, zmierzone dla temperatury 77K. Efekty

polaryzacyjne obserwowane w paśmie drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} monokrystalicznej próbki częściowo podstawionej deuterem w wiązaniu wodorowym w temperaturze pokojowej przedstawia rys. 4.7a, a dla 77K rys. 4.7b. Prezentowane pasmo ν_{N-H} pochodzi od pozostałych po wymianie izotopowej H/D protonów w próbce i jest nazywane pasmem *szczątkowym* ν_{N-H} . Pojawiające się w próbce, podczas wymiany izotopowej H/D, w obrębie mostków wodorowych deuterony również dają swoje widmo; leży ono przy niższych częstościach. Jeżeli w próbce znajduje się niewielki procentowy udział deuteru, to pasmo przez nie generowane nazywane jest pasmem *szczątkowym* ν_{N-D} natomiast, jeżeli wymiana izotopowa protonów na deuterony jest znaczna, to otrzymywane pasmo drgań rozciągających wiązanie deuterowe traktujemy jako prawie czyste.

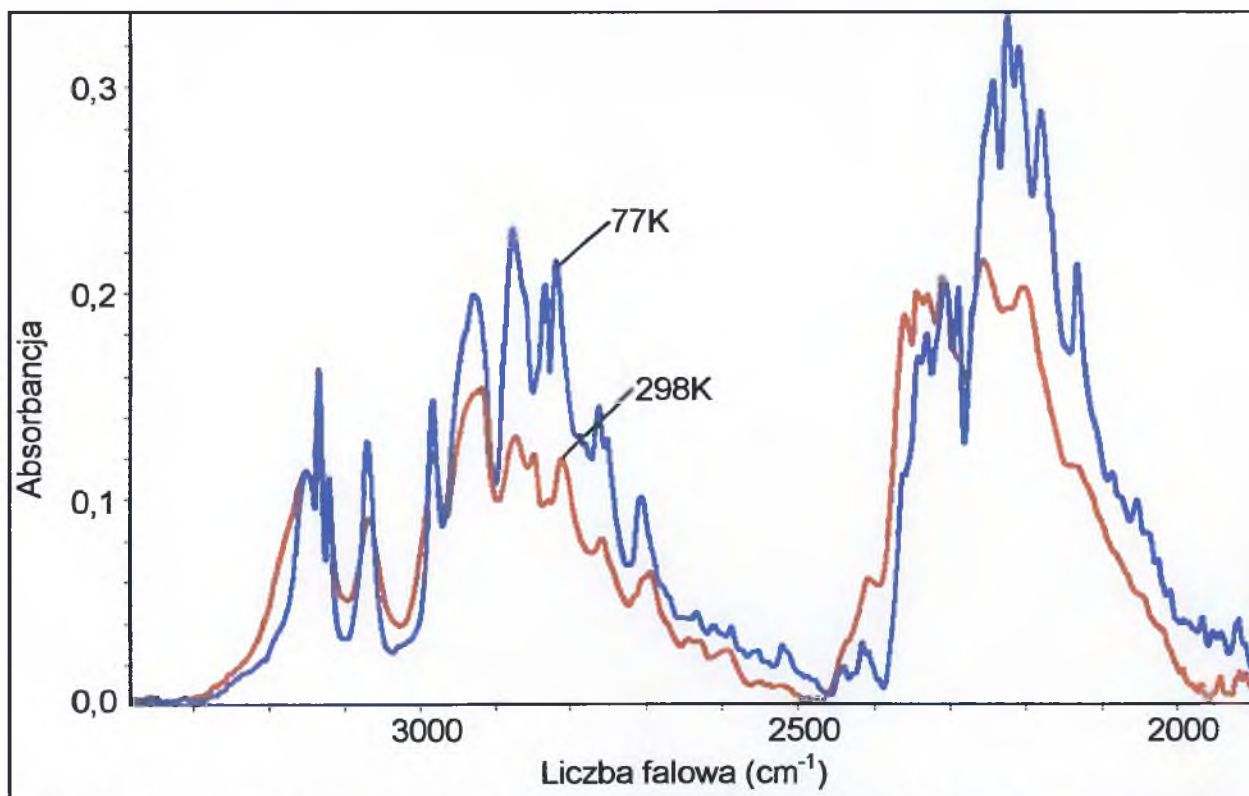
Efekt wpływu zmian temperatury na kształt pasm protonowych drgań rozciągających związku czystego izotopowo przedstawia rys. 4.8, natomiast wyniki badań spektralnych związku rozcieńczonego izotopowo deuterem w zakresie pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} zaprezentowano na rys. 4.9.



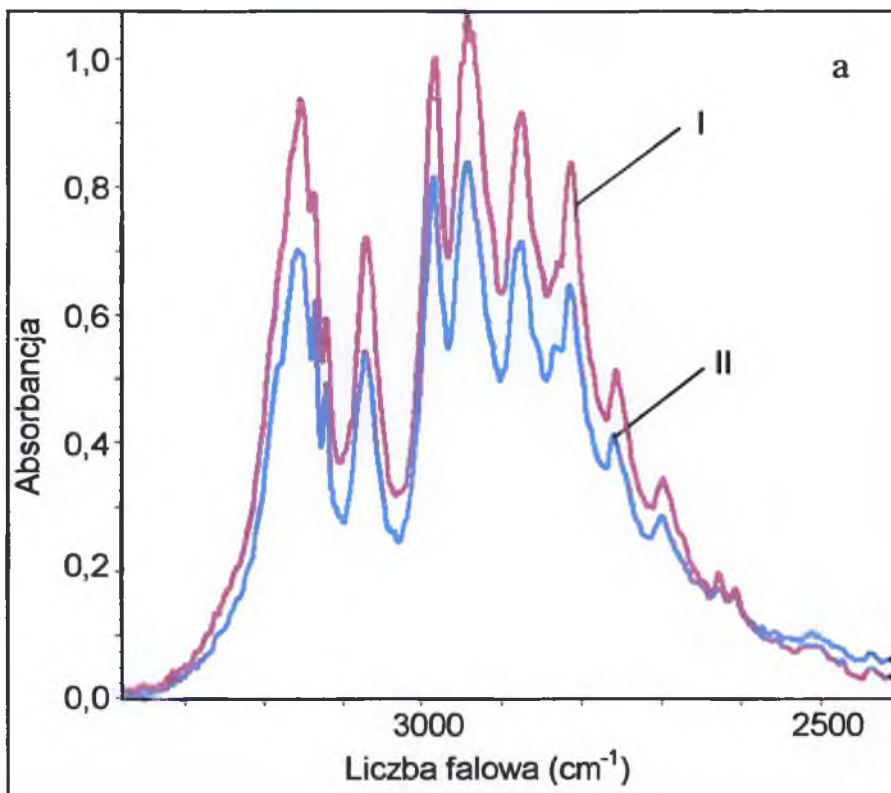
Rys. 4.3. Porównanie widm w podczerwieni roztworu 4-bromopirazolu w CCl₄ i roztworu pirazolu w CCl₄ zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstości pasma ν_{N-H} (linia przy 3471 cm⁻¹ pochodzi od drgań wolnych grup N-H)



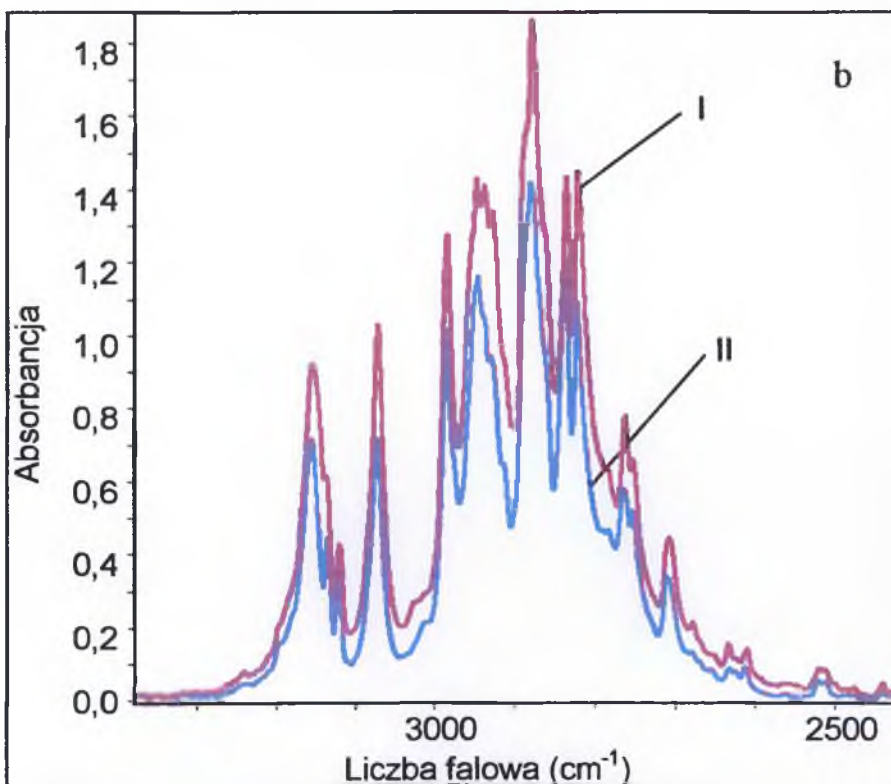
Rys. 4.4 Widmo w podczerwieni 4-bromopirazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{N-H}}$



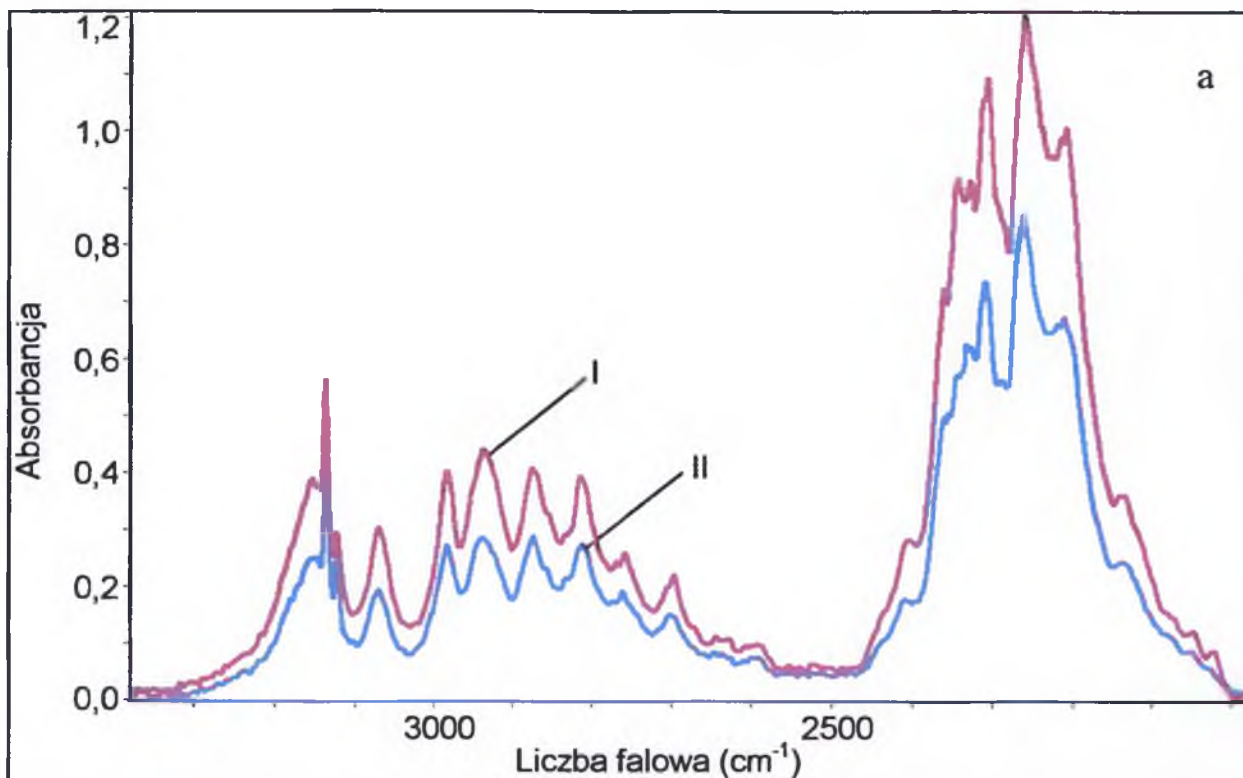
Rys. 4.5 Widmo w podczerwieni D-4-bromopirazolu (ok. 30%H i 70%D) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$



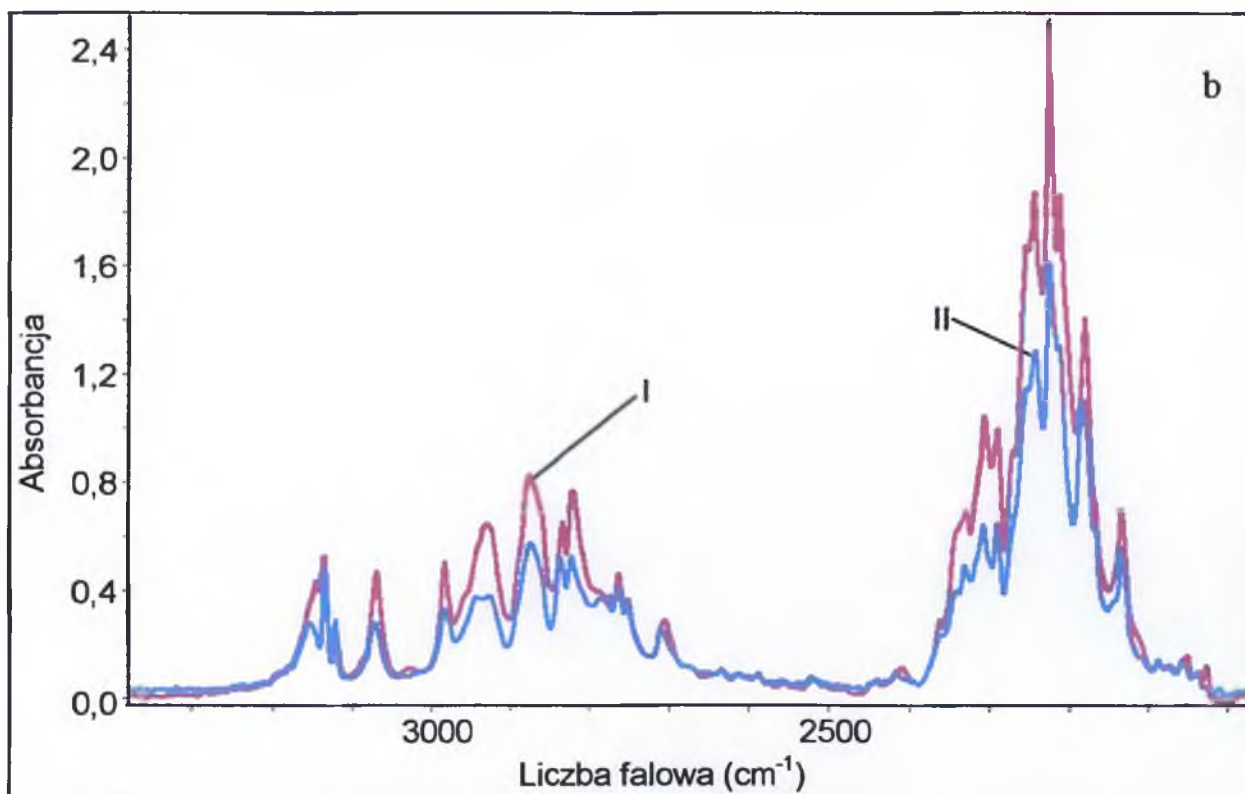
Rys.4.6a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 4-bromopirazolu zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I - E równoległy do osi krystalicznej b, II - E równoległy do osi krystalicznej a



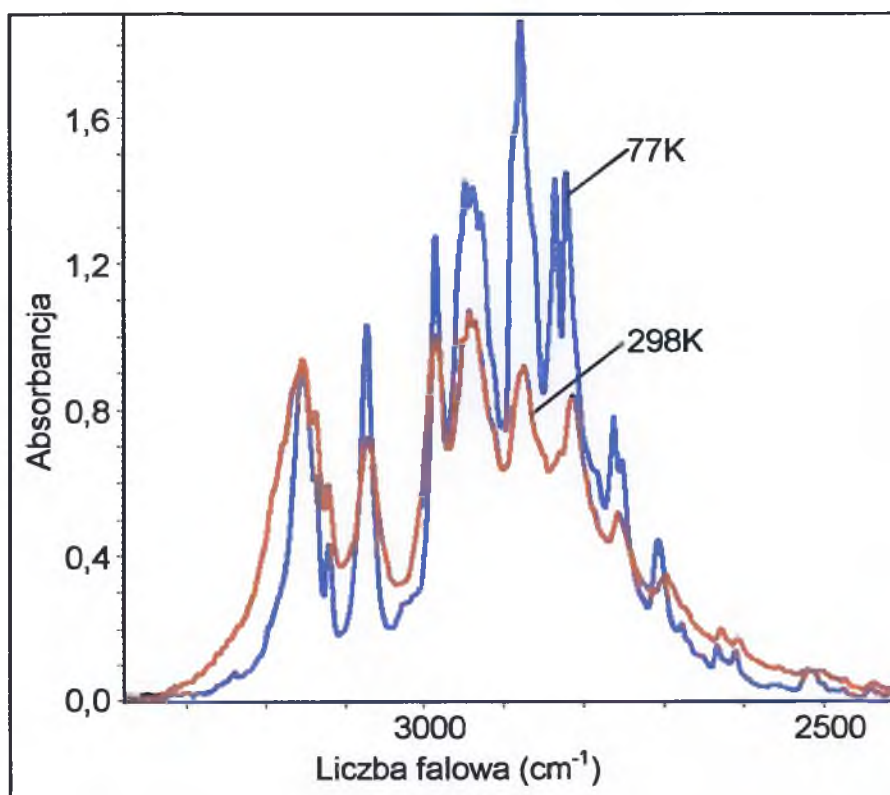
Rys.4.6b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 4-bromopirazolu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I - E równoległy do osi krystalicznej b, II - E równoległy do osi krystalicznej a



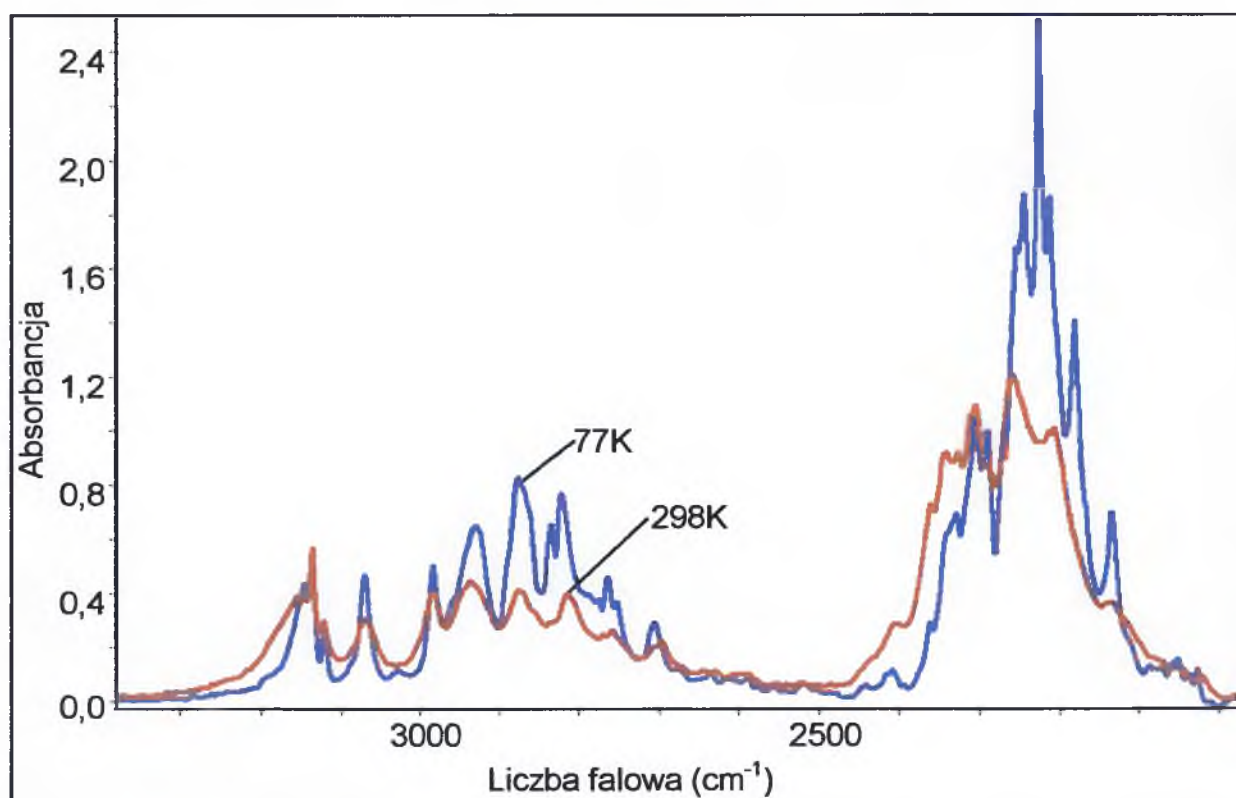
Rys.4.7a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-4-bromopirazolu (80%D, 20%H) zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I - E równoległy do osi krystalicznej a, II - E równoległy do osi krystalicznej b



Rys.4.7b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-4-bromopirazolu (80%D, 20%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I - E równoległy do osi krystalicznej a, II - E równoległy do osi krystalicznej b



Rys. 4.8. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma podczerwonego kryształu 4-bromopirazolu w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



Rys. 4.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma podczerwonego kryształu D-4-bromopirazolu w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} .

4.2.1.3. Dyskusja wyników badań widm kryształów 4-bromopirazolu

Widmo 4-bromopirazolu w roztworze w czterochlorku węgla wskazuje na znaczną dominację formy zaasocjowanej w cykliczne trimery wiązań wodorowych. Na prezentowanym na rys. 4.3 widmie obserwowany jest pik przy częstotliwości 3470 cm^{-1} o stosunkowo niskiej intensywności integralnej, który jest generowany przez drgania N-H monomerycznych wiązań wodorowych w badanym roztworze. Szerokie pasmo leżące przy nieco niższych częstotliwościach (w zakresie od ok. 2540 cm^{-1} do ok. 3430 cm^{-1}) pochodzi od drgań rozciągających wiązanie N-H mostków wodorowych sprzężonych ze sobą w cyklicznym trimerze.

4.2.1.3.1. Efekty temperaturowe

Porównanie widm zmierzonych dla polikrystalicznej pastylki badanego związku w bromku potasu w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu w zakresie pasma $\nu_{\text{N-H}}$ (rys. 4.4 i 4.5) wskazuje na złożoną naturę generowania tego pasma. Zauważyć można, że zmiany temperatury wywierają inny wpływ na poszczególne składowe tego pasma (gałęzie spektralne), a więc względna intensywność linii spektralnych podczas obniżania temperatury nie zostaje zachowana. W części długofalowej obserwowany jest znaczny wzrost intensywności, podczas gdy część krótkofalowa jest znacznie mniej czuła na zmiany temperatury. Wzrost intensywności części długofalowej nie jest proporcjonalny w całym zakresie jej częstotliwości. Część pasma położona przy wyższych częstotliwościach wzrasta słabo, natomiast część najniższej energetycznej część pasma znacznie zwiększa swoją intensywność. Wpływ temperatury nie ogranicza się jedynie do zmian względnych intensywności gałęzi spektralnych budujących to pasmo, ale także ma swoje odzwierciedlenie w strukturze subtelnej pasma $\nu_{\text{N-H}}$, tzn. pojawiają się pewne rozszczepienia linii spektralnych oraz ich wyostrenie.

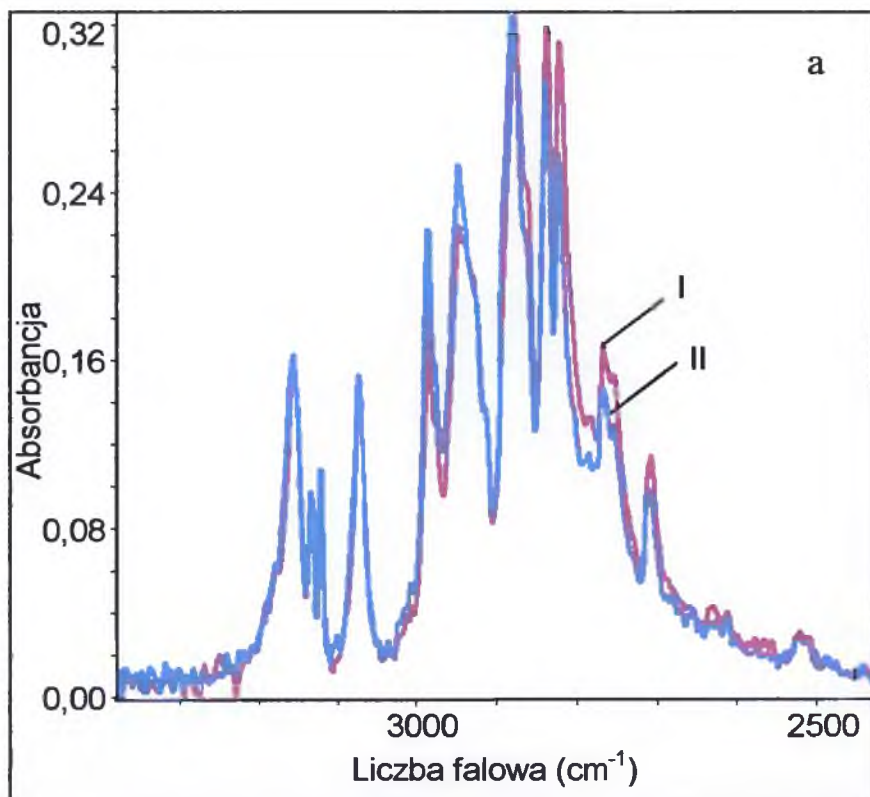
Bardzo podobne jakościowo efekty obserwowane są w widmach podczerwonych w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{N-H}}$ monokryształów czystego izotopowo 4-bromopirazolu (rys. 4.8). Ponadto efekty te zostają zachowane dla próbek rozcieńczanych izotopowo deuterem w obrębie wiązań wodorowych, zarówno w pasmach *szczątkowych* drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$, jak i $\nu_{\text{N-D}}$ (rys. 4.9). Częstotliwość pasma $\nu_{\text{N-D}}$ dla deuterowanej próbki monokrystalicznej 4-bromopirazolu jest ok. $\sqrt{2}$ razy mniejsza od częstotliwości pasma

szczątkowego ν_{N-H} , co jest dobrze znanym efektem izotopowym. Pasma ν_{N-D} leży w granicach częstości od 2080cm^{-1} do 2450cm^{-1} . Wpływ obniżenia temperatury na kształt pasma ν_{N-D} 4-bromopirazolu polega na zwięzieniu i wyostrzeniu poszczególnych gałęzi pasma i na subtelnym przesunięciu pasma w kierunku wyższych częstości. W temperaturze ciekłego azotu obserwuje się znaczny wzrost intensywności części długofalowej, niewielkie obniżenie, połączone z rozszczepieniem, środkowej części pasma i stosunkowo duże obniżenie części krótkofalowej. Analiza wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasm ν_{N-H} oraz ν_{N-D} , a także zmiany rozkładu intensywności składowych tych pasm wskazują na trojaki charakter drgań normalnych generujących powstawanie tego pasma.

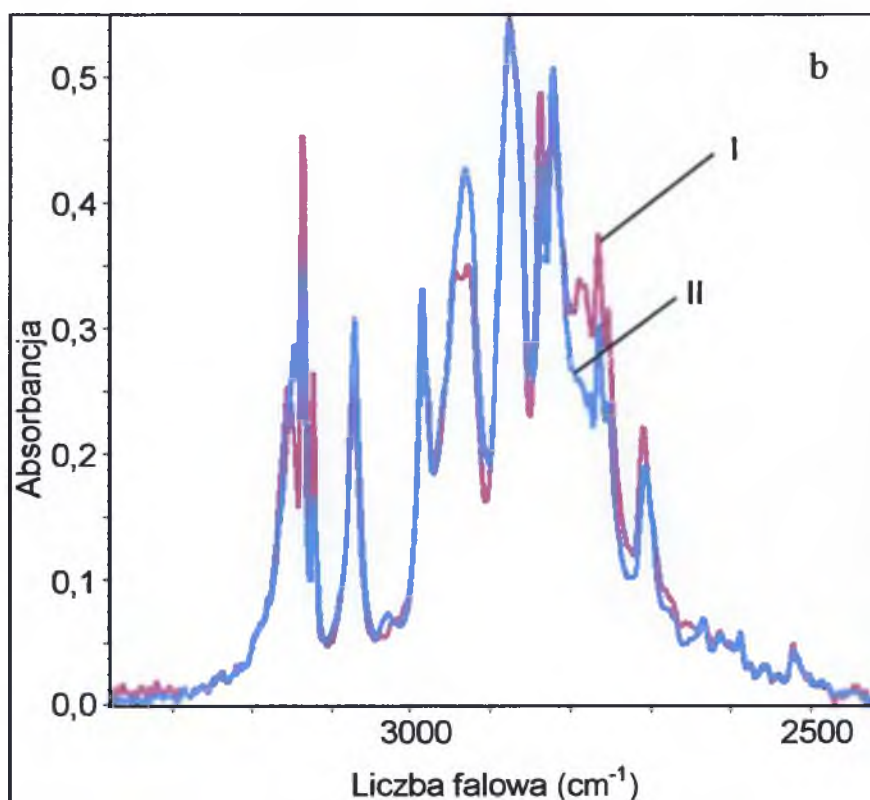
4.2.1.3.2. Efekty dichroizmu liniowego w widmach 4-bromopirazolu

Widoczne na rys. 4.6a i 4.6b spolaryzowane widma podczerwone zmierzone dla monokryształów 4-bromopirazolu w zakresie częstości drgań rozciągających wiązania wodorowe przedstawiają głównie efekty polaryzacyjne związane z czynnikami geometrycznymi, a więc z orientacją wektora pola elektrycznego E światła podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych trimerów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Bardziej intensywną składową polaryzacyjną uzyskuje się w przypadku orientacji wektora E równoległej do osi krystalicznej a , natomiast słabsza komponenta widoczna na prezentowanych rysunkach mierzona była dla orientacji wektora E prostopadłej do osi krystalicznej a (równoległej do osi b). Efekt ten jest związany z geometrycznym rozkładem momentów przejść w sieci krystalicznej trimerów 4-bromopirazolu. Prezentowane widma odzwierciedlają obecność bardzo słabych, wręcz zaniedbywalnych, oddziaływań *Davydowa* między nierównocennymi translacyjnie trimerami w komórce elementarnej.

Na pierwszy rzut oka efekty dichroizmu liniowego obserwowane w spolaryzowanych widmach 4-bromopirazolu można by traktować jako spełniające model gazu zorientowanego. Aczkolwiek precyzyjna analiza pasm drgań rozciągających wiązanie wodorowe, a także wiązanie deuterowe, wskazuje na niejednorodną naturę ich generowania. Porównując widma zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacji światła podczerwonego, rozciągnięte do pełnej skali dla pasma ν_{N-H} czystego oraz *szczątkowego* ν_{N-H} (rys.4.10a i 4.10b) potwierdzają, iż pasma te są złożone z trzech składowych, z których każda zachowuje się nieco inaczej przy różnych kierunkach polaryzacji światła podczerwonego. Co prawda różnice te nie są znaczne, jednakże zauważalne. Bardzo podobny efekt można zaobserwować w pasmach ν_{N-D} rozciągniętych do pełnej skali.



Rys.4.10a Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu 4-bromopirazolu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma ν_{N-H}
 I - E równoległy do osi krystalicznej a, II - E równoległy do osi krystalicznej b



Rys.4.10b Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu D-4-bromopirazolu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości szczątkowego pasma ν_{N-H} (15%H, 85%D) I - E równoległy do osi krystalicznej a, II - E równoległy do osi krystalicznej b

A zatem zarówno prezentowane efekty polaryzacyjne oraz temperaturowe świadczą o niejednorodności pasm drgań rozciągających wiązanie wodorowe oraz wiązanie deuterowe. Ponadto obydwa efekty w taki sam sposób różnicują pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} na poszczególne trzy gałęzie spektralne, za których powstawanie odpowiedzialne są trzy drgania normalne trimeru.

4.2.1.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach kryształów 4-bromopirazolu

Porównując kształt pasma ν_{N-H} czystego izotopowo 4-bromopirazolu z kształtem pasm *szczątkowych* ν_{N-H} dla deuterowanych kryształów, nawet dla dużej wymiany protonów na deuterony w obrębie wiązań wodorowych zauważyć można, iż pasma generowane przez drgania rozciągające wiązanie N-H są zbliżone do siebie kształtem konturu. Nawet przy bardzo dużym stopniu wymiany wodoru na deuter pasmo *szczątkowe* ν_{N-H} jest obserwowane na widmie, a jego kształt prawie nie ulega zmianom. Brak znaczących zmian w kształcie konturu, jak również dalece idące podobieństwo obserwowanych efektów polaryzacyjnych i temperaturowych pasm *szczątkowych* ν_{N-H} w porównaniu z analogicznym pasmem związku czystego izotopowo, świadczą o obecności oddziaływań w stanie wzbudzonym, między blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi zawierającymi identyczne izotopy wodoru. Jedynie obecność symetrycznych trimerów wiązań wodorowych typu HHH lub DDD jest identyfikowalna w widmie podczerwonym.

Niesymetrycznych trimerów HHD lub DDH jest w kryształach na tyle mało, że nie dają swojego odzwierciedlenia na widmie w podczerwieni. W związku z czym podczas procesu deuterowania jednakowe izotopy wodoru rozkładają się w sposób nieprzypadkowy, gdyż dynamiczne oddziaływania kooperatywne między trzema wiązaniami wodorowymi cyklicznego trimeru są wystarczająco silne, aby prowadziły do grupowania się jednakowych izotopów wodoru w całym cyklu. Mechanizm *samoorganizacji izotopowej H/D* w trimerach, będący wynikiem dynamicznego sprzężenia protonowych drgań rozciągających z ruchami elektronowymi został szczegółowo omówiony w rozdziale 4.1.

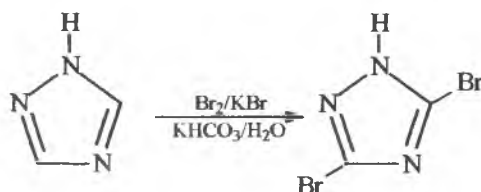
Z omówionych powyżej wyników badań 4-bromopirazolu wynika, że najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, odpowiedzialne za generowanie widma podczerwonego badanego związku w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , dotyczą sprzężonych ze sobą wiązań wodorowych uczestniczących w tworzeniu pojedynczego cyklu trimerowego. Trimer wiązań wodorowych jest zatem podstawową jednostką strukturalną, która odpowiada za powstawanie pasma ν_{N-H} , złożonego z trzech gałęzi spektralnych generowanych przez trzy drgania normalne trimeru.

Także występujące w obrębie trimeru dynamiczne oddziaływania kooperatywne prowadzą do powstawania sił przyciągających jednakowe izotopy wodoru, a te z kolei wynikają z wibronowego mechanizmu procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D. Cykle trimerów wiązań wodorowych 4-bromopirazolu obsadzone jednakowymi izotopami wodoru są trwalsze energetycznie, od układów niesymetrycznych, stąd też obserwowany jest nielosowy rozkład jednakowych izotopów H/D między mostki wodorowe.

4.2.2. 3,5-dibromo-1,2,4-triazol

4.2.2.1. Otrzymywanie 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu

3,5-dibromo-1,2,4-triazol jest związkiem komercyjnie niedostępnym, w związku z czym został otrzymany w wyniku reakcji bromowania 1,2,4-triazolu [113]:

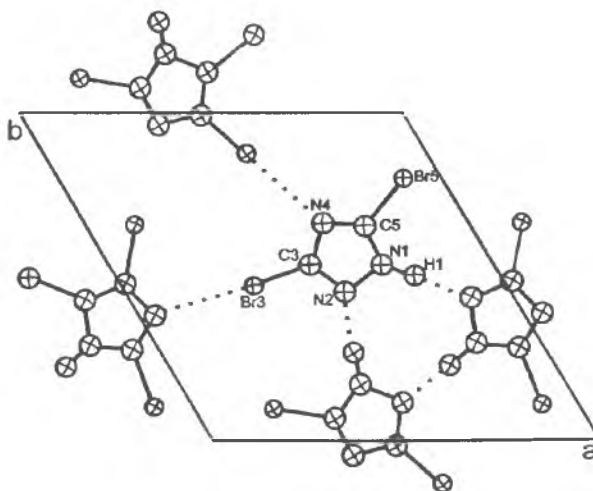


Roztwór 0,828 g 1,2,4-triazolu w 20 ml wody zadano 2,8 g wodorowęglanu potasu, a następnie mieszaninę tę ogrzewano w temperaturze 80⁰C. Po osiągnięciu żądanej temperatury włączono mieszadło magnetyczne i dodano kroplami 1,32 ml bromu w roztworze wodnym bromku potasu (0,5 g KBr na 1 ml wody). Mieszaninę doprowadzono do wrzenia i ogrzewano jeszcze przez ok. pół godziny w celu usunięcia nadmiaru bromu. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną zakwaszono kwasem chlorowodorowym. Wytrącony osad odsączono i przemyto zimną wodą, a następnie oczyszczono przez dwukrotną krystalizację z wody. Otrzymano 2,64 g 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu o temperaturze topnienia 210⁰C. Wydajność procesu wyniosła 99%.

4.2.2.2. Struktura krystaliczna 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu

Struktura krystaliczna 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu została określona w 1985r. przez J. Valkonena, I. Pitkanen i A. Pajunena z Finlandii [114]. Związek ten krystalizuje w heksagonalnej sieci przestrzennej w grupie symetrii P6₂c tworząc płaskie układy molekularne - trimery połączone dzięki wiązaniami wodorowym między atomami azotu N(1)

i N(2). Długość wiązań wodorowych N-H...N wynosi $2,86\text{\AA}$ i są one prawie liniowe; kąt N-H...N jest równy 177° . Trimery te połączone są ze sobą poprzez słabe oddziaływania między atomami Br(3) i N(4) – rys. 4.11.



Rys. 4.11. Struktura trimeru w sieci krystalicznej 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu

W jednej komórce elementarnej znajduje się sześć cząsteczek 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu ($Z=6$), a więc dwa trimery wiązań wodorowych. Trimery są ułożone równolegle do płaszczyzny ab kryształu. Odległość między warstwami trimerów wynosi $3,40\text{\AA}$. Wymiary komórki elementarnej wyznaczone w temperaturze 22°C : $a=11,697\text{\AA}$, $b=11,697\text{\AA}$, $c=6,791\text{\AA}$, a kąty między osiami krystalograficznymi są wszystkie równe i wynoszą po 90° ; objętość komórki elementarnej to $804,7\text{\AA}^3$.

4.2.2.3. Wyniki pomiarów

3,5-dibromo-1,2,4-triazol jest związkiem, który nie rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach (np. CS_2 , CCl_4), w związku z czym nie udało się otrzymać widm omawianego związku w roztworze. Związek ten ponadto bardzo trudno krystalizuje ze stopu. Pomimo wielokrotnych prób hodowli kryształów nie udało się otrzymać monokryształów o wielkości odpowiedniej do pomiarów widm podczerwonych. Przeprowadzone badania z konieczności ograniczyły się do pomiarów widm dla polikrystalicznej próbki w pastylce KBr. Zmierzono także widmo Ramana 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu, które pomimo tego, że badany związek nie zawiera grup C-H, a więc widmo wiązania wodorowego nie jest zniekształcane przez drgania pochodzące od tych grup, pozwoli na wykluczenie możliwości

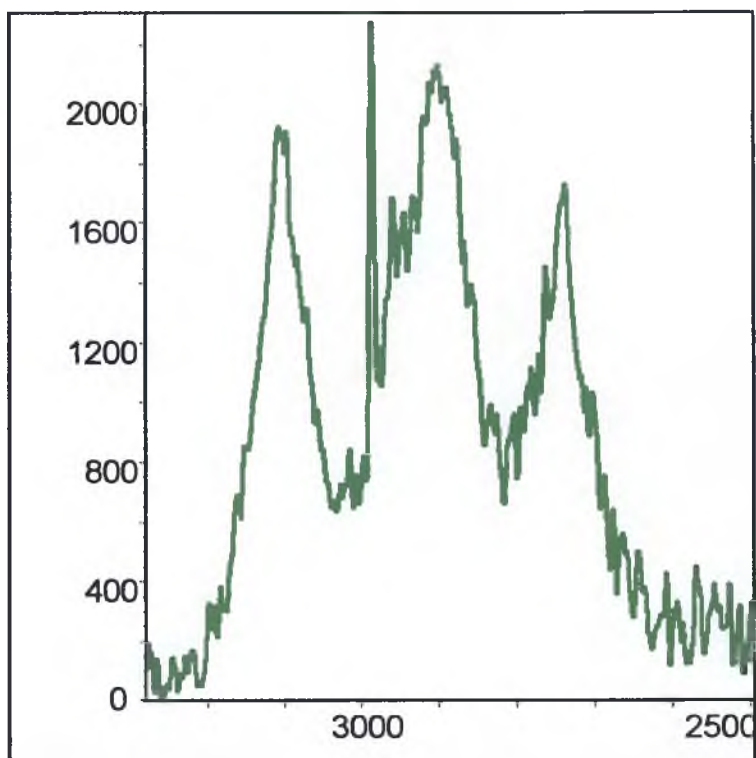
pojawienia się jakichkolwiek nadtonów i tonów kombinacyjnych w analizowanym zakresie spektralnym.

Otrzymane widmo Ramana przedstawiono na rys. 4.12.

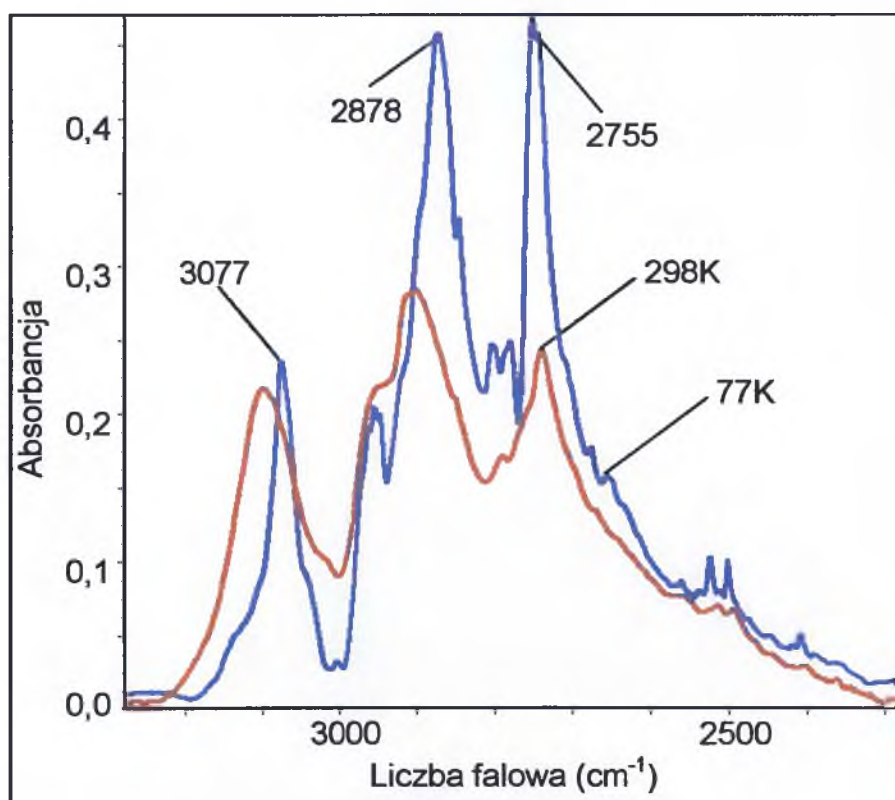
Widma podczerwone w zakresie częstości pasma ν_{N-H} zmierzone dla związku czystego izotopowo w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowane są na rys. 4.13.

Analogiczne widma w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} dla związków po rozcieńczeniu izotopowym H/D pokazane są na rys. 4.14.

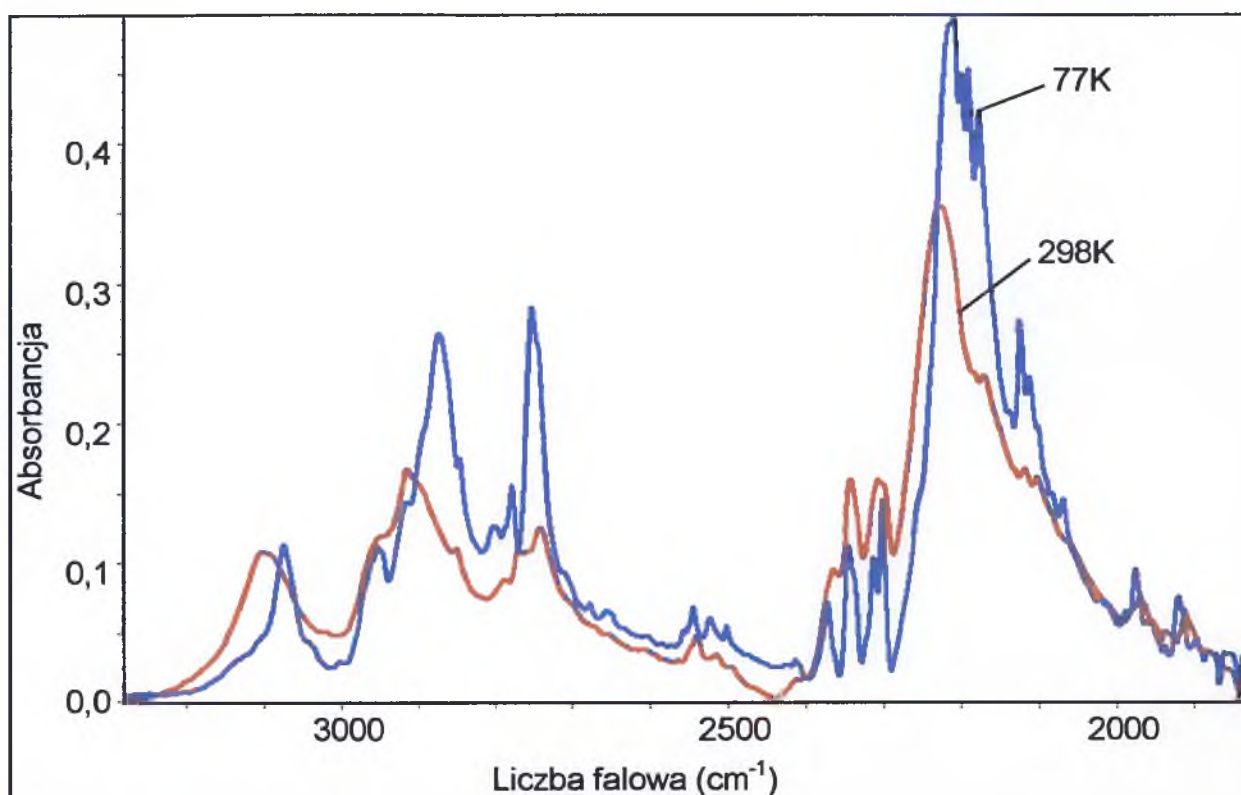
Aby dostarczyć przekonujących informacji dotyczących grupowania się jednakowych izotopów wodoru w cyklu trimerowym, zmierzono widma podczerwone związków o różnym stopniu wymiany protonów na deuterony w obrębie mostków wodorowych. Porównanie konturów otrzymanych widm w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} oraz pasma ν_{N-H} dla związku czystego izotopowo przedstawia rys. 4.15.



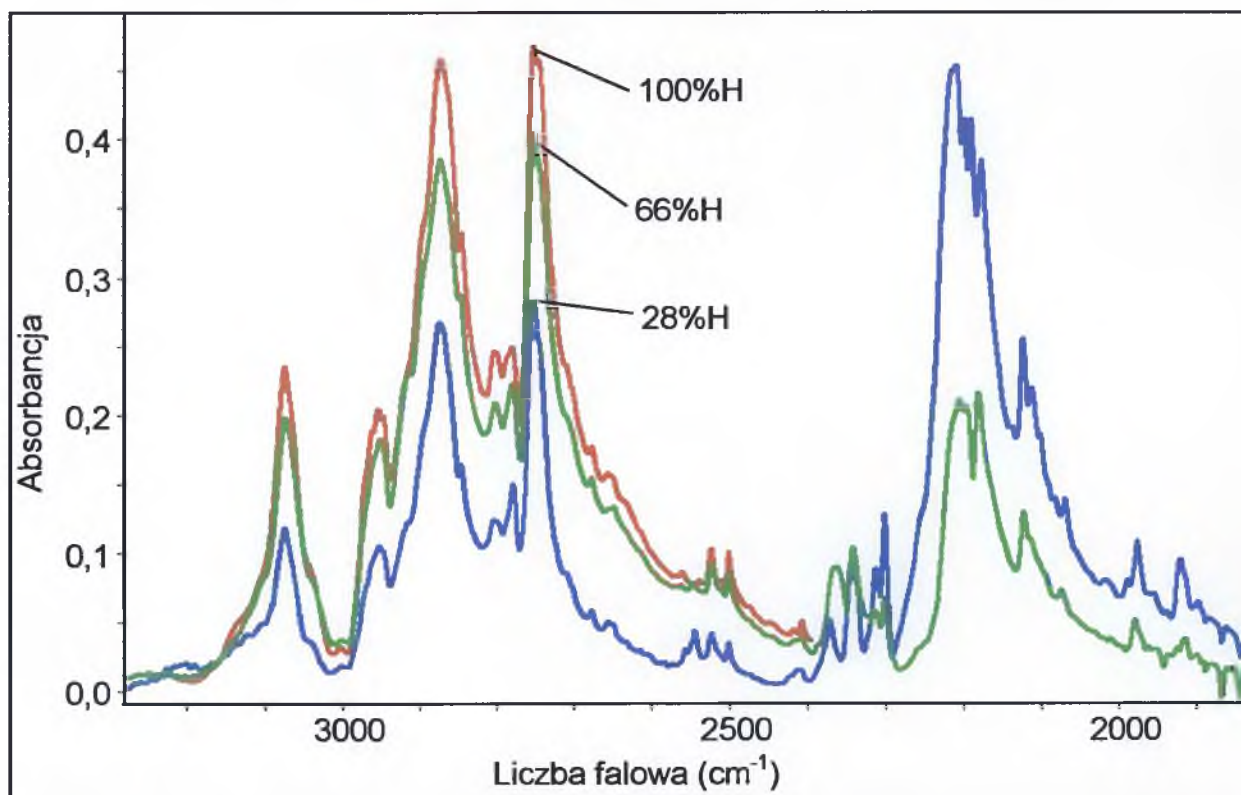
Rys. 4.12. Widmo Ramana 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H}



Rys. 4.13. Widmo w podczerwieni 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H}



Rys. 4.14. Widmo w podczerwieni D-3,5-dibromo-1,2,4-triazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



Rys. 4.15. Porównanie struktury subtelnej niskotemperaturowych (77K) widm podczerwonych w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} dla próbek 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu w pastylce KBr dla różnego stopnia wymiany izotopowej H/D

4.2.2.4. Dyskusja wyników pomiarów

Widmo wiązania wodorowego 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu pomimo bardzo ubogiej struktury subtelnej jest idealnym potwierdzeniem trójgałęziowej struktury pasma protonowych drgań rozciągających trimeru wiązań wodorowych. Widmo Ramana, odtwarza strukturę subtelną obserwowaną na widmach podczerwonych, co każe sądzić, iż pasmo ν_{N-H} nie jest zaburzane przez żadne nadtony, ani tony kombinacyjne.

Uproszczona struktura subtelna pasma ν_{N-H} wiąże się z zanedbywalnie małą zmianą geometrii wiązania wodorowego przy wzbudzeniu protonowych drgań rozciągających oraz niewielkim wpływem zaburzającym drgania ν_{N-H} pochodzącym od drgań niskiej częstości $\nu_{X...Y}$.

Trimer wiązań wodorowych zajmuje w sieci krystalicznej miejsce o symetrii niższej od samej symetrii trimeru. Wpływa to na zniekształcenie wyidealizowanej struktury trójkąta równobocznego, czyli obniżenie symetrii C_3 , dzięki czemu wszystkie trzy drgania normalne trimeru stają się aktywne. Drgania wywodzące się ze zdegenerowanej reprezentacji E grupy punktowej C_3 mają niższe energie a pasma przez nie generowane leżą przy niższych częstościach i mają wyższe intensywności integralne. Na widmach podczerwonych 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu gałęzie te leżą przy częstościach 2878 cm^{-1} i 2755 cm^{-1} . Gałąź krótkofalowa, leżąca przy częstości 3077 cm^{-1} pochodzi od drgań wywodzących się z pełnosymetrycznej reprezentacji nieprzywiedlnej typu A. Ponieważ drganie to dla idealnie foremnej struktury trójkąta było zabronione regułami symetrii, to na mierzonym widmie daje pasmo o mniejszej intensywności

4.2.2.4.1. Efekt temperaturowy

Każda z dobrze wykształconych, widocznych na widmie w zakresie pasma ν_{N-H} gałęzi spektralnych inaczej ewoluuje z temperaturą. Intensywność gałęzi długofalowej rośnie wraz z obniżaniem temperatury, podobnie jak intensywność gałęzi leżącej przy częstości 2755 cm^{-1} , ale wzrost ten dla obydwu gałęzi nie jest proporcjonalny. Gałąź krótkofalowa natomiast prawie nie zmienia swojej intensywności. Taki efekt temperaturowy potwierdza, że gałęzie niżej energetyczne mają podobną genezę, aczkolwiek z powodu odejścia od struktury trójkąta równobocznego została zniesiona degeneracja niepełnosymetrycznych drgań grupy

punktowej C_3 . Drgania te są dozwolone przez reguły symetrii i różnią się energią, dlatego stają się przyczyną generowania dwóch niezależnych gałęzi spektralnych.

Na widmach podczerwonych zmierzonych dla próbek częściowo zdeuterowanych obserwuje się takie same efekty temperaturowe w zakresie *szczątkowego* pasma ν_{N-H} , jakie obserwowane są w widmach zmierzonych dla próbek czystych izotopowo. Pasma ν_{N-D} wykazuje również niejednorodny charakter, obniżanie temperatury różnicuje pasmo na gałęzie składowe, z których każda poprzez relację 1,35 powiązana jest z odpowiadającą gałęzią pasma ν_{N-H} .

4.2.2.4.2. Efekt izotopowy H/D

Ze względu na brak możliwości pomiarów widm spolaryzowanych analizowanego związku, które mogłyby dostarczyć najbardziej przekonujących danych dotyczących grupowania się jednakowych izotopów wodoru obok siebie, zdecydowano się porównać kształty pasm ν_{N-H} dla próbek o różnej zawartości deuteru oraz próbki czystej izotopowo (rys. 4.15). Jeżeli kształty pasm odpowiadających protonowym drganiom rozciągającym, mimo rosnącego stopnia izotopowego rozcieńczania próbki nie ulegają zmianie, to jest to wystarczający dowód zachodzenia procesów *samoorganizacji izotopowej H/D*.

Porównując pasma ν_{N-H} próbek o różnym stosunku ilościowym wodoru-deuteru można stwierdzić, że struktura subtelna wraz ze wzrostem rozcieńczenia izotopowego się nie zmienia (rys. 4.15). Świadczy to niewątpliwie o oddziaływaniach ekscytonowych między mostkami wodorowymi, które zawierają identyczne izotopy wodoru i leżą w jednym cyklu trimerowym.

Powyższe fakty świadczą o występowaniu zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D* w przypadku sieci wiązań wodorowych 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu rozcieńczonego izotopowo. A zatem podczas izotopowego rozcieńczania próbki 3,5-dibromo-1,2,4-triazolu deuterem w sieci krystalicznej obecne są jedynie symetryczne cykliczne trimery typu HHH lub DDD.

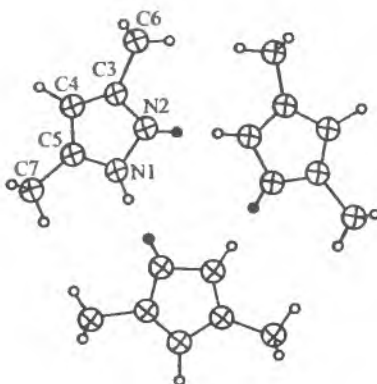
4.2.3. 3,5-dimetylopirazol

3,5-dimetylopirazol został wybrany do badań jako kolejny układ, w którego sieci występują cykliczne trimery wiązań wodorowych. Układ ten trudno krystalizuje ze stopu (podobnie jak 3,5-dibromo-1,2,4-triazol) i pomimo wielokrotnych prób hodowli nie udało się

otrzymać monokryształ o odpowiedniej wielkości i grubości, nadającego się do badań spektralnych w podczerwieni. Jednak badania efektów temperaturowych i izotopowych H/D w widmach podczerwonych polikrystalicznej próbki 3,5-dibromopirazolu powinny dostarczyć istotnych danych eksperymentalnych potwierdzających złożoną naturę pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} oraz występowanie zjawiska *samoorganizacji izotopowej* H/D w układach trimerów wiązań wodorowych.

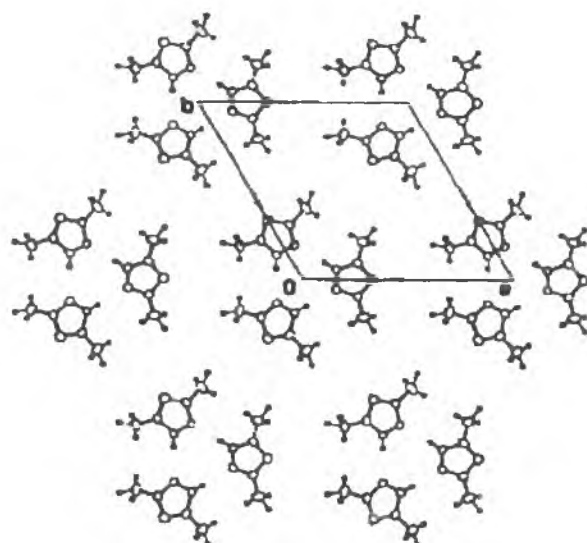
4.2.3.1. Struktura krystaliczna 3,5-dimetylopirazolu [115,116]

3,5-dimetylopirazol jest białą substancją krystalizującą w układzie trygonalnym o grupie przestrzennej $R\bar{3}c$, należącym do grupy punktowej $\bar{3}2/m$. Parametry komórki elementarnej: $a=11,775(2)$ Å, $b=11,775(2)$ Å, $c=20,931(4)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Jednostką strukturalną występującą w sieci krystalicznej 3,5-dimetylopirazolu jest cykliczny trimer wiązań wodorowych, którego struktura przedstawiona jest na rys. 4.16. Długości wiązań wodorowych N-H...N trimeru wynoszą 2,899(14) Å. Wiązania te są zgięte, kąt między atomami N-H...N jest równy $168(6)^\circ$.

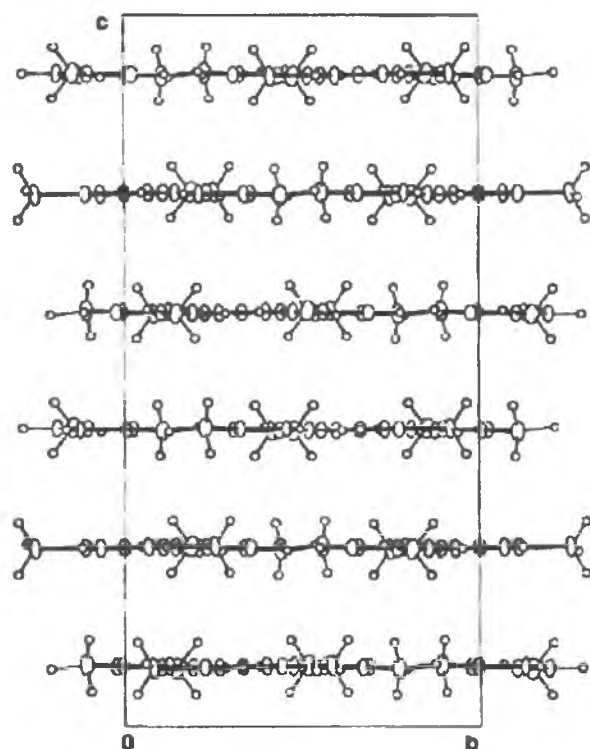


Rys. 4.16. Jednostka strukturalna sieci krystalicznej 3,5-dimetylopirazolu

W molekule 3,5-dimetylopirazolu możliwy jest przeskok protonu z azotu N1 do azotu N2. Trimery rozmieszczone są w komórce elementarnej kryształu w taki sposób, że tworzą warstwy ułożone równoległe do płaszczyzny ab kryształu (rys. 4.17). Na komórkę elementarną przypada sześć równoległych do siebie warstw prostopadłych do osi krystalicznej c , co przedstawia rys. 4.18. Odległość N-H... π między warstwami wynosi 4,041(11) Å.



Rys. 4.17. Ułożenie trimerów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 3,5- dimetylopirazolu
– rzut na płaszczyznę ab



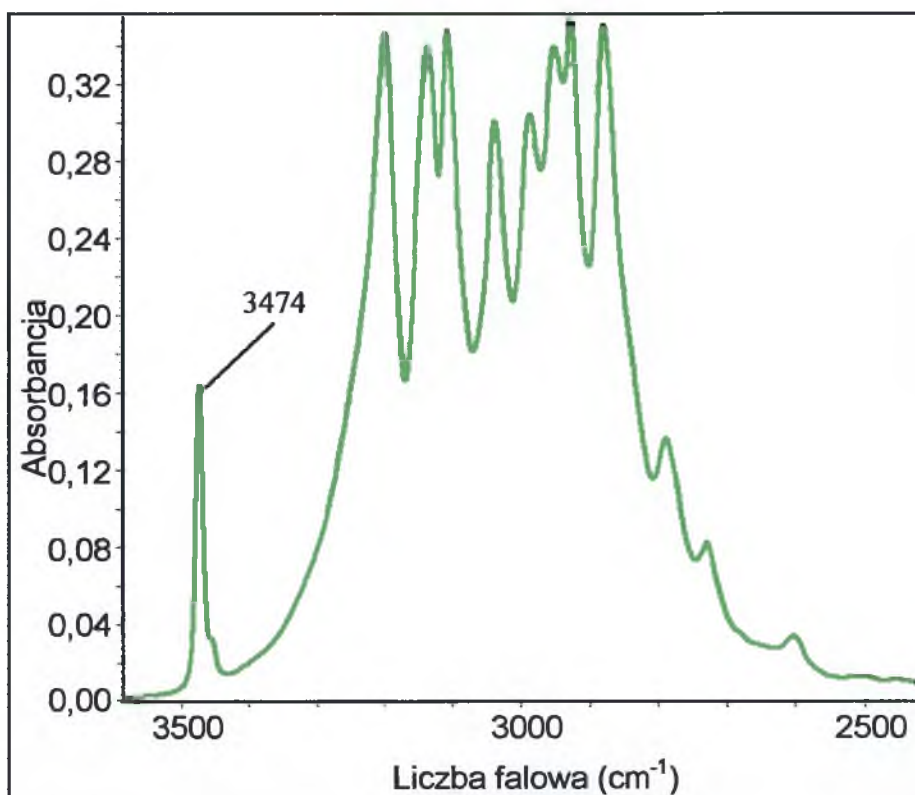
Rys. 4.18. Ułożenie trimerów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 3,5-dimetylopirazolu
– rzut na płaszczyznę bc

4.2.3.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3,5-dimetylopirazolu

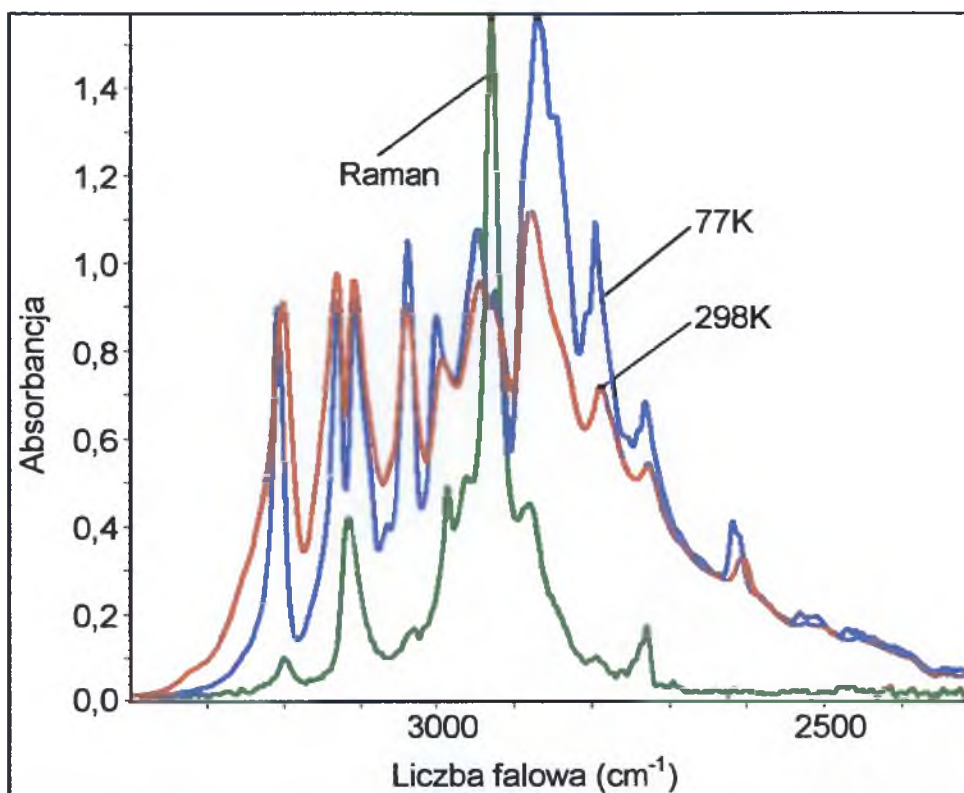
Badania wstępne polegały na pomiarze widma podczerwonego wiązania wodorowego 3,5-dimetylopirazolu rozpuszczonego w czterochlorku węgla. Uzyskane widmo przedstawiono na rys. 4.19. Linia spektralna leżąca przy częstotliwości 3474 cm^{-1} jest generowana przez drgania rozciągające wolnych, niezasocjowanych grup N-H.

Ze względu na problemy z otrzymaniem odpowiednich do badań spektralnych monokryształów, badania 3,5-dimetylopirazolu ograniczyły się jedynie do pomiarów polikrystalicznych pastylek badanego związku w KBr. Zmierzono widma pastylki czystego izotopowo związku w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, a wyniki w zakresie pasma $\nu_{\text{N-H}}$ przedstawiono na rys. 4.20. Na tym rysunku ponadto naniesiono otrzymane widmo Ramana. Dalsze badania polegały na pomiarach widm podczerwonych próbek 3,5-dimetylopirazolu po rozcieńczeniu izotopowym deuterem. Uzyskane widma w zakresie częstotliwości pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ zmierzone w temperaturach 77K i 298K przedstawiono na rys. 4.21.

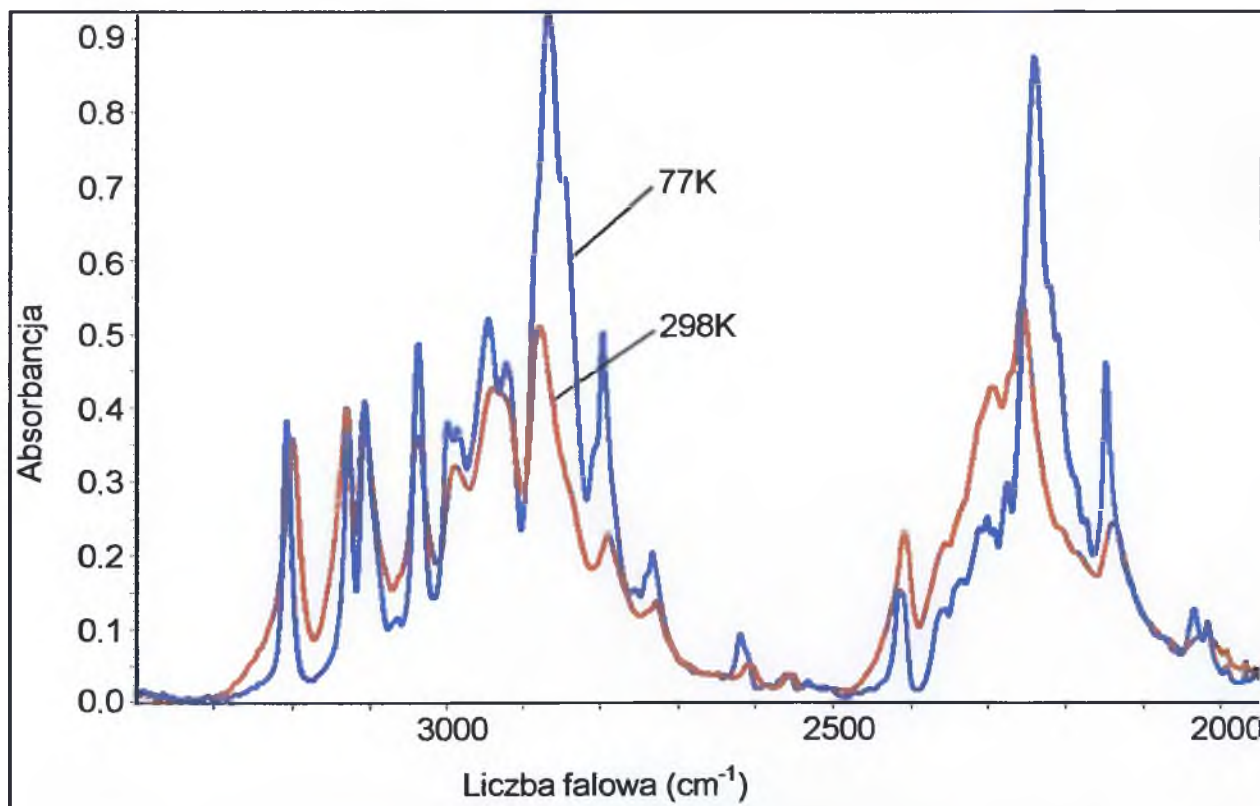
W celu zbadania, czy w trimerach 3,5-dimetylopirazolu zachodzi *samoorganizacja izotopowa* H/D, zmierzono widma podczerwone badanego związku o szerokim zakresie wymiany protonów na deuterony w próbce. Wyniki zaprezentowano na rys. 4.22. Brak zmienności kształtu protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$, a także deuteronowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-D}}$, dla próbek o różnym stopniu rozcieńczenia izotopowego H/D jest wystarczającym dowodem grupowania się jednakowych izotopów wodoru w całym cyklu.



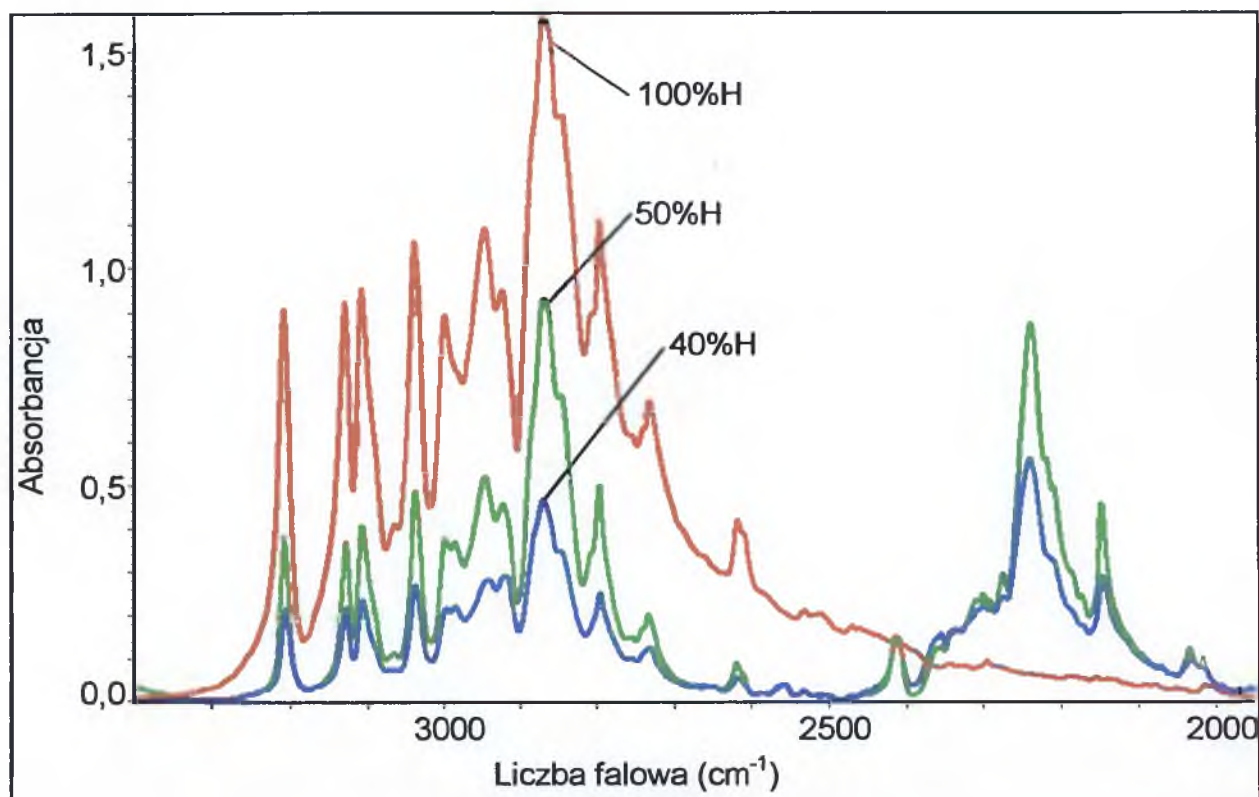
Rys. 4.19. Widmo w podczerwieni roztworu 3,5-dimetylopirazolu w czterochlorku węgla zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{N-H}}$ (linia spektralna leżąca przy częstotliwości 3474 cm^{-1} odpowiada drganiom wolnych grup N-H)



Rys. 4.20. Widmo w podczerwieni 3,5-dimetylopirazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstoty pasma ν_{N-H}



Rys. 4.21. Widmo w podczerwieni D-3,5-dimetylopirazolu (ok. 50%H i 50%D) w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstoty pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



Rys.4.22. Porównanie struktury subtelnej niskotemperaturowych widm podczerwonych (77K) w zakresie pasm protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} dla próbek 3,5-dimetylopirazolu w pastylce KBr dla różnego stopnia wymiany izotopowej H/D

4.2.3.3. Dyskusja wyników badań

Podobnie, jak dla wcześniej omówionych układów trimerów wiązań wodorowych, tak i w przypadku 3,5-dimetylopirazolu widmo podczerwone w zakresie drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} ma złożoną naturę. Każde z tych pasm składa się z trzech gałęzi spektralnych, z których każda generowana jest przez inne drganie normalne. Podatność każdej z gałęzi spektralnych na zmiany temperatury jest inna. Wraz z obniżaniem temperatury obserwuje się bardzo silny wzrost intensywności części długofalowej omawianego pasma spektralnego, część krótkofalowa jest nieczuła na wpływy temperatury, natomiast część środkowa zwiększa swą intensywność, ale w zdecydowanie mniejszym stopniu niż najbardziej długofalowa część pasma (rys. 4.20). Ewidentnie widoczne są trzy zakresy zmiennego wpływu temperatury na strukturę subtelną pasm protonowych drgań rozciągających. Identyczne efekty temperaturowe utrzymują się w paśmie *szczytkowym* ν_{N-H} (rys. 4.21). Zmiany te są również zauważalne w paśmie deuteronowych drgań rozciągających, przy czym pasmo to jest węższe i trudniejsze w interpretacji efektów spektralnych.

Pomimo faktu, że 3,5-dimetylopirazol trudno ulega podstawieniu izotopowemu deuterem (maksymalne stężenie deuteru w próbce, jakie udało się uzyskać to 50% D), to porównanie kształtów konturów *szczytkowych* pasm protonowych drgań rozciągających próbek o różnej zawartości deuteru z pasmem związku czystego izotopowo (rys. 4.22) pozwala wnioskować o obsadzeniu całego cyklu wiązań wodorowych jednakowymi izotopami. Niesymetryczne trimery typu HHD lub DDH są w widmie nieidentyfikowalne, tzn. nie widoczne są pasma pochodzące od takich struktur. Ponadto pasma *szczytkowe* ν_{N-H} mimo rosnącej wymiany izotopowej nie ewoluują w kierunku widma charakterystycznego dla monomerycznego wiązania wodorowego. Także porównanie pasm ν_{N-D} zmierzonych dla próbek w różnym stopniu rozcieńczonych deuterem, każe zauważyć dalekie podobieństwo ich kształtu. Nie zanikają zatem wibracyjne oddziaływania ekscytonowe między wiązaniami wodorowymi w trimerze. Są to wystarczające dowody istnienia silnych dynamicznych oddziaływań kooperatywnych prowadzących do pojawienia się sił „przyciągających” jednakowe izotopy w układzie trzech wiązań wodorowych w cyklu 3,5-dimetylopirazolu. A zatem zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* dotyczy także omawianego układu molekularnego.

4.3. Cykliczne trimery wiązań wodorowych – podsumowanie

Wyniki spektralne zaprezentowane w tym rozdziale niniejszej pracy doktorskiej wskazują na obecność silnych dynamicznych oddziaływań kooperatywnych obejmujących trzy wiązania wodorowe tworzące cykliczne trimery, które prowadzą przy rozcieńczeniu izotopowym do tworzenia się jedynie symetrycznych układów typu HHH lub DDD we wszystkich przebadanych układach. Sądzić można, że zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D jest powszechne w układach trimerowych, tak jak w od wielu lat badanych układach dimerowych. Zaznaczyć należy, że do tej pory nie znaleziono ani w literaturze, ani podczas wieloletnich badań prowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego układu dimerowego w którym *samoorganizacja izotopowa* H/D nie zachodziłaby. Istnieje duże prawdopodobieństwo, że z podobną sytuacją mamy do czynienia również w przypadku układów trimerowych, aczkolwiek ta hipoteza wymaga dalszych badań. Wśród znalezionych przeze mnie układów znalazły się jedynie takie, które zawierały łatwo polaryzowalne elektrony π w sąsiedztwie wiązań wodorowych. Taki dobór układów do badań sprzyjał pojawieniu się sił utrzymujących jednakowe izotopy w cyklu, gdyż czynnikiem sprzyjającym występowaniu tego zjawiska jest przepływ ładunku przez sprzężone ze sobą układy π -elektronowe dzięki pełnosymetrycznemu ruchowi protonów w sprzężonych wiązaniach wodorowych [97,98].

Udowodniono teoretycznie, przy uwzględnieniu dynamiki oddziaływań wibronowych, że symetryczne układy obsadzone identycznymi izotopami są bardziej stabilne w porównaniu w układami niesymetrycznymi. Różnicę energii tworzenia symetrycznych trimerów w porównaniu z niesymetrycznymi układami, oszacowano na ok. 2-2,5 kcal/mol dla trimerów. Przedstawioną teorię *samoorganizacji izotopowej* H/D dla cyklicznych trimerów wiązań wodorowych można łatwo rozszerzyć na cykliczne układy tetramerowe. Własności spektralne takich układów zostaną omówione w kolejnym rozdziale niniejszej pracy doktorskiej.

ROZDZIAŁ 5

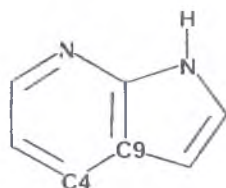
CYKLICZNE TETRAMERY WIĄZAŃ WODOROWYCH

Widma podczerwone układów trimerowych wiązań wodorowych, opisane w poprzednim rozdziale, dostarczyły niepodważalnych dowodów zachodzenia zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D* w tego rodzaju układach. W przypadku trimerów zjawisko to polega na obsadzeniu całego pierścienia trzech wiązań wodorowych identycznymi izotopami wodoru podczas izotopowego rozcieńczania próbki deuterem. Jeśli dynamiczne oddziaływania kooperatywne między protonowymi drganiami rozciągającymi trzech wiązań wodorowych cyklicznego trimeru są na tyle silne, że prowadzą do nielosowego rozkładu izotopów wodoru pomiędzy wiązania wodorowe w sieci krystalicznej, to nasuwa się pytanie, czy w cyklicznych tetramerach wiązań wodorowych będą miały miejsce wystarczająco silne oddziaływania kooperatywne, które w konsekwencji prowadzić będą do wystąpienia w widmach podczerwonych takich układów efektów *samoorganizacji izotopowej H/D*. Jeśli grupowanie się jednakowych izotopów w tetramerach będzie zachodziło, to czy identyczne izotopy będą obsadzały cały cykl, czy tylko pewne domeny sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych? Układy tetramerowe, pomimo tego, że bardzo rzadko występują w przyrodzie, wydają się być niezwykle interesujące z punktu widzenia celu mojej pracy badawczej.

5.1. 7-azaindol

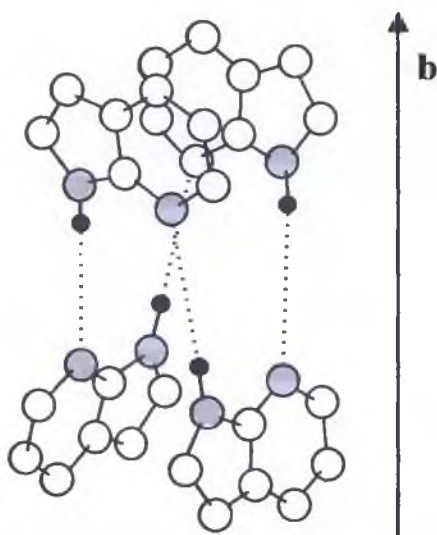
5.1.1. Struktura krystaliczna 7-azaindolu

Struktura krystalograficzna 7-azaindolu została opublikowana przez P. Dufour i in. w 1989r. [117]. 7-azaindol jest związkiem heterocyklicznym, którego prawie płaska molekula składa się z dwóch skondensowanych pierścieni: pirolowego i pirydynowego. Cząsteczka ta została przedstawiona na rys. 5.1.



Rys. 5.1. Wzór strukturalny 7-azaindolu wraz z zaznaczonymi atomami węgla, których położenia mogą w sieci krystalicznej ulegać rozmyciu

7-azaindol krystalizuje w układzie trójskośnym $P\bar{1}$ o następujących parametrach komórki elementarnej: $a=11,312(4)\text{\AA}$, $b=14,960(6)\text{\AA}$, $c=15,509\text{\AA}$, $\alpha=102,86(3)^\circ$, $\beta=108,78(3)^\circ$, $\gamma=90,71(3)^\circ$. Podstawową jednostką strukturalną są cykliczne układy czterech molekuł połączonych ze sobą czterema komplementarnymi, silnymi wiązaniami wodorowymi N-H...N. Wiązania te występują między donorami protonów, którymi są atomy azotu pierścieni pirolowych a akceptorami protonów, czyli atomami azotu pierścieni pirydynowych. W komórce elementarnej znajduje się osiem niezależnych molekuł ($Z=8$) połączonych ze sobą w dwie tetrameryczne jednostki o symetrii izomorficznej z grupą punktową S_4 . Struktura tetrameru wiązań wodorowych występujących w sieci krystalicznej 7-azaindolu została przedstawiona na rys.5.2.



Rys.5.2. Schemat tetrameru wiązań wodorowych w sieci kryształu 7-azaindolu (białe- atomy węgla, szare - atomy azotu, czarne - atomy wodoru)

Wiązania wodorowe N-H...N wszystkich tetramerów 7-azaindolu w sieci krystalicznej ułożone są w przybliżeniu równoległe do osi b komórki elementarnej, przy czym ich struktura cechuje się odchyleniem od liniowości o kąt nie przekraczający 15° .

W sieci krystalicznej panuje statystyczny nieporządek ze względu na możliwość rozmycia pozycji atomów węgla C4 i C9 (zostały one zaznaczone na rys. 5.1) w molekułe 7-azaindolu. Dzięki temu rozmyciu pierścien pirołowy może przejść w pierścień sześciociocłonowy, a pierścień pirydynowy w pierścień pięciocłonowy. Naprzemienne rozmycie pozycji atomów węgla C4 i C9 musi występować jednocześnie dla czterech molekuł tetrameru. W innym wypadku mogłoby dojść do zniekształcenia struktury lub zniszczenia wiązań wodorowych. Taki nieporządek w ułożeniu tetramerów w sieci krystalicznej w praktyce umożliwia realizację lokalnej symetrii C_i w kryształach [117].

5.1.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 7-azaindolu

5.1.2.1. Badania wstępne

Wstępne badania spektralnych własności 7-azaindolu polegały na pomiarach widm związku w roztworze w czterochlorku węgla w zakresie częstości drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} . Wyniki pomiarów zostały przedstawione kolejno na rys. 5.3a i 5.3b. Kolejnym etapem były pomiary widm polikrystalicznych próbek 7-azaindolu w pastylkach KBr w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Otrzymane wyniki dla próbki czystej izotopowo przedstawiono na rys. 5.4, a dla próbki rozcieńczonej deuterem na rys. 5.5. Na rysunku 5.4 naniesiono również widmo Ramana, które umożliwia identyfikację w strukturze pasm ν_{N-H} wiązania wodorowego, linii pochodzących od drgań rozciągających wiązania C-H.

Literatura podaje, że 7-azaindol w roztworze w niepolarnym rozpuszczalniku asocjuje tworząc dimery wiązań wodorowych [118,119]. Dzięki uprzejmości dr hab. Wojciecha Marcza z Zakładu Chemii Fizycznej Uniwersytetu Śląskiego przeprowadzone zostały badania ebulioskopowe, które potwierdziły, że 7-azaindol w roztworze w czterochlorku węgla tworzy dimery wiązań wodorowych.

W widmach podczerwonych roztworu 7-azaindolu w CCl_4 zauważyć można dwugałęziową strukturę subtelną pasma ν_{N-H} , gdzie gałąź krótkofalowa pasma jest bardziej intensywna niż gałąź długofalowa. Podobne jakościowo zachowania dotyczą również pasma ν_{N-D} . W przypadku widm zmierzonych techniką pastylek KBr obydwie składowe pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , długo i krótkofalowa, mają zbliżone intensywności. Obniżanie temperatury nie powoduje znaczących zmian we względnym rozkładzie intensywności gałęzi spektralnych omawianego widma. Dlatego też wpływ temperatury na

intensywność części długofalowej można traktować jako mało istotny. Podobne jakościowo, aczkolwiek nieco wyraźniejsze efekty występują w paśmie ν_{N-D} .

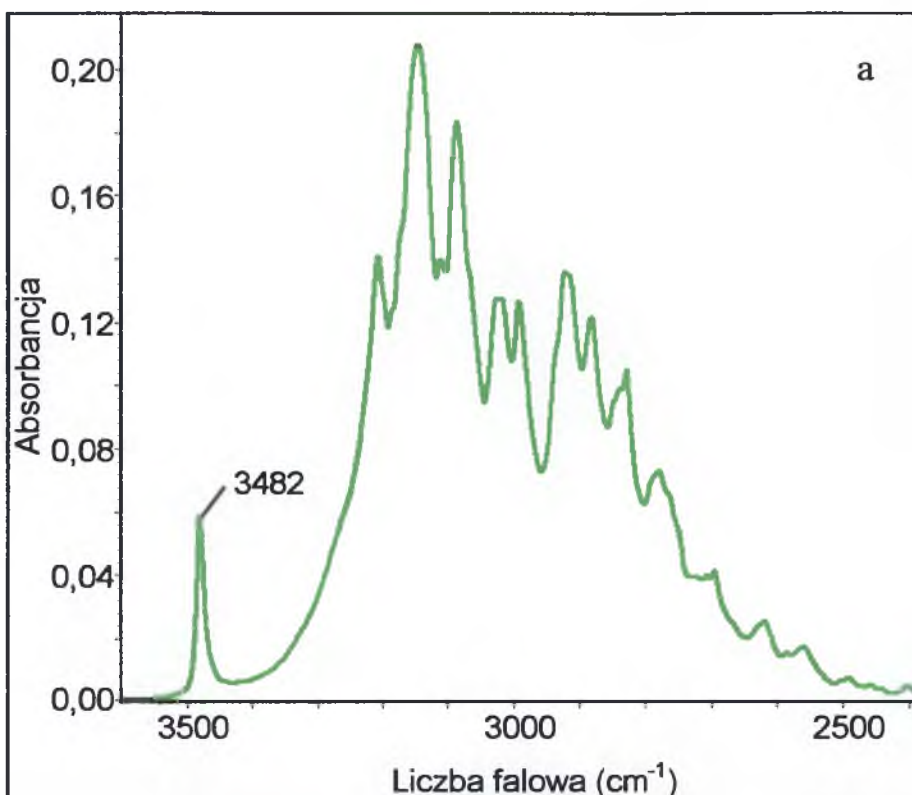
Porównanie widm 7-azaindolu zmierzonych w zakresie częstości pasm ν_{N-H} dla roztworu w CCl_4 , oraz dla polikrystalicznych próbek w pastylkach KBr, pozwala zauważyć daleko idące podobieństwo rozkładów intensywności i struktur subtelnych obydwu widm w analizowanym zakresie spektralnym. W przypadku widma roztworu pasmo to jest jedynie trochę węższe w porównaniu z widmami próbki polikrystalicznej. Takie zachowanie jest niewątpliwie zaskakujące z uwagi na fakt, że różne jednostki strukturalne, tj. cykliczne dimery i tetramery są odpowiednio nośnikami własności spektralnych odpowiednio roztworu i kryształu. Podstawowymi jednostkami strukturalnymi w kryształach 7-azaindolu są tetramery wiązań wodorowych, a w roztworze cykliczne centrosymetryczne dimery. Podobieństwo kształtów konturów tych pasm, zmierzonych dla dwóch różnych faz, prawdopodobnie nie jest przypadkowe.

5.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów 7-azaindolu

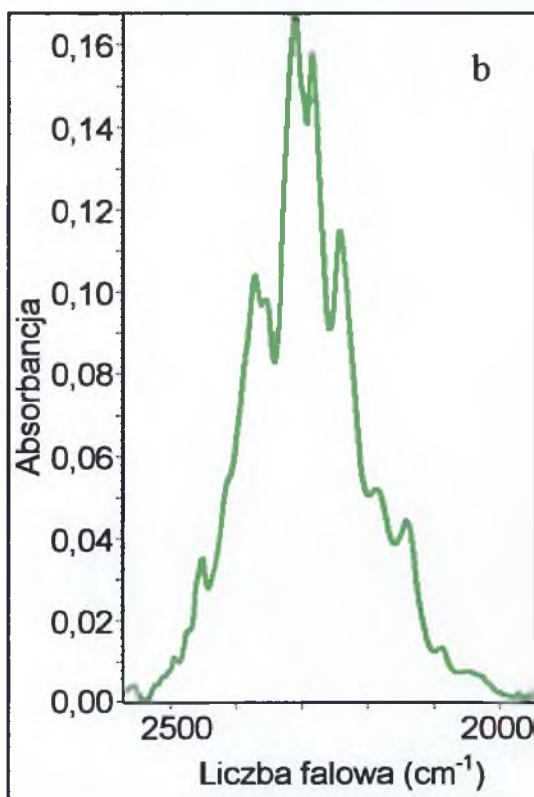
Dalsze badania polegały na pomiarach widm monokryształów czystego izotopowo, oraz po częściowej wymianie izotopowej H/D, 7-azaindolu w świetle spolaryzowanym i w różnych temperaturach. Widma podczerwone kryształu 7-azaindolu w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora elektrycznego promieniowania podczerwonego, w temperaturze pokojowej zostały przedstawione na rys. 5.6a, natomiast analogiczne spolaryzowane widma tej samej próbki, w tym samym zakresie częstości, otrzymane w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowano na rys. 5.6b.

Spolaryzowane widma monokryształów 7-azaindolu po częściowej wymianie izotopowej H/D (30%H i 70%D) w obrębie mostków wodorowych w zakresie częstości *szczątkowych* pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawione zostały kolejno na rys. 5.7a i 5.7b.

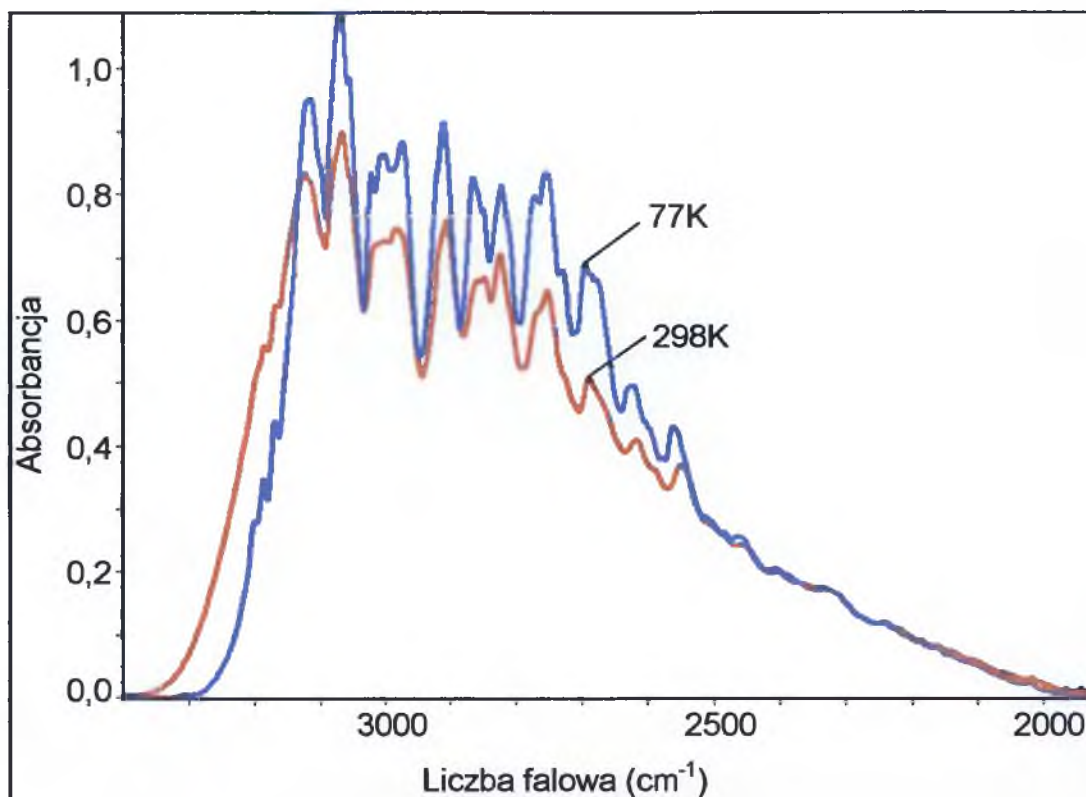
Rys. 5.8 przedstawia wpływ temperatury na najbardziej intensywną polaryzacyjną składową pasma ν_{N-H} w widmach kryształów czystego izotopowo 7-azaindolu. Wpływ temperatury na *szczątkowe* pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawiono na rys. 5.9.



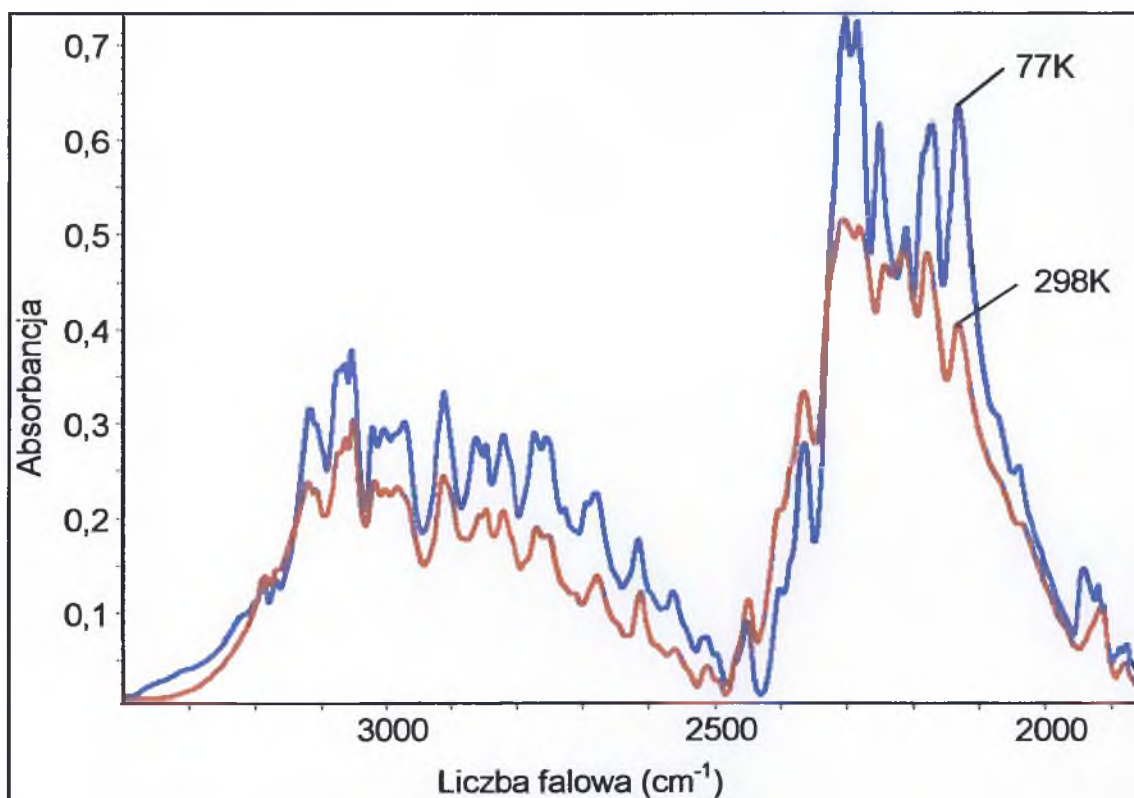
Rys. 5.3a Widmo w podczerwieni roztworu 7-azaindolu w czterochlorku węgla zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{N-H}}$ (linia spektralna przy 3482 cm^{-1} jest generowana przez drgania wolnych grup N-H)



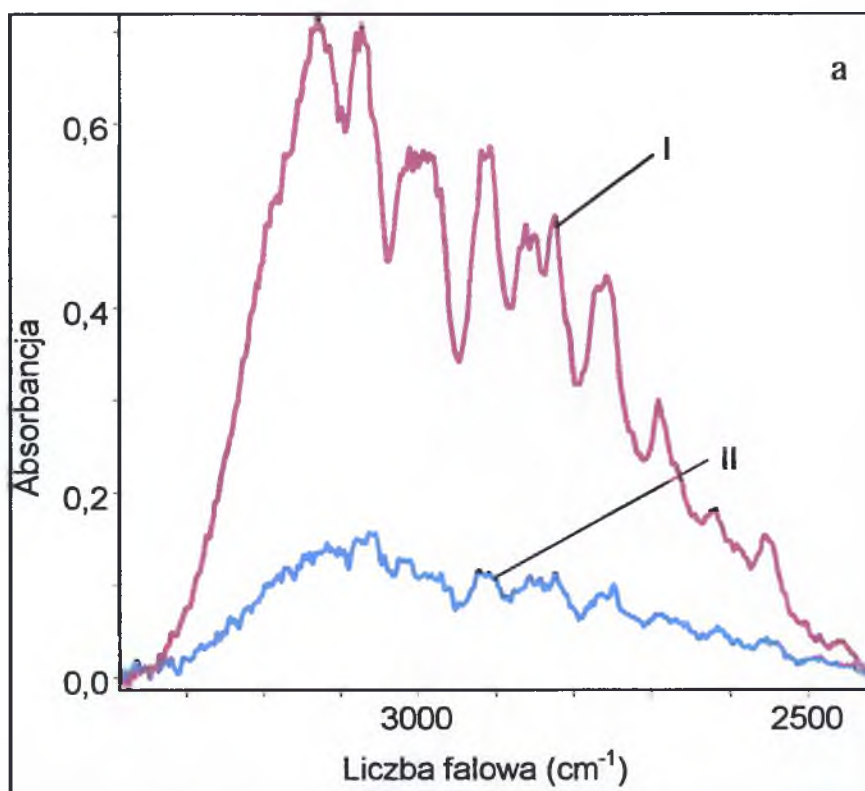
Rys. 5.3b Widmo w podczerwieni roztworu 7-azaindolu w czterochlorku węgla zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{N-D}}$



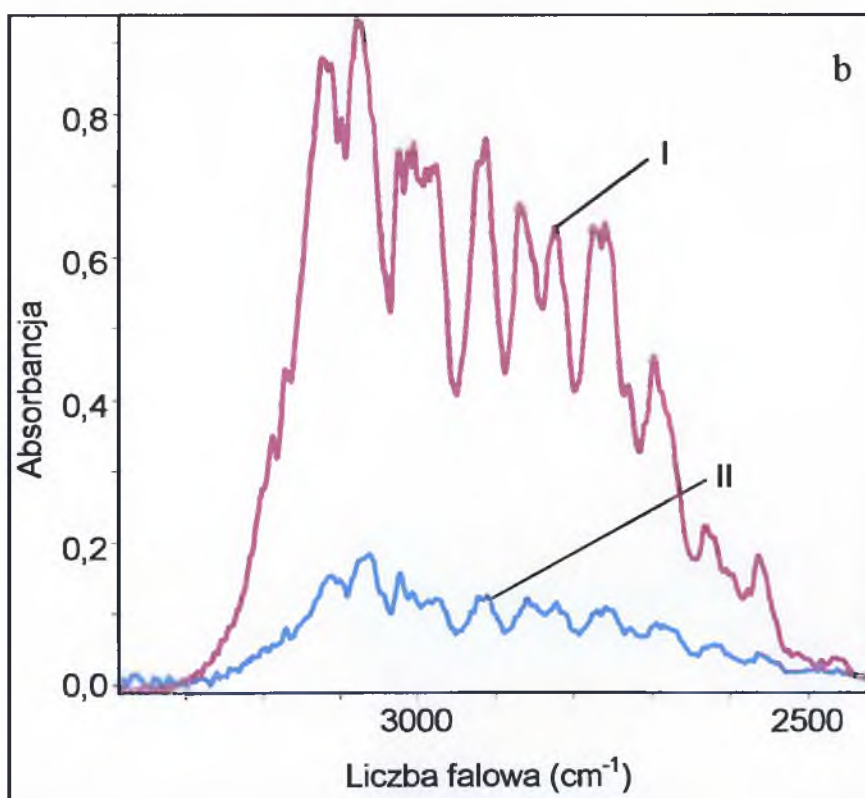
Rys. 5.4 Widmo w podczerwieni 7-azaindolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H}



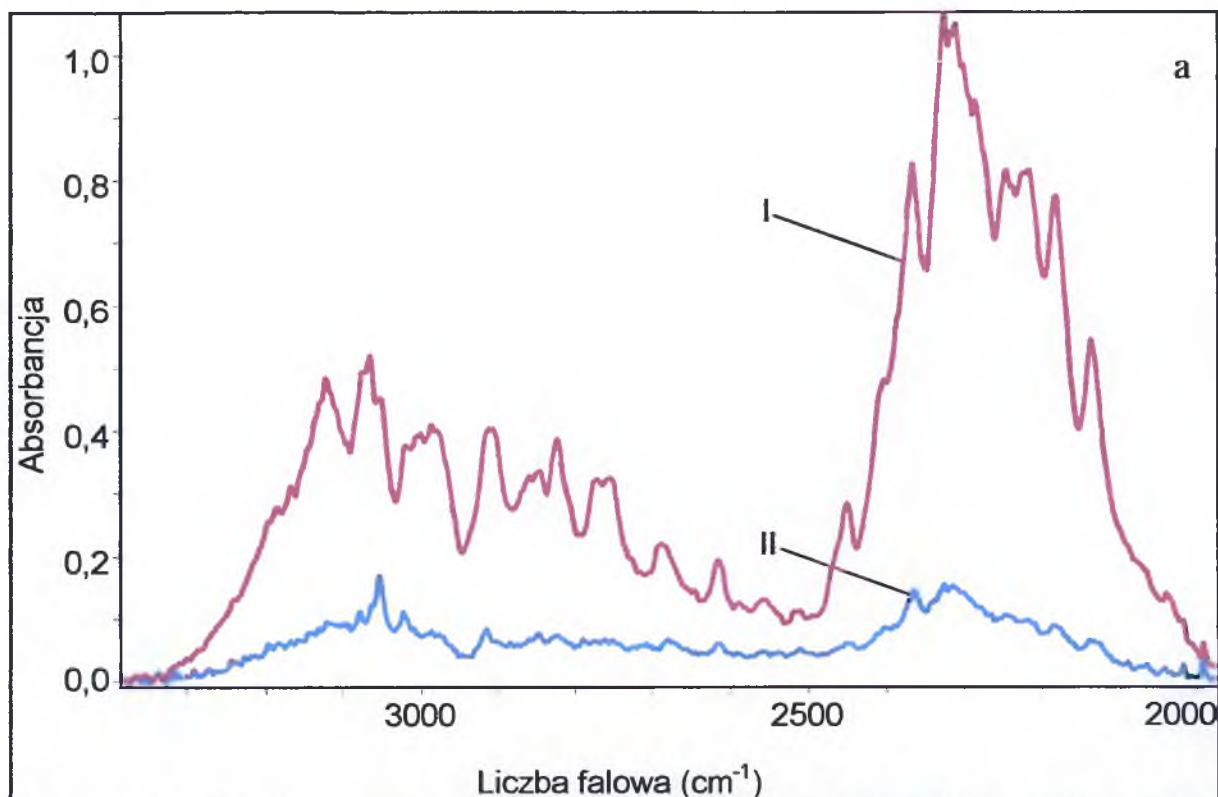
Rys. 5.5 Widmo w podczerwieni D-7-azaindolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



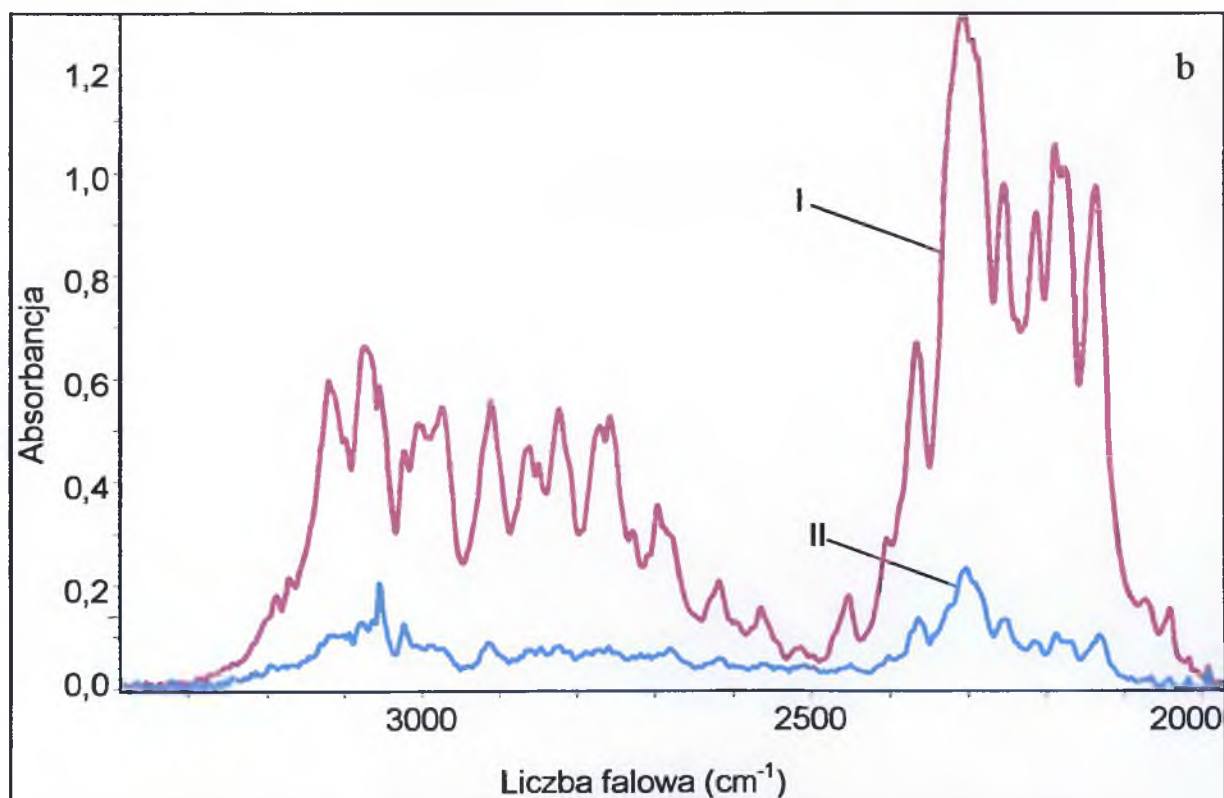
Rys. 5.6a Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu 7-azaindolu zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} ;
I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



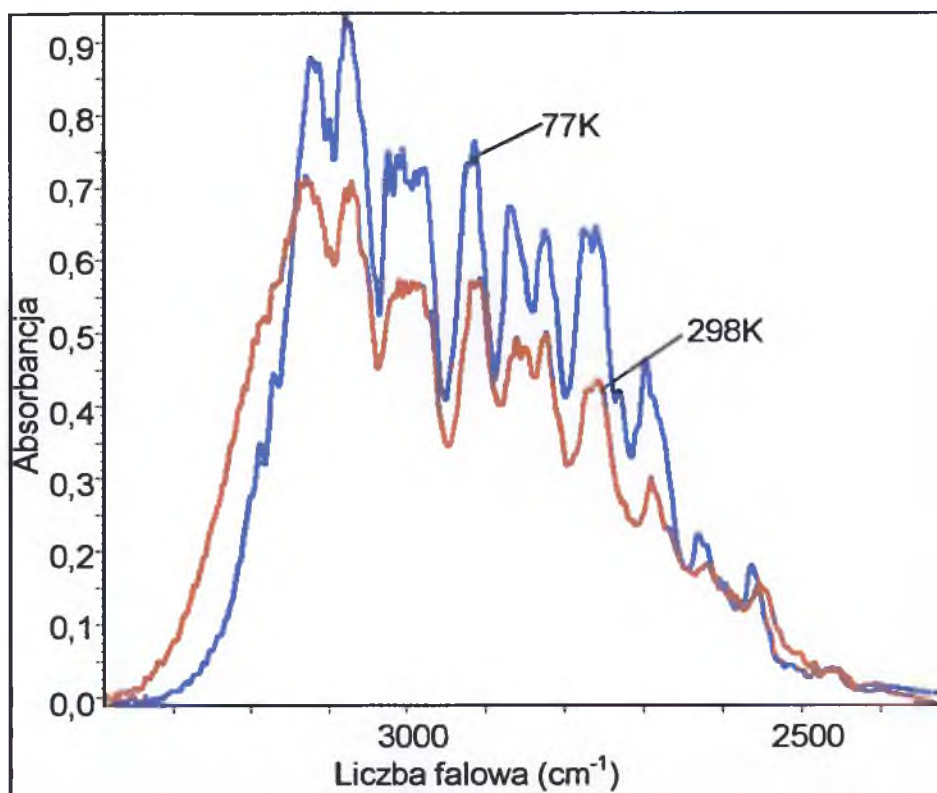
Rys. 5.6b Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu 7-azaindolu zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} ;
I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



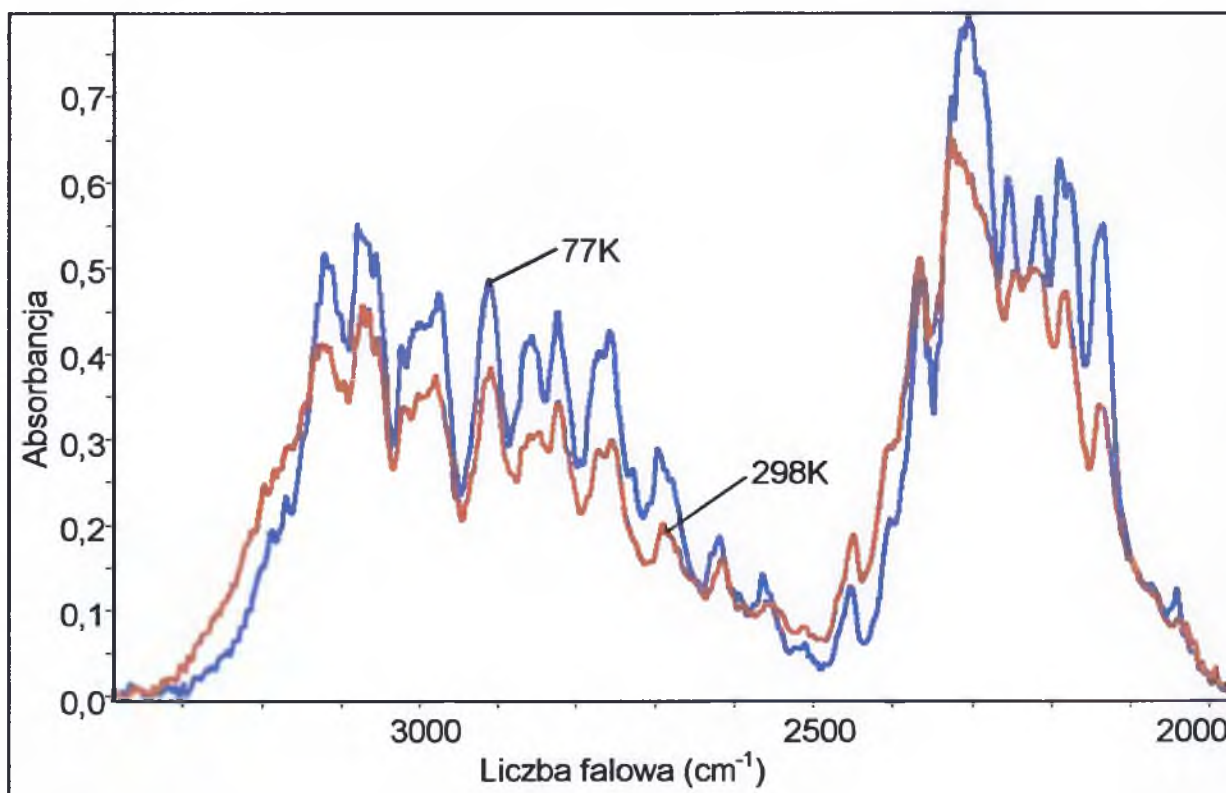
Rys. 5.7a Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu D-7-azaindolu (70%D, 30%H) zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



Rys. 5.7b Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu D-7-azaindolu (70%D, 30%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



Rys. 5.8. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 7-azaindołu w zakresie częstości pasma ν_{N-H}



Rys. 5.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-7-azaindołu w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

5.1.3. Dyskusja wyników pomiarów

Porównanie odpowiadających sobie widm, zmierzonych dla monokrystalicznych próbek 7-azaindolu pozwala zauważyć, że kształty odpowiadających sobie pasm oraz takie własności spektralne, jak zależność temperaturowa i efekty dichroizmu liniowego, cechuje daleko idące podobieństwo. Wpływ zmian temperatury na kształty konturów pasma ν_{N-H} , oraz na kształty konturów pasm *szczątkowych* ν_{N-H} jest bardzo słaby. Następuje co prawda wyostrenie linii spektralnych, ale obniżanie temperatury nie wyróżnia pasm składowych w tym zakresie. W paśmie ν_{N-D} zmiany temperatury wywierają nieco większy wpływ na rozkład intensywności i na strukturę subtelną. Intensywność części długofalowej każdego z tych pasm nieznacznie rośnie wraz z obniżaniem temperatury, podczas gdy intensywność części krótkofalowej maleje. Zmiany te są widoczne jedynie przy rozciągnięciu porównywanych widm do pełnej skali.

Efekty polaryzacyjne obserwowane w analizowanych widmach, zarówno dla pasma ν_{N-H} związku czystego izotopowo oraz pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} , związane są głównie z efektem orientacyjnym wektora elektrycznego wiązki światła spolaryzowanego, względem sieci wiązań wodorowych w kryształce 7-azaindolu. Przy orientacji wektora elektrycznego światła podczerwonego równolegle do osi krystalicznej b , a więc wzdłuż wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, rejestruje się najbardziej intensywną składową widma podczerwonego. Znacznie słabsza komponenta mierzona jest dla orientacji wektora E prostopadle do tego kierunku. Nie stwierdza się natomiast przekonujących dowodów na skokową zmianę kierunku wibracyjnego momentu przejść wewnątrz analizowanych pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} w spolaryzowanych widmach kryształu.

Pomiarów widm podczerwonych dokonano dla próbek o różnym stopniu wymiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych. Porównując kształt pasma ν_{N-H} niepoddawawanego deuterowaniu związku, ze *szczątkowymi* pasmami ν_{N-H} próbek o różnej zawartości deuteru, można zauważyć ich daleko idące podobieństwo (pomijając w rozważaniach nakładające się na pasmo ν_{N-H} linie pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H pierścieni heterocyklicznych). Pasma *szczątkowe* protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} wykazują analogiczne efekty polaryzacyjne i temperaturowe, jak te obserwowane dla pasm ν_{N-H} zmierzonych dla czystych izotopowo próbek. Nawet przy dużej wymianie protonów na deuterony (ok. 30% H i 70% D) nie następuje ewolucja kształtu pasma *szczątkowego* ν_{N-H} w kierunku kształtu widma monomerycznych wiązań wodorowych. Widmo monomerycznego wiązania wodorowego powinno znacząco różnić się od widma

zaasocjowanych wiązań wodorowych ze względu na oczekiwany w takim przypadku zanik oddziaływań ekscytonowych. Za takie zachowanie spektralne prawdopodobnie odpowiedzialne są oddziaływania ekscytonowe zachodzące pomiędzy blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi o identycznych izotopach wodoru w mostkach.

5.1.4. Numeryczne odtworzenie kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} dimeru wiązań wodorowych w CCl_4

Obliczenia modelowe, mające na celu odtworzenie pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających obserwowanych w widmach podczerwonych 7-azaindolu w roztworze w CCl_4 , zostały przeprowadzone w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych N-H...N [70,71,120,121]. Obliczenia te pozwalają jedynie określić częstości pików spektralnych oraz rozkład intensywności, natomiast model ten jest zbyt mocno uproszczony, aby umożliwić idealne odtworzenie kształtu symulowanego pasma.

W ramach obliczeń modelowych zakładamy, że pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} generowane są przez wzbudzenie dwóch rodzajów drgań protonowych:

- Rozciągającego drgania pełnosymetrycznego tzw. drgania *w fazie*, odpowiedzialnego za powstawanie długofalowej gałęzi pasma ν_{N-H} . Drganie to związane z przejściem do stanu A_g pełnosymetrycznych drgań protonowych jest co prawda zabronione regułami symetrii, ale się dozwala w centrosymetrycznym dimerze poprzez dynamiczne sprzężenia wibronowe. Gałąź pasma ν_{N-H} generowana przez to drganie ma mniejszą intensywność integralną w porównaniu z gałęzią generowaną przez przejścia dozwolone, a ponadto ma zazwyczaj dobrze wykształconą regularną progresję widmową.
- Rozciągającego drgania niepełnosymetrycznego, tzw. drgania *w przeciw-fazie*, odpowiedzialnego za powstawanie krótkofalowej gałęzi pasma ν_{N-H} . Drganie to związane jest z dozwolonym regułami symetrii przejściem do stanu A_u niepełnosymetrycznych drgań protonowych w centrosymetrycznym dimerze. Struktura subtelna gałęzi pasma ν_{N-H} generowanej przez to drganie jest bardziej zwarta i zazwyczaj gałąź ta charakteryzuje się większą intensywnością integralną w porównaniu z gałęzią generowaną przez przejścia zabronione.

Ponadto w ramach teorii *silnego sprzężenia* kształt pasma ν_{N-H} wiązań wodorowych jest określany przez trzy parametry sprzężenia:

- parametr dystorsji b_H – opisuje zmianę równowagowej geometrii w czasie wzbudzenia protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} ; jest on związany z szerokością pasma ν_{N-H} w widmie zasocjowanych wiązań wodorowych; dla pasma ν_{N-D} wartość tego parametru jest $\sqrt{2}$ razy mniejsza, co jest wynikiem wpływu masy drgającego atomu w mostku wodorowym na szerokość połówkową pasma wiązania wodorowego w podczerwieni;
- parametry C_0 i C_1 – współczynniki rozwinięcia całki oddziaływania rezonansowego względem współrzędnych normalnych opisujących drgania o niskiej częstotliwości $\nu_{N...N}$ wiązań wodorowych;

$$C = C_0 + C_1 Q_1$$

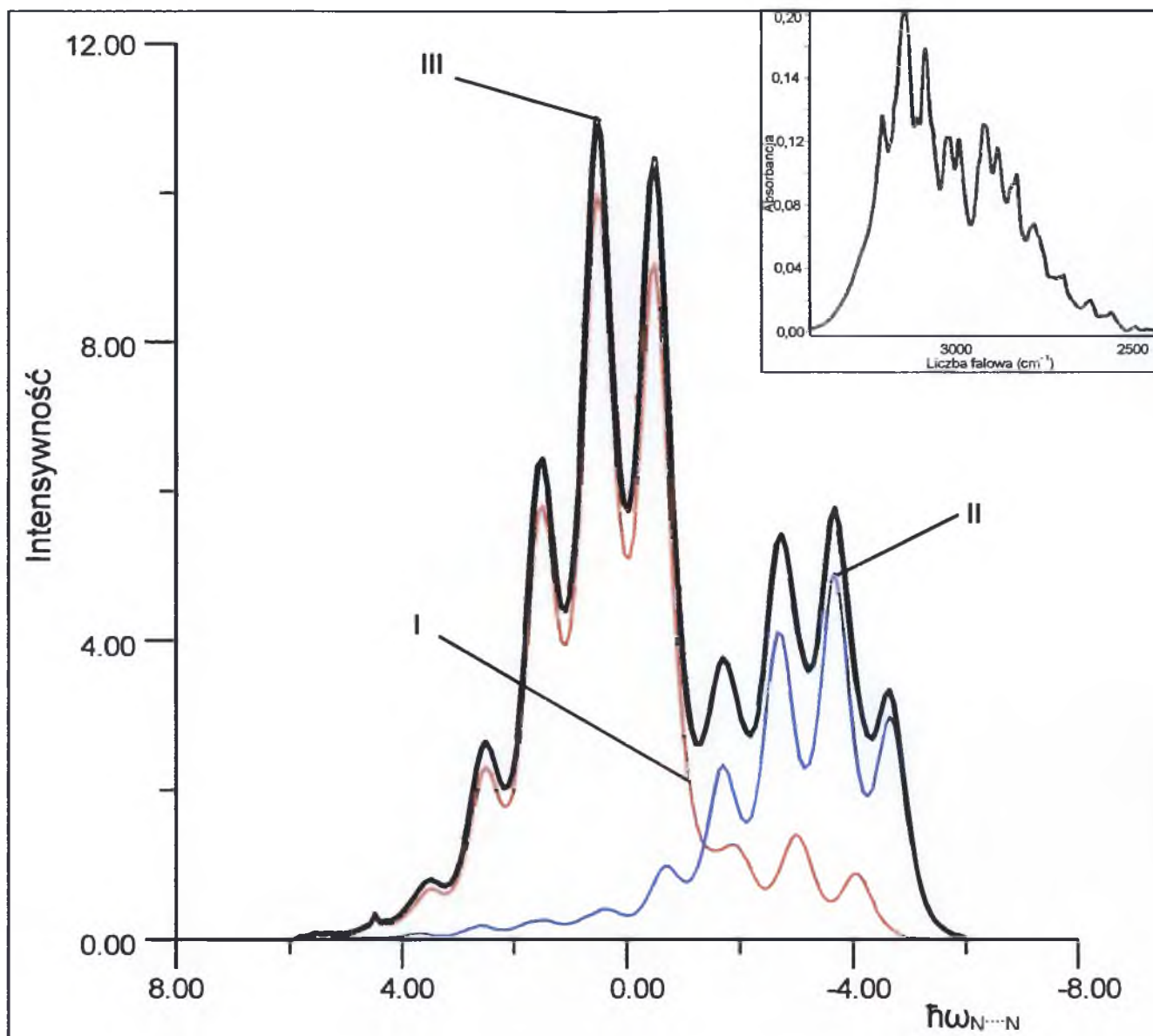
Q_1 -współrzędna pełnosymetryczna drgań rozciągających o niskiej częstotliwości w dimerze wiązań wodorowych, która ma postać:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A + Q_B)$$

Parametry C_0 i C_1 są odpowiedzialne za energię oddziaływania rezonansowego w układzie wiązań wodorowych; parametr C_0 określa rozszczepienie składowych pasma ν_{N-H} w widmie podczerwonym układu wiązań wodorowych, związanych z przejściami do stanów o różnej symetrii drgań protonowych [70,71,121]; parametr C_1 ma związek ze zróżnicowaniem szerokości składowych pasma ν_{N-H} ; teoria *silnego sprzężenia* zakłada zmniejszenie parametrów C_0 i C_1 $\sqrt{2}$ razy przy odtwarzaniu kształtu pasma deuterowego.

Uzyskane w wyniki modelowych obliczeń kształtów konturów *szczytkowych* pasm ν_{N-H} oraz ν_{N-D} , a także odtwarzane widma eksperymentalne, zostały przedstawione kolejno na rys. 5.10 i 5.11.

Zadowolające odtworzenie struktury subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających wiązania wodorowe w dimerze 7-azaindolu, obecnym w roztworze w CCl_4 za pomocą modelu silnego sprzężenia dla dimeru wiązań wodorowych każe twierdzić, iż jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie tych pasm są dimery wiązań



Rys. 5.10. Teoretyczne odtworzenie pasma ν_{NH} z widma 7-azaindolu zmierzonego w roztworze w CCl_4 . Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych:

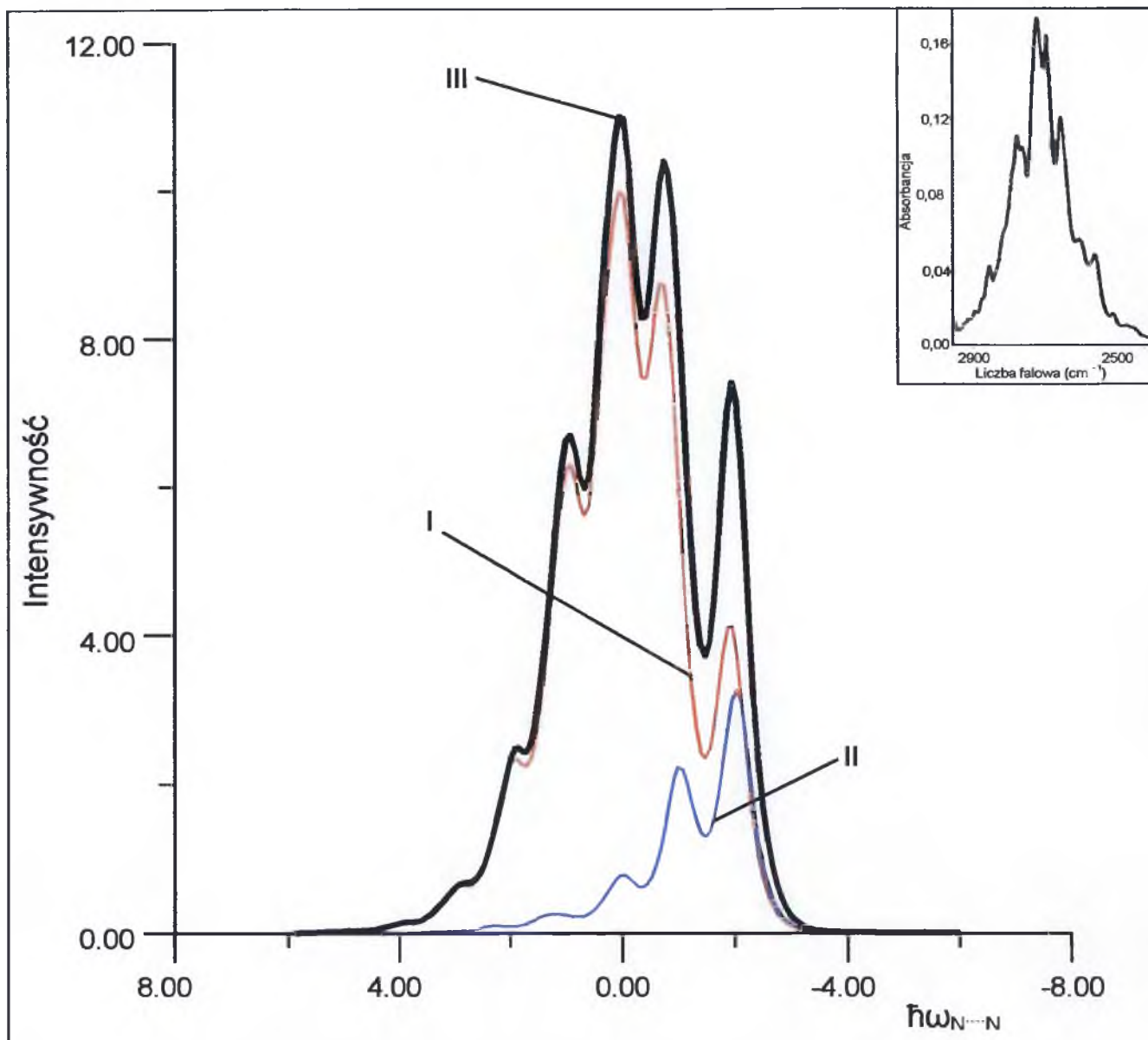
- I – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone regułami symetrii;
- II – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione regułami symetrii;
- III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_{\text{H}} = 1.6$; $C_0 = 1.1$; $C_1 = -0.1$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.5$, $\Omega_{\text{N}\dots\text{N}} = 65\text{cm}^{-1}$

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{\text{N}\dots\text{N}}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana jest w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w prawym górnym rogu.



Rys. 5.11. Teoretyczne odtworzenie pasma ν_{ND} z widma podczerwonego 7-azaindolu zmierzonego w roztworze w CCl_4 . Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych:

I – gałąź odpowiadająca za przejścia dozwolone regułami symetrii;

II – gałąź odpowiadająca za przejścia zabronione regułami symetrii;

III – superpozycja gałęzi spektralnych I i II.

Parametry sprzężenia: $b_D = 1.1$; $C_0 = 0.6$; $C_1 = -0.1$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.2$, $\Omega_{N...N} = 65\text{cm}^{-1}$

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...N}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana jest w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w prawym górnym rogu.

wodorowych. Podobieństwo widma zmierzonego dla krystalicznego 7-azaindołu, gdzie jednostkami strukturalnymi są tetramery oraz widma roztworu badanego związku w niepolarnym rozpuszczalniku CCl_4 wymaga głębszego przeanalizowania, gdyż najprawdopodobniej nie jest ono przypadkowe.

5.1.5. Analiza mechanizmu generowania widm 7-azaindołu

5.1.5.1. Dimery wiązań wodorowych 7-azaindołu w roztworze CCl_4

W niepolarnym rozpuszczalniku, np. w CCl_4 molekuly 7-azaindołu tworzą płaskie, cykliczne, centrosymetryczne dimery dla których istnieją dwa stany wzbudzone protonowych drgań rozciągających: A_u i A_g . Przejścia do stanu A_u są dozwolone przez symetrię, natomiast przejścia do stanu A_g powinny być w podczerwieni nieaktywne. W przypadku widm centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych dobrze znane jest zjawisko łamania dipolowych oscylacyjnych reguł wyboru dla przejść w podczerwieni [94-96]. Zabronione przejścia do stanu o symetrii A_g mogą zostać aktywowane dzięki wibronowemu mechanizmowi, polegającego na dynamicznym sprzężeniu ruchów elektronowych z protonowymi drganiami rozciągającymi. Intensywność uaktywnionego w taki sposób przejścia jest „pożyczana” od przejść dozwolonych, w przypadku centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych od niepełnosymetrycznych drgań protonowych o symetrii A_u .

5.1.5.2. Tetramery wiązań wodorowych 7-azaindołu w kryształach

Nośnikiem podstawowych własności spektralnych kryształu 7-azaindołu powinien być cykliczny tetramer wiązań wodorowych. Dla tetrameru 7-azaindołu opisanego grupą punktową S_4 analiza wibracyjna wskazuje na obecność trzech rodzajów protonowych drgań normalnych: A, B oraz E. Drgania o symetrii A i B polegają na wydłużaniu i skracaniu wiązań wodorowych.

Tabela charakterów reprezentacji nieprzywiedlnych grupy punktowej S_4 [122] Tabela 5.1

S_4	E	S_4	$C_2^{(z)}$	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	-1	1	-1	z	$x^2 - y^2, xy$
E	1 1	i -i	-1 -1	-i i	(x,y);(R _x ,R _y)	(xz, yz)

Niepełnosymetryczne drgania protonowe o symetrii B w tetramerze 7-azaindolu zmieniają moment dipolowy wzdłuż czterokrotnej śrubowej osi symetrii S_4 , co powinno przejawiać się w widmach w podczerwieni gałęzią o największej intensywności w paśmie protonowych drgań rozciągających. Z kolei drganie pełnosymetryczne o reprezentacji A powinno być nieaktywne w IR. Podwójnie zdegenerowane drgania protonowe o symetrii E powinny być aktywne w podczerwieni i powinny powodować zmiany momentu dipolowego tetrameru w płaszczyźnie prostopadłej do czterokrotnej śrubowej osi symetrii S_4 . W przypadku zdegenerowanych drgań o symetrii E, które są również dozwolone przez wibracyjne dipolowe reguły wyboru, oczekuje się jedynie niewielkiej intensywności przejść w widmach podczerwonych, ze względu na małe zmiany momentu dipolowego w płaszczyźnie prostopadłej do osi tetramerów wiązań wodorowych.

Obserwowane w widmach podczerwonych monokryształu 7-azaindolu efekty wpływu zmian temperatury na kształty pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} są słabe, ale mierzalne. Efekty związane ze zmianą kierunku polaryzacji światła podczerwonego względem sieci wiązań wodorowych w kryształach 7-azaindolu nie pozwalają na jednoznaczne wyróżnienie składowych gałęzi pasma, a jedynie polegają na zmianach intensywności całego pasma przy zachowaniu proporcjonalności kolejnych pików spektralnych. Nie obserwuje się skokowej zmiany kierunku wibracyjnego momentu przejścia wewnątrz analizowanych pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} w spolaryzowanych widmach kryształu, co nie potwierdza porównywalnego udziału obydwu dozwolonych przejść w tetramerach, tj. do stanów o symetrii B oraz E.

Za generowanie analizowanych widm odpowiedzialne są przede wszystkim dozwolone dipolowymi regułami wyboru drgania o symetrii B, zaś drgania zdegenerowane o symetrii E mają zanedbywalnie mały udział. W tworzeniu pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} uczestniczy również uaktywnione drganie o symetrii A. Efekt ten jest związany ze sprzężeniem wibronowym, angażującym ruchy protonów i ruchy elektronów. Promocja tego przejścia opiera się na odwróconym mechanizmie *Herzberga – Tellera* [73]. Sprzyja temu silny anharmonizm protonowych drgań rozciągających, oraz oddziaływania rezonansowe pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi [94]. Uaktywnione przejście do stanu wzbudzonego A czerpie swą intensywność od przejścia dozwolonego B, oraz ma podobne własności polaryzacyjne.

Zarówno dla roztworu 7-azaindolu w CCl_4 , jak i dla kryształu, pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} generowane są głównie przez dwa rodzaje przejść: przejścia dozwolonego do wzbudzonego stanu niepełnosymetrycznych drgań protonowych oraz przejścia zabronionego przez symetrię do wzbudzonego stanu drgań pełnosymetrycznych, aktywowanego dzięki mechanizmowi

wibronowemu [73,94]. Dzięki podobnemu mechanizmowi odpowiedzialnemu za generowanie pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających obserwuje się daleko idące podobieństwo ich kształtu i struktury subtelnej. A zatem ze względu na geometrię rozkładu wiązań wodorowych w tetramerze 7-azaindolu w stanie stałym otrzymywane pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} są kształtem zbliżone do odpowiednich pasm uzyskiwanych przy pomiarach widm podczerwonych roztworu badanego związku w niepolarnym rozpuszczalniku.

5.1.6. Wpływ rozcieńczenia izotopowego na strukturę subtelną pasm ν_{N-H}

Porównując kształty pasm ν_{N-H} czystego izotopowo 7-azaindolu ze *szczątkowymi* pasmami ν_{N-H} kryształów o różnym stopniu wymiany izotopowej H/D, można zauważyć ich znaczące podobieństwo. Ponadto pasma te wykazują takie same własności polaryzacyjne i temperaturowe. Zarówno kształty, jak i spektralne własności pasm *szczątkowych* ν_{N-H} , świadczą o oddziaływaniach ekscytonowych między blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi zawierającymi identyczne izotopy. Nawet po dużym stopniu wymiany protonów na deuterony w próbce nie następuje ewolucja kształtu pasma *szczątkowego* ν_{N-H} w kierunku kształtu pasma charakterystycznego dla monomerycznych wiązań wodorowych [123]. Te same uwagi dotyczą pasm ν_{N-D} .

Z analizy efektów spektralnych obserwowanych w widmach kryształów 7-azaindolu wynika, że niezależnie od rosnącego stopnia wymiany izotopowej H/D w kryształach, pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} generowane są przez drgania czterech sąsiadujących ze sobą, izotopowo identycznych wiązań wodorowych w cyklicznych tetramerach 7-azaindolu. W związku z czym w tetramerze 7-azaindolu zachodzi zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D polegające na grupowaniu się jednakowych izotopów wodoru obok siebie. W tym przypadku jednakowe izotopy obsadzają cały cykl wiązań wodorowych. Symetryczne, cykliczne tetramery wiązań wodorowych 7-azaindolu (typu HHHH lub DDDD) okazują się być termodynamicznie bardziej stabilne w porównaniu z tetramerami niesymetrycznymi o mieszanym składzie izotopowym. Jest to termodynamiczna przyczyna pojawienia się nielosowego rozkładu protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe rozcieńczanych izotopowo kryształów [100,104]. Za istnienie tego efektu odpowiedzialny jest mechanizm wibronowy, polegający na sprzężeniu drgań protonowych z ruchami elektronowymi w układach tetramerów wiązań wodorowych utworzonych przez zaasocjowane molekuły 7-azaindolu.

Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym *samoorganizacji izotopowej H/D* jest struktura elektronowa molekuł 7-azaindolu [124]. Elektrony obsadzające orbitale π skondensowanych pierścieni aromatycznych mogą być stosunkowo silnie delokalizowane przez drgające w mostkach wodorowych protony, co sprzyja bardziej efektywnemu sprzężeniu wibronowemu. Silne sprzężenie wibronowe typu *Herzberga-Tellera* odpowiada za pojawienie się dynamicznych oddziaływań kooperatywnych między wiązaniami wodorowymi tetrameru [97,98], które prowadzą do przyciągania się jednakowych izotopów w taki sposób, że obsadzają one cały cykl tetramerowy 7-azaindolu.

5.2. 3,5-difenylopirazol

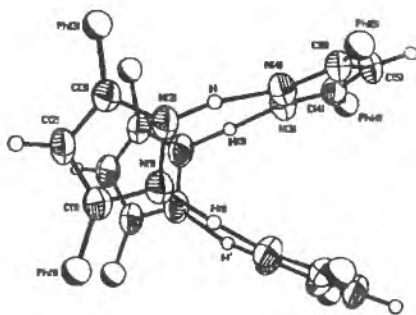
3,5-difenylopirazol został wybrany do badań ze względu na podobieństwo ułożenia molekuł w tetramerze wiązań wodorowych, do tego jakie miało miejsce dla 7-azaindolu. Dla 7-azaindolu obserwowano widmo podczerwone o podobnej strukturze subtelnej, jak dla cyklicznego dimeru wiązań wodorowych. Oddziaływanie ekscytonowe między wiązaniami wodorowymi zachodziło „boczenie” – *side-to-side*, nie przez układ elektronowy, ale niejako przez próżnię. Czy takie zachowanie jest regułą dla układów tetramerowych o tego typu rozkładzie wiązań wodorowych? Czy w przypadku 3,5-difenylopirazolu obserwować będziemy podobne, jak dla 7-azaindolu efekty spektralne? Czy zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* będzie w tym przypadku zachodziło?

Układy cyklicznych tetramerów wiązań wodorowych nie były do tej pory badane i w literaturze dotyczącej wiązania wodorowego brak jest jakichkolwiek danych na temat spolaryzowanych widm podczerwonych takich układów. Odpowiedź na postawione pytania wymaga zatem przeanalizowania uzyskanych widm podczerwonych w zakresie drgań rozciągających wiązania wodorowe zmierzone dla omawianego związku.

5.2.1. Struktura krystaliczna 3,5-difenylopirazolu

Struktura krystaliczna 3,5-difenylopirazolu została wyznaczona w 1993r. metodą dyfrakcji promieni Roentgena przez R.G. Raptisa, R.J. Staplesa, Ch. Kinga oraz J. P. Facklera z Teksasu [115,125]. Kryształy 3,5-difenylopirazolu należą do układu jednoskośnego o przestrzennej grupie symetrii $C2/c$. Komórkę elementarną charakteryzują następujące parametry sieci: $a=16,948(4)$ Å, $b=17,163$ Å, $c=17,677$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=109,59(2)^\circ$, $\gamma=90^\circ$.

Objętość komórki elementarnej to $4844(2) \text{ \AA}^3$. Na komórkę elementarną przypadają 32 cząsteczki ($Z=32$), połączone w cykliczne tetramery wiązań wodorowych. Pojedyncza komórka elementarna kryształu molekularnego zawiera zatem osiem tetramerów. Każda strukturalna jednostka tetramerowa tworzy dwunastoatomowy pierścień wiązań wodorowych N-H...N. Widok takiej struktury przedstawia rysunek 5.12.



Rys.5.12. Schemat cyklicznego tetrameru wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 3,5-difenylopirazolu

Dwa z wiązań wodorowych tworzących cykliczny tetramer są symetryczne, długości kowalencyjnych wiązań N-H wynoszą $1,443 \text{ \AA}$ oraz $1,456 \text{ \AA}$. Dwa kolejne wiązania wodorowe, których długości N-H wynoszą $1,12 \text{ \AA}$ i $1,74 \text{ \AA}$ są asymetryczne. Długości symetrycznych mostków wodorowych wynoszą średnio $2,90 \text{ \AA}$, wiązania asymetryczne są nieco krótsze a średnia odległość między donorem i akceptorem protonu wynosi średnio $2,83 \text{ \AA}$. Symetryczne wiązania wodorowe są prawie liniowe, kąt N-H...N wynosi $176(4)^\circ$. Wiązania asymetryczne są nieco bardziej zgięte, kąt N-H...N wynosi $163(3)^\circ$.

5.2.2. Wyniki badań widm podczerwonych 3,5-difenylopirazolu

5.2.2.1. Badania wstępne

Badanie własności spektralnych 3,5-difenylopirazolu rozpoczęto od pomiarów widm podczerwonych badanego związku w roztworze w niepolarnym rozpuszczalniku – CS_2 . Otrzymane widmo w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$ zaprezentowano na rys 5.13. Na przedstawionym widmie widoczna jest stosunkowo silna linia spektralna przy częstości 3452 cm^{-1} , która pochodzi od drgań wolnych, niezwiązanych grup N-H. Szerokie pasmo leżące w zakresie częstości od 2400 cm^{-1} do 3390 cm^{-1} pochodzi od drgań zaasocjowanych grup

N-H. Pasma to wydaje się być złożone z dwóch gałęzi spektralnych z których część krótkofalowa jest bardziej intensywna w porównaniu z gałęzią długofalową.

Kolejnym etapem było zmierzenie widm podczerwonych próbki 3,5-difenylopirazolu w pastylce KBr w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Uzyskane widma w zakresie częstości drgań rozciągających ν_{N-H} przedstawiono na rys 5.14. Na tym rysunku widoczne jest ponadto widmo Ramana, które stało się narzędziem do identyfikacji linii spektralnych pochodzących od drgań ν_{C-H} . Głównym wkładem zniekształcającym pasmo ν_{N-H} wiązania wodorowego pochodzącym od drgań rozciągających C-H jest linia przy częstości 3059 cm^{-1} . Porównanie widm 3,5-difenylopirazolu zmierzonych dla próbki w pastylce KBr w dwóch temperaturach (77K i 298K) ujawnia spory wpływ temperatury na strukturę widma oraz na względną intensywność poszczególnych gałęzi. Pasma to jest złożone z dwóch gałęzi spektralnych, które inaczej ewoluują z temperaturą. Podczas obniżania temperatury obserwuje się silny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, najbardziej intensywnej składowej tego pasma nawet w temperaturze pokojowej. Intensywność gałęzi krótkofalowej obniża się nieznacznie, a zatem względny stosunek intensywności obydwu gałęzi wraz z obniżaniem temperatury znacznie rośnie. Ponadto należy zauważyć, że obie gałęzie różnią się strukturą subtelną. Gałąź krótkofalowa składa się z kilku dobrze wykształconych linii widmowych, przypominających w pewnym sensie progresję *Francka-Conzona*, podczas gdy gałąź długofalowa jest bardziej zwarta, a jej struktura subtelna rozmyta.

Podobne zachowanie spektralne dotyczy widm podczerwonych 3,5-difenylopirazolu rozcieńczonego izotopowo deuterem, zmierzonego metodą pastylki KBr. Widma w zakresie częstości ν_{N-H} i ν_{N-D} w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu przedstawione są na rys. 5.15. Rozkład intensywności, struktura subtelna, a także podatność gałęzi spektralnych *szczątkowych* pasm ν_{N-H} na zmiany temperatury zostaje zachowana przy rozcieńczaniu izotopowym H/D. Pojawiające się pasmo ν_{N-D} dla próbek zawierających wiązania deuterowe pomimo tego, że jest znacznie węższe, to także wykazuje dwugałęziową strukturę. Każda z komponent pasm zarówno ν_{N-H} , jak i ν_{N-D} , ze względu na inne własności temperaturowe, jest najprawdopodobniej generowana przez innego rodzaju drgania normalne.

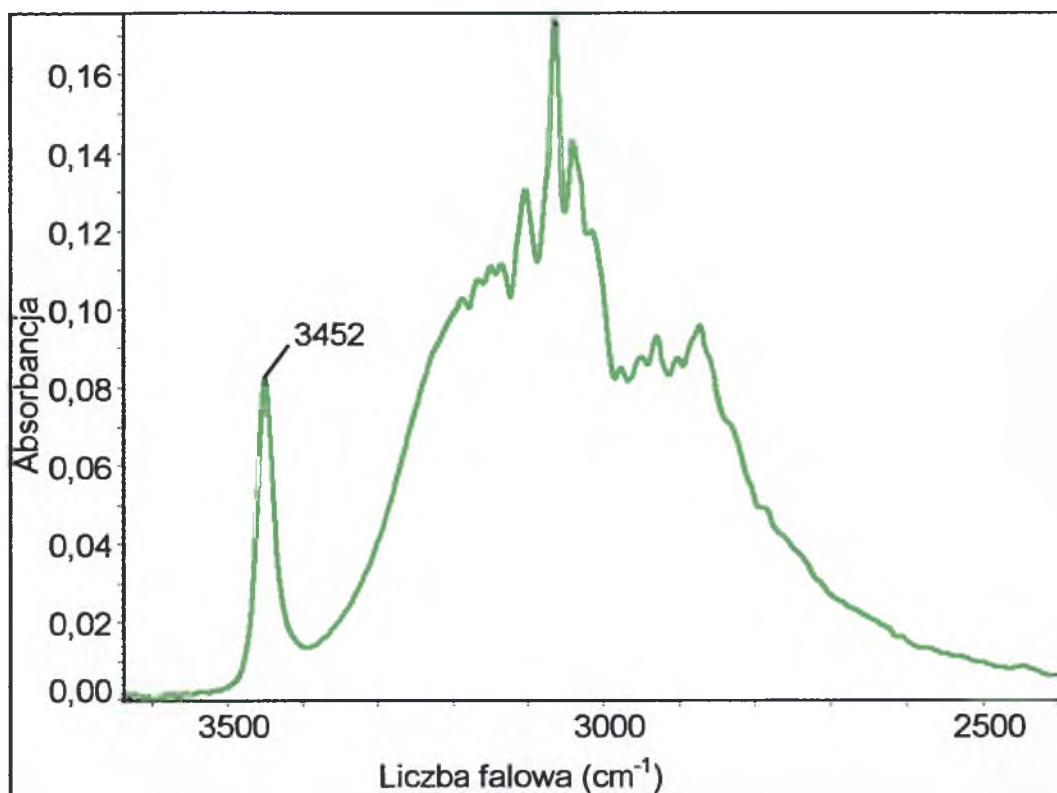
5.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów 3,5-difenylopirazolu

Kolejny etap badań własności spektralnych 3,5-difenylopirazolu polegał na pomiarach widm monokryształów czystego izotopowo, oraz po częściowej wymianie izotopowej H/D 3,5-difenylopirazolu, w świetle spolaryzowanym i w różnych temperaturach. Spolaryzowane

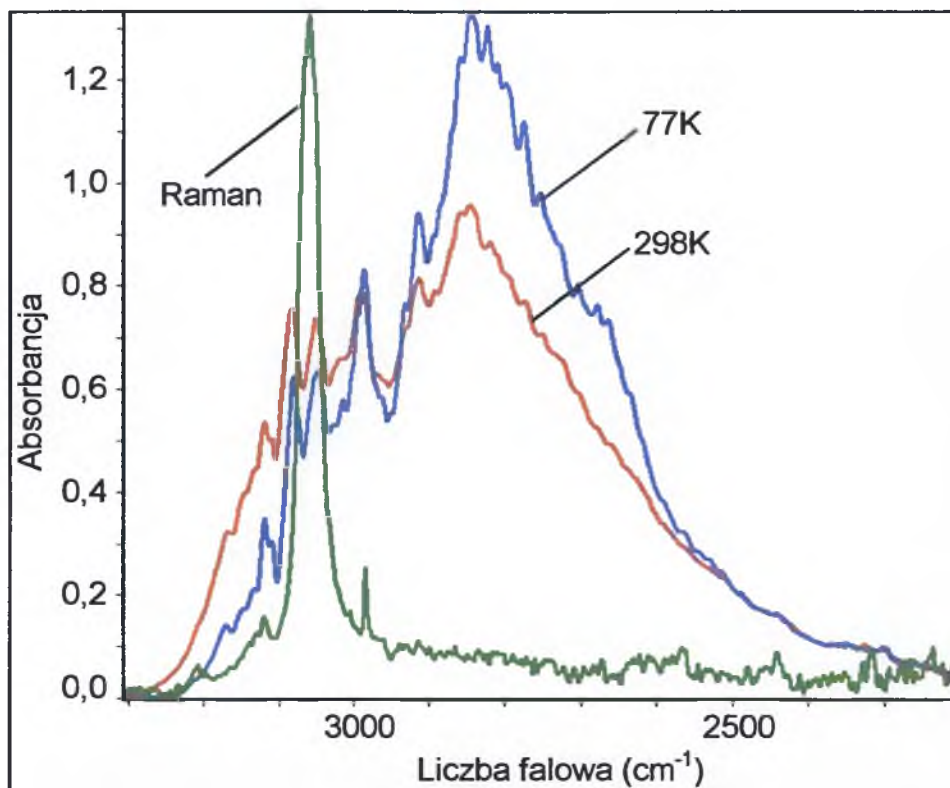
widma kryształu 3,5-difenylopirazolu (dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków polaryzacji światła podczerwonego) w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} w temperaturze pokojowej zostały przedstawione na rys. 5.16a, natomiast spolaryzowane widma tej samej próbki, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowano na rys. 5.16b.

Spolaryzowane widma monokryształów 3,5-difenylopirazolu po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawione zostały kolejno na rys. 5.17a i 5.17b.

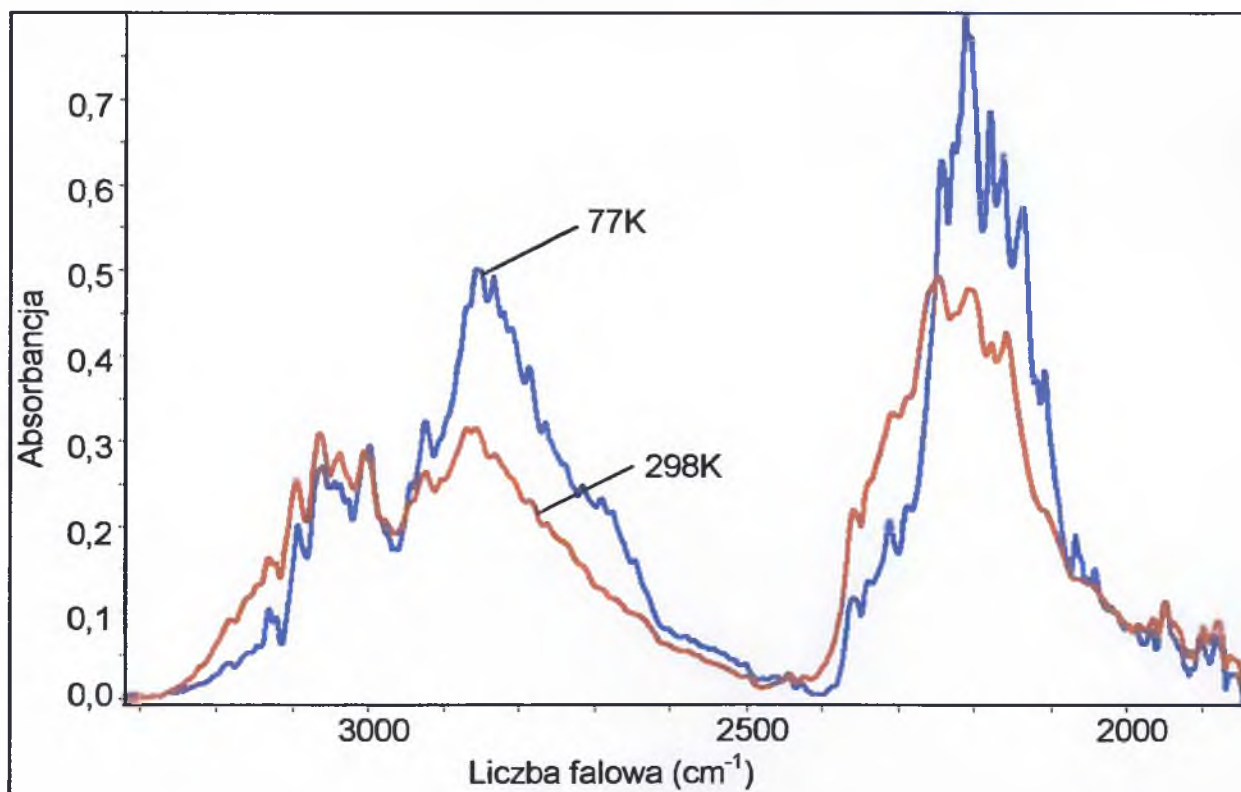
Rys. 5.18 przedstawia wpływ temperatury na najbardziej intensywną polaryzacyjną składową pasma ν_{N-H} w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu czystego izotopowo. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną *szczątkowych* pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawiono na rys. 5.19.



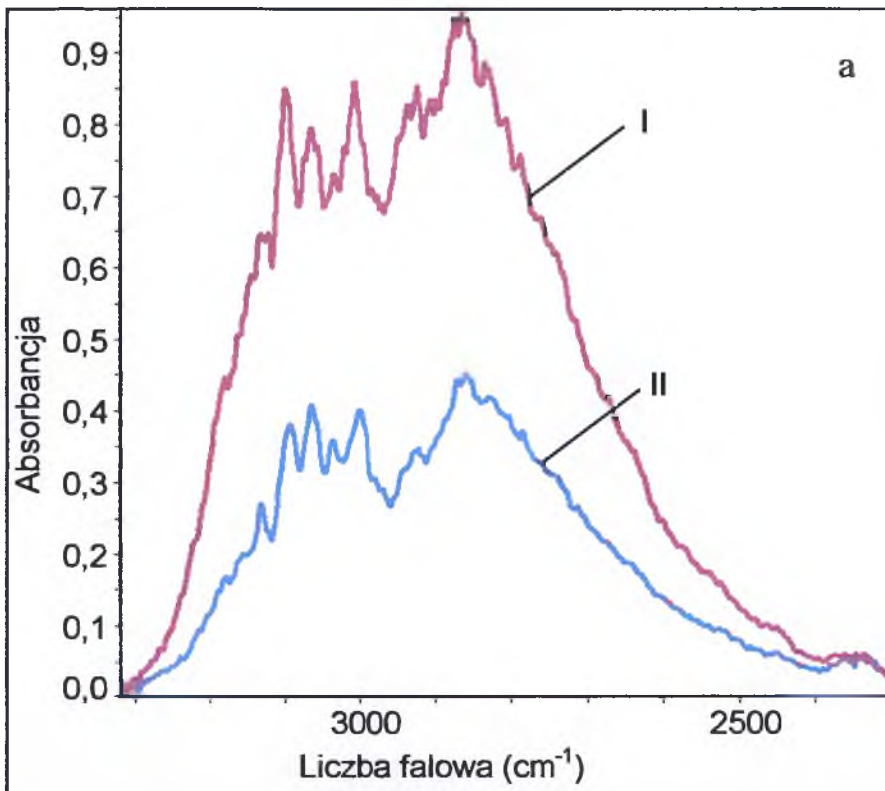
Rys. 5.13. Widmo w podczerwieni roztworu 3,5-difenylopirazolu w dwusiarczku węgla zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$. Linia spektralna leżąca przy częstości 3452 cm^{-1} jest generowana przez drgania rozciągające wolnych, niezasocjowanych grup N-H.



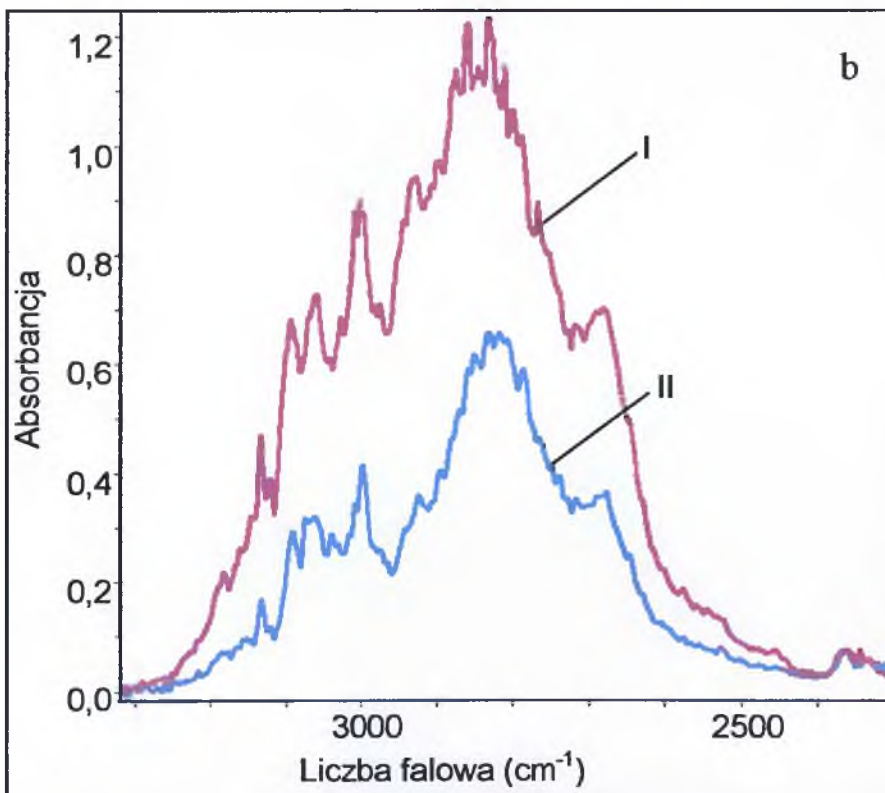
Rys. 5.14. Widmo w podczerwieni 3,5-difenylopirazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H}



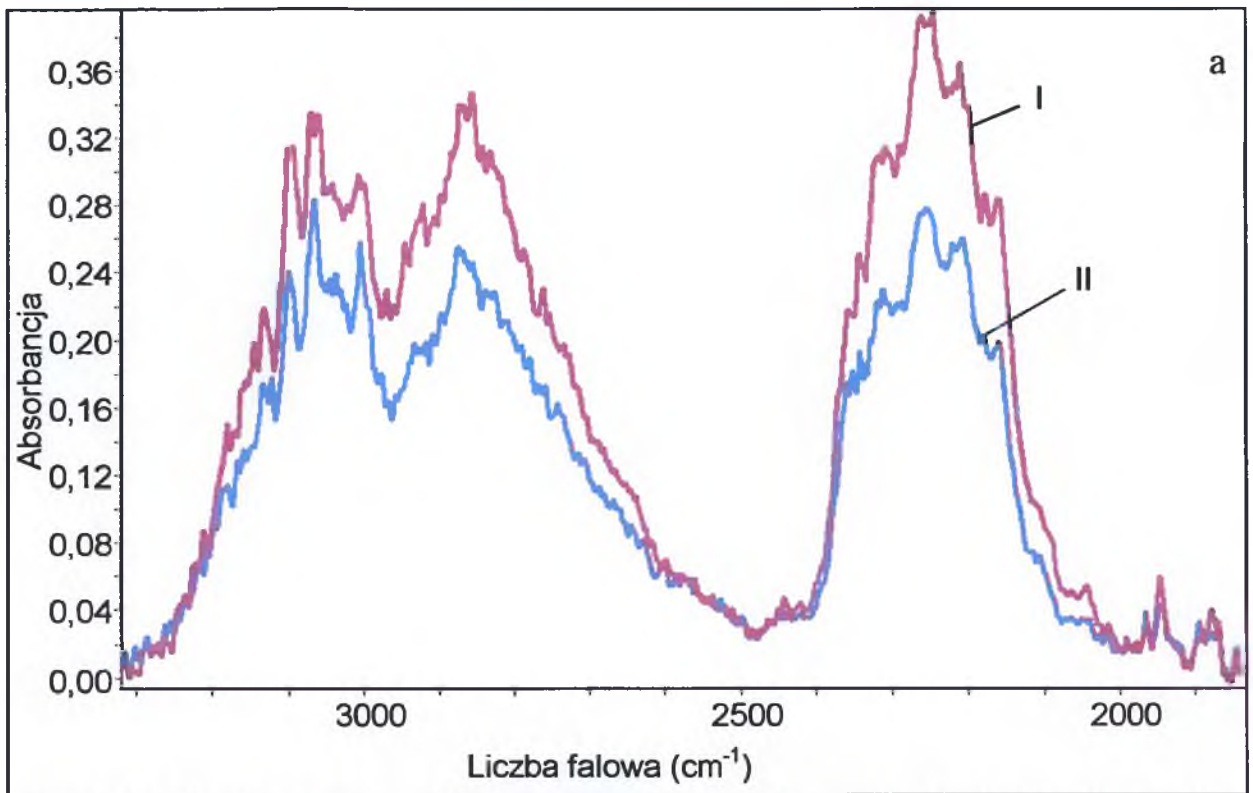
Rys. 5.15. Widmo w podczerwieni D-3,5-difenylopirazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



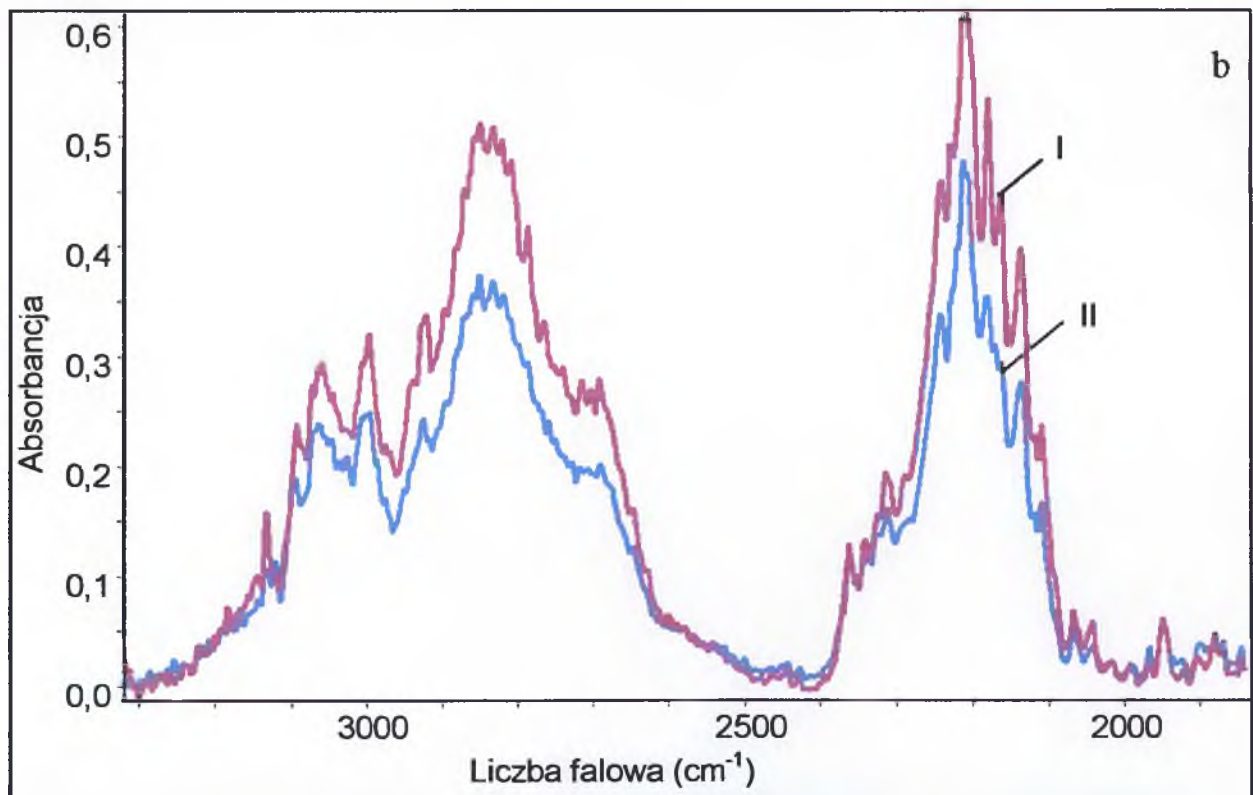
Rys.5.16a Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu 3,5-difenylopirazolu zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



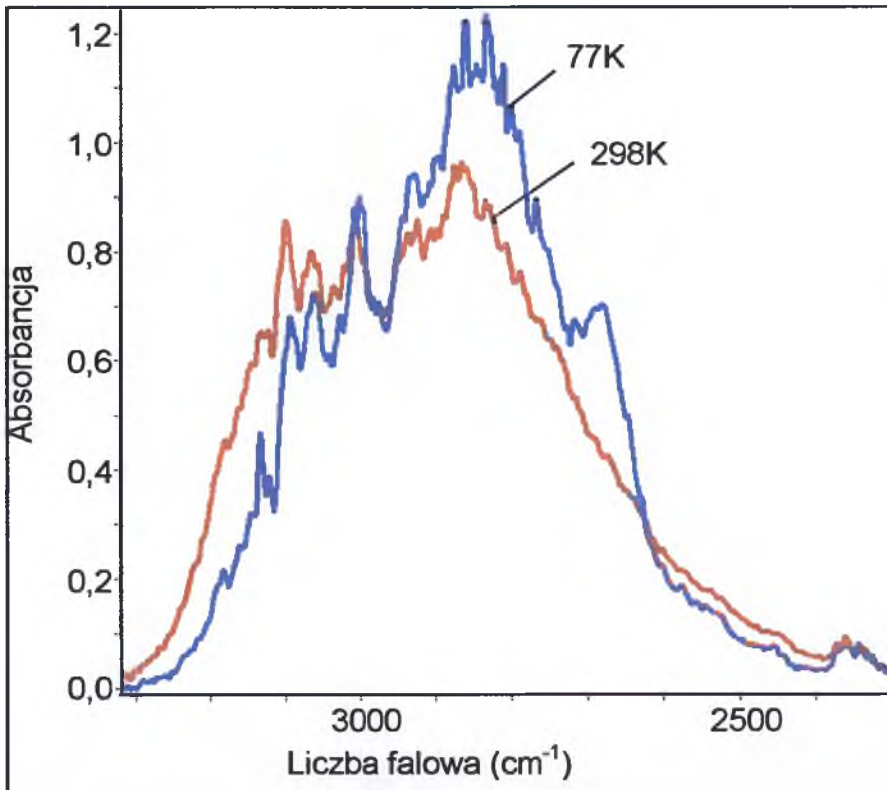
Rys.5.16b Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu 3,5-difenylopirazolu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



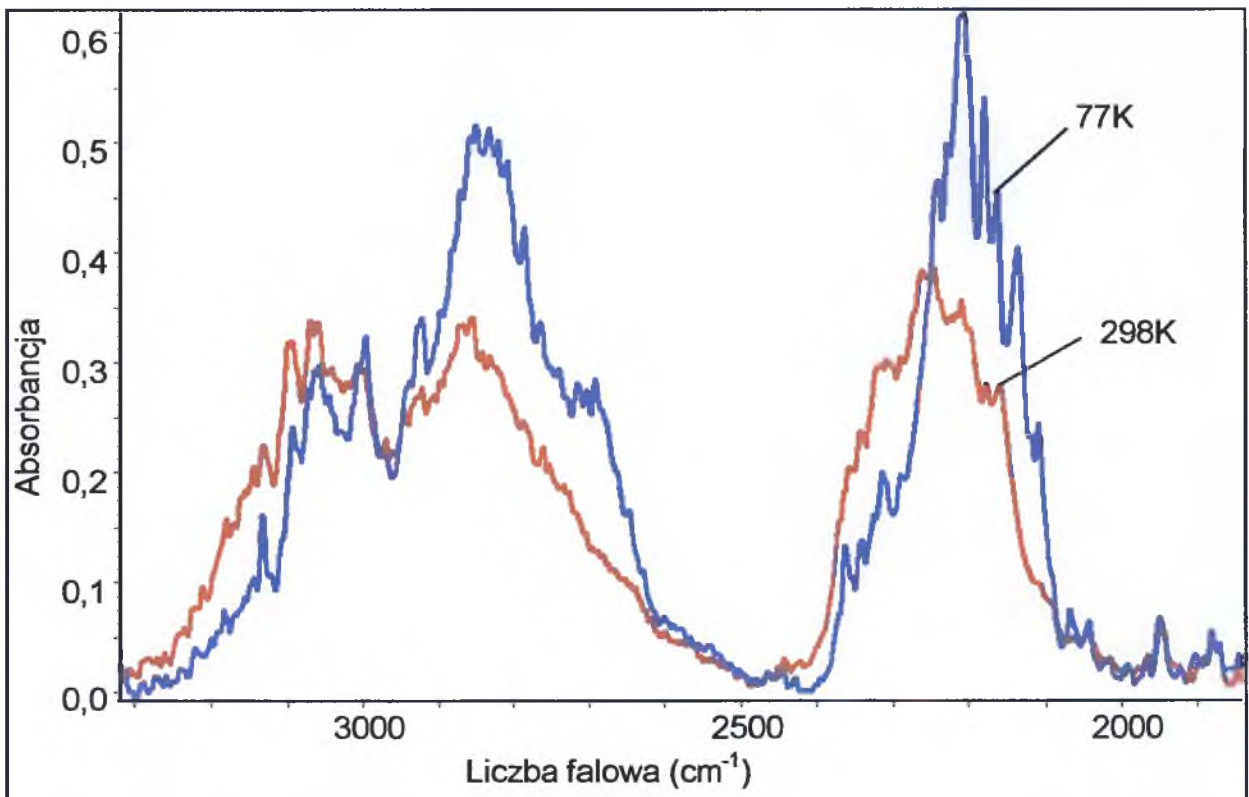
Rys.5.17a Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu D-3,5-difenylopirazolu (50%D, 50%H) zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



Rys. 5.17b Spolaryzowane widma podczerwone monokryształu D-3,5-difenylopirazolu (50%D, 50%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I - E równoległy do osi S_4 tetramerów, II - E prostopadły do osi S_4 tetramerów



Rys. 5.18. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3,5-difenylopirazolu w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} .



Rys. 5.19. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3,5-difenylopirazolu w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

5.2.2.3. Dyskusja wyników pomiarów

5.2.2.3.1. Efekty temperaturowe w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu

Efekty wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} widm monokryształów 3,5-difenylopirazolu są jakościowo podobne do efektów temperaturowych obserwowanych dla próbek polikrystalicznych. Temperatura w podobny sposób wpływa na pasma ν_{N-H} widm podczerwonych związku czystego izotopowo, jak również na *szczątkowe* pasma ν_{N-H} 3,5-difenylopirazolu po częściowej wymianie izotopowej H/D. Obniżanie temperatury wskazuje na niejednorodność pasm protonowych drgań rozciągających. Podczas chłodzenia kryształu obserwuje się wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej oraz niewielkie obniżenie intensywności gałęzi krótkofalowej pasm ν_{N-H} . Dzięki temu pogłębia się względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych. W analogiczny sposób temperatura różnicuje pasmo deuteronowych drgań rozciągających na dwie składowe, a zatem mimo tego, iż jest ono zdecydowanie węższe w porównaniu z pasmem ν_{N-H} , to także powstaje w wyniku nałożenia się dwóch spektralnych gałęzi związanych z przejściami do innych stanów energetycznych układu wiązań wodorowych. Łącznie ze zmianami intensywności obserwuje się także wyostrenie poszczególnych linii widmowych w pasmach czystym ν_{N-H} , *szczątkowym* ν_{N-H} , a także i to najwyraźniej w paśmie ν_{N-D} .

5.2.2.3.2. Efekty polaryzacyjne w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu

Efekty dichroizmu liniowego obserwowane w widmach podczerwonych 3,5-difenylopirazolu w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} wiążą się głównie z orientacją wektora pola elektrycznego światła podczerwonego E względem przestrzennie zorientowanych tetramerów w sieci krystalicznej. Gdy wektor E jest skierowany równoległe do osi tetrameru, wówczas otrzymuje się bardziej intensywną składową polaryzacyjną, natomiast dla orientacji prostopadłej do tego kierunku rejestruje się niższą komponentę widma. W zakresie częstości pasma ν_{N-H} w widmach podczerwonych kryształu 3,5-difenylopirazolu obserwuje się efekty dichroizmu liniowego różnicujące obydwie składowe pasma. Stosunek intensywności gałęzi długofalowej do intensywności gałęzi krótkofalowej pasma ν_{N-H} jest inny dla obydwu kierunków wzbudzenia wibracyjnego momentu przejść.

Zmierzone efekty temperaturowe i polaryzacyjne w widmach kryształów omawianego związku różnicują pasmo ν_{N-H} na takie same komponenty. Nie ulega zatem wątpliwości, że pasmo protonowych drgań rozciągających 3,5-difenylopirazolu ma skomplikowaną naturę i jest złożone z dwóch gałęzi generowanych poprzez wzbudzenie innego rodzaju drgań.

5.2.2.3.3. Efekty izotopowe H/D w widmach kryształów 3,5-difenylopirazolu

Po częściowej wymianie izotopowej H/D obserwowany jest w widmach podczerwonych 3,5-difenylopirazolu typowy efekt izotopowy H/D polegający na pojawieniu się nowego pasma o mniejszej szerokości połówkowej leżącego przy częstościach niższych względem pasma ν_{N-H} ok. 1,35 razy, które odpowiada drganiom rozciągającym mostki deuteronowe. Na szczególną uwagę zasługuje jednak niekonwencjonalny efekt izotopowy H/D, który polega na braku zmian kształtów pasm protonowych drgań rozciągających wraz z rosnącym stopniem wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych w sieci krystalicznej. W *szczątkowych* pasmach w dalszym ciągu wyróżnić można bardziej intensywną gałąź długofalową o zwartej strukturze oraz niższą gałąź krótkofalową z dobrze wykształconą progresją liniową. Nie tylko zostaje zachowana struktura subtelna pasm ν_{N-H} , ale także *szczątkowe* pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} wykazują podobne własności spektralne, zarówno temperaturowe, jak i polaryzacyjne.

Z powyższych faktów doświadczalnych wynika obecność zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D*, czyli zachodzi nielosowy rozkład jednakowych izotopów wodoru między wiązania wodorowe w sieci krystalicznej 3,5-difenylopirazolu. Protony i deuterony dzięki działaniu swoistego rodzaju sił przyciągających pozostają, nawet przy bardzo dużej wymianie izotopowej H/D, w swoim najbliższym sąsiedztwie. Wymiana dotyczy całego pierścienia tetramerowego, gdyż gdyby tak nie było, widmo podczerwone w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających musiałoby ulec zmianie wraz z rozcieńczaniem izotopowym H/D, gdyż zostałyby naruszona symetria lokalna tetrameru. Tetramer obsadzony różnymi izotopami ma inną symetrię niż tetramer symetryczny o takim samym składzie izotopowym.

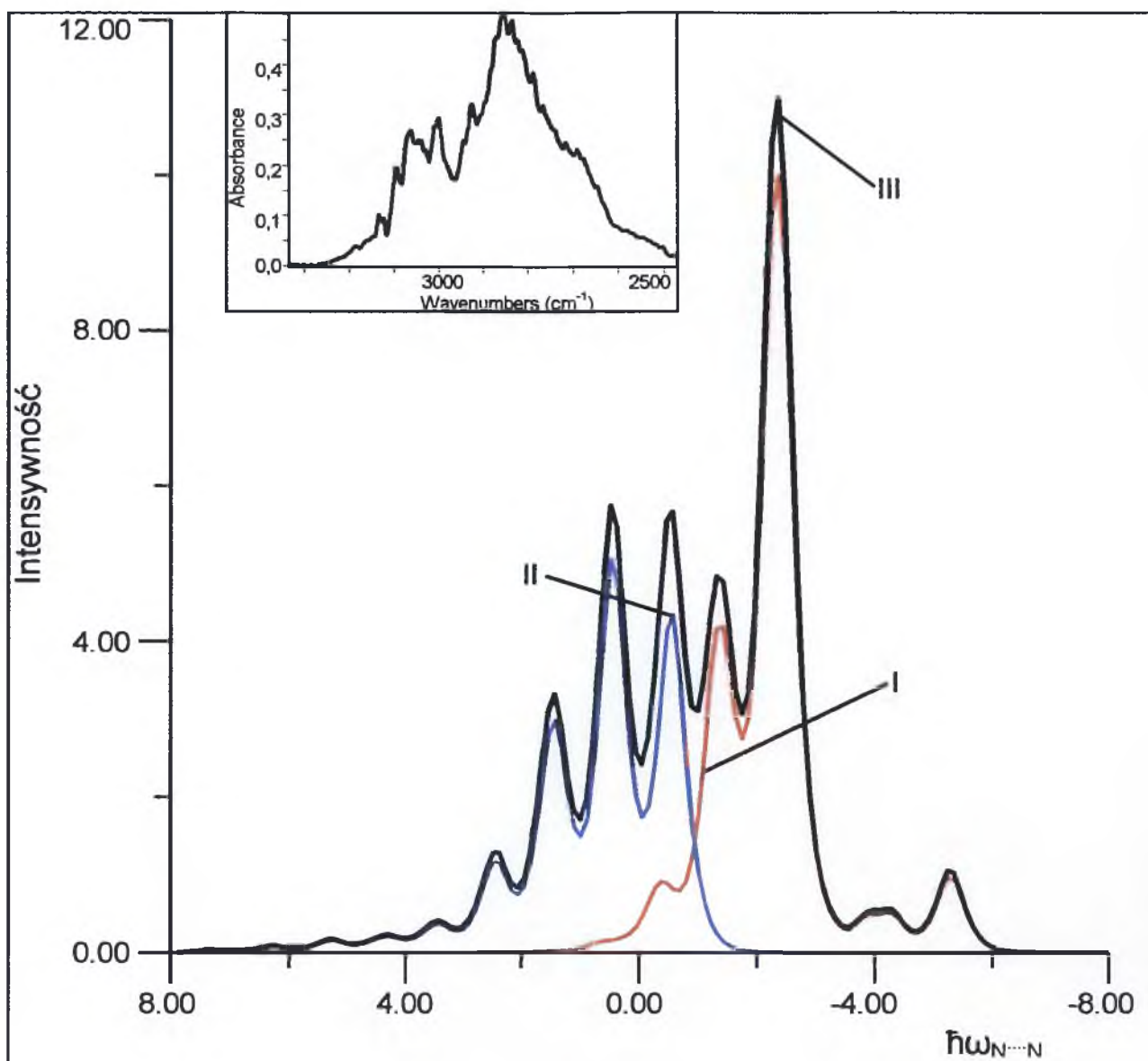
5.2.3. Obliczenia modelowe kształtów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

Uzyskane i zaprezentowane widma podczerwone 3,5-difenylopirazolu dalece przypominają rozkładem intensywności, strukturą subtelną, a także własnościami spektralnymi zmierzone wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego i opublikowane wyniki dotyczące widm układów molekularnych o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych [99,102,103,108]. W układach idealnie osiowych wiązań wodorowych połączonych łańcuchowo intensywna gałąź leżąca przy niższych częstościach odpowiada przejściu dozwolonemu przez reguły symetrii, natomiast gałąź leżąca przy wyższych częstościach w widmie podczerwonym jest zabroniona przez wibracyjne reguły wyboru dla przejść w podczerwieni i dozwala się poprzez mechanizm wibronowy. W przypadku 3,5-difenylopirazolu układ wiązań wodorowych tetrameru nie jest liniowy, wiązania wodorowe połączone są ze sobą tworząc silnie powyginany *zyg-zag*, dzięki czemu gałąź krótkofalowa jest dozwolona. Aby potwierdzić, że najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych omawianego układu dotyczą sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych w obrębie łańcucha, należy podjąć próbę odtworzenia kształtów konturów pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} .

Obliczenia modelowe zostały przeprowadzone w ramach teorii *silnego sprzężenia* w przybliżeniu liniowego dimeru wiązań wodorowych N-H...N. Obliczenia te pozwalają jedynie określić częstości pików spektralnych oraz rozkład intensywności, natomiast model ten jest zbyt mocno uproszczony, aby umożliwiał idealne odtworzenie kształtu badanego pasma.

W ramach obliczeń modelowych zakładamy, że pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} generowane są przez wzbudzenie dwóch rodzajów drgań: drgania pełnosymetrycznego tzw. drgania *w fazie*, podczas którego wibracyjny moment przejścia jest spolaryzowany wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych oraz drgania niepełnosymetrycznego, tzw. drgania *w przeciwfazie*, które powoduje zmianę wibracyjnego momentu przejścia prostopadle do łańcucha wiązań wodorowych.

Odtworzenie, w oparciu o model *silnego sprzężenia*, kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} , obserwowanych w widmach podczerwonych 3,5-difenylopirazolu, zmierzonych metodą pastylek KBr, przedstawiają kolejno rys. 5.20 i 5.21.



Rys. 5.20. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego pasma ν_{NH} z widma 3,5-difenylopirazolu w pastylce KBr. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych:

I – gałąź generowana przez pełnosymetryczne drgania *w fazie*;

II – gałąź generowana przez niepełnosymetryczne drgania *w przeciw-fazie*;

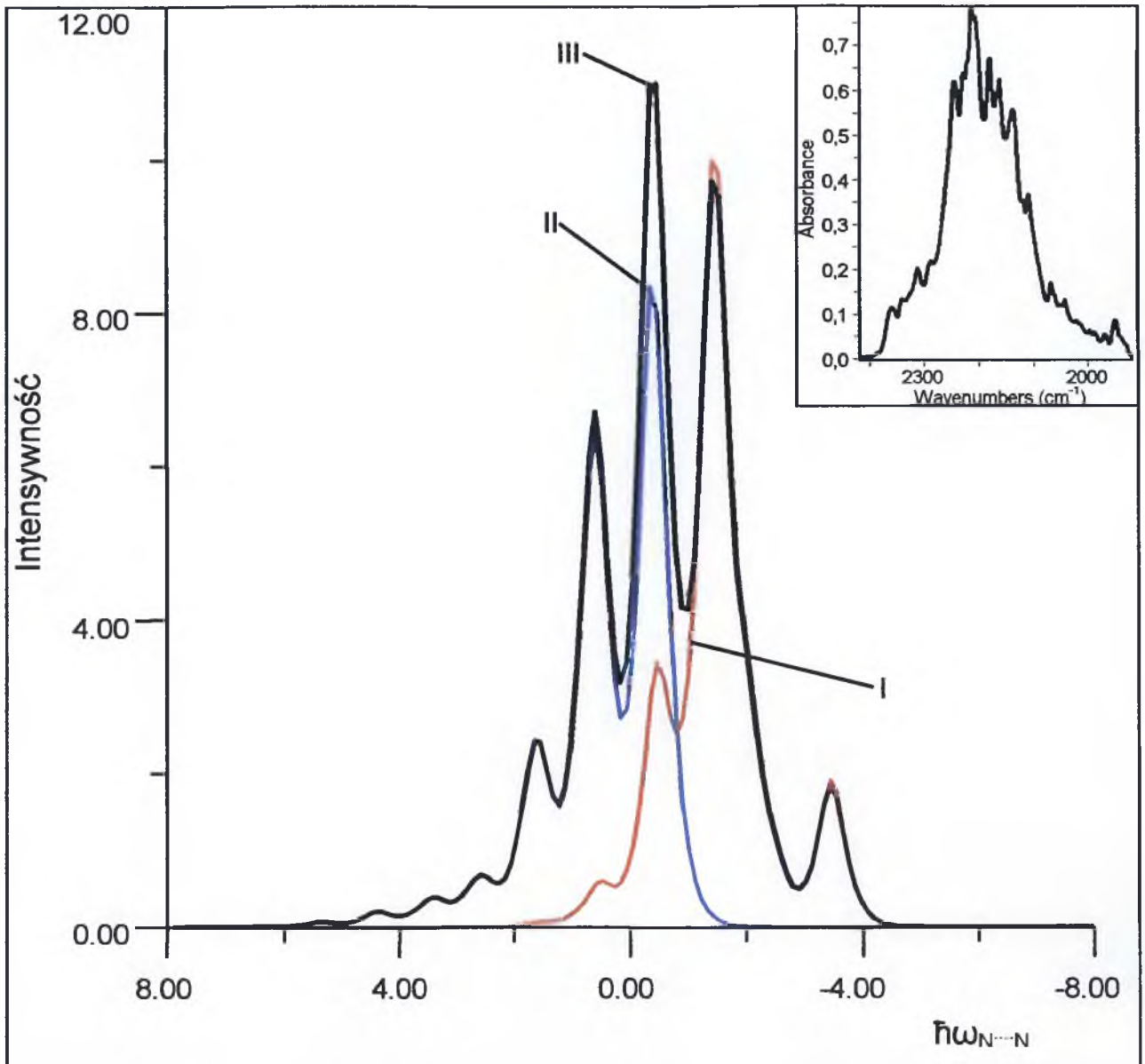
III – superpozycja gałęzi spektralnych I i II.

Parametry sprzężenia: $b_{\text{H}} = 1.2$; $C_0 = 1.5$; $C_1 = -0.3$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.8$, $\Omega_{\text{N}\dots\text{N}} = 85\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{\text{N}\dots\text{N}}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



Rys. 5.21. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego pasma ν_{ND} z widma 3,5-difenylopirazolu w pastylce KBr. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- I – gałąź generowana przez pełnosymetryczne drgania *w fazie*;
- II – gałąź generowana przez niepełnosymetryczne drgania *w przeciw-fazie*;
- III – superpozycja gałęzi spektralnych I i II.

Parametry sprzężenia: $b_D = 1.2$; $C_0 = 0.9$; $C_1 = 0.3$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.7$, $\Omega_{N...N} = 55\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...N}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w prawym górnym rogu.

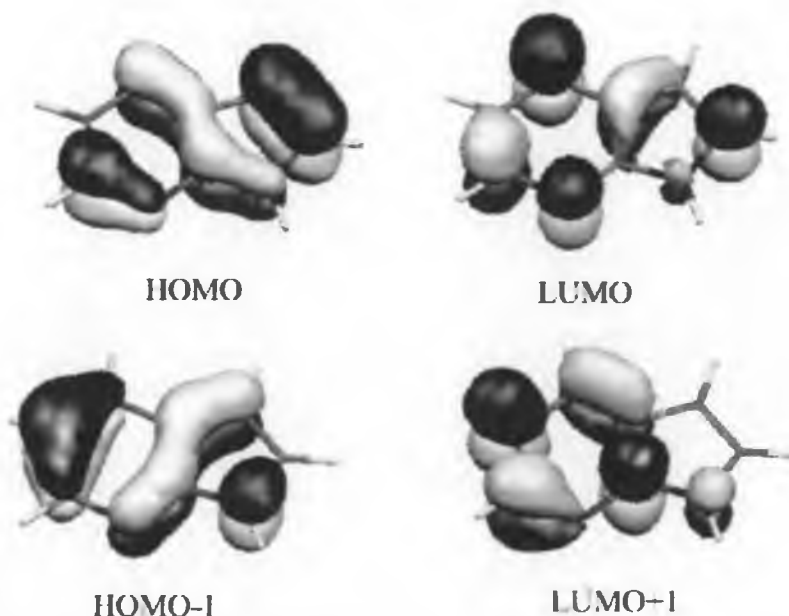
W ramach teorii *silnego sprzężenia* [70,71,121] dla przyjętego modelu liniowego dimeru wiązań wodorowych N-H...N udało się w sposób przekonywujący odtworzyć strukturę subtelną pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} widm podczerwonych 3,5-difenylopirazolu. A zatem widma podczerwone badanego związku są generowane przez sąsiadujące ze sobą wiązania wodorowe w łańcuchu, inaczej niż w przypadku omówionych wcześniej widm 7-azaindołu.

Dla układów o typowym łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych, które generują widma podczerwone charakterystyczne dla łańcuchów (bardziej intensywna gałąź dozwolona o zwartej strukturze leżąca po stronie częstości niższych, a gałąź zabroniona po stronie wyższych częstości ma strukturę regularnej progresji i niższą intensywność), jeśli zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D zachodzi, to grupowanie się jednakowych izotopów zachodzi na pewnych fragmentach łańcuchów, tzw. domenach [102,103,105,108]. Wystarczy bowiem, aby odcinek łańcucha zawarty w jednej komórce elementarnej obsadzony był jednakowymi izotopami, aby zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D przejawiało się w obserwowanych efektach spektralnych w widmach podczerwonych. Skoro obserwuje się niezmienność kształtów pasm generowanych przez drgania rozciągające N-H oraz N-D mostków wodorowych 3,5-difenylopirazolu wraz z rosnącym stopniem wymiany izotopowej H/D, a widmo generowane jest przez łańcuchowy układ wiązań wodorowych, to grupowanie się jednakowych izotopów obejmować powinno cały cykl tetramerowy, gdyż tylko w takiej sytuacji zostanie zachowana symetria jednostki strukturalnej odpowiedzialnej za generowanie widma. Jedynie w takim przypadku możliwa jest niezmienność kształtu omawianych pasm wiązania wodorowego mierzonych dla próbek o różnym stosunku ilościowym wodoru/deuteru.

5.3. Cykliczne tetrametry wiązań wodorowych - podsumowanie

Układy tetramerowe pomimo podobieństwa geometrii rozkładu wiązań wodorowych mogą generować dwojakiego rodzaju widma podczerwone w zakresie częstości drgań rozciągających X-H lub X-D. Cykl tetrameru 7-azaindołu o symetrii lokalnej S_4 jest podobny do cyklu 3,5-difenylopirazolu. W obydwu przypadkach mamy do czynienia z wiązaniami N-H...N o podobnej długości. W 3,5-difenylopirazolu wiązania wodorowe są jedynie nieco bardziej rozchylone. Czy tak niewielki czynnik strukturalny różniący obydwa omawiane tetramery byłby odpowiedzialny za zupełnie odmienny charakter generowanych przez te układy widm podczerwonych wiązań wodorowych? A może obserwowane różnice są powodowane przez strukturę elektronową zaasocjowanych molekuł? Donorem protonu w przypadku 7-azaindołu jest atom azotu należący do pierścienia pirolowego, a akceptorem

atom azotu wchodzący w skład pierścienia pirydynowego. Natomiast molekule 3,5-difenylopirazolu są połączone w tetramer poprzez wiązania wodorowe, w których atomy azotu będące donorem i akceptorem protonu są składnikami tego samego pierścienia aromatycznego. Sprężenie elektronowo-oscyłacyjne poprzez dwa nierównocenne pierścienie aromatyczne może być utrudnione. Sprężenie to zależy m.in. od polaryzacji chmury elektronowej wiązań wodorowych i zaosocjowanych cząsteczek przez poruszające się protony. Im bardziej labilne elektrony zawierają cząsteczki powiązane wodorowo, tym łatwiej zachodzą zaburzenia wywierane na strukturze elektronowej [73]. Istotna jest różnica energii między orbitalem antywiążącym (*LUMO*) do którego następuje wzbudzenie, a orbitalem stanu podstawowego (*HOMO*). Kształty orbitali *HOMO* i *LUMO* oraz *HOMO-1* i *LUMO+1* dla 7-azaindolu zostały przedstawione na rys. 5.22 [124].



Rys. 8.22 Kształty orbitali molekularnych uczestniczących w przejściu $\pi\pi^*$ dla 7-azaindolu

Z rys. 8.22 wynika, że atom azotu pierścienia pirolowego, który jest donorem protonu w wiązaniach wodorowych i atom azotu pierścienia pirydynowego, czyli akceptora protonu nie są ze sobą bezpośrednio związane chmurą elektronową, czyli nie są połączone łatwo polaryzowalnymi elektronami π . „Luki” chmury elektronowej utrudniają efektywną polaryzację elektronów przez drgające protony, a to jest najbardziej prawdopodobną przyczyną nieefektywności sprzężeń wibronowych typu *Herzberga-Tellera* w łańcuchu czterech wiązań wodorowych w 7-azaindolu. Prawdopodobnie struktura elektronowa (nieciągłość chmury elektronowej między donorem i akceptorem protonu) oraz czynnik

geometryczny (większa odległość między wiązaniami wodorowymi rozmieszczonymi bocznie w 3,5-difenylopirazolu) są przyczyną różnic w obserwowanych widmach obydwu układów tetrametrowych. Różnice te wynikają z innego rodzaju oddziaływań ekscytonowych w tych układach - w 7-azaindolu najsilniejsze oddziaływanie ekscytonowe jest typu *side-to-side*, natomiast w 3,5-difenylopirazolu jest typu *head-to-tail*, czyli jest przenoszone wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych.

Potwierdzenie powyższej hipotezy o naturze mechanizmu generowania widm podczerwonych w układach wiązań wodorowych wymaga przeanalizowania kolejnych układów molekularnych wybranych do badań na potrzeby mojej pracy doktorskiej.

ROZDZIAŁ 6

CYKLICZNE DIMERY WIĄZAŃ WODOROWYCH

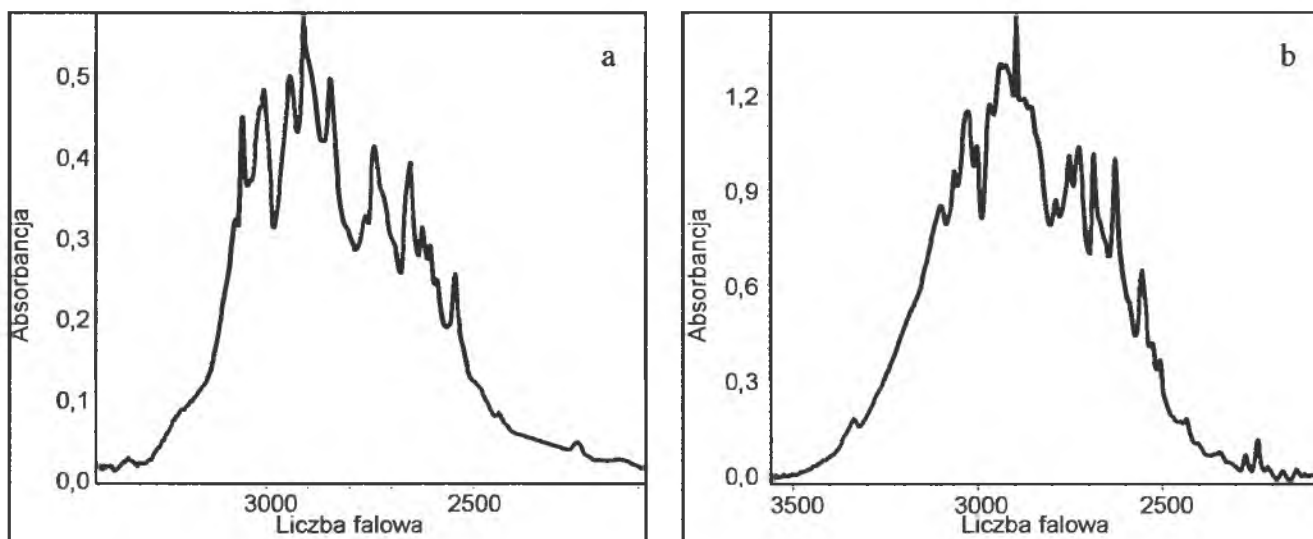
Dimery wiązań wodorowych są to układy, które od samych początków badań problematyki wiązania wodorowego były obiektem zainteresowania naukowców pod kątem doświadczalnym, jak i teoretycznym. Olbrzymia ilość prac badawczych prowadzonych nad tym najprostszym układem molekularnym znajduje swoje odzwierciedlenie w literaturze [10,12-17,126]. W oparciu o dane doświadczalne, na przestrzeni dziesiątków lat powstawały kolejne teorie tłumaczące nie tylko samą naturę wiązania wodorowego, ale także mechanizmy generowania efektów spektralnych obserwowanych w widmach podczerwonych dimerów wiązań wodorowych. Pierwsza ilościowa teoria widm podczerwonych dimerów wiązań wodorowych – teoria Witkowskiego i Marechala – pojawiła się w połowie lat sześćdziesiątych [70,71]. Dotyczyła ona dimerów kwasów karboksylowych. Przez kolejne lata teoria ta była modyfikowana, a także powstawały nowe niezależne teorie tłumaczące różne zagadnienia fizykochemii wiązań wodorowych łączących dwie zasocjowane w cykliczny, centrosymetryczny układ cząsteczki [81-87, 94,97,127].

Wydawać by się mogło, że dzięki wieloletnim badaniom, natura wiązań wodorowych cyklicznego centrosymetrycznego dimeru została już całkowicie poznana zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie i, że nic nowego już w tej dziedzinie nie da się zrobić. Czy rzeczywiście tak jest...?

6.1 Typowe widmo podczerwone cyklicznego dimeru wiązań wodorowych

Na podstawie szeroko prowadzonych badań w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego oraz dużej liczby publikacji w światowej literaturze dotyczących widm podczerwonych cyklicznych, centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych

[6,10-13,96,110,128-132] wiadomo, że pasmo protonowych drgań rozciągających ma niejednorodną naturę. Za powstawanie tego pasma odpowiedzialne są dwa rodzaje przejść, z których każde generuje odrębną gałąź spektralną. Gałęzie te niewiele różnią się energią, leżą blisko siebie na widmie i tworzą pasmo protonowych drgań rozciągających. Gałąź leżąca przy wyższych częstościach powstaje dzięki drganiom niepełnosymetrycznym, które związane są z przejściami do stanu o symetrii A_u . Z kolei gałąź leżąca przy niższych częstościach związana jest z pełnosymetrycznym ruchem protonów w cyklicznym centrosymetrycznym dimerze. Odpowiada ona zabronionym regułami symetrii przejściom do stanu wzbudzonego A_g . Przejście to zostaje uaktywnione dzięki wibronowemu sprzężeniu protonowych drgań rozciągających z ruchami elektronów w mostkach wodorowych dimeru. Jest to opisane w literaturze zjawisko łamania dipolowych oscylacyjnych reguł wyboru dla przejść w podczerwieni [94].



Rys. 6.1. Typowe podczerwone widma dimerów wiązań wodorowych, zmierzone w pastylce KBr w temperaturze ciekłego azotu w zakresie częstości pasm ν_{O-H}

- a. widmo podczerwone kwasu 1-naftylooctowego
 b. widmo podczerwone kwasu β -hydromukonowego

Krótkofalowa gałąź pasma protonowych drgań rozciągających w widmie podczerwonym cyklicznych centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych ma zazwyczaj zwartą strukturę subtelną i większą intensywność integralną w porównaniu z długofalową częścią omawianego pasma. Gałąź niskoenergetyczna pojawiająca się na widmie dzięki wibronowemu mechanizmowi promocji przejścia zabronionego [94] składa się zwykle z dobrze rozdzielonych linii spektralnych, przypominając progresję *Francka-Condon* typową dla widm elektronowych. Czerpie ona swoją intensywność od przejść dozwolonych

do stanu A_u , uzyskując podobne efekty polaryzacyjne. Efekty polaryzacyjne różnicują obydwie gałęzie spektralne w niewielkim, lecz mierzalnym stopniu. Z identyczną sytuacją mamy do czynienia w przypadku pasm deuteronowych drgań rozciągających

W cyklicznych centrosymetrycznych dimerach występują silne oddziaływania kooperatywne, które prowadzą do tworzenia się, podczas rozcieńczania izotopowego próbki deuterem, w dominującej większości dimerów zawierających identyczne izotopy wodoru w obydwu mostkach wodorowych. Zjawisko to, tzw. *samoorganizacja izotopowa H/D*, odkryte i przebadane eksperymentalnie w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, jest cechą wszystkich dotychczas analizowanych dimerów wiązań wodorowych [128-131]. Jego szczegółowa analiza doprowadziła do teoretycznego wyjaśnienia podstaw mechanizmu omawianego procesu w 2003r. przez H.T. Flakusa [97].

Przedstawiona powyżej kolejność gałęzi i opisane własności spektralne pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających mostków wodorowych obserwowane były w przebadanych wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego ok. 40 układach centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych [128-131]. Wydawałoby się zatem, że dzięki wieloletnim badaniom natura wiązań wodorowych układów dimerowych została już całkowicie poznana i nie wymaga dalszych badań. Czy jednak wszystkie układy dimerowe zachowują się regularnie i generują widma podczerwone w zakresie pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} zawsze o podobnym rozkładzie intensywności i czy widma te wykazują identyczne własności spektralne?

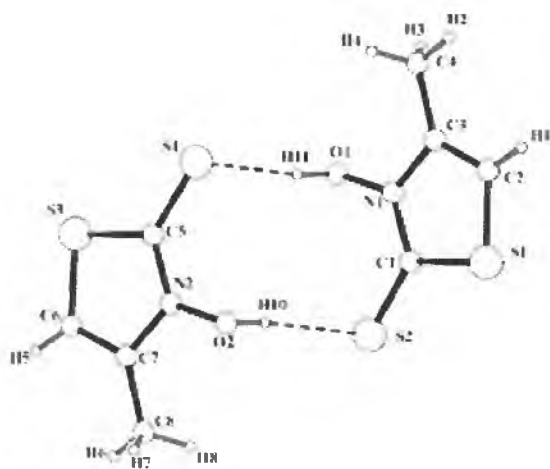
6.2. 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotion (3H4MTT)

3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotion jest układem molekularnym, tworzącym dimery o specyficznej geometrii rozkładu atomów tworzących dimerowy cykl wiązania wodorowego [133]. Ze względu na szczególną geometrię oraz samą wielkość pierścienia (buduje go 10 atomów różnych pierwiastków), a także i długość wiązań wodorowych, dzięki którym molekuly związane są w dimer (wiązania O-H...S mają zazwyczaj długość ok. 3 Å) układ ten wydaje się być wyjątkowo istotnym w zrozumieniu natury wzajemnych oddziaływań *ekscytonowych* w układach wiązań wodorowych.

6.2.1. Struktura krystaliczna 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotionu

Struktura krystaliczna 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotionu (3H4MTT) została zmierzona i opublikowana w 2000 roku przez A.D. Bond, N. Feeder, S.J. Teat i W. Jones [133]. Jednakże, ze względu na zbyt ubogie informacje zawarte w tym artykule na temat geometrii wiązań wodorowych, struktura została zmierzona powtórnie przez dr hab. Joachima Kusza z Zakładu Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, przy użyciu dyfraktometru Xcalibur 3 CCD Oxford Diffraction.

3H4MTT należy do krystalograficznego układu ortorombowego o grupie symetrii przestrzennej $Pbca$. Parametry geometryczne komórki elementarnej wyznaczone w temperaturze 293K wynoszą $a=6,59996(2)\text{Å}$, $b=13,4614(7)\text{Å}$, $c=28,1964(8)\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, objętość komórki elementarnej jest równa $2504,96\text{Å}^3$. Na jedną komórkę krystalograficzną przypada 16 cząsteczek ($Z=16$). Molekuły są zaasocjowane w pseudo-centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych (rys.6.3.1) poprzez wiązania O-H...S, czyli na jedną komórkę elementarną przypada osiem takich dimerów.



Rys.6.2. Struktura dimeru 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotionu w sieci krystalicznej

Długości wiązań wodorowych oraz kąty donor-wodór-akceptor przedstawione są w tabeli 6.1, a geometria całego pierścienia dimeru wiązań wodorowych została przedstawiona w tabeli 6.2.

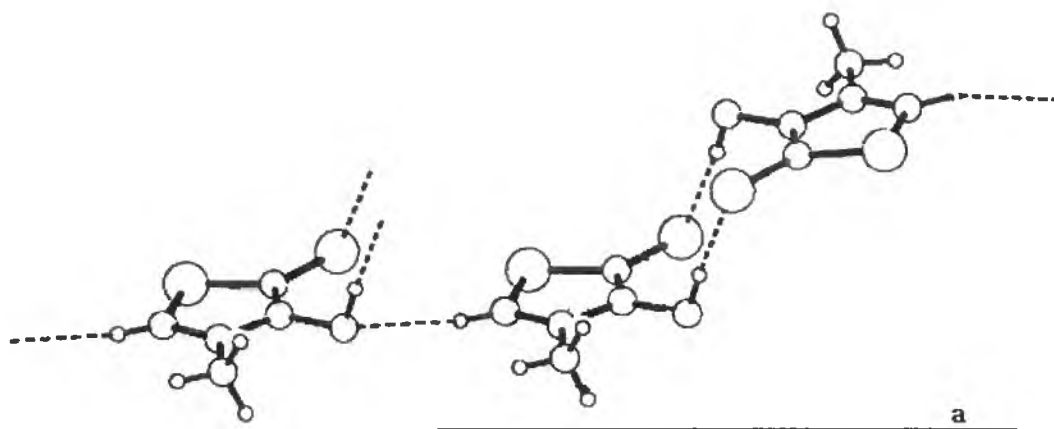
Tabela 6.1

D—H····A	d(D—H)	D(H····S)	D(D····A)	<DHA
O1—H11····S4	0,896	2,170	3,059	171,52
O2—H01····S2	0,873	2,220	3,082	170,42
C2—H1····O2a	0,930	2,576	3,454	157,56

Tabela 6.2

Długości wiązań [Å]		Kąty [°]	
C5—S4	1,682	C5—S4····H11	100,17
S4····H11	2,170	S4····H11—O1	171,47
H11—O1	0,896	H11—O1—N1	106,45
O1—N1	1,384	O1—N1—C1	120,99
N1—C1	1,348	N1—C1—S2	128,26
C1—S2	1,676	C1—S2····H10	98,58
S2····H10	2,218	S2····H10—O2	170,38
H10—O2	0,873	H10—O2—N2	106,39
O2—N2	1,384	O2—N2—C5	121,19
N2—C5	1,341	N2—C5—S4	127,58

Wiązania wodorowe w komórce elementarnej rozmieszczone są w przybliżeniu wzdłuż osi krystalicznej *b*. Ponadto dimery wiązań wodorowych w kryształ 3H4MTT powiązane są w łańcuchy, poprzez słabe wiązania wodorowe C2-H1...O2, biegnące równoległe do osi krystalicznej *a*, co przedstawia rys.6.3.



Rys.6.3. Ułożenie dimerów 3H4MTT w sieci krystalicznej (rzut wzdłuż osi krystalicznej *a*)

6.2.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3H4MTT

6.2.2.1. Badania wstępne

Wstępne badania polegały na pomiarze widma podczerwonego czystego izotopowo 3H4MTT w roztworze w czterochlorku węgla. Otrzymane widmo w zakresie pasm protonowych drgań rozciągających wiązań wodorowych w dimerach 3H4MTT przedstawiono na rys. 6.4.

Rys. 6.5 przedstawia widma w zakresie częstości pasm ν_{O-H} zmierzone dla polikrystalicznej próbki 3H4MTT w pastylce KBr w temperaturach 298K i 77K, natomiast na rys. 6.6 pokazano analogiczne widma częściowo podstawionej deuterem w wiązaniu wodorowym próbki w zakresie częstości pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} . Częstość drgań rozciągających C-H leży w zakresie częstości pasma pochodzącego od drgań rozciągających mostek wodorowy, zatem do analizy widma wiązania wodorowego konieczna jest identyfikacja linii pochodzących od drgań C-H. W związku z tym na rys. 6.5 zostało naniesione widmo Ramana obrazujące częstości drgań rozciągających C-H badanego układu molekularnego.

Widmo wiązania wodorowego w 3H4MTT, zmierzone w roztworze w CCl_4 , składa się z dwóch gałęzi spektralnych: gałęzi krótkofalowej leżącej w zakresie częstości $2800-3300\text{ cm}^{-1}$ i gałęzi długofalowej leżącej odpowiednio w zakresie $2450-2800\text{ cm}^{-1}$. Linia spektralna leżąca przy częstości 3124 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających wiązania C-H, co potwierdza widmo Ramana pokazane na rys. 6.5. Na widmie nie jest widoczne pasmo pochodzące od wolnych grup O-H (leżałoby ono przy ok. 3000 cm^{-1}), stąd wniosek, że w roztworze istnieją jedynie dimery wiązań wodorowych.

Porównując widma podczerwone wiązania wodorowego w 3H4MTT w zakresie pasm pochodzących od drgań rozciągających ν_{O-H} zmierzonych w roztworze w CCl_4 (rys. 6.4) oraz w polikrystalicznej pastylce KBr (rys. 6.5 i rys.6.6) zauważyć można zaskakującą różnicę w ich kształcie, pomimo tego, że w obydwu przypadkach jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie tych widm są cykliczne dimery wiązań wodorowych. Oczekiwać zatem należałoby nie tylko podobieństwa omawianych widm do siebie, ale również ich podobieństwa do wcześniej przebadanych układów dimerowych wiązań wodorowych.

Krótkofalowa komponenta pasma ν_{O-H} w widmie 3H4MTT zmierzonym w roztworze w CCl_4 , ma o wiele większą intensywność (ok. 80%) w porównaniu ze składową widma leżącą przy niższych częstościach. W przypadku pastylki KBr obserwujemy odmienne zachowanie. Intensywność składowej o niższej energii jest większa od intensywności składowej o wyższej energii, zaś kształty porównywanych pasm mają się do siebie jak przedmiot i jego lustrzane odbicie.

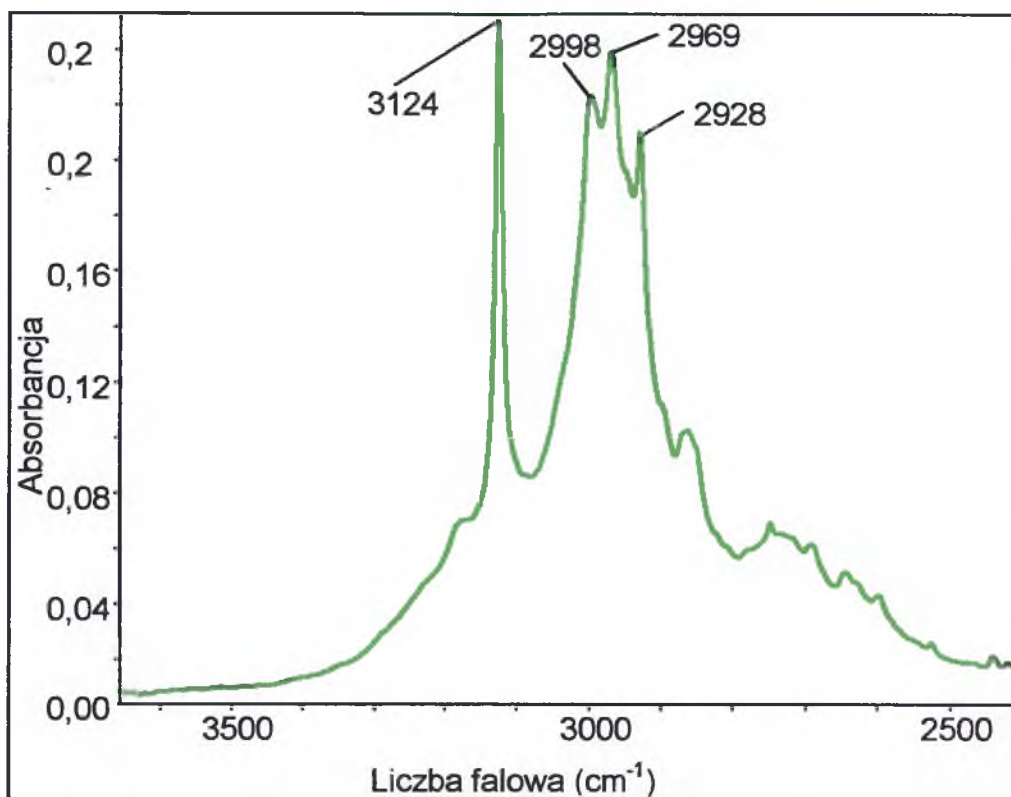
Wyjaśnienie tego fenomenu wymaga bardzo wnikliwej interpretacji struktury krystalicznej oraz własności spektralnych spolaryzowanych widm podczerwonych badanego układu.

6.2.2.2. Spolaryzowane widma monokrystalicznych próbek 3H4MTT

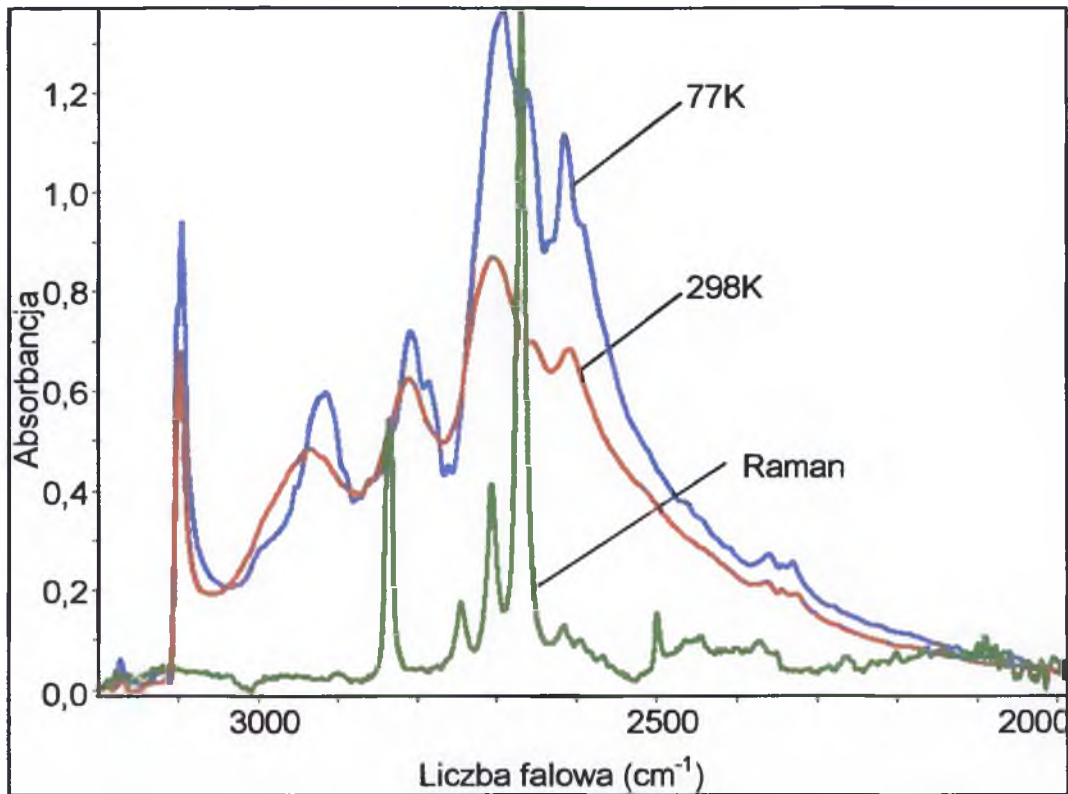
Spolaryzowane widma 3H4MTT, dla składowej polaryzacyjnej o najwyższej intensywności, w zakresie częstości drgań rozciągających mostek wodorowy ν_{O-H} , zmierzone dla temperatury pokojowej i dla 77K przedstawia rys. 6.7.

Na rys. 6.8 przedstawiono wpływ zmian temperatury (w zakresie od 298K do 77K) na kształty *szczątkowych* pasm drgań rozciągających wiązanie wodorowe ν_{O-H} i wiązanie deuterowe ν_{O-D} w widmach podczerwonych rozcieńczonego izotopowo deuterem 3H4MTT.

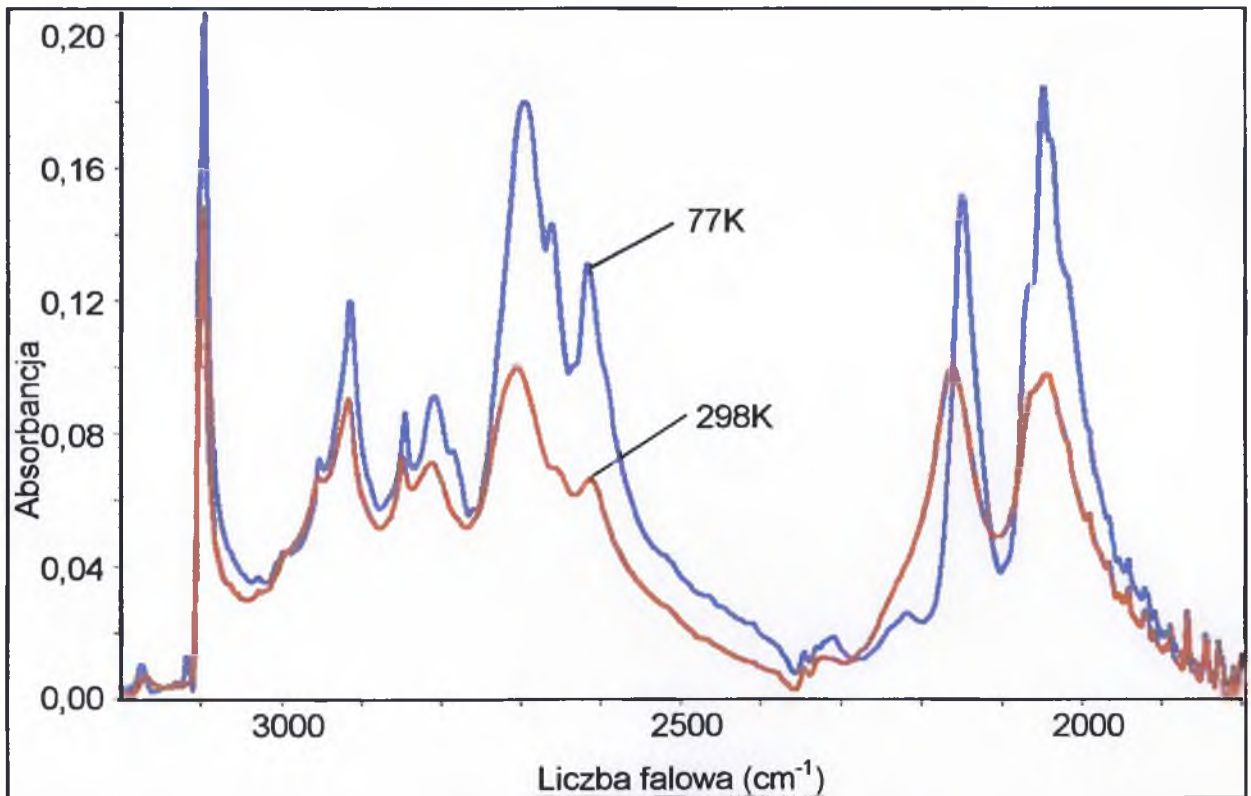
Widma w zakresie częstości pasma ν_{O-H} dla związku czystego izotopowo, zmierzone dla wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków polaryzacji światła podczerwonego w temperaturze pokojowej, zaprezentowano na rys. 6.9a, natomiast analogiczne widma zmierzone w temperaturze ciekłego azotu przedstawiono na rys. 6.9b. Widma spolaryzowane w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{O-H} i ν_{O-D} dla związku po częściowej wymianie izotopowej protonów na deuterony w wiązaniach wodorowych przedstawiają rys.6.10a (temp. 298K) i 6.10b (temp. 77K).



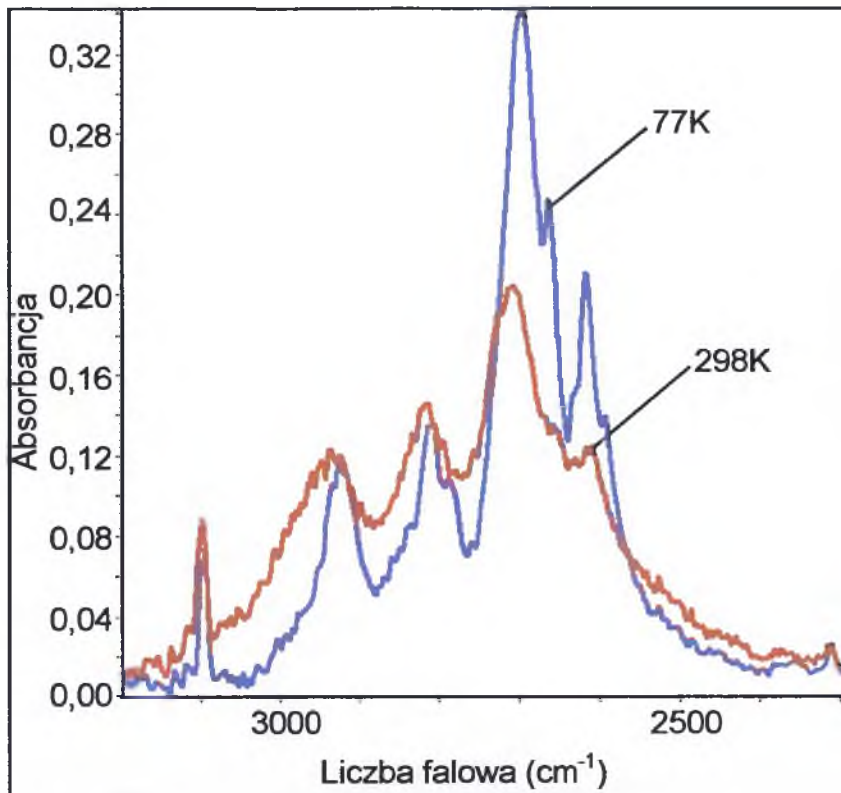
Rys. 6.4. Widmo w podczerwieni roztworu 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolionu w czterochlorku węgla zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H}



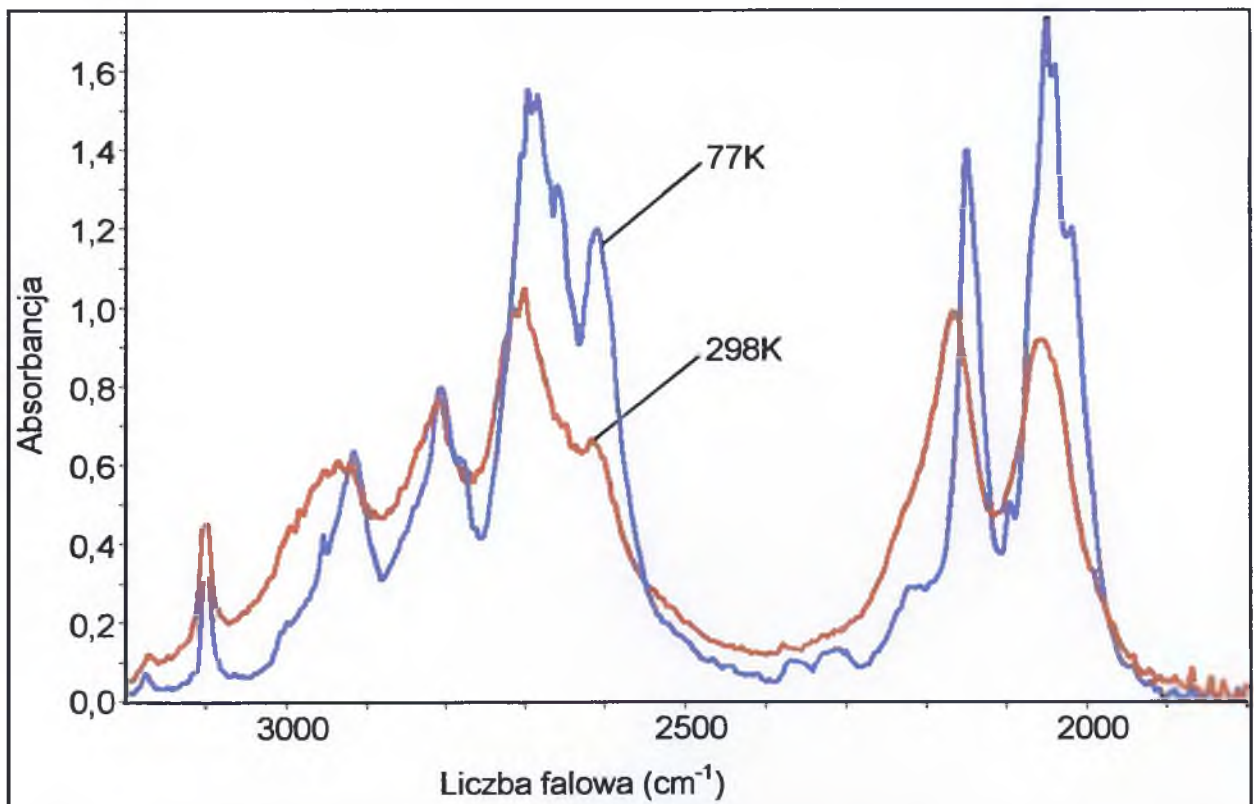
Rys. 6.5. Widmo w podczerwieni 3H4MTT w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{O-H}}$



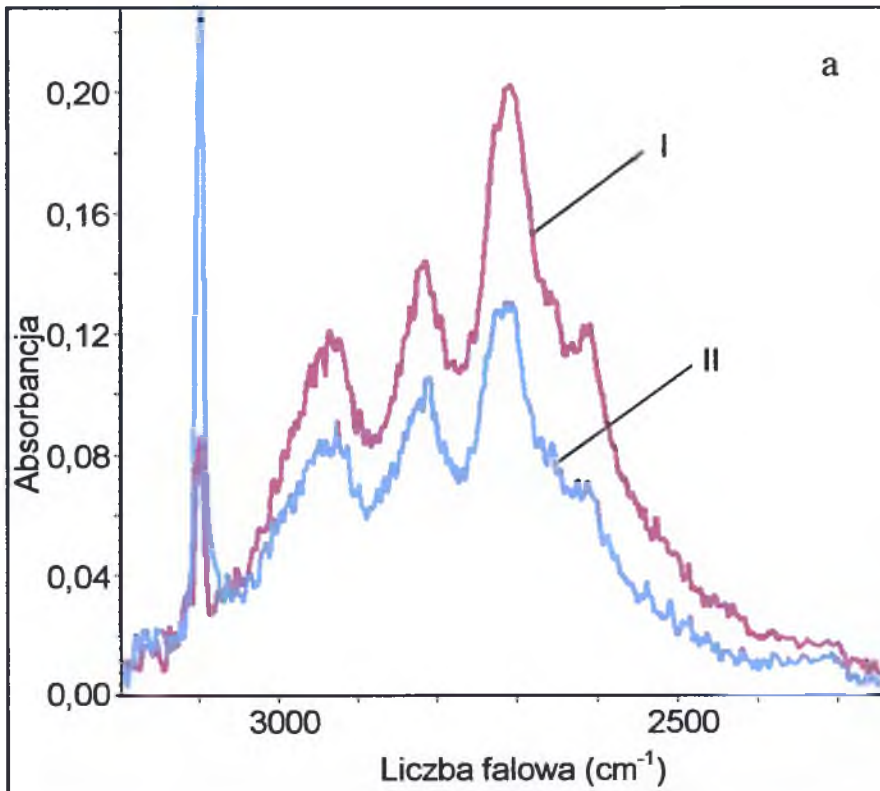
Rys. 6.6. Widmo w podczerwieni D-3H4MTT w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$



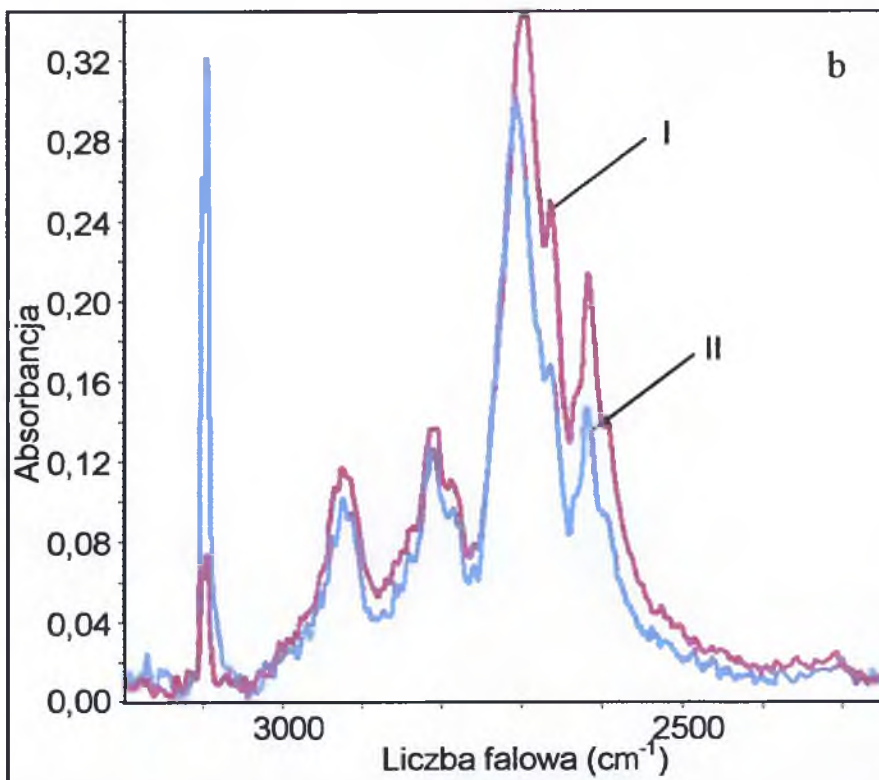
Rys. 6.7. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3H4MTT w zakresie częstości pasma ν_{O-H}



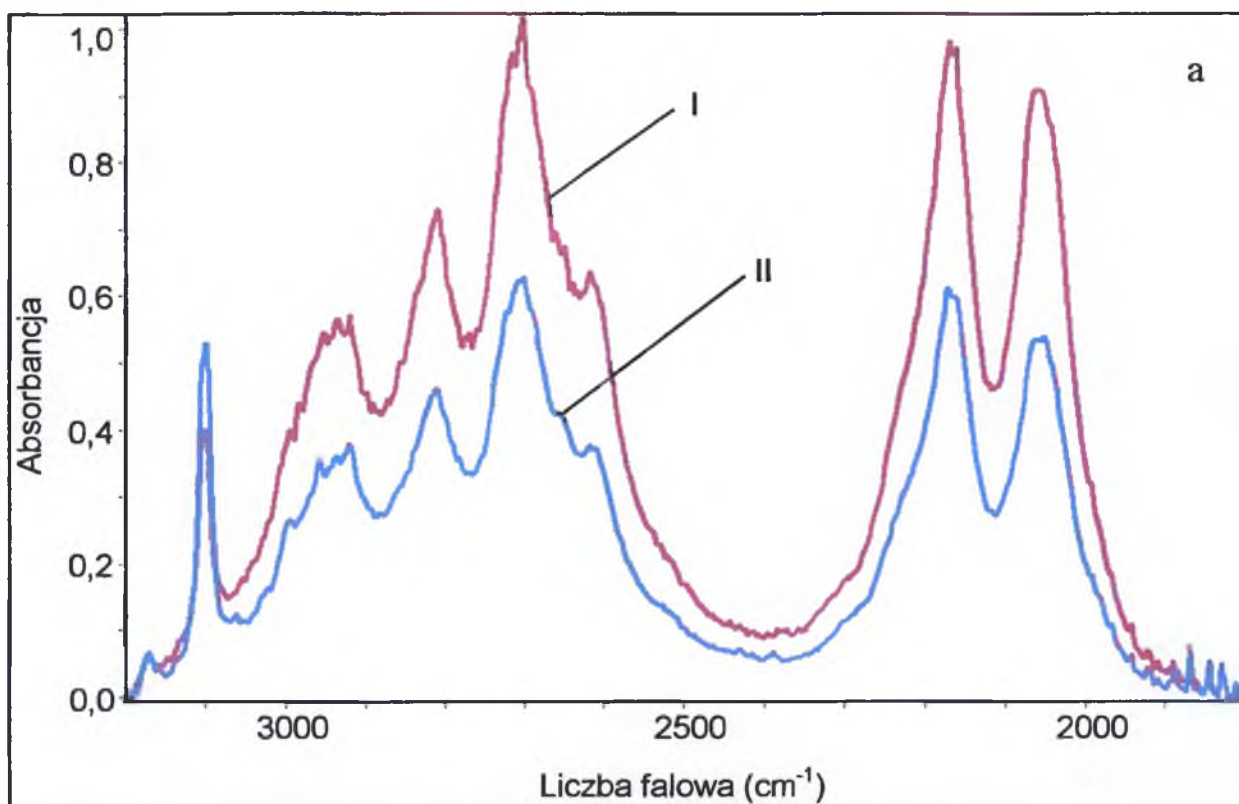
Rys. 6.8. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3H4MTT w zakresie częstości pasm ν_{O-H} i ν_{O-D}



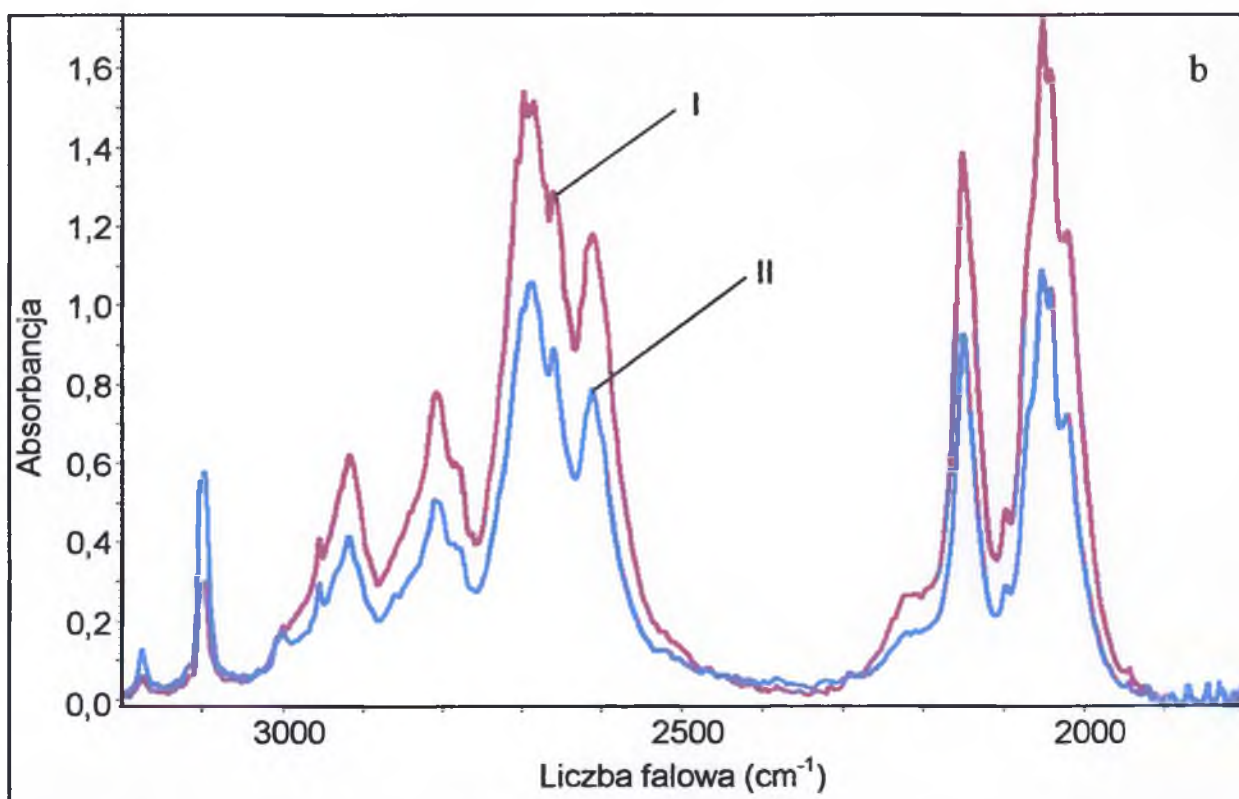
Rys.6.9a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3H4MTT zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H} ; I - E równoległy do osi krystalicznej b, II - E prostopadły do osi krystalicznej b



Rys.6.9b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3H4MTT zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H} ; I - E równoległy do osi krystalicznej b, II - E prostopadły do osi krystalicznej b



Rys.6.10a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3H4MTT zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{O-H} i ν_{O-D}
 I - E równoległy do osi krystalicznej b, II - E prostopadły do osi krystalicznej b



Rys.6.10b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3H4MTT zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{O-H} i ν_{O-D}
 I - E równoległy do osi krystalicznej b, II - E prostopadły do osi krystalicznej b

6.2.3. Dyskusja wyników pomiarów widm spolaryzowanych 3H4MTT

6.2.3.1. Efekty temperaturowe w widmach kryształów molekularnych

Obniżenie temperatury wpływa na wzrost intensywności gałęzi długofalowej pasma ν_{O-H} o około 30%. Intensywność gałęzi krótkofalowej pasma ν_{O-H} pozostaje praktycznie niezmienną, a kształt konturu gałęzi krótkofalowej ulega jedynie wyostrzeniu (rys. 6.7 i rys. 6.8). Powyższe efekty temperaturowe dotyczą zarówno widm zmierzonych dla próbki polikrystalicznej w pastylce KBr, jak i widm spolaryzowanych, zmierzonych dla ściany krystalograficznej bc (por. 6.5 i 6.7 oraz 6.6 i 6.8). Najsilniejsze efekty temperaturowe dotyczą składowych polaryzacyjnych pasm ν_{O-H} , zmierzonych dla wektora pola elektrycznego E równoległego do osi b komórki elementarnej.

W przypadku pasma ν_{O-D} obserwuje się podobny temperaturowy wzrost intensywności obydwu gałęzi, leżących przy częstościach 2150 i 2050 cm^{-1} , przy czym intensywność pasma leżącego przy częstości 2050 cm^{-1} nieco bardziej rośnie wraz z obniżaniem temperatury do 77K (rys. 6.8).

Dla częściowo zdeuterowanego kryształu 3H4MTT, w paśmie *szczytkowym* ν_{O-H} , generowanym przez pozostałe protony (nie wymienione w czasie rozcieńczania izotopowego próbki deuterem), obserwujemy jakościowo podobny efekt temperaturowy do obserwowanego w widmach podczerwonych czystego izotopowo 3H4MTT, w zakresie pasma ν_{O-H} . Podczas wychładzania kryształu, w paśmie *szczytkowym* obserwuje się wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej i jedynie niewielki wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej.

6.2.3.2. Efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów 3H4MTT

Podstawowe efekty dichroizmu liniowego wiążą się głównie z orientacją wektora pola elektrycznego E względem zorientowanych w sieci krystalicznej wiązań wodorowych w cyklicznych dimerach 3H4MTT. W przypadku spolaryzowanych widm, mierzonych dla ściany bc w zakresie częstości ν_{O-H} i ν_{O-D} , najbardziej intensywna składowa mierzona była dla polaryzacji wiązki światła podczerwonego równoległej do osi krystalicznej b . Znacznie słabsze komponenty obydwu pasm były mierzone dla polaryzacji prostopadłej do tego kierunku.

W widmie kryształu 3H4MTT w zakresie częstości pasma ν_{O-H} obserwuje się efekty dichroizmu liniowego, które różnicują własności polaryzacyjne obydwu gałęzi składowych pasma ν_{O-H} . Te efekty polaryzacyjne zależą od orientacji wektora natężenia pola elektrycznego E względem sieci krystalicznej, zaś intensywności obydwu pasm składowych pozostają w stałym stosunku w całym zakresie częstości. Analizując własności polaryzacyjne w zakresie gałęzi długofalowej, możemy zauważyć występowanie słabego efektu rozszczepienia *Davydowa*, wynoszącego około 12cm^{-1} , które związane jest z oddziaływaniem międzydimerowym. Struktura subtelna tej części pasma protonowych drgań rozciągających wydaje się być bardziej zwarta niż gałąź krótkofalowa, która z kolei charakteryzuje się kształtem przypominającym regularną progresję typu *Francka-Condon*, wynikającą z oddziaływań wewnątrzdimerowych. Wspomniane efekty polaryzacyjne i temperaturowe świadczą o tym, że na strukturę subtelną pasma ν_{O-H} składają się dwie komponenty.

Analizując własności polaryzacyjne widm kryształów w zakresie częstości ν_{O-D} zauważyć można, że pasmo *szczątkowe* ν_{O-D} ma bardzo prostą strukturę subtelną, składającą się z dwóch wąskich i intensywnych gałęzi, przy czym gałąź o niższej intensywności leży przy wyższych częstościach. Stosunek intensywności tych gałęzi zostaje zachowany, w porównaniu z obserwowaną różnicą intensywności komponent w paśmie ν_{O-H} . Ponadto również tak, jak to miało miejsce dla pasma ν_{O-H} , efekt rozszczepienia *Davydowa* jest identyfikowalny w gałęzi długofalowej pasma ν_{O-D} , leżącej przy częstości 2050 cm^{-1} .

6.2.3.3. Efekty izotopowe H/D

Widma podczerwone kryształów 3H4MTT wykazują również typowy efekt izotopowy H/D [10,13,41-43]. W wyniku zamiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych, kosztem pasma ν_{O-H} powstaje nowe pasmo ν_{O-D} , położone przy częstościach średnio $\sqrt{2}$ razy niższych. Odpowiada ono deuteronowym drganiom rozciągającym w mostkach wodorowych O-D...S. Kształt pasma ν_{O-D} pozostaje w pewnej relacji w stosunku do kształtu konturu pasma ν_{O-H} . Nowe pasmo charakteryzuje się również dwugałęziową strukturą, zaś odpowiadające sobie gałęzie w podobny sposób ewoluują wraz z obniżaniem temperatury badanych spektralnie kryształów. Gałąź krótkofalowa pasma ν_{O-H} , leżąca w zakresie częstości $2750 - 3000\text{ cm}^{-1}$, wiąże się odpowiednio relacją $\sqrt{2}$ z pasmem o częstości 2150 cm^{-1} należącym do pasma ν_{O-D} . Z kolei gałąź długofalowa pasma ν_{O-H} , leżąca w zakresie częstości

2550 – 2750 cm^{-1} , wiąże się tą samą zależnością z drugą komponentą pasma $\nu_{\text{O-D}}$ o częstotliwości zbliżonej do 2050 cm^{-1}

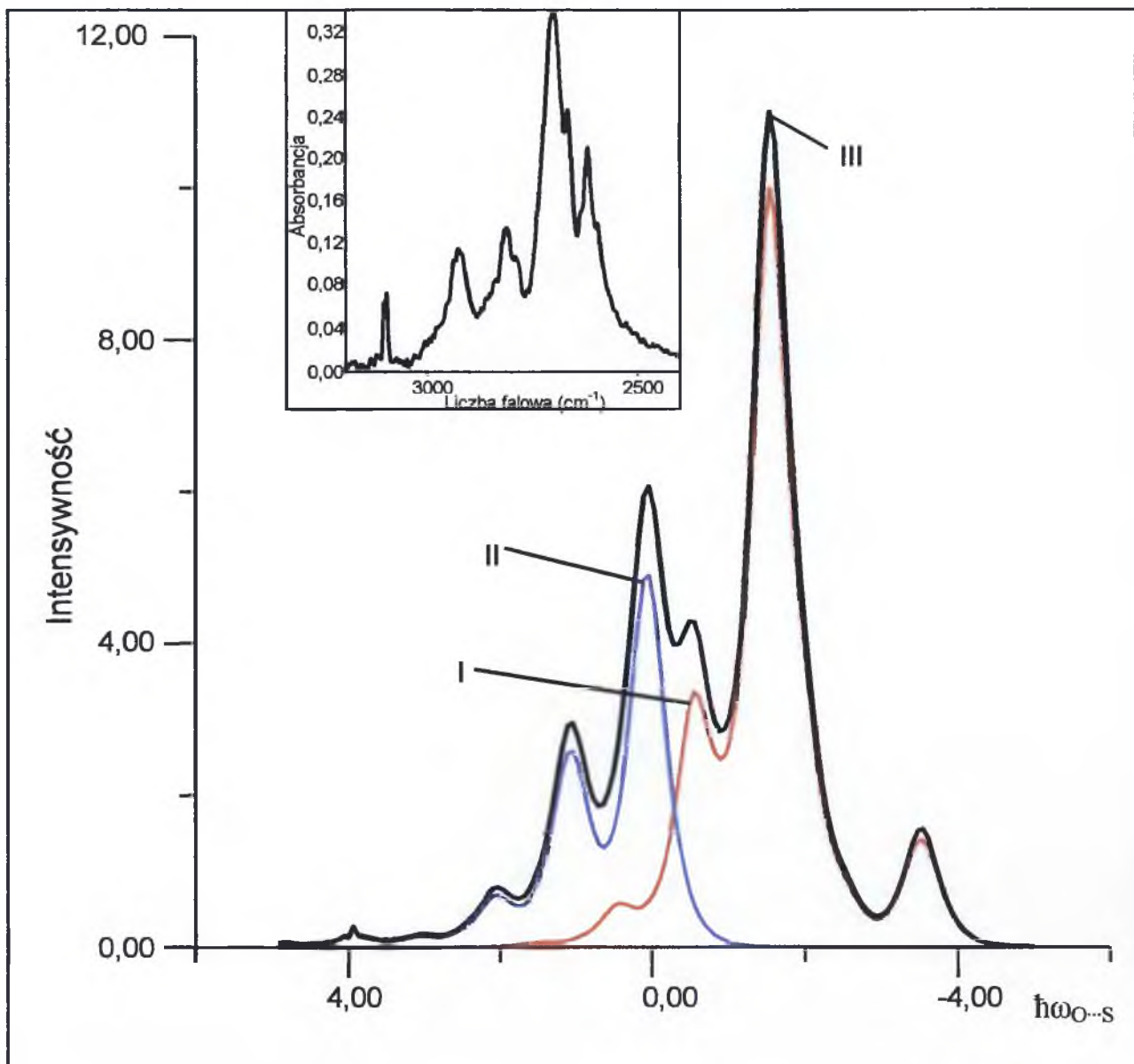
Rozcieńczenie izotopowe deuterem próbek krystalicznych 3H4MTT prowadzi do niewielkich zmian w kształcie struktury subtelnej pasma $\nu_{\text{O-H}}$. Tzw. *szczątkowe* pasmo $\nu_{\text{O-H}}$ charakteryzuje się nadal dwugałęziową strukturą subtelną, wykazując identyczne różnice w efekcie temperaturowym, jak pasmo $\nu_{\text{O-H}}$ w widmach kryształów czystych izotopowo próbek 3H4MTT. W wyniku wymiany izotopowej H/D, w gałęzi długofalowej $\nu_{\text{O-H}}$, następuje jedynie zanik efektów przypisywanych sprzężeniom *Davydowa*.

Dokładna analiza własności polaryzacyjnych pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{O-H}}$ pozwala stwierdzić, że są one dalece podobne do tych obserwowanych w paśmie $\nu_{\text{O-H}}$ dla czystych izotopowo kryształów.

6.2.4. Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$

Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ początkowo usiłowano przeprowadzić w ramach modelu *silnego sprzężenia* dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych. Podejście takie wielokrotnie pozwalało na jakościowe i ilościowe odtworzenie widm układów dimerowych wiązań wodorowych [110,121]. Opierając się na modelu *silnego sprzężenia* dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, w ogólnie stosowanym wariacie teorii, odtworzenie konturu pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ w widmach kryształów 3H4MTT okazało się niemożliwe. Widma 3H4MTT stanowią niejako odbicia lustrzane widm przebadanych wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego ok. 40 układów centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych (np. w kryształach różnych kwasów karboksylowych) [96,110,128, 130,131]. Numeryczne odtworzenie konturu pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ możliwe staje się jedynie przy założeniu odwrócenia sekwencji gałęzi spektralnych, która może wynikać z odwrócenia znaku oddziaływania *ekscytonowego* w dimerze wiązań wodorowych [134,135].

Przeprowadzono zatem obliczenia mające na celu odtworzenie kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających ($\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$) w oparciu o teorię *silnego sprzężenia*, przy założeniu "odwróconego" mechanizmu sprzężeń *ekscytonowych* w kryształach 3H4MTT. Na rys. 6.11 zaprezentowano otrzymane wyniki obliczeń modelowych kształtu konturu pasma $\nu_{\text{O-H}}$ w widmach kryształów 3H4MTT.



Rys. 6.11. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego pasma ν_{OH} z widma 3H4MTT w pastylce KBr. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych:

I – gałąź odpowiadająca za przejścia dozwolone regułami symetrii;

II – gałąź odpowiadająca za przejścia zabronione regułami symetrii;

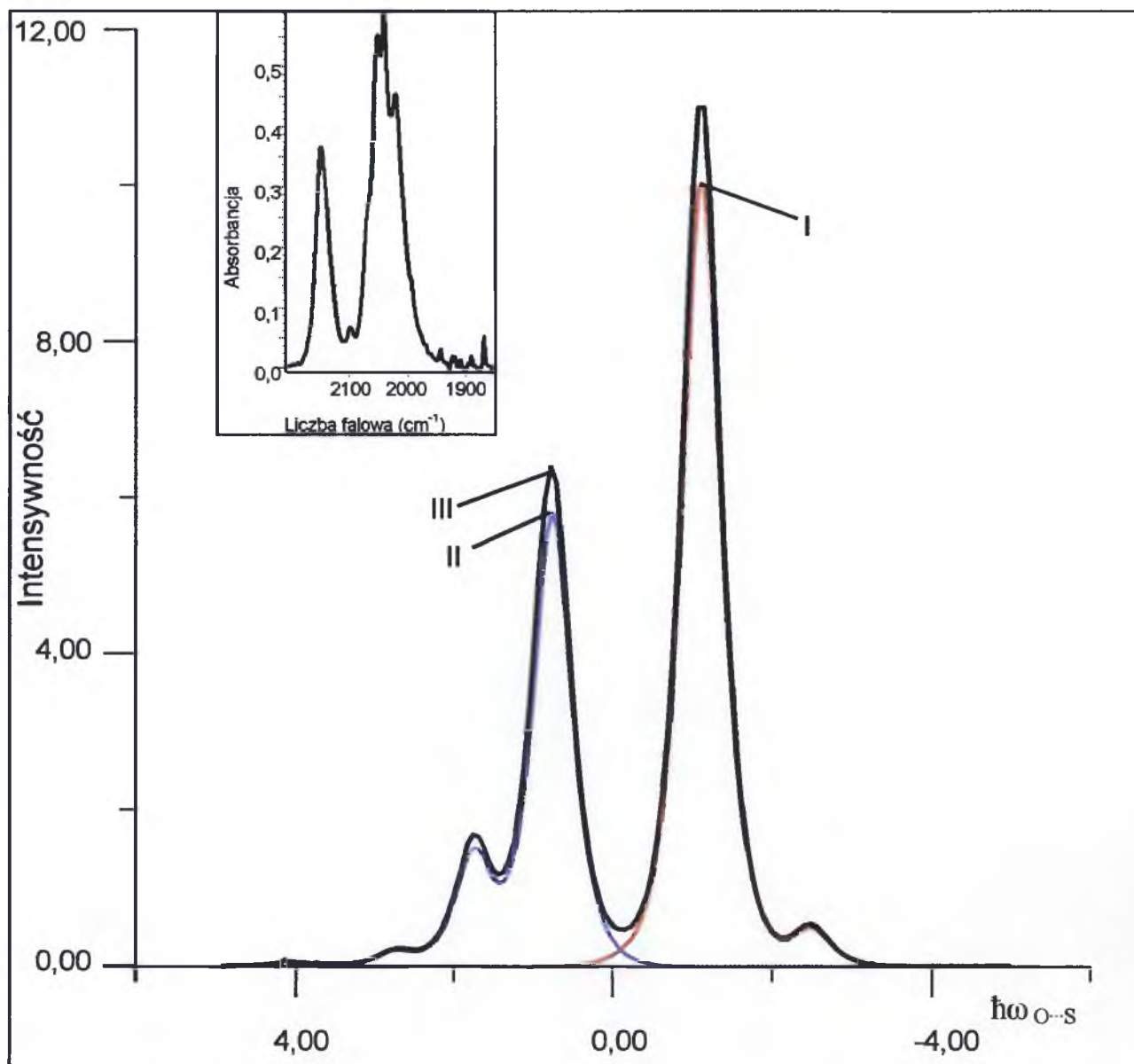
III – superpozycja gałęzi spektralnych I i II.

Parametry sprzężenia: $b_H = 1.0$, $C_0 = 1.1$, $C_1 = -0.2$, $F^+ = 1.0$, $F^- = 0.5$, $\Omega_{O...S} = 115 \text{ cm}^{-1}$.

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia niskoenergetycznych drgań $\nu_{O...S}$.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku



Rys. 6.12. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego pasma v_{OD} z widma 3H4MTT w pastylce KBr. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych:

- I – gałąź odpowiadająca za przejścia dozwolone regułami symetrii;
- II – gałąź odpowiadająca za przejścia zabronione regułami symetrii;
- III – superpozycja gałęzi spektralnych I i II.

Parametry sprzężenia: $b_D = 0.4$, $C_0 = 1.1$, $C_1 = -0.2$, $F^+ = 1.0$, $F^- = 0.7$, $\Omega_{O...S} = 95 \text{ cm}^{-1}$.

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia niskoenergetycznych drgań $v_{O...S}$.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku

Z kolei na rys. 6.12 przedstawiono ilościowe odtworzenie kształtu struktury subtelnej pasma ν_{O-D} obserwowanego w widmach kryształów D-3H4MTT.

Konsekwencją przyjętego modelu jest szczególnie wygląd struktury subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających (ν_{O-H} i ν_{O-D}) w widmach podczerwonych układu cyklicznego dimeru wiązań wodorowych. W swojej części krótkofalowej pasmo to ma postać regularnej progresji niskoenergetycznego kwantu drgania $\nu_{O...S}$, z kolei gałąź długofalowa charakteryzuje się bardziej zwartą strukturą subtelną, z tendencją do jej rozmycia.

6.2.5. Efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D w widmach kryształów 3H4MTT

Dokładna analiza spolaryzowanych widm podczerwonych kryształów 3H4MTT rozcieńczonych izotopowo deuterem pozwoliła stwierdzić nietypowe zachowania spektralne. Niezmiennosc kształtów pasm protonowych drgań rozciągających jest zachowana pomimo rosnącego stopnia rozcieńczania izotopowego próbek deuterem. Ponadto omówione efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w *szczątkowych* pasmach ν_{O-H} kryształów 3H4MTT są jakościowo podobne do efektów występujących w odpowiadających im pasmach zmierzonych dla czystych izotopowo próbek. Widoczny jest jedynie efekt zaniku rozszczepienia *Davydowa* odpowiedzialnego za sprzężenia *ekscytonowe* pomiędzy dimerami w komórce elementarnej. Dla kryształów 3H4MTT, w których nieznaczna ilość protonów została wymieniona na deuterony w obrębie mostków wodorowych (około 40% D i 60% H), w zakresie częstości *szczątkowego* pasma ν_{O-D} , można stwierdzić obecność podobnych efektów: efektu temperaturowego i polaryzacyjnego, jak w paśmie ν_{O-D} dla próbek krystalicznych o znacznie wyższym stopniu wymiany izotopowej H/D.

Z analizy omówionych efektów spektralnych wynika, że najsilniejsze dynamiczne oddziaływania kooperatywne zachodzą pomiędzy wiązaniami wodorowymi w cyklicznym dimerze, z czego wynika, że podczas wymiany izotopowej H/D w sieci krystalicznej, jednakowe izotopy wodoru utrzymują się razem w dimerach wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. W związku z tym należy przyjąć, że rozkład izotopów wodoru nie jest w tym przypadku losowy. Efekt ten nazywany jest *samoorganizacją izotopową* H/D. Zjawisko to zachodzi dzięki działaniu specyficznych sił wzajemnego przyciągania pomiędzy identycznymi izotopami wodoru w układach sprzężonych wiązań wodorowych i jest ono powszechne dla dimerowych układów wiązań wodorowych.

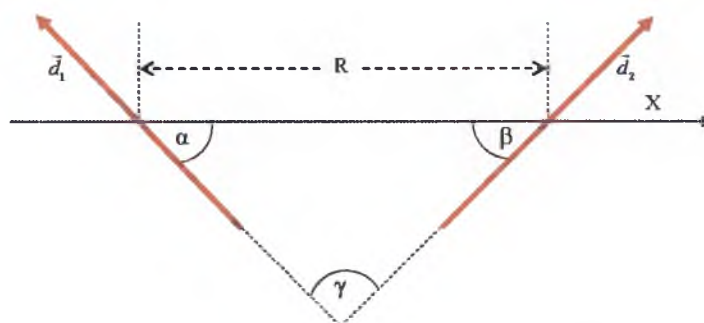
6.3. Cykliczne dimery wiązań wodorowych - podsumowanie

Kształty pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} obserwowane w widmach IR kryształów 3H4MTT oraz własności spektralne, polaryzacyjne i temperaturowe, obserwowane w zakresie tych pasm są wysoce nietypowe dla widm podczerwonych cyklicznych dimerów wiązań wodorowych. Pomimo tego, że jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie widm podczerwonych są dimery wiązań wodorowych, to kształt pasm protonowych drgań rozciągających w widmach próbek w stałym stanie skupienia nie przypomina typowego widma dimeru (rys. 6.1).

Dopiero wnikliwa analiza widm poparta obliczeniami modelowymi pozwala zauważyć, że jedyną drogą prowadzącą do odtworzenia kształtu struktury subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających jest założenie odwrócenia kolejności gałęzi spektralnych generowanych przez drgania pełnosymetryczne i niepełnosymetryczne. Taka zmiana sekwencji gałęzi wynikać może tylko ze zmian energii dipolowych momentów przejść drgań pełnosymetrycznych i niepełnosymetrycznych, a to z kolei jest związane z odwróceniem znaku oddziaływania *ekscytonowego* w dimerze wiązań wodorowych.

6.3.1. Wpływ rozmieszczenia dipolowych momentów przejść na znak energii oddziaływań ekscytonowych

Na energię przejść oscylacyjno-elektronowych ma wpływ *ekscytonowe rozszczepienie Davydowa* [134-135]. W najprostszym przypadku, w ramach modelu oddziaływań dipol-dipolowych:



Rys. 6.13. Najprostszy przypadek rozmieszczenia dipolowych momentów przejść wraz ze zdefiniowanymi wielkościami we wzorze (6.1)

Energia rozszczepienia poziomu wzbudzonego przedstawia się wzorem [135]:

$$\Delta\varepsilon(0) = -2e^2 |D^\mu|^2 \frac{3 \cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma}{R^3} \quad (6.1)$$

gdzie: $\Delta\varepsilon(0)$ - dipol-dipolowe rozszczepienie *ekscytonowe*,
 e – ładunek elektronu,
 $D^{(\mu)}$ - dipolowy moment przejścia,
 α, β, γ - kąty zdefiniowane na rysunku 6.1,
 R - odległość między środkami dipolowych momentów przejść.

Wzór ten przewiduje dla pewnych zależności kątowych α, β, γ zmianę znaku dipol-dipolowego oddziaływania *ekscytonowego Davydowa*.

W przypadku centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych w ramach tego oddziaływania należy rozważyć dwie skrajne sytuacje rozmieszczenia dipolowych momentów przejść dla wiązań wodorowych w dimerze (rys. 6.14a i 6.14b).



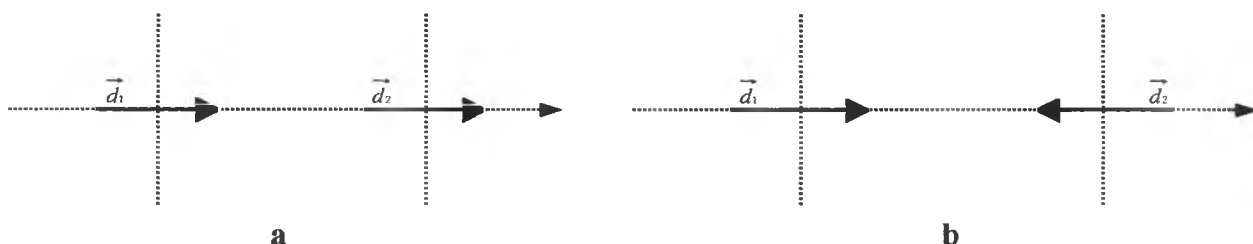
Rys. 6.14 Rozmieszczenie dipolowych momentów przejść w centrosymetrycznym dimerze wiązań wodorowych

- a. rozmieszczenie równoległe
- b. rozmieszczenie antyrównoległe

Dla dipolowych momentów przejść wzajemnie równoległych i leżących obok siebie (rys.6.14a) wyrażenie dane wzorem (6.1) przyjmuje wartość dodatnią. Przejście oscylacyjne odpowiadające takiemu ułożeniu drgających dipoli generuje intensywną dozwoloną gałąź krótkofalową widma dimeru. Z kolei dla antyrównoległego rozmieszczenia momentów przejść (rys.6.14b) wartość wyrażenia (6.1) jest ujemna, zaś pasmo odpowiadające takiemu ułożeniu wektorów momentów przejść leży przy niższych częstościach, odpowiadając przejściu zabronionemu przez symetrię. Taka kolejność gałęzi w paśmie drgań rozciągających

wiązania wodorowego jest typowa dla cyklicznych, centrosymetrycznych dimerowych układów wiązań wodorowych.

Dla idealnie osiowego rozmieszczenia dipolowych momentów przejść (rys. 6.15) mamy do czynienia z sytuacją, w której znak momentu przejścia także zależy od geometrii rozkładu dipolowych momentów przejść.



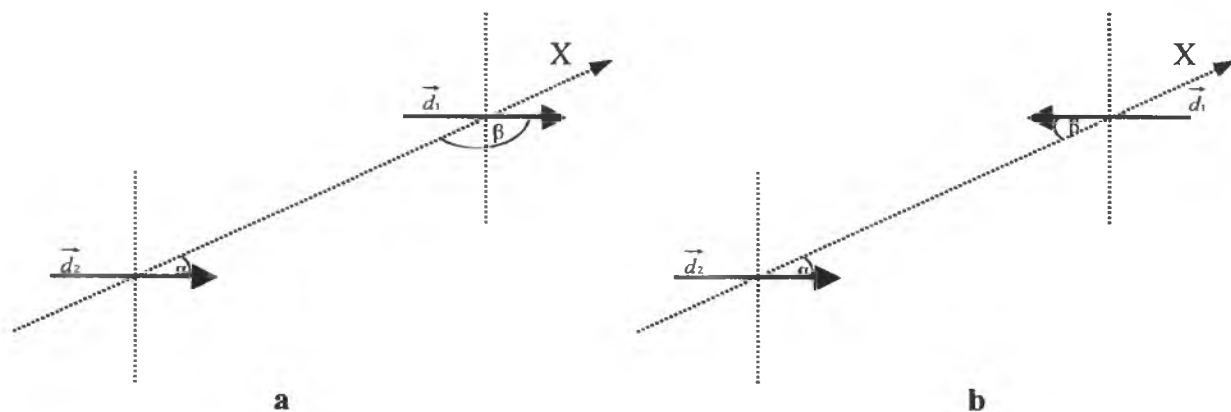
Rys. 6.15. Rozmieszczenie dipolowych momentów przejść dla idealnie osiowego układu dimeru wiązań wodorowych

- a. rozmieszczenie równoległe
- b. rozmieszczenie antyrównoległe

Gdy momenty przejść leżą na osi X, łączącej środki dipolowych momentów przejść, w ten sposób, jak „głowa do ogona” (rys.6.15a), to znak dipol-dipolowego oddziaływania *ekscytonowego* jest ujemny i wówczas intensywna gałąź leżąca przy niższych częstościach odpowiada przejściu dozwolonemu przez symetrię. Natomiast gałąź zabroniona regułami symetrii, która w widmie podczerwonym leży przy wyższych częstościach, jest generowana przy antyrównoległym rozmieszczeniu dipoli (rys.6.15b). Wartość energii oddziaływania *ekscytonowego* dla tego przypadku jest dodatnia. Takie rozmieszczenie i charakterystyka gałęzi w pasmach protonowych i deuteronowych drgań rozciągających charakteryzuje widma podczerwone układów wiązań wodorowych połączonych łańcuchowo.

6.3.2. Różnica w obserwowanych kształtach widm podczerwonych wiązań wodorowych w roztworze w CCl_4 i w stanie stałym dimeru 3H4MTT

Wzajemne rozmieszczenie dipolowych momentów przejść w dimerze 3H4MTT (rys. 6.16a i 6.16b) jest sytuacją pośrednią między opisanymi wcześniej przypadkami równoległego oraz idealnie osiowego ułożenia momentów przejść.



Rys. 6.16. Rozmieszczenie dipolowych momentów przejść dla dimeru przesuniętych wiązań wodorowych (w przybliżeniu przypadek 3H4MTT)

- b. rozmieszczenie równoległe
- b. rozmieszczenie antyrównoległe

Energia sprzężenia *ekscytonowego* w przybliżeniu *dipol-dipolowym* jest zależna od geometrii układu elektrycznych dipolowych momentów przejść, a na znak tego sprzężenia mają wpływ kątowe zależności pomiędzy drgającymi dipolami [134-135]. Budowa cyklicznego dimeru 3H4MTT jest szczególna, gdyż w jego skład wchodzi aż 10 atomów nie leżących na jednej płaszczyźnie. Wiązania wodorowe, utrzymujące dwie molekuly 3H4MTT w dimerze, nie są względem siebie równoległe i ponadto są przesunięte i nie leżą dokładnie naprzeciwko siebie. Dimer wiązań wodorowych 3H4MTT w stanie stałym ma bardzo naprężoną strukturę, którą utrzymują słabe wiązania wodorowe C-H...O występujące pomiędzy dimerami. Dodatkowo wiązania wodorowe O-H...S są stosunkowo długie (ok. 3,1Å) [133] ze względu na to, że akceptorem protonu jest atom siarki o dużym promieniu atomowym (ok. 1Å). Zależność kątowa pomiędzy drgającymi dipolami w dimerze 3H4MTT prowadzi najprawdopodobniej do zmiany znaku wyrażenia (6.1) opisującego energię *ekscytonowego* sprzężenia *dipol-dipolowego*. W związku z czym jawnie cykliczny układ dimerowy 3H4MTT, daje widmo podczerwone charakteryzujące się zamianą miejscami gałęzi spektralnych dozwolonej i zabronionej. Dlatego też widmo tego związku, zarówno w polikrystalicznej pastylce KBr, jak i w monokryształe, nie przypomina kształtem widm typowych układów dimerowych, np. kryształów kwasów karboksylowych [96,110,128], lecz raczej jest podobne do widm układów łańcuchowych, np. pirazolu [101], imidazolu [102], 3- i 4-pirydynoaldoksymów [103], kwas mrówkowy [105]).

W roztworze w niepolarnym rozpuszczalniku, np. w CCl_4 struktura dimeru wiązań wodorowych 3H4MTT staje się maksymalnie zrelaksowana, zanikają ponadto słabe wiązania wodorowe C-H...O. Ze względu na brak naprężeń wywoływanych w kryształach poprzez sieć

krystaliczną, struktura dimeru w roztworze staje się bardziej zrelaksowana, a wiązania wodorowe słabiej powyginane. Wiązania wodorowe są bowiem tym elementem struktury, na których najłatwiej zachodzi wymuszenie konformacji układu i dlatego one najłatwiej ulegają relaksacji strukturalnej podczas rozpuszczania próbki w niepolarnym rozpuszczalniku. Z tego względu widmo 3H4MTT w roztworze jest typowym widmem dimerowym z intensywną gałęzią dozwoloną leżącą po stronie wyższych częstości i mniej intensywną gałęzią zabronioną leżącą przy niższych częstościach.

3H4MTT ze względu na swoją skomplikowaną budowę krystaliczną i powyginanie dimerowego cyklu wiązań wodorowych oraz podatność na zaburzenie tej struktury przez otoczenie, jest związkem, który może dawać widmo podobne do układów łańcuchowych, lub też charakterystyczne dla dimerów wiązań wodorowych. Stąd widma podczerwone 3H4MTT w roztworze w CCl_4 i w kryształach są swymi lustrzanymi odbiciami.

3H4MTT jest sztandarowym przykładem wpływu geometrii rozkładu wiązań wodorowych między którymi zachodzą najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe* na mechanizm generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych.

Z powyższego wynika, że nawet tak prosty układ, jak dimer wiązań wodorowych, pomimo iż badany już od około 50 lat niesie ze sobą wciąż wiele niewyjaśnionych do tej pory efektów. W przypadku 3H4MTT na szczególną uwagę zasługuje różnica obserwowanych widm dimeru w roztworze CCl_4 w porównaniu z widmem zmierzonym dla ciała stałego, ze względu na to, że w obydwu przypadkach mamy do czynienia z dimerami wiązań wodorowych utworzonymi przez te same molekuly. Okazuje się, że niewielka relaksacja geometrii struktury dimeru 3H4MTT w roztworze w niepolarnym rozpuszczalniku w porównaniu z strukturą tego dimeru w kryształach, gdzie występują naprężenia pochodzące od wpływu sieci krystalicznej, może mieć wpływ na zmianę znaku energii rozszczepienia *ekscytonowego*, co w widmie przejawia się odwróconą sekwencją gałęzi spektralnych, czyniąc widmo układu dimerowego podobnym do widm obserwowanych dla ogromnej większości układów łańcuchowych.

ROZDZIAŁ 7

UKŁADY ŁAŃCUCHOWE WIĄZAŃ WODOROWYCH

7.1. Wprowadzenie

Po omówieniu w poprzednich rozdziałach wyników spektralnych różnych cyklicznych układów wiązań wodorowych i zauważeniu różnorodności mechanizmów generowania przez te układy widm w podczerwieni, stosownym wydaje się być zastanowienie się nad ostatnią już grupą układów, a mianowicie nad układami z nieskończenie długimi, otwartymi łańcuchami wiązań wodorowych. Własności spektralne takich układów są zaprezentowane i omówione w bieżącym rozdziale mojej pracy doktorskiej.

7.2. Typowe widmo łańcuchowego układu wiązań wodorowych

Widmo podczerwone protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w łańcuchu wiązań wodorowych można, ze względu na translacyjną symetrię sieci kryształu, z dobrym przybliżeniem, traktować jako widmo generowane przez modelowy liniowy dimer. Takie przybliżenie umożliwiło dotychczas zrozumienie podstawowych własności spektralnych otwartych łańcuchów wiązań wodorowych przebadanych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, a także publikowanych w literaturze [4,6,7,95,99,102,103]. Widmo takiego układu wiąże się z dwoma rodzajami drgań: pełnosymetrycznym w *fazie* i niepełnosymetrycznym w *przeciw-fazie*, których wzbudzenie powinno generować dwie gałęzie spektralne będące składowymi pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} .

Dla idealnie osiowego dimeru liniowego, wzbudzenie niepełnosymetrycznych drgań protonowych jest zabronione przez wibracyjne reguły symetrii. Wzbudzenie tego drgania może być uaktywnione. Taka promocja wynikać może z odejścia od idealnie liniowej

struktury układu wiązań wodorowych, lub też może zachodzić poprzez wibronowy mechanizm łamania dipolowych reguł wyboru [94]. W ostatnim przypadku gałąź uaktywniona ma podobne własności polaryzacyjne i temperaturowe, jak gałąź dozwolona. W przypadku układu łańcucha przypominającego *zyg-zag* obydwa przejścia są dozwolone, a protonowe drgania *w fazie* i *w przeciw-fazie* charakteryzują się odmiennymi kierunkami momentów przejść, z czego wynikają odmienne własności polaryzacyjne obydwu gałęzi pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} .

Dla liniowego układu wiązań wodorowych wzbudzenie drgań pełnosymetrycznych *w fazie* odpowiada za utworzenie długofalowej gałęzi pasma protonowych drgań rozciągających. Drganie niepełnosymetryczne *w przeciw-fazie* ma wyższą energię niż drgania pełnosymetryczne *w fazie* i wiąże się z krótkofalową gałęzią pasma ν_{X-H} . Charakterystyczną cechą pasma protonowych drgań rozciągających dla układów liniowych wiązań wodorowych jest szczególny wygląd struktury subtelnej. W swojej części krótkofalowej pasmo to ma postać regularnej, dobrze wykształconej progresji niskoenergetycznego kwantu drgania $\nu_{X...Y}$, natomiast w części długofalowej pasmo to charakteryzuje się bardziej zwartą strukturą subtelną, z tendencją do rozmycia. Zazwyczaj gałąź leżąca przy niższych częstościach ma wyższą intensywność integralną w porównaniu z pozostałą częścią pasma [101-103].

Opisany powyżej kształt struktury subtelnej pasma protonowych drgań rozciągających jest zgodny z teorią *silnego sprzężenia*. Charakteryzuje on prawie wszystkie dotychczas opublikowane wyniki badań spektralnych w podczerwieni układów o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych.

Czy słuszna jest hipoteza, że wszystkie układy łańcuchowe wiązań wodorowych zachowują się spektralnie identycznie i generują zawsze widma o podobnym rozkładzie intensywności oraz charakterystycznej strukturze subtelnej? Czy może i w tego typu układach, od wielu lat szeroko badanych i znajdujących liczne przykłady w literaturze, są jakieś niejednoznaczności, podobnie jak dla cyklicznych dimerów wiązań wodorowych?

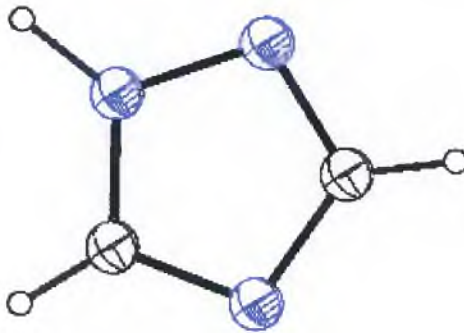
7.3. 1,2,4-triazol

7.3.1. Struktura krystaliczna 1,2,4-triazolu

Najnowsze badania struktury krystalicznej 1,2,4-triazolu były przeprowadzone metodą dyfrakcji neutronów na monokryształach w 15K i 120K oraz potwierdzone metodami teoretycznymi ab initio w 1983r. przez G.A. Jeffrey, J.R. Ruble'a i J.H. Yates'a – naukowców z USA [136].

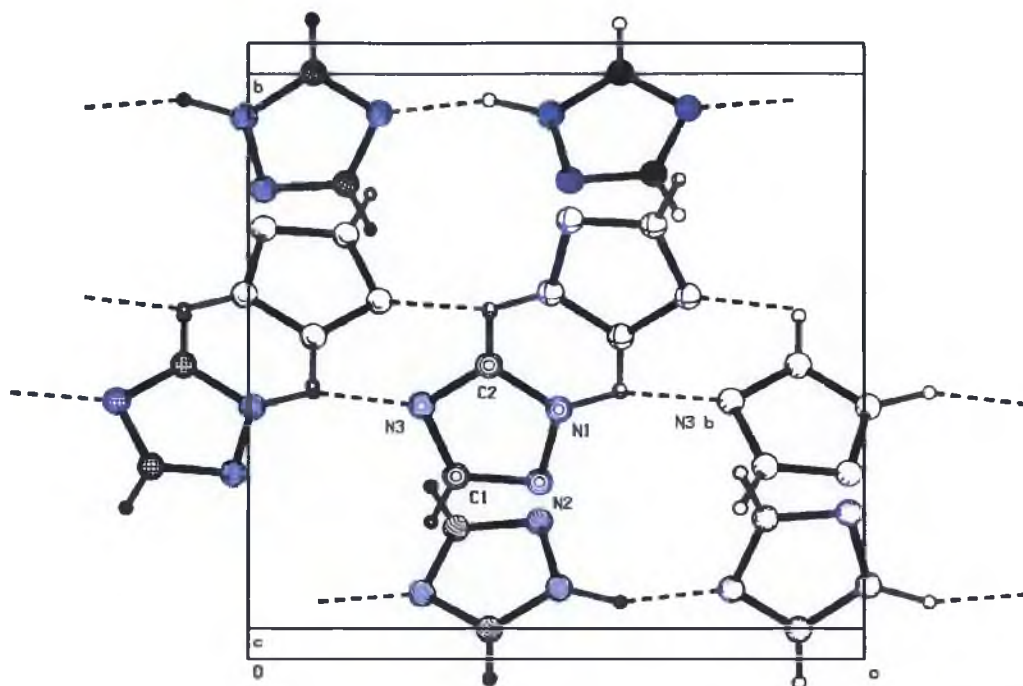
Triazol jest białą substancją stałą, która krystalizuje w układzie ortorombowym, w grupie symetrii $Pbca$. Parametry komórki elementarnej wyznaczone w temperaturze 120K przedstawiają się następująco: $a=6,977 \text{ \AA}$, $b=9,334 \text{ \AA}$, $c=9,729 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Objętość komórki elementarnej jest równa $633,6 \text{ \AA}^3$.

Molekuła 1,2,4-triazolu jest prawie płaska, odchylenie atomów pierścienia od współpłaszczyznowości jest mniejsze niż $0,0015(6) \text{ \AA}$. Atomy wodoru są odchylone od płaszczyzny pierścienia o mniej niż $0,061(2) \text{ \AA}$. Molekułę 1,2,4-triazolu przedstawia rys. 7.1.



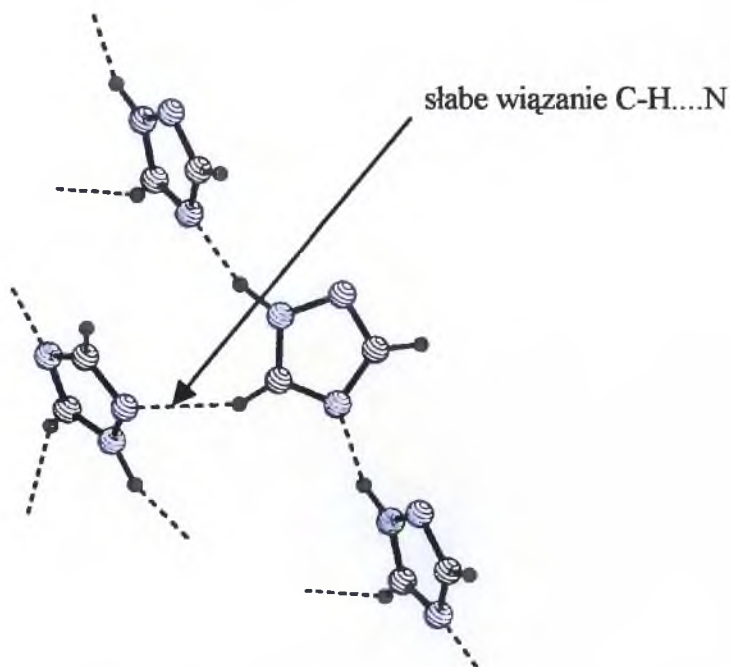
Rys. 7.1 Molekuła 1,2,4-triazolu. Atomy zaznaczone elipsami termalnymi z prawdopodobieństwem 50%. Atomy azotu zaznaczone zostały niebieskim kolorem.

Molekuły są połączone w łańcuchy poprzez wiązania wodorowe N-H...N rozmieszczone prawie równolegle do osi krystalicznej a . Odległość między atomem azotu będącym protonodorem a atomem azotu będącym protonoakceptorem wynosi $2,882 \text{ \AA}$ (długość wiązań N-H jest równa $1,036 \text{ \AA}$, H...N wynosi $1,823 \text{ \AA}$, a kąt N-H...N = $160,73^\circ$). Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 1,2,4-triazolu przedstawiają obrazowo rys. 7.2 i 7.4.

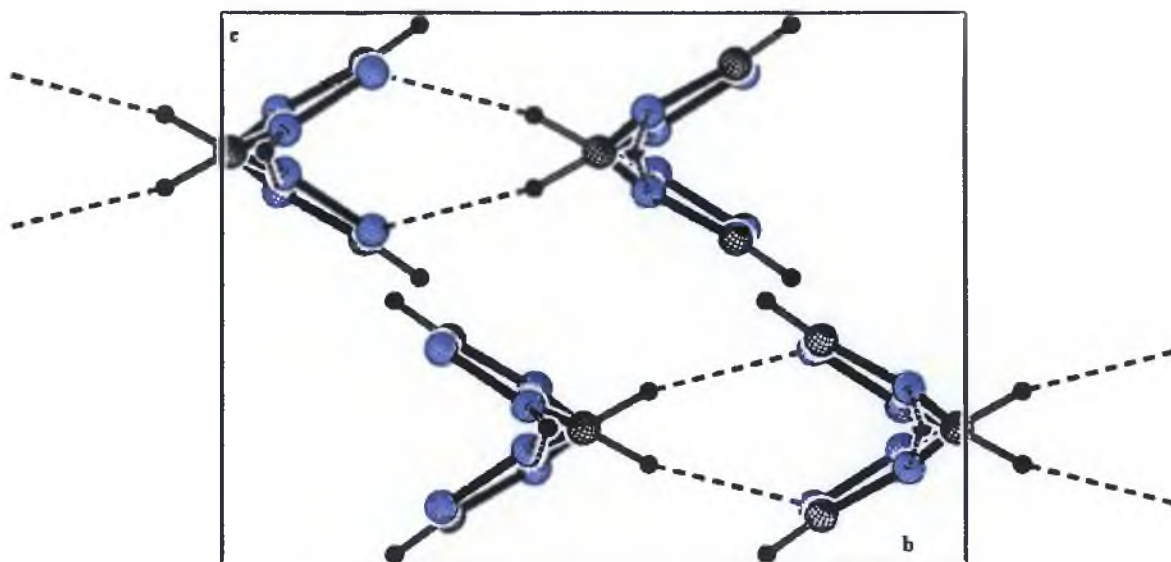


Rys. 7.2 Rzut w przybliżeniu na płaszczyznę *ab*, przedstawiający cztery łańcuchy wiązań wodorowych przebiegające przez komórkę elementarną

Łańcuchy te są z kolei połączone dzięki słabym niekonwencjonalnym wiązaniom wodorowym C-H...N, tworząc „pofalowane warstwy” ułożone równoległe do płaszczyzny *ab* kryształu.



Rys. 7.3 Połączenie łańcucha wiązań wodorowych N-H...N słabymi wiązaniami C-H...N w sieci krystalicznej 1,2,4-triazolu



Rys.7.4 Rzut w na płaszczyznę bc kryształu 1,2,4-triazolu. Na rysunku widoczne są niekonwencjonalne słabe wiązania wodorowe C-H...N, łączące ze sobą łańcuchy silnych wiązań wodorowych N-H...N

Komórka elementarna zawiera 8 molekuł ($Z=8$), czyli na jeden period identyczności kryształu c , przypadają dwie warstwy, połączonych ze sobą wodorowymi wiązaniami międzycząsteczkowymi molekuł 1,2,4-triazolu (jest to widoczne na rys. 7.2 i 7.4).

7.3.2. Wyniki wstępnych badań spektralnych

Badany związek nie rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach, dlatego też badania ograniczyły się do fazy stałej w postaci polikrystalicznej pastylki oraz monokryształu. W obydwu przypadkach badano próbki w rozcieńczeniu izotopowym H/D, w szerokim zakresie temperatur, a dla próbek monokrystalicznych również w świetle spolaryzowanym.

Na rys. 7.5 przedstawiono widma polikrystalicznych próbek 1,2,4-triazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 298K i 77K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Na tym rysunku zaprezentowano także widmo Ramana, dzięki któremu przypisano intensywną linię spektralną, widoczną na widmach podczerwonych analizowanego związku przy częstości 3128 cm^{-1} , drganiom rozciągającym wiązania C-H. Na rys. 7.6 zaprezentowano widma próbki

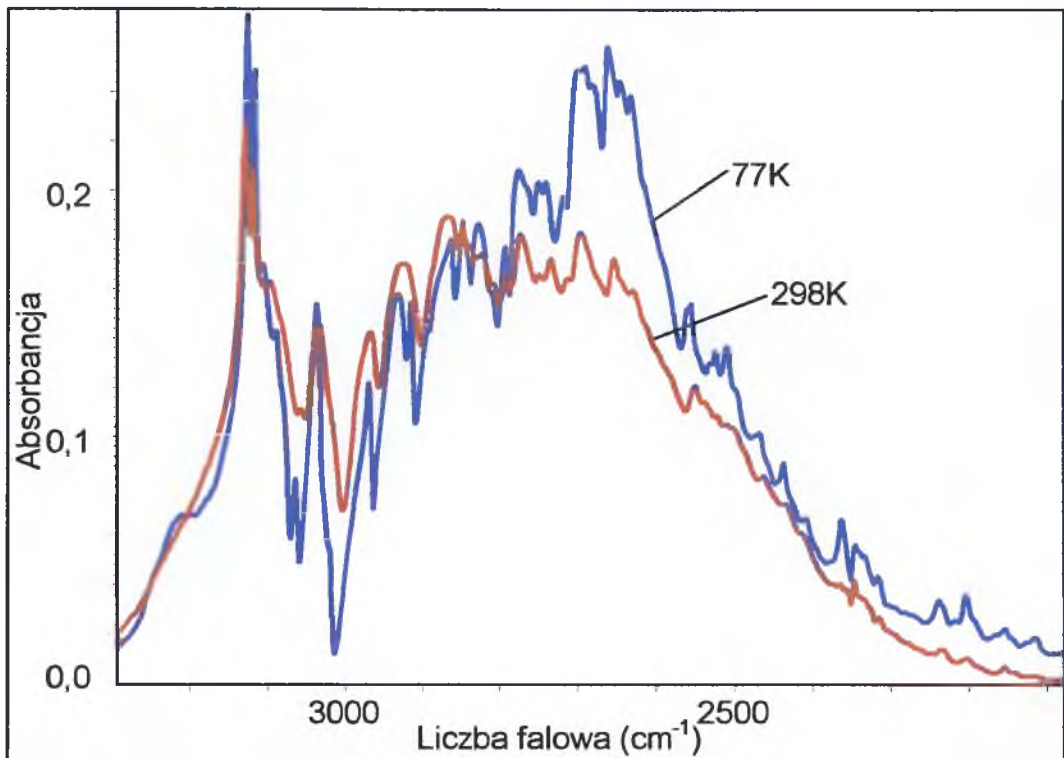
rozcieńczonej izotopowo deuterem (35%H, 65%D) w zakresie pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} zmierzone w identycznych warunkach, jak te dla związku czystego izotopowo.

7.3.3. Widma spolaryzowane monokryształów 1,2,4-triazolu

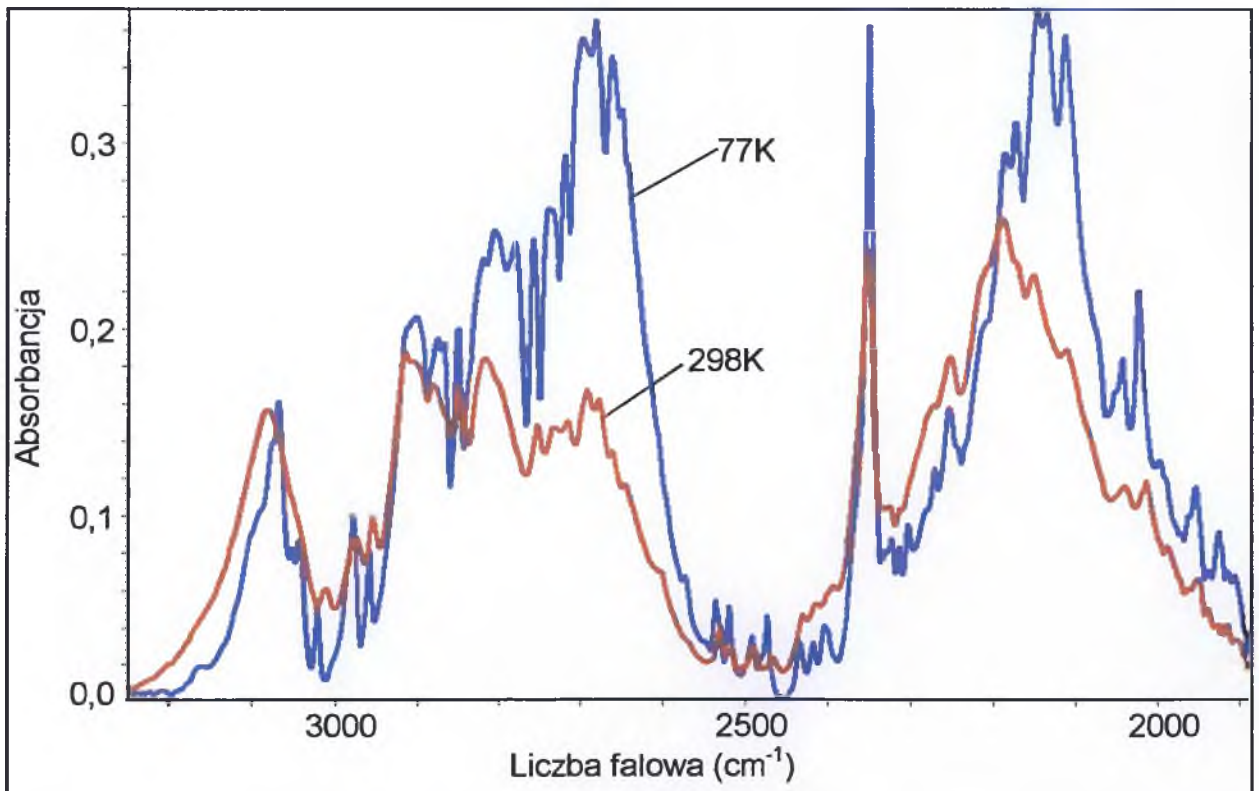
Dalsze badania prowadzono na próbkach monokrystalicznych 1,2,4-triazolu oraz jego pochodnej izotopowej uzyskanej w wyniku rozcieńczenia izotopowego H/D w świetle spolaryzowanym i w różnych temperaturach. Wpływ zmian temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasma ν_{N-H} widm kryształów 1,2,4-triazolu czystego izotopowo zaprezentowano na rys. 7.7. Analogiczne widma dla monokryształu rozcieńczonego izotopowo H/D badanego związku w zakresie pasm szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawiono na rys. 7.8 (10% H, 90% D) i na rys. 7.9 (60% H, 40% D).

Spolaryzowane widma monokryształu 1,2,4-triazolu (dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych polaryzacji światła podczerwonego) w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} w temperaturze pokojowej zostały przedstawione na rys. 7.10a, natomiast spolaryzowane widma tej samej próbki, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze ciekłego azotu, zaprezentowano na rys. 7.10b.

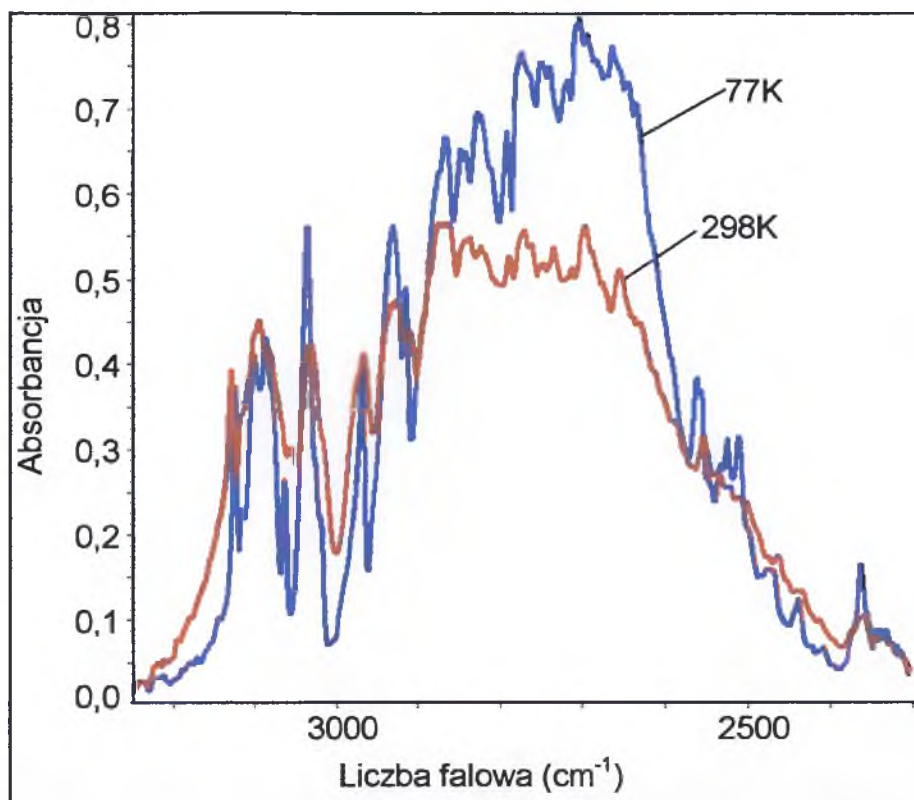
Spolaryzowane widma monokryształów 1,2,4-triazolu po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych w zakresie częstości pasm szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawione zostały kolejno na rys. 7.11a i 7.11b (10%H, 90%D) oraz 7.12a i 7.12 b (60% H, 40% D).



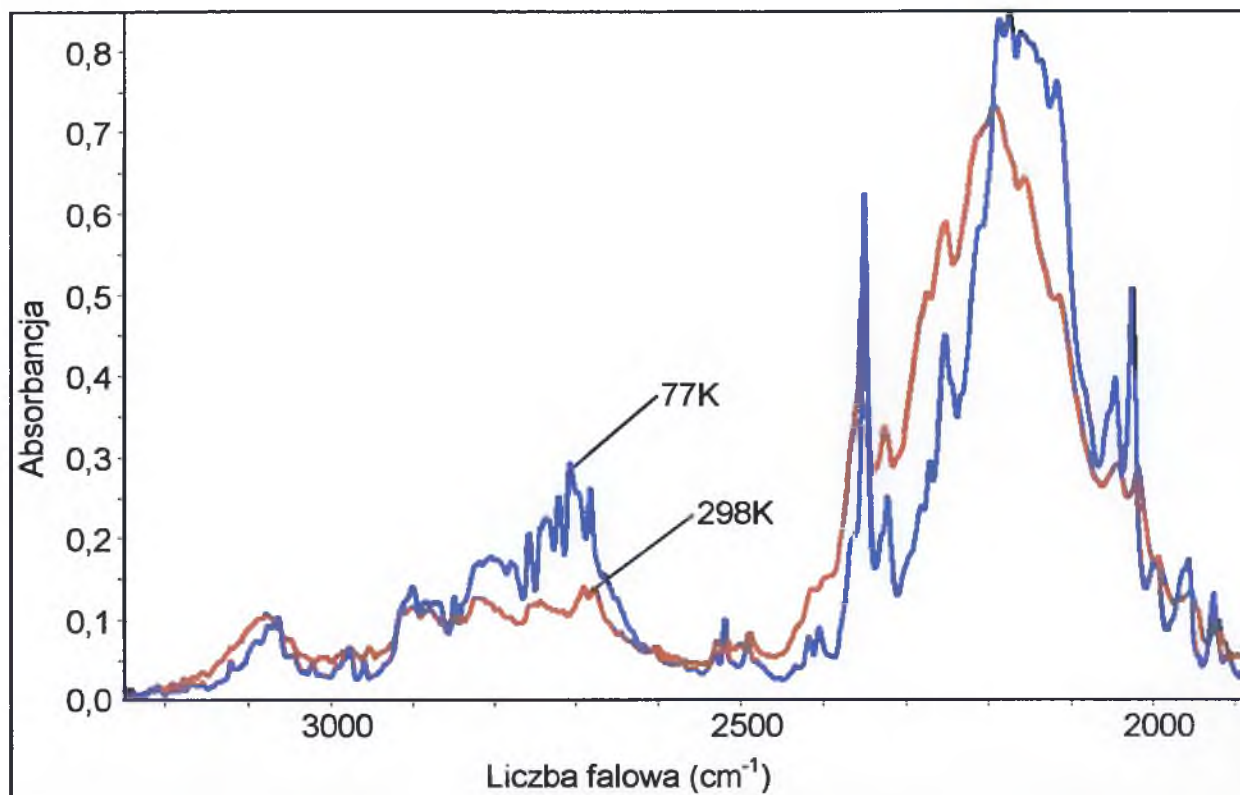
Rys 7.5. Widmo w podczerwieni 1,2,4-triazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H}



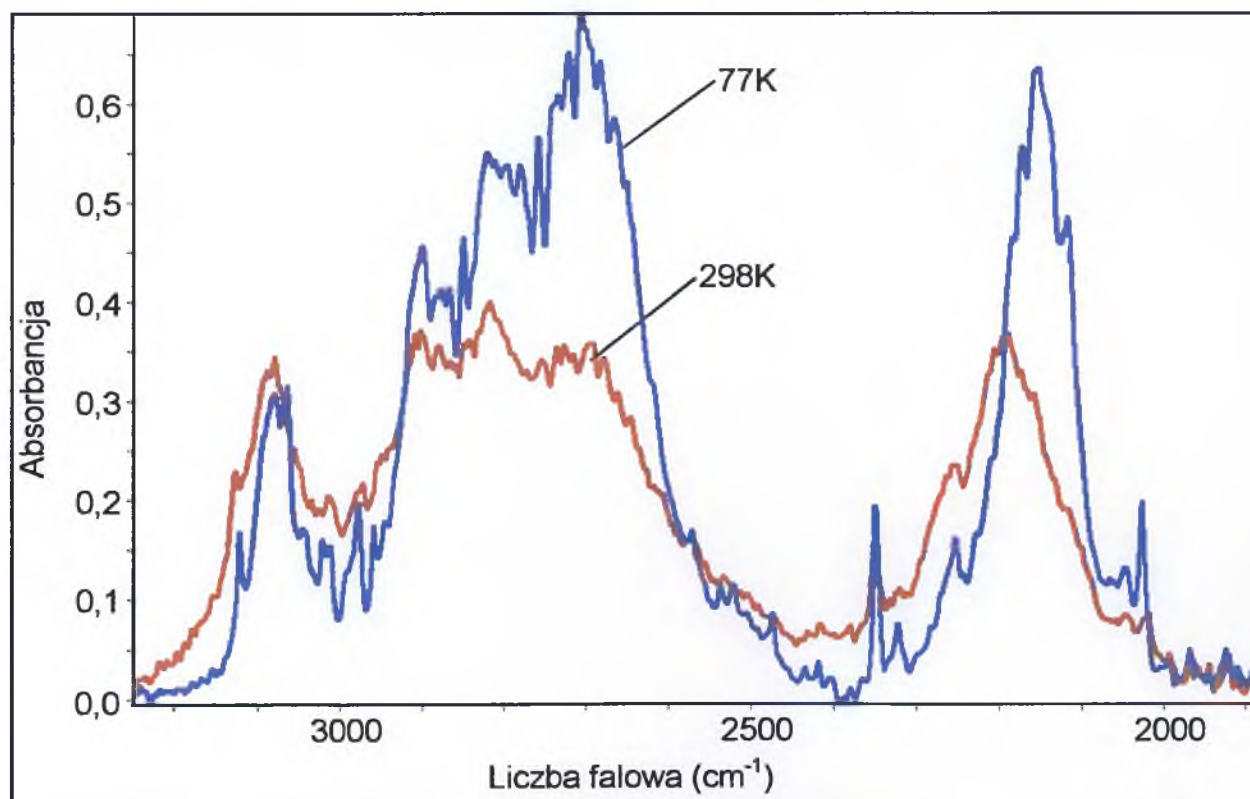
Rys 7.6. Widmo w podczerwieni D-1,2,4-triazolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturze 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



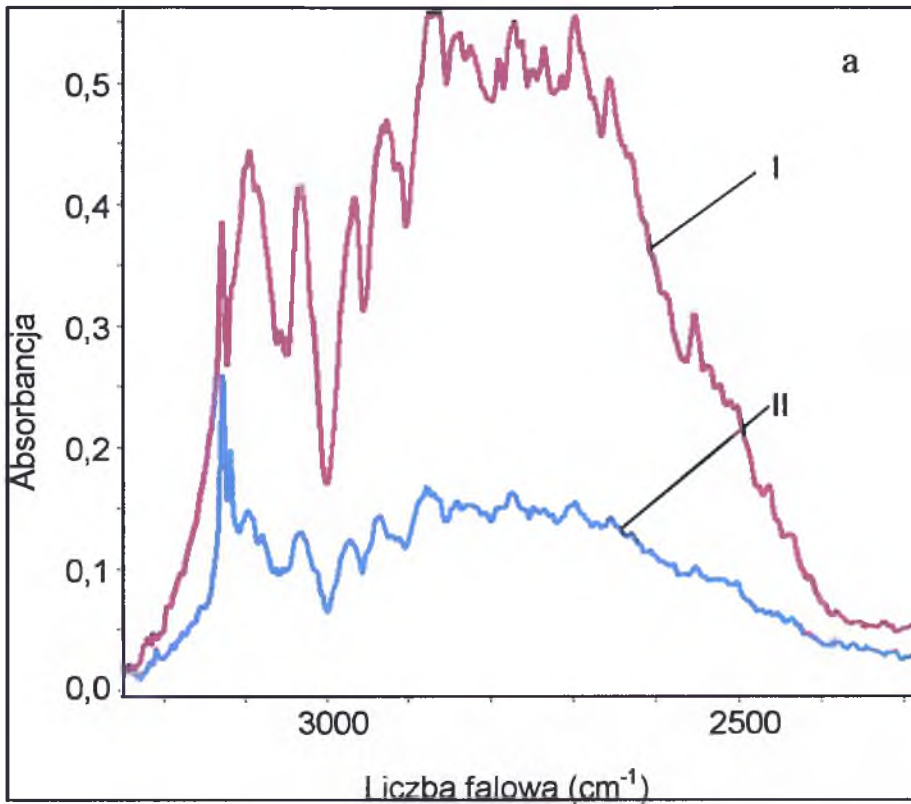
Rys. 7.7. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma podczerwonego kryształu 1,2,4-triazolu w zakresie częstości pasma ν_{N-H}



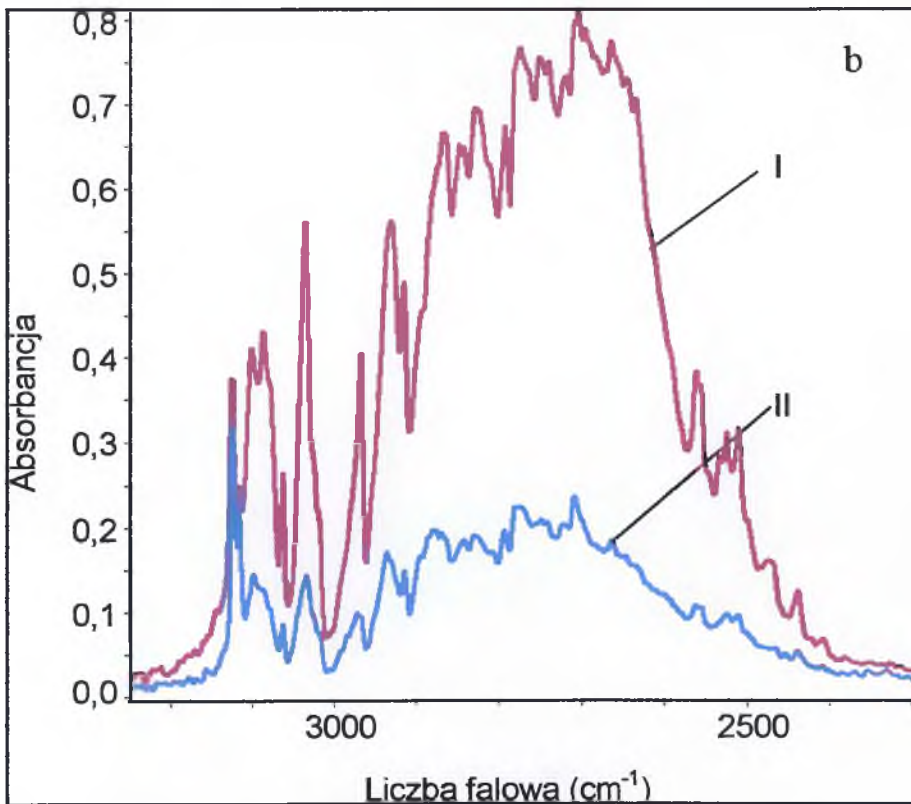
Rys. 7.8. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-1,2,4-triazolu (10%H, 90%D) w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



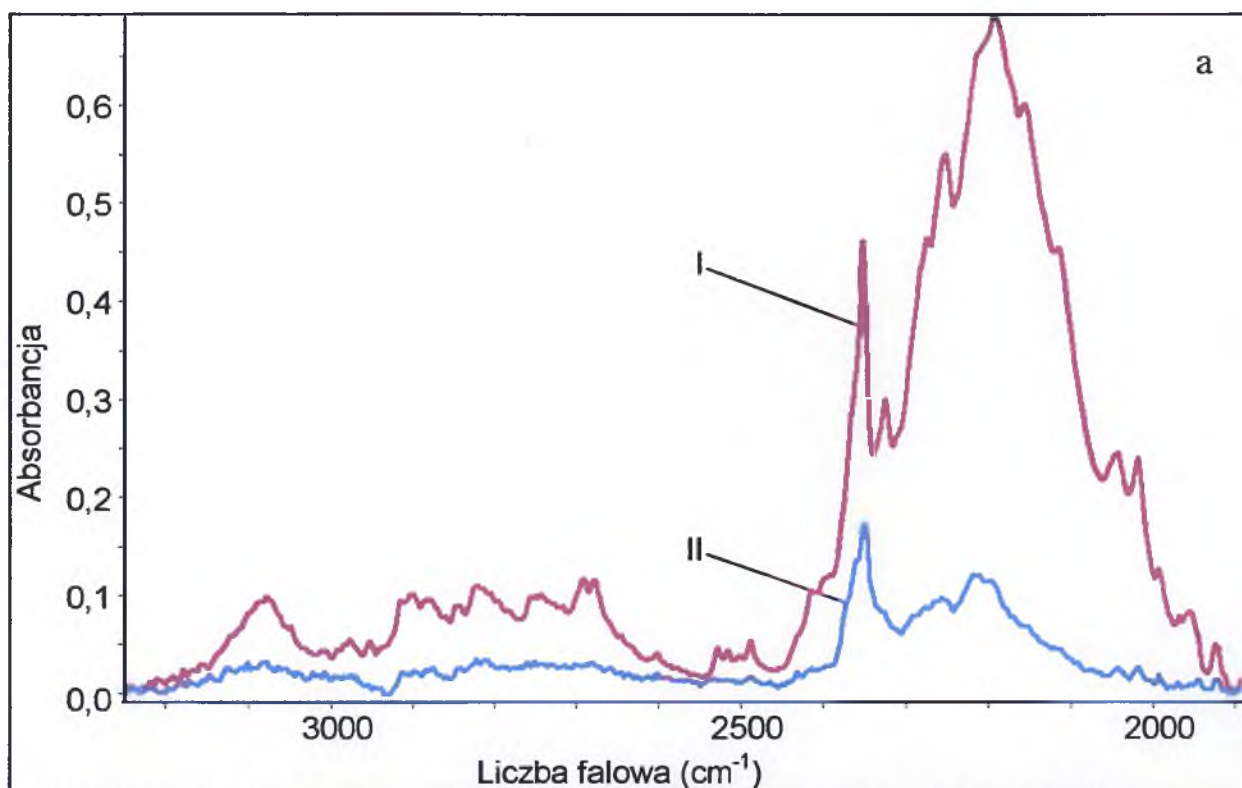
Rys. 7.9 Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-1,2,4-triazolu (60%H, 40%D) w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



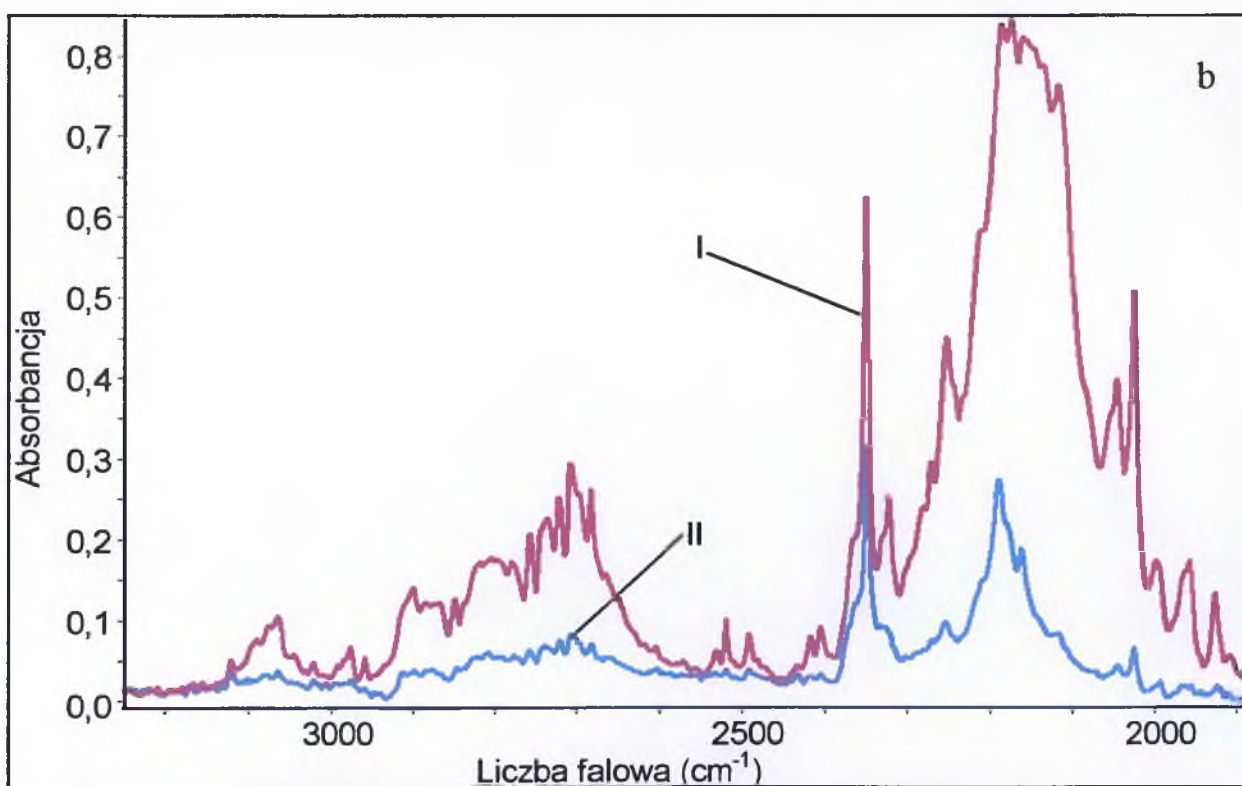
Rys. 7.10a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 1,2,4-triazolu zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ;
 I – wektor E zorientowany równoległe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \parallel a$),
 II – wektor E zorientowany prostopadłe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \perp a$)



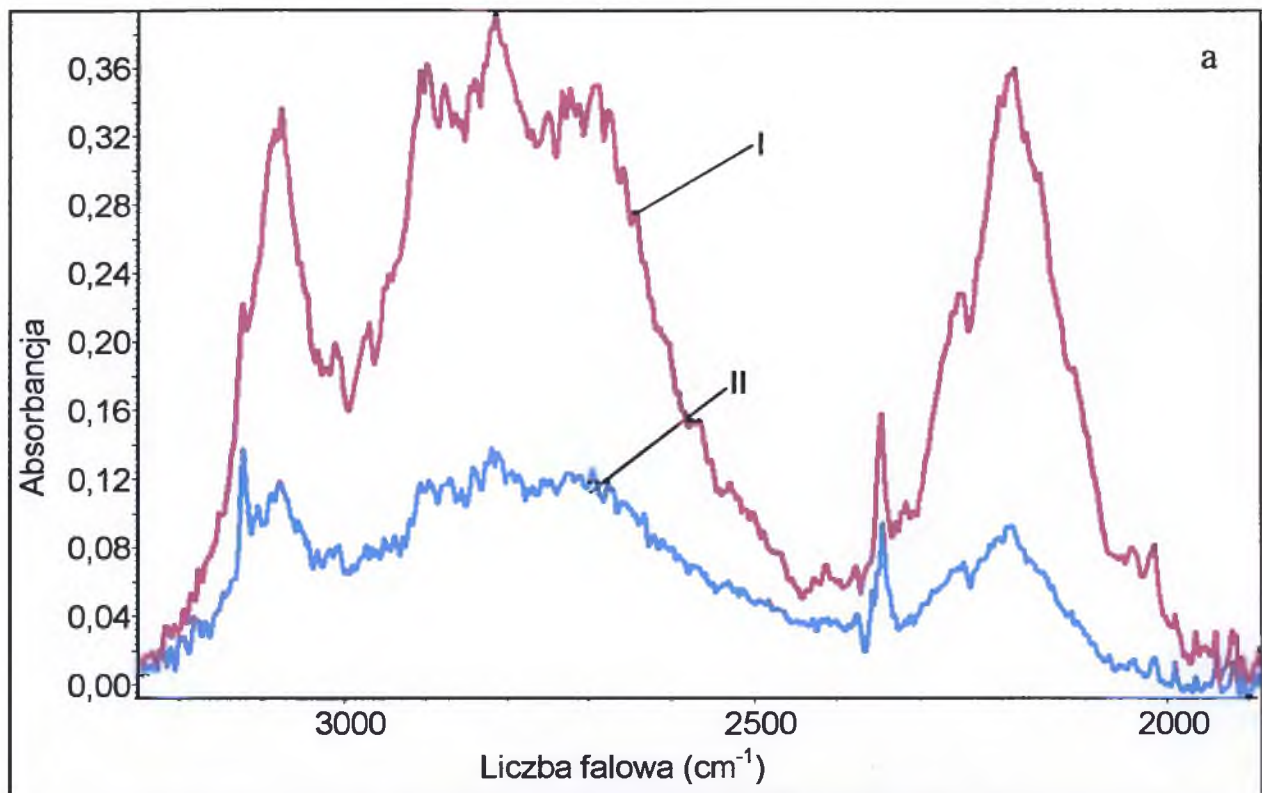
Rys. 7.10b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 1,2,4-triazolu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ;
 I – wektor E zorientowany równoległe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \parallel a$),
 II – wektor E zorientowany prostopadłe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \perp a$)



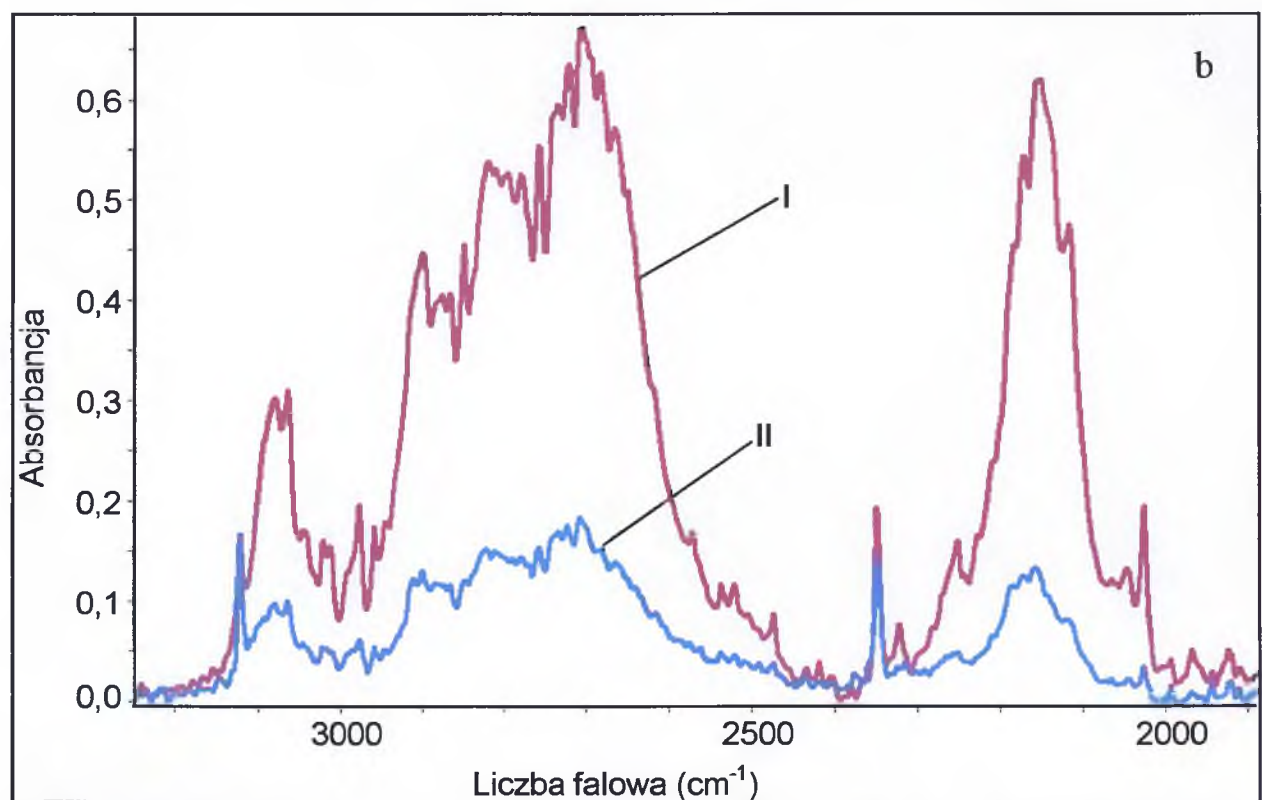
Rys.7.11a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-1,2,4-triazolu (90%D, 10%H) zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I – wektor E zorientowany równoległe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \parallel a$), II – wektor E zorientowany prostopadłe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \perp a$)



Rys. 7.11b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-1,2,4-triazolu (90%D, 10%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I – wektor E zorientowany równoległe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \parallel a$), II – wektor E zorientowany prostopadłe do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \perp a$)



Rys. 7.12a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-1,2,4-triazolu (40%D, 60%H) zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I – wektor E zorientowany równolegle do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \parallel a$), II – wektor E zorientowany prostopadle do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \perp a$)



Rys. 7.12b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-1,2,4-triazolu (40%D, 60%H) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I – wektor E zorientowany równolegle do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \parallel a$), II – wektor E zorientowany prostopadle do łańcuchów wiązań wodorowych ($E \perp a$)

7.3.4. Omówienie wyników badań

7.3.4.1. Analiza kształtów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} w widmach 1,2,4-triazolu

Podczas rozcieńczania izotopowego pojawia się oprócz pasma generowanego przez silne wiązania deuteronowe N-D...N (1780-2320 cm^{-1}) także linia przy częstotliwości 2348 cm^{-1} . Pojawianie się tej linii łączy się z redukcją intensywności linii przy 3128 cm^{-1} . Stosunek częstotliwości obydwu tych linii jest równy 1,33. Z powyższych faktów wynika, że linia przy 2348 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających wiązania C-D. Ponadto dubletowa linia pochodząca od drgań C-H redukuje się do pojedynczej linii dla drgań C-D. Jest to związane z osłabieniem lub całkowitym zanikiem wibracyjnego rozszczepienia *Davydowa*, za które odpowiadają silne sprzężenia ekscytonowe między translacyjnie nierównocennymi wiązaniami wodorowymi w komórce elementarnej. Osłabienie to wynikać może z większej masy deuteru i niższej częstotliwości drgań deuteronowych, a przy nieznacznym rozcieńczeniu izotopowym zanikanie rozszczepienia jest spowodowane losowym rozkładem jednakowych izotopów w sieci krystalicznej pomiędzy słabe wiązania C-H...N. 1,2,4-triazol jest rzadko spotykanym przykładem związku, który w łagodnych warunkach (w temperaturze pokojowej) wymienia protony związane z atomami węgla pierścieni aromatycznych.

Kształty pasm protonowych drgań rozciągających czystych i *szczątkowych* oraz ich szerokości połówkowe nieco się różnią. Struktura pasma *szczątkowego* jest bardziej zwarta, szczególnie jego gałąź krótkofalowa. Podczas rozcieńczania izotopowego 1,2,4-triazolu wszystkie atomy wodoru w molekuale mogą zostać wymienione, a ponieważ o widmie wiązania wodorowego decyduje nie tylko same wiązanie wodorowe, ale także jego otoczenie, stąd obserwowane niewielkie zmiany struktury subtelnej pasm *szczątkowych* ν_{N-H} w porównaniu z pasmami protonowych drgań rozciągających w wiązaniach wodorowych w widmach związków czystych izotopowo. Fakt ten jest związany z wpływem oddziaływań dalekiego zasięgu na widmo wiązania wodorowego w podczerwieni. Efekt ten został szczegółowo opisany we wstępie mojej pracy doktorskiej, a także w literaturze [101].

7.3.4.2. Efekty temperaturowe

Przedstawione wyniki wpływu zmian temperatury na kształt pasm ν_{N-H} związku czystego izotopowo i pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} związku po częściowej wymianie

izotopowej H/D są dowodem niejednorodnej natury obydwu tych pasm. Każde pasmo składa się z co najmniej dwóch gałęzi spektralnych o różnej podatności na zmiany temperatury. Intensywność gałęzi długofalowej pasma ν_{N-H} ($2100-2860\text{ cm}^{-1}$) rośnie (obserwuje się wzrost o ok. 20%), podczas gdy część krótkofalowa pasma ($2860-3460\text{ cm}^{-1}$) praktycznie nie zmienia swojej intensywności. Im niższa temperatura tym wyostrzenie linii spektralnych w całym zakresie częstości widma jest silniejsze. Jest ono szczególnie widoczne dla gałęzi leżącej przy wyższych częstościach, która ma postać dobrze wykształconych i rozdzielonych linii, w przeciwieństwie do niskoenergetycznej gałęzi o zwartej strukturze. Wzajemny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych rośnie wraz z obniżaniem temperatury pomiaru.

Podobny efekt temperaturowy obserwuje się w *szczątkowych* pasmach protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w próbkach rozcieńczonych izotopowo deuterem zmierzonych w polikrystalicznej pastylce w KBr oraz w widmach monokryształów. Szczątkowe pasmo ν_{N-H} także ewoluje nieproporcjonalnie wraz ze zmianami temperatury. Gałąź długofalowa, łącznie z wyostrzeniem linii spektralnych, znacznie zwiększa swoją intensywność, zdecydowanie silniej niż dla pasma ν_{N-H} zmierzonego dla związku czystego izotopowo. Intensywność gałęzi krótkofalowej nie ulega znaczącym zmianom. Względny stosunek intensywności obydwu gałęzi spektralnych w przypadku niskotemperaturowego pasma *szczątkowego* ν_{N-H} jest większy, niż dla pasma ν_{N-H} związku niepoddawanemu rozcieńczaniu izotopowemu. Ponadto zauważyć należy także niejednorodną naturę pasma deuteronowych drgań rozciągających. Zmiany temperatury także i to pasmo różnicują na gałęzie spektralne, z których każda leży przy częstościach $\sqrt{2}$ razy mniejszych niż odpowiadająca jej gałąź pasma ν_{N-H} .

7.3.4.3. Własności polaryzacyjne

W widmach 1,2,4-triazolu obserwuje się silny efekt dichroizmu liniowego związany z orientacją wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów w sieci krystalicznej. Składowa o największej intensywności integralnej mierzona była dla orientacji wektora E wzdłuż osi krystalicznej a , wzdłuż której leżą łańcuchy wiązań wodorowych. Zdecydowanie słabsze komponenty obserwowane są w widmach zmierzonych dla prostopadłej do wiązań wodorowych polaryzacji światła podczerwonego.

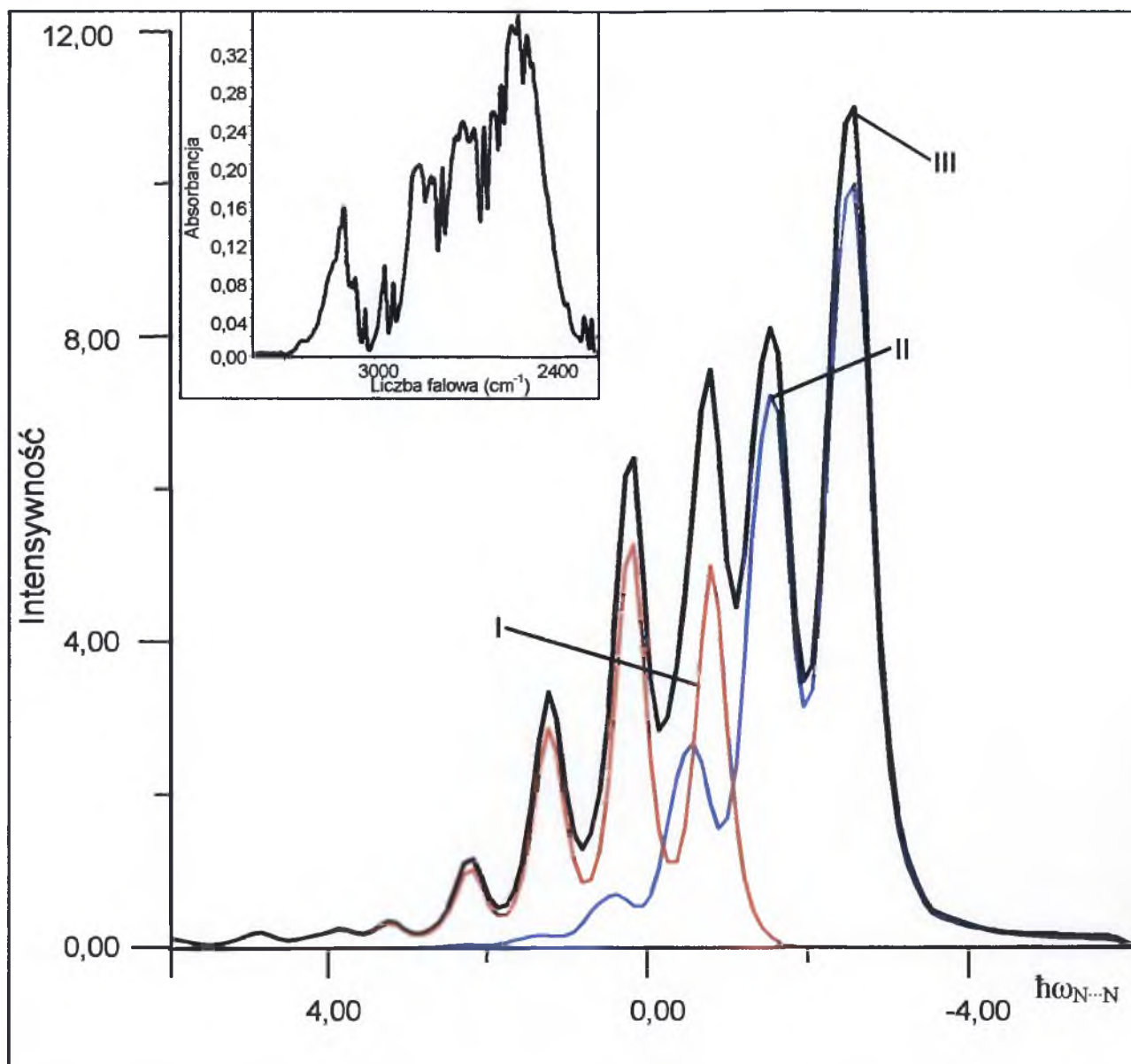
Widma zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora E różnią się względnym rozkładem intensywności; obydwie składowe polaryzacyjne nie są do siebie proporcjonalne. Zmiany kierunku wzbudzenia wibracyjnych momentów przejść w sieci krystalicznej 1,2,4-triazolu różnicują pasma protonowych drgań rozciągających na dokładnie identyczne gałęzie spektralne, jak w przypadku wpływu zmian temperatury.

7.3.4.4. Obliczenia modelowe kształtu pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

Po dokładnym przeanalizowaniu struktury subtelnej oraz własności spektralnych pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających obserwowanych w widmach podczerwonych, stwierdzono ich duże podobieństwo do widm typowych dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych (rozdz. 7.2). Na tej podstawie przyjęto, że modelem adekwatnym do odtworzenia struktury subtelnej pasm szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D} jest model liniowego dimeru wiązań wodorowych. Przy założeniu modelu *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych gałąź długofalową pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} wiązań należy z pełnosymetrycznym drganiem protonu (*w fazie*), a gałąź krótkofalową z protonowym drganiem niepełnosymetrycznym (*w przeciwfazie*). Jedynie założenie dwugałęziowej struktury omawianych pasm pozwala na zrozumienie obserwowanych w widmach efektów polaryzacyjnych i temperaturowych.

Na rys. 7.13 i 7.14 zaprezentowano wyniki modelowych obliczeń wykonanych w ramach teorii *silnego sprzężenia* odtwarzających kształty konturów pasm szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D} obserwowanych w widmach podczerwonych monokrystalicznej próbki 1,2,4-triazolu rozcieńczonego izotopowo.

Dla przyjętego modelu liniowego dimeru wiązań wodorowych N-H...N udało się odtworzyć strukturę subtelną pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} w widmach podczerwonych 1,2,4-triazolu uzyskując duże podobieństwo kształtów widm wyliczonego i eksperymentalnego. A zatem najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe dotyczą sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych w obrębie łańcucha (typu *head-to-tail*) i to one odpowiedzialne są za generowanie widm podczerwonych omawianego układu.



Rys. 7.13. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{NH} z widma 1,2,4-triazolu zmierzonego w pastylce KBr. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych:

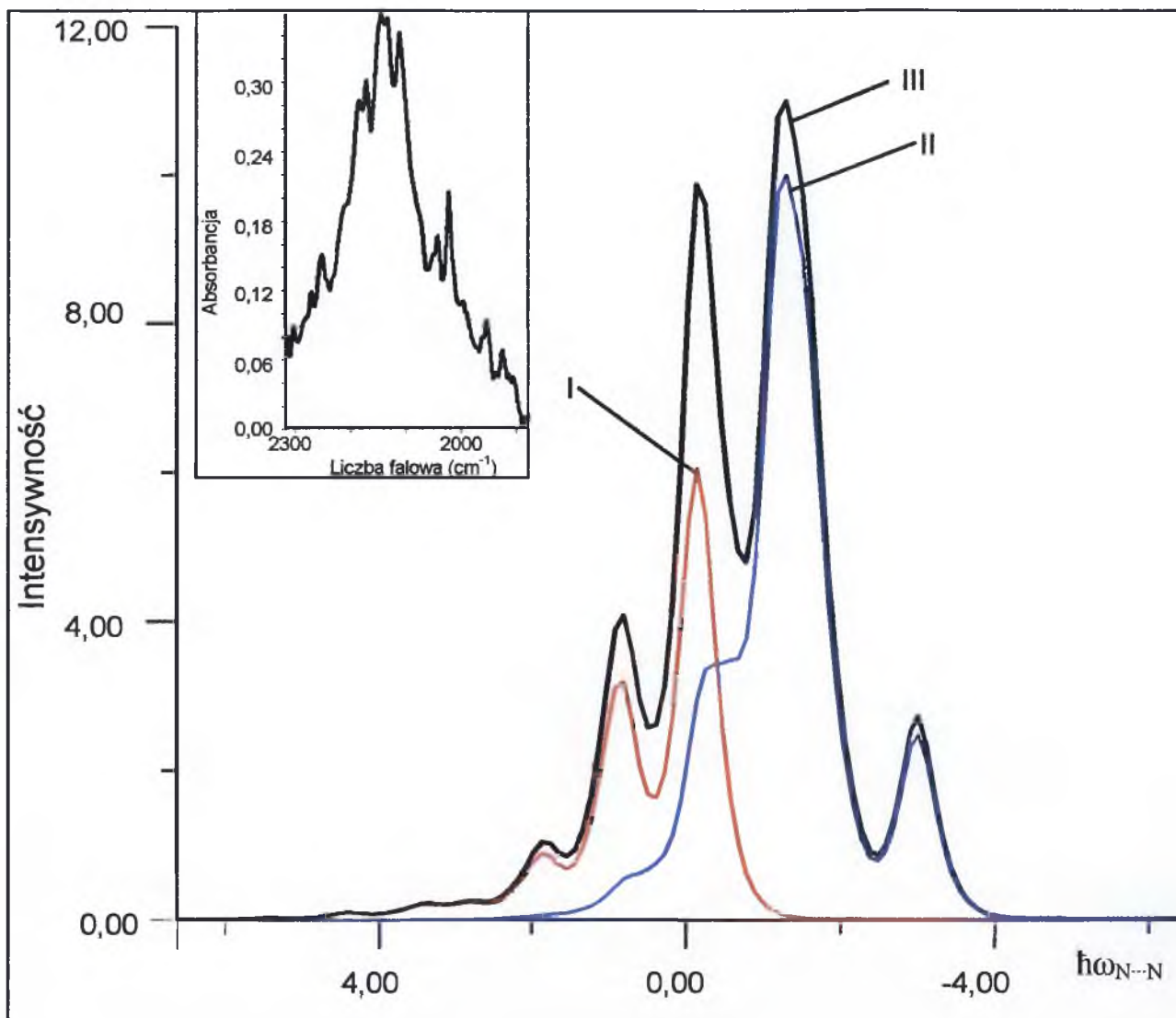
- I – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione regułami symetrii;
- II – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone regułami symetrii;
- III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_{\text{H}} = 1.3$; $C_0 = 1.3$; $C_1 = -0.1$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.5$, $\Omega_{\text{N...N}} = 120\text{cm}^{-1}$

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{\text{N...N}}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



Rys. 7.14. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{ND} z widma 1,2,4-triazolu zmierzonego w pastylce KBr. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla liniowego dimeru wiązań wodorowych:

I – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione regułami symetrii;

II – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone regułami symetrii;

III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_D = 0.9$; $C_0 = 0.9$; $C_1 = -0.1$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.5$, $\Omega_{N...N} = 95 \text{cm}^{-1}$

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...N}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

7.3.4.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego

W widmach 1,2,4-triazolu rozcieńczonego izotopowo deuterem obserwuje się typowe efekty związane z wymianą izotopową H/D, tzn. pojawienie się nowego pasma, o mniejszej szerokości połówkowej, przy częstotliwości niższej 1,35 razy w stosunku do częstotliwości pasma protonowych drgań rozciągających. Na szczególną uwagę zasługują jednak efekty związane ze specyficznymi, dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi w sieci wiązań wodorowych w komórce elementarnej, obserwowane w widmach podczerwonych 1,2,4-triazolu częściowo podstawionego deuterem w mostkach wodorowych, a także identyfikowalne poprzez porównanie widm deuterowanego związku z odpowiednimi własnościami spektralnymi próbek czystych izotopowo.

Zauważyć należy, że pasmo protonowych drgań rozciągających dla próbki czystej izotopowo różni się w niewielkim stopniu swoją strukturą subtelną od odpowiednich pasm próbek poddanych rozcieńczeniu izotopowemu, ale zachowane zostają identyczne efekty temperaturowe i polaryzacyjne, pomimo nawet bardzo dużej wymiany izotopowej H/D (10%H, 90%D) – rys. 7.8 i rys. 7.11. Dla widm o szerokim zakresie wymiany izotopowej (10%H, 90%D oraz 60%H i 40%D) od rys. 7.8 do rys. 7.12 – struktura subtelna oraz własności spektralne pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających pozostają niezmiennione. Brak zmian struktury subtelnej pasm generowanych przez protonowe drgania rozciągające dla próbek w różnym stopniu podstawionych deuterem wynikać może jedynie z obecności wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych pomiędzy blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi, zawierającymi identyczne izotopy wodoru. W związku z tym należy przyjąć, że rozkład izotopów wodoru nie podlega, w przypadku 1,2,4-triazolu, regułom losowego rozkładu. Pojawiają się specyficzne siły wzajemnego przyciągania pomiędzy identycznymi izotopami wodoru, prowadzące do grupowania się jednakowych izotopów obok siebie w łańcuchu wiązań wodorowych z utworzeniem domen o identycznym składzie izotopowym.

Zmiany w strukturze subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających po wprowadzeniu deuteru do próbki wiążą się z efektami izotopowymi H/D *dalekiego zasięgu*. Zanikające pasmo C-H i pojawiające się pasmo C-D jest jednoznacznym dowodem na wymianę izotopową nie tylko w obrębie protonów wiązań wodorowych, ale także wymieniane zostają atomy wodoru aromatycznego pierścienia triazolowego. Taka wymiana ma swoje odzwierciedlenie na widmie, gdyż w mechanizmie generowania widma

podczerwonego wiązanie wodorowe uczestniczy między innymi sprzężenie wibronowe ruchu protonu lub deuteronu w mostku wodorowym z ruchami elektronowymi w całym układzie molekularnym.

Jeśli wiązanie wodorowe obsadzone jest przez proton, a zaasocjowana przez nie molekula zawiera tylko deuterony wówczas obserwuje się zwężenie pasma protonowych drgań rozciągających. Gdy jest sytuacja odwrotna, tzn. mostek wodorowy zawiera deuter, a sąsiadująca molekula protony, wtedy zwężeniu ulega pasmo deuteronowych drgań rozciągających. Natomiast, jeśli zaasocjowany układ zawiera identyczne izotopy wodoru, wówczas efekty dalekiego zasięgu nie są obserwowane [101].

Dla 1,2,4-triazolu praktycznie nie da się uzyskać takich pochodnych izotopowych, aby w sposób kontrolowany wprowadzać konkretne izotopy wodoru-deuter do wiązania wodorowego lub do zaasocjowanych molekuł, gdyż w przypadku tego związku wymiana protonów prowadzona nawet w łagodnych warunkach w temperaturze pokojowej dotyczy całego układu (wiązania wodorowe i protony związane z atomami węgla pierścienia aromatycznego). Deuterując próbkę, wymianie izotopowej H/D ulegają wszystkie protony molekuly, a pozostawiając zdeuterowaną próbkę na powietrzu następuje ponowna wymiana deuteronów na protony, która obejmuje również cały układ molekularny.

7.3.5. Podsumowanie – 1,2,4-triazol

Zaprezentowane wyniki badań spektralnych 1,2,4-triazolu są zgodne z dotychczas opisanymi w literaturze układami o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych. Za generowanie widma odpowiadają sąsiadujące ze sobą w łańcuchu wiązania wodorowe, gdyż między nimi zachodzą najsilniejsze wibracyjne oddziaływania ekscytonowe. Także, wzdłuż łańcucha zachodzą na tyle silne dynamiczne oddziaływania kooperatywne, że prowadzą do utrzymywania na pewnych fragmentach łańcuchów identycznych izotopów wodoru.

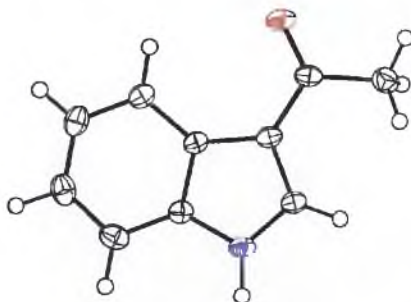
Czy każdy układ o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych zachowuje się regularnie i generuje widma podczerwone o takim rozkładzie intensywności i własnościach spektralnych, jak 1,2,4-triazol i inne publikowane w literaturze układy? Aby udzielić odpowiedzi na to pytanie prześledźmy wyniki uzyskane dla kolejnego badanego układu molekularnego.

7.4. 3-acetyloindol

7.4.1. Struktura krystaliczna 3-acetyloindolu

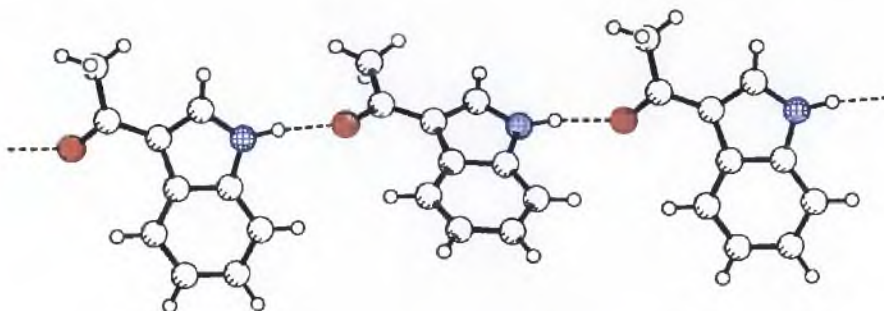
Kolejnym przebadanym układem o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych był 3-acetyloindol. Struktura krystaliczna tego układu została zmierzona w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego przez dr hab. Joachima Kusza. Układ ten wydawał się być ciekawym spektralnie ze względu na specyficzne rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych przebiegających przez komórkę elementarną.

Molekuła 3-acetyloindolu składa się z dwóch sprzężonych ze sobą pierścieni pirolowego i benzenowego. Rysunek molekuly przedstawiono na rys. 7.15.



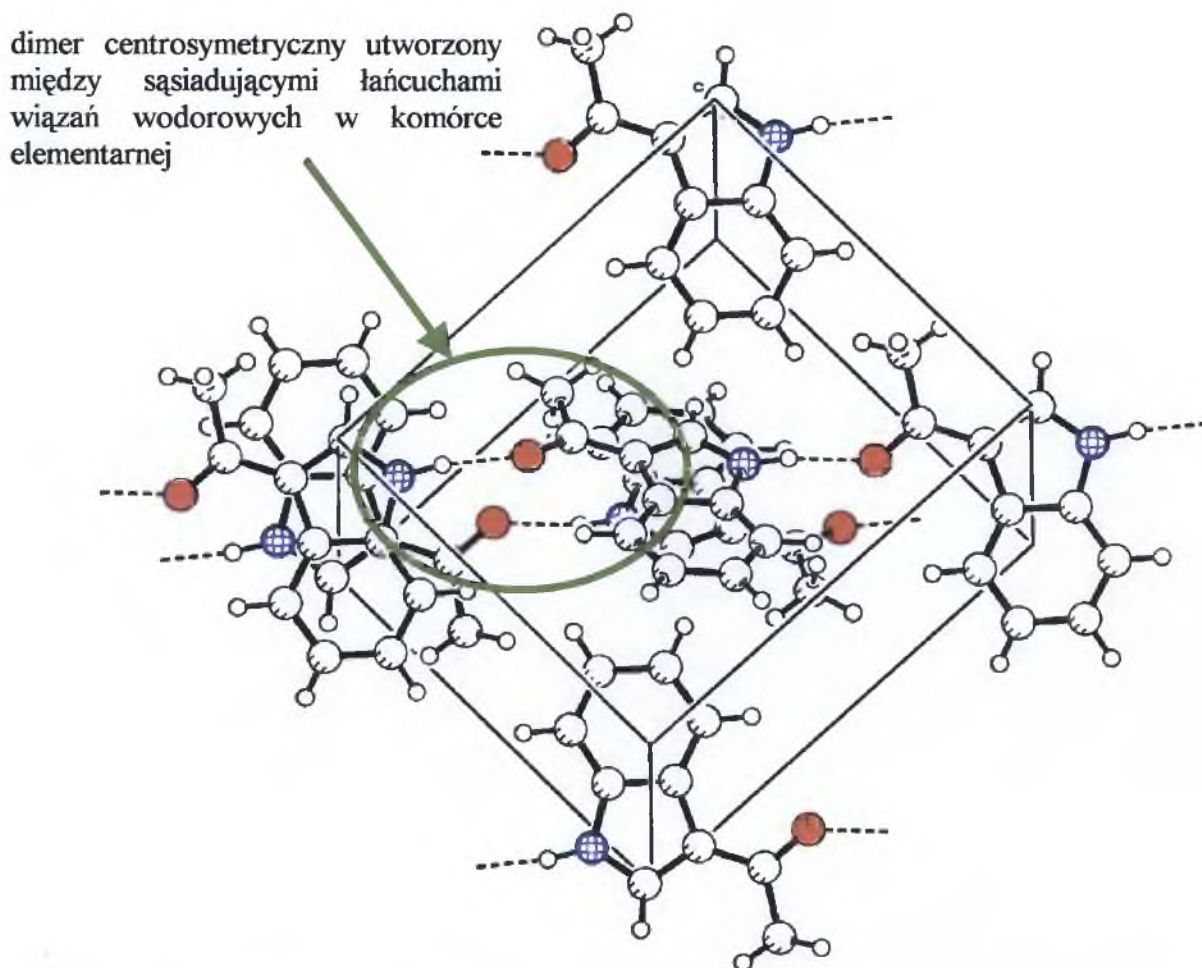
Rys. 7.15. Molekuła 3-acetyloindolu; atomy zaznaczone elipsami termalnymi z prawdopodobieństwem 40%; atom azotu zaznaczono niebieskim kolorem, a atom tlenu czerwonym.

3-acetyloindol krystalizuje w układzie jednoskośnym o grupie symetrii przestrzennej $P21/n$ izomorficznej z grupą C_{2h}^5 . Rozmiary komórki elementarnej określają następujące periody identyczności: $a=7,9250 \text{ \AA}$, $b=9,5461 \text{ \AA}$, $c=11,0570 \text{ \AA}$. Objętość komórki elementarnej jest równa $834,46 \text{ \AA}^3$. Kąty między ośmią krystalograficznymi wynoszą kolejno: $\alpha=90,54^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$. Molekuły 3-acetyloindolu połączone są ze sobą silnymi wiązaniami wodorowymi N-H...O – rys. 7.16.



Rys. 7.16. Łańcuch wiązań wodorowych N-H...O w sieci krystalicznej 3-acetyloindolu

Wiązania wodorowe N-H...O są niewiele odchyłone od liniowości, kąt N-H...O = $170,81^\circ$. Długość mostka jest równa 2,787 Å, przy czym wiązanie N-H ma długość 0,964 Å, a H...O = 1,831 Å. Na jedną komórkę elementarną przypadają 4 cząsteczki ($Z = 4$), z których każda należy do innego łańcucha wiązań wodorowych. Przez komórkę elementarną przebiegają dwa łańcuchy, które położone są względem siebie równoległe. Rzut na komórkę elementarną przedstawia rys. 7.17.



Rys. 7.17 Rzut na komórkę elementarną 3-acetyloindolu przedstawiający rozmieszczenie łańcuchów w komórce elementarnej

Łańcuchy wiązań wodorowych są rozmieszczone w taki sposób w komórce elementarnej, że leżące obok siebie dwa wiązania wodorowe należące do sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych są ze sobą związane poprzez środek symetrii. Między łańcuchami wiązań wodorowych w komórce elementarnej występuje lokalny centrosymetryczny dimer, który na rys. 7.17 zaznaczono elipsą.

3-Acetyloindol ma wyjątkowo ciekawą, z punktu widzenia spektralnego, strukturę krystaliczną. Z danych krystalograficznych wiadomo, że molekuly połączone są w łańcuchy wiązań wodorowych, ale specyficzne rozmieszczenie łańcuchów w kryształach pozwala wyróżnić dwa lokalne centrosymetryczne dimery na jedną komórkę elementarną.

Czy silniejsze oddziaływania ekscytonowe, odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych występują między wiązaniami wodorowych w łańcuchu, czy może dominują oddziaływania boczne pomiędzy łańcuchami? Jakie własności spektralne ten układ molekularny wykazuje: typowe dla łańcuchów, czy może dla dimerów wiązań wodorowych?

Kolejnym problemem wartym rozwiązania jest zjawisko *samoorganizacji izotopowej* H/D w tym układzie. Po pierwsze, czy w ogóle sprzężenie wibronowe pomiędzy drganiami protonu w mostkach wodorowych a ruchami elektronowymi jest na tyle silne, że prowadzi do grupowania się jednakowych izotopów wodoru obok siebie podczas izotopowego rozcieńczania próbki deuterem? A jeśli grupowanie się izotopów tego samego rodzaju w pewne skupiska w tym układzie zachodzi, to czy dotyczy wiązań wodorowych w łańcuchu, czy może pomiędzy łańcuchami w lokalnych centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych? Odpowiedzi na te pytania nie da się udzielić bez przeanalizowania wyników efektów spektralnych obserwowanych w widmach podczerwonych dyskusowanego układu molekularnego.

7.4.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3-acetyloindolu

7.4.2.1. Badania wstępne

Wstępne badania ograniczyły się do pomiarów widm w pastylce KBr 3-acetyloindolu czystego izotopowo oraz po rozcieńczeniu izotopowym H/D w mostkach wodorowych, gdyż badany związek jest praktycznie nierozpuszczalny w niepolarnych rozpuszczalnikach. Porównanie widm polikrystalicznej próbki 3-acetyloindolu w pastylce KBr w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających, przedstawiono na rys. 7.18. Na tym samym rysunku zaprezentowano także widmo Ramana, w oparciu o które dokonano identyfikacji pasm ν_{C-H} . Porównanie widm zmierzonych dla próbki poddanej rozcieńczeniu izotopowemu deuterem w temperaturze 298K i 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} zostało umieszczone na rys. 7.19.

Obniżanie temperatury wywiera jakościowo podobny wpływ na obie składowe gałęzie pasm protonowych drgań rozciągających czystych i szczątkowych, a także na pasmo

deuteronowych drgań rozciągających. W każdym przypadku obserwuje się wzrost intensywności całego pasma wraz ze spadkiem temperatury. Względna intensywność gałęzi spektralnych w temperaturze pokojowej jest inna niż w temperaturze niskiej. Wpływ temperatury na gałęzie spektralne nie jest ilościowo identyczny, wzrost intensywności gałęzi długofalowej jest znacznie silniejszy niż gałęzi długofalowej. Ponadto w niskiej temperaturze linie spektralne są bardziej wyostrome w całym zakresie spektralnym. Pasma *szczątkowe* i pasmo czyste protonowych drgań rozciągających mają nie tylko podobne własności temperaturowe, ale także ich struktura subtelna jest bardzo zbliżona.

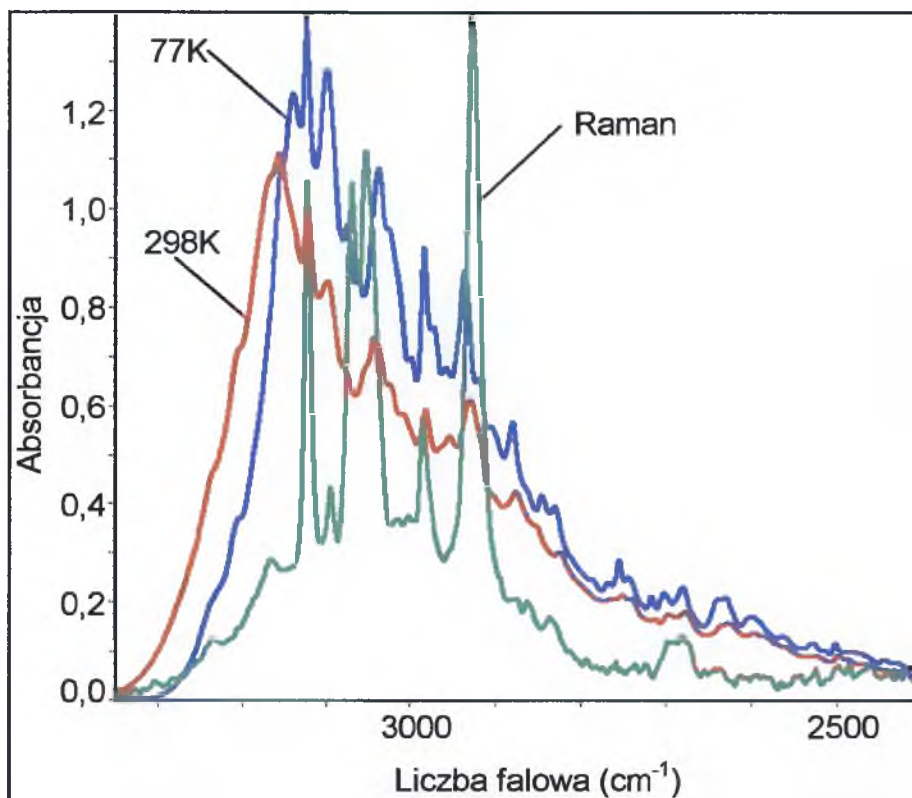
7.4.2.2. Pomiary widm spolaryzowanych monokryształów 3-acetyloindolu

Dalsze badania polegały na pomiarach spolaryzowanych widm monokryształów 3-acetyloindolu czystego izotopowo, oraz po częściowej wymianie izotopowej H/D w świetle spolaryzowanym i w szerokim zakresie temperatur. Podczas hodowli monokryształów 3-acetyloindolu otrzymywano dwa rodzaje próbek: monokryształy o rozwiniętej ścianie *ab* lub *bc*. Uzyskane wyniki spektralne zostały przypisane do odpowiednich ścian krystalograficznych na podstawie analizy rozmieszczenia wiązań wodorowych w komórce krystalograficznej kryształu.

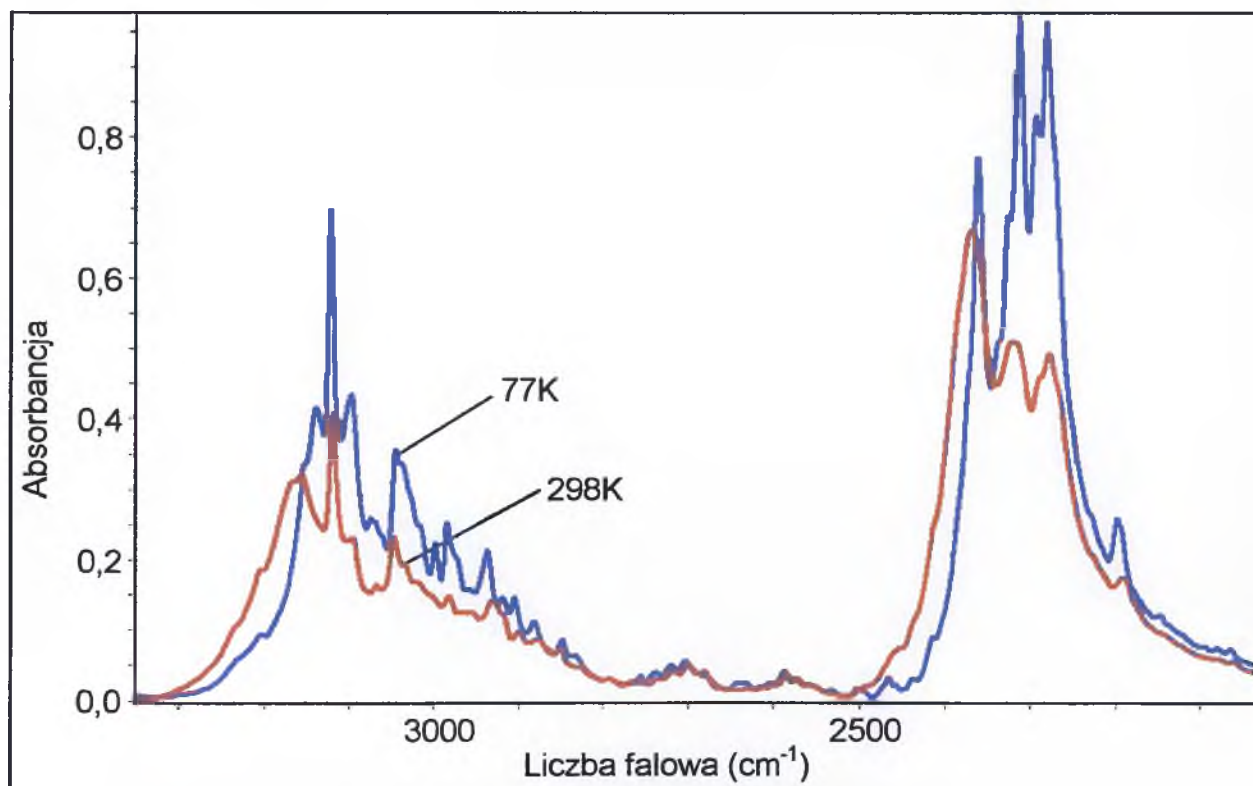
Widma podczerwone kryształów 3-acetyloindolu w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego, w temperaturze pokojowej dla ściany *ab* zostały przedstawione na rys. 7.20a, a dla ściany *bc* na rys. 7.21a. Analogiczne spolaryzowane widma tych samych próbek, w tym samym zakresie częstości, otrzymane w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowano na rys. 7.20b i 7.21b.

Wpływ kierunku polaryzacji światła podczerwonego na widma podczerwone monokryształów 3-acetyloindolu, po częściowej wymianie izotopowej H/D, w obrębie mostków wodorowych, w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} zmierzone w temperaturze pokojowej dla obydwu rozwijanych ścian krystalograficznych przedstawione zostały kolejno na rys. 7.22a (ściana *ab*) i 7.23a (ściana *bc*). Widma tych samych próbek w takich samych warunkach pomiarowych, lecz zmierzone w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowane są na rys. 7.22b i 7.23b.

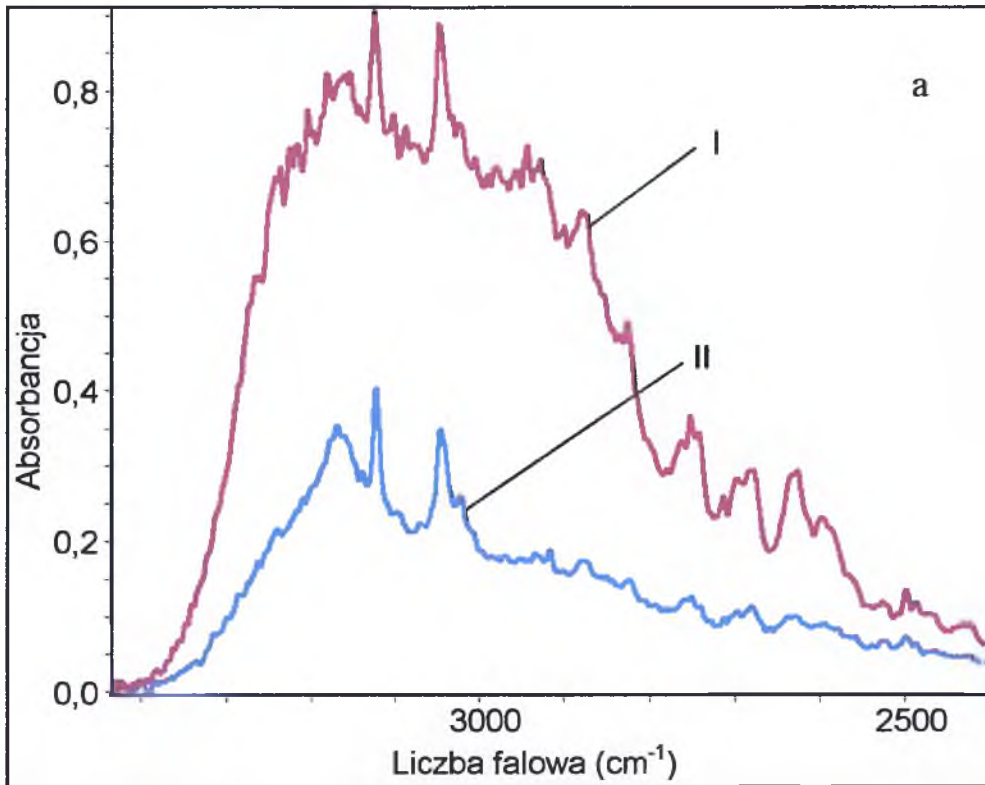
Porównanie widm zmierzonych w temperaturach 298K i 77K próbki czystej izotopowo w zakresie częstości pasm protonowych drgań rozciągających dla wyodrębnionych dwóch ścian krystalograficznych przedstawiono na rys. 7.24 (ściana krystaliczna *bc*)



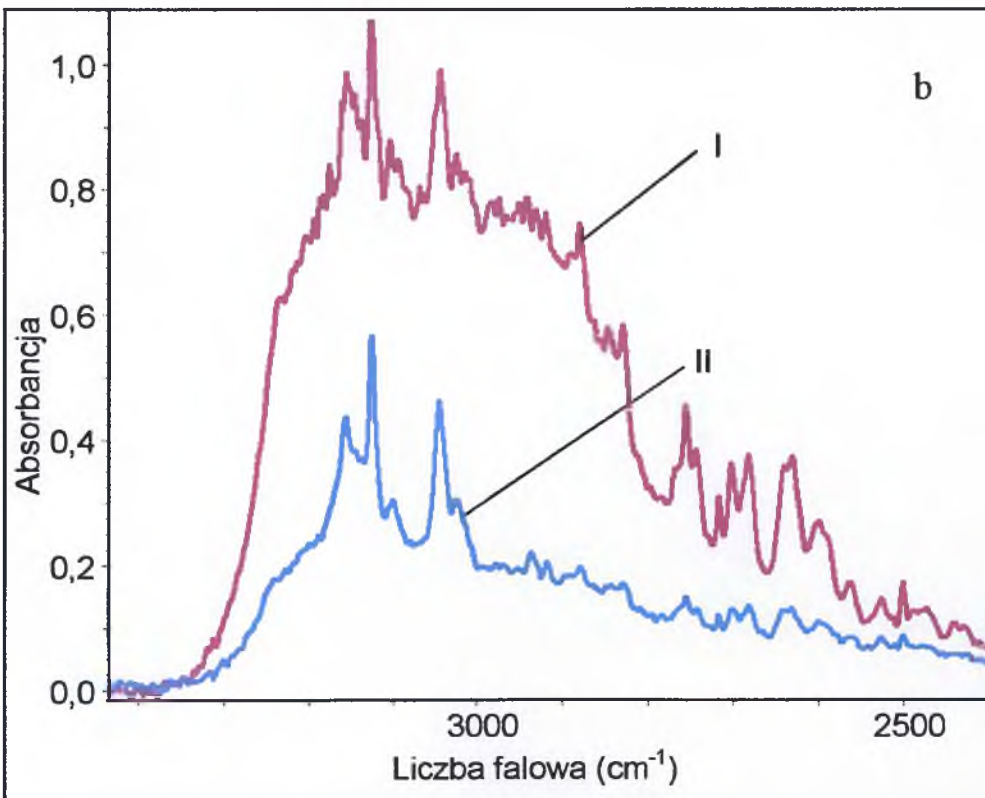
Rys. 7.18. Widmo w podczerwieni 3-acetyloindolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H}



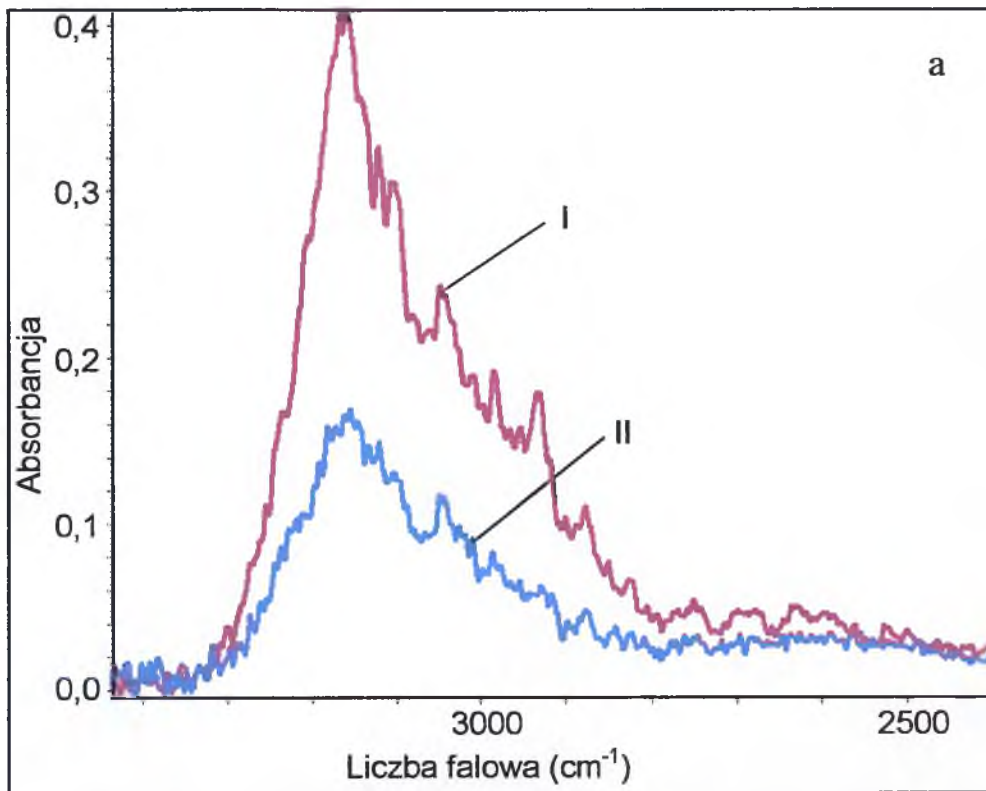
Rys. 7.19 Widmo w podczerwieni D-3-acetyloindolu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



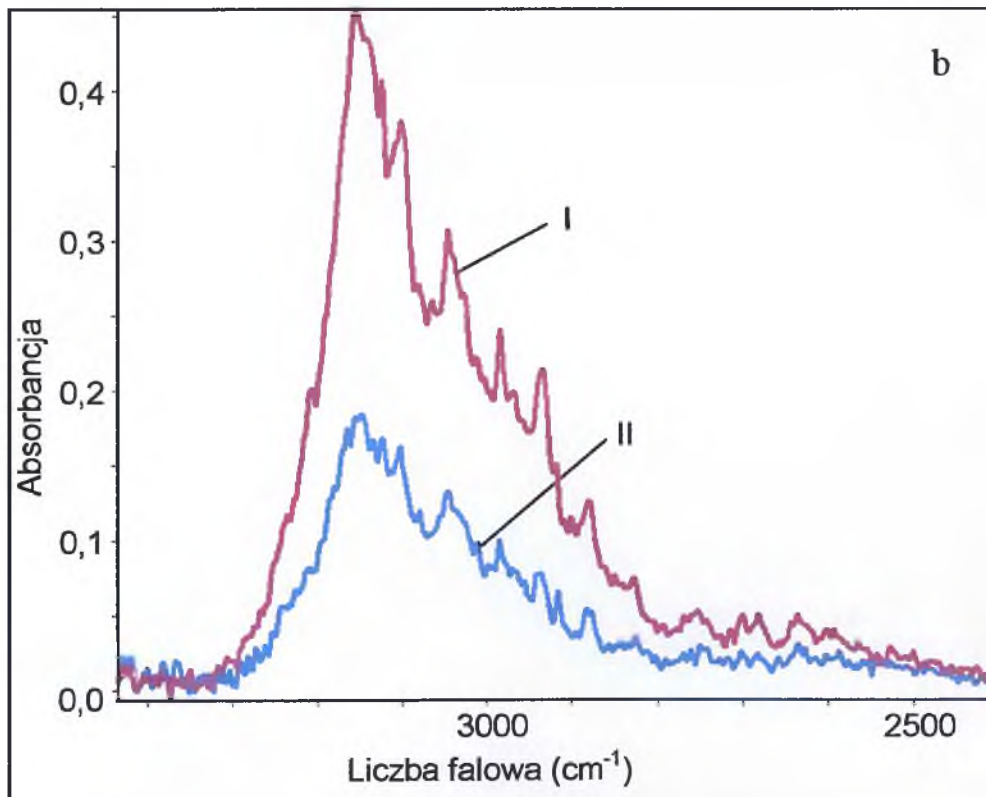
Rys.7.20a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3-acetyloindolu o rozwiniętej ścianie *ab* w temperaturze 298K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel a$)



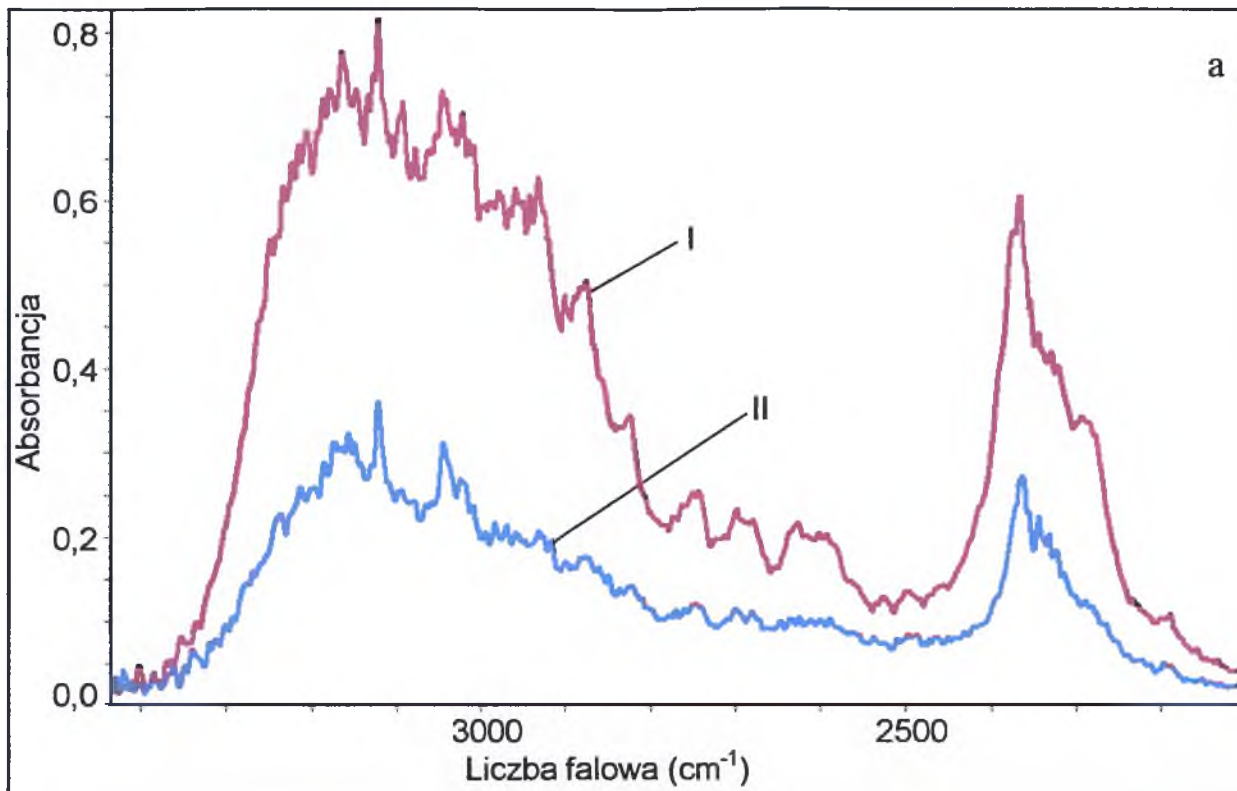
Rys. 7.20b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3-acetyloindolu o rozwiniętej ścianie *ab* w temperaturze 77K w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel a$)



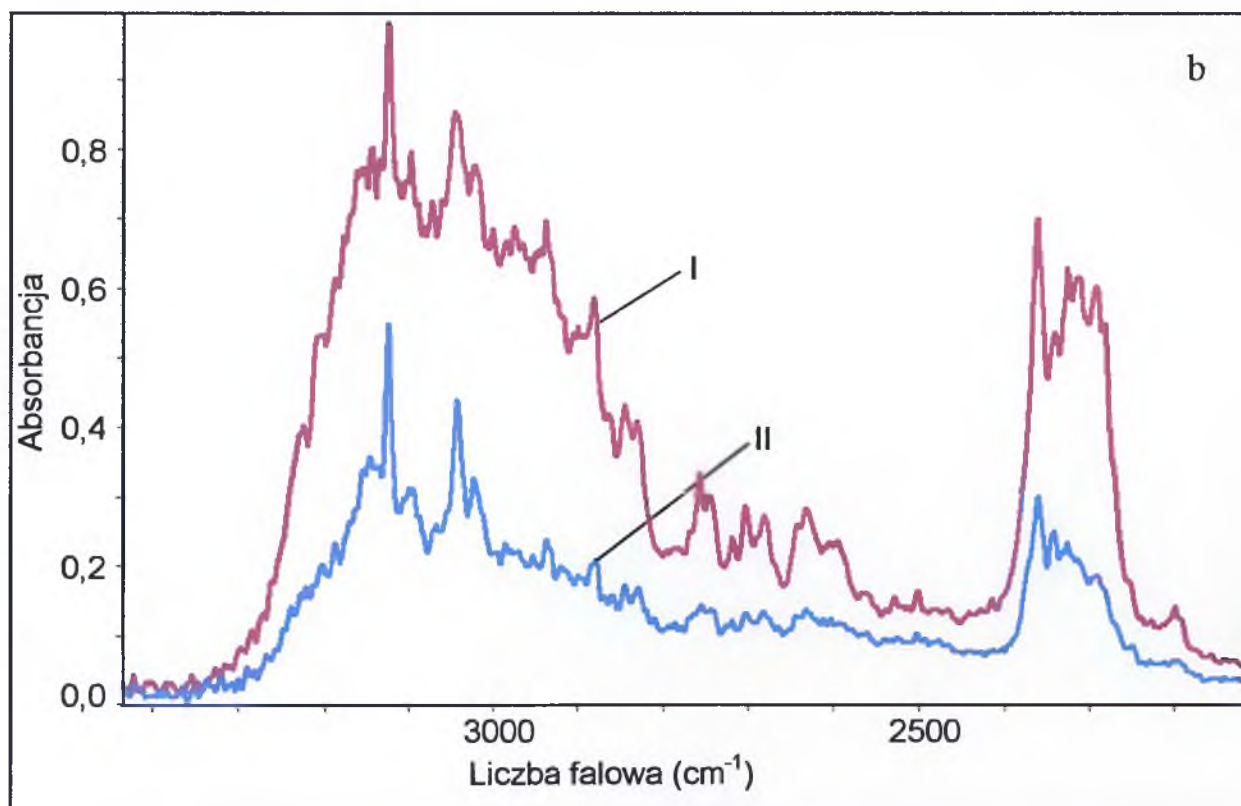
Rys. 7.21a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3-acetyloindolu o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel c$)



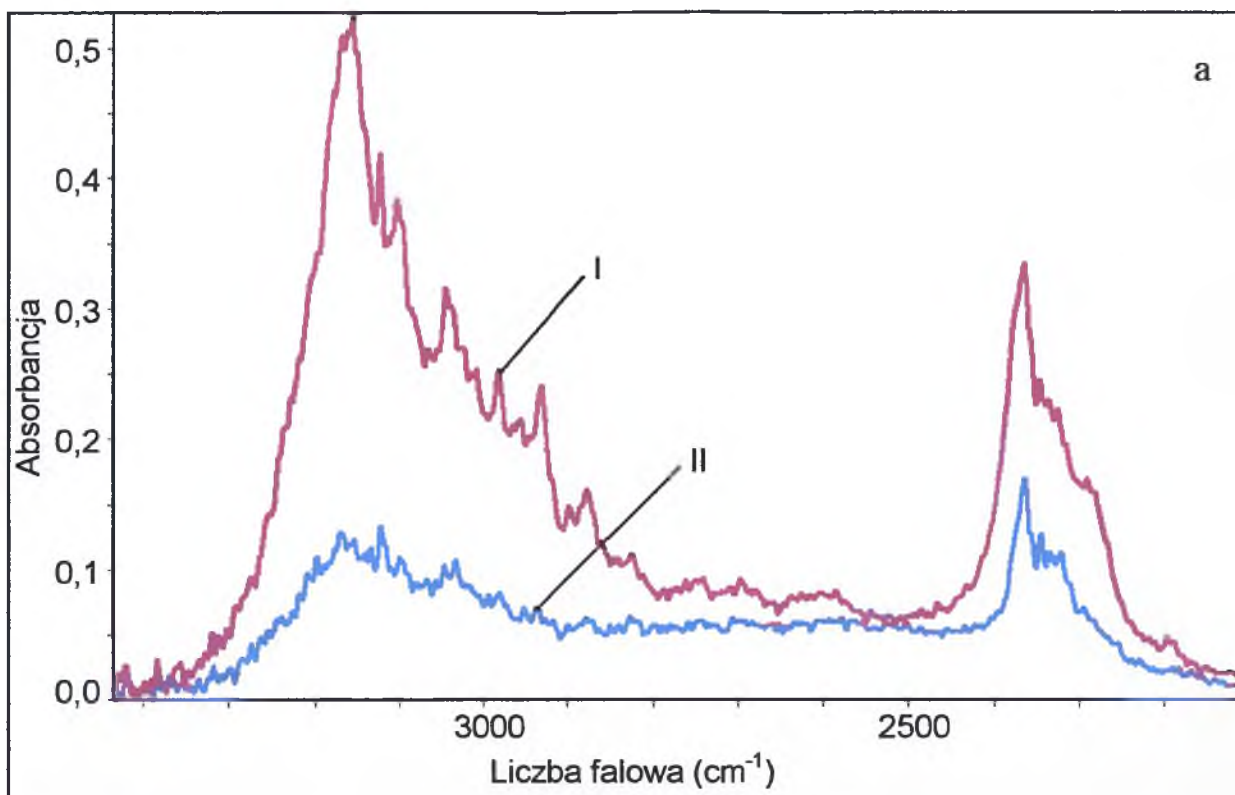
Rys. 7.21b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3-acetyloindolu o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel c$)



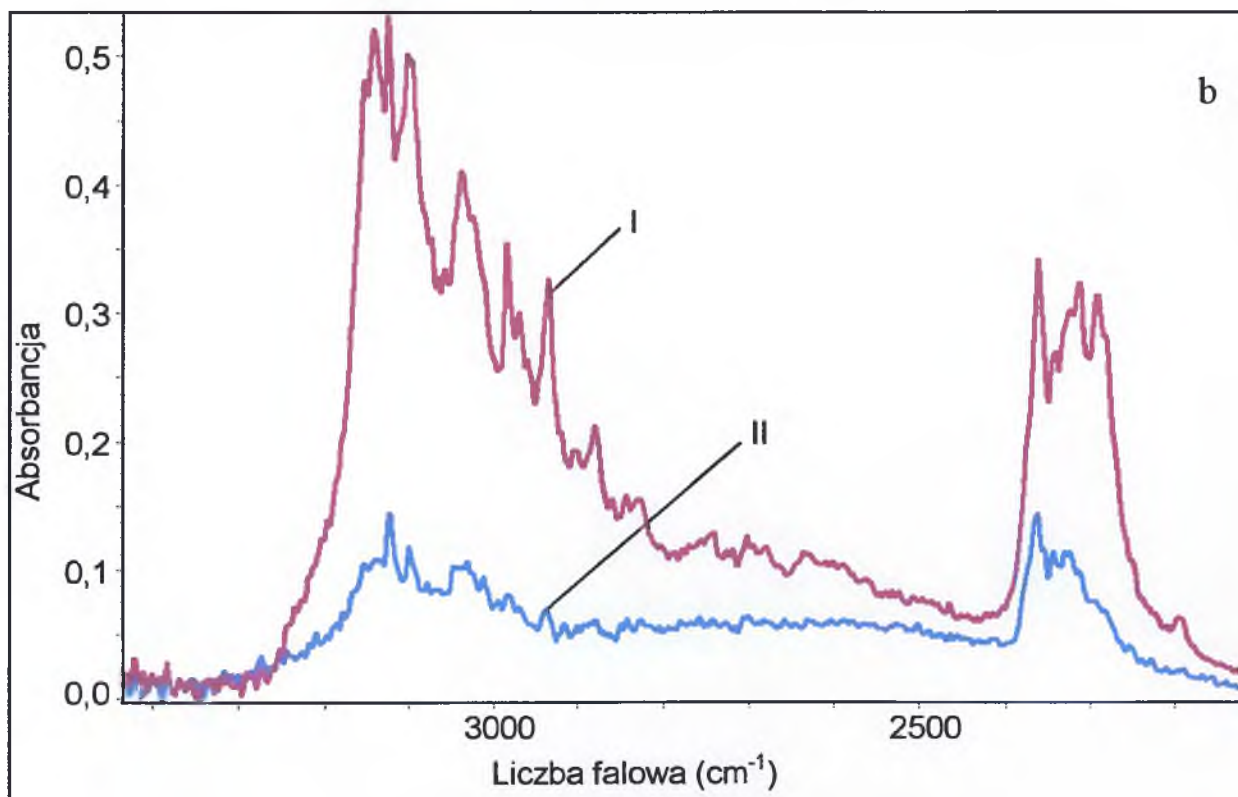
Rys. 7.22a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3-acetyloindolu (30%D, 70%H) o rozwiniętej ścianie *ab* w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel a$)



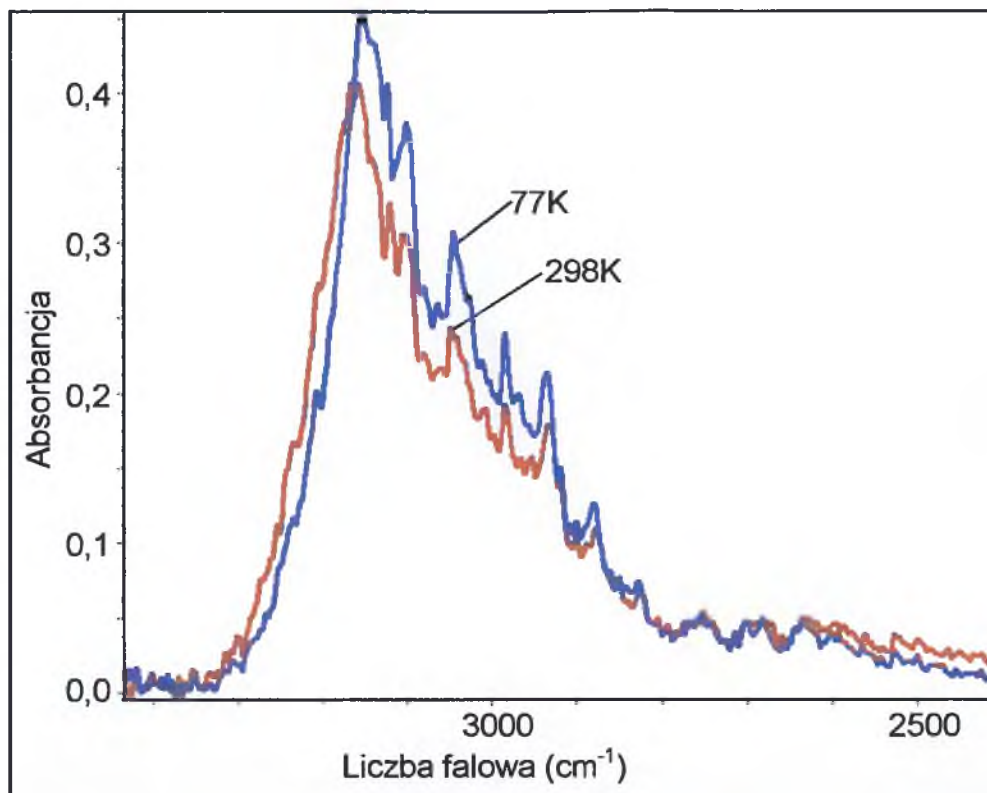
Rys.7.22a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3-acetyloindolu (30%D, 70%H) o rozwiniętej ścianie *ab* w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel a$)



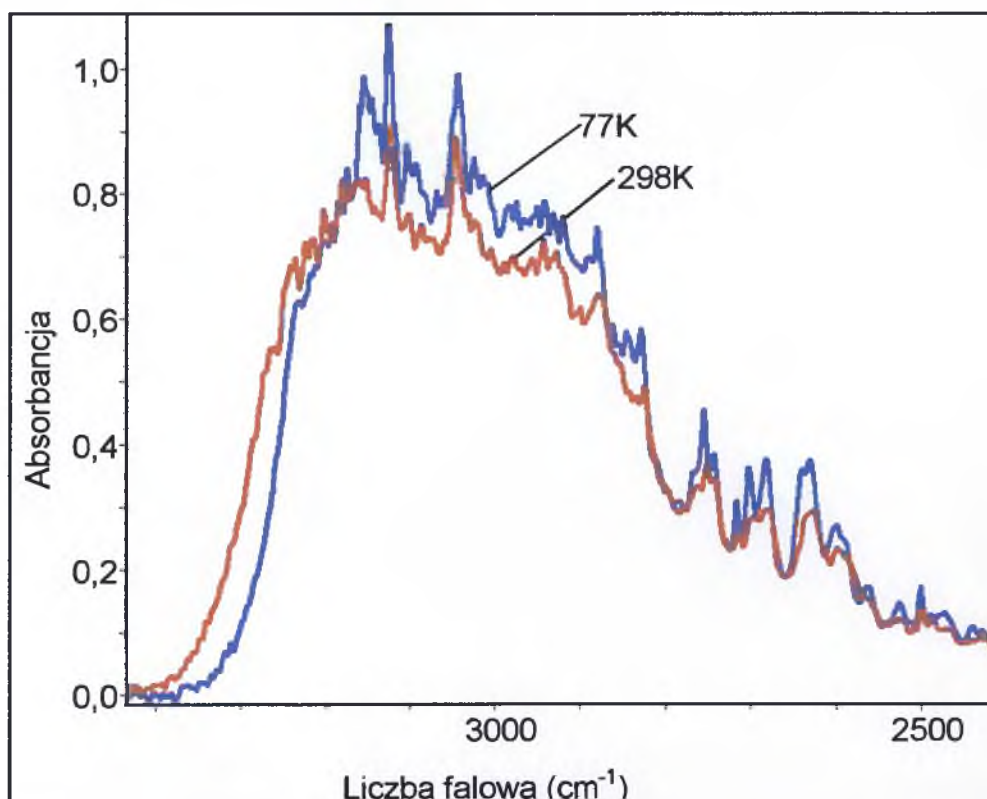
Rys. 7.23a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3-acetyloindolu (30%D, 70%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel c$)



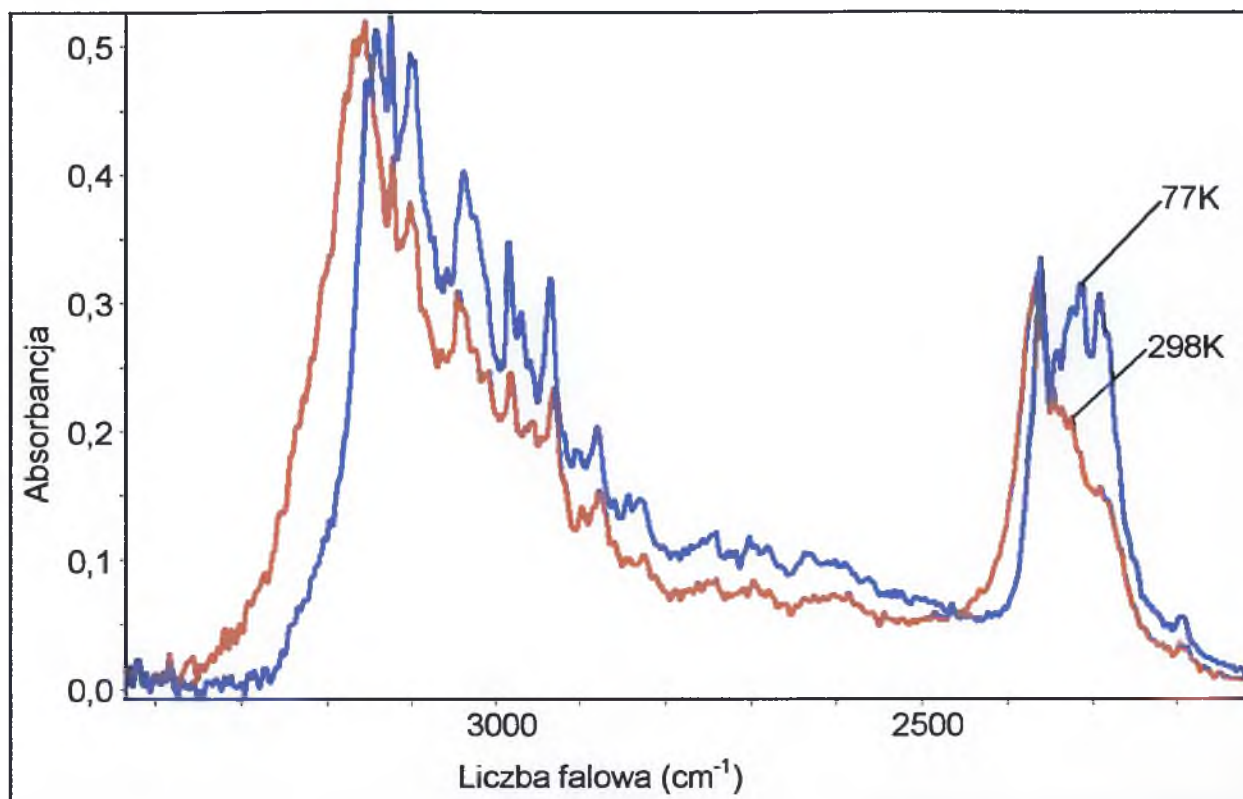
Rys. 7.23b Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3-acetyloindolu (30%D, 70%H) o rozwiniętej ścianie *bc* zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (I. $E \parallel b$; II. $E \parallel c$)



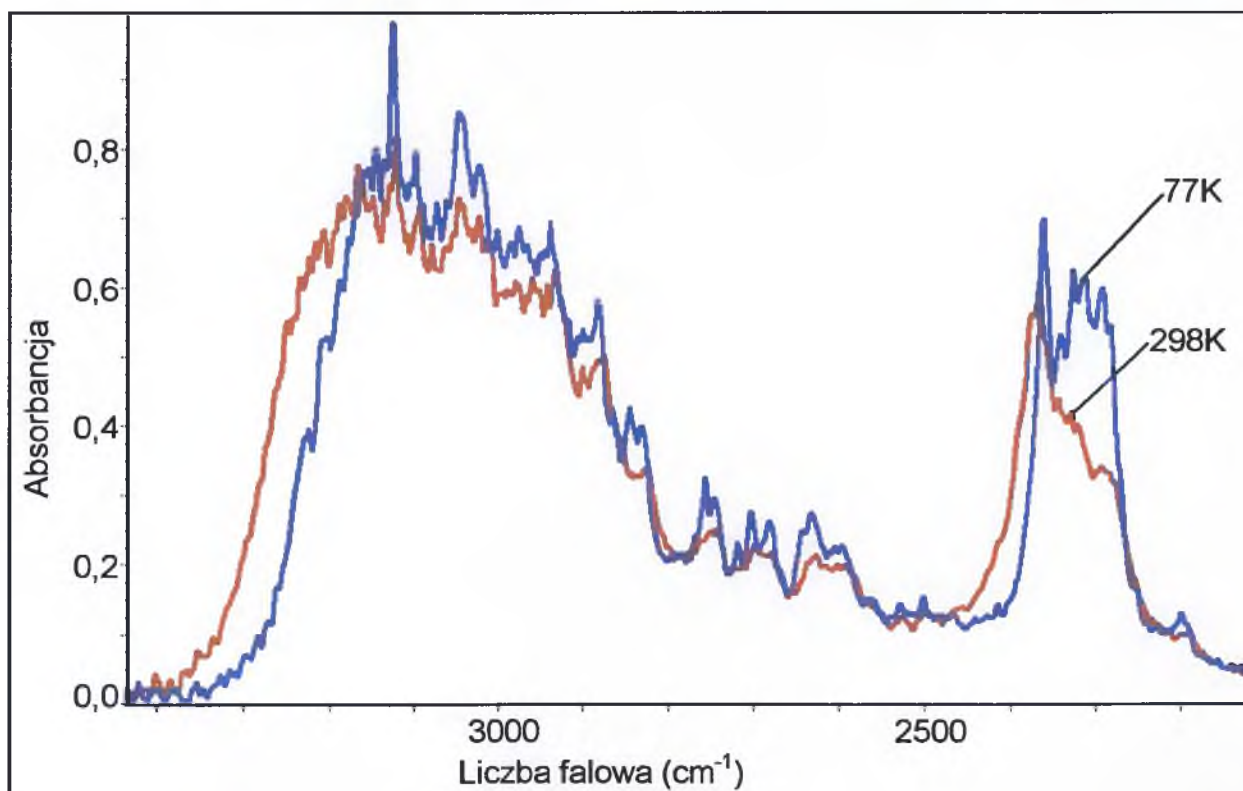
Rys. 7.24 Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3-acetyloindolu w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej bc przy orientacji wektora E równoległe do osi krystalicznej b .



Rys.7.25 Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3-acetyloindolu w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej ab przy orientacji wektora E równoległe do osi krystalicznej b .



Rys. 7.26 Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3-acetyloindolu w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej bc przy orientacji wektora E równoległe do osi krystalicznej b .



Rys. 7.27. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3-acetyloindolu w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla ściany krystalicznej ab przy orientacji wektora E równoległe do osi krystalicznej b .

i 7.25 (ściana krystaliczna ab). Podobne zestawienie wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasm szczątkowych protonowych i deuteronowych dla próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych przedstawiono na rys. 7.26 (ściana krystaliczna bc) i 7.27 (ściana krystaliczna ab).

7.4.3. Dyskusja wyników pomiarów

7.4.3.1. Efekty temperaturowe

Efekty wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasm czystych i szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D} widm monokryształów 3-acetyloindolu są jakościowo podobne do efektów temperaturowych obserwowanych dla próbek polikrystalicznych. Wpływ obniżania temperatury na strukturę subtelną pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających jest niewielki. Obserwuje się wzrost intensywności całego pasma ν_{N-H} oraz pasma ν_{N-D} . Zauważyć można jednak, że wzrost ten nie jest idealnie proporcjonalny. Część długofalowa silniej zwiększa swoją intensywność, niż gałąź krótkofalowa. W paśmie ν_{N-D} zmiany temperatury wywierają nieco większy wpływ na rozkład intensywności i na strukturę subtelną. Intensywność części długofalowej każdego z tych pasm nieznacznie rośnie wraz z obniżaniem temperatury, podczas gdy intensywność części krótkofalowej maleje. Obniżanie temperatury powoduje ponadto wyostrenie linii spektralnych oraz nieznaczne przesunięcie pasma w stronę niższych częstotliwości, co wynika z temperaturowego „skurczenia” wiązania, a więc nieznacznego zwiększenia jego mocy.

7.4.3.2. Efekty polaryzacyjne

W widmach 3-acetyloindolu mierzonych przy wzajemnie prostopadłych orientacjach wektora elektrycznego wiązki światła podczerwonego dla obydwu rozwijanych podczas krystalizacji ścian obserwuje się silne efekty związane z orientacją przestrzenną wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Najbardziej intensywną składową widma podczerwonego 3-acetyloindolu rejestruje się zawsze przy polaryzacji światła podczerwonego równoległe do osi krystalicznej b zarówno dla ściany ab , jak i bc . Znacznie słabsze komponenty mierzone są dla orientacji wektora E prostopadle do tego kierunku, czyli dla ściany ab wzdłuż osi a , a dla ściany bc wzdłuż osi c . Porównując jednak względne intensywności gałęzi spektralnych

tworzących pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} w widmach mierzonych dla różnych polaryzacji światła podczerwonego nie stwierdza się przekonywujących dowodów na skokową zmianę kierunku wibracyjnego momentu przejścia wewnątrz analizowanych pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Obydwie gałęzie spektralne praktycznie proporcjonalnie zmieniają intensywność dla różnych orientacji wektora elektrycznego wiązki światła spolaryzowanego, względem sieci wiązań wodorowych w kryształach 3-acetyloindolu.

7.4.3.3. Efekty izotopowe H/D w widmach kryształów 3-acetyloindolu

3-acetyloindol bardzo trudno ulega wymianie protonów na deuterony w wiązaniach wodorowych w temperaturze pokojowej. Maksymalne stężenie deuteru jakie udało mi się uzyskać to 30%.

Struktura subtelna pasma szczątkowego ν_{N-H} nie ulega zmianie podczas rozcieńczenia izotopowego H/D. Szczątkowe pasmo protonowych drgań rozciągających rejestrowane dla obydwu ścian krystalograficznych posiada nadal rozbudowaną strukturę subtelną, idealnie zbliżoną kształtem do odpowiednich pasm ν_{N-H} w widmach związku czystego izotopowo. Ponadto obserwuje się identyczne, jak w widmach próbek izotopowo czystych, efekty wpływu zmian temperatury oraz kierunku polaryzacji światła podczerwonego na strukturę subtelną pasm szczątkowych ν_{N-H} .

Pasmo ν_{N-D} charakteryzuje się uproszczoną strukturą subtelną w porównaniu z pasmem ν_{N-H} . W zakresie tego pasma wyróżnić można na podstawie wpływu zmian temperatury na względne intensywności poszczególnych linii spektralnych dwie gałęzie, których częstości związane są z odpowiednimi gałęziami pasma szczątkowego ν_{N-H} poprzez relację 1,3, co jest typowym efektem izotopowym. Obydwie gałęzie spektralne wchodzące w skład pasma ν_{N-D} wykazują identyczną podatność na zmiany temperatury, a także na zmiany orientacji wektora E światła podczerwonego, co gałęzie pasma ν_{N-H} .

Powyższe fakty świadczą o grupowaniu się jednakowych izotopów wodoru w większe zespoły podczas izotopowego rozcieńczania próbki deuterem. Dzięki takiemu rozmieszczeniu izotopów wodoru w sieci krystalicznej możliwe są oddziaływania ekscytonowe między wiązaniami wodorowymi o identycznych izotopach wodoru w mostkach wodorowych położonych blisko siebie. Jedynie takie oddziaływania mogą tłumaczyć niezmienniczość kształtów pasm mimo rozcieńczania izotopowego, oraz brak zmian w ich własnościach spektralnych polaryzacyjnych i temperaturowych.

7.4.4. Analiza kształtu widma wiązania wodorowego w podczerwieni i obliczenia modelowe

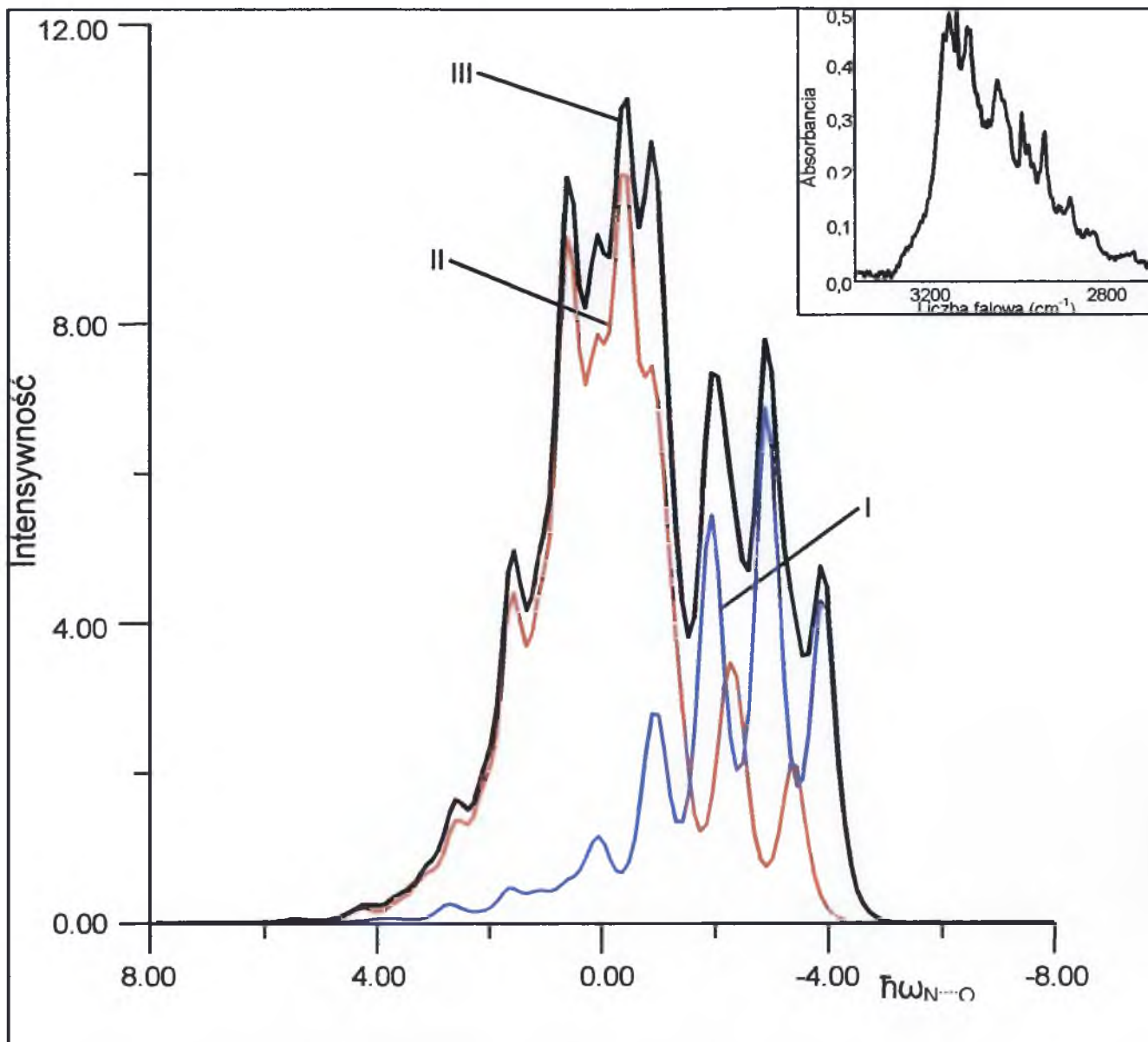
Kształt struktury subtelnej widma wiązania wodorowego 3-acetyloindolu oraz własności spektralne temperaturowe i polaryzacyjne bardzo dalece przypominają wcześniej opisane widma 7-azaindolu. 7-azaindol jest układem tetramerowym, w którym najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne na generowanie widma podczerwonego zachodzą „bocznie” – *side-to-side*, nie przez układ elektronowy, ale niejako przez próżnię. Widma 7-azaindolu generowane są głównie przez dwa rodzaje przejść: przejścia dozwolonego do wzbudzonego stanu niepełnosymetrycznych drgań protonowych oraz przejścia zabronionego przez symetrię do wzbudzonego stanu drgań pełnosymetrycznych, podobnie jak dla układów dimerowych [100]. Omawiane widma 3-acetyloindolu swoim kształtem struktury subtelnej zbliżone są do opisanych w rozdz. 6.2 typowych widm układów dimerowych – krótkofalowa gałąź o zwartej strukturze subtelnej i intensywności wyższej niż gałąź długofalowa o strukturze dobrze wykształconej progresji. A zatem, wszystko wskazuje na to, że 3-acetyloindol mimo, że krystalograficznie tworzy łańcuchy wiązań wodorowych, generuje widmo centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych.

Powyższą hipotezę potwierdzą obliczenia modelowe kształtów pasm szczątkowych protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w oparciu o model silnego sprzężenia dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Zastosowano identyczną procedurę, jak dla przeprowadzonych wcześniej obliczeń dla widm 7-azaindolu.

Na rys. 7.28 i 7.29 przedstawiono kolejno rezultaty obliczeń modelowych odtwarzających kształty konturów pasm szczątkowych ν_{N-H} oraz ν_{N-D} w widmach rozcieńczanych izotopowo kryształów 3-acetyloindolu.

Wiarygodne odtworzenie struktury subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających wiązania wodorowe w kryształ 3-acetyloindolu, w ramach modelu *silnego sprzężenia*, dla dimeru wiązań wodorowych każe twierdzić, iż jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie tych pasm są dimery wiązań wodorowych.

Z obliczeń i analizy widm wynika, że oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za powstawanie widma podczerwonego wiązań wodorowych 3-acetyloindolu obejmują lokalny centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych występujący w sieci krystalicznej pomiędzy dwoma sąsiadującymi łańcuchami w komórce elementarnej. Podobnie, jak dla 7-azaindolu, także w przypadku 3-acetyloindolu preferowane są oddziaływania wiązań wodorowych



Rys. 7.28 Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczytkowego pasma ν_{NH} z widma monokrystalicznej próbki 3-acetyloindolu. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla przybliżenia dimeru liniowego:

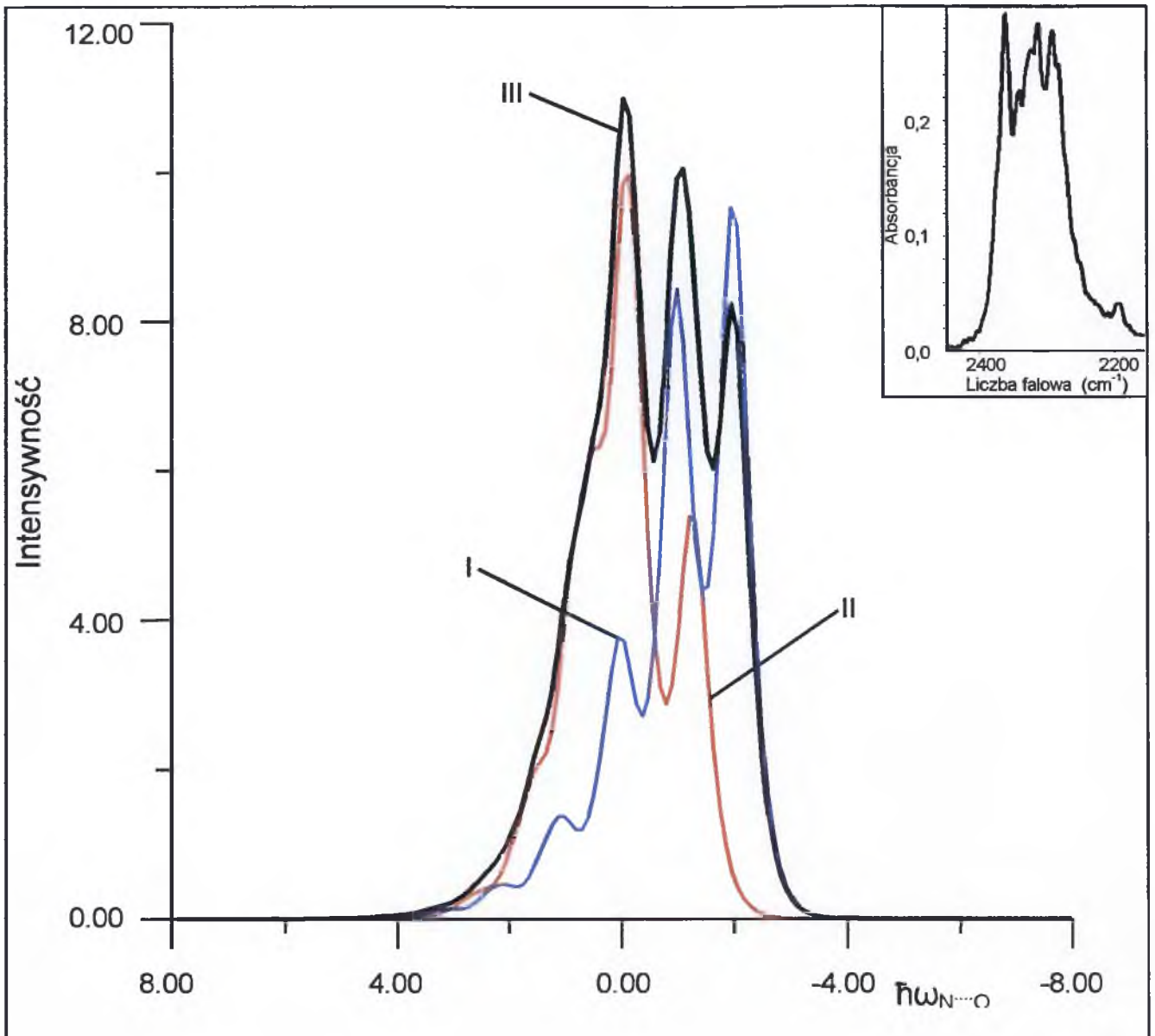
- I – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione w centrosymetrycznym dimerze;
- II – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone w centrosymetrycznym dimerze;
- III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_{\text{H}} = 1.5$; $C_0 = 1.0$; $C_1 = -0.1$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.5$, $\Omega_{\text{N...O}} = 110\text{cm}^{-1}$

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{\text{N...O}}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



Rys. 7.29. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{ND} z widma monokrystalicznej próbki 3-acetyloindolu. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla przybliżenia dimeru liniowego:

I – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione w centrosymetrycznym dimerze;

II – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone w centrosymetrycznym dimerze;

III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_D = 1.0$; $C_0 = 0.5$; $C_1 = -0.2$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 1.0$, $\Omega_{N...O} = 60\text{cm}^{-1}$

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

z boku, poprzez próżnię, a nie przez elektrony w łańcuchu wiązań wodorowych. W taki sam sposób następuje zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D*. Jednakowe izotopy przy wprowadzaniu do próbki deuteru grupują się w centrosymetrycznych lokalnych dimerach występujących między translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych w komórce elementarnej kryształu. Załóżmy, że omawiany dimer składa się z wiązania wodorowego A i wiązania wodorowego B. W sieci krystalicznej 3-acetyloindolu wiązanie np. A otoczone jest przez zespół wiązań B należących do sąsiednich komórek elementarnych. Skoro najsilniejsze oddziaływania kooperatywne zachodzą bocznie przez próżnię, to obejmować one powinny nie tylko sam dimer AB pojedynczej komórki, ale również jego otoczenie. Tworzą się w ten sposób domenowe struktury przestrzenne zorientowane prostopadłe do łańcucha wiązań wodorowych, które są obsadzone takimi samymi izotopami wodoru. Tylko przy takim obsadzeniu sieci wiązań wodorowych jednakowymi izotopami obserwować można omówione wcześniej efekty spektralne, m. in. brak zmian w kształcie struktury subtelnej mimo rosnącego stężenia deuteru w próbce.

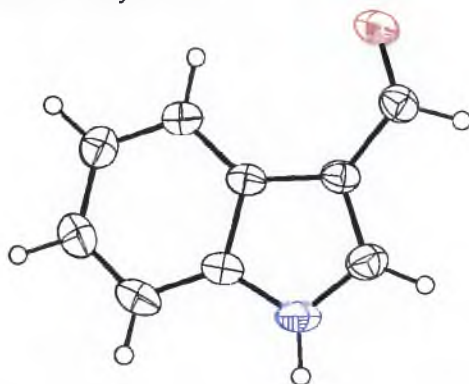
Co łączy molekuly 3-acetyloindolu i 7-azaindolu, że wykazują tak podobne własności spektralne, mimo zupełnie innego rozmieszczenia wiązań wodorowych w sieci krystalicznej? 7-azaindol – tetramer wiązań wodorowych – generuje widmo o zbliżonej strukturze subtelnej i takich samych własnościach polaryzacyjnych i temperaturowych, jak 3-acetyloindol – łańcuchowy układ wiązań wodorowych. Oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych obydwu tych układów molekularnych nie są przekazywane przez elektrony asocjujących molekuł, lecz zachodzą bocznie, dzięki czemu układy te generują widma podczerwone charakterystyczne dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Czyżby to układ indolowy, który wydaje się być jedyną cechą wspólną tych dwóch układów odpowiadał za takie ich spektralne zachowania? Poszukując odpowiedzi na to pytanie, a także na pytanie - co tak naprawdę decyduje o mechanizmie generowania widm podczerwonych układów wiązań wodorowych – postanowiłam przebadąć jeszcze jeden układ molekularny będący pochodną indolu.

7.5. Indol-3-karboksyaldehyd

7.5.1. Struktura krystaliczna indol-3-karboksyaldehydu

Struktura krystaliczna indol-3-karboksyaldehydu została zbadana w 2000r. w Indiach [137]. Ze względu na niezadowalającą jakość wyników prezentowanych w opublikowanym przez nich artykule, po wyhodowaniu kryształów odpowiednich do badań rentgenowskich strukturę krystaliczną zmierzono powtórnie w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego dzięki uprzejmości dr hab. Joachima Kusza.

Wybierając indol-3-karboksyaldehyd do badań spodziewano się podobnej struktury krystalicznej, a także podobnych własności spektralnych, jakie obserwowane były dla 3-acetyloindolu. Jediną różnicą w budowie tych molekuł jest położenie przy trzecim atomie węgla pięciocłonowego pierścienia aromatycznego grupy aldehydowej dla indol-3-karboksyaldehydu, a dla 3-acetyloindolu grupy acetylowej. Budowę molekuly indol-3-karboksyaldehydu przedstawiono na rys. 7.30.

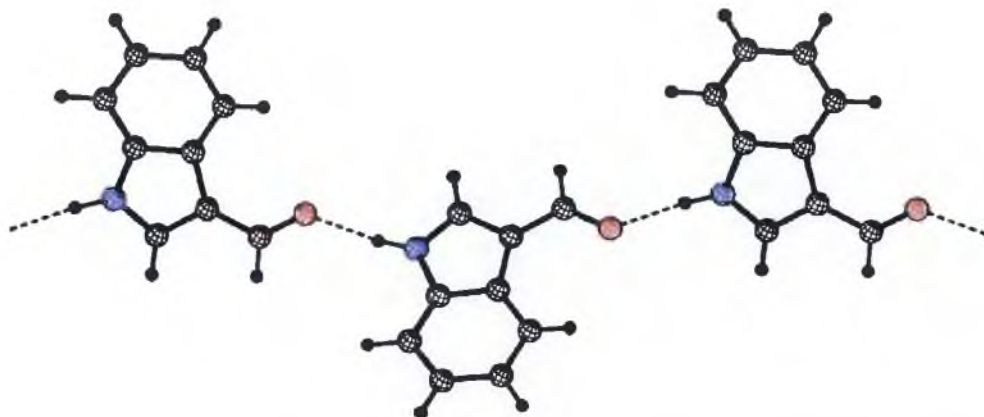


Rys. 7.30. Molekuła indol-3-karboksyaldehydu. Atomy zaznaczone elipsami termalnymi z prawdopodobieństwem 40%. Atom azotu zaznaczono niebieskim kolorem, a atom tlenu czerwonym

Spodziewać się należało, że obydwa te układy tworzą łańcuchy wiązań wodorowych, ale czy identycznie rozmieszczone są one w komórce elementarnej?

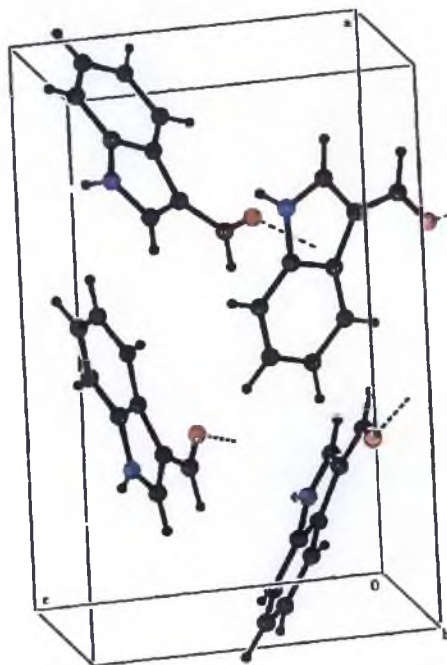
Badania krystalograficzne wykazały, że indol-3-karboksyaldehyd krystalizuje w układzie ortorombowym w grupie przestrzennej $Pca2_1$. *Factor grupa* zbudowana na grupie przestrzennej $Pca2_1$ jest izomorficzna z grupą punktową C_{2v}^5 . Rozmiary komórki elementarnej wyznaczone w 100K określają następujące periody identyczności: $a=5,893 \text{ \AA}$, $b=8,550 \text{ \AA}$, $c=13,823 \text{ \AA}$. Objętość komórki elementarnej jest równa $719,5 \text{ \AA}^3$. Kąty między osiami krystalograficznymi wynoszą: $\alpha=90^0$, $\beta=90^0$, $\gamma=90^0$. Molekuły indol-3-

karboksyladehydu połączone są ze sobą w łańcuchy poprzez silne wiązania wodorowymi N-H...O – rys. 7.31.



Rys. 7.31. Łańcuch wiązań wodorowych w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu (atomy oznaczone kolorem niebieskim – azot; atomy oznaczone kolorem czerwonym – tlen)

Długość wiązania N-H...O jest równa 2,825 Å, mostek wodorowy jest nieco wygięty - kąt N-H...O wynosi $162,41^\circ$. W komórce elementarnej znajdują się cztery nierównocenne molekuly indol-3-karboksyaldehydu ($Z=4$), przy czym każda z nich należy do innego łańcucha wiązań wodorowych. Rzut na komórkę elementarną z sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu przedstawiono na rys. 7.32.



Rys. 7.32. Rzut na komórkę elementarną indol 3-karboksyaldehydu przedstawiający rozmieszczenie wiązań wodorowych w sieci krystalicznej

W sieci indol-3-karboksyaldehydu obecne są łańcuchy wiązań wodorowych, a wiązania wodorowe są rozmieszczone w taki sposób w komórce elementarnej, że w żaden sposób nie da się wyróżnić centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych, jak to miało miejsce w przypadku 3-acetyloindolu. W takiej sytuacji należałoby się spodziewać widm typowych dla układów łańcuchowych wiązań wodorowych (tylko takie da się wyróżnić w sieci krystalicznej). Czy ta hipoteza jest słuszna? Przeanalizujmy uzyskane wyniki spektralne dla tego układu.

7.5.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych indol-3-karboksyaldehydu

7.5.2.1. Badania wstępne

Badania wstępne polegały na pomiarze widm polikrystalicznych próbek indol-3-karboksyaldehydu w pastylkach KBr w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Otrzymane wyniki dla próbki czystej izotopowo przedstawiono na rys. 7.33, a dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem (40%H, 60%D) na rys. 7.34. Na rysunku 7.33 naniesiono również widmo Ramana, które umożliwia identyfikację w strukturze pasm ν_{N-H} wiązania wodorowego, linii pochodzących od drgań rozciągających wiązania C-H.

Obniżanie temperatury różnicuje pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających na dwie gałęzie składowe. Każda z tych gałęzi inaczej reaguje na zmiany temperatury – gałąź długofalowa zwiększa swą intensywność integralną zdecydowanie silniej niż gałąź krótkofalowa. Efekt ten jest szczególnie widoczny na paśmie ν_{N-D} – pasmo to jest bardziej zwarte, a przede wszystkim jego struktura subtelna nie jest zniekształcana przez drgania rozciągające C-H. Analizując efekty temperaturowe w widmach podczerwonych pastylki KBr indol-3-karboksyaldehydu z całą pewnością stwierdzić należy, że pasma generowane przez mostki wodorowe mają niejednorodną naturę.

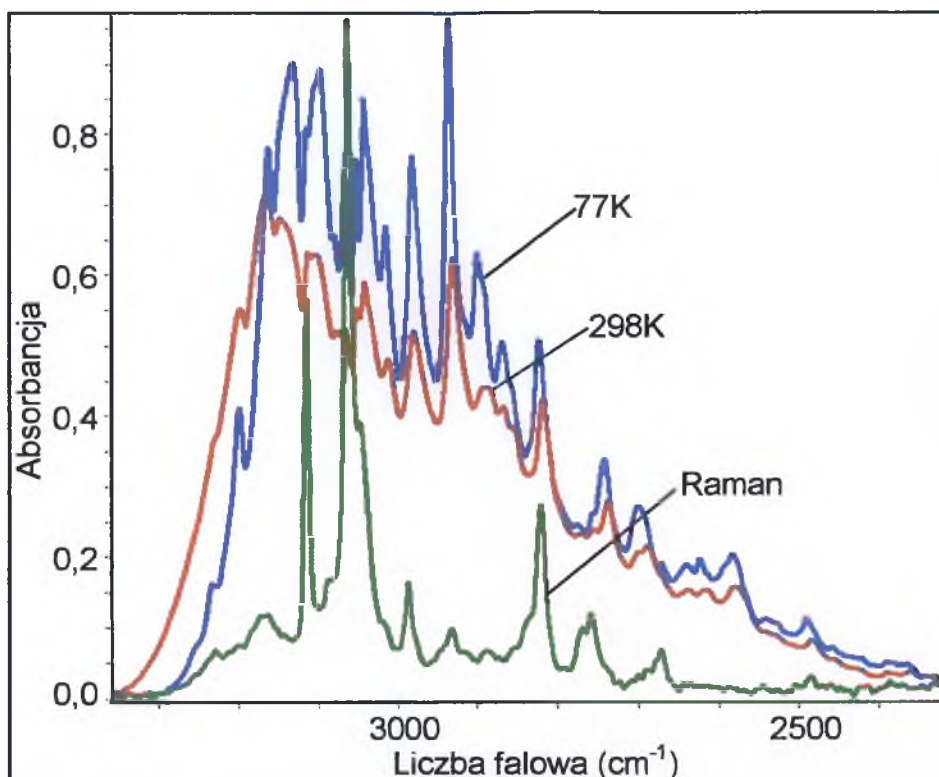
7.5.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów indol-3-karboksyaldehydu

Kolejnym etapem badawczym były pomiary widm monokryształów indol-3-karboksyaldehydu. Pomiary monokrystalicznych próbek przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur (od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego azotu), dla różnych polaryzacji światła podczerwonego. Podobne pomiary przeprowadzono dla próbek po rozcieńczeniu izotopowym deuterem.

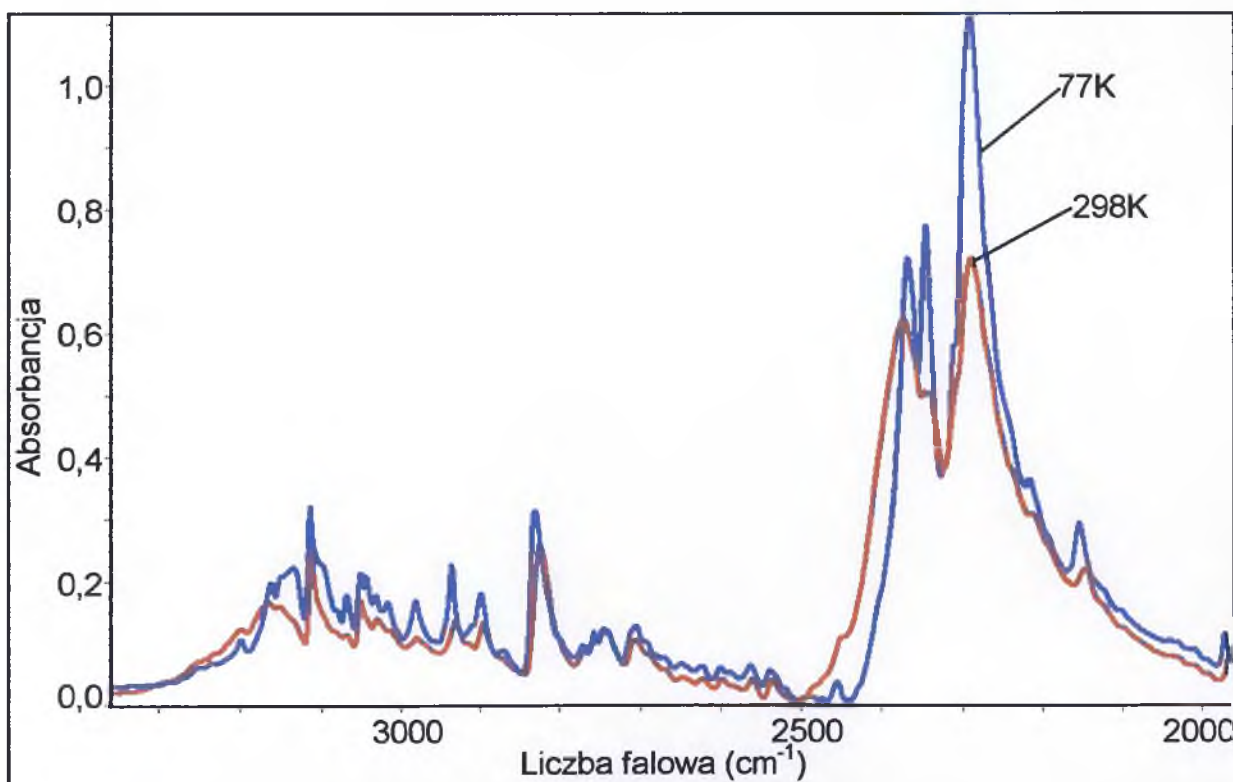
Spolaryzowane widma monokryształu indol-3-karboksyaldehydu (dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych polaryzacji wektora elektrycznego światła podczerwonego) w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} w temperaturze pokojowej zostały przedstawione na rys. 7.35a, natomiast spolaryzowane widma tej samej próbki, w tym samym zakresie częstości, w temperaturze ciekłego azotu zaprezentowano na rys. 7.35b.

Spolaryzowane widma monokryształów indol-3-karboksyaldehydu po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych w zakresie częstości pasm szczytkowych ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawione zostały kolejno na rys. 7.36a i 7.36b.

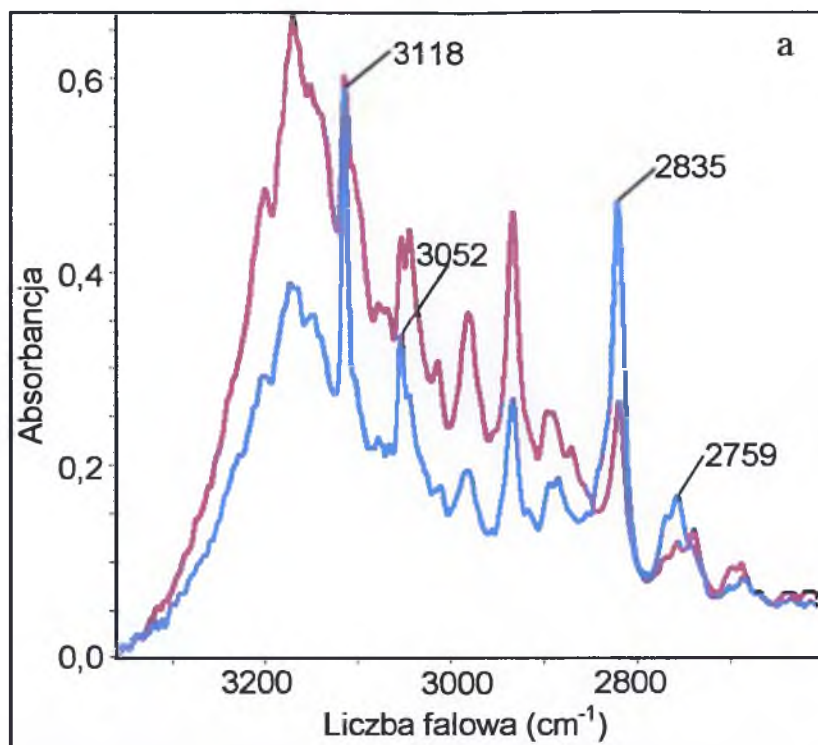
Na rys. 7.37 przedstawiono wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasma ν_{N-H} monokrystalicznych widm podczerwonych czystego izotopowo indol-3-karboksyaldehydu. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną szczytkowych pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawiono na rys. 7.38.



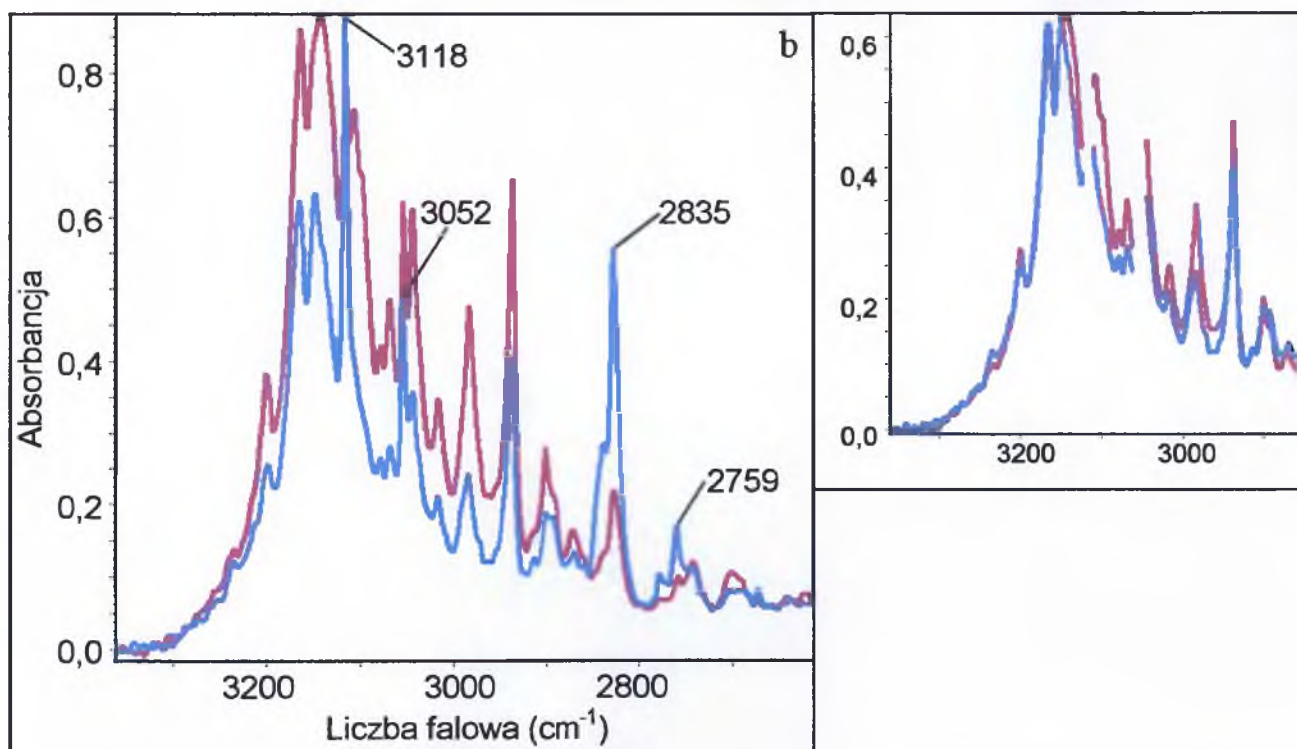
Rys. 7.33. Widmo w podczerwieni indol-3-karboksyaldehydu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H}



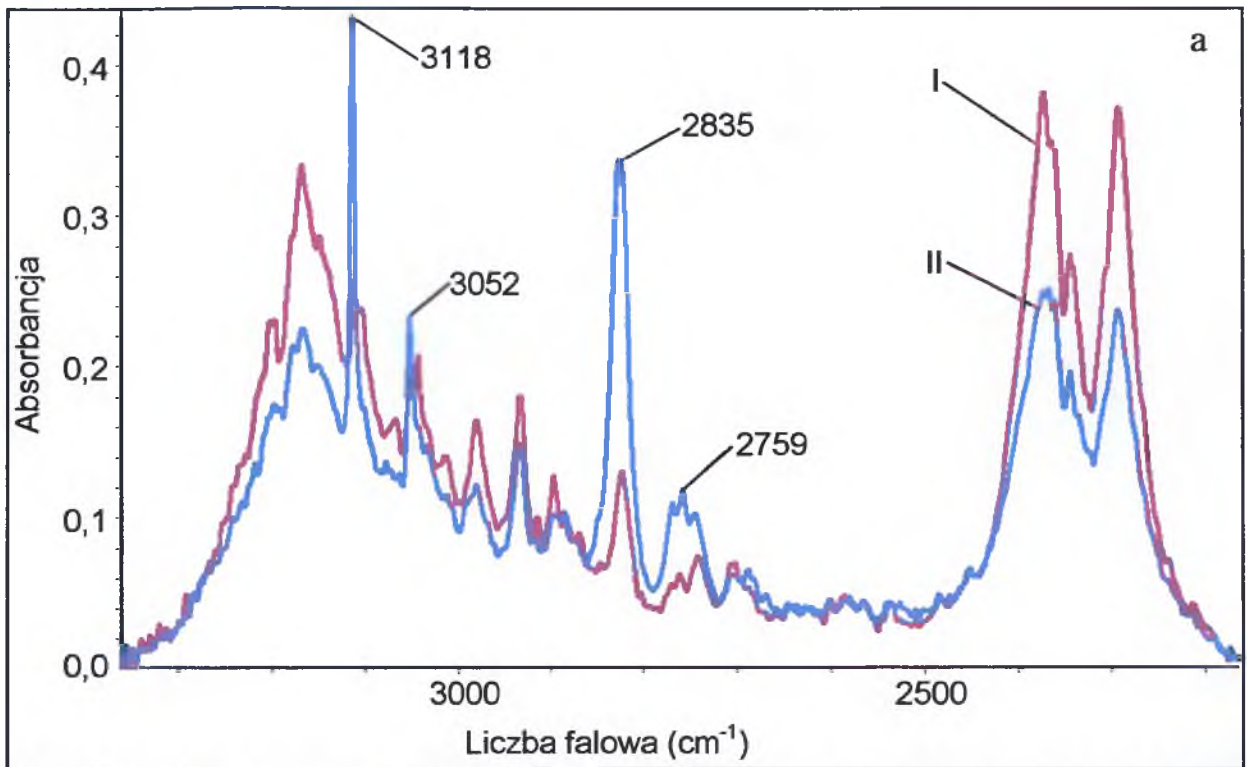
Rys 7.34. Widmo w podczerwieni D-indol-3-karboksyaldehydu w pastylce KBr zmierzone w temperaturach 77K i 298K w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}



Rys.7.35a Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu indol-3-karboksyaldehydu zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} widmo różowe – wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej c widmo niebieskie – wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej b Na rysunku zaznaczono częstotliwości linii spektralnych pochodzących od drgań rozciągających C-H



Rys. 7.35b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu indol-3-karboksyaldehydu zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} widmo różowe – wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej c widmo niebieskie – wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej b Na rysunku zaznaczono częstotliwości linii spektralnych pochodzących od drgań rozciągających C-H. Widma w lewej ramce są przedstawione na wspólnej skali, a w prawej są rozciągnięte do pełnej skali.

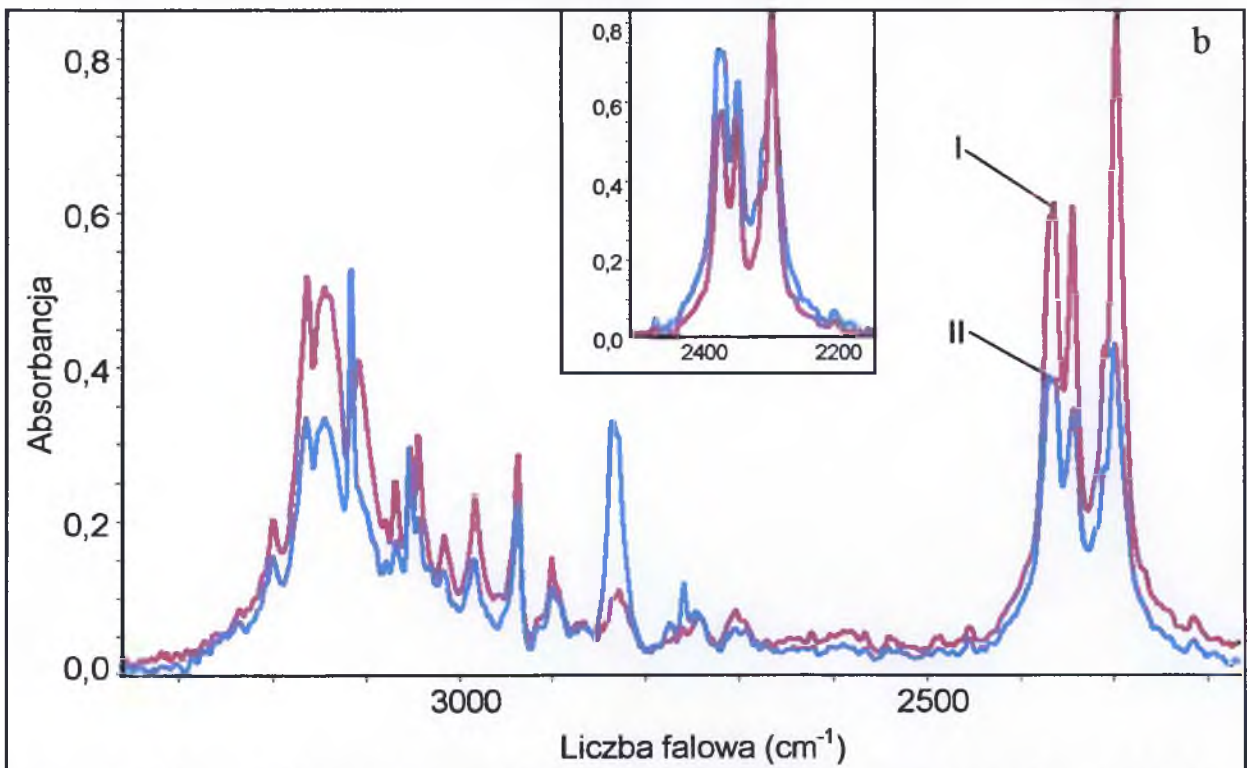


Rys. 7.36a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu indol-3-karboksyaldehydu po rozcieńczeniu izotopowym deuterem (40% H , 60% D) zmierzone w temperaturze 298K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

I - wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej c

II - wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej b

Na rysunku zaznaczono częstości linii spektralnych pochodzących od drgań rozciągających $C-H$

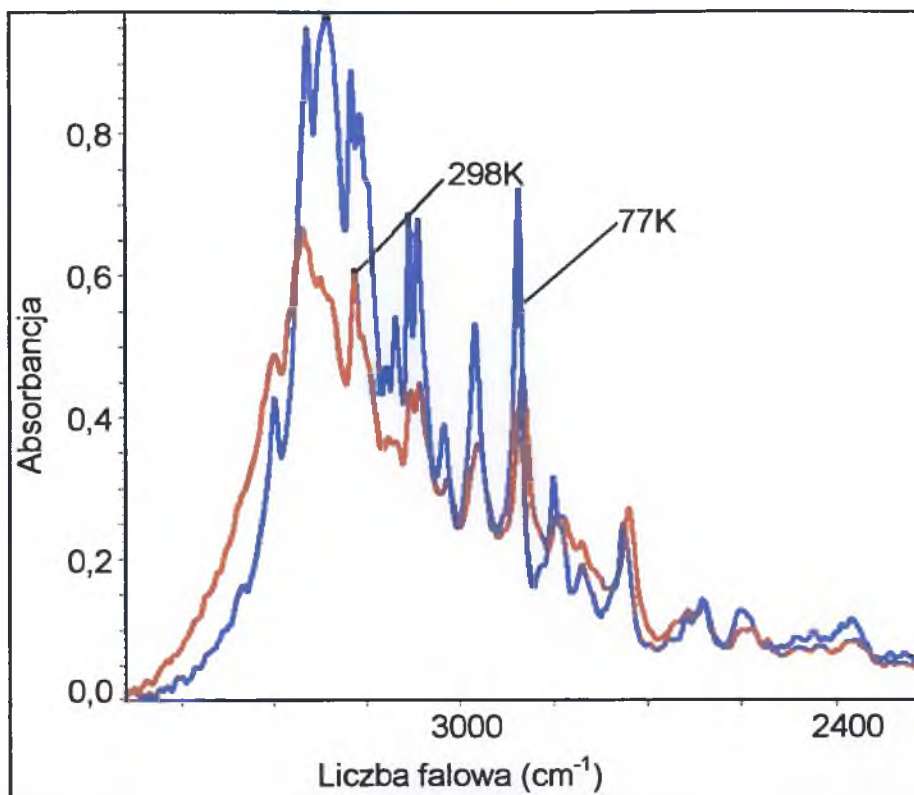


Rys. 7.36b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu indol-3-karboksyaldehydu po rozcieńczeniu izotopowym deuterem (40% H , 60% D) zmierzone w temperaturze 77K w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

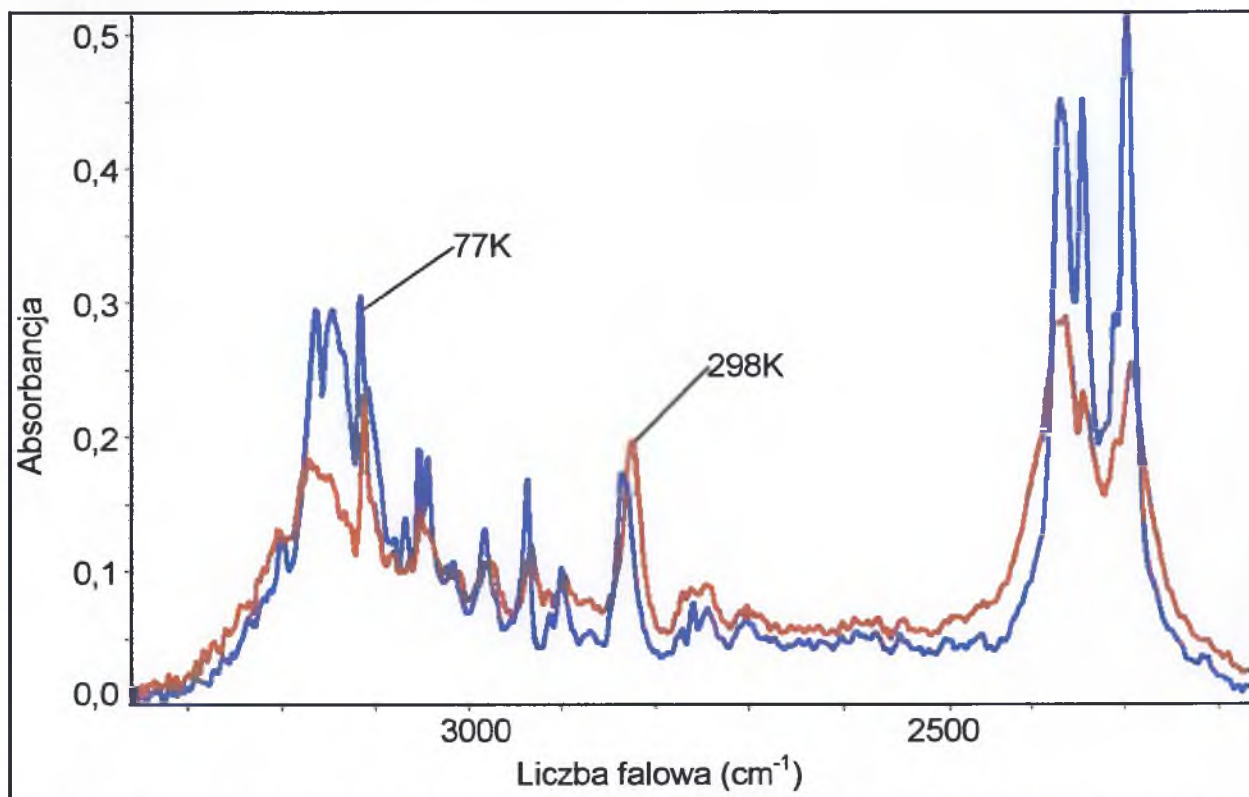
I - wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej c

II - wektor E skierowany wzdłuż osi krystalicznej b

W górnej części rysunku przedstawiono pasmo ν_{N-D} rozciągnięte do pełnej skali.



Rys. 7.37. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni monokryształu indol-3-karboksyaldehydu w zakresie częstości pasma ν_{N-H}



Rys. 7.38. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni monokryształu indol-3-karboksyaldehydu po rozcieńczeniu izotopowym deuterem (40%H, 60%D) w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

7.5.2.3. Omówienie wyników badań

Uzyskane wyniki badań spektralnych, zarówno dla polikrystalicznej pastylki indol-3-karboksyaldehydu z bromkiem potasu, jak i dla próbek monokrystalicznych, wskazują na nietypowy dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych kształt struktury subtelnej. Podobnie, jak w przypadku 3-acetyloindolu, tak i tu, gałąź o zwartej strukturze i większej intensywności leży po stronie wyższych częstości niż gałąź o regularnej progresji i niższej intensywności. Taki kształt widma wiązania wodorowego w zakresie protonowych drgań rozciągających jest typowy dla układów centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Czy własności spektralne temperaturowe i polaryzacyjne dla związku czystego izotopowo oraz po częściowej wymianie protonów na deuterony w mostkach wodorowych potwierdzają wstępną hipotezę, iż widma te generowane są przez dimery wiązań wodorowych, a nie przez łańcuchy tworzące sieć krystaliczną tego układu?

7.5.2.3.1. Efekty temperaturowe w widmach kryształów indol-3-karboksyaldehydu

Przy omawianiu efektów spektralnych w paśmie protonowych drgań rozciągających należy pominąć linie pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-H, które w analizowanym przypadku dość silnie zaburzają strukturę tego pasma. Linie te zostały na rys. 3.35 zaznaczone poprzez podanie ich częstości (3118 cm^{-1} , 3052 cm^{-1} , 2835 cm^{-1} , 2759 cm^{-1}). Dla indol-3-karboksyaldehydu niektóre własności spektralne wygodniej jest analizować na paśmie $\nu_{\text{N-D}}$, gdyż nie jest ono zniekształcone przez pasma pochodzące od drgań innych fragmentów molekuł.

Porównując widma podczerwone indol-3-karboksyaldehydu w zakresie pasma protonowych drgań rozciągających próbki czystej izotopowo, jak i w zakresie szczątkowych pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ związku po rozcieńczeniu izotopowym zmierzone dla różnych temperatur (298K i 77K) zauważyć można zmiany stosunku intensywności części długofalowej do krótkofalowej wraz z obniżaniem temperatury. Intensywność całego pasma wzrasta, przy czym intensywność gałęzi krótkofalowej rośnie bardziej niż w przypadku gałęzi długofalowej. Następuje ponadto typowe wyostrenie linii spektralnych w całym zakresie widmowym. Efekt ten jest jakościowo podobny we wszystkich pasmach generowanych przez protonowe i deuteronowe drgania rozciągające.

7.5.2.3.2. Efekty polaryzacyjne w widmach kryształów indol-3-karboksyaldehydu

W widmach kryształów indolu-3-karboksyaldehydu obserwuje się typowe efekty polaryzacyjne polegające na zmianie intensywności pasm w zależności od orientacji kierunku padania wektora pola elektrycznego światła podczerwonego względem wiązań wodorowych w sieci krystalicznej podczas pomiaru widma. Podczas krystalizacji ze stopu kryształów rozwijała się ścianę *bc*. Silniejszą składową polaryzacyjną widma podczerwonego uzyskuje się dla orientacji wektora *E* wzdłuż osi krystalicznej *c*, nieco słabszą dla kierunku wektora *E* równoległego do osi *b*.

Oprócz typowych efektów polaryzacyjnych obserwuje się także efekty zróżnicowania struktur pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających na gałęzie składowe, które wykazują różne własności dichroizmu liniowego. Efekt ten jest szczególnie widoczny w niskiej temperaturze. Na rysunkach przedstawiających efekty polaryzacyjne rejestrowane w widmach niskotemperaturowych przedstawiono widma rozciągnięte do pełnej skali. Pomijając przy analizowaniu efektów polaryzacyjnych w paśmie protonowych drgań rozciągających linie pochodzące od drgań C-H, których częstości zostały na rysunku 7.35 podane zauważyć należy, że dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków polaryzacji światła podczerwonego obserwuje się widma o innym stosunku intensywności gałęzi długofalowej do gałęzi krótkofalowej. Takie zachowanie spektralne obserwuje się w próbkach o bardzo szerokim zakresie stopni wymiany izotopowej i zawsze dotyczy zarówno pasm protonowych jak i deuteronowych drgań rozciągających. Protonowe i deuteronowe drgania *w fazie* i *w przeciw-fazie* charakteryzują się odmiennymi kierunkami momentów przejść, z czego wynikają inne własności polaryzacyjne gałęzi widmowych pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} .

Taki efekt polaryzacyjny nie jest typowy dla widm centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. W centrosymetrycznych dimerach obie gałęzie zmieniają się w sposób praktycznie idealnie proporcjonalny. Obserwowane efekty nie są także charakterystyczne dla łańcuchów wiązań wodorowych o czym przede wszystkim mówi kształt struktury subtelnej.

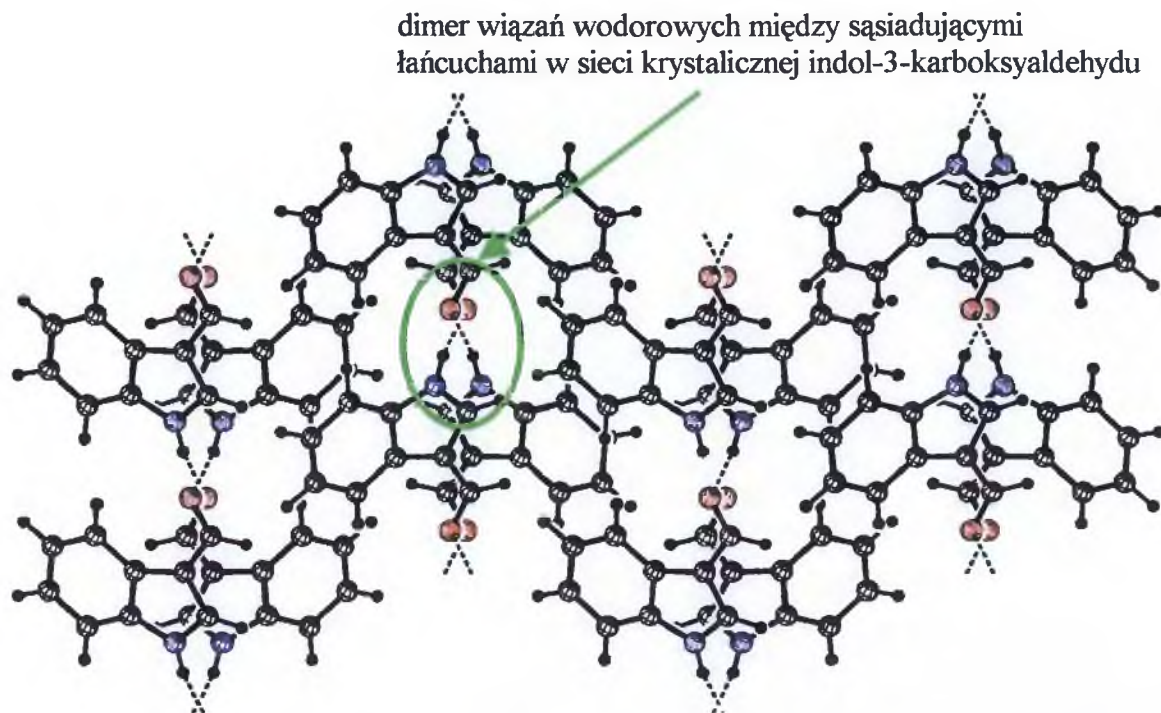
7.5.2.3.3. Natura oddziaływań ekscytonowych w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu

Przy dyskusji efektów spektralnych obserwowanych w widmach podczerwonych omawianego układu molekularnego zauważono, że widma mają kształt typowy dla dimerów wiązań wodorowych [110,128,130], przy czym obserwowane efekty polaryzacyjne i temperaturowe są nieco inne niż dla widm układów centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.

Bardzo podobne własności spektralne wykazuje kwas octowy [106]. Kwas octowy, podobnie jak indol-3-karboksyaldehyd, krystalizuje w układzie ortorombowym z komórką elementarną obsadzoną czterema nierównocennymi molekułami. *Factor-grupa* obydwu kryształów jest izomorficzna z grupą punktową C_{2v} . Do zbioru elementów symetrii tej grupy nie należy środek symetrii, a więc w sieci krystalicznej na pewno nie da się wyróżnić centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Badania dla kwasu octowego prowadzone były na zdecydowanie większą skalę niż przeprowadzone przeze mnie badania indol-3-karboksyaldehydu. Kwas octowy mierzony był w postaci gazowej, ciekłej i stałej dla czystego związku i dla trzech jego deuterowych izotopomerów. W cieczy i w parach kwas octowy tworzy dimery centrosymetryczne, natomiast w ciele stałym tworzy łańcuchy. Podobieństwo widm kwasu octowego we wszystkich trzech stanach skupienia oraz obserwowane efekty spektralne doprowadziły do wniosku, że w stanie stałym widmo podczerwone wiązań wodorowych generowane jest przez boczne oddziaływania ekscytonowe obejmujące sąsiadujące ze sobą wiązania wodorowe należące do dwóch różnych łańcuchów przebiegających przez komórkę elementarną.

W sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu odległość między wiązaniami wodorowymi sąsiadujących łańcuchów wynosi 4,296 Å. Odległość ta pozwala na boczne oddziaływania ekscytonowe wiązań wodorowych. Najprawdopodobniej w przypadku indol-3-karboksyaldehydu oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych, podobnie jak dla kwasu octowego, nie zachodzą przez elektrony, czyli nie obejmują sąsiadujących wiązań wodorowych w łańcuchu, ale zachodzą bocznie, przez próżnię, obejmując wiązania wodorowe sąsiadujących ze sobą łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Rozmieszczenie molekuł połączonych wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu wraz z zaznaczonym dimerem,

który najprawdopodobniej jest jednostką strukturalną odpowiedzialną za generowanie widm podczerwonych analizowanego układu molekularnego przedstawiono na rys. 7.39.



Rys. 7.39. Sieć krystaliczna indol-3-karboksyaldehydu wraz z zaznaczonym miejscem, w którym najprawdopodobniej zachodzą najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe odpowiedzialne za generowanie widm podczerwonych

Oddziaływujące wzajemnie dwa wiązania wodorowe należące do sąsiadujących łańcuchów zaasocjowanych molekuł nie są ze sobą połączone środkiem symetrii. Taki element symetrii nie należy do grupy punktowej kryształu indol-3-karboksyaldehydu (C_{2v}). Najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe odpowiadające za generowanie widma podczerwonego wiązań wodorowych zachodzą najpewniej pomiędzy quasi-równoległymi (a nie anty-równoległymi) wiązaniami wodorowymi.

7.5.2.3.4. Obliczenia modelowe kształtu pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

Aby potwierdzić dimerowy charakter oddziaływań ekscytonowych generujących widma podczerwone podjęto próbę odtworzenia kształtów konturów pasm w ramach modelu silnego sprzężenia dla cyklicznych dimerów wiązań wodorowych. Dla niecentrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych występującego w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu zarówno drganie *w fazie*, jak i *w przeciw-fazie*, są dozwolone przez

reguły symetrii. Drganie w *fazie* generuje gałąź o wyższej energii, a drganie w *przeciw-fazie* odpowiedzialne jest za powstawanie gałęzi leżącej przy niższych częstościach.

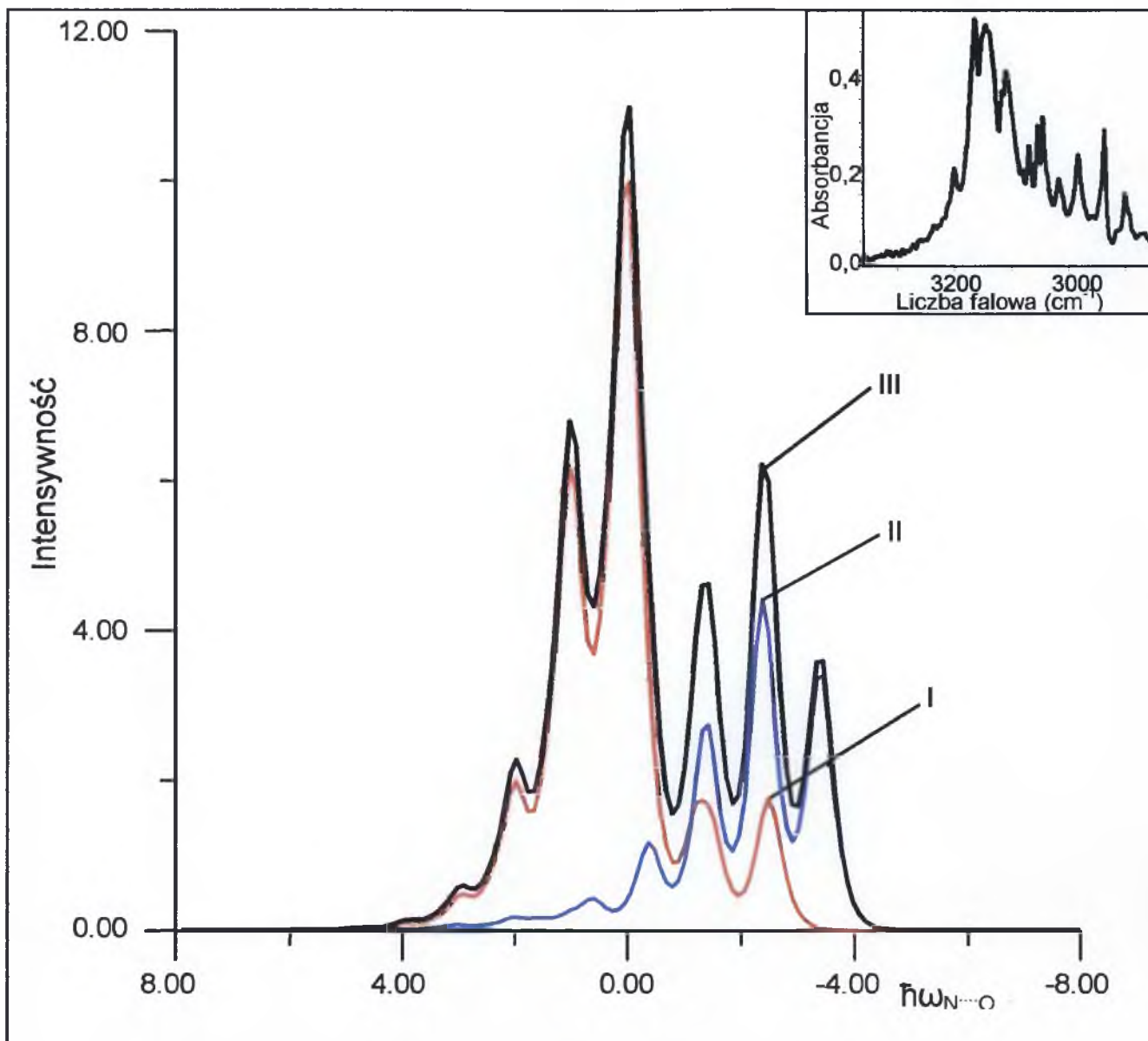
Do obliczeń zastosowano podobną procedurę, jak dla 3-acetyloindolu. W stosowanym bowiem modelu silnego sprzężenia nie odgrywa roli rodzaj elementu symetrii, który wiąże ze sobą wiązania wodorowe wchodzące w skład dimeru.

Rezultaty obliczeń modelowych odtwarzających w sposób ilościowy kształty pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających przedstawiono kolejno na rys. 7.39 i 7.40.

Modelowe obliczenia, w ramach teorii silnego sprzężenia, przy założeniu dimerowego charakteru widma wiązań wodorowych w indol-3-karboksyaldehynie pozwoliły odtworzyć strukturę subtelną pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, w szczególności częstości pików spektralnych tworzących te pasma oraz ich rozkład intensywności (stosowany model jest zbyt mocno uproszczony w założeniach, aby umożliwiał dokładne odtworzenie kształtu pasma). Wychodząc z założeń tego modelu wytłumaczyć można dwugałęziową strukturę pasm drgań rozciągających mostek wodorowy, a także obserwowane w widmach efekty polaryzacyjne i efekty temperaturowe różniące obydwie gałęzie spektralne.

Następujące fakty, wynikające z powyższych rozważań dotyczących widm podczerwonych wiązań wodorowych indol-3-karboksyaldehydu, są niepodważalnymi dowodami potwierdzającymi dimerowy charakter (ale nie dimeru centrosymetrycznego!) oddziaływań ekscytonowych w sieci krystalicznej badanego układu molekularnego:

- Obserwowany kształt widm, szczególnie w zakresie pasm protonowych drgań rozciągających, z intensywną gałęzią o zwartej strukturze leżącą po stronie wyższych częstości i gałęzią długofalową o niższej intensywności i regularnej progresji liniowej.
- Niejednorodna natura pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} przejawiająca się w różnych własnościach gałęzi widmowych składających się na widmo wiązania wodorowego, czego wyrazem jest inna podatność składowych gałęzi spektralnych na zmiany temperatury oraz obserwowane efekty dichroizmu liniowego.
- Zadowolająco doby wynik obliczeń modelowych w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla dimerów wiązań wodorowych.
- Daleko idące podobieństwo geometrii rozkładu wiązań wodorowych w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu do kwasu octowego w stanie stałym [106] oraz dalece podobne własności spektralne obserwowane w widmach tych układów molekularnych.



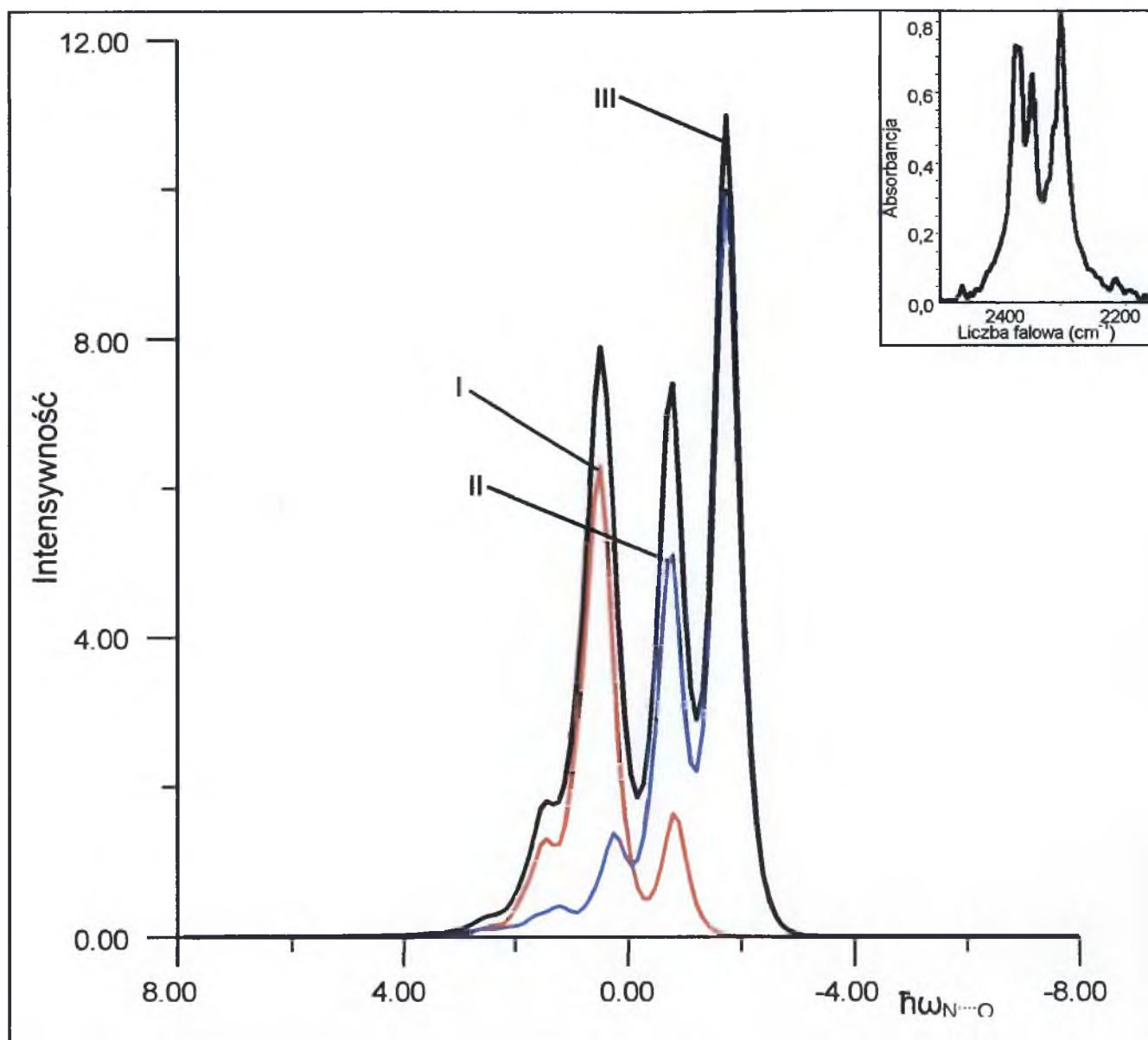
Rys. 7.39. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{NH} z widma monokrystalicznej próbki indol-3-karboksyaldehydu. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla dimeru wiązań wodorowych:

- I – pasmo generowane przez drgania *w fazie* dla dimeru wiązań wodorowych;
- II – pasmo generowane przez drgania *w przeciw-fazie* dla dimeru wiązań wodorowych;
- III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_H = 1.3$; $C_0 = 1.1$; $C_1 = -0.1$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.5$, $\Omega_{N...O} = 50\text{cm}^{-1}$
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ wiązania wodorowego.

Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.



Rys. 7.40. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{ND} z widma monokrystalicznej próbki indol-3-karboksyaldehydu. Symulację kształtu pasma przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* dla dimeru wiązań wodorowych:

- I – pasmo generowane przez drgania w *fazie* dla dimeru wiązań wodorowych;
- II – pasmo generowane przez drgania w *przeciw-fazie* dla dimeru wiązań wodorowych;
- III – superpozycja pasm I i II.

Parametry sprzężenia: $b_D = 0.8$; $C_0 = 0.8$; $C_1 = -0.2$; $F^+ = 1.0$; $F^- = 0.6$, $\Omega_{N...O} = 30\text{cm}^{-1}$
 Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ wiązania wodorowego.
 Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

Odpowiadające widmo eksperymentalne jest przedstawione w górnej części rysunku.

7.5.2.3.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}

Porównując widma podczerwone kryształów indol-3-karboksyaldehydu, o szerokim zakresie wymiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych, w zakresie pasm ν_{N-H} zauważyć można, że kształt struktury subtelnej obydwu tych pasm nie ulega zmianie.

Analizując własności spektralne widm wiązania wodorowego należy uwzględnić fakt, że na strukturę subtelną pasma generowanego przez protonowe drgania rozciągające nakładają się linie spektralne pochodzące od drgań rozciągających C-H (wykazują one zupełnie inne własności dichroizmu liniowego). Tych linii, które na rysunkach (rys. 7.35a i 7.36a) dla indol-3-karboksyaldehydu prezentowanych w mojej pracy doktorskiej są zaznaczone poprzez podanie ich częstości, nie należy brać pod uwagę podczas rozważania natury mechanizmu generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych.

Szczałkowe pasma ν_{N-H} wykazują identyczne własności temperaturowe i polaryzacyjne jak pasmo ν_{N-H} czystego izotopowo kryształu. Podobnie szczałkowe pasma ν_{N-D} mają podobne własności polaryzacyjne i temperaturowe do własności pasma ν_{N-D} o najwyższym stopniu podstawienia izotopowego deuterem, czyli do pasma, które możemy w przybliżeniu traktować za czyste pasmo deuteronowych drgań rozciągających. Dodatkowo obserwuje się w widmach brak zmienności kształtu struktury subtelnej obydwu pasm generowanych przez drgania rozciągające zarówno protonowe, jak i deuteronowe, mimo rosnącego stopnia wymiany izotopowej H/D w układzie molekularnym.

Efekty spektralne opisane powyżej możliwe są jedynie wówczas, gdy oddziaływania ekscytonowe obejmują wiązania wodorowe obsadzone takimi samymi izotopami wodoru. Zatem w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu poddanego częściowej wymianie izotopowej H/D występuje efekt polegający na nielosowym rozkładzie protonów i deuteronów pomiędzy wiązania wodorowe. Zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* dotyczy tych samych części struktury kryształu, które odpowiadają za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych, a więc w tym przypadku chodzi o lokalny dimer występujący pomiędzy translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych. Najsilniejsze dynamiczne oddziaływania kooperatywne, dzięki którym tworzą się siły przytrzymujące identyczne izotopy obok siebie, w omawianym przypadku działają „przez próżnię”. W pojedynczym łańcuchu wiązań wodorowych rozkład izotopów wodoru jest zupełnie przypadkowy, natomiast koordynacja w grupowaniu się jednakowych izotopów dotyczy wiązań wodorowych sąsiadujących łańcuchów. Takie oddziaływanie nie ogranicza się jedynie do dimeru wiązań wodorowych, lecz obejmuje większe fragmenty struktury.

Jednakowe izotopy wodoru-deuter obsadzają pewne płaskie struktury przestrzenne ułożone w przybliżeniu prostopadle do łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej indol-3-karboksyaldehydu.

7.6 Łańcuchowe układy wiązań wodorowych – podsumowanie

Przedstawione wyniki badań spektralnych w podczerwieni układów o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych świadczą o złożoności mechanizmów oddziaływań ekscytonowych i oddziaływań kooperatywnych w takich układach. Ogólnie, kryształy molekularne, w których sieciach krystalicznych molekuly połączone są poprzez wiązania wodorowe w łańcuchy, podzielić można na dwie główne grupy:

- I. Układy molekularne, w których najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe zachodzą poprzez elektrony między sąsiadującymi wiązaniami wodorowymi w obrębie pojedynczego łańcucha. Do tej grupy należy zdecydowana większość łańcuchowych układów wiązań wodorowych, stąd pojawia się w literaturze pojęcie typowego widm wiązania wodorowego omawianej grupy kryształów. Na strukturę subtelną pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} składają się dwie gałęzie spektralne. Gałąź leżąca przy niższych częstościach jest bardziej intensywna i charakteryzuje się zwartą strukturą subtelną. Gałąź leżąca przy wyższych częstościach ma zazwyczaj niższą intensywność i kształt regularnej progresji o dobrze wykształconych i rozdzielonych liniach spektralnych. Gałęzie te przeważnie wykazują różne efekty dichroizmu liniowego (wyjątkiem jest idealnie osiowy rozkład wiązań wodorowych) i różne efekty temperaturowe. Takimi własnościami charakteryzuje się przebadany i opisany w mojej pracy doktorskiej 1,2,4-triazol. Jeśli w układzie molekularnym należącym do tej grupy występują na tyle silne dynamiczne oddziaływania kooperatywne, że prowadzą do występowania zjawiska samoorganizacji izotopowej H/D, to podobnie jak oddziaływania ekscytonowe, przekazywane są one przez elektrony poprzez łańcuch zaasocjowanych molekuł. Do tej grupy oprócz 1,2,4-triazolu zaliczyć można pirazol [101], imidazol [102], 3-pirydynoldoksym i 4-pirydynoldoksym [103], kwas mrówkowy [105], i inne.
- II. Układy molekularne, które mimo występowania w sieci krystalicznej molekuł zaasocjowanych w łańcuchy poprzez wiązania wodorowe generują widma typowe dla układów dimerowych. Najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe zachodzą tu między wiązaniami wodorowymi sąsiadującymi bocznie, należącymi do dwóch różnych

łańcuchów wiązań wodorowych translacyjnie nierównocennych. Oddziaływania ekscytonowe zachodzą „przez próżnię”, gdyż z pewnych względów kontakt przez elektrony musi być utrudniony. Takie układy są zdecydowanie mniej powszechne w przyrodzie. Zostały one zidentyfikowane bardzo niedawno i na razie poza kilkoma publikacjami Zakładu Fizyki Chemicznej UŚ [106,107] nie znajdują odzwierciedlenia w literaturze światowej.

W tej grupie kryształów molekularnych wyróżnić należy dwie podgrupy:

- Układy, których symetrię przestrzenną kryształu można przedstawić w grupie punktowej w której jednym z elementów symetrii jest centrum inwersji. Łańcuchy wiązań wodorowych w tych układach są tak rozmieszczone, wiązania wodorowe powiązane są ze sobą poprzez środek symetrii. Tworzą się lokalne centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, które generują właściwe sobie widmo wiązań wodorowych – intensywna gałąź dozwolona leżąca przy wyższych częstościach, gałąź długofalowa o niższej intensywności i regularnej progresji liniowej. W takich układach dimerów centrosymetrycznych obie gałęzie charakteryzują się bardzo podobnymi własnościami polaryzacyjnymi, różnią je natomiast efekty wpływu zmian temperatury na intensywność integralną. Do tej grupy należy opisany w tej pracy doktorskiej 3-acetyloindol, a także np. N-metylotioacetamid [107]
- Układy w których nie da się wyróżnić w sieci krystalicznej dimerów centrosymetrycznych między łańcuchami wiązań wodorowych, gdyż układy te nie mają jako elementu symetrii centrum inwersji. Wiązania wodorowe sąsiadujących łańcuchów rozmieszczone są w sposób quasi-równoległy, leżą one względem siebie pod pewnym kątem. Takie układy generują również widmo typowe dla dimeru, o charakterystycznym dla tego układu wyglądzie struktury subtelnej, lecz ze względu na to, że w takim układzie dozwolone są obie gałęzie spektralne poprzez dipolowe reguły wyboru, stąd też gałęzie spektralne różnią się kierunkami momentów przejść i wykazują odmienne własności polaryzacyjne. Przykładami związków należących do tej grupy są: opisany w pracy doktorskiej indol-3-karboksyaldehyd, a także kwas octowy [106].

Jeśli oddziaływania kooperatywne będą na tyle silne, że doprowadzą do pojawiania się sił przyciągających między identycznymi izotopami podczas rozcieńczania izotopowego, to grupowanie się identycznych izotopów zachodzić będzie także „przez próżnię” i dotyczyć będzie sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych. Oczywiście oddziaływania

kooperatywne nie ograniczają się w tym przypadku do dimeru wiązań wodorowych, ale do większych ugrupowań. Wiązanie wodorowe, np. typu A, wchodzące w skład dimeru otoczone jest przez zespół wiązań wodorowych typu B (które dla pierwszej podgrupy są antyrównoległe względem wiązania A, a dla drugiej podgrupy otaczają wiązanie A i są umieszczone pod tym samym kątem względem niego). Oddziaływania kooperatywne dotyczą właśnie takich domen tworząc przestrzenne struktury obsadzone identycznymi izotopami, które są prawie prostopadłe do łańcuchów wiązań wodorowych. Zaznaczyć należy, że w obrębie pojedynczego łańcucha rozmieszczenie jednakowych izotopów jest w pełni przypadkowe.

7.6.1. Struktura agregatów wiązań wodorowych a widmo podczerwone wiązania wodorowego

Przynależność do jednej z dwóch głównych grup układów wyróżnionych w poprzednim podrozdziale, ze względu na charakter generowanych widm podczerwonych wiązań wodorowych, jest najprawdopodobniej podobnie, jak dla wcześniej opisywanych układów, związana z dwoma głównymi czynnikami odpowiedzialnymi za kształt struktury subtelnej widm podczerwonych wiązań wodorowych – geometrii rozkładu dipolowych momentów przejść i elektronowej struktury zaasocjowanych molekuł.

Dla 1,2,4-triazolu oddziaływania *ekscytonowe* obejmują wiązania wodorowe pojedynczego łańcucha i są przenoszone przez elektrony molekuł powiązanych wodorowo. Związek ten jest jednym z przykładów należących do grupy dotychczas badanych układów molekularnych o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych, których wyniki eksperymentalne i modele teoretyczne są szeroko publikowane w literaturze światowej [101-103,109]. Układ ten generuje widma zgodne z kryterium geometrycznym, gdyż zazwyczaj jest tak, że wiązania wodorowe pojedynczego łańcucha wiązań wodorowych leżą najbliżej siebie, a w ramach przybliżenia dipol-dipolowego oddziaływania ekscytonowe maleją z trzecią potęgą odległości, stąd oddziaływania między łańcuchami wnoszą zanedbywanie mały wkład do ogółu czynników wpływających na powstawanie widma podczerwonego. 1,2,4-triazol zachowuje się regularnie, zgodnie z typowymi efektami spektralnymi obserwowanymi w widmach łańcuchowych układów wiązań wodorowych. Zasadniczo podstawowe własności spektralne tego układu można by było z dość dobrym skutkiem odtworzyć, stosując dotychczasowe metody wychodzące z modelu *ekscytonowego*.

Sprawa się jednak zasadniczo komplikuje, gdy weźmie się pod uwagę widma dwóch kolejnych opisanych przykładów układów łańcuchowych – 3-acetyloindolu i indol-3-karboksyaldehydu. Uzyskiwane dla tych układów widma podczerwone w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających całkowicie wychodzą poza przewidywania teorii *ekscytonowej*. Także obserwowanych efektów spektralnych nie da się wytłumaczyć przy założeniu tylko geometrycznego aspektu mechanizmu generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych.

W obydwu przypadkach oddziaływania *ekscytonowe* determinujące powstawanie widma podczerwonego dotyczą wiązań wodorowych należących do sąsiadujących łańcuchów przebiegających przez komórkę elementarną kryształu, a obserwowane widma kształtem przypominają widma typowe dla dimerów wiązań wodorowych. Para wiązań wodorowych generujących widma podczerwone nie obejmuje najbliższej siebie leżących wiązań wodorowych, ani w przypadku 3-acetyloindolu, ani w przypadku indol-3-karboksyaldehydu. Odległość między wiązaniami wodorowymi dwóch różnych łańcuchów jest zdecydowanie większa niż między wiązaniami wodorowymi tego samego łańcucha. Musi istnieć zatem jakiś czynnik, który blokuje oddziaływania poprzez łańcuch, czyniąc oddziaływania boczne korzystniejszymi energetycznie i silniejszymi. Czynnik ten najpewniej związany jest ze strukturą elektronową zaasocjowanych poprzez wiązania wodorowe molekuł. Obydwa układy, których widma podczerwone wiązań wodorowych są typowe dla dimerów, a oddziaływania ekscytonowe są przenoszone przez próżnię, są pochodnymi indolu.

Przypuszczać należy, że struktura chmury elektronowej samego indolu jest bardzo podobna do struktury elektronowej 7-azaindolu opisanej w rozdziale 5.3. Nawet, kiedy donor i akceptor protonu leżą na tym samym pierścieniu pirołowym, czyli nie ma jak w przypadku 7-azaindolu przejścia przez nierównocenne pierścienie aromatyczne, to i tak sam pierścień pirołowy charakteryzuje nieciągłość chmury elektronowej. Wydaje się, że pierścień pirołowy z powodu braku możliwości polaryzacji chmury elektronowej π przez drgające protony, stanowi barierę, która czyni nieaktywnym sprzężenie *Herzberga-Tellera* w ramach łańcucha.

ROZDZIAŁ 8

WKŁAD SPRZEŻEŃ EKSCYTONOWYCH W MECHANIZM GENEROWANIA WIDM PODCZERWONYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

Zaprezentowane w niniejszej pracy doktorskiej wyniki badań spektralnych w podczerwieni, przeprowadzone dla układów o różnorodnym rozkładzie wiązań wodorowych w sieci krystalicznej i różnorodnej molekularnej strukturze elektronowej wskazują, że oddziaływania *ekscytonowe*, decydujące o powstawaniu widm podczerwonych wiązania wodorowego mają złożoną naturę, nie wynikającą bezpośrednio z geometrii komórki elementarnej kryształu.

8.1. Główne aspekty teorii ekscytonowej stosowanej do opisu widm podczerwonych wiązań wodorowych

Wytłumaczenie zmierzonych widm leży poza zasięgiem teorii *ekscytonowych* oddziaływań molekularnych przystosowanej do opisu widm podczerwonych wiązań wodorowych [76,123]. Jej formalizm, dzięki relacjom między prędkościami sprzęgających się ruchów, został zaadaptowany do opisu widm podczerwonych wiązań wodorowych, ze spektroskopii w świetle widzialnym i w nadfiolecie węglowodorów aromatycznych, ze względu na pozorne podobieństwo mechanizmu generowania widm.

Model *ekscytonowy* uwzględnia oddziaływania między wszystkimi translacyjnie nierównocennymi wiązaniami wodorowymi w komórce elementarnej, a także milcząco przyjmuje za najważniejsze kryterium geometryczne, tzn. zakłada, że najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe*, decydujące w największym stopniu o widmie wiązania

wodorowego w podczerwieni, dotyczą najbliższej siebie leżących wiązań wodorowych [76,134,135]. Bardziej oddalone od siebie wiązania wodorowe, według założeń tej teorii, oddziałują ze sobą słabiej i w mniejszym stopniu wpływają na strukturę subtelną uzyskiwanego widma podczerwonego. Mogą one wpływać jedynie na rozszczepienia niektórych linii spektralnych wzbogacając w ten sposób strukturę subtelną.

8.1.1. Zastosowanie formalizmu teorii ekscytonowej do ilościowej interpretacji widm podczerwonych wiązań wodorowych w kryształach

Teoria ta była głównie stosowana do opisu widm podczerwonych próbek polikrystalicznych układów zawierających cztery mostki wodorowe w jednej komórce elementarnej, ugrupowane w dwa centrosymetryczne dimery [75,76,127]. Uwzględniała ona, w ramach modelu *silnego sprzężenia* silne, anharmoniczne sprzężenie pomiędzy drganiami protonowymi w czterech wiązaniach wodorowych w komórce elementarnej, z niskoenergetycznymi ruchami rozciągającymi mostki wodorowe X...Y. W ramach tej teorii zaproponowano metodę symulacji widm, z użyciem funkcji *delta* – *Diraca*, reprezentujących poszczególne elementarne linie widmowe partycypujące w tworzeniu pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} . Metoda ta została później nieco zmodyfikowana (zamiast funkcji *delta* – *Diraca* wprowadzono funkcje kształtu pasma typu $(\cosh x)^{-1}$) w celu bardziej wiarygodnego odtworzenia kształtów widm wiązania wodorowego i deuterowego dla kryształów kwasów mrówkowego i octowego [121,138].

Ta ostatnia metoda pozwalając na wyjątkowo trafne odtworzenie kształtów pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} w ramach obliczeń modelowych, pozwoliła jednocześnie stwierdzić, że w widmach podczerwonych wiązań wodorowych istnieją efekty będące poza zasięgiem modelu *silnego sprzężenia* wychodzącego z przybliżenia czysto wibracyjnego. Stało się to inspiracją do podjęcia dokładnych badań widm podczerwonych układów wiązań wodorowych, które zakończyły się odkryciem takich zjawisk, jak np.: łamanie reguł wyboru przejść w podczerwieni dla układów wiązań wodorowych [94], dynamiczne efekty kooperatywne i wynikający z nich efekt *samoorganizacji izotopowej* [97,98], efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* [109] i inne.

8.2. Teoria ekscytonowa a widma podczerwone wiązań wodorowych w kryształach molekularnych

Jak wykazały wyniki badań zaprezentowane w niniejszej pracy, uwzględnianie wszystkich translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych w komórce elementarnej kryształów o $Z=4$ nie jest konieczne do wyjaśnienia obserwowanych efektów spektralnych w widmach podczerwonych wiązań wodorowych. Model oddziaływań ekscytonowych stosowany dotychczas do opisu widm podczerwonych wiązań wodorowych uwzględnia nadmiarowe oddziaływania, które w rzeczywistości wnoszą bądź to zerowy, bądź zaniedbywane mały wkład do mechanizmu generowania widm omawianych układów [70,76,138].

8.2.1. Efekty rozcieńczenia izotopowego układów wiązań wodorowych a teoria oddziaływań ekscytonowych

Szczególnie, efekty związane z rozcieńczeniem izotopowym próbki deuterem nie znajdują wytłumaczenia w ramach teorii ekscytonowej. Zakładając cztery nierównocenne wiązania wodorowe na komórkę elementarną przy wymianie izotopowej protonów na deuterony w próbce rzędu 50%, na mocy reguł losowego rozkładu wynikających z rachunku prawdopodobieństwa, jedynie ok. 12,5% komórek elementarnych kryształu powinno być obsadzonych czterema jednakowymi izotopami wodoru (6,25% komórek typu HHHH i 6,25% komórek typu DDDD). Pozostałą część, tzn. ok. 87,5% stanowią komórki w których występują mieszane izotopy (typu HDDD, HHDD, HHHD), a ich obecność nie została potwierdzona spektralnie.

Jeśli podczas wymiany izotopowej widmo podczerwone w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających nie ulega zmianie, to znaczy, że rozkład protonów i deuteronów w jednostkach strukturalnych odpowiedzialnych za generowanie widm podczerwonych nie jest losowy. Następuje grupowanie się jednakowych izotopów w układach wiązań wodorowych odpowiedzialnych za powstawanie widm [97,98,104].

Jednostkami strukturalnymi odpowiedzialnymi za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych nie muszą być wszystkie wiązania wodorowe komórki elementarnej, ale jedynie np. dimer, trimer, tetrametr lub odcinek łańcucha wiązań wodorowych. W praktyce, jak wynika z obliczeń kształtów widm w zakresie protonowych i deuteronowych drgań

rozciągających, wystarczy rozpatrzeć jedynie dwa oddziaływujące wiązania wodorowe, po prostu dimer wiązań wodorowych. Dobór natomiast odpowiednich dwóch wiązań wodorowych, które decydują o generowaniu widma nie wynika bezpośrednio ze struktury krystalicznej układu, bo np. łańcuchy wiązań wodorowych mogą generować widma charakterystyczne dla dimerów [106,107] i odwrotnie, dimery mogą także tworzyć widma typowe dla łańcuchów wiązań wodorowych [139]. Brak zmienności kształtu widm podczas wprowadzania do próbki deuteru, sugeruje brak lub bardzo słabe, wręcz zaniedbywalne, oddziaływania pomiędzy translacyjnie nierównocennymi jednostkami strukturalnymi generującymi widma w podczerwieni.

8.2.2. Geometria rozkładu wiązań wodorowych a teoria ekscytonowa

Kolejnym czynnikiem mogącym mieć wpływ na relacje między oddziaływaniami *ekscytonowymi* w komórce elementarnej jest geometria rozkładu wiązań wodorowych. Z badań spektralnych, zarówno tych przeprowadzonych podczas powstawania niniejszej dysertacji, oraz ogółu badań nad naturą wiązania wodorowego prowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego [106,107,139] wynika, że geometria jest tylko jednym z czynników wpływających na mechanizm generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych. Jednak nie chodzi tu bynajmniej o geometrię rozkładu wszystkich translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych należących do komórki elementarnej kryształu. Przy rozważaniu wpływu geometrii na kształt uzyskiwanych widm podczerwonych wiązań wodorowych wystarczy wziąć pod uwagę przestrzenny układ dipolowych momentów przejść, generowanych przez protonowe lub deuterone drgania rozciągające dwóch wiązań wodorowych, między którymi zachodzą najsilniejsze oddziaływania *ekscytonowe*, odpowiadające w największym stopniu za widmo.

8.2.3. Struktura elektronowa zaasocjowanych molekuł a teoria ekscytonowa

Geometria rozkładu dipolowych momentów przejść dwójki wiązań wodorowych odpowiedzialnych za generowanie widm podczerwonych nie jest ani aspektem dominującym, ani też jedynym. Decydować ona może, jak to wykazano w rozdziale 6.3, jedynie o kolejności gałęzi spektralnych, a więc o ich energii [139]. Na podstawie przedstawionych w mojej rozprawie doktorskiej wyników badań eksperymentalnych widm podczerwonych wiązań

wodorowych sądzić należy, że wybór tej dwójki wiązań wodorowych, między którymi oddziaływania *ekscytonowe* są najsilniejsze i decydują w największym stopniu o widmie, w żadnym wypadku nie jest związana wyłącznie parametrami geometrycznymi, a także zależy od struktury elektronowej zaasocjowanych molekuł.

W niniejszej dysertacji opisałam trzy przykłady związków, dla których największy wpływ na widma podczerwone mają oddziaływania *ekscytonowe* między wiązaniami wodorowymi położonymi obok siebie (*side-to-side*): cykliczny tetramer wiązań wodorowych – 7-azaindol oraz dwa układy łańcuchowe – 3-acetyloindol i indol-3-karboksyaldehyd. Donorem protonu we wszystkich tych trzech przypadkach jest atom azotu pierścienia pirolowego. Największą rolę w oddziaływaniach *ekscytonowych* typu *Herzberga-Tellera* powinien odgrywać pierwszy stan wzbudzony π (*LUMO*) [73]. Jak przedstawiono w rozdziale 5.3 chmura prawdopodobieństwa występowania elektronu na orbitalu *LUMO* układu indolowego jest nieciągła, i z tego względu atomy azotu będące donorem i akceptorem protonu nie są ze sobą połączone poprzez łatwo polaryzowalne elektrony, a więc w tych przypadkach polaryzacyjny wpływ drgań protonu na strukturę elektronową cząsteczki jest utrudniony.

W pozostałych układach molekularnych opisywanych w niniejszej pracy doktorskiej donor i akceptor protonu leżą na aromatycznym pierścieniu (pirazolowym lub triazolowym). Struktura elektronowa tych układów może być efektywnie zaburzana poprzez poruszające się protony, a pochodne funkcji falowych po wychyleniach protonów dają niezerowe wartości.

8.3. Oddziaływania *ekscytonowe* decydujące o widmach podczerwonych wiązań wodorowych

Jeśli struktura elektronowa zaasocjowanych wodorowo molekuł obejmuje łatwo polaryzowalne elektrony π , pozwalające na przenoszenie oddziaływań *ekscytonowych* pomiędzy wiązaniami wodorowymi przez elektrony, wówczas obserwuje się widmo podczerwone typowe dla łańcuchowego rozkładu wiązań wodorowych, niezależnie od tego, czy jest to otwarty nieskończony łańcuch, czy też np. tetrametr cykliczny [wyniki 3,5-difenylopirazolu]. Gdy natomiast struktura elektronowa utrudnia oddziaływania *ekscytonowe* poprzez łańcuch, wówczas za mechanizm generowania widma odpowiedzialne są oddziaływania wiązań wodorowych leżących względem siebie bocznie.

Jeśli oddziaływujące bocznie (*side-to-side*) wiązania wodorowe powiązane są ze sobą przez środek symetrii, to obserwuje się nie tylko sam kształt widma dimerowego, ale także wszystkie własności spektralne typowe dla dimeru centrosymetrycznego [107]. Z kolei, gdy leżące obok siebie (*side-to-side*) wiązania wodorowe, między którymi zachodzą oddziaływania *ekscytonowe* w głównej mierze generujące widmo podczerwone nie są związane żadnym elementem symetrii, to zostaje zachowany jedynie kształt widma charakterystycznego dla dimeru, natomiast efekty spektralne, szczególnie efekty polaryzacyjne, różnicują własności spektralne składowych gałęzi tych pasm [106].

8.4. Korelacja pomiędzy energiami dynamicznych oddziaływań kooperatywnych a energiami oddziaływań *ekscytonowych*

Dla układów molekularnych, w których asocjowane poprzez wiązania wodorowe molekuly zawierają „miękkie” elektrony π , które łatwo ulegają polaryzacji przez drgające protony obserwuje się brak zmienności kształtu pasm protonowych ν_{X-H} i deuteronowych ν_{X-D} drgań rozciągających podczas izotopowego rozcieńczenia próbki deuterem [97,104]. Prowadzi to do wniosku, że jednostka strukturalna elementarnego zespołu wiązań wodorowych, odpowiedzialna za generowanie widm, pozostaje obsadzona tymi samymi izotopami, pomimo rosnącego stężenia deuteronów w próbce z jednoczesnym spadkiem stężenia protonów. W związku z tym musi istnieć wspólne źródło mechanizmu generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych a zjawiskami dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, przejawiających się w *samoorganizacji izotopowej H/D* [97,98]. Energia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych utrzymująca jednakowe izotopy obok siebie koreluje z energią sprzężeń *ekscytonowych* między wiązaniami wodorowymi w komórce elementarnej. Te same wiązania, które decydują o widmie, czyli te pomiędzy którymi oddziaływania *ekscytonowe* są najsilniejsze, podczas wprowadzania deuteru do próbki zostają obsadzone tymi samymi izotopami.

Pośród wszystkich dotychczas około stu układów krystalicznych wiązań wodorowych, przebadanych spektralnie w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, nie było przypadku, żeby podczas wymiany izotopowej protonów na deuterony jednakowe izotopy utrzymywały się w słabszych wiązaniach wodorowych, a w silniejszych nie. Wspólnym źródłem oddziaływań kooperatywnych utrzymujących te same izotopy w najsilniej

ekscytonowo oddziaływujących wiązaniach wodorowych wydają się być oddziaływania wibracyjno-elektronowe typu *Herzberga-Tellera* [73].

ROZDZIAŁ 9

BIOLOGICZNE ASPEKTY DYNAMICZNYCH ODDZIAŁYWAŃ KOOPERATYWNYCH W UKŁADACH WIĄZAŃ WODOROWYCH

9.1. Klasyczne podejście do wytłumaczenia wpływu wody ciężkiej na organizmy żywe

Od wielu lat badany jest destrukcyjny wpływ wody ciężkiej na metabolizm organizmów żywych. Woda ciężka spowalnia procesy życiowe zarówno organizmów jednokomórkowych, roślin, a także kręgowców i bezkręgowców, prowadząc nawet w ekstremalnych warunkach do ich obumarcia [140-146]. Niewątpliwie jest to związane z wymianą izotopową H/D w mostkach wodorowych biomolekuł w organizmach żywych, m.in. między nukleotydami podwójnej helisy DNA, a także w mostkach wodorowych łączących łańcuchy peptydowe, determinujących drugorzędową strukturę białek. Wymiana części atomów protu na deuter z pewnością w pewien sposób zakłóca równowagę panującą w układach wiązań wodorowych w żywych organizmach.

Spowolnienie procesów metabolizmu i inne konsekwencje związane z wpływem deuteru na organizmy żywe tłumaczone były dotychczas w oparciu o termodynamiczny formalizm standardowych kinetycznych efektów izotopowych wodór/deuter [147,148]. Jako główny czynnik mający wpływ na równowagę reakcji wymiany izotopowej przyjmowano stosunek mas atomowych wymienianych izotopów wodoru. Różnice w kinetyce układów biologicznych z protonami w mostkach wodorowych, w porównaniu z kinetyką odpowiadających im układów związanych deuterowo wiążą się, w ramach tego formalizmu, ze stosunkiem masy protonu do masy deuteronu [148-150].

Model kinetycznych efektów izotopowych dla wielkocząsteczkowych układów biologicznych przewiduje znikomo małe różnice w kinetyce układów związanych wodorowo

i deuterowo. Termodynamiczne funkcje rozdziału są inne dla próbki deuterowanej niż dla próbki niepoddawanej rozcieńczeniu izotopowemu H/D. Różnica ta jest jednak zanedbywanie mała, gdyż masa pozostałej części makrocząsteczki jest duża, więc wymiana wodoru na deuter w mostkach wodorowych w niewielkim stopniu modyfikuje masę całego agregatu molekularnego [147-150]. W rzeczywistości jednak wyznaczone eksperymentalnie różnice są olbrzymie [104]. W związku z powyższym wpływ środowiska ciężkiej wody na prędkość procesów metabolicznych nie wynika jedynie z kinetycznych efektów izotopowych deuter / wodór.

Wyjątkowe różnice w reakcjach organizmów na wodę zwykłą i wodę ciężką muszą być dlatego związane z samą naturą wiązań wodorowych. Dziwi fakt, że wiązanie deuterowe jest jedynie w znikomym stopniu słabsze niż odpowiadające mu wiązanie wodorowe. Największa różnica długości wiązań wodorowych względem deuterowych jest obserwowana dla wiązań O-H...O i wynosi 0,03 Å (efekt Ubbelohde) [13,24]. Dla wiązań N-H...N występujących w DNA jest ona jeszcze mniejsza. Wydłużenie wiązania wodorowego po wymianie protu na deuter jest zbyt małe, aby tylko na efektach energetycznych z tym związanych opierały się obserwowane różnice w zachowaniu się układów biologicznych w środowisku wody zwykłej i wody ciężkiej.

Dotychczas podejmowane przez różnych badaczy próby odpowiedzi na pytanie - dlaczego woda ciężka nie podtrzymuje życia, podobnie jak woda zwykła - nie dotyczą sedna sprawy. Proponowane odpowiedzi wydają się być niespójne i nikt do tej pory nie zaproponował odpowiedniego klucza do zrozumienia tego zjawiska. W związku z powyższym wydaje się, że najprawdopodobniej nie zostało jeszcze dotąd poznane jakieś podstawowe zjawisko przyrodnicze, hipotetycznie odpowiedzialne za tak drastyczne różnice, wynikające z porównania wpływu środowiska ciężkiej i zwykłej wody na procesy życiowe organizmów biologicznych. Wydaje się również, że w wyjaśnieniu tego fenomenu należy wyjść poza tradycyjny sposób rozumowania, oparty na fizykochemii kinetycznych efektów izotopowych i szerzej spojrzeć na zagadnienie efektów izotopowych w układach biologicznych, wykorzystując wyniki najnowszych badań w dziedzinie wiązania wodorowego.

9.2. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne w układach wiązań wodorowych

Kilkuletnie badania, spektralne i teoretyczne, prowadzone w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego nad naturą wiązań wodorowych różnorodnych układów molekularnych (w których sieciach krystalicznych występują dimery, trimery, tetramery, a także łańcuchy zaasocjowanych molekuł) doprowadziły do odkrycia nowych oddziaływań kooperatywnych, mających swoje źródło w dynamice oddziaływujących ze sobą wiązań wodorowych. Oddziaływania te wnoszą istotny wkład do energii wiązań wodorowych w sprzężonych ich układach, szczególnie wówczas, gdy w zaasocjowanych molekułach występują łatwo polaryzowalne elektrony π . Gdy energia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych mających miejsce między wiązaniami wodorowymi jest duża, to oddziaływania te mogą prowadzić do powstawania sił przyciągających identyczne izotopy podczas rozcieńczania izotopowego. Siły te odpowiedzialne są za zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* w układach molekularnych.

Dynamiczne oddziaływania kooperatywne, nawet jeśli nie prowadzą do grupowania się jednakowych izotopów w większe zespoły, to i tak wnoszą pewien wkład do energii układów wiązań wodorowych, który może modyfikować niektóre własności układów molekularnych, szczególnie takich w których występuje duża liczba wiązań wodorowych. Z naszych badań wynika, że dynamiczne oddziaływania kooperatywne są powszechne w przyrodzie i dotyczą zawsze układów wiązań wodorowych, nawet wówczas, gdy wiązania wodorowe są w dosyć losowy sposób rozmieszczone w przestrzeni. Nowo odkryte dynamiczne oddziaływania kooperatywne w układach wiązań wodorowych wydają się być stosownym narzędziem do zrozumienia różnicy we wpływie wody zwykłej i wody ciężkiej na organizmy żywe.

9.3. Dynamiczne oddziaływania kooperatywne w żywych organizmach

Wymiana atomów wodoru na deuter w mostkach wodorowych następuje również w organizmach żywych poddanych działaniu ciężkiej wody. Podobne oddziaływania, jak te odkryte w wodorowo związanych modelowych układach krystalicznych, powinny zachodzić także w biologicznych strukturach. Zastosowanie zjawiska dynamicznych oddziaływań

kooperatywnych do zrozumienia od lat badanego faktu destrukcyjnego wpływu wody ciężkiej na organizmy żywe wydaje się być dalece przekonywujące.

9.3.1. Wymiana izotopowa H/D w strukturze DNA a procesy replikacji

Podwójna helisa DNA utrzymywana przez wiązania wodorowe N-H...N tworzące się między komplementarnymi zasadami purynowymi i pirymidynowymi, zawierającymi łatwo polaryzowalne elektrony π jest układem, w którym na mocy teorii zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D*, następowało będzie grupowanie się izotopów protu i deuteru obok siebie. Taka wymiana izotopowa H/D w podwójnej spirali DNA decydowała będzie nie tylko o energii, ale także o szybkości procesów replikacji w środowisku ciężkiej wody [151,152]. Jeżeli w środowisku ciężkiej wody zdeuterowaniu ulegnie znacząca część grup N-H adeniny, tyminy, guaniny i cytozyny, tworzenie dimerów adenina – tymina, oraz trimerów guanina – cytozyna, o mieszanym składzie izotopowym H/D, może być utrudnione ze względów termodynamicznych. Ponieważ wymiana izotopów pomiędzy mostkami wodorowymi ma dynamiczny charakter i w końcu po upływie pewnego czasu w dimerach tych znajdą się identyczne atomy wodoru, to jednak utworzenie tych dimerów A – T, G – C w procesie replikacji znacznie się opóźni.

9.3.1.1 Metabolizm organizmów żywych w wodzie ciężkiej

Proponowany mechanizm dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w układach wiązań wodorowych, także tych występujących w organizmach żywych, może tłumaczyć fakt, że mikroorganizmy lepiej lub gorzej przystosowują się do środowiska ciężkiej wody, podczas gdy organizmy wyższe w tych warunkach znacznie osłabiają metabolizm, a nawet giną [140-144]. Mikroorganizmy, jak na przykład bakteria *Escherichia coli* [153,154], mogą żyć w wodzie ciężkiej, ale wymagają pewnego czasu na adaptację. W tym czasie podtrzymywane są jedynie niezbędne funkcje życiowe. Procesy metabolizmu w środowisku ciężkiej wody są jednakże wolniejsze. Powodem tego może być fakt, że mikroorganizmy mają na tyle małe genomy, że możliwa jest prawie całkowita wymiana izotopowa wodoru na deuter w tych układach. Charakterystycznym jest, że mikroorganizmy przystosowane już do życia w wodzie ciężkiej przeniesione z powrotem do wody zwykłej, potrzebują znowu

pewnego czasu na adaptację, a więc na wymianę deuteronów na protony w ich mostkach wodorowych [154].

W przypadku organizmów wyższych całkowita wymiana izotopowa H/D nie jest możliwa ze względu na zbyt dużą ilość wiązań wodorowych w strukturach organizmu. Następują zatem komplikacje w przebiegu reakcji biochemicznych, które zależne są od stężenia deuteru w organizmie. Zaburzenia dotyczyć mogą obniżenia temperatury ciała, zahamowania wzrostu, przyspieszenia starzenia, i wiele innych. W zależności od gatunku różne są tolerancje na deuter, ale najczęściej stężenie ok. 30% prowadzi do śmierci układu biologicznego [140,144]. Anomalie metaboliczne nie są zatem powodowane przez sam deuter, ale przez mieszaninę wodoru i deuteru w organizmie.

9.3.2. Wymiana izotopowa H/D w białkach

Niewiele dotychczas wiadomo o zmianach konformacji i sztywności białek wywoływanych przez ciężką wodę [155]. Niewątpliwie jednak, poddając organizm działaniu ciężkiej wody w wiązaniach wodorowych białek enzymatycznych i innych zachodzi wymiana protonów na deuterony. Zaburzona zostaje zatem drugorzędowa struktura białek. Wiązania wodorowe w większości białek nie są ze sobą sprzężone przez „miękkie”, łatwo polaryzowalne elektrony π . Polaryzacja elektronowa molekuł, wywołana przez drgające protony, wyrażająca się przesunięciem chmury elektronowej na sąsiednie molekuly jest utrudniona, w konsekwencji czego następuje losowy rozkład protonów i deuteronów w strukturze systemów wiązań wodorowych białka, gdyż oddziaływania dynamiczne kooperatywne są wtedy zbyt słabe, by skutecznie uruchomić mechanizmy *samoorganizacji izotopowej* H/D. Prawdopodobnie pomimo tego, że grupowanie się jednakowych izotopów w większe domeny nie zachodzi, to następuje jednak pewna zmiana energii struktury, prowadząca do zmian własności białek, np. ich konformacji, wyginania struktury (*protein folding*) lub elastyczności. Takie zmiany w strukturze białek *in vivo* komplikują lub wręcz uniemożliwiają pełnienie przez białka swoich dotychczasowych funkcji i w ten sposób wpływają na procesy życiowe organizmów.

9.4. Podsumowanie – dynamiczne efekty kooperatywne jako zjawisko mające wpływ na metabolizm organizmów w ciężkiej wodzie

Nowoodkryty rodzaj dynamicznych efektów kooperatywnych w układach wiązań wodorowych wydaje się być kluczem do zrozumienia wyjątkowo dużych różnic we wpływie środowiska wody ciężkiej, a wody zwykłej na procesy metabolizmu. Wychodząc z zaproponowanego modelu, wytłumaczyć można nie tylko samo obumieranie organizmów żywych w środowisku ciężkiej wody, ale przede wszystkim różnice w zachowaniu się mikroorganizmów i organizmów wyższego rzędu poddawanych działaniu D_2O . Także wyjaśnione zostało opóźnienie samej replikacji przy nawet niewielkim udziale deuteru. Wiadomo z licznych badań, że proces replikacji DNA jest bardzo skomplikowany i biorą w nim udział różne enzymy wchodzące w skład kompleksu replikacyjnego. Proponowane podejście uwzględnienia dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w wytłumaczeniu różnicy wpływu wody zwykłej i wody ciężkiej na funkcjonowanie organizmów żywych nie jest w pełni kompletne, ale na pewno proponuje dobrą podstawę do dalszych badań. Nawet nie biorąc pod uwagę innych szczegółowych mechanizmów molekularnych, a jedynie samą dynamiczną naturę wiązań wodorowych, bliższą staje się odpowiedź na pytanie na które od kilkudziesięciu lat poszukiwana jest odpowiedź - dlaczego woda ciężka nie podtrzymuje życia, podobnie jak woda zwykła. Czyżby przez tyle lat brakowało właśnie tego odkrycia zjawiska dynamicznych oddziaływań kooperatywnych, w szczególnych przypadkach prowadzących do zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D*?

ROZDZIAŁ 10

PODSUMOWANIE

Z przedstawionych i omówionych wyników badań spektralnych widm podczerwonych układów wiązań wodorowych w kryształach molekularnych wnioskować należy, że widma te mają niezwykle złożoną naturę, a mechanizm ich generowania w dalszym ciągu nie jest do końca jasny. Podstawowy mechanizm generowania widm podczerwonych opisany teoriami *silnego sprzężenia*, a potem *teorią relaksacyjną*, uwzględnia fakt, że na własności widm podczerwonych wiązań wodorowych mają wpływ liczne czynniki zewnętrzne. Na pewno uwzględnić należy nie tylko samą geometrię rozmieszczenia wiązań wodorowych w komórce elementarnej kryształu, gdyż takie podejście nie tłumaczy obserwowanych w widmach, m.in. tych przedstawionych w mojej dysertacji doktorskiej, efektów spektralnych.

W rozważaniach natury powstawania widm podczerwonych należy wyjść poza teorię ekscytonów molekularnych. W szczególności trzeba uwzględnić strukturę elektronową zaasocjowanych wodorowo molekuł. Właśnie ten aspekt, dotychczas pomijany w teoriach wiązań wodorowych, jest w największym stopniu odpowiedzialny za dobór odpowiedniej pary wiązań wodorowych, między którymi oddziaływanie ekscytonowe jest źródłem obserwowanych w podczerwieni efektów spektralnych wiązań wodorowych. Trzeba także uwzględnić czynnik geometryczny, ale nie w takim sensie jak do tej pory, tzn. nie chodzi raczej o rozmieszczenie wszystkich wiązań wodorowych w komórce elementarnej kryształu, lecz istotne przy powstawaniu widma podczerwonego jest wzajemne położenie tej dwójki wiązań wodorowych, która jak wynika z czynnika elektronowego, decyduje o widmie w największym stopniu.

Opisane czynniki, wpływające na podstawowy mechanizm generowania widm podczerwonych wiązań wodorowych, tzn. aspekt elektronowy i aspekt geometryczny, współgrają ze sobą i jedynie uwzględnienie ich razem umożliwia wytłumaczenie kształtu, struktury subtelnej i efektów spektralnych widm podczerwonych wiązań wodorowych. Nie są

to z pewnością jedyne czynniki decydujące o widmie, ale uwzględnienie ich obydwu umożliwi zrozumienie elementarnych efektów spektralnych, chociażby takich jak obserwowane dla układów molekularnych zawierających w sieci krystalicznej jako jednostki strukturalne dimery wiązań wodorowych widma podczerwone, charakterystyczne dla układów łańcuchowych i odwrotnie, dla układów łańcuchowych, widma typowe dla dimerów. Obydwa te aspekty należy uwzględniać przy tworzeniu kolejnych teorii widm podczerwonych wiązań wodorowych.

Ponadto zauważono, że najsilniejsze dynamiczne oddziaływania kooperatywne dotyczą tej samej pary wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, między którymi zachodzą oddziaływania ekscytonowe, decydujące w największym stopniu o charakterze powstającego widma podczerwonego w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających. Taka korelacja pomiędzy dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi a oddziaływaniami ekscytonowymi w układach wiązań wodorowych jest przyczyną obserwowanego braku zmienności kształtów i własności spektralnych pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} podczas rozcieńczania izotopowego próbki deuterem. Dzięki takiej współzależności możliwym stało się odkrycie zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D*, które jest przejawem silnych dynamicznych oddziaływań kooperatywnych. W pracy doktorskiej opisano powszechność występowania omawianego zjawiska w przyrodzie, a konkretnie zaproponowano wytłumaczenie destrukcyjnego wpływu wody ciężkiej na organizmy żywe w oparciu o zjawiska samoorganizacji izotopowej H/D w układach wiązań wodorowych.

ROZDZIAŁ 11

OSIĄGNIĘCIA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ W RAMACH PRACY DOKTORSKIEJ

Moim zdaniem najbardziej istotnymi osiągnięciami niniejszej pracy doktorskiej są:

1. Wykonane zostały pomiary widm podczerwonych monokryształów siedmiu układów molekularnych (4-bromopirazolu, 7-azaindołu, 3,5-difenylopirazolu, 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotionu, 1,2,4-triazolu, 3-acetyloindolu, indol-3-karboksyaldehydu) i ich deuterowych pochodnych w zależności temperaturowej i przy użyciu światła spolaryzowanego.
2. Zmierzono widma podczerwone dziewięciu układów molekularnych (3,5-dibromotriazolu, 3,5-dimetylopirazolu, 4-bromopirazolu, 7-azaindołu, 3,5-difenylopirazolu, 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotionu, 1,2,4-triazolu, 3-acetyloindolu, indol-3-karboksyaldehydu) w postaci polikrystalicznej pastylki KBr.
3. Przeprowadzono syntezę 3,5-dibromotriazolu.
4. Przeprowadzona została synteza deuterowej pochodnej 1,2,4-triazolu w pierścieniu aromatycznym.
5. Rozszerzono teorię *samoorganizacji izotopowej H/D* na układy trimerowe oraz omówiono możliwość modyfikowania tego modelu na większe układy cykliczne wiązań wodorowych.
6. W ramach teorii *silnego sprzężenia* przeprowadzono obliczenia modelowe kształtów pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} w widmach wodorowo i deuterowo związanych kryształów wszystkich badanych układów molekularnych.

7. Wyznaczone zostały struktury rentgenowskie kryształów trzech układów modelowych (3-hydrokso-4-metylo-2(3H)-tiazolionu, 3-acetyloindolu, indol-3-karboksyladehydu).
8. Wykazano rolę oddziaływań elektronowo-wibracyjnych w generowaniu własności spektralnych wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni.
9. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono nieadekwatność molekularnej teorii ekscytonowej w wyjaśnieniu szeregu obserwowanych w widmach efektów.
10. Przeprowadzono konfrontację uzyskanych wyników badań z powszechnie obowiązującymi poglądami na naturę widm podczerwonych układów wiązań wodorowych. Zaproponowano, że uwzględnienie przy analizowaniu mechanizmu generowania widm podczerwonych jedyne dwóch najsilniej ekscytonowo oddziaływujących wiązań wodorowych jest w zupełności wystarczające do opisu podstawowych własności spektralnych kryształu wodorowo związanego. Nie trzeba, tak jak to czyniono do tej pory, uwzględniać wszystkich translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych komórki elementarnej (takie zresztą podejście nie wyjaśnia obserwowanych w widmach podczerwonych wiązań wodorowych efektów spektralnych, głównie efektów rozcieńczenia izotopowego H/D).
11. Przeanalizowano wpływ struktury elektronowej zaasocjowanych wodorowo molekuł jako głównego czynnika decydującego o powstawaniu widm podczerwonych wiązań wodorowych, oraz zmodyfikowano rozumienie pojęcia wpływu geometrii na mechanizm generowania widma.
12. Wykazane zostało, że najsilniejsze oddziaływania kooperatywne dotyczą tych par wiązań wodorowych, między którymi występują najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, decydujące w największym stopniu o powstawaniu widm podczerwonych wiązań wodorowych.
13. Wychodząc z dynamicznych oddziaływań kooperatywnych zaproponowano wytłumaczenie badanych i dyskutowanych od lat efektów niszczącego wpływu wody ciężkiej na organizmy żywe.

ROZDZIAŁ 12

LITERATURA

1. B. Brycki - *Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1997
2. E. Grech – *Wiązanie wodorowe NHN*, Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1992
3. I. Majerz - *Stan molekularny i jonowy w kompleksach z wiązaniem wodorowym OHN*, Wydaw. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1997
4. G. A. Jeffrey, W. Saenger - *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin, 1994
5. W. Latimer, W. Rodebush, J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 1419
6. G. A. Jeffrey - *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York 1997
7. G.R. Desiraju; T. Steiner - *The Weak Hydrogen Bond*, 1999, Oxford University Press, Oxford
8. M. Boczar, K. Szczeponek, M. J. Wójcik, Cz. Paluszkiwicz, J. Mol. Struct. 700 (2004) 39
9. H. T. Flakus, A. Bryk, J. Mol. Strut. 372 (1995) 229
10. L. Sobczyk - *Wiązanie wodorowe*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1969
11. M. Boczar, Ł. Boda, M. J. Wójcik, Spectrochim. Acta A 64 (2006) 757
12. G. C. Pimentel, A. L. Mc Clellan - *The Hydrogen Bond*, San Francisco, 1960
13. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.) - *The Hydrogen Bond: Recent Developments in the Theory and Experiment*, Parts I, II and III, North-Holland, Amsterdam, 1976
14. G.L. Hofacker, Y. Marechal, M.A. Ratner, in: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiment*, Part I, North-Holland, Amsterdam, 1976
15. P. Schuster, W. Mikenda (Eds.) - *Hydrogen Bond Research*, Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly, 130/No.8, Springer, Wien, New York, 1999

16. D. Hadži (Ed.) - *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, Wiley, New York, 1997
17. S. Scheiner - *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York, 1997
18. P. H. Durrant, B. Durrant – *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1965
19. L. Kolditz - *Chemia nieorganiczna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1994
20. J. W. Rohleder - *Fizyka chemiczna kryształów molekularnych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1989
21. P. C. Turner - *Biologia molekularna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 2004
22. Z. Lassota - *Biologia molekularna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1989
23. G. Némethy, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. 41 (1964) 680
24. L. Sobczyk, Wiad. Chem. 55, 7-8 (2001) 593
25. P. R. Gross, C. V. Harding, Science, 133 (1961) 1131
26. K.C. Kanwar, R. Verma, Exp. Pathol., 13 (4-5) (1977) 255
27. T. Hatta, R. Hashimoto, H. Otani, O. Tanaka, Teratology, 44 (6) (1991) 37
28. E. Borek, D. Rittenberg, Biochemistry, 46 (1960) 779
29. R. Tatewaki, O. Tanaka, R. Hashimoto, H. Naora, J. Furuse, Teratology, 46 (6), (1992) 25B
30. M. Oklejewicz, R. A. Hut, S. Daan, Physiology & Behavior 71 (2000) 69
31. J. F. Thomson - *Biological Effects of deuterium*, The MacMillan Company, New York 1963
32. V.G. Bruce, C. S. Pittendrigh, J. Cell. Comp. Physiol, 56 (1960) 25
33. J. T. Enright, Z. Vergl., Physiol, 72 (1971) 1
34. H. Laser, Radiat. Res, 9, (1958) 142
35. E. Ollard, Nature, 192 (1961) 177
36. C. A. Coulson, Research, 10 (1957) 149
37. K. Kitaura, K. Morokuma, Int. J. Quantum Chem., 10 (1976) 325
38. K. Morokuma, K. Kitaura, Variational approach (SCF *ab-initio* calculations) to the study of molecular interactions; w: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York, 1980
39. H. Umeyama, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977)1316
40. Y. Mo, J. Gao, S. D. Peyerimhoff, J. Chem. Phys., 112 (2000)5530
41. T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 48
42. A. Karpfen, Adv. Chem. Phys. 123 (2002) 469

43. V. G. Videnova-Adrabińska - *The Hydrogen bond as a design element of the crystal architecture*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1994
44. Y. C. Tse, M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 611
45. Z. Kęcki - *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1998
46. L. Sobczyk - *Metody spektroskopii oscylacyjnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa, 1979
47. P. Borowski - *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2005
48. A. Z. Hrynkiewicz, E. Rokita - *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999
49. W. Zieliński, A. Rajcy - *Metody spektroskopowe i ich zastosowania do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000
50. H. Günzeler, H. U. Gremlich - *IR Spectroscopy*, WILEY-VCH, 2002
51. R. S. Halford - J. Chem. Phys., 14 (1946) 8
52. M. M. Ilczyszyn - *Wybrane problemy spektroskopii oscylacyjnej*, UAM Seria Chemia, Nr 44, 1983
53. M. Bryszewska, W. Leyko - *Biofizyka dla biologów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997
54. J. M. Janik - *Fizyka chemiczna: dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*, Państwowe Wydaw. Naukowe, Warszawa, 1989
55. L. A. Kazicyna i N. B. Kupletska - *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, Państwowe Wydaw. Naukowe, Warszawa, 1976
56. C. N. R. Rao - *Spektroskopia elektronowa związków organicznych: widma w nadfiolecie i zakresie widzialnym*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1982
57. P. A. Kollman, L. C. Allen, Chem. Rev. 72(3) (1972) 283
58. K. Woźniak, Wiad. Chem. 48, 11-12 (1994) 775
59. A. Gryff-Keller, Wiad. Chem. 48, 11-12 (1994) 739
60. M. C. Etter, R. C. Hoye, Am. Cryst. 155, 22 (1987), 31
61. L. Sobczyk - *Postępy w zastosowaniach technik rezonansowych w chemii*, PWN, Warszawa 1984
62. J. P. Hawranek, L. Sobczyk - *Zjawiska relaksacji molekularnej*, Wydaw. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1999
63. B. Nogaj, J. Phys. Chem., 91 (1987) 5863

64. B.S. Hudson, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 3949
65. F. Fillaux, J. Mol. Struct. 511-512 (1999) 35
66. M. Szostak - *Sprzężenia wibronowe w widmach oscylacyjnych a nieliniowe własności elektrooptyczne kryształów molekularnych*, Wrocław, 1983
67. D. Hadži - *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, Symposium Publications Division, London-New York-Paris-Los Angeles, 1957
68. S. Bratož, D. Hadži, J. Chem. Phys. 27 (1957) 991
69. C.A. Coulson, G.N. Robertson, Proc. R. Soc. Lond. A 337 (1974) 167
70. A. Witkowski, J. Chem. Phys. 47 (1967) 3645
71. Y. Marechal, A. Witkowski, J. Chem. Phys. 48 (1968) 3697
72. S. F. Fischer, G.L. Hofacker, M.A. Ratner, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1934
73. Gad Fischer - *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, 1984
74. A. Witkowski, M. Wójcik, Chem. Phys. 1 (1973) 9
75. M. Wójcik, Int. J. Quant. Chem., 12 (1978) 219
76. M. Wójcik, Int. J. Quant. Chem., 10 (1976) 747-760
77. H. T. Flakus, J. Mol. Struct. 102 (1983) 55
78. S. Bratož, J. Chem. Phys. 63 (1975) 3499
79. H. Romanowski, L. Sobczyk, Chem. Phys. 19 (1977) 361
80. H. Romanowski, L. Sobczyk, Acta Phys. Pol., 32 (1978) 545
81. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 229 (1998) 37
82. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 248 (1999) 53.
83. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 248 (1999) 71
84. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 248 (1999) 91
85. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, The infrared density of weak hydrogen bonds within the linear response theory, in: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics*, vol. 103, John Wiley & Sons Inc., 1998
86. P. Blaise, M.J. Wójcik, O. Henri-Rousseau, J. Chem. Phys. 122 (2005) 064306
87. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, 'The ν_{X-H} lineshapes for centrosymmetric cyclic dimers involving weak hydrogen bonds', *Advances in Chemical Physics*, w druku
88. M. El-Amine Benmalti, P. Blaise, H.T. Flakus, O. Henri-Rousseau, Chem. Phys. 320 (2006) 267
89. J. C. Evans and N. Wright. *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 352
90. M. Boczar, Ł. Boda, M.J. Wójcik, *Spectrochim. Acta*, A64 (2006) 757
91. M. Boczar, Ł. Boda, M.J. Wójcik, J. Chem. Phys., 124 (2006) 084306

92. H. Ratajczak, A. M. Yaremko, *Chem. Phys. Lett.*, 314 (1999) 122
93. A. M. Yaremko, H. Ratajczak, J. Baran, A. J. Barnes, E.V. Mozdor, B. Sylvi, *Chem. Phys.*, 306 (2004) 57
94. H. T. Flakus, *J. Mol. Struct.*, (Theochem), 187 (1989) 35
95. H. T. Flakus, *Polish J. Chem.*, 77 (2003) 489
96. H.T. Flakus, M. Jabłońska, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 97
97. H.T. Flakus, *J. Mol. Struct.* 646 (2003) 15
98. H.T. Flakus, A. Pyzik, *Chem. Phys.* 323 (2006) 479
99. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A* 58/2 (2001) 299
100. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Vibrational Spectroscopy* 41 (2006) 28
101. H. T. Flakus, A. Machelska, *Spectrochim. Acta A* 58/3 (2002) 555
102. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.*, 707 (2004) 17
103. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.*, 741 (2005) 19
104. H. T. Flakus, A. Bańczyk, *J. Mol. Struct.*, 476 (1999) 57
105. H. T. Flakus, B. Stachowska, *Chem. Phys.* 330 (2006) 231
106. H. T. Flakus, A. Tyl, Polarized IR spectra of the hydrogen bond in acetic acid crystals, *Chem. Phys.* - w druku (CHEMPHYS-D-07-00211)
107. H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, "Strong vibronic coupling effects in polarized IR spectra of the hydrogen bond in N-methylthioacetamide crystals", *Chem. Phys.* - w druku (CHEMPHYS-D-07-00190)
108. H. T. Flakus, A. Michta, *Vib. Spectroscopy*, 33 (2003) 177
109. H. T. Flakus, A. Machelska, *J. Mol. Struct.*, 447 (1998) 97
110. H. T. Flakus, A. Jabłońska, *Spectrochim. Acta A* 65 (2006) 481
111. H. T. Flakus, A. Pyzik, "Non-conventional Dynamical co-operative interactions in hydrogen bond systems and their biological consequences", *Chemical Physics Research Journal*, vol. 1, issue 1, (2007) - w druku
112. C. Foces-Foces, A.L. Llamas-Saiz, J. Elguero, *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 237
113. M. A. García, C. López, O. Peters, R. M. Claramunt, O. Klein, D. Schagen, H. H. Limbach, C. Foces-Foces, *J. Elguero, Magn. Reson. Chem.* 38 (2000) 604
114. J. Valkonen, I. Pitkanen, A. Pajunen, *Acta Chem. Scand.*, A39 (1985) 711
115. A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *Acta Cryst.*, B50 (1994) 746
116. J. A. S. Smith, B. Wehrle, F. Aguilar-Parrilla, H. H. Limbach, C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, A. Baldy, M. Pierrot, M. M. T. Khurshid, J. B. Larcombe-McDouall, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7304

117. P. Dufour, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, N. Dufour, A.M. Lebuis, F. Belanger-Gariepy, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 193.
118. J. Catalán, P. Pérez, J. Carlos del Valle, J. L. G. de Paz, M. Kasha, *PNAS* 99(9) (2002) 5799
119. J. Catalán, P. Pérez, J. Carlos del Valle, J. L. G. de Paz, M. Kasha, *PNAS* 101(2) (2004) 419
120. S.F. Fisher, G.L. Hofacker, M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1934
121. H.T. Flakus, *Chem. Phys.* 62 (1981) 103
122. A. Cotton - *Teoria grup*, PWN, Warszawa, 1973
123. W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York, 1980 (tom 1)
124. M. Schmitt, Ch. Ratzer, K. Kleinermanns, W. L. Meerts, *Mol. Phys.*, 102, 14–15 (2004) 1605
125. R. G. Raptis, R. J. Staples, Ch. King, J. P. Fackler, *Acta Cryst.* C49 (1993) 1716
126. S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 376
127. M. J. Wójcik, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1757
128. H. T. Flakus, M. Chelmecki , *Spectrochimica Acta A*, 58/1 (2001) 179
129. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *J. Mol. Struct.*, 604 (2002) 29
130. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *Spectrochimica Acta A*, 58/9 (2002) 1867
131. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *J. Mol. Struct.*, 659 (2003) 103-117
132. M. El-Amine Benmalti, P. Blaise, H. T. Flakus, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.*, 124 (2006) 024514
133. A.D. Bond, N. Feeder, S.J. Teat, W. Jones, *Tetrahedron* 56 (2000) 661
134. C.A. Davydow, *Teorya Molekularnykh Ekscitonov* (in Russian), Nauka, Moscow, 1968
135. R.M. Hochstrasser - *Molecular Aspects of Symmetry*, W.A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, 1966
136. G. A. Jeffrey, J. R. Ruble And J. H. Yates, *Acta Cryst.*, B39 (1983) 388
137. A.S.H. Hameed, G. Ravi, R. Dhanasekaran, Y. Ramasamy, *J. Cryst. Growth*, 212 (2000) 227
138. H.T. Flakus, *J. Mol. Struct.*, 102 (1983) 55
139. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Vibrational Spectroscopy* 44 (2007) 108
140. E. Borek, D. Rittenberg, *Biochemistry*, 46 (1960) 779
141. M. Hughes, L. E. Glass, *Nature*, 5015 (1965) 1119
142. K.C. Kanwar, R. Verma, *Exp. Pathol.*, 13 (4-5) (1977) 255
143. T. Hatta, R. Hashimoto, H. Otani, O. Tanaka, 44 (6) (1991) 37B

144. R. Tatewaki, O. Tanaka, R. Hashimoto, H. Naora, J. Furuse, *Teratology*, 46 (6), (1992) 25B
145. R. Tatewaki, K. Furuse, J. Udagawa, O. Tanaka, *Teratology*, 48 (5) (1993) 526
146. M. Oklejewicz, R. A. Hut, S. Daan, *Physiology & Behavior* 71 (2000) 69-74
147. A. Kohen, H.H. Limbach - *Isotope effects in Chemistry and Biology*, CRC Press, New York, 2006
148. M. Zieliński - *Efekty izotopowe w chemii*, PWN, Warszawa, 1979
149. P. W. Atkins – *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001
150. P. R. Gross, C. V. Harding, 133 (1961) 1131
151. J. C. Wilson, J. S. Dinning, *Biochim. Biophys. Acta* 53 (1961) 223
152. H. Laser, *Radiat. Res*, 9, (1958) 142
153. E. Ollard, *Nature*, 192 (1961) 177
154. V.G. Bruce, C. S. Pittendrigh, *J. Cell. Comp. Physiol*, 56 (1960) 25
155. P. Cioni, G. B. Strambini, *Biophysical Journal*, 82 (2002) 3246
156. M. J. Parker, A.R. Clarke, *Biochemistry*, 36 (1997) 5789.