



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

Title: Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, kryształów kwasów karboksylowych z cyklicznymi dimerami w sieci

Author: Anna Jarczyk-Jędryka

Citation style: Jarczyk-Jędryka Anna. (2013). Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w widmach wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni, kryształów kwasów karboksylowych z cyklicznymi dimerami w sieci. 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.



Anna Jarczyk-Jędryka

Rozprawa doktorska

Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego

w widmach wiązania wodorowego

w zakresie podczerwieni, kryształów kwasów karboksylowych

z cyklicznymi dimerami w sieci

Promotor pracy:

Prof. dr hab. Henryk Flakus



Instytut Chemii

Uniwersytet Śląski

Katowice 2013

*Z całego serca dziękuję
Panu prof. dr hab. Henrykowi Flaćkusowi
za wskazanie interesującego tematu pracy,
opiekę naukową, wszechstronną pomoc,
i cenne uwagi merytoryczne udzielone
w trakcie realizacji niniejszej pracy,
a także za cierpliwość,
życzliwość i wyrozumiałość
oraz za długie, interesujące dyskusje na tematy
naukowe i nie tylko...*

*Składam najserdeczniejsze podziękowania
Dr Barbarze Hachule
za nieocenioną pomoc i cenne rady
przy wykonywaniu niniejszej pracy badawczej
oraz za życzliwą atmosferę i towarzystwo
w pokoju nr 118.*

*Pragnę szczególnie podziękować moim Rodzicom,
za wsparcie, troskę i pomoc
oraz za nieustanne dopingowanie mnie
podczas zdobywania kolejnych etapów wiedzy.*

*Mojemu Mężowi dziękuję za pomoc, wsparcie
i wyrozumiałość w czasie pisania niniejszej pracy.*

*Chciałam również podziękować wszystkim
najbliższym znajomym z instytutu, którzy zawsze
wspierali mnie dobrym słowem i dodawali otuchy
w chwilach zwątpienia.*

*Za wyznaczenie struktur krystalograficznych
dziękuję dr hab. J. Kuszowi, dr M. Nowak
oraz prof. P. Jonesowi.*



Dr 56 3396

Awa Flaćkus - p.d.l.

Spis treści:

1. Wstęp literaturowy.....	1
1.1. Wprowadzenie	1
1.2. Systematyka wiązań wodorowych	3
1.3. Energia wiązania wodorowego	8
1.4. Kooperatywność statyczna.....	9
1.5. Rola wiązania wodorowego w procesach biologicznych.....	10
1.6. Metody badania wiązań wodorowych.....	12
1.6.1. Kalorymetria	12
1.6.2. Nowoczesne metody eksperymentalne	13
1.6.2.1. Metody wykorzystujące absorpcję fal elektromagnetycznych.....	13
1.6.2.2. Metody wykorzystujące rozpraszanie fal elektromagnetycznych lub cząstek	18
1.6.3. Teoretyczny opis wiązania wodorowego	21
1.6.3.1. Opis struktury elektronowej wiązania wodorowego	21
1.6.3.2. Opis widm w podczerwieni wiązań wodorowych.....	24
1.6.3.3. Opis efektów spektralnych w podczerwonych widmach wiązania wodorowego w kryształach molekularnych	31
2. Cele pracy	36
3. Metodyka badań.....	38
3.1. Wybór układów molekularnych	38
3.2. Metodyka pomiaru widm.....	41
3.3. Otrzymywanie zdeuterowanych pochodnych badanych substancji.....	42
3.4. Pomiar widm w podczerwieni roztworów badanych substancji w czterochlorku węgla.....	42
3.5. Pomiar widm w podczerwieni próbek polikrystalicznych.....	42
3.6. Pomiar widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych.....	43
4. Wyniki badań.....	44
4.1. Kwasy tiofenoctowe i tiofenoakrylowe.....	44
4.1.1. Struktury krystaliczne.....	44
4.1.2. Wyniki pomiarów widm	51
4.1.2.1. Badania wstępne.....	51
4.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów	51
4.1.2.3. Efekty polaryzacyjne	52
4.1.2.4. Efekty temperaturowe.....	52
4.1.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego	53
4.1.3. Otrzymane widma oscylacyjne.....	54
4.2. Kwasy furanoctowe i furanoakrylowe	62
4.2.1. Struktury krystaliczne.....	62
4.2.2. Wyniki pomiarów widm	67
4.2.2.1. Badania wstępne.....	67
4.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów	67
4.2.2.3. Efekty polaryzacyjne	68
4.2.2.4. Efekty temperaturowe.....	68
4.2.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego	69
4.2.3. Wyniki badań eksperymentalnych.....	70

4.3. Analiza wyników badań dotyczących pochodnych octowych i akrylowych kwasów furanowych i tiofenowych	78
4.4. Kwasy benzotiofenokarboksylowe i benzofuranokarboksylowe oraz ich pochodne octowe podstawione w pozycji 3.....	79
4.4.1. Struktury krystaliczne.....	79
4.4.2. Pomiary i analiza widm	85
4.4.3. Widma w podczerwieni i Ramana	87
4.5. Kwasy tienotiofeno-2-karboksylowe.....	95
4.5.1. Wprowadzenie.....	95
4.5.2. Widma w podczerwieni	96
5. Dyskusja wyników	98
5.1. Zależność efektów temperaturowych w podczerwieni w widmach dimerów kwasów karboksylowych od struktury elektronowej molekuł.....	98
5.2. Porównanie widm dimerów cyklicznych do widm dimerów o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych	101
5.3. Proponowane podejście teoretyczne	103
5.4. Problem łamania oscylacyjnych reguł wyboru w widmach w podczerwieni centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych	107
5.5. Konsekwencje spektralne proponowanego modelu.....	110
5.6. Modelowe obliczenia kształtów konturów pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} w widmach wiązania wodorowego	111
5.6.1. Symulacje kształtów konturów pasm widma wiązania wodorowego w oparciu o teorię „silnego sprzężenia” dla wybranych kwasów karboksylowych.....	115
6. Efekty temperaturowe widm w podczerwieni kryształów dyskutowanych układów molekularnych w zakresie częstości pasm ν_{O-H} i ν_{O-D}.....	122
7. Podsumowanie głównych osiągnięć badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej oraz wnioski:	134
8. Wykaz publikacji:.....	137
Literatura:	138

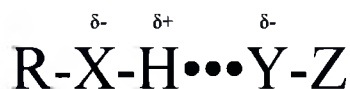
1. Wstęp literaturowy

1.1. Wprowadzenie

Wiązanie wodorowe, będące specyficznym oddziaływaniem bliskiego zasięgu, jest nieustannie jednym z najbardziej interesujących zjawisk występujących w przyrodzie. Zainteresowanie złożoną naturą wiązania wodorowego, czego dowodem jest bogata literatura opisująca jego aspekty teoretyczne i eksperymentalne,¹⁻³⁸⁷ wynika z pewnością z kluczowej roli w fundamentalnych procesach biologicznych i biochemicznych. Wiązania wodorowe obecne w związkach chemicznych odpowiadają za ich reaktywność i inne własności fizykochemiczne.⁵ Są również odpowiedzialne za powstanie podwójnej helisy DNA, co umożliwia powielanie materiału genetycznego (replikacji DNA), jak również za sposób przestrzennego ułożenia łańcuchów polipeptydowych białek i agregację enzymów.⁶⁻⁹ Woda, będąca elementarnym komponentem wszystkich żywych organizmów, swoją strukturę i własności także zawdzięcza tym szczególnym oddziaływaniom międzycząsteczkowym. Oddziaływania te są również szeroko wykorzystywane w chemii supramolekularnej oraz w inżynierii kryształów do produkcji nowych (bio)nanomateriałów.¹⁰⁻¹³

Pierwsza wzmianka o wiązaniu wodorowym, której autorami byli *Latimer* i *Rodebush*¹⁴, pochodzi z 1920 roku. Wcześniejsze prace opisywały już to zjawisko, ale bez konkretnej terminologii.¹⁵⁻¹⁸ *Latimer* i *Rodebush* stwierdzili, że woda może tworzyć wielkie aglomeraty, gdzie każda jej cząsteczka połączona jest z inną słabym wiązaniem. Kolejno *Pauling*¹⁹ stwierdził, że w pewnych warunkach atom wodoru znajdujący się pomiędzy dwoma innymi atomami wiąże się z nimi wiązaniem wodorowym o energii ok. 5 kcal/mol. Jednakże warunkiem powstania tego wiązania jest duża różnica elektroujemności pomiędzy tymi atomami a atomem wodoru. W 1960 r. *Pimentel* i *McClellan*²⁰ określili wiązanie wodorowe jako wiązanie występujące pomiędzy grupą funkcyjną A-H oraz atomem lub grupą atomów B w tej samej lub w innej cząsteczce. *Zeegers-Huyskens* i *Huyskens* w 1991 roku, zdefiniowali ten efekt jako szczególne oddziaływanie bliskiego zasięgu pomiędzy osłabionym wiązaniem chemicznym zawierającym atom wodoru, a bardziej elektroujemnym atomem (w szczególności: O, N, S oraz halogeny).²¹ Dokładny charakter wiązań wodorowych był przedmiotem intensywnej dyskusji przez kolejne lata,^{1, 22-24} a koncepcje wiązania wodorowego ewoluowały.²⁵⁻²⁹

Według najnowszej definicji IUPAC: **Wiązanie wodorowe jest efektywnym wzajemnym oddziaływaniem (interakcją) pomiędzy atomem wodoru pochodzącym z molekuly lub fragmentu X-H molekuly (gdzie X jest bardziej elektroujemny niż H) i atomem Y lub grupą atomów w tej samej lub innej molekule.**³⁰



Typowy schemat wiązania wodorowego oznaczony trzema kropkami

Definicja ta jest bardzo ogólna, dlatego też pod nią zostały szerzej opisane konieczne warunki do stworzenia wiązania wodorowego.

Atomy X i H są związane ze sobą wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym, co wiąże się ze zmniejszeniem gęstości elektronowej w obszarze atomu wodoru i uzyskaniem częściowego ładunku dodatniego δ^+ . Dzięki tej polaryzacji molekula staje się kwasem Brönsteda – protonodonorem i może oddziaływać z fragmentem innej molekuly (Y – Z) posiadającej częściowy ładunek ujemny δ^- .

Atomem X w wiązaniu wodorowym może być każdy atom posiadający większą elektroujemność niż atom wodoru (K, N, O, C, P, S, Cl, Se, Br, I, F...)³¹. Protonoakceptor w mostku wodorowym musi posiadać obszar bogaty w elektrony, może nim być atom Y posiadający wolną parę elektronową lub grupę atomów (Y-Z) połączoną elektronami π ³². Siła wiązania $\text{H}\cdots\text{Y}$ wzrasta wraz ze wzrostem elektroujemności atomu X. Po latach badań okazało się, iż akceptorem (Y) może być każdy atom spełniający warunki dla atomu X oraz układy π -elektronowe³³. Akceptorem mogą być również wodorki metali, tworząc tzw. *wiązanie diwodorowe* ($\text{X-H}\cdots\text{H-Y}$),³⁴ atom węgla w rodniku $\bullet\text{CH}_3$, tworząc *jednoelektronowe wiązanie wodorowe* ($\text{X-H}\cdots\text{CH}_3$),³⁵ pierwiastki metali przejściowych³⁶ oraz elektrony σ w cząsteczce wodoru H_2 , choć te ostatnie są sprawą sporną, czy zaliczać je jeszcze do wiązań wodorowych, czy już do oddziaływań van der Waalsa. ($\text{X-H}\cdots\text{H}_2$).²⁸

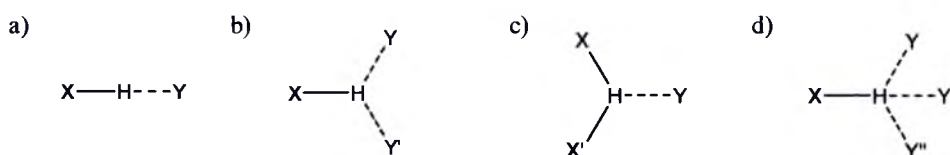
1.2. Systematyka wiązań wodorowych

Przez wiele lat podejmowano wiele prób usystematyzowania wiedzy na temat wiązań wodorowych. Jedną z najpopularniejszych klasyfikacji wiązań wodorowych jest ich podział ze względu na moc wiązania (*słabą, średnią i silną*),^{1,23} który scharakteryzowano za pomocą różnych własności tych wiązań, tj. energia, długość czy kąt wiązania wodorowego (Tabela 1.1). Do silnych wiązań można zaliczyć takie wiązania jak $[F\cdots H\cdots F]$, $[N\cdots H\cdots N]^+$ czy $P-O-H\cdots O=P$; do wiązań wodorowych o średniej mocy zaliczają się takie wiązania jak: $N-H\cdots O=C$, $O-H\cdots O=C$ czy $O-H\cdots O-H$; zaś do słabych: $C-H\cdots O$, $O-H\cdots \pi$ czy $Os-H\cdots O$. Tabela 1.1 przedstawia własności wiązań wodorowych o różnej mocy: silnej, średniej oraz słabej.

Tabela 1.1. Własności wiązań wodorowych o różnej mocy.^{1, 7, 23, 37}

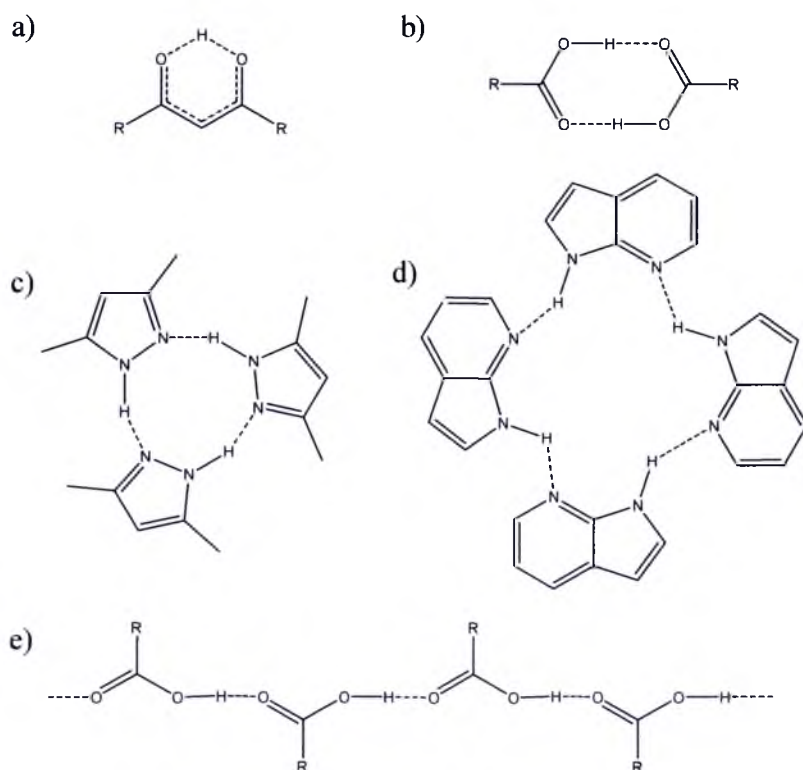
Wiązanie wodorowe $X-H\cdots Y$	Silne	Średnie	Słabe
Energia wiązania [kJ/mol]	167–63	63–17	<17
Długość wiązania $X\cdots Y$ [Å]	2,2-2,5	2,5-3,2	3,2-4,0
Długość wiązania $H\cdots Y$ [Å]	~1,2-1,5	~1,5-2,2	2,2-3,2
Wydłużenie wiązania $X-H$ [Å]	0,2-0,05	0,05-0,01	≤0,01
Kąt $X-H\cdots Y$ [°]	175-180	>130	>90
Względne przesunięcie częstości pasma drgań rozciągających $X-H$ w IR [cm^{-1}]	>25%	5-25%	<5%
Przesunięcie chemiczne w 1H NMR [ppm]	14-22	<14	-

Proton w wiązaniu wodorowym standardowo jest „zawieszony” pomiędzy dwoma bardziej elektroujemnymi atomami, tworząc tzw. *liniowe wiązanie dwucentrowe* (Rys. 1.1a). Atom wodoru może być jednak połączony z trzema różnymi atomami tworząc *wiązanie trzycentrowe dwuakceptorowe* lub *dwudonorowe* (Rys. 1.1b, c). Takie wiązania są dość popularne w układach białkowych, węglowodanowych czy w DNA.^{38, 39} Znane są również *czterocentrowe wiązania* (Rys. 1.1d), zwane chelatowymi, posiadające aż trzy grupy akceptorowe.⁴⁰



Rys. 1.1. Przykłady różnych sposobów połączenia cząsteczek wiązaniem wodorowym.

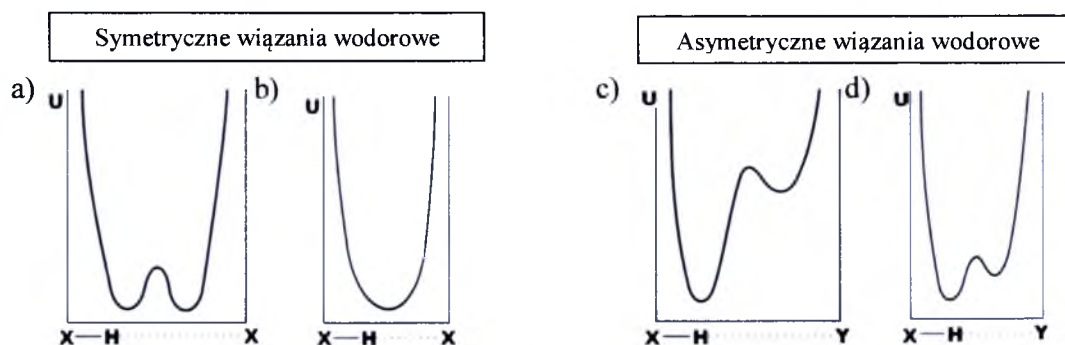
Wiązania wodorowe można podzielić również ze względu na sposób połączenia cząsteczek: na *międzycząsteczkowe* i *wewnątrzcząsteczkowe* (Rys. 1.2a)⁴¹, a międzycząsteczkowe na *układy dimerowe* (Rys. 1.2b), *trimerowe* (Rys. 1.2c), *tetramerowe* (Rys. 1.2d) czy *łańcuchowe* (Rys. 1.2e) lub kombinację tych układów.



Rys. 1.2. Przykłady różnych sposobów połączenia cząsteczek wiązaniem wodorowym.

Mostki wodorowe sklasyfikowane mogą być również ze względu na swoją symetrię: na *symetryczne*⁴² (homojądrowe) i *asymetryczne*⁴³ (heterojądrowe). W homojądrowym wiązaniu wodorowym, gdzie jądra dwóch atomów X posiadają taką samą elektroujemność, krzywa energii potencjalnej opisująca ruch protonu w cząsteczce, ma symetryczny kształt i dwa równoważne minima dla położenia protonu (Rys. 1.3a), co oznacza, że prawdopodobieństwo przebywania protonu wokół każdego z jąder atomów X jest jednakowe. Podczas zmniejszania się odległości międzyjądrowej $X \cdots X$, siła wiązania rośnie, delokalizacja protonu jest większa, a bariera pomiędzy minimami zanika, tworząc krzywą z jednym, szerokim minimum (Rys. 1.3b)^{44, 45}. W heterojądrowym mostku wodorowym minima krzywej są położone niesymetrycznie, a proton znajduje się w głębszym minimum (Rys. 1.3c).

Istnieje prawdopodobieństwo przeskoczenia protonu w kierunku drugiego atomu (do płytszego minimum), wymaga to jednak doprowadzenia do układu energii równej energii aktywacji, która czasem bywa zbyt wysoka. Takie przejście zależne jest też od temperatury, która determinuje obsadzenie poziomów oscylacyjnych w cząsteczce. Następnym skrócenia długości mostka wodorowego jest zmniejszenie bariery potencjału pomiędzy minimami i ustalenie się równowagi tautomerycznej $X-H\cdots Y \rightleftharpoons X^-\cdots H-Y^+$. (Rys. 1.3d)



Rys. 1.3. Krzywe energii potencjalnej dla ruchu protonu w mostku wodorowym.⁴⁶

Dzięki istnieniu dwóch minimów energii potencjalnej, poziomy oscylacyjne w mostku wodorowym są rozszczepione. D. Hadži tłumaczył tym rozszczepieniem złożoną strukturę pasma ν_{X-H} w widmach w podczerwieni.^{47, 48}

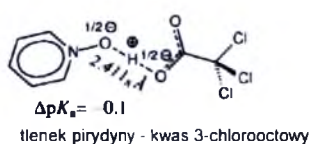
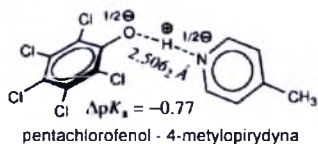
Charakterystyczną własnością klasycznych wiązań wodorowych jest przesunięcie pasma drgania rozciągającego X-H w kierunku niższych częstotliwości (tzw. *red shift*)⁴⁹⁻⁵³. Wiązanie to wydłuża się i osłabia, co prowadzi również do wzrostu intensywności integralnej pasma ν_{X-H} . Jednakże w niektórych przypadkach zaobserwowano odwrotny efekt, tzw. *blue shift*,²⁵ charakteryzujący się obniżeniem intensywności integralnej pasma ν_{X-H} i jego przesunięciem w kierunku wyższych częstotliwości. Ta charakterystyka spektralna stała się kolejnym kryterium w klasyfikacji wiązań wodorowych. Wiązania posiadające klasyczne przesunięcie *red shift* nazwano *konwencjonalnymi*²⁷, a wiązania o odwrotnym przesunięciu – *niekonwencjonalnymi*^{26, 54}. Tabela 1.2 zawiera przykłady z obu grup.

Tabela 1.2. Przykłady wiązań konwencjonalnych oraz niekonwencjonalnych. 1.23

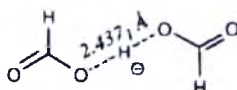
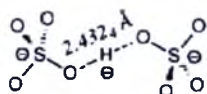
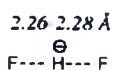
<i>konwencjonalne</i>	<i>niekonwencjonalne</i>
[F•••H-F] ⁻	$\pi\cdots\text{H-N}^+$
C=O•••H-N	$\pi\cdots\text{H-O}$
C=O•••H-O	$\pi\cdots\text{H-C}$
O-H•••O-H	B-N•••H-N
O-H•••Hal ⁻	C-F•••H-C
O•••H-Hal	N•••H-C
O-H•••S	O•••H-C
O-H•••F-C	O•••H-Si
S-H•••S	

Gilli i współpracownicy zaproponowali podział wiązań wodorowych na sześć grup ⁵⁵:

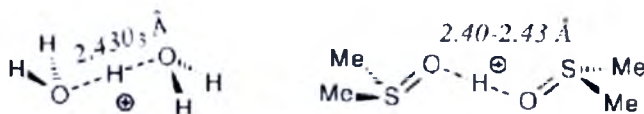
- **zwykle wiązania wodorowe** (*OHB* – *ordinary hydrogen bond*) – wliczane są tu normalne wiązania X-H•••Y, które nie są wspomagane ani dodatkowym ładunkiem, ani rezonansem, dzięki czemu są słabe i elektrostatyczne ze swojej natury. Zalicza się do niej, jak dotąd, największą liczbę wiązań wodorowych.
- **wiązania wspomagane podwójnym ładunkiem** ((\pm) *CAHB* – *double charge-assisted H-bond*) – wliczane są tu silne wiązania $\frac{1}{2}\text{-X}\cdots\text{H}^+\cdots\text{Y}^{\frac{1}{2}\text{-}}$ wynikające z równowagi kwasowo zasadowej $\text{X-H}\cdots\text{Y} \rightleftharpoons \text{X}^-\cdots\text{H}^+\cdots\text{Y}^+$ w warunkach stałego, dobrze dobranego pK_a



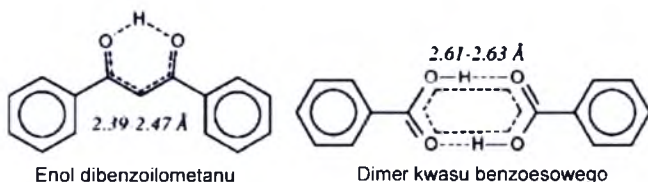
- **wiązania wspomagane ujemnym ładunkiem** ($(-)$ *CAHB* – *negative charge-assisted H-bond*) – wliczane są tu silne wiązania $[\text{X}\cdots\text{H}\cdots\text{Y}]^-$ wynikające z przyłączenia kwasu do sprzężonej zasady (tak jak : [R-COO•••H•••OOC-R]⁻)



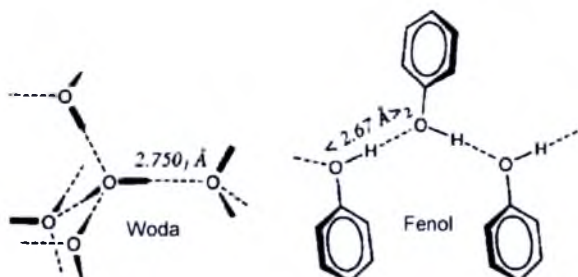
- **wiązania wspomagane dodatnim ładunkiem** ($(+)CAHB$ – *positive charge-assisted H-bond*) – wliczane są tu silne wiązania $[X\cdots H\cdots Y]^+$ utworzone przez dwie zasady, które przechwyciły proton (tak jak jon $[H_2O\cdots H\cdots O_2H]^+$)



- **wiązania wspomagane rezonansem** (R_n-RAHB – *resonance-assisted hydrogen bond*)⁵⁶⁻⁶⁰ – występują, gdy donor (kwas) i akceptor (zasada) są połączone z krótkim sprzężonym fragmentem (przeważnie $R_3-RAHBs$ zawierające $O-H\cdots O$ wiązania uformowane przez $\cdots O=C-C=C-OH\cdots$ enole β -diketonów lub $R_1-RAHBs$ dimery i łańcuchy kwasów karboksylowych).



- **wiązania wspomagane polaryzacją** ($PAHB$ – *polarization-assisted hydrogen bond*) – pierwszy raz taką grupę zaproponował Jeffrey⁷ i nazwał ją kooperatywne σ -wodorowe wiązania. Do grupy tej należą łańcuchy wiązań wodorowych $\cdots O-H\cdots O-H\cdots$ grup hydroksylowych, występujące np. w wodzie czy kryształach alkoholi i fenoli.



1.3. Energia wiązania wodorowego

Siły zaangażowane w tworzenie wiązania wodorowego najczęściej rozkładane są na oddziaływania elektrostatyczne, polaryzacyjne, przeniesienia ładunku z donora do akceptora (charge-transfer), dyspersyjne (*Londona*) i wymiany odpychań (energii odpychania) (exchange repulsion).^{61 - 68}

Elektrostatyczną naturę wiązania wodorowego odkrył *Pauling*,¹⁹ jednakże rozumiał ją jako oddziaływanie pomiędzy dwoma statycznymi dipolami. *Pauling* założył jednak, biorąc pod uwagę długości wiązań, że wiązanie wodorowe O–H•••O posiada w 5% naturę kowalencyjną. Znaczącą rolę częściowego kowalencyjnego charakteru wiązania wodorowego udowodniono wielokrotnie,^{69 - 74} m.in. dzięki badaniom nad nieelastycznym rozpraszaniem comptonowskim dla heksagonalnej odmiany lodu I_h ^{75, 76} oraz sprzężeniem spinowo – spinowym w spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego^{77, 78}. Kolejno opisano efekty przeniesienia ładunku^{79 - 83} i oddziaływania kooperatywne.^{84 - 88}

Dawniej, do sił elektrostatycznych zaliczano tylko oddziaływania dipol – dipol^{89, 90}, obecnie rozszerzono pojęcie do multipoli, ze względu na możliwość wywołania wyższych momentów, tj. kwadrupolowego czy oktupolowego.^{91 - 94} Aktualny stan wiedzy pozwala przedstawić energię wiązania wodorowego jako sumę składowych energii: sił elektrostatycznych pomiędzy stałymi multipolami, polaryzacyjnej, indukcji oddziaływań pomiędzy stałymi i indukowanymi multipolami, dyspersji (wywołanej przez chwilowe multipole – indukowane multipole), przeniesienia ładunku (wywołującą kowalencyjność) oraz odpychania (korelującą odpychanie spowodowane nakładaniem się chmur elektronowych). Procentowy udział powyższych sił w wiązaniu wodorowym zależy jest od charakteru donora i akceptora wiązania oraz od środowiska.³⁰

1.4. Kooperatywność statyczna

Kooperatywne oddziaływania pomiędzy kilkoma cząsteczkami są ważnym sposobem oddziaływań międzycząsteczkowych, zwłaszcza tych z udziałem wiązań wodorowych. Kooperatywność wiązań wodorowych odgrywa ważną rolę w kontroli i regulacji procesów w materiałach żywych. W stężonym roztworze, interakcje pomiędzy kilkoma cząsteczkami oraz ich kooperatywność są szeroko opisanym i udokumentowanym zjawiskiem.^{95 - 101} Znana jest również bogata literatura dotycząca ilościowych aspektów kooperatywności.^{102 - 107}

Wykazano, że własności większych aglomeratów mostków wodorowych nie są sumą własności pojedynczych, odizolowanych wiązań. Inaczej tworzenie się większych układów wiązań wodorowych powoduje spotęgowanie składowych własności pojedynczego wiązania (skrócenie długości oraz zwiększenie mocy mostków wodorowych). I tak, na energię całkowitą takiego aglomeratu składa się energia pojedynczych odseparowanych cząsteczek, energia kooperatywnych oddziaływań dwóch sąsiednich cząsteczek, energia kooperatywnych oddziaływań trzech znajdujących obok siebie cząsteczek, itd.¹⁰⁸ Energia całkowita takiego układu jest więc większa niż suma energii odizolowanych, pojedynczych wiązań i zależna jest od liczby występujących tam mostków wodorowych. Efekt kooperatywności związany jest również z polaryzowalnością. Opisywane zjawisko może występować zarówno wśród wiązań σ , jak i π . Warunkiem jest, aby grupy funkcyjne posiadały jednocześnie własności protonoakceptorowe i protonodonorowe (np. O–H, N–H, S–H, C=O). Kooperatywność wśród wiązań σ występuje np. w kryształach lodu, a wśród wiązań π jako najważniejszy przykład wymienia się kooperatywność grup C=O i N–H w helisie DNA. Kooperatywność może być dodatnia lub ujemna. Pozytywna kooperatywność występuje w trimerze wiązań wodorowych prezentując cykliczny wzorec, gdzie każda cząsteczka jest jednocześnie donorem i akceptorem protonu. Negatywna kooperatywność jest zaś przewidywana, gdy dwa wiązania w tej samej molekuale działają jednocześnie, jako donory i akceptory protonów.⁹⁶

Kooperatywność pomiędzy cząsteczkami wody jest szczególnie ważna, ponieważ w takim środowisku, w temperaturze pokojowej, większość cząsteczek jest związana ze sobą wodorowo, a stężenie "wolnych" grup OH jest niewielkie.²¹ Z tego powodu, rozległe teoretyczne obliczenia przeprowadzono właśnie dla oddziaływań kooperatywnych w wodzie.^{97, 98, 109 - 111}

1.5. *Rola wiązania wodorowego w procesach biologicznych*

Wiązanie wodorowe, dzięki swoim unikalnym własnościom, przejawia istotną rolę w procesach zachodzących w naturze. Dzięki swojej małej mocy, w stosunku do wiązań kowalencyjnych, następuje ich ciągłe rozrywanie i ponowne odtwarzanie. Błony komórkowe, rybosomy, struktury białkowe czy kwasy nukleinowe stabilizowane są przez setki właśnie takich wiązań wodorowych.⁹

Wszystkie komórki organizmów żywych swoje istnienie zawdzięczają również tym oddziaływaniom. Napięcie powierzchniowe wody, odpowiedzialne za utrzymanie granic komórek związane jest z wytworzeniem się maksymalnej możliwej ilości wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami wody na granicy faz.¹¹²

Kwasy nukleinowe, dezoksyrybonukleinowy (DNA) i rybonukleinowy (RNA), stabilizowane są poprzez wiązania wodorowe tworzące się pomiędzy komplementarnymi parami zasad nukleinowych tj. guanina i cytozyna (w DNA i RNA), adenina i tymina (w DNA) oraz adenina i uracyl (w RNA).¹¹³ W kwasie dezoksyrybonukleinowym wiązania te łączą dwa helikalne łańcuchy polinukleotydowe, a w rybonukleinowym odpowiedzialne są za trzeciorzędową strukturę oraz za proces translacji. Sekwencja zasad w nici DNA jest unikatowa dla każdego organizmu żywego i przekazuje informację genetyczną podczas procesu enzymatycznej syntezy RNA (proces transkrypcji), ten z kolei przesyła tą informację dalej, podczas tworzenia struktur białkowych.

Występujące w strukturze białek wiązania wodorowe typu $N-H\cdots O=C$, zwane wiązaniami peptydowymi, również uczestniczą w tworzeniu struktur przestrzennych oraz decydują o docelowych funkcjach pełnionych przez białko.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Dzięki tym wiązaniom, przeciwciała posiadają zdolność do swoistego rozpoznawania antygenów.

Oddziaływania te stabilizują również strukturę polisacharydów, dzięki dużej ilości grup hydroksylowych, możliwe są wiązania wzdłuż oraz pomiędzy łańcuchami.¹¹⁶⁻¹¹⁸

Wiązania wodorowe mogące się stosunkowo szybko tworzyć jak i zrywać, w biologicznych warunkach są więc podstawową cechą organizmów żywych.

Godnym uwagi wydaje się również problem rozcieńczenia izotopowego H/D. Choć wymiana izotopowa H/D w cząsteczkach zwykłej wody (H₂O) nie powoduje znacznej zmiany w jej fizycznych i termodynamicznych własnościach, to różnica ta okazuje się być dość istotną dla organizmów żywych.

Badania biochemiczne wykazały, że częściowa zamiana protonów na deuterony w strukturach biologicznych hamuje procesy życiowe na poziomie komórkowym.¹¹⁹⁻¹²¹ Jądro deuteru posiada bowiem większą masę, zaś wiązanie deuterowe jest nieco dłuższe i nieco słabsze. Struktura podwójnej helisy kwasu dezoksyrybonukleinowego pod wpływem rozcieńczenia izotopowego H/D ulega rozpadowi, po której następuje ponowna replikacja, a procesy zachodzące w mitozie zostają zahamowane.

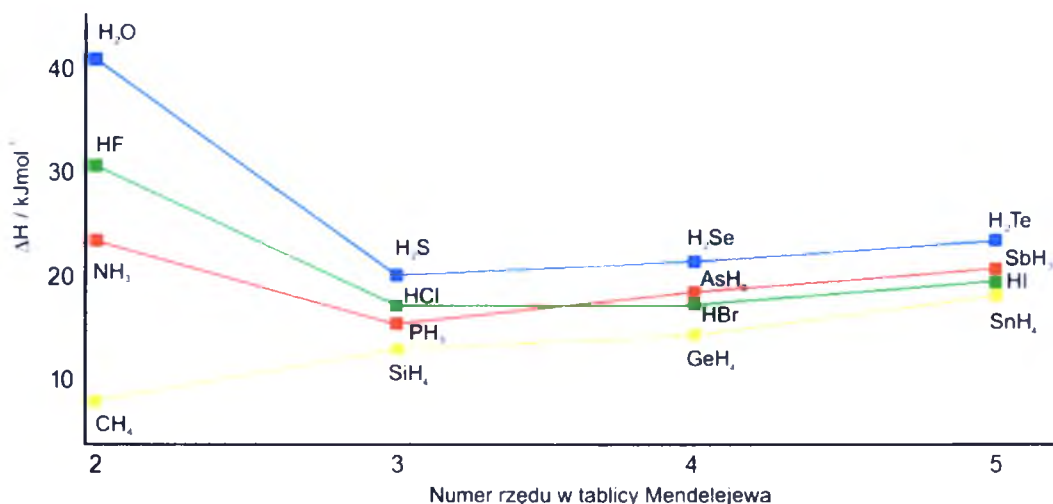
Odporność różnych organizmów na toksyczność ciężkiej wody jest odmienna. Najprostsze mikroorganizmy, takie jak bakterie, algi czy nawet pierwotniaki wykazują w różnym stopniu zdolność do przystosowania się do życia w otoczeniu ciężkiej wody, kosztem nieznacznej redukcji szybkości procesów biochemicznych zachodzących w ich komórkach. Bakterie (np. szeroko opisany przypadek bakterii *Escherichia coli*^{119, 122 - 127}) i algi potrafią się zaadaptować do warunków życia nawet w stuprocentowej ciężkiej wodzie, a pierwotniaki przeżywają przy stężeniu do 70%.^{119, 122, 128} Dla organizmów zwierzęcych wyższego rzędu obecność ciężkiej wody w układzie powoduje większe anomalie metaboliczne.^{122, 129 - 132} Występuje obniżenie temperatury ciała, zahamowanie wzrostu, upośledzenie pracy praktycznie wszystkich układów w organizmie (krwionośnego, nerwowego, pokarmowego czy rozrodczego) czego objawami są stany epileptyczne, agresja, anemia, paraliż, dysfunkcja wątroby czy bezpłodność. Odporność na ciężką wodę takich bardziej złożonych organizmów jest mniejsza i wynosi maksymalnie do 30% stężenia D₂O w organizmie.

W ostatnich latach zainteresowano się wpływem ciężkiej wody na organizmy pod względem procesów starzenia się oraz poszukiwaniem nowych, skutecznych leków antynowotworowych.¹¹⁹⁻¹³³ Pokazano, iż niewielkie stężenie ciężkiej wody, wraz ze składnikiem terapeutycznym wykazuje działanie lecznicze.¹²¹ Zsyntezowano również leki zdeuterowane i stwierdzono, że wraz ze zmianą izotopu wodoru zmieniają się własności terapeutyczne leków, niektóre z nich są bardziej stabilne,¹³⁴ inne posiadają własności przeciwrzybicze,¹³⁵ jeszcze inne działają szybciej.¹³⁶

1.6. Metody badania wiązań wodorowych ^{137 - 151}

1.6.1. Kalorymetria

Koncepcja wiązania wodorowego pojawiła się na początku XX wieku. właśnie na podstawie analizy kalorymetrycznej prostych wodorków. Kalorymetria określa termodynamikę przebiegu procesów chemicznych lub fizycznych (np. przemiany fazowe), zajmuje się pomiarami ciepła, a także pomiarami ciepła utajonego (tj. różnic entalpii) pojawiających się w wyniku tych procesów. Znaczące różnice entalpii zauważalne są dla cieczy, których molekuly połączone są przede wszystkim wiązaniami wodorowymi, a tych połączonych tylko wiązaniami Van der Waalsa, lub bardzo słabymi wiązaniami wodorowymi. W przypadku cieczy związanych wiązaniami wodorowymi, przejście w stan gazowy wymaga rozerwania tych wiązań, przez co proces ten wymaga większej energii niż przejście w stan gazowy cząstek połączonych wiązaniami Van der Waalsa. Rys. 1.4 prezentuje ewolucję entalpii dla prostych wodorków H_nA_m pierwiastków grup od 13-16 w układzie Mendelejewa.



Rys. 1.4. Wykres entalpii dla wodorków tlenowców (linia niebieska), fluorowców (linia zielona), azotowców (linia czerwona) i węglowców (linia żółta). ¹⁵²

Wykres entalpii dla wodorków węglowców (Rys. 1.4 - linia żółta) wykazuje jednostajny wzrost ΔH wraz ze wzrostem liczby atomowej, co oznacza, iż ciecze CH_4 , SiH_4 , itd. są niepolarne, czyli niezdolne do utworzenia wiązań wodorowych. Wykresy pozostałych szeregów wykazują podobną tendencję, za wyjątkiem wodorków z drugiej grupy tabeli Mendelejewa (NH_3 , HF , H_2O), które posiadają zdecydowanie

większą ΔH od pozostałych wodorków z danego szeregu. Oznacza to, iż NH_3 , HF , H_2O są zdolne do utworzenia wiązań wodorowych.

Pomiary kalorymetryczne, sprawdzają się w przypadkach, gdy mamy do czynienia z jednorodnymi mieszaninami drobnych cząsteczek (tak jak na Rys. 1.4). W dzisiejszych czasach stosuje się bardziej nowoczesne, przez co bardziej dokładne metody, takie jak *skaningowa kalorymetria różnicowa* (*DSC – differential scanning calorimetry*) lub *termograwimetria* (*TGA – thermogravimetric analysis*), dzięki którym można zmierzyć zarówno wymianę ciepła, jak i masy.

1.6.2. Nowoczesne metody eksperymentalne

1.6.2.1. Metody wykorzystujące absorpcję fal elektromagnetycznych

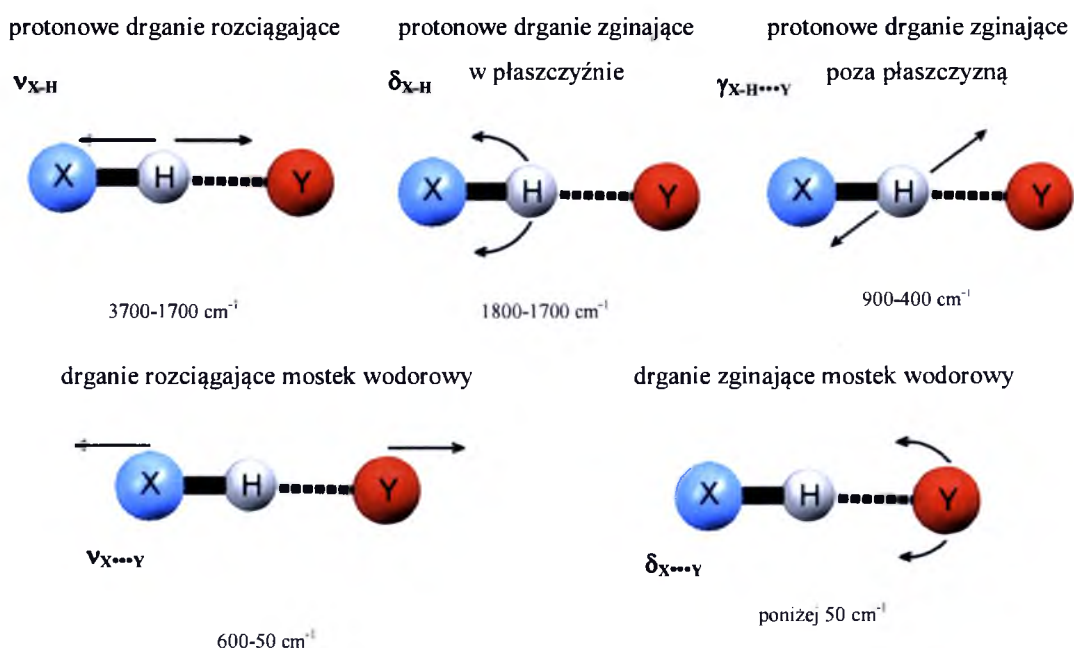
1.6.2.1.1. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia odegrała kluczową rolę w identyfikowaniu wiązań wodorowych. Przekrojowy opis spektroskopii wiązania wodorowego przedstawili w 1968 r. *Murthy* i *Rao*.¹⁵³ Jedną z najważniejszych ról w badaniach nad wiązaniami wodorowymi odegrały spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana. Według *Pimentel'a* i *McClellan'a*,²⁰ linia odpowiadająca rozciąganiu wiązania X-H w widmie w podczerwieni jest najbardziej czułą, charakterystyczną i niosącą szereg informacji o tym wiązaniu. *Hilbert* i współpracownicy w 1936 roku stwierdzili, że przy tworzeniu się wiązań wodorowych, pasmo drgania rozciągającego X-H zanika w widmie w podczerwieni.¹⁵⁴ Wkrótce jednak, *Badger* i *Bauer*^{155, 156} wykazali, że pasmo ten nie zanika, lecz przesuwają się ku niższej liczbie falowej (tzw. red shift), zaś przesunięcie to skorelowane jest z siłą powstającego wiązania wodorowego X-H...Y. Związek pomiędzy wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, a przesunięciem ku czerwieni „red shift” w pasmie $\nu_{\text{X-H}}$ opisany został przez *Khun'a* w kilku artykułach dotyczących widm w podczerwieni dla dioli.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ *Iogansen* wykazał zaś silny związek pomiędzy energią wiązania wodorowego, a wzrostem intensywności pasma $\nu_{\text{X-H}}$.¹⁶⁰

Największe znaczenie w badaniach nad molekularnymi oddziaływaniami oraz nad strukturą molekuł ma obszar podczerwieni właściwej (4000 cm^{-1} do ok. 400 cm^{-1}). Spektroskopia w podczerwieni daje możliwość badania substancji

w różnych stanach skupienia, pozwala przeprowadzać skomplikowane pomiary widm wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych ^{161 - 166} oraz umożliwia wyznaczenie różnych złożonych wartości fizycznych czy współczynników, np. służy do wyznaczania wysokoczęstotliwościowych własności dielektrycznych cieczy czy do obliczeń związanych z molową polaryzacją wibracyjną. ^{167 - 175}

Pasma absorpcyjne pochodzące od wiązań wodorowych w podczerwieni wynikają z drgań normalnych występujących w wiązaniu. Do najistotniejszych ruchów atomów odpowiedzialnych za powstanie tych pasm należą drgania rozciągające i zginające przedstawione na Rys. 1.5.



Rys. 1.5. Charakterystyczne typy drgań normalnych atomów w mostku wodorowych wraz z ich symbolami oraz z częstościami drgań.

Najpełniejszych danych, pozwalających nam poznać złożoną dynamikę ruchów atomów w mostkach wodorowych, dostarczają pasma pochodzące od protonowych drgań rozciągających. Tworzenie się konwencjonalnego wiązania wodorowego powoduje przesunięcie pasma ν_{X-H} ku niższym częstościom, zwiększenie jego molowej intensywności integralnej, jego szerokości połówkowej oraz pojawienie się struktury subtelnej pasma. Spowodowane jest to wydłużeniem wiązania X-H, większą amplitudą drgań, anharmonicnością ruchu protonu oraz polaryzowalnością wiązania wodorowego. Pozostałe pasma pochodzące od drgań zginających (δ_{X-H} i $\gamma_{X-H...Y}$) ulegają tylko stosunkowo słabym przesunięciom ku wyższym częstościom.

Wyjątkowo interesujące wyniki dla wiązań wodorowych osiąga się w drodze pomiarów widm w podczerwieni układów molekularnych występujących w postaci krystalicznej. Wewnętrzna struktura kryształu jest przestrzennie uporządkowana, a długości mostków wodorowych są stałymi struktury sieci. Należy jednak pamiętać, że na molekułę umieszczoną w sieci krystalicznej wpływa otoczenie innych molekuł. Najważniejszą jednak zaletą pomiarów widm w podczerwieni cząsteczek w stanie krystalicznym jest możliwość wykorzystania promieniowania elektromagnetycznego, spolaryzowanego równoległe do wyróżnionego kierunku. Ponieważ akt wzbudzenia charakteryzuje się własnościami kierunkowymi (*Prawa Einsteina* dla absorpcji promieniowania elektromagnetycznego), umożliwia to selektywne wzbudzenie drgań protonów do określonych wzbudzonych stanów w kryształach. Spektralnym efektem tego wzbudzenia są różnice w intensywności pasm widma w podczerwieni w zależności od relacji pomiędzy wektorem elektrycznym światła spolaryzowanego „E” względem osi kryształu.

1.6.2.1.2. Spektroskopia mikrofalowa

Spektroskopia mikrofalowa obejmuje badania absorpcyjnego widma rotacyjnego, obserwowanego w zakresie promieniowania mikrofalowego, powstałego na skutek wzbudzenia rotacyjnych poziomów energii w cząsteczce w stanie gazowym. Warunkiem koniecznym dla wystąpienia takiego widma jest polarność cząsteczki, czyli posiadanie przez cząsteczkę stałego, elektrycznego momentu dipolowego.

Techniką tą można również badać wiązania wodorowe. Jednakże takie pomiary mogą być wykonywane tylko dla molekuł posiadających trwały elektryczny moment dipolowy, i tylko w stanie gazowym, co skutecznie ogranicza obszar możliwości badań. Cykliczne dimery kwasów karboksylowych $(\text{RCOOH})_2$ nie mogą więc być zbadane tą techniką, gdyż ich molekuly posiadają centrum inwersji, co powoduje brak stałego momentu dipolowego.

Rotacyjne widmo mikrofalowe jest dość złożone, co umożliwia ustalenie geometrii cząsteczki związanej wodorowo z dużą dokładnością. Mikrofalowa spektroskopia jest zatem bardzo precyzyjnym narzędziem do określania geometrii prostych dimerów wiązań wodorowych, a czasami nawet i trimerów.

Wieloletnie badania nad widmami rotacyjnymi wiązań wodorowych prowadzi na Uniwersytecie w Bristolu *A. Legon*.^{176 - 181}

1.6.2.1.3. Spektroskopia w świetle widzialnym i ultrafiolecie

W spektroskopii elektronowej w świetle widzialnym i ultrafiolecie (*UV-VIS, Ultraviolet and Visual light spectroscopy*) wykorzystywana jest absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie długości fal od 100 do 800 nm. Za efekt pochłonięcia energii odpowiedzialne są tzw. grupy chromoforowe w cząsteczce, np. grupa karbonylowa, azowa czy etylenowa. Elektrony ulegają wzbudzeniu pod wpływem dostarczonej energii i przechodzą z orbitali σ i π wiążących oraz n niewiążących o niższej energii na orbitale σ^* i π^* antywiążące. Efektami spektralnymi wywołanymi obecnością układów π -elektronowych są przesunięcia hipsokromowe (przesunięcie pasm w kierunku krótszych fal) i batokromowe (przesunięcie pasm w stronę dłuższych fal).

Metoda ta jest również czuła na występowanie wiązań wodorowych w badanej próbce. Pozwala ona na identyfikację zarówno wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowych oddziaływań, z wyróżnieniem wiązań pomiędzy substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. Formowanie się wiązań wodorowych powoduje zmianę energii stanu podstawowego oraz wzbudzonego, czego spektralnym efektem jest przesunięcie hipsokromowe pasm związanych z przejściami $n - \pi^*$ oraz batokromowe pasm związanych z przejściami $\pi - \pi^*$. Technika ta pozwala również na badanie wiązań wodorowych w stanach wzbudzonych oraz zaburzeń wywołanych obecnością wiązań wodorowych w całym sprzężonym układzie auksochromowym molekuly.¹⁸² Pomimo tych zalet, spektroskopia UV-VIS jest metodą wykazującą trudności w interpretacji widm elektronowych, szczególnie, gdy molekula posiada kilka układów chromoforowych.

1.6.2.1.4. Spektroskopia rezonansu jądrowego

Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego w zakresie fal radiowych (*NMR – Nuclear Magnetic Resonance*) bada przejścia pomiędzy jądrowymi poziomami atomów, które tworzą próbkę zanurzoną w statycznym polu magnetycznym. Zakres częstotliwości tych fal stosowanych w technice NMR waha się od 16 MHz do 1 GHz. Oddziaływanie zewnętrznego pola magnetycznego fali elektromagnetycznej z niezerowym momentem magnetycznym jądra atomowego wywołuje przejścia pomiędzy poziomami spinu jądrowego, które są oddzielone od siebie energią nie większą niż kT . Spektralnym efektem absorpcji tych kwantów energii są linie widmowe. W widmie NMR położenie sygnału określa się za pomocą tzw. przesunięcia chemicznego (δ), które informuje o chemicznym środowisku protonów dających sygnał.

Metodą najczęściej wybieraną do przeprowadzenia badań na cząsteczkach związanych wodorowo jest protonowy rezonans - ^1H NMR. Umożliwia on identyfikację zarówno wewnątrz-, jak i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Protony uczestniczące w wiązaniu wodorowym posiadają znacznie mniejszą gęstość elektronową wokół siebie, co powoduje zmniejszenie ich ekranowania, a w efekcie przesunięcie sygnałów w kierunku większych wartości δ .^{183, 184}

Technika ^1H NMR jest również czuła na rozcieńczenie izotopowe H/D. Sygnał deuteronu jest niewidoczny, a sprzężenia proton-deuteron są praktycznie niezauważalne w widmach NMR. Związane jest to z różnicą wartości stałych sprzężenia par atomów ($J_{\text{HD}} \approx 1/6 J_{\text{HH}}$). Wymiana izotopowa H/D jest również zauważalna w spektroskopii ^{13}C NMR. Tutaj wiązanie C-D powoduje znaczne zmniejszenie intensywności sygnału tego atomu węgla oraz przesunięcie tegoż sygnału w stronę niższych wartości δ .

Kolejną spektroskopią rezonansu jądrowego jest jądrowy rezonans kwadrupolowy (*NQR, Nuclear Quadrupole Resonance*).^{185, 186} Zakres częstotliwości fal wykorzystywany w tej metodzie jest taki sam jak w poprzednio opisanej technice, jednak wykorzystuje się w niej oddziaływania pomiędzy niejednorodnym polem elektromagnetycznym, a niezerowym elektrycznym momentem kwadrupolowym, który jest miarą niesferycznego rozkładu ładunku w jądrze o spinie większym niż $1/2$. Technika ta pozwala uzyskać informacje o rozkładzie gęstości elektronowej w molekułe w otoczeniu obserwowanego jądra. Jest to możliwe dzięki zależności pomiędzy gęstością elektronową w najbliższym otoczeniu kwadrupolowego jądra a gradientem elektrycznym występującym w tym miejscu.

1.6.2.2. Metody wykorzystujące rozpraszanie fal elektromagnetycznych lub cząstek

1.6.2.2.1. Spektroskopia Ramana

Kolejną metodą spektroskopową wykorzystywaną w badaniach nad wiązaniem wodorowym jest spektroskopia Ramana. Wraz ze spektroskopią w podczerwieni tworzą one komplementarne metody badań nad widmami oscylacyjnymi cząsteczek, gdyż różnią je tylko reguły wyboru. Drganiami aktywnymi w podczerwieni są drgania normalne, którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego, czyli takie, które są typu „u”, tzn. są antysymetryczne względem przekształcenia w środku symetrii układu molekularnego. Są to zasadniczo drgania pochodzące od polarnych grup funkcyjnych. Drgania te są natomiast nieaktywne w widmach Ramana, gdzie potrzebna jest zmiana polaryzowalności molekuly. Aktywne w widmach ramanowskich są drgania typu „g”, tzn. drgania pełnosymetryczne względem środka symetrii cząsteczki. Są to na ogół drgania grup niepolarnych, silnie połączonych wiązaniami kowalencyjnymi.

Spektroskopia Ramana bazuje na nieelastycznym rozpraszaniu fotonów przez cząsteczki, a o intensywności linii widmowych przesądza potencjalna predyspozycja do migracji elektronów względem jąder w polu elektrycznym. O ramanowskim rozproszeniu promieniowania mówimy, gdy następuje wymiana energii pomiędzy molekułami układu, a padającymi na ten układ fotonami promieniowania elektromagnetycznego. Najczęściej jest to promieniowanie z zakresu częstości $10 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Wiązania grup C-H są stosunkowo słabo spolaryzowane w porównaniu z grupami X-H, stąd ich pasma wykazują dużą intensywność w widmie Ramana. Fakt ten stanowi możliwość wykorzystania efektu rozproszenia Ramana w celu identyfikacji pasm C-H w widmach w podczerwieni układów molekularnych.

Spektroskopia Ramana jest tylko swoistym dopełnieniem spektroskopii w podczerwieni. Technika ta jest bardziej skomplikowana a stosunek intensywności pików do szumów jest mniejszy. Ponadto, widmo Ramana jest znacznie mniej wrażliwe na wiązania wodorowe niż widmo w podczerwieni, co w konsekwencji rzutuje na słabe wykorzystanie techniki do badań nad związanymi wodorowo związkami. Wyjątkiem są badania nad wodą i innymi wodnymi materiałami. Znane są badania z wykorzystaniem tej spektroskopii nad wodą w stanie nadkrytycznym¹⁸⁷ i etanolem w stanie nadkrytycznym.¹⁸⁸

1.6.2.2.2. Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów

Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów (*INS – Inelastic Neutron Scattering*) jest wykorzystywana do badań nad wiązaniem wodorowym w fazie stałej. Metoda ta dostarcza informacji o poszczególnych drganiach wewnętrznych molekuł zachodzących w zakresie częstości $30 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, wykorzystując zjawisko nieelastycznych zderzeń neutronów na cząsteczkach badanej substancji.^{189 - 194} Zderzenia neutronów z jądrami atomowymi pociągają za sobą zmianę ich energii, co skutkuje otrzymaniem widma neutronowego będącego odzwierciedleniem różnicy energii wiązki padającej i odbitej. Widmo neutronowe jest zatem czysto oscylacyjnym widmem, a intensywność spektralna pasm jest proporcjonalna do energii drgań atomów w cząsteczkach. Metoda ta nie podlega żadnym regułom wyboru, co jest zdecydowanie jej wielką zaletą, ponieważ możliwa jest analiza wszystkich przejść oscylacyjnych cząsteczki.

Przy opisie zjawiska rozpraszania neutronów wykorzystuje się parametr przekroju czynnego (σ), determinujący prawdopodobieństwo zajścia zderzenia neutronów z jądrami atomowymi. Atom wodoru posiada największy przekrój czynny na rozpraszanie neutronów spośród wszystkich atomów występujących w przyrodzie. Widmo niespójnego rozpraszania neutronów w substancjach zawierających wiele atomów wodoru może więc być traktowane jako czyste widmo drgań protonowych. Fakt ten umożliwia prowadzenie rozległych badań nad dynamiką wiązań wodorowych, pozwala wyznaczyć m.in. energie wiązania wodorowego czy trwałość wiązania wodorowego w zależności od temperatury. Dzięki kolosalnej różnicy pomiędzy przekrojem czynnym izotopów wodoru – H i D, poprzez selektywne deuterowanie w cząsteczkach, można uzyskać informacje dotyczące dynamiki konkretnej grupy funkcyjnej (np. $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ lub $-\text{COOH}$).^{195 - 199}

Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów pomimo licznych zalet ma również wady, jest dość kosztowną i czasochłonną techniką o niższej w porównaniu do innych wiodących metod badania wiązań wodorowych (IR i Raman) rozdzielczości. Ponadto ze względu na własności wiązki neutronów, pomiary muszą być wykonywane w niskich temperaturach.

1.6.2.2.3. Rentgenografia

Rentgenografia jest kolejną dość istotną metodą wykorzystywaną w badaniach nad naturą mostków wodorowych w sieci krystalicznej.^{200, 201} Pozwala ona również prowadzić badania nad układami biologicznymi związanymi wodorowo^{202, 203}. Dostarcza kluczowych informacji o geometrii molekuł w kryształach. Technika ta wykorzystuje zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich na elektronach atomów, w molekułach tworzących sieć krystaliczną, dzięki któremu uzyskuje informacje o położeniu atomów, długościach wiązań oraz o kątach pomiędzy nimi. Elektrony należące do najbliższych jądra atomowemu powłok, pod wpływem promieniowania rentgenowskiego ulegają wybiciu na wyższe, wewnętrzne poziomy energetyczne atomów. Detekcja promieni X przechodzących przez monokryształ, pod różnymi kątami, umożliwia poprzez zjawisko interferencji, zachodzących pomiędzy ugiętymi falami, określenie gęstości elektronowej w elementarnej komórce monokryształu. Skala dyfrakcji promieni na chmurach elektronowych jest jednak zależna od ilości elektronów w atomie. Bezpośrednie wykrycie protonu w mostku wodorowym jest więc praktycznie niemożliwe. Położenie protonu w mostku wodorowym $X-H\cdots Y$ może być jednak potwierdzone przez wskazanie mniejszej od sumy promieni van der Waalsa odległości międzyjądrowej $X\cdots Y$. W celu zwiększenia precyzji lokalizacji protonu stosuje się pomiary w temperaturze ciekłego azotu, co znacznie zmniejsza amplitudy drgań atomów w cząsteczkach.

1.6.2.2.4. Neutronografia

Neutronografia wykorzystuje efekt dyfrakcji neutronów na jądrach atomowych. W odróżnieniu od spektroskopii nieelastycznego rozpraszania neutronów w tej metodzie stosuje się koherentne, elastyczne rozpraszanie neutronów. Choć do pomiarów tą metodą konieczne są bardzo duże monokryształy, w granicach 1 milimetra, to otrzymywane wyniki warte są zachodu, ponieważ dokładność wyznaczenia pozycji protonów w sieci krystalicznej jest taka sama jak dla cięższych atomów (ok. 1 mÅ). W przeciwieństwie bowiem do promieni rentgenowskich, wiązka neutronów oddziałuje nie z elektronami lecz z jądrami atomowymi. Metoda ta umożliwia również na badanie słabych wiązań wodorowych²⁰⁴, a w trakcie pomiarów możliwa jest zmiana temperatury i ciśnienia.^{205 - 207}

Technika ta jest jednak droga, czasochłonna i wymagająca kosztownego specjalistycznego sprzętu, podobnie jak technika INS.

1.6.3. Teoretyczny opis wiązania wodorowego

1.6.3.1. Opis struktury elektronowej wiązania wodorowego

Jednym z najbardziej zaawansowanych narzędzi do badania wiązań wodorowych oraz ogólnie oddziaływań międzycząsteczkowych, są metody obliczeniowe. Teoretyczne opisy elektronowych struktur wiązań wodorowych przewidują własności związków zawierających wiązania wodorowe, w przypadku braku lub nieobecności danych doświadczalnych. Metody te podzielić można na dwie kategorie.

Do pierwszej zaliczamy podejścia empiryczne wykorzystujące predefiniowane funkcje, które szacują energie oddziaływań w kategoriach charakteru dwóch grup oddziaływujących oraz ich względnej geometrii. Takie sposoby są ważne dla obliczeń dynamiki, jednakże w dużym stopniu polegają na parametrach empirycznych, co sprawia, że nie nadają się do analizy konkretnego wiązania wodorowego.²⁰⁸

W skład drugiej kategorii wchodzi obliczenia kwantowo-mechaniczne, rozważające każdy system i geometrię indywidualnie, a oddziaływania obliczane są za pośrednictwem podstawowych sił kierujących ruchem elektronów. Najbardziej przybliżone mechanice kwantowej metody nazywane są pół-empirycznymi, a ich uproszczone obliczenia, np. energii jonizacji danego atomu, w dość poprawny sposób oddają niektóre eksperymentalne wartości. Metody te były powszechnie stosowane do badań nad wiązaniem wodorowym w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku^{31, 209, 210}. Zostały one jednak z czasem zastąpione metodami *ab initio*.

Metody *ab initio* są bardziej wymagające pod względem mocy obliczeniowej komputera, jednakże poprzez ciągłe rozszerzanie baz funkcyjnych, w połączeniu z zastosowaniem coraz to dokładniejszych metod korelacji elektronowej, są cały czas udoskonalane. Elektronowe struktury prostych kompleksów w stanie gazowym, takich jak $\text{Cl-H}\cdots\text{O}-(\text{CH}_3)_2$, oraz ich widma w podczerwieni, mogą być obliczane w sposób zadowalający.^{211 - 215} Obliczenia te umożliwiają testowanie teoretycznych metod wobec danych eksperymentalnych, w celu ich rozszerzenia do przewidywania innych własności wiązań wodorowych lub własności wiązań wodorowych, znajdujących się w większych cząsteczkach, które nie mogłyby być całkowicie obliczone bez przybliżeń.

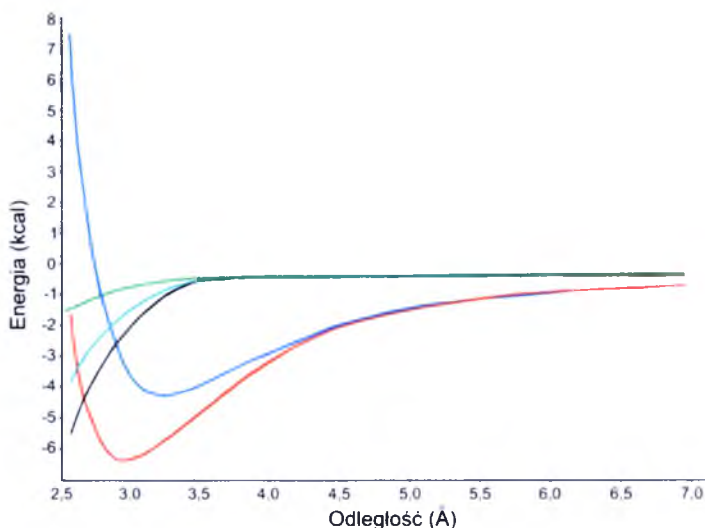
Jeśli korelacja elektronów umieszczonych na dwóch częściach wiązania wodorowego, części donorowej i akceptorowej, jest prawidłowo włączona do procedury obliczeniowej,²¹⁶ metody *ab initio* pozwalają dość dobrze odtworzyć geometrię tych kompleksów. Z drugiej strony, dla prostych wiązań wodorowych, usytuowanych w bardzo małych cząsteczkach, takich jak H₂O, NH₃, HF, itp., metody kwantowe *ab initio*, w zasadzie nie potrafią zadowalająco wyjaśnić elektronowych struktur dimerów lub trimerów wiązań wodorowych. Jednym z problemów jest fakt, iż struktura elektronowa molekuł połączonych wiązaniem wodorowym X-H...Y różni się od struktur molekuł niepołączonych wiązaniem wodorowym.

Najnowszym dodatkiem do tego potężnego arsenału metod teoretycznych jest teoria funkcjonału gęstości (DFT, ang. *density functional theory*), która jest znacznie mniej obliczeniowo wymagająca od metod *ab initio*, a tym samym może być stosowana do obliczeń większych agregatów molekularnych.^{217, 218} W metodzie tej rozważa się wszystkie orbitale molekularne w jednym czasie, za pośrednictwem ogólnej gęstości elektronów, co prowadzi do większej dokładności obliczeń. Teoria funkcjonału gęstości, począwszy od wczesnych lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, została zastosowana do obliczeń dotyczących wiązań wodorowych.^{219 - 225} Główne braki tych metod obliczeniowych wynikały z nieuwzględnienia sił dyspersyjnych w sposób systematyczny, stąd też liczne próby rozwiązania tego problemu,^{226 - 228} ponieważ siły te mogą być jednym z głównych czynników wiązania wodorowego.

Niezależnie od wyboru metody, każda z nich może nam dostarczyć wiele informacji o każdym oddziaływaniu. Siła wiązania wodorowego, utożsamiana jest zwykle z energią potrzebną do rozdzielenia dwóch grup wchodzących w skład wiązania wodorowego, zwaną energią wiązania wodorowego.

Coulson i *Danielson*⁶¹ oraz *Tsubomura*⁶², stosując metody pół-empiryczne, oszacowali jako pierwsi wieloskładnikową postać energii wiązania wodorowego. Kolejno *Duijneveldt* i *Murrell*²²⁹⁻²³¹ obliczyli poszczególne składowe: oddziaływań kulombowskich, indukcji, wymiany, dyspersji oraz przeniesienia ładunku, stosując rozszerzenie perturbacyjne członów energetycznych na trójcentrowym, czteroelektrodowym modelu. W latach siedemdziesiątych XX wieku *Morokuma* i *Kitaura*^{63, 65, 82a, 232-235} oparli swoje obliczenia o teorię wiązań walencyjnych stosując

już metody obliczeniowe *ab initio*. Wiązanie wodorowe zostało potraktowane jako „supermolekuła”, a jego energia przedstawiona w postaci sumy składowych zależnych od mocy i długości wiązania: oddziaływania elektrostatycznego i polaryzacyjnego, energii wymiany i przeniesienia ładunku oraz komponentu sprzęgającego, służącego do korelacji różnicy pomiędzy sumą czterech ww. składowych, a energią całkowitą oddziaływań wiązań wodorowych.



Rys. 1.6. Wykres energii całkowitej (—) oraz poszczególnych komponentów energii (— oddziaływania elektrostatycznego, — odpychania, — oddziaływania polaryzacyjnego i — przeniesienia ładunku) wiązania wodorowego jako funkcje odległości dla liniowego dimeru cząsteczek wody, według Morokumy.²³⁶

Wykres energii całkowitej wg. *Morokumy* i *Kitaury*, przedstawiony na Rys. 1.6, potwierdza empiryczny szacunek *Coulsona*⁶¹, zakładający, że znaczący wkład do energii całkowitej wiązania wodorowego mają składniki: elektrostatyczny, przeniesienia ładunku oraz odpychania. Autorzy zauważyli również, że im silniejsze wiązanie, tym bardziej dominujący charakter elektrostatyczny a im słabsze, tym większą rolę odgrywa energia przeniesienia ładunku.

W późniejszych latach zostało opracowanych wiele formalizmów,^{64, 66, 67, 237, 238} a każdy obliczał poszczególne składowe energii na różne sposoby. Obliczenia kwantowe umożliwiają określenie najniższej energii struktury danego kompleksu, co uzupełnia dane strukturalne otrzymane z badań mikrofalowych²³⁹ i rentgenowskich²⁴⁰, oraz daje pełniejszy opis powierzchni energii potencjalnej. Przesunięcia chemiczne w technice NMR są również łatwe do obliczenia tymi metodami, jeśli są stałe sprzężenia.²⁴¹⁻²⁴⁴

1.6.3.2. Opis widm w podczerwieni wiązań wodorowych

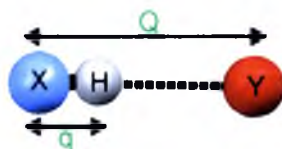
Pierwsze próby jakościowego wyjaśnienia mechanizmu powstawania pasma protonowego drgania rozciągającego w podczerwieni ν_{X-H} pojawiły się już na przełomie lat trzydziestych i czterdziestych poprzedniego wieku. Teorie te starały się opisać jedynie ogólny kształt generowanego widma protonowego drgania rozciągającego. Jakościowymi teoriami budzącymi największe zainteresowanie były: *fluktuacyjna Badgera i Bauera* ^{156, 245}, *Stepanova* ^{246- 248}, *modulacji częstości Batueva* ^{249, 250}, *Bratoża i Hadżiego* ²⁵¹, *Shepparda* ²⁵² oraz teoria *podwójnego minimum* ^{47, 48}.

Podstawą pierwszej teorii było przypisanie szerokości i bogatej struktury subtelnej pasma w dużej mierze do anharmonicznego sprzężenia szybkiego protonowego drgania rozciągającego ν_{X-H} z wolniejszym drganiem rozciągającym mostek wodorowy $\nu_{X...Y}$. *Stepanov* powyższy efekt powiązał z *zasadą Francka-Condon* ²⁵³⁻²⁵⁶, nadając swojej teorii w pełni kwantowo-mechaniczny charakter, a rozmyty kształt struktury pasma wyjaśniał efektem predysocjacyjnym, mówiącym o dysocjacji wiązania wodorowego poprzez przekaz energii wzbudzenia tego wiązania w sposób bezpromienisty. Kolejno, *Batuev* zdefiniował pasmo wiązania wodorowego jako ciąg pasm składowych o częstościach $\nu_{X-H\pm} \approx \nu_{X...Y}$ oraz wyjaśnił wyostrzenie się linii widmowych podczas obniżania temperatury, jako wynik małej amplitudy drgań rozciągających wiązanie X-H...Y w niskiej temperaturze.

Model *Bratoża i Hadżiego* zaprezentowany w 1957r., będący czysto wibracyjnym modelem, brał pod uwagę anharmonizm ruchu protonu wraz z *rezonans* *Fermiego*, ^{257, 258} opierającym się na wzajemnym zaburzeniu zlokalizowanych blisko siebie poziomów energii, zarówno oscylacyjnych, jak i rotacyjnych, czyli nakładania się drgań o zbliżonych częstościach. Rezonans *Fermiego* tłumaczono również dwugałęziową strukturę pasma ν_{O-H} w widmach dimerów kwasów karboksylowych.

W 1965r. została opracowana kolejna teoria jakościowa, teoria podwójnego minimum *Hadżiego*. Odnosiła się ona do konsekwencji tunelowania protonu przez barierę energetyczną, izolującą dwa lokalne minima studni potencjału dla energii wiązania wodorowego. Teorię tę nie przyjęto jednak entuzjastycznie, zarzucając jej brak interpretacji złożoności struktury subtelnej widma wiązania wodorowego oraz węższego obrysu pasma deuteronowego.

Teorie te przez lata ulegały kolejnym modyfikacjom oraz weryfikacjom poprzez nowe badania eksperymentalne. W połowie lat sześćdziesiątych pojawiła się pierwsza ilościowa teoria opracowana przez *Marechala* i *Witkowskiego*, zwana *teorią „silnego sprzężenia”*,^{259, 260} która umożliwiła ilościowe odtwarzanie struktur subtelnych, szerokości oraz położenia środka ciężkości pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} w widmach IR wiązań wodorowych. Teoria ta przyjmowała również fakt, że za własności spektralne dimerów wiązań wodorowych odpowiada anharmoniczne sprzężenie pomiędzy krótkofalowym drganiem protonowym (q), a długofalowym drganiem rozciągającym mostek wodorowy (Q). (Rys. 1.7)



Rys. 1.7. Model jednostkowego, odseparowanego wiązania wodorowego.

Hamiltonian dla pojedynczego wiązania wodorowego miał następującą postać:

$$H(q_H, Q_{X...Y}) = \bar{T}_{X...Y} + \bar{T}_H + U(q_H, Q_{X...Y}), \quad (1.1)$$

$$H(q_H, Q_{X...Y}) = \frac{\hat{p}_{X...Y}^2}{2M_{X...Y}} + \frac{\hat{p}_H^2}{2m_H} + U(q_H, Q_{X...Y}), \quad (1.2)$$

gdzie symbole $T_{X...Y}$, T_H , $U(q_H, Q_{X...Y})$ oznaczają odpowiednio: energię kinetyczną jąder, energię kinetyczną protonów oraz całkowitą energię potencjalną obydwu drgań.

Dla słabych oraz średniej mocy wiązań wodorowych, dzięki dużej różnicy w częstości drgań możliwe jest zaniedbanie nieadiabatycznych członów w operatorze energii potencjalnej, związanych z pędami wibracyjnymi $\hat{P}_{X...Y}$, a pełna funkcja falowa hamiltonianu wynosi:

$$\Psi(q_H, Q_{X...Y}) = \Phi(Q_{X...Y}) \Psi_n(q_H, Q_{X...Y}), \quad (1.3)$$

funkcja własna dla protonowego drgania rozciągającego wyraża się wzorem:

$$h_H \Psi_n(q_H, Q_{X...Y}) = \varepsilon_n(Q_{X...Y}) \Psi_n(q_H, Q_{X...Y}), \quad (1.4)$$

a dla wolniejszego drgania rozciągającego mostki wodorowe, równaniem:

$$\left[\frac{\hat{P}_{X...Y}^2}{2M_{X...Y}} + \varepsilon_n(Q_{X...Y}) \right] \Phi_n^l(Q_{X...Y}) = E_n^l \Phi_n^l(Q_{X...Y}) \quad (1.5)$$

gdzie $\Psi(q_H, Q_{X...Y})$, $\Psi_n(q_H, Q_{X...Y})$ i $\Phi(Q_{X...Y})$, oznaczają odpowiednio funkcje falowe: pełną cząsteczki, funkcję drgań protonów (zależną parametrycznie od położenia ciężkich jąder) oraz jąder, a h_H , $\varepsilon_n(Q)$, n i l , oznaczają odpowiednio: operator drgania szybszego, potencjał dla drgania szybkiego, stany energetyczne drgań protonu oraz poziomy oscylacyjne drgań wolniejszych $\nu_{X...Y}$

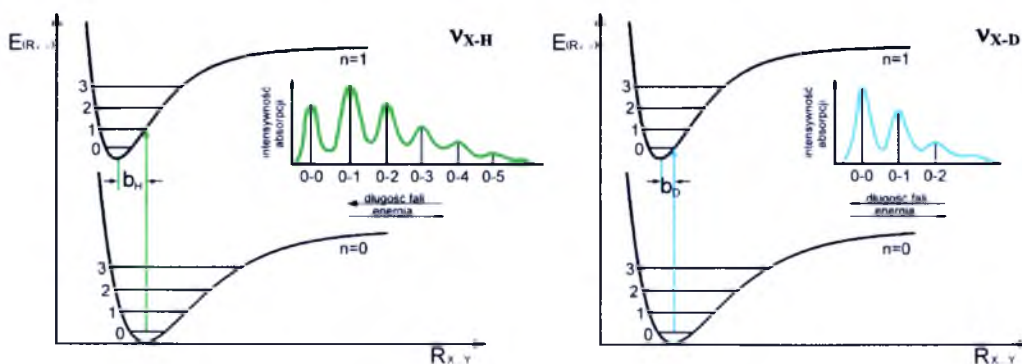
Model wiązania wodorowego w teorii „silnego sprzężenia” definiuje również wielkość zwaną *parametrem dystorsji*, charakteryzującą zmianę położenia stanu równowagi energii potencjalnej dla wolniejszego drgania rozciągającego mostek wodorowy po przejściu szybszego, protonowego drgania rozciągającego ze stanu podstawowego w stan wzbudzony. Parametr ten wyrażany jest wzorem:

$$b_H = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0 \quad (1.6)$$

Parametr b_H odnosi się do kształtu widm wiązania wodorowego, charakteryzuje intensywność oraz szerokość połówkową ich pasm. Jednakże podczas wymiany izotopowej H/D kształt widma się zmienia, widmo deuteronowego pasma rozciągającego jest znacznie węższe od protonowego odpowiednika. Teoria „silnego sprzężenia” warunkuje tą różnicę zależnością od masy izotopu i charakteryzuje parametr dystorsji dla układu wiązań deuteronowych jako:

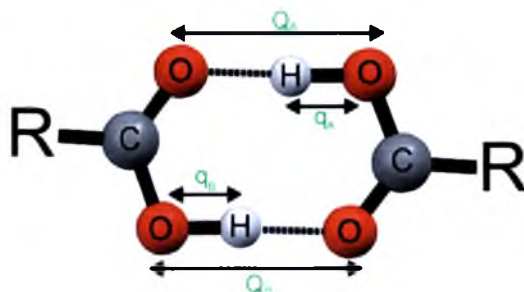
$$b_D = \frac{b_H}{\sqrt{2}} \quad \text{bo: } m_D = 2m_H \quad (1.7)$$

Zauważono również jakościowe podobieństwo rozkładu intensywności linii w widmach jednostkowych wiązań wodorowych do rozkładu widocznego w widmach elektronowo-wibracyjnych UV-VIS. Opis formalny tych widm opiera się na stosowaniu *reguł Francka – Condon*,^{253 - 256} w zasadach dotyczących powstawania progresji wibracyjnej (Rys. 1.8). Takie porównanie było możliwe dzięki znalezieniu podobieństw pomiędzy ruchem elektronów grup chromoforowych odpowiedzialnych za generowanie widm UV-VIS, a protonowym drganiem rozciągającym X-H oraz pomiędzy ruchem jąder atomowych i drganiem rozciągającym mostki wodorowe. Rys. 1.8 wyjaśnia również węższą od ν_{X-H} strukturę pasma wiązania wodorowego po podstawieniu izotopowym (ν_{X-D}).



Rys. 1.8. Schemat zasady Francka-Condon, w zastosowaniu dla przejść oscylacyjnych pomiędzy dwoma stanami oscylacyjnymi ruchu szybkiego w wiązaniu wodorowym i deuterowym wraz z zarysem wygenerowanych widm (ν_{X-H} - przejście 0-1; ν_{X-D} - przejście 0-1).²

Model jednostkowego, izolowanego wiązania wodorowego jest niewystarczający, ponieważ w naturze taki układ strukturalny rzadko występuje. W związku z tym, *Marechal* i *Witkowski* rozpatrzyli model cyklicznego, centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych, opartego na przykładzie kwasów karboksylowych, uwzględniając w modelu dwa protonowe drgania rozciągające (q_A i q_B) oraz dwa drgania rozciągające mostki wodorowe (Q_A i Q_B) (Rys. 1.9).



Rys. 1.9. Model centrosymetrycznego dimeru kwasu karboksylowego.

Hamiltonian dla płaskiego, cyklicznego dimeru centrosymetrycznego oprócz dwóch hamiltonianów dla jednostkowych wiązań wodorowych (\hat{H}_A, \hat{H}_B), został rozbudowany o jednostkę korygującą oddziaływania zachodzące pomiędzy tymi dwoma wiązaniami, czyli o operator energii oddziaływania między połówkami dimeru wiązań wodorowych (\hat{V}_{AB}):

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{AB} \quad (1.8)$$

Separacja adiabaticzna Borna-Oppenheimera drgań rozciągających ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$ pozwoliłaby zapisać pełną funkcję falową dla dimeru w postaci:

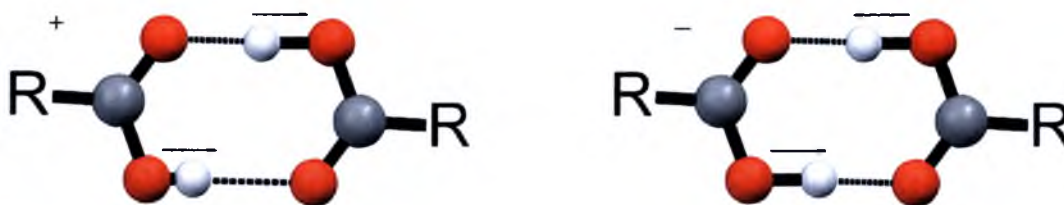
$$\Psi_0^n(q, Q) = \Phi_0^A(q_A, Q_A) \Phi_0^B(q_B, Q_B) \chi_0^n(Q_A, Q_B) \quad \text{gdzie} \quad \chi_0^n(Q_A, Q_B) = \chi_0^A(Q_A) \chi_0^B(Q_B) \quad (1.9)$$

Pełna funkcja dimeru wiązań wodorowych w stanie wzbudzonym ruchu protonu (1.10) składa się z dwóch komponent : Ψ_+^n (gdy protony drgają w przeciw-fazie) i Ψ_-^n (gdy protony drgają w fazie). (Rys. 1.10)

$$\Psi_{\pm}^n = \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_1^A(q_A, Q_A) \Psi_0^B(q_B, Q_B) \pm R_2 \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_0^A(q_A, Q_A) \Psi_1^B(q_B, Q_B) \quad (1.10)$$
 gdzie R_2 jest operatorem inwersji, względem którego funkcje Ψ_+^n i Ψ_-^n przejawiają symetrię lub antysymetrię, a operator energii opisujący funkcje χ_{1+}^n i χ_{1-}^n wyrażane jest wzorem:

$$H^{\pm} = H_0 + \hbar\Omega(b_H Q_A \pm C_0 R_2) + h\omega_H \quad (1.11)$$

gdzie H_0 jest hamiltonianem wibracyjnym stanu podstawowego, a C_0 jest parametrem oddziaływania rezonansowego w wzbudzonym stanie ruchu protonowego, pomiędzy drganiami protonów w obu połówkach dimeru.



Rys. 1.10. Dwa możliwe protonowe drgania rozciągające w cyklicznym dimerze wiązań wodorowych.

Omówiona wyżej teoria, opierająca się na anharmonicznym sprzężeniu dwóch drgań wiązań X-H i X...Y, pozwoliła na obliczenia struktury subtelnej, szerokości i położenia środka ciężkości pasma ν_{X-H} oraz efektu izotopowego w mostku wodorowym. Model przez lata był modyfikowany, m.in. przez *Fishera*, *Hofackera*, *Ratnera*,²⁶¹ *Witkowskiego* i *Wójcika*²⁶²⁻²⁶⁷ oraz *Flakusa*,²⁶⁸⁻²⁷¹ powiększając zakres jego zastosowania. Początkowo dotyczył on widm wiązań wodorowych występujących w kwasach karboksylowych w stanie gazowym^{260, 265, 272-276}, zaś kolejne próby pozwoliły rozszerzyć go o stan krystaliczny,^{266, 267} a następnie o inne grupy związków chemicznych tworzące wiązania wodorowe w swoich zespołach cząsteczek. Uwzględniono również sprzężenie Davydova²⁷⁷, efekt tunelowania protonu oraz rezonans Fermiego.

Obecnie rozszerzona teoria pozwala na opis również bardziej złożonych układów wiązań wodorowych, oprócz dimerów możliwe jest odtworzenie widm trimerów²⁷⁸, tetramerów²⁷⁹ oraz układów łańcuchowych²⁸⁰. Model ten umożliwia również teoretyczne symulacje dotyczące wpływu rozcieńczenia izotopowego H/D na strukturę pasma protonowego drgania rozciągającego oraz stosunku pasma ν_{X-D} do pasma ν_{X-H} .

Pomimo tak wielkiego zainteresowania teorią „silnego sprzężenia”, równolegle powstało wiele innych teorii dotyczących widm podczerwonych wiązań wodorowych. Jednakowoż większość z nich opierało się na przybliżeniu Borna-Oppenheimera.

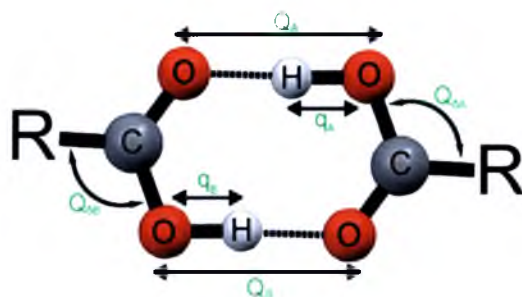
W 1970 r. *Weidemann* i *Zundel* ^{2b, 2c, 281 - 283} zakomunikowali o wysokiej polaryzowalności wiązań wodorowych typu $(X-H\cdots X)^+$ i $(X-H\cdots X)^-$ z podwójną lub szeroką płaską studnią potencjalną oraz wiazaniach $(X-H\cdots Y)$ o asymetrycznym podwójnym minimum krzywej energii potencjalnej, tłumacząc tym znaczne rozmycie pasma protonowego.

S. Bražot stworzył w 1974r. swoją nową teorię, zwaną stochastyczną ^{284, 285} uzależniając kształt widma od mocy wiązań wodorowych w roztworach. Twierdził on, że pasmo protonowe dla słabych mostków wodorowych uwarunkowane jest tylko anharmonizmem występującym pomiędzy drganiem $X-H$ i $X\cdots Y$, a kształtem przypomina silnie zniekształconą, niesymetryczną funkcję Gaussa. Natomiast mechanizm kształtowania widma wiązań wodorowych o średniej mocy, oprócz wspomnianego anharmonizmu, determinuje również rezonans Fermiego, następstwem którego jest struktura subtelna pasma oraz tzw. „okna Evansa” ^{286, 287}, czyli przerwy w widmach absorpcji rozmytej.

Kolejną stochastyczną teorię w 1976 roku opracowali *Romanowski* i *Sobczyk* ^{288 - 290}. Stworzyli oni model dla molekuł posiadających symetryczne wiązania wodorowe, zakładając skwantowanie drgań wewnętrznych w atomach w cząsteczkach protonodonorowych i protonoakceptorowych oraz stochastyczną naturę drgań rozciągających oraz zginających. Stwierdzili również, iż drgania mostka wodorowego powodują zmianę kształtu krzywej potencjału, co skutkuje zmianą częstości protonowych przejść wibracyjnych.

W 1975 roku powstała kolejna teoria stworzona przez *Robertsona* i *Yarwooda* ^{291 - 293}. Teoria ta objaśniała kształt pasma ν_{X-H} w widmie wiązania wodorowego w molekułach znajdujących się w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika. Wyjaśniali oni rozmycie i poszerzenie pasma dzięki relaksacji fazowej drgania $X-H$, zachodzącej przez sprzężenie pomiędzy fluktuacjami lokalnego pola elektrycznego i momentem dipolowym mostku wodorowego $(X-H\cdots Y)$ oraz pośrednio przez sprzężenie drgania $X-H$ i $X\cdots Y$. Niestety model ten zdał egzamin tylko dla układów słabych wiązań wodorowych, gdzie umożliwiał przewidywanie kształtu pasm ν_{X-H} np. w zależności od temperatury czy rodzaju rozpuszczalnika. Podobny model został zaprezentowany przez *H. Abramczyk* ^{294 - 297}.

Najnowszą, ilościową teorią interpretacji i opisu widm w podczerwieni wiązania wodorowego jest teoria opracowana przez *O. Henri-Rousseau* i *P. Blaise'a*, tzw. *teoria relaksacyjna*.^{298 - 308} Model ten przyjmuje podstawowe założenia teorii „silnego sprzężenia” uwzględniając dodatkowo sprzężenia pomiędzy drganiami mostków wodorowych i otoczeniem (tzw. „kąpielą termiczną”), a oprócz dwóch protonowych drgań rozciągających (q_A i q_B) oraz dwóch drgań rozciągających mostki wodorowe (Q_A i Q_B), uwzględnia też dwa drgania zginające ($Q_{\delta A}$ i $Q_{\delta B}$) (Rys. 1.11).



Rys. 1.11. Model centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych wg *teorii relaksacyjnej* z uwzględnieniem sześciu możliwych drgań wibracyjnych.

Teoria relaksacyjna może opisywać własności spektralne wiązań wodorowych w związkach znajdujących się w różnych stanach skupienia oraz o różnej mocy. Jest to możliwe dzięki uwzględnieniu aż dziewięciu czynników: częstości kątowych drgań Q , q i Q_{δ} , sprzężenie anharmonicznego drgania szybkiego i wolnego, sprzężenia ekscytonowego Davydowa, rezonansu Fermiego, temperatury bezwzględnej ośrodka oraz współczynników tłumienia drgania szybkiego i zginającego. Z drugiej strony, tak duża ilość zmiennych powoduje, iż ta metoda nadaje się tylko do interpretacji oraz symulacji widm stosunkowo małych układów wiązań wodorowych, np. dimerów kwasów karboksylowych.³⁰⁸ Co więcej, dla opisu widm wiązań wodorowych znajdujących się w kryształach molekularnych, starszy model „silnego sprzężenia” wydaje się dawać bardziej zadowalające wyniki niż nowsza teoria relaksacyjna. W oparciu o teorię relaksacyjną, nie udało się przewidzieć żadnych nowych faktów, a wręcz pogorszyła się jakość interpretacji widm.

1.6.3.3. Opis efektów spektralnych w podczerwonych widmach wiązania wodorowego w kryształach molekularnych

Opisane wyżej teorie ilościowe, dość często, za ważny czynnik determinujący spektralne własności protonowych drgań rozciągających, uważały rezonans Fermiego. Jednakże, liczne późniejsze eksperymenty poddały w wątpliwość owe założenia. Analiza spolaryzowanych widm w podczerwieni, monokryształów układów zawierających wiązania wodorowe, ujawniła nowe efekty spektralne, niewytłumaczalne przez model rezonansu Fermiego. *Marechal* jako pierwszy próbował zmierzyć spolaryzowane widma w podczerwieni wiązań wodorowych w kryształach molekularnych, charakteryzujące się najwyższą precyzją. Miało to w zamyśle umożliwienie dokonania głębokiej, ilościowej interpretacji tych widm. Przeprowadził on, wraz ze współpracownikami, niskotemperaturowe pomiary spolaryzowanych widm monokryształów kwasu adypinowego³⁰⁹⁻³¹¹ i imidazolu³¹²⁻³¹⁴, jednakże zaniechał kontynuowania tych badań, najprawdopodobniej ze względu na piętrzące się trudności w interpretacji tych widm. Problem interpretacyjny wynikał z faktu, iż wszystkie wcześniejsze teorie dotyczące opisu widm w podczerwieni molekuł związanych wodorowo, początkowo stosowane były dla asocjatów znajdujących się w fazach gazowej lub ciekłej. Ówczesne próby przeniesienia tych teorii do interpretacji widm dla fazy stałej, tym bardziej dla próbek monokrystalicznych, skończyły się fiaskiem.

Pomocny w interpretacji takich widm okazał się transfer założeń z teorii molekularnych ekscytonów Davydova²⁷⁷ do teorii silnego sprzężenia, zmodyfikowany przez *Wójcika*²⁶⁷ i *Flakusa*²⁶⁸⁻²⁷¹. Ekscytonowa teoria Davydova dotyczyła opisu widm UV-VIS węglowodorów aromatycznych w stanie krystalicznym. Pojęcie „ekscytonu” wprowadził *Frenkel*^{315, 316}, definiując go jako elementarne wzbudzenie elektronowe w indywidualnej cząsteczce, wędrujące po sieci krystalicznej. Taka kwazicząstka, reprezentująca wzbudzenie elektronowe rozchodzące się w kryształ, transportuje wyłącznie energię, a nie ładunek czy masę. Ekscyton składa się z ujemnie naładowanego elektronu oraz dodatnio naładowanej tzw. „dziury”, związanych ze sobą elektrostatycznym przyciąganiem. *Frenkel* przypuszczał, iż po absorpcji fotonu, nie występuje fotoprzewodnictwo badanego materiału, ponieważ energia spożywana jest na tworzenie się właśnie ekscytonów, a nie do produkcji nośników ładunku. Dzięki oddziaływaniom molekularnym ekscytony rozchodzą się po kryształach jako fala.

Jeśli komórka elementarna takiego kryształu zawiera kilka cząsteczek, oddziaływania międzycząsteczkowe prowadzą do rozszczepienia ekscytonowej linii widmowych. Efekt ten, zwany rozszczepieniem Davydova, związany jest z możliwością migracji ekscytonu w komórce elementarnej, od jednej grupy molekuł do drugiej grupy. Davydov powiązał ideę występowania ekscytonu z teorią grup, dostrzegając zależność pomiędzy symetrią lokalną molekuly w sieci krystalicznej, symetrią przestrzenną kryształu i symetrią punktową, a jej charakterystyką spektralną w świetle widzialnym i nadfiolecie.

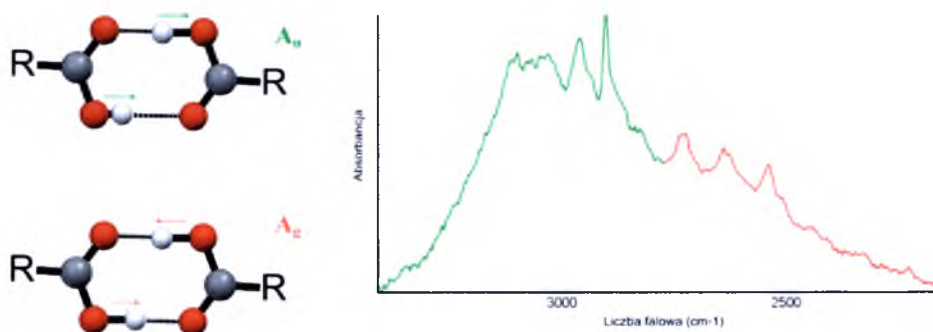
Pierwsze próby opisu owego transferu założeń z teorii molekularnych ekscytonów do teorii silnego sprzężenia poczynił *Witkowski* ^{317 - 319} ze współpracownikami. Rozwiązał on równania wibronowe dla silnego i słabego sprzężenia oraz zwrócił uwagę na zależność pomiędzy rozszczepieniem ekscytonowym, a odległością linii wibracyjnych. Gdy pierwsza wartość jest mała w stosunku do drugiej, mówimy o słabym sprzężeniu, natomiast gdy różnica pomiędzy wartościami jest duża, mówimy o sprzężeniu silnym. Za *Witkowskim* podążyło wielu autorów, próbując rozwinąć tę teorię. ^{320 - 332} *Wójcik* zastosował ją do analizy widm większych układów molekularnych, obejmujących dwa centrosymetryczne cykliczne dimery, czyli cztery wiązania wodorowe w komórce elementarnej. ²⁶³⁻²⁶⁷ Symulacja kształtu tych widm początkowo opierała się na szeregu funkcji impulsowych (*Delta Diraca*), nie odzwierciedlała ona jednak ciągłego charakteru pasma. Metodę symulacji widm zmodyfikował *Flakus*, zamieniając funkcje impulsowe na funkcje hiperboliczne typu $(\cosh x)^{-1}$, co pozwoliło na dokładniejsze odtworzenie konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w podczerwonych widmach molekuł z mostkami wodorowymi. ^{268 - 271}

Trzy dekady później, *Flakus* wraz z współpracownikami z Zakładu Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, przeprowadził również skomplikowane niskotemperaturowe pomiary widm w podczerwieni w świetle spolaryzowanym, monokryształów wielu związków chemicznych. Podjął się próby wyjaśnienia mechanizmu powstawania widma wiązania wodorowego oraz próby scharakteryzowania własności i sposobu generowania wiązania wodorowego. Dzięki wszechstronnym i systematycznym badaniom widm, odkrył i wyjaśnił nowe zjawiska tj.: łamanie reguł wyboru, samoorganizację izotopową H/D, izotopowe efekty H/D „dalekiego zasięgu”, czy dynamiczne oddziaływania kooperatywne nie dające się jednoznacznie wytłumaczyć teorią ekscytonową.

1.6.3.3.1. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru

Podczas analizy pasm w zakresie podczerwieni, protonowych drgań rozciągających, w widmach centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, jak już wcześniej wspomniano, zauważono ich charakterystyczną dwugałęziową strukturę. Fakt ten parokrotnie próbowano wyjaśniać, czy to rezonansem Fermiego, czy to teorią podwójnego minimum, czy występowaniem w widmie w podczerwieni wiązania wodorowego tzw. „okien Evansa”. Żadne z tych wytłumaczeń nie zdawało się być poparte twardymi dowodami i z czasem zostały one obalone.

Fakt ten wytłumaczył *Flakus*, wyjaśniając go aktywacją zabronionych przez reguły symetrii przejść, zachodzących do stanu wzbudzonego (A_u) pełnosymetrycznych protonowych drgań rozciągających w podczerwieni, którego spektralnym efektem było pojawienie się na widmie podczerwonym pasm o nieco niższej częstotliwości niż pasma przejść dozwolonych do stanu symetrii A_g (drgań niepełnosymetrycznych). (Rys. 1.12) ^{271, 333}



Rys. 1.12. Dwa możliwe protonowe drgania rozciągające oraz dwugałęziowa struktura w klasycznym widmie cyklicznego dimeru wiązań wodorowych kwasu karboksylowego.

Efekt łamania oscylacyjnych reguł wyboru początkowo został opisany przy okazji „odwróconego” mechanizmu Herzberga – Tellera, ³³⁴⁻³³⁶ pierwotnie odnoszącego się do widm w zakresie UV-VIS molekuł węglowodorów aromatycznych. Model dotyczący widm w podczerwieni centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych brał pod uwagę wibronowe sprzężenie w wiązaniu wodorowym, wraz z anharmonizmem ruchu protonu i oddziaływaniem rezonansowym wzbudzonych wibracyjnie grup X-H znajdujących się w mostkach wodorowych. Autor tłumaczył fakt ten osłabieniem oscylacyjnych reguł wyboru wywołanym poprzez zmieszanie się wzbudzonych protonowych stanów oscylacyjnych o różnych symetriach, A_u i A_g , w następstwie sprzężenia wibronowego.

1.6.3.3.2. „Samoorganizacja izotopowa” H/D i „dynamiczne oddziaływania kooperatywne”

„Samoorganizacja izotopowa H/D” wykryta w drodze ilościowej interpretacji widm rozcieńczonych izotopowo kryształach molekularnych, polega na nielosowym rozkładzie protonów i deuteronów w mostkach wodorowych w sieciach krystalicznych. Istnienie tego efektu udowodnił *Flakus* ze współpracownikami, zauważając, iż kształt konturu „szczątkowego” pasma ν_{X-H} , jest niezmienny, niezależnie od stopnia wymiany protonów wiązań wodorowych na deuterony. Powodem występowania takiego efektu są tzw. „dynamiczne oddziaływania kooperatywne”, dzięki którym, atomy identycznych izotopów wodoru, protony i deuterony, przejawiają skłonność do grupowania się. Początkowo skłonność do grupowania się izotopów w sieciach kryształów molekularnych zauważono w przypadku widm układów krystalicznych, o sieciach złożonych z cyklicznych dimerów wiązań wodorowych,³³⁷ jednakże z biegiem lat podobne efekty zaobserwowane zostały również w układach łańcuchowych, gdzie takie uporządkowanie izotopów może zachodzić w dwojaki sposób: wzdłuż łańcucha (oddziaływanie typu „head-to-tail”),³³⁸⁻³⁴¹ bądź lokalnie (oddziaływanie boczne typu „side-to-side”).³⁴² Należy jednak zauważyć, że istnieją również układy molekularne, które tego typu zachowań nie ujawniają, a rozkład protonów i deuteronów w ich sieciach krystalicznych jest w pełni losowy, np. długołańcuchowe n-alkohole alifatyczne.^{343, 344} W układach łańcuchowych, gdzie występuje „samoorganizacja izotopowa” H/D, jej sposób realizacji uzależniony jest od struktury elektronowej molekuł. W przypadku, gdy znajdujące się w molekułach duże, łatwo polaryzowalne układy π -elektronowe, sprzężone są z mostkami wodorowymi, mówimy o dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych zachodzących w ramach jednego łańcucha. Natomiast, gdy w molekułach występują jedynie układy karbonylowe (C=O) lub tiokarbonylowe (C=S) kooperatywne, dynamiczne oddziaływania zachodzą „boczenie”.

1.6.3.3.3. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”

Zauważone zostały również efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”.^{333, 339, 345 - 353} Zjawisko to polega na wpływie na własności spektralne molekuł, atomów H i D znajdujących się poza mostkiem wodorowym, czyli występujących w tzw. szkielecie cząsteczki. Owa zależność najprawdopodobniej związana jest ze sprzężeniem ruchów atomów wodoru i deuteru, zarówno w mostkach wodorowych, jak i w szkielecie, z ruchem elektronowym całej cząsteczki. Stwierdzono, iż obecność w całej molekułe jednego rodzaju izotopu silnie wpływa na efekty spektralne wiązań wodorowych. Wykazano również, że w zależności od sposobu obsadzenia izotopów w cząsteczce, molekuła wykazuje zmienne własności spektralne. Gdy molekuła zawiera deuterony w swoim szkielecie, a mostki wodorowe obsadzone są protonami, występuje zwężenie pasma ν_{X-H} . Pasma ν_{X-D} zwęża się natomiast, gdy molekuła obsadzona jest odwrotnie: w mostkach deuterony, a w szkielecie protony. Zauważono również, że bliskie sąsiedztwo mostków wodorowych, względem układu łatwo polaryzowalnych układów π -elektronowych, sprzyja występowaniu efektów „dalekiego zasięgu H/D”.

2. Cele pracy

Problematyka własności spektralnych oddziaływujących wzajemnie wiązań wodorowych do dzisiaj stanowi istotny problem do rozwiązania w dziedzinie badań nad wiązaniem wodorowym. W tej dziedzinie pozostało wiele niewyjaśnionych zagadnień, bo nawet teoria opisująca widma w podczerwieni dwóch wzajemnie sprzężonych wiązań wodorowych w ramach dimeru nie jest w stanie prawidłowo opisać szeregu obserwowanych efektów. Pomimo istotnych sukcesów w ilościowym opisie rozkładu intensywności w pasmach ν_{X-H} , odpowiadających protonowym drganiom rozciągającym w mostkach wodorowych $X-H\cdots Y$, w opisie niektórych efektów izotopowych H/D w tych widmach, zrozumienie mechanizmów rządzących efektami temperaturowymi w widmach dimerów w dalszym ciągu wydaje się być dalece niekompletne.

Mechanizm łamania dipolowych reguł wyboru dla przejść w podczerwieni, w ramach teorii wibronowej, przez lata sprawdzał się do interpretacji widm cyklicznych dimerów wiązań wodorowych. Problem pojawił się dopiero w momencie, gdy zostały zmierzone widma szeregu kwasów karboksylowych, np. kwas cynamonowy ³⁵⁶ (Rys. 6.1c) czy kwasy naftyloakrylowe (Rys. 6.7 d, h). W widmach tych, zmierzonych w niskiej temperaturze, część teoretycznie zabroniona wykazywała większą intensywność niż część teoretycznie dozwolona, a swoim kształtem widma te bardziej przypominały widma układów liniowo związanych wodorowo (np. kryształu kwasu mrówkowego ³³⁸), niż typowe widma cyklicznych dimerów centrosymetrycznych. Jednym z głównych celów tej pracy było wyjaśnienie tych właśnie zjawisk.

Cykliczne dimery wiązań wodorowych, utworzone przez zasocjowane grupy $-COOH$ kwasów karboksylowych, wykazują dosyć niezwykle własności spektralne w zakresie podczerwieni, związane z wysoce anomalnymi zmianami kształtów konturów pasm ν_{O-H} , towarzyszącymi zmianom temperatury, w której dokonywano pomiaru widm. Wydawałoby się, że widma wiązania wodorowego, dimerów różnych kwasów karboksylowych, mierzone w zakresie częstości pasm ν_{O-H} , a także ν_{O-D} , powinny być dalece podobne do siebie, z uwagi na identyczną jednostkę struktury asocjatów, tzn. pierścień $(COOH)_2$, w którym występują obydwie wiązania wodorowe dimeru.

W przypadku molekuł kwasów karboksylowych, w których łańcuchy alifatyczne łączą się bezpośrednio z grupami karboksylowymi (np. *alifatyczne kwasy monokarboksylowe* lub *kwasy dikarboksylowe*) pasma ν_{O-H} , zmierzone w temperaturze pokojowej, charakteryzują się stosunkowo niską intensywnością swojej części

długofalowej, w odniesieniu do intensywności części krótkofalowej. Przy obniżeniu temperatury do 77K obserwuje się jedynie stosunkowo nieznaczny wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej każdego z tych pasm. Gałąź długofalowa w dalszym ciągu pozostaje gałęzią mniej intensywną.

W przypadku widm kwasów karboksylowych, w których grupy karboksylowe bezpośrednio stykają się z dużymi układami π -elektronowymi (np. kwas benzoesowy (Rys. 6.1a)³⁴⁸, kwas tiofenowy (Rys. 6.3 a, d)^{358, 359} czy kwas furanowy (Rys. 6.5 a, d)³⁵⁷) pasma ν_{O-H} już w temperaturze pokojowej charakteryzują się stosunkowo wysoką intensywnością swojej części długofalowej, w odniesieniu do części krótkofalowej. Przy obniżeniu temperatury do 77K obserwuje się dalszy wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej każdego z tych pasm tak, że w niskotemperaturowych widmach kryształów kwasów karboksylowych tej grupy, gałąź długofalowa zajmuje już ok. połowę intensywności integralnej pasma.

W przypadku kwasów karboksylowych, dla których rodniki aromatyczne odseparowane są fragmentami łańcuchów alifatycznych (np. kwas fenylooctowy³⁴⁹ (Rys. 6.1 b), kwasy naftylooctowe³⁵⁵ (Rys. 6.7 d, g), kwas styrylooctowy³⁵³ (Rys. 6.1 d), czy kwas fenylopropanowy (Rys. 6.1e)) kształty konturów pasm ν_{O-H} są zaś dalece podobne do charakterystyki pasm kwasów alifatycznych.

Widma kwasów karboksylowych, w których grupy $-COOH$ sprzężone są z układami π -elektronowymi za pomocą mostka winylowego ($-CH=CH-$) (kwas cynamonowy³⁵⁶ (Rys. 6.1c), kwasy naftyloakrylowe (Rys. 6.7d, h)), wykazują w temperaturze pokojowej jeszcze większą intensywność gałęzi długofalowej niż było to w przypadku widm kwasów z grupą $-COOH$ bezpośrednio połączoną z podstawnikiem aromatycznym, a w niskiej temperaturze gałąź długofalowa w ich widmach wręcz dominuje intensywnością nad gałęzią krótkofalową.

W związku z powyższym, pojawiły się pytania: *czy charakterystyka spektralna związanych wodorowo dimerów zależy od struktury elektronowej grup podstawnikowych, obecnych w sąsiedztwie wiązań wodorowych oraz jaki wpływ na charakter widm wiązania wodorowego ma temperatura kryształu?*

Ciekawy okazał się również przypadek widm kwasów naftoesowych³⁵⁰, gdzie widmo kwasu β -naftoesowego (Rys. 6.7 b) dość poprawnie wpasowuje się w charakterystykę spektralną swojej grupy, natomiast widmo kwasu α -naftoesowego (Rys. 6.7 f) nie wykazuje tak dużej intensywności części długofalowej. Nasunęło się więc kolejne pytanie: *czy struktura subtelna pasma zależy od miejsca podstawienia do aromatycznego pierścienia oraz od typu aromatycznego podstawnika?*

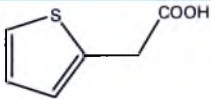
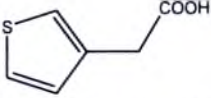
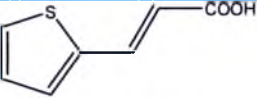
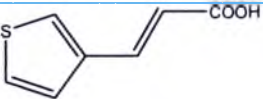
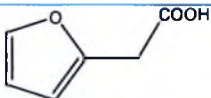
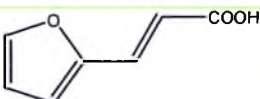
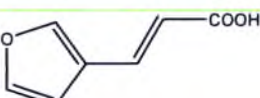
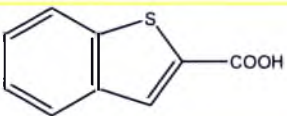
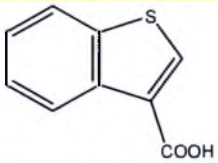
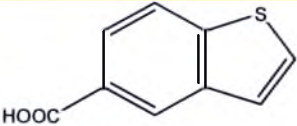
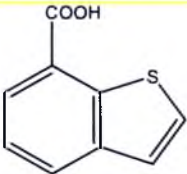
3. Metodyka badań

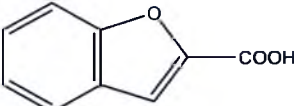
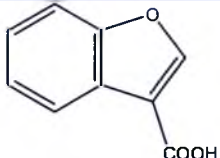
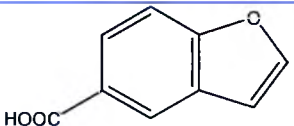
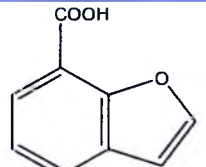
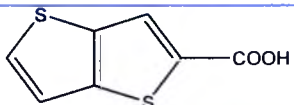
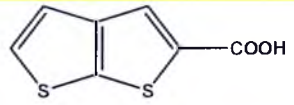
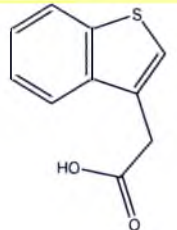
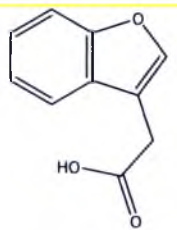
3.1. Wybór układów molekularnych

Wprawdzie widma dimerowych, aromatycznych układów krystalicznych wiązań wodorowych badano już wcześniej,^{348, 349, 350, 354-356} to specyfika tych układów do dziś nie została do końca wyjaśniona. Podczas analizy widm w podczerwieni układów dimerowych, obecnych w sieciach różnych kryształów molekularnych, zmierzonych wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej z Uniwersytecie Śląskim, nasunęły się pytania o przyczynę złożoności *efektów temperaturowych* w dimerowych układach wiązań wodorowych oraz o wpływ struktury elektronowej grup podstawnikowych na widmo wiązania wodorowego. Aby spróbować wyjaśnić te problemy należało przebadać szereg związków tworzących dimery wiązań wodorowych kolejno sprzężonych i izolowanych z aromatycznym podstawnikiem. Głównym kryterium doboru modelowych układów molekularnych do badań była prostota budujących je molekuł, stały stan skupienia, temperatura topnienia niższa niż 250°C oraz ich trwałość w swoich temperaturach topnienia (Tabela 3.1). Idealną grupą związków, tworzącą przede wszystkim dimery wiązań wodorowych, okazały się być niealifatyczne kwasy monokarboksyłowe. Jako podstawnik aromatyczny został wybrany pięciocłonowy pierścień heterocykliczny – tiofen i furan. Wybór tych podstawników podyktowany był małą ilością grup C-H, dających pasma w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających. Wcześniejsze badania prowadzone w Zakładzie Fizyki Chemicznej U.Śl. wykazały również ciekawe efekty w molekułach zawierających te pierścienie.³⁵⁷⁻³⁵⁹

Kolejno, aby zbadać wpływ miejsca podstawienia w pierścieniu aromatycznym oraz wpływ typu podstawnika rozszerzono badania o kwasy karboksylowe zawierające dwupierścieniowe układy aromatyczne (benzofuranowy, benzotiofenowy i tienotiofenowy), gdzie grupa karboksylowa była przyłączona w różnych pozycjach.

Tabela 3.1. Kwasy karboksylowe wybrane do badań.

Nazwa układu molekularnego	Wzór strukturalny	Temperatura topnienia (°C)
kwasy 2-tiofenooctowy ^(S-A)		63-64
kwasy 3-tiofenooctowy ^(S-A)		73-76
kwasy 2-tiofenoakrylowy ^(S-A)		145-148
kwasy 3-tiofenoakrylowy ^(S-A)		152-154
kwasy 2-furanooctowy ^(S-A)		64-69
kwasy 2-furanoakrylowy ^(S-A)		139-141
kwasy 3-furanoakrylowy ^(S-A)		155-158
kwasy benzo[b]tiofeno-2-karboksylowy ^(AO)		240
kwasy benzo[b]tiofeno-3-karboksylowy ^(M)		175
kwasy benzo[b]tiofeno-5-karboksylowy ^(M)		208 - 212
kwasy benzo[b]tiofeno-7-karboksylowy ^(M)		176.5 - 178.5

kwask benzo[b]furano-2- karboksylowy ^(AO)		195-196
kwask benzo[b]furano-3- karboksylowy ^(M)		153-162
kwask benzo[b]furano-5- karboksylowy ^(M)		189 - 190
kwask benzo[b]furano-7- karboksylowy ^(M)		164 - 164.5
kwask tieno[3,2-b]tiefeno-2- karboksylowy ^(M)		222
kwask tieno[2,3-b]tiefeno-2- karboksylowy ^(M)		236
kwask benzo[b]tiefeno-3-octowy ^(M)		82
kwask benzo[b]furano-3-octowy ^(M)		90-93

Związki chemiczne znajdujące się w Tabeli 3.1 zostały zakupione w firmie *Sigma-Aldrich* (^{SA}), *Maybridge* (^M) lub *Acros Organics* (^{AO}). Stopień czystości związków był zadowalający, jedynie pochodne octowe zostały oczyszczone przed wykonaniem pomiarów za pomocą krystalizacji z eteru naftowego.

3.2. *Metodyka pomiaru widm*

Badanie przestrzennie zorientowanych, monokrystalicznych próbek wybranych związków w świetle spolaryzowanym w podczerwieni, w zakresie temperatur, od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego azotu, dostarczyło wartościowej wiedzy o efektach energetycznych w wiązaniach wodorowych. Badanie własności spektralnych związków związanych wodorowo objęło również pomiary widm w podczerwieni polikrystalicznych próbek substancji w bromku potasu (*KBr*) oraz widm dla substancji rozpuszczonych w czterochlorku węgla (*CCl₄*) w temperaturze pokojowej. Wszystkie wyżej wymienione rodzaje widm zarejestrowano przy użyciu spektrometru FT-IR *Nicolet Magna 560*. Do pomiarów w świetle spolaryzowanym użyto polaryzatora światła podczerwonego *Spectra-Tech*, który umożliwił pomiar widm dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego. Wybór fragmentu monokrystalicznego oraz jego przestrzennej orientacji dokonywano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego *Nikon Eclipse E200*.

Widma Ramana zmierzono w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej, dzięki uprzejmości Pani dr inż. Agnieszki Stolarczyk korzystając ze spektrometru *FT-IR Bio-Rad FTS-175 C*, pracującego przy rozdzielczości 1 cm^{-1} .

Otrzymane widma w podczerwieni oraz Ramana opracowano i przeanalizowano za pomocą standardowego oprogramowania spektrometru *Omnic 5.2*.

Kwasy 3-furano i 3-tiofenoakrylowe zostały zmierzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 100K dzięki uprzejmości *Prof. Petera G. Jones'a* z Instytutu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Uniwersytecie w Braunschweig

Badania strukturalne reszty kwasów zostały przeprowadzone dzięki uprzejmości *dr hab. Joachima Kusza* oraz *dr Marii Nowak* z Zakładu Fizyki Kryształów Uniwersytetu Śląskiego. Do pomiarów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 100K użyto czterokołowy dyfraktometr rentgenowski *Xcalibur* z kamerą *CCD Sapphire3* firmy *Oxford Diffraction* z monochromatorem grafitowym, przy wykorzystaniu promieniowania $\text{MoK}\alpha$.

3.3. Otrzymywanie zdeuterowanych pochodnych badanych substancji

Próbki substancji z podstawionym atomem deuteru zamiast wodoru w grupie karboksylowej otrzymano poprzez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem, w temperaturze pokojowej, roztworu badanej substancji w mieszaninie acetonu i ciężkiej wody (D_2O). Powyższy proces przeprowadzany był kilkakrotnie w celu uzyskania możliwie najwyższego stopnia wymiany izotopowej H/D.

3.4. Pomiar widm w podczerwieni roztworów badanych substancji w czterochlorku węgla

Sporządzono nasycony roztwór badanej substancji w czterochlorku węgla, który kolejno wprowadzono do kiuwety pomiarowej wykonanej z chlorku sodu o grubości warstwy absorbującej 1,2 mm i przepuszczono przez nią wiązkę promieniowania podczerwonego. Po wykonaniu pomiaru od otrzymanego widma odjęto tło, które było wynikiem pomiaru kiuwety napełnionej czystym rozpuszczalnikiem CCl_4 .

Rozpuszczalnik ten jest inertny, jego cząsteczki nie są zdolne do tworzenia silniejszych wiązań wodorowych z molekułami rozpuszczonego związku, dzięki czemu widmo wiązań wodorowych w podczerwieni dla tego związku nie zmienia się w sposób istotny.

3.5. Pomiar widm w podczerwieni próbek polikrystalicznych

Z równomiernie rozdrobnionej w moździerz mieszanki badanej substancji z bromkiem potasu w stosunku 1:75 wykonano polikrystaliczną pastylkę. Do tego celu użyto specjalnej matrycy, w której umieszczono odpowiednią ilość mieszanki i sprasowano ją używając prasy hydraulicznej. Tak przygotowaną pastylkę umieszczono w objęciu pomiędzy płytkami z fluorku wapnia (CaF_2), wprowadzono do przystawki niskotemperaturowej (Rys. 3.1) i wykonano pomiar widma w podczerwieni w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu. Aby otrzymać widmo badanej substancji odjęto widmo tła, którym było widmo całkowicie zmontowanego kriostatu z czystą pastylką KBr.

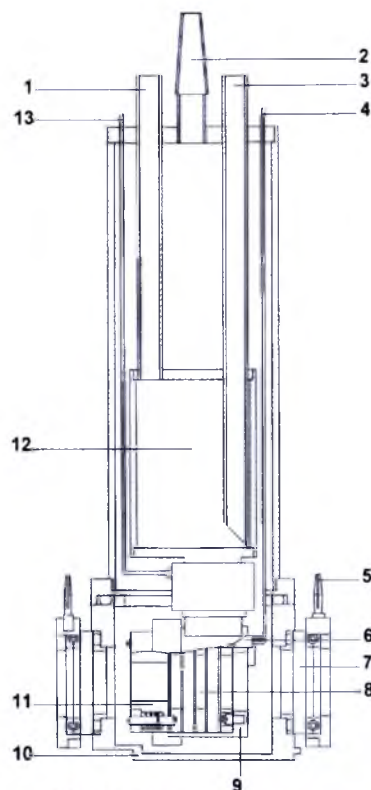
3.6. Pomiar widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych

Niewielką ilość badanej próbki umieszczonej w objęmie pomiędzy płytkami z fluorku wapnia (CaF_2) ogrzano do temperatury topnienia. Stopioną próbkę dociśnięto, by otrzymać cienki film cieczy i pozostawiono do krystalizacji. Dzięki zastosowaniu takiej metody możliwe było otrzymanie bardzo cienkiej warstwy monokrystalicznej, dla której wartość absorbancji w temperaturze pokojowej nie przekraczała 1,0.

Przed pomiarem próbki konieczny był wybór najlepszego monokryształu oraz jego orientacja przestrzenna, które dokonywało się przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego. Wyselekcjonowany kryształ, który pod mikroskopem charakteryzował się zazwyczaj kolorem szarym lub żółtym i równomiernym wygaszaniem światła na całym obszarze, ograniczono metalową przesłoną ze szczeliną o średnicy 1,5 mm.

Całość unieruchomiono w objęmie i wprowadzono do kriostatu (Rys. 3.1). Po ustawieniu próbki w przystawce na linii pomiarowej promieniowania podczerwonego, podłączeniu przystawki do pompy próżniowej i załączeniu ogrzewania okienek wykonanych z chlorku sodu, przystąpiono do wykonania szeregu pomiarów. Zarejestrowano widma w podczerwieni badanych próbek dla światła niespolaryzowanego oraz dla dwóch wzajemnie prostopadłych spolaryzowanych wiązek światła. Wyżej opisane pomiary zostały najpierw wykonane w temperaturze pokojowej, a następnie po ochłodzeniu kryształu do temperatury ciekłego azotu.

Dzięki tej metodzie pomiarowej możliwe jest prowadzenie badań na przestrzennie zorientowanych układach wiązań wodorowych, które umożliwiają dostęp do kluczowej wiedzy o kierunkach wibracyjnych momentów przejść cechujących pasma ν_{OH} i dają szereg informacji o subtelnych mechanizmach oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi w krystalicznym ciele stałym.



Rys. 3.1. Budowa kriostatu

- przystawki niskotemperaturowej.

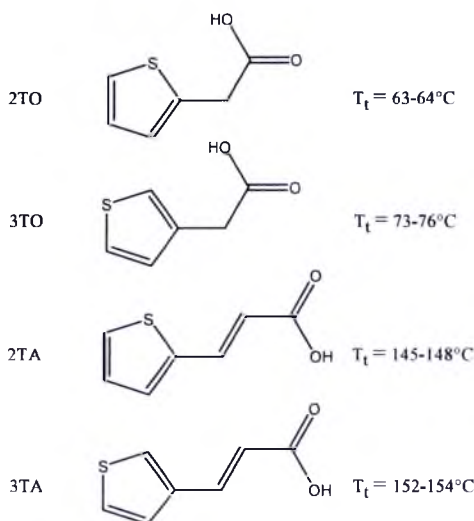
1. odpływ dla cieczy chłodzącej, 2. szlif dla szklanego kurka próżniowego, 3. dopływ dla cieczy chłodzącej, 4. przepust dla termoelementu, 5. zaciski elektryczne, 6. spoina termoelementu, 7. okna uszczelniające wykonane z NaCl, 8. metalowa objęma z próbką, 9. osłona przyrządu, 10. osłona próżniowa, 11.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

4. Wyniki badań

4.1. Kwasy tiofenoctowe i tiofenoakrylowe

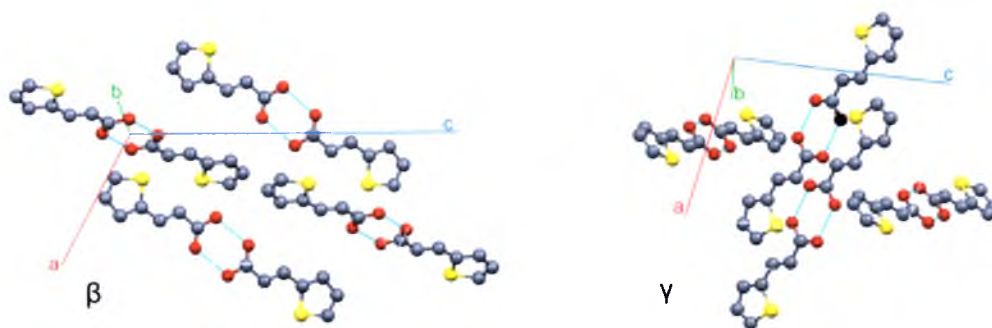
4.1.1. Struktury krystaliczne

Badane kwasy są białymi, stałymi substancjami o temperaturze topnienia niższej niż 200°C. Molekuły tych kwasów składają się z heterocyklicznego pierścienia tiofenowego oraz grupy octowej lub akrylowej. Wzory strukturalne badanych układów przedstawiono na Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Wzory strukturalne cząsteczek kwasów tiofenoctowych (2TO i 3TO) i tiofenoakrylowych (2TA i 3TA) wraz z temperaturami topnienia.

Badania krystalograficzne dla kwasu 2-tiofenoakrylowego zostały przeprowadzone już w 1967 roku.³⁶⁰ Wykazały one istnienie dwóch polimorficznych form (β i γ) kwasu 2-tiofenoakrylowego. Kryształy obydwu form należą do jednoskośnego układu krystalograficznego o grupie symetrii przestrzennej $P 2_1/c$ i $Z = 4$. Parametry geometryczne komórki elementarnej dla formy *beta* wynoszą : $a = 9.585 \text{ \AA}$; $b = 3.911 \text{ \AA}$; $c = 20.192 \text{ \AA}$; $\beta = 109.51^\circ$, a dla formy *gamma*: $a = 11.412 \text{ \AA}$; $b = 5.04 \text{ \AA}$; $c = 13.005 \text{ \AA}$; $\beta = 98.2^\circ$. W sieciach krystalicznych dwóch form polimorficznych omawianego związku, molekuły łączą się w centrosymetryczne dimery (dla formy β : $d_{O \cdots O} = 2.638 \text{ \AA}$, dla formy γ : $d_{O \cdots O} = 2.567 \text{ \AA}$); a pierścienie tiofenu, wiązania podwójne oraz grupy karboksylowe leżą w przybliżeniu w jednej płaszczyźnie. Rozmieszczenie dimerów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej fazy *beta* i *gamma* kwasu 2-tiofenoakrylowego przedstawia Rys. 4.2.



Rys. 4.2. Widok komórek elementarnych dwóch polimorficznych form β i γ kwasu 2-tiofenoakrylowego.

Kryształy fazy β można uzyskać poprzez odparowanie komercyjnej substancji z roztworu dimetyloformamidu, a kryształy fazy γ poprzez powolne schładzanie roztworu etanolu bądź kwasu octowego. Podczas powolnego podgrzewania kryształów fazy β , przechodzą one w formę γ przy 130-135 °C, a kolejno topią się w 145-148°C.

Z uwagi na brak odpowiednich danych literaturowych, badania pozostałych struktur krystalicznych zostały przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w 100K, przy współpracy z Prof. *J. Kuszem* i dr *M. Nowak* z Zakładu Fizyki Kryształów w Instytucie Fizyk^{361, 362} oraz z Prof. *P.G. Jonesa* z Instytutu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Uniwersytecie w Braunschweig.³⁶³ Monokryształy **kwasu 3-tiofenoakrylowego** wyhodowano poprzez krystalizację z roztworu lodowatego kwasu octowego. Komercyjna forma **kwasu 2-tiofenoactowego** została najpierw oczyszczona przez filtrację roztworu w acetonie, a następnie rozpuszczona w eterze naftowym. Po podgrzaniu do temperatury wrzenia roztwór pozostawiono do powolnej krystalizacji. Zaś monokryształy **kwasu 3-tiofenoactowego** zostały otrzymane poprzez odparowanie komercyjnej formy związku z eteru naftowego w temperaturze pokojowej. Budowę cząsteczek w kryształach przedstawiono na Rys. 4.3.

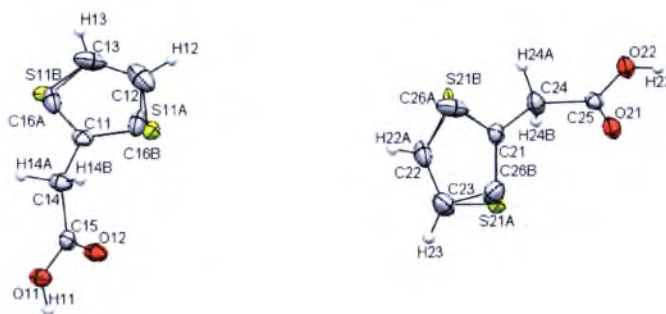
Wszystkie kryształy badanych kwasów należą do układu jednoskośnego, o grupie przestrzennej $P 2_1/c$, tożsamej z grupą punktową C_{2h}^{364} , a w ich komórkach elementarnych znajduje się osiem cząsteczek ($Z=8$). Stałe sieciowe dla komórek elementarnych wynoszą odpowiednio:

2TO: $a = 27.0630(9)\text{\AA}$, $b = 4.4520(4)\text{\AA}$, $c = 10.7811(9)\text{\AA}$, $\beta = 100.540(17)^\circ$, $V = 1277.04\text{\AA}^3$.

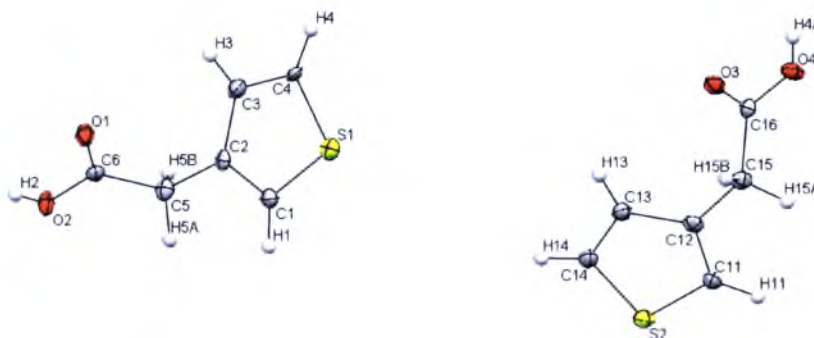
3TO: $a = 27.2999(7)\text{\AA}$, $b = 4.4849(1)\text{\AA}$, $c = 10.2513(3)\text{\AA}$, $\beta = 96.015(2)^\circ$, $V = 1248.23\text{\AA}^3$.

3TA: $a = 8.2116(3)\text{\AA}$; $b = 18.5549(6)\text{\AA}$, $c = 8.9411(3)\text{\AA}$, $\beta = 90.869(4)^\circ$, $V = 1362.15(8)\text{\AA}^3$.

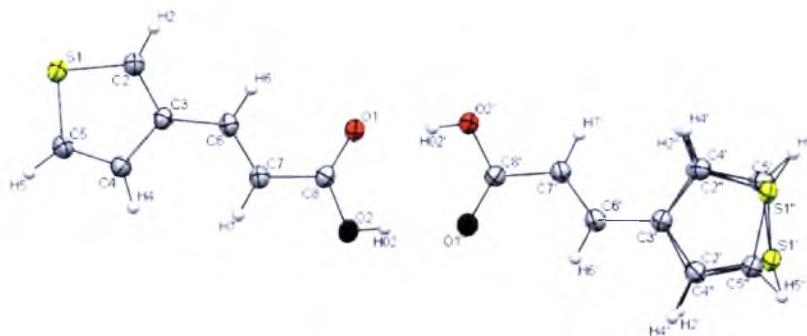
2TO



3TO



3TA



Rys. 4.3. Struktury molekuł **kwasów tiofenoctowych (2TO i 3TO) i kwasu 3-tiofenoakrylowego (3TA)** w kryształach. Atomy oznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%, atomy tlenu oznaczono kolorem czerwonym, a atomy siarki żółtym.

W kryształach **kwasów tiofenoctowych** tworzą się dwa rodzaje niezależnych, centrosymetrycznych dimerów, nie związanych ze sobą operacjami symetrii. Obie odmiany dimerów, połączone wiązaniami wodorowymi O-H...O, wykazują nieznaczną odmienność geometryczną. W sieci krystalicznej **kwasu 3-tiofenoakrylowego**, dwie molekuły omawianego związku łączą się za pomocą wiązań wodorowych (O-H...O) średniej mocy w centrosymetryczne dimery. W pojedynczym dimerze, każde z dwóch wiązań wodorowych posiada nieznacznie różniące się od siebie parametry geometrii. Ponadto w sieci krystalicznej w jednej z molekuł tworzących dimer wiązań wodorowych typu O-H...O, występują słabe

oddziaływania należące do niekonwencjonalnych wiązań wodorowych typu C–H...O, pomiędzy atomami węgla w pierścieniu tiofenowym, a atomami tlenu grupy karboksylowej wyżej położonej cząsteczki. W Tabeli 4.1 zostały opisane niektóre parametry geometrii wspomnianych dimerów.

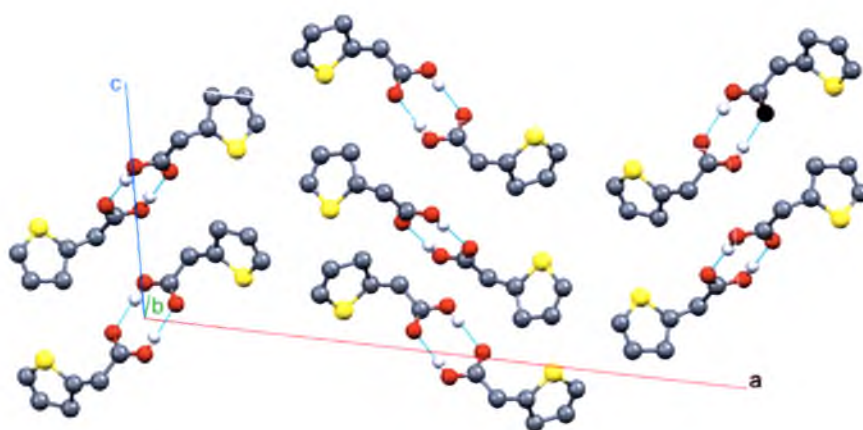
Tabela 4.1. Geometria wiązań wodorowych w kryształach kwasów tiofenoctowych (2TO i 3TO) i kwasu 3-tiofenoakrylowego (3TA) [Å, °].

2TO				
X–H...Y	d_{X-H}	$d_{H \cdots Y}$	$d_{X \cdots Y}$	$\angle_{X-H \cdots Y}$
O(11)–H(11)...O(12) [*]	0,88(2)	1,79(2)	2,6712(16)	176(18)
O(22)–H(22)...O(21) [#]	0,85(2)	1,83(2)	2,6745(17)	174(2)
Operacje symetrii: (*) -x, -y+1, -z+1; (#) -x+1, -y+1, -z.				
3TO				
O(2)–H(2)...O(1) [*]	0,69(3)	1,98(3)	2,669(2)	176(3)
O(4)–H(4A)...O(3) [#]	0,73(3)	1,92(3)	2,655(2)	177(3)
Operacje symetrii: (*) -x, -y+1, -z+2; (#) -x+1, -y+1, -z+1.				
3TA				
O(2)–H(02)...O(1')	0.816(15)	1.863(15)	2.6765(14)	175(2)
O(2')–H(02')...O(1)	0.827(15)	1.747(16)	2.5719(14)	174(2)
C(2')–H(2')...O(1') *	0.95	2.46	3.345(4)	155.7
C(4')–H(4')...O(2') #	0.95	2.43	3.353(3)	164.9
Operacje symetrii: (*) -x+2, -y, -z+2; (#) x, -y+1/2, z+1/2				

Pomiar dyfraktometryczny struktury wewnętrznej monokryształu kwasu 2-tiofenoctowego pokazał ciekawy efekt nieuporządkowania atomów siarki i węgla w pierścieniu tiofenowym w sieci krystalicznej, inny dla każdego rodzaju dimeru (Rys. 4.3-2TO). Dla pierwszego rodzaju dimeru prawdopodobieństwo wystąpienia atomu siarki w pozycji S11A wynosi 56%, a w S11B 44%, zaś w drugim dimerze w pierwszej pozycji S21A prawdopodobieństwo to jest równe 72%, a w S21B 28%. Na Rys. 4.4 przedstawiono rzut komórki elementarnej kryształu dimerów kwasu 2-tiofenoctowego z atomami siarki występującymi w pozycji A. Kąty C – S – C w sieci krystalicznej wynoszą 96.96°, 96.84°, 98.61°, 93.10°; w zależności od rodzaju dimeru oraz położenia siarki w pierścieniu. W porównaniu do kątów w takich związkach jak: kwas 2-tiofenowy (92.1°), ³⁶⁵ kwas 5-(Metoksykarbonylo)tiofeno-2-karboksylowy (90.68°), ³⁶⁶ 2-metoksytiofen (91.35°); ³⁶⁷ kąty w kwasie 2-tiofenoctowym są stosunkowo mocno rozwarte. Pierścienie tiofenu w sieci krystalicznej leżą w stosunku do płaszczyzny wiązań wodorowych pod kątem 60.02°, 61.82°, 65.70° i 64.90° (w zależności od rodzaju dimeru i położenia siarki), a w stosunku do drugiego pierścienia tiofenowego w dimerze pod odpowiednim kątem 45.05°, 44.26°, 43.05° lub 43.84°.

Tabela 4.2. Niektóre parametry geometryczne molekuly kwasu 2-tiofenooctowego [Å].

S(11A)-C(12)	1.554 (3)	S(21A)-C(23)	1.653 (2)
S(11A)-C(11)	1.657 (2)	S(21A)-C(22)	1.6932 (18)
C(16A)-C(11)	1.452 (12)	C(26A)-C(21)	1.492 (12)
C(16A)-C(13)	1.569 (13)	C(26A)-C(22)	1.523 (12)
C(16B)-C(11)	1.454 (15)	C(26B)-C(21)	1.389 (17)
C(16B)-C(12)	1.623 (15)	C(26B)-C(23)	1.639 (18)
S(11B)-C(13)	1.575 (3)	S(21B)-C(21)	1.553 (6)
S(11B)-C(11)	1.608 (3)	S(21B)-C(22)	1.557 (6)
C(12)-C(13)	1.327 (3)	C(22)-C(23)	1.346 (3)

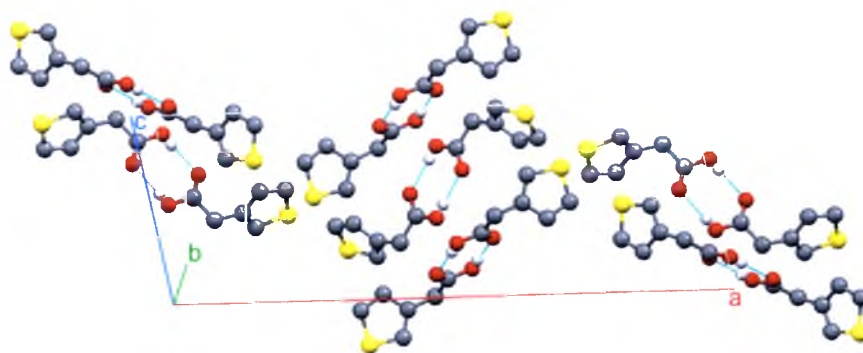


Rys. 4.4. Dimery wiązań wodorowych w sieci krystalicznej kwasu 2-tiofenooctowego z siarką w pozycji A.

W sieci krystalicznej kwasu 3-tiofenooctowego pierścienie tiofenu leżą pod dwuściennym kątem 62.84° lub 61.72° (w zależności od rodzaju dimeru) w stosunku do płaszczyzny mostków wodorowych, a ich średnie odchylenie atomów od współpłaszczyzności wynosi odpowiednio 0.0050 \AA i 0.0028 \AA . Kąty C1–S–C4 oraz C11–S2–C14 równe są adekwatnie 93.01° oraz 91.85° , podczas gdy kąt C–S–C w kwasie 3-tiofenowym wynosi aż 97.58° ³⁶⁸. Schemat dimerów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej przedstawiono na Rys. 4.5, a wybrane parametry geometryczne prezentuje Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Niektóre parametry geometryczne molekuly kwasu 3-tiofenooctowego [Å].

S(1)-C(1)	1.706 (2)	S(2)-C(14)	1.711 (2)
S(1)-C(4)	1.719 (2)	S(2)-C(11)	1.7151(15)
C(2)-C(3)	1.425 (3)	C(12)-C(13)	1.423 (3)



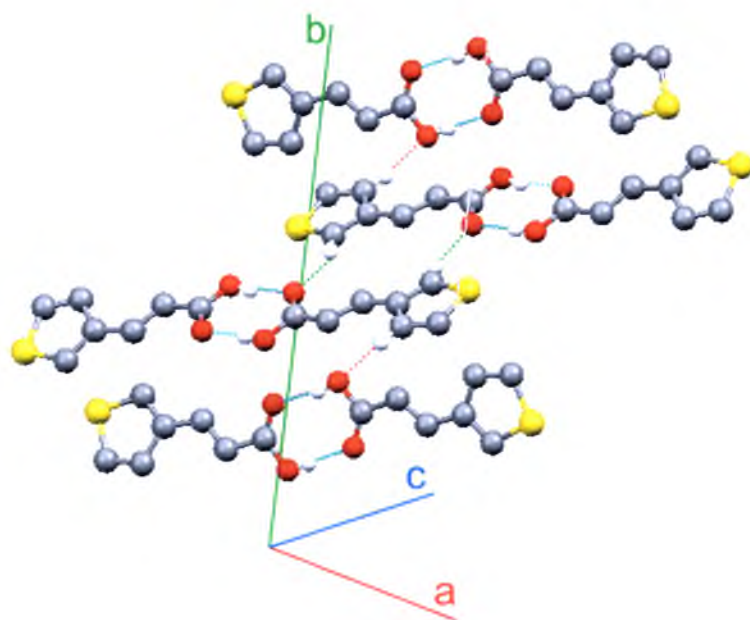
Rys. 4.5. Rzut komórki elementarnej kryształu kwasu 3-tiofenooctowego.

W sieci krystalicznej kwasu 3-tiofenoakrylowego, dwie molekuly tworzące dimer wiązań wodorowych wykazują odmienne geometrie. W molekule zawierającej atom S1, płaszczyzny pierścienia tiofenu oraz grupy karboksylowej leżą pod stosunkowo dużym kątem równym 19.26° w porównaniu do drugiej molekuly dimeru, gdzie kąt wynosi zaledwie 3.22° . Jest to zapewne spowodowane większą stabilizacją struktury tej molekuly przez słabe wiązania typu C–H...O (Rys. 4.6) Molekuła ta wykazuje również efekt nieuporządkowania atomów węgla i siarki w pierścieniu tiofenowym w sieci krystalicznej.

Największą asymetrię w pierścieniu wykazują kąty i wiązania chemiczne pomiędzy atomami siarki i węgla. Wiązanie występujące pomiędzy S1'/S1'' a C5'/C5'' jest o prawie 0.1 \AA dłuższe, niż wiązanie S1'/S1''- C2'/C2''. Geometrię molekuly kwasu 3-tiofenoakrylowego zamieszczono w Tabeli 4.4, a Rys. 4.6 przedstawia ułożenie molekuly w kryształ kwasu względem komórki elementarnej z uwzględnieniem wszystkich wiązań wodorowych, zarówno O–H...O zachodzących pomiędzy grupami karboksylowymi, jak i dwóch rodzajów oddziaływań międzycząsteczkowych C–H...O.

Tabela 4.4. Wybrane parametry geometryczne molekuly kwasu 3-tiofenoakrylowego [Å, °].

S(1)-C(2)	1.7080(14)	S(1')-C(5')	1.746(4)
S(1)-C(5)	1.7151(15)	C(2')-S(1')	1.688(4)
C(3)-C(4)	1.4295(19)	C(3')-C(4')	1.440(3)
C(8)-O(1)	1.2302(17)	C(8')-O(1')	1.2327(17)
C(8)-O(2)	1.3226(17)	C(8')-O(2')	1.3159(17)
C(2)-S(1)-C(5)	92.04(7)	C(2')-S(1')-C(5')	92.4(2)
O(1)-C(8)-O(2)	123.33(13)	O(1')-C(8')-O(2')	123.19(13)



Rys. 4.6. Projekcja sieci krystalicznej kwasu 3-tiofenoakrylowego, w której atom siarki występuje w pozycji ('), przedstawiająca dimery wiązań wodorowych O-H...O (linia niebieska) wraz ze słabymi wiązaniami wodorowymi C(2')-H(2')...O(1') zaznaczonymi przerywaną linią zieloną i C(4')-H(4')...O(2') zaznaczonymi przerywaną linią czerwoną.

4.1.2. Wyniki pomiarów widm

4.1.2.1. Badania wstępne

Wstępnie dokonano pomiarów widm w podczerwieni wiązania wodorowego roztworów, otrzymanych poprzez rozpuszczenie badanej próbki w CCl_4 (niepolarnym rozpuszczalniku). Otrzymane widma zmierzone w zakresie pasm protonowych drgań rozciągających, $\nu_{\text{O-H}}$, dimerów wiązań wodorowych badanych związków, przedstawione na Rys. 4.7, ujawniają dwugałęziową strukturę tych pasm. Gałęzie leżące przy wyższych częstościach wykazują ok. dwa razy większą intensywność niż gałęzie leżące przy niższych częstościach. Pasma leżące przy częstościach powyżej 3500 cm^{-1} odpowiadają drganiom niezasocjowanych grup O–H.

Kolejne badania, pokazane na Rys. 4.8, obejmowały pomiary widm w podczerwieni polikrystalicznych próbek w pastylkach KBr, wykonane w temperaturach 298K i 77K, jak również pomiary widm Ramana. Widma Ramana umożliwiły identyfikację częstości pochodzących od drgań rozciągających C–H w rozważanych związkach, zaburzających kształt analizowanych widm. Są to linie leżące przy odpowiednich częstościach:

2TO: 3110.11 cm^{-1} , 3090.60 cm^{-1} , 2965.06 cm^{-1} i 2911.47 cm^{-1}

3TO: 3108.07 cm^{-1} , 3063.71 cm^{-1} , 2968.92 cm^{-1} i 2908.51 cm^{-1}

2TA: 3107.60 cm^{-1} , 3090.38 cm^{-1} , 3080.68 cm^{-1} i 3010.77 cm^{-1}

3TA: 3109.54 cm^{-1} i 3038.61 cm^{-1}

4.1.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów

Kolejny etap badań spektralnych obejmował pomiary spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów badanych związków, w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu.

Widma w podczerwieni monokryształów badanych układów molekularnych zostały zmierzone dla dwóch prostopadłych względem siebie wektorów elektrycznych „E” promieniowania elektromagnetycznego spolaryzowanego. (Rys. 4.9 i Rys. 4.10) Podobnie otrzymano spolaryzowane widma monokryształów, poddanych częściowej wymianie izotopowej H/D w mostkach wodorowych. Dla tak rozcieńczonych izotopowo kryształów widma zostały zmierzone w zakresie pasm „szczątkowych” $\nu_{\text{O-H}}$ i pasm $\nu_{\text{O-D}}$. Widma spolaryzowane kryształów zostały pokazane na Rys. 4.12 i Rys. 4.13.

Wpływ temperatury na strukturę subtelnej najbardziej intensywnej składowej polaryzacyjnej pasma protonowych drgań rozciągających ν_{O-H} , dla próbek czystych izotopowo, przedstawiony został na Rys. 4.11. Dla próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem w wiązaniach wodorowych, zmiany struktury subtelnej pasm „szczątkowych” ν_{O-H} i ν_{O-D} wymuszone zmianami temperatury kryształów zaprezentowano na Rys. 4.14.

4.1.2.3. Efekty polaryzacyjne

Spolaryzowane widma monokryształów omawianych substancji wykazują obecność efektów dichroizmu liniowego „pierwszego rodzaju”, tzn. że zaobserwowane efekty polaryzacyjne, zarówno w pasmach ν_{O-H} jak i w pasmach ν_{O-D} , zależne są od orientacji wektora pola elektrycznego E promieniowania podczerwonego w warunkach eksperymentalnych, względem sieci wiązań wodorowych w badanych monokryształach. Najbardziej intensywne składowe widm w podczerwieni dla monokryształów **kwasów tiofenoctowych** zarejestrowane zostały dla polaryzacji światła podczerwonego równoległej do krawędzi a komórki elementarnej, natomiast znacznie słabszą składową widma dla wektora E prostopadłego względem krawędzi a , czyli wzdłuż krawędzi c . W przypadku monokryształu **kwasu 2-tiofenoakrylowego** zostały również zmierzone widma dla ściany „ ac ”, fazy β , również widma monokryształowe **kwasu 3-tiofenoakrylowego** zarejestrowane zostały dla ściany „ ac ”.

4.1.2.4. Efekty temperaturowe

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm w widmach dwóch **izomerów kwasu tiofenoctowego** jest porównywalny, występuje wzrost intensywności całego pasma ν_{O-H} oraz ν_{O-D} , postępujący wraz z ochłodzeniem próbki.

Analizując efekty temperaturowe dla bardziej intensywnych składowych pasm ν_{O-H} kryształów **kwasów tiofenoakrylowych**, widać znaczny wzrost intensywności części długofalowej pasm protonowych drgań rozciągających, zarówno ν_{O-H} , jak i ν_{O-D} , towarzyszący obniżeniu temperatury do temperatury ciekłego azotu. Widmo kryształów tego kwasu dalece przypomina widmo kwasu α -naftyloakrylowego (Rys. 6.7d) oraz kwasu cynamonowego (Rys. 6.1c) ³⁵⁶ pod względem obserwowanych w tych przypadkach efektów temperaturowych. Podobny efekt spektralny został zaobserwowany w przypadku związków rozcieńczonych izotopowo deuterem.

Wraz ze spadkiem temperatury występuje również wyostrenie linii widmowych oraz zwężenie pasm protonowych drgań rozciągających ν_{O-H} . Opisane efekty zauważalne są zarówno dla polikryształów, jak i dla monokrystalicznych próbek tych substancji.

4.1.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego

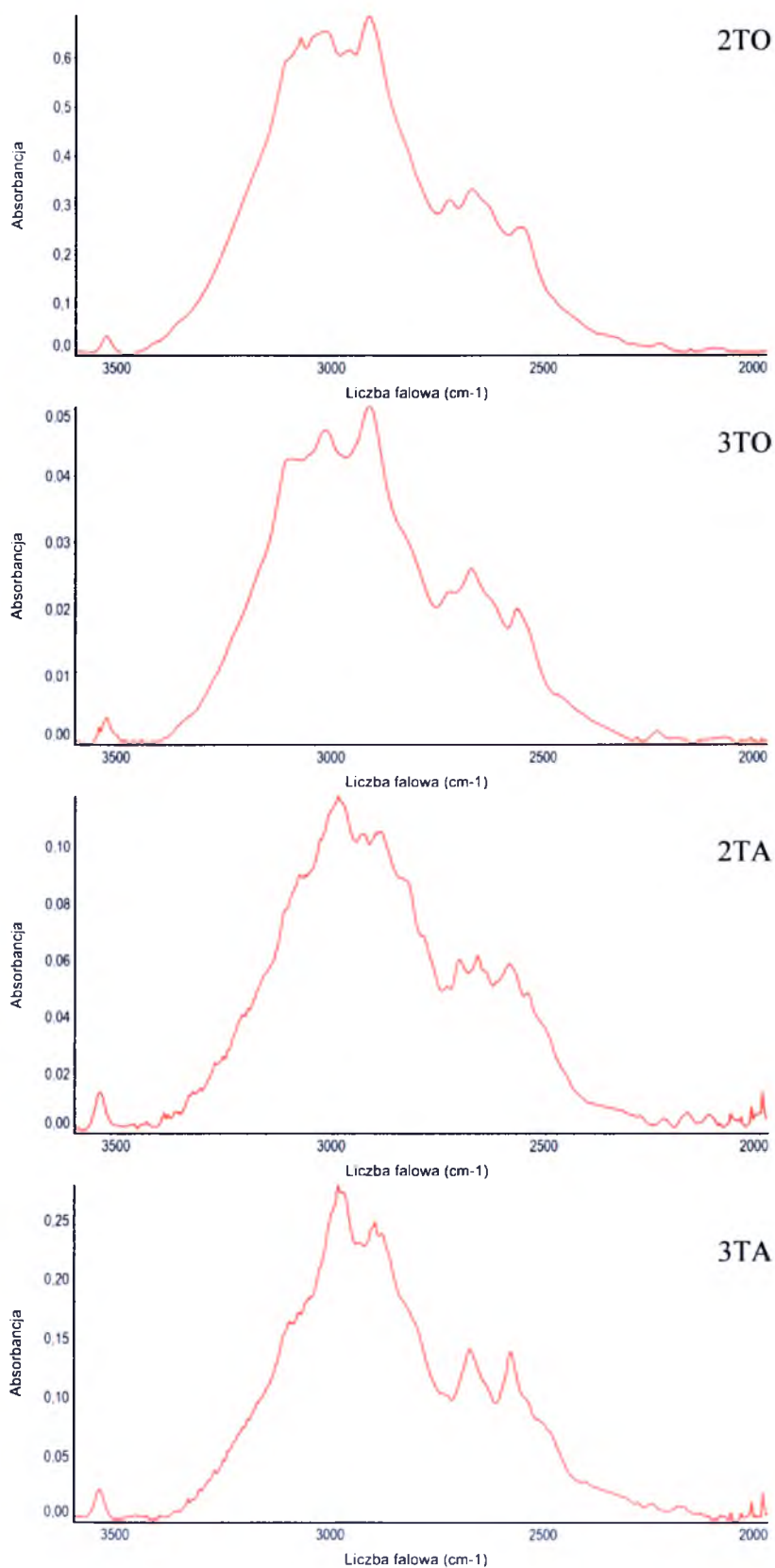
Zamiana protonów na deuterony w mostkach wodorowych w wszystkich kryształach związków powoduje powstanie w widmach w podczerwieni nowych pasm ν_{O-D} , położonych przy częstościach niższych około $\sqrt{2}$ razy od częstości pasma ν_{O-H} . Pasma omawianych związków, odpowiadające deuteronomym drganiom rozciągającym, posiadają dwugąłęziową strukturę, a ich kształt konturu powiązany jest pewną relacją z pasmem ν_{O-H} .

Dla kwasów tiofenooctowych i kwasu 2-tiofenoakrylowego uzyskano 90 procentowy stopień wymiany izotopowej H/D, a dla kwasu 3-tiofenoakrylowego wymiana izotopowa była na poziomie 75%.

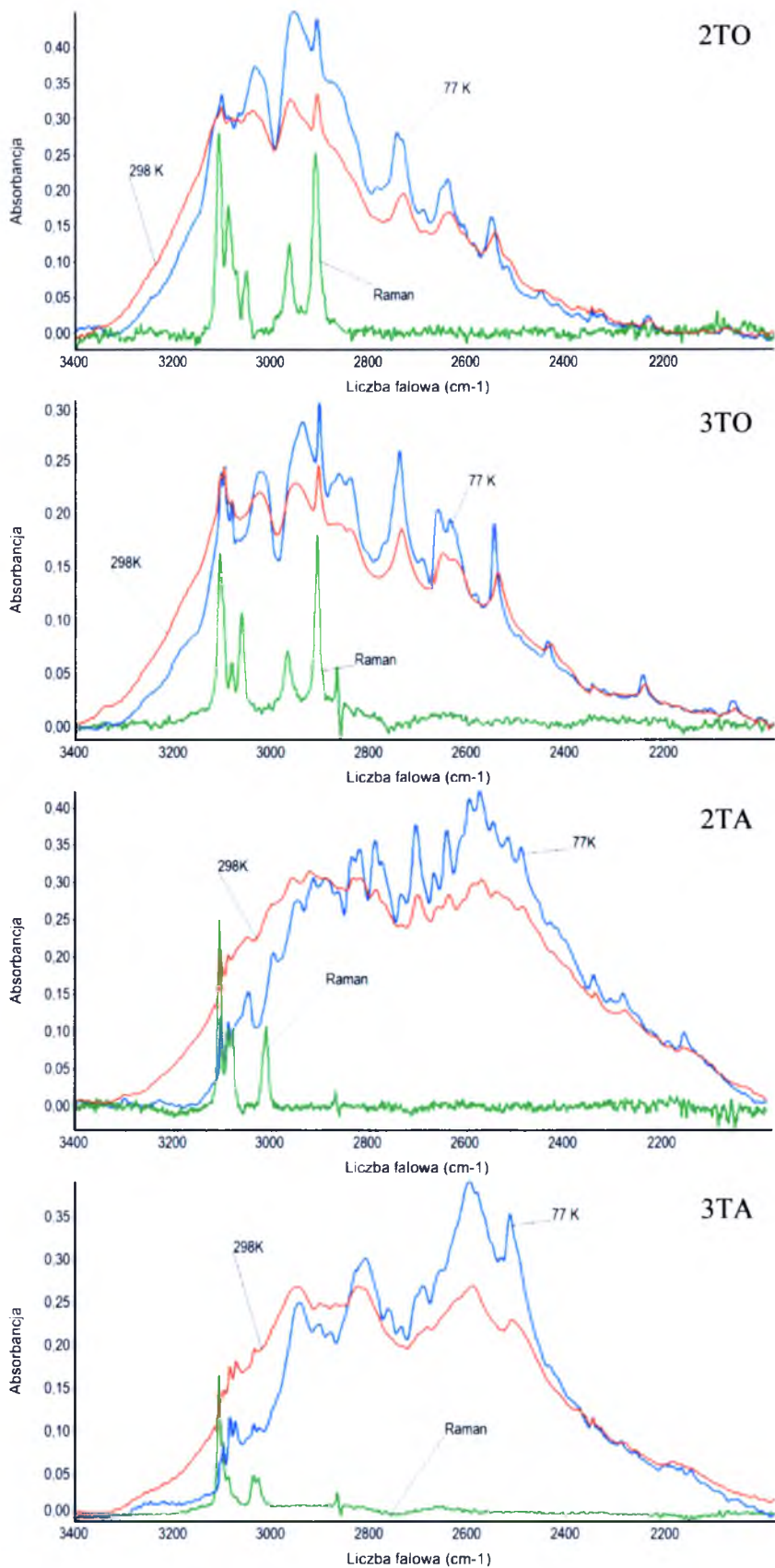
Pasma ν_{O-D} w widmach kwasów tiofenooctowych są zdecydowanie węższe od pasm ν_{O-H} , lecz wykazują jakościowo podobną podatność na wpływ zmian temperatury. Ich część długofalowa jest znacznie węższa niż krótkofalowa.

Pasma z zakresu częstości deuteronomych drgań rozciągających ν_{O-D} , zmierzone dla zdeuterowanych grup karboksylowych kwasów tiofenoakrylowych wykazują również analogiczną, anomalną wrażliwość na zmianę temperatury, co pasma ν_{O-H} w widmach ich czystych izotopowo odpowiedników. Części długofalowe tych pasm posiadają bogatą strukturę subtelną i zajmują ponad 50% ich intensywności integralnej. Kształty konturów pasm ν_{O-D} tych kwasów przypominają bardziej odpowiednie pasma kwasów d_1 -naftyloakrylowych (Rys. 6.8 d, h) niż kwasu d_1 -cynamonowego (Rys. 6.2c) ³⁵⁶.

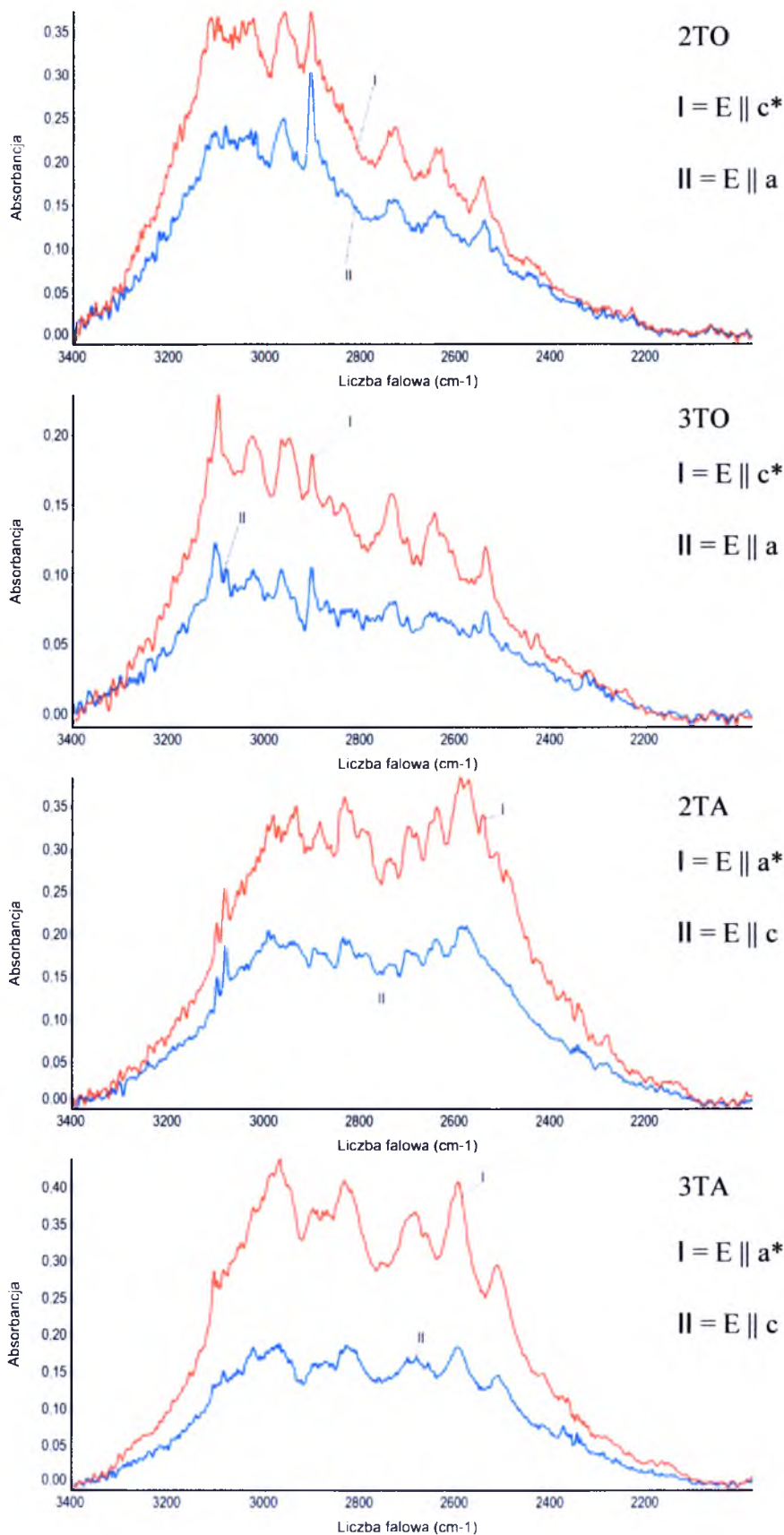
4.1.3. Otrzymane widma oscylacyjne



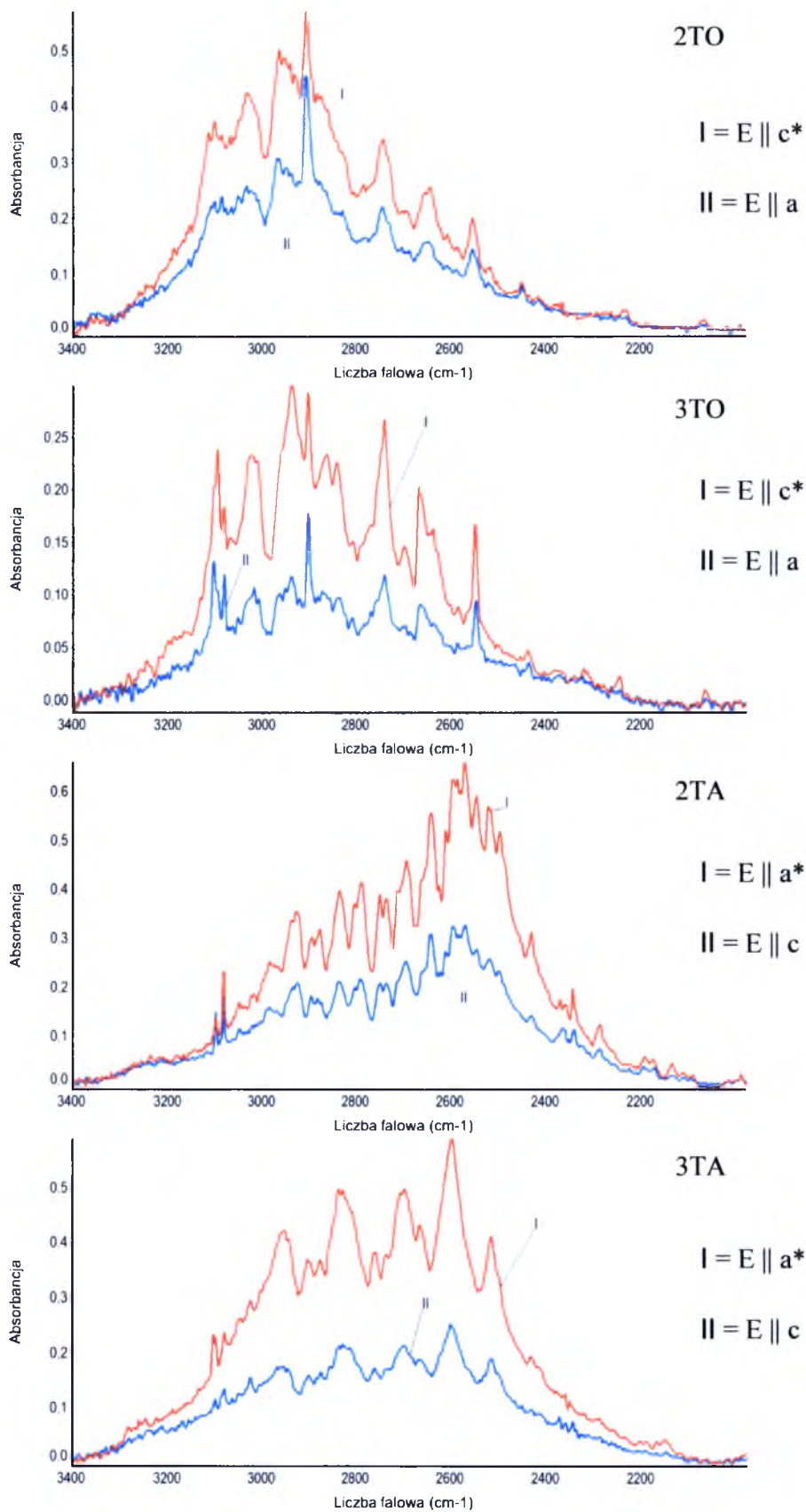
Rys. 4.7. Widma w podczerwieni kwasów tioenooctowych (2TO i 3TO) i tioenooakrylowych (2TA i 3TA) zmierzone w roztworach CCl₄ w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H}



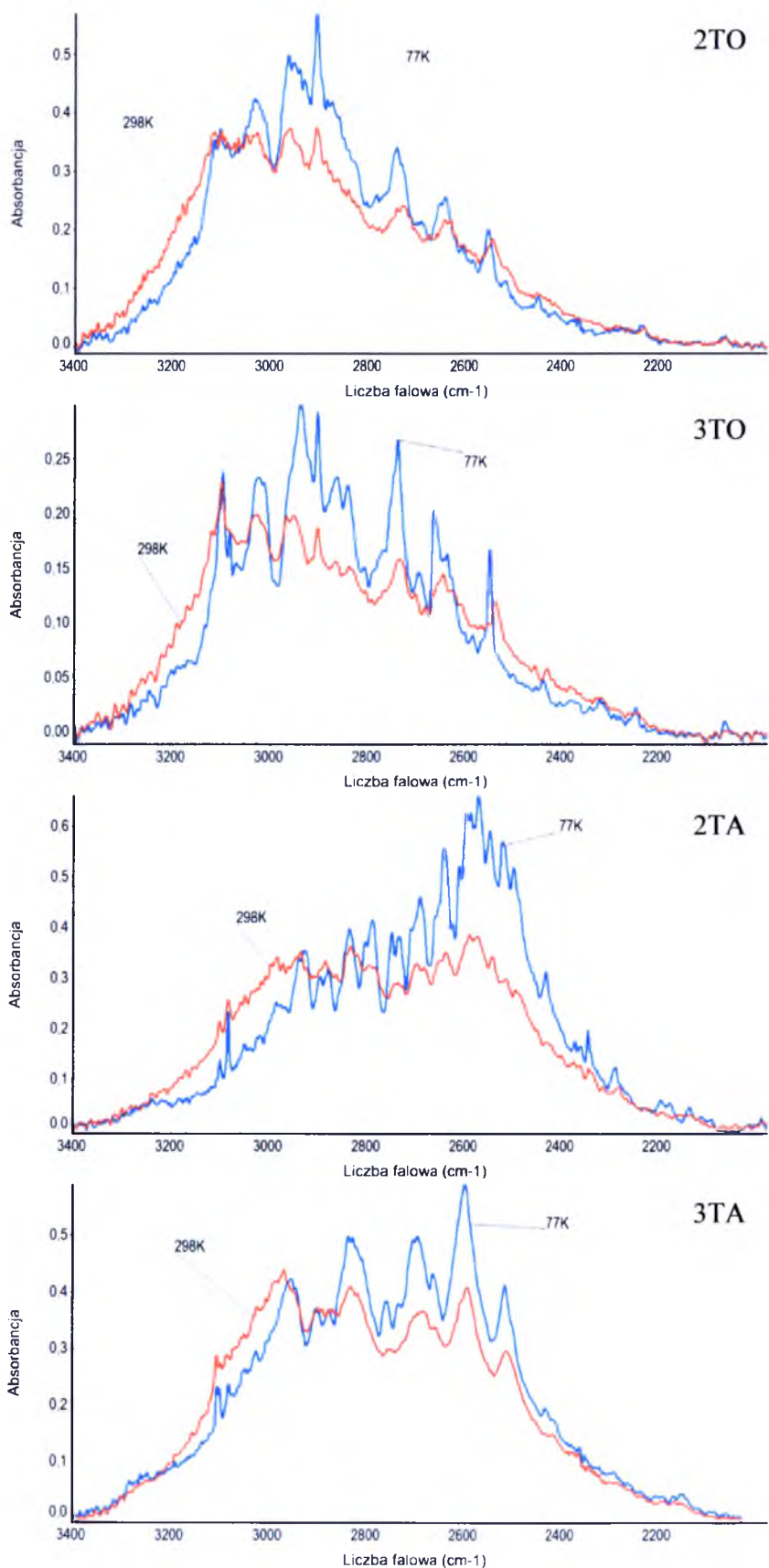
Rys. 4.8. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek (w pastylce KBr) kwasów **tiofenooctowych** (2TO i 3TO) i **tiofenoakrylowych** (2TA i 3TA), zmierzonych w temperaturze 298K i 77K oraz widma Ramana polikrystalicznych próbek, w zakresie częstości pasma ν_{O-H} i ν_{C-H} .



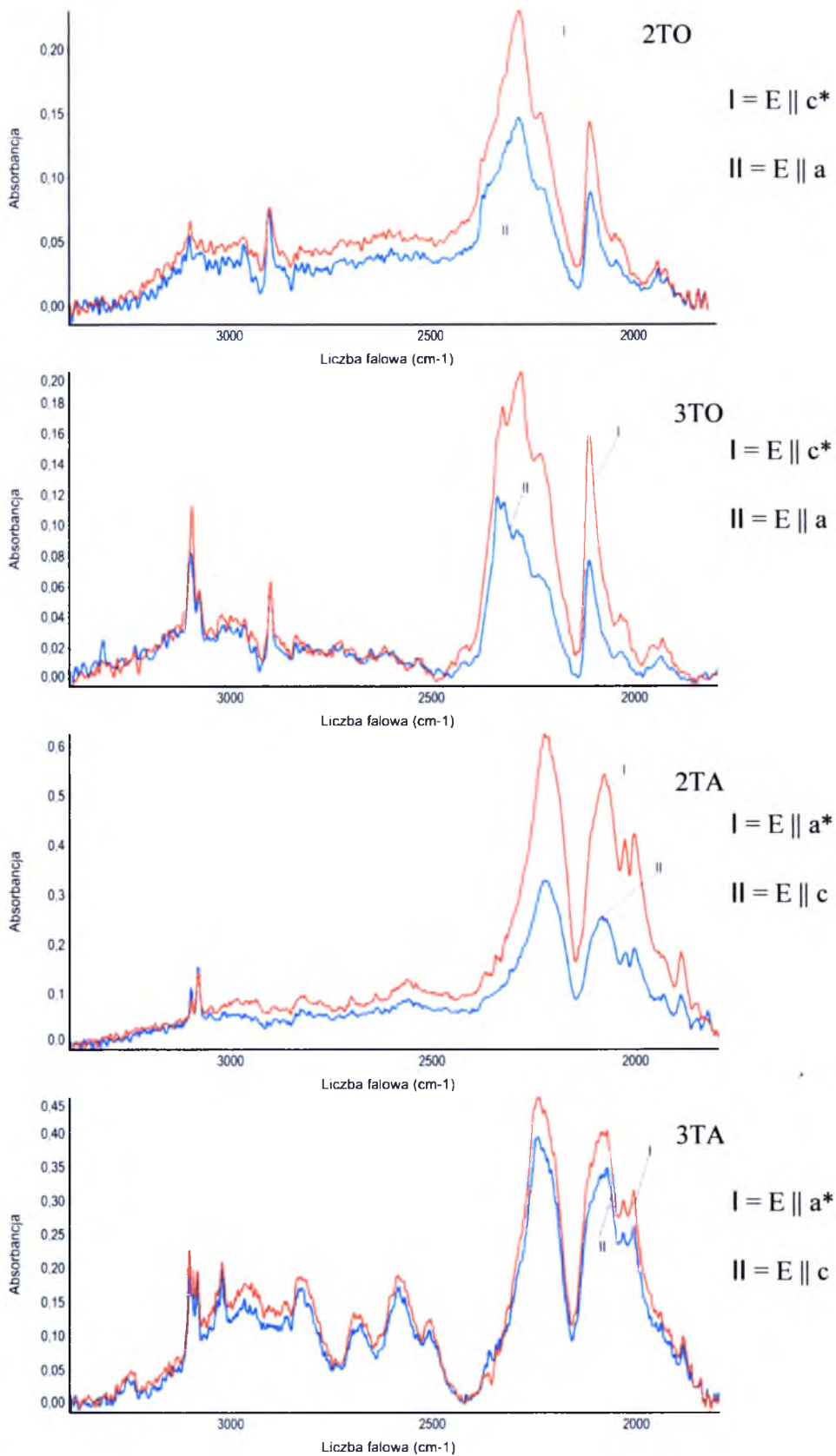
Rys. 4.9. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów kwasów tioenooctowych (2TO i 3TO) i tioenookrylowych (2TA i 3TA), zmierzone w temperaturze 298K, w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H} .



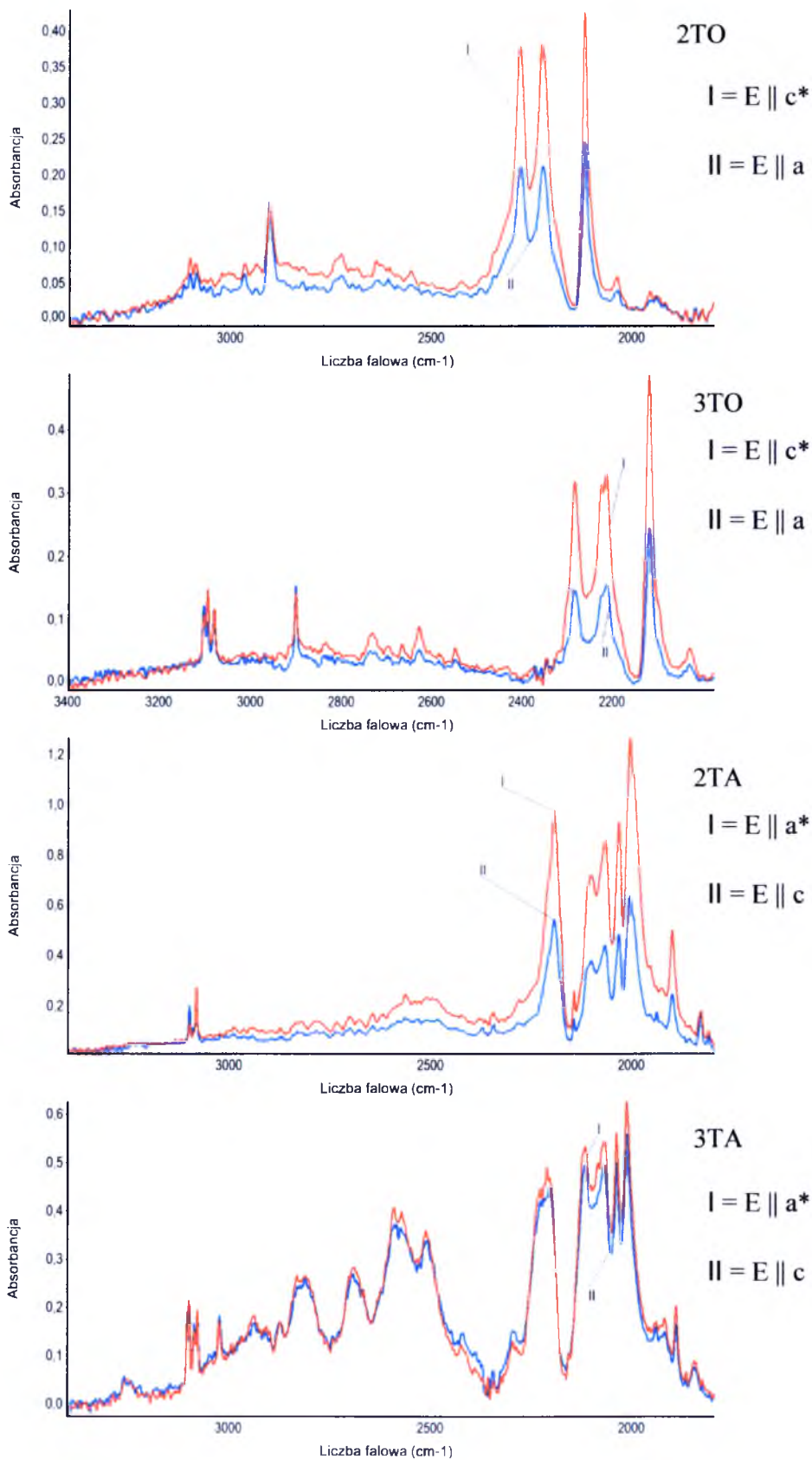
Rys. 4.10. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów kwasów tioenooctowych (2TO i 3TO) i tioenokrylowych (2TA i 3TA), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{O-H} .



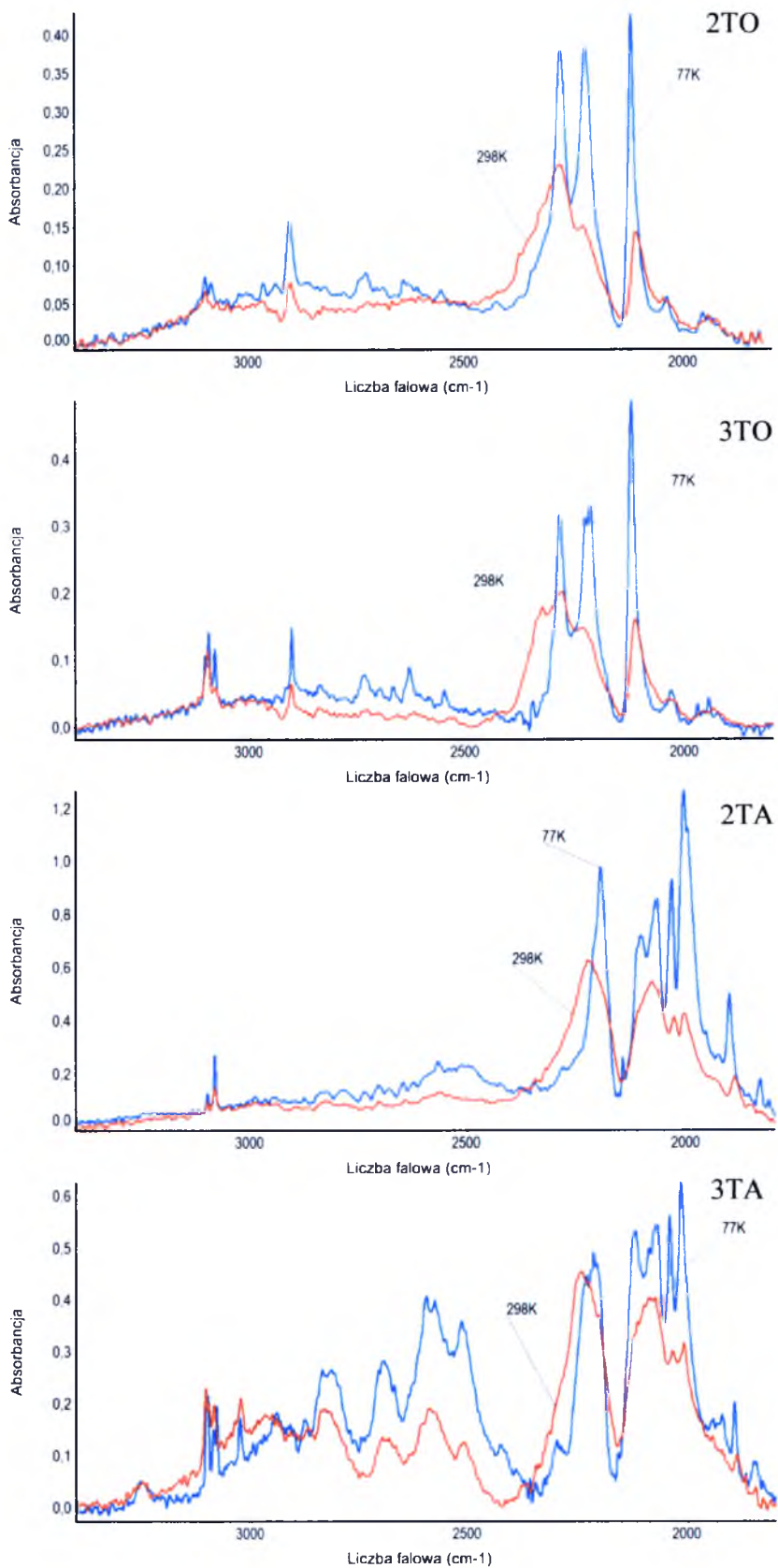
Rys. 4.11. Wpływ temperatury na bardziej intensywne komponenty spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów kwasów tiofenoctowych (2TO i 3TO) i tiofenoakrylowych (2TA i 3TA) w zakresie częstotliwości pasm ν_{O-H} .



Rys. 4.12. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych kwasów **tiefenoocetowych** (2TO {90%D, 10%H} i 3TO {90%D, 10%H}) i **tiefenoakrylowych** (2TA {90%D, 10%H} i 3TA {75%D, 25%H}), zmierzone w temperaturze 298K, w zakresie częstości pasma ν_{O-D} oraz „szczytkowego” pasma ν_{O-H} .



Rys. 4.13. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych **kwasów tifenooctowych** (2TO {90%D, 10%H} i 3TO {90%D, 10%H}) i **tifenookrylowych** (2TA {90%D, 10%H} i 3TA {75%D, 25%H}), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{O-D} oraz „szczytkowego” pasma ν_{O-H} .

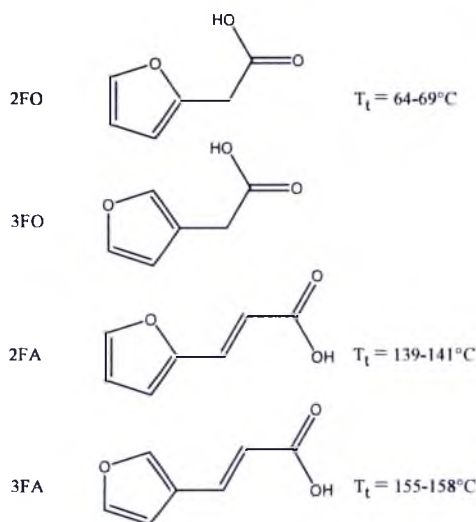


Rys. 4.14. Wpływ temperatury na bardziej intensywne komponenty spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych **kwasów tinfooctowych** (2TO {90%D, 10%H} i 3TO {90%D, 10%H}) i **tinfoakrylowych** (2TA {90%D, 10%H} i 3TA {75%D, 25%H}) w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-D} oraz „szczątkowego” pasma ν_{O-H} .

4.2. Kwasy furanooctowe i furanoakrylowe

4.2.1. Struktury krystaliczne

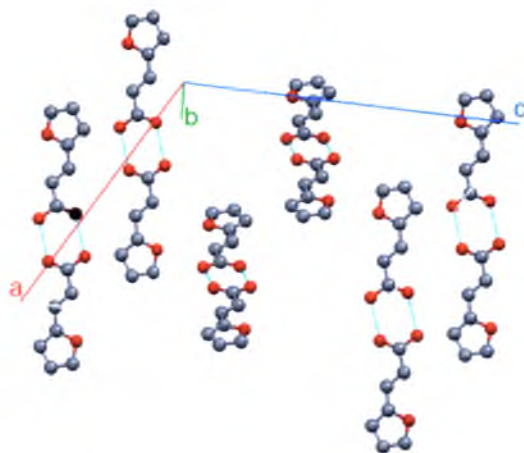
Molekuły omawianych kwasów składają się z heterocyklicznego pierścienia furanu oraz grupy octowej lub akrylowej. Wzory strukturalne tych układów przedstawiono na Rys. 4.15. Kwas 3-furanooctowy jest związkiem niedostępnym komercyjnie, w związku z tym przeprowadzono szereg prób i modyfikacji syntezy tej substancji w oparciu o różne opisane procedury. Próby te nie zakończyły się niestety sukcesem. Pozostałe omawiane kwasy są komercyjnymi, stałymi substancjami o temperaturze topnienia niższej niż 160°C.



Rys. 4.15. Wzory strukturalne cząsteczek kwasów furanooctowych (2FO i 3FO) i furanoakrylowych (2FA i 3FA) wraz z temperaturami topnienia.

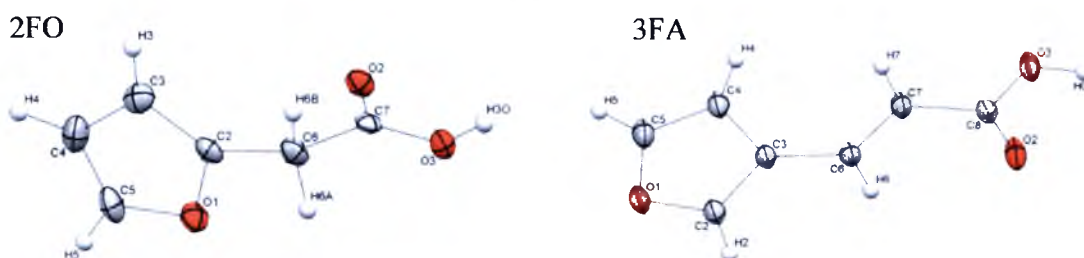
Pierwszy raz strukturę krystaliczną kwasu 2-furanoakrylowego określono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (w temperaturze pokojowej) stosunkowo dawno w 1967 roku przez *S. E. Filippakis* i *G. M. J. Schmidt*.³⁶⁹ W roku 1995 struktura krystaliczna została ponownie wyznaczona z użyciem nowocześniejszej aparatury pomiarowej przez *M. Danish*.³⁷⁰ Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym o grupie symetrii $C 2/c$ i następujących parametrach komórki: $a = 18.935(2) \text{ \AA}$; $b = 3.845(3) \text{ \AA}$; $c = 20.070(2) \text{ \AA}$; $\beta = 114.04(1)^\circ$. W komórce elementarnej występuje osiem molekuł kwasu 2-furanoakrylowego ($Z = 8$), a jej objętość wynosi 1334.46 \AA^3 .

W sieci krystalicznej omawianego związku, molekuly łączą się wiązaniami wodorowymi (O–H•••O) o średniej mocy w centrosymetryczne dimery. Charakteryzują je następujące parametry geometrii wiązań wodorowych: $d_{\text{O-H}} = 1.126 \text{ \AA}$; $d_{\text{H}\cdots\text{O}} = 1.516 \text{ \AA}$; $d_{\text{O}\cdots\text{O}} = 2.637 \text{ \AA}$; $\angle_{\text{O-H}\cdots\text{O}} = 173.17^\circ$. Rozmieszczenie dimerów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej kwasu 2-furanoakrylowego przedstawia Rys. 4.16.



Rys. 4.16. Widok komórki elementarnej w kryształzie kwasu 2-furanoakrylowego.

Strukturalne badania pozostałych kwasów, spowodowane brakiem tego typu danych w literaturze, zostały przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze 100K przez *J. Kusz i M. Nowak*³⁷¹ (2FO) oraz przez *P. G. Jones'a* (3FA). Monokryształy kwasu 2-furanooctowego wykrystalizowano z roztworu eteru naftowego, a kwasu 3-furanoakrylowego z lodowatego kwasu octowego. Budowę molekuł kwasów w kryształach przedstawiono na Rys. 4.17.



Rys. 4.17. Struktury kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasu 3-furanoakrylowego (3FA) w kryształach. Atomy oznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%, atomy tlenu oznaczono kolorem czerwonym.

Kryształy **kwasu 3-furanoakrylowego** należą do trójskośnego krystalograficznego układu o grupie symetrii przestrzennej $P(-1)$, a kryształy **kwasu 2-furanooctowego** do układu jednoskośnego o grupie symetrii przestrzennej $P2_1/c$. Parametry dla komórek elementarnych wynoszą odpowiednio:

2FO: $a = 13.0525(4) \text{ \AA}$, $b = 4.85360(1) \text{ \AA}$, $c = 9.4197(3) \text{ \AA}$,
 $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 103.832(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$,
 $V = 579.448 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$

3FA: $a = 5.8737(4) \text{ \AA}$, $b = 7.4502(6) \text{ \AA}$; $c = 8.0239(5) \text{ \AA}$;
 $\alpha = 95.451(6)^\circ$, $\beta = 106.333(6)^\circ$, $\gamma = 109.243(7)^\circ$.
 $V = 311.23(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$

Cykliczne dimery **kwasów 2-furanooctowego i 3-furanoakrylowego** związane są wiązaniami wodorowymi typu $O-H \cdots O$ o średniej mocy. W ich sieciach krystalicznych obecne są również dwa rodzaje słabych wiązań wodorowych typu $C-H \cdots O$. W przypadku sieci **kwasu 2-furanooctowego** wiązania te tworzą się pomiędzy grupami $C-H$ mostków metylenowych, a atomami tlenu grup karboksylowych sąsiadujących molekuł (Rys. 4.19). W przypadku **kwasu 3-furanoakrylowego** pomiędzy atomami węgla w pierścieniach furanu pierwszej cząsteczki i atomami tlenu grupy karboksylowej cząsteczki znajdującej się nad pierwszą cząsteczką oraz pomiędzy atomami tlenu z pierścienia furanowego i atomami węgla z pierścienia cząsteczki położonej równolegle (Rys. 4.20). Tabela 4.5 przedstawia wartości odległości pomiędzy atomami w wiązaniami wodorowych w omawianych kryształach.

Tabela 4.5. Geometria wiązań wodorowych w kryształach **kwasu 2-furanooctowego** (2FO) i **kwasu 3-furanoakrylowego** (3FA) [\AA , $^\circ$].

$X-H \cdots Y$	d_{X-H}	$d_{H \cdots Y}$	$d_{X \cdots Y}$	$\angle_{X-H \cdots Y}$
2FO				
$O(3)-H(3O) \cdots O(2)^*$	0.860 (17)	1.850 (17)	2.7088 (12)	177.2 (15)
$C(6)-H(6A) \cdots O(2)^{**}$	0.955 (16)	2.585 (16)	3.4417 (15)	149.4 (11)
$C(6)-H(6B) \cdots O(2)^\#$	0.978 (15)	2.726 (14)	3.5016 (15)	136.6 (10)
Operacje symetrii: (*)-x, -y+1, -z+1; (**)x, -y+3/2, z-1/2; (#)x, y+1, z				
3FA				
$O(3)-H(01) \cdots O(2)^*$	0.938(19)	1.686(19)	2.6228(10)	176.1(16)
$C(2)-H(2) \cdots O(2)^{**}$	0.95	2.51	3.3313(13)	145.0
$C(5)-H(5) \cdots O(1)^\#$	0.95	2.69	3.2981(12)	122.5

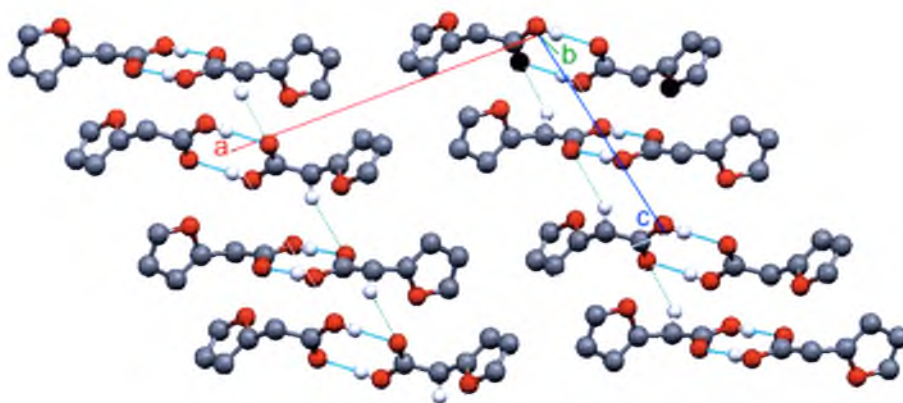
Operacje symetrii: (*) -x, -y+1, -z; (**) -x+1, -y+2, -z+1; (#) -x+3, -y+2, -z+2

Atomy tlenu leżące pomiędzy atomami węgla w pierścieniu furanowym w sieciach krystalicznych **kwasu 2-furanooctowego** oraz **3-furanoakrylowego** tworzą kąty C–O–C o podobnym rozwarciu (ok. 106°), podobnie jak kąty w związkach takich jak kwas 2-furanoakrylowy,^{369, 370} czy izomery kwasu furanowego^{357, 372}. Kąty te są stosunkowo mocno rozwarłe w porównaniu z ich tiofenowymi odpowiednikami. (Rozdział 4.1.1). Kąty O–C–O grup karboksylowych również są zbliżone do siebie. (ok. 123°). Pierścienie furanu należące do dimeru wiązań wodorowych **kwasu 2-furanooctowego** leżą na równoległych płaszczyznach i tworzą z płaszczyzną cyklu wiązań wodorowych (COOH₂) 83.82° kąt dwuścienny. W kryształach **kwasu 3-furanoakrylowego** pierścienie furanu również leżą na równoległych płaszczyznach tworząc z płaszczyzną mostków wodorowych znacznie ostrzejszy kąt dwuścienny o wymiarach 14.57°.

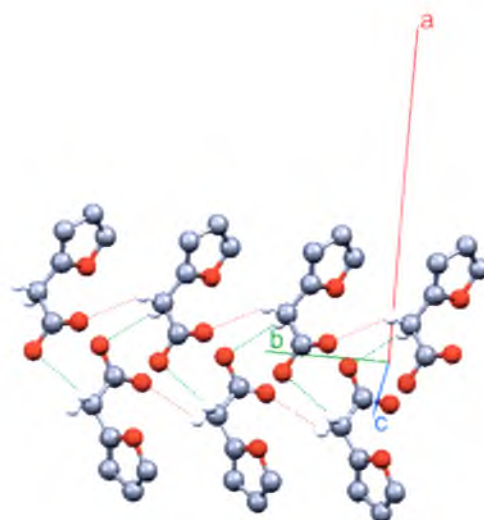
Tabela 4.6 prezentuje wybrane parametry geometryczne molekuł. Na Rys. 4.18 - Rys. 4.20 przedstawiono rozkład molekuł w sieci krystalicznej **kwasu 2-furanooctowego** i **3-furanoakrylowego** z zaznaczonymi granicami komórek elementarnych. Na rysunkach zostały również zaznaczone wszystkie wiązania wodorowe zachodzące pomiędzy molekułami w sieci.

Tabela 4.6. Niektóre parametry geometryczne molekuł **kwasu 2-furanooctowego** (2FO) i **kwasu 3-furanoakrylowego** (3FA) [Å].

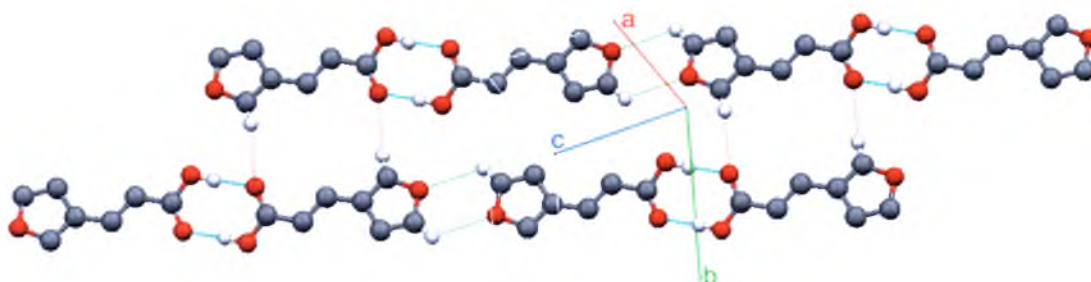
2FO		3FA	
O(1)-C(2)	1.373 (1)	O(1)-C(2)	1.3602 (1)
O(1)-C(5)	1.369 (2)	O(1)-C(5)	1.3708 (1)
C(5)-C(4)	1.337 (2)	C(5)-C(4)	1.3502 (1)
C(4)-C(3)	1.429 (2)	C(4)-C(3)	1.4376 (1)
C(3)-C(2)	1.343 (2)	C(3)-C(2)	1.3629 (1)
C(7)-O(3)	1.316 (2)	C(8)-O(3)	1.3196 (1)
C(7)-O(2)	1.222 (1)	C(8)-O(2)	1.2308 (1)
C(2)-C(6)	1.481 (2)	C(3)-C(6)	1.4442 (1)
C(6)-C(7)	1.506 (2)	C(6)-C(7)	1.3394 (1)
		C(7)-C(8)	1.4671 (1)



Rys. 4.18. Rozmieszczenie dimerów wiązań wodorowych O–H...O (linie niebieskie) kwasu 2-furanooctowego w kryształach z zaznaczonymi słabymi wiązaniami typu C(6)–H(6A)...O(2) (linie zielone).



Rys. 4.19. Projekcja słabych wiązań wodorowych C–H...O w kryształach kwasu 2-furanooctowego (linie zielone - C(6)–H(6A)...O(2), czerwone - C(6)–H(6B)...O(2)).



Rys. 4.20. Ułożenie molekuł w kryształach kwasu 3-furanoakrylowego z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi (linie niebieskie - O–H...O, czerwone - C(2)–H(2)...O(2), zielone - C(5)–H(5)...O(1)).

4.2.2. Wyniki pomiarów widm

4.2.2.1. Badania wstępne

Widma w podczerwieni mostków wodorowych roztworów kwasów furanoakrylowych i kwasu 2-furanooctowego w czterochlorku węgla (CCl_4) przedstawiono na Rys. 4.21. Widma te przejawiają standardową, dwugałęziową strukturę pasm z zakresu protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{O-H}}$, a stosunek gałęzi krótkofalowej do długofalowej wynosi 2:1. Przy częstościach powyżej 3500 cm^{-1} widoczne są pasma od drgań wolnych grup O–H.

Kolejne badania własności spektralnych polegały na pomiarze w podczerwieni polikrystalicznych próbek zmierzonych techniką pastylek KBr, w temperaturze pokojowej oraz ciekłego azotu (Rys. 4.22). Na widma naniesiono także widma Ramana, w celu identyfikacji częstości drgań rozciągających C–H w analizowanych widmach podczerwonych. W widmach odczytano odpowiednie linie:

2FO: 3146.43 cm^{-1} , 3123.62 cm^{-1} , 3111.74 cm^{-1} , 2982.80 cm^{-1} i 2945.17 cm^{-1}

2FA: 3147.94 cm^{-1} , 3127.06 cm^{-1} i 3036.29 cm^{-1}

3FA: 3149.99 cm^{-1} , 3113.35 cm^{-1} , 3030.67 cm^{-1} i 2868.42 cm^{-1}

4.2.2.2. Pomiary spolaryzowanych widm monokryształów

Widma monokryształów badanych kwasów zmierzone zostały dla dwóch prostopadłych względem siebie kierunków polaryzacji światła podczerwonego w temperaturze pokojowej oraz ciekłego azotu (Rys. 4.23 - Rys. 4.24). Analogicznie zarejestrowano widma dla związków rozcieńczonych izotopowo (Rys. 4.26 - Rys. 4.27).

Widma w podczerwieni przedstawiające wpływ zmian temperatury otoczenia na strukturę subtelną najbardziej intensywnych składowych polaryzacyjnych pasm protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{O-D}}$ zaprezentowano dla czystych próbek na Rys. 4.25, oraz dla rozcieńczonych izotopowo na Rys. 4.28.

4.2.2.3. Efekty polaryzacyjne

Przedstawione efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów **kwasów furanoakrylowych i kwasu 2-furanooctowego** są typowe dla efektów „pierwszego rodzaju”. Widma **kwasu 2-furanooctowego i 2-furanoakrylowego** zmierzone w temperaturze pokojowej oraz ciekłego azotu przedstawiają ścianę „ac”, natomiast dla **kwasu 3-furanoakrylowego** dokonano pomiaru ściany „ab”. Spostrzeżone efekty polaryzacyjne występują w paśmie z zakresu zarówno protonowych, jak i deuteronowych drgań rozciągających (ν_{O-H} i ν_{O-D}).

4.2.2.4. Efekty temperaturowe

Na podstawie analizy Rys. 4.25 i Rys. 4.28 można zauważyć, iż obniżenie temperatury do 77K w monokrystalicznych próbkach **kwasów furanoakrylowych** powoduje podobny wzrost intensywności części długofalowej pasm protonowych drgań rozciągających ν_{O-H} , co w omówionych w Rozdziale 4 widmach kwasów tiofenoakrylowych. Porównywalny efekt widoczny jest w próbkach polikrystalicznych.

Wydaje się, iż efekty temperaturowe **kwasów furanoakrylowych** plasują się pomiędzy bardzo dużym efektem w widmie kwasu 2-tiofenoakrylowego, a nieco słabszym w widmie jego izomeru 3.

Efekt temperaturowy w widmie **kwasu 2-furanooctowego** wydaje się natomiast być jeszcze mniejszy niż w przypadku kwasów tiofenooctowych. Część długofalowa widma nie wykazuje nawet minimalnego wzrostu wraz z obniżeniem temperatury.

We wszystkich widmach, wraz z obniżeniem temperatury kryształów, widoczne jest także wyostrenie linii widmowych oraz zwężenie pasm protonowych drgań rozciągających.

W zakresie pasm ν_{O-D} dla rozcieńczonych izotopowo omawianych kwasów zaobserwowany został podobny efekt temperaturowy.

4.2.2.5. Efekty rozcieńczenia izotopowego

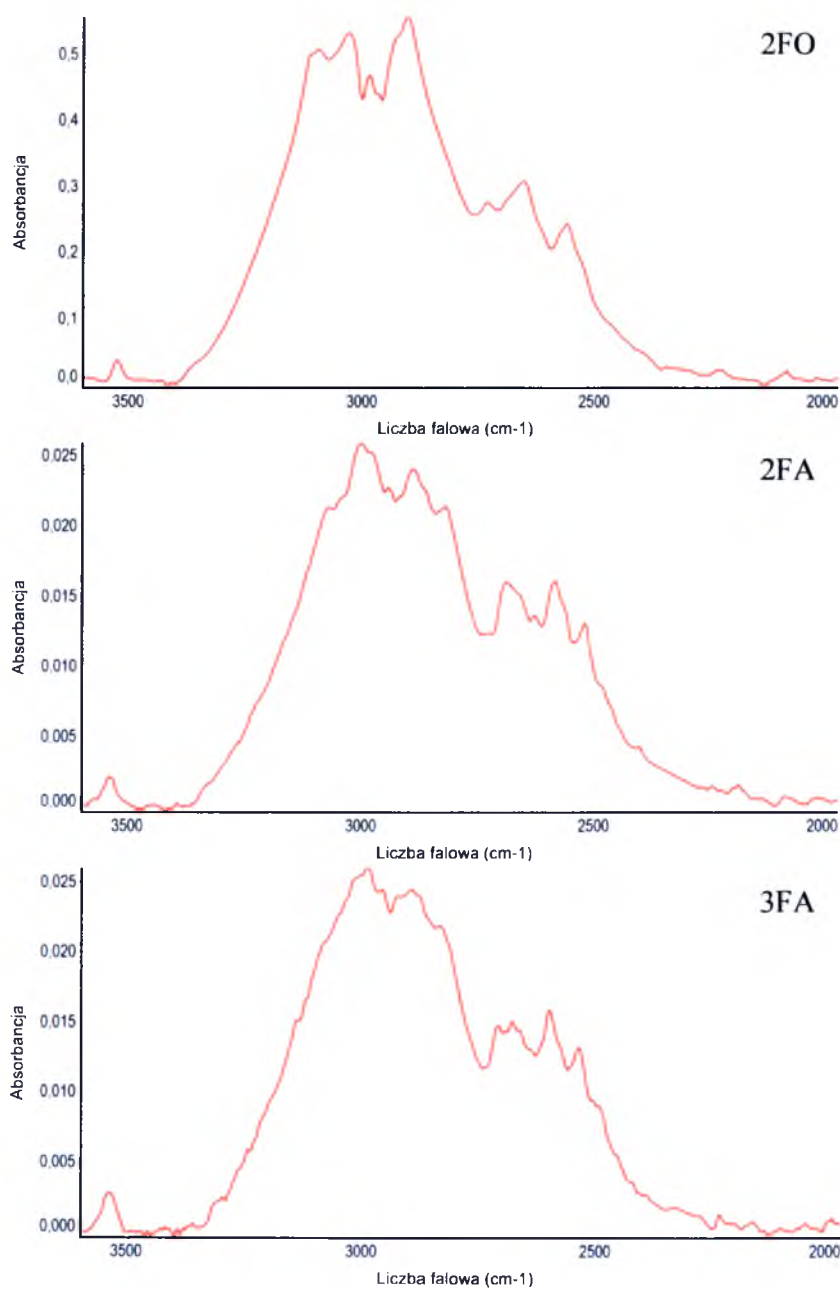
Dla kwasu 2-furanooctowego otrzymano wymianę izotopową H/D w grupie karboksylowej na poziomie 90%. W przypadku monokryształów kwasów furanoakrylowych otrzymanie próbek o tak dużym stężeniu deuteru nie było możliwe, ponieważ podczas stapiania próbek, deuter ulegał wymianie z powrotem na wodór. Dla tych kwasów zawartość deuteru w grupie karboksylowej była na poziomie 20%.

Analiza widm w podczerwieni, rozważanych układów molekularnych rozcieńczonych izotopowo deuterem, pozwala zauważyć znów dwugąźziową naturę pasm ν_{O-D} . Widma w zakresie deuteronowych drgań rozciągających przejawiają również porównywalną z układami niezdeuterowanymi zależność od temperatury.

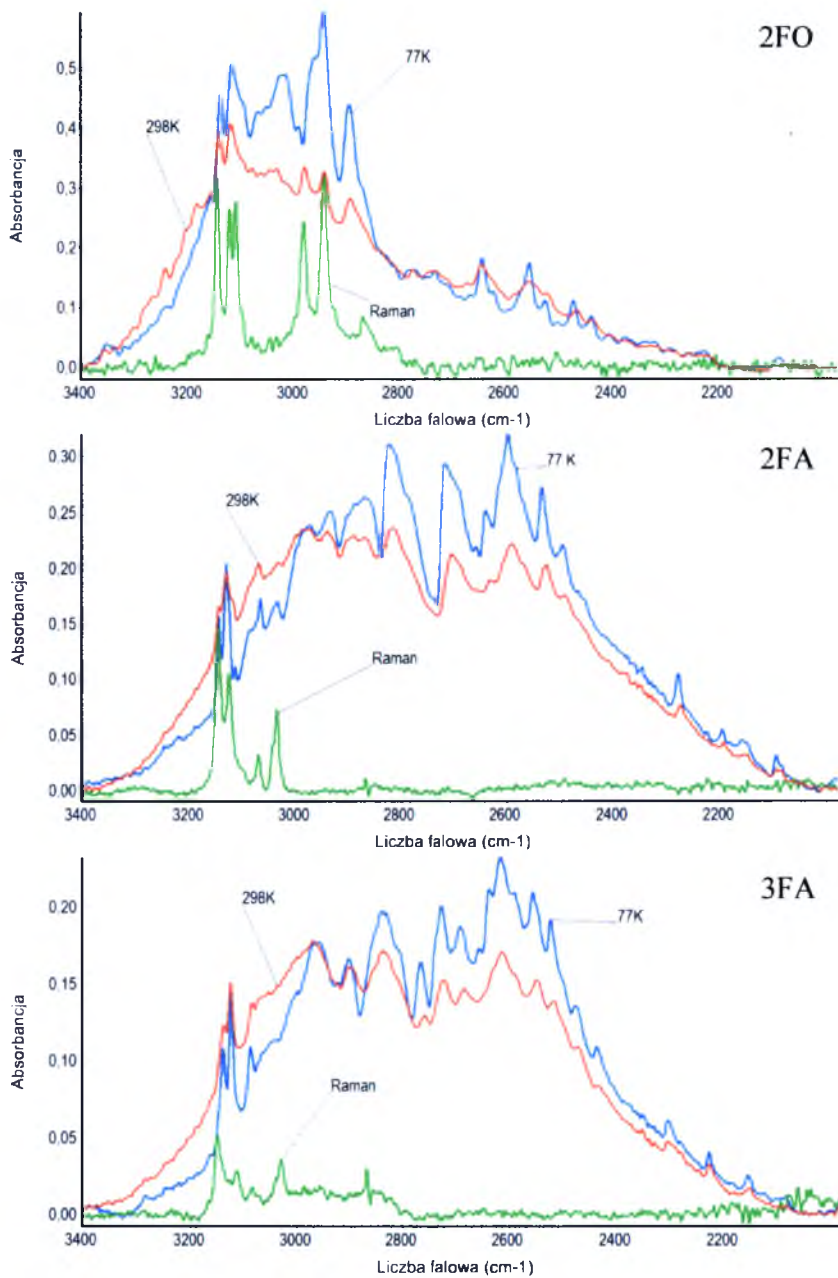
W widmie kwasu 2-furanooctowego część długofalowa jest wąskim, pojedynczym pasmem, w niczym nie przypominającym szerokiej części długofalowej kwasów furanoakrylowych.

Widmo deuteronowe kwasu 2-furanoakrylowego przypomina kształtem oraz podatnością na temperaturę pasmo ν_{O-D} kwasu d₁-cynamonowego (Rys. 6.2c) ³⁵⁶, natomiast pasmo ν_{O-D} kwasu 3-furanoakrylowego - ze swoją bardziej złożoną strukturą części długofalowej - przypomina widma kwasu α -d₁-naftyloakrylowego (Rys. 6.8 d).

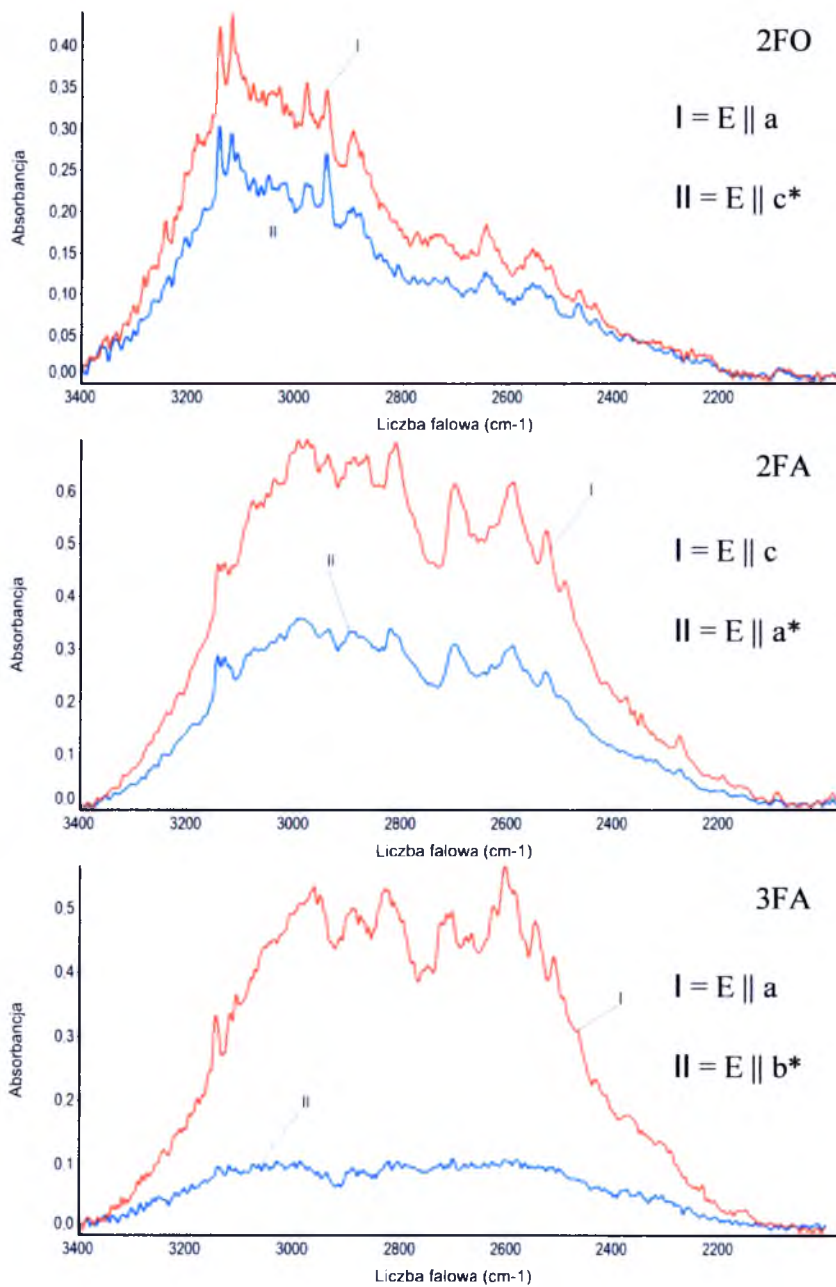
4.2.3. Wyniki badań eksperymentalnych



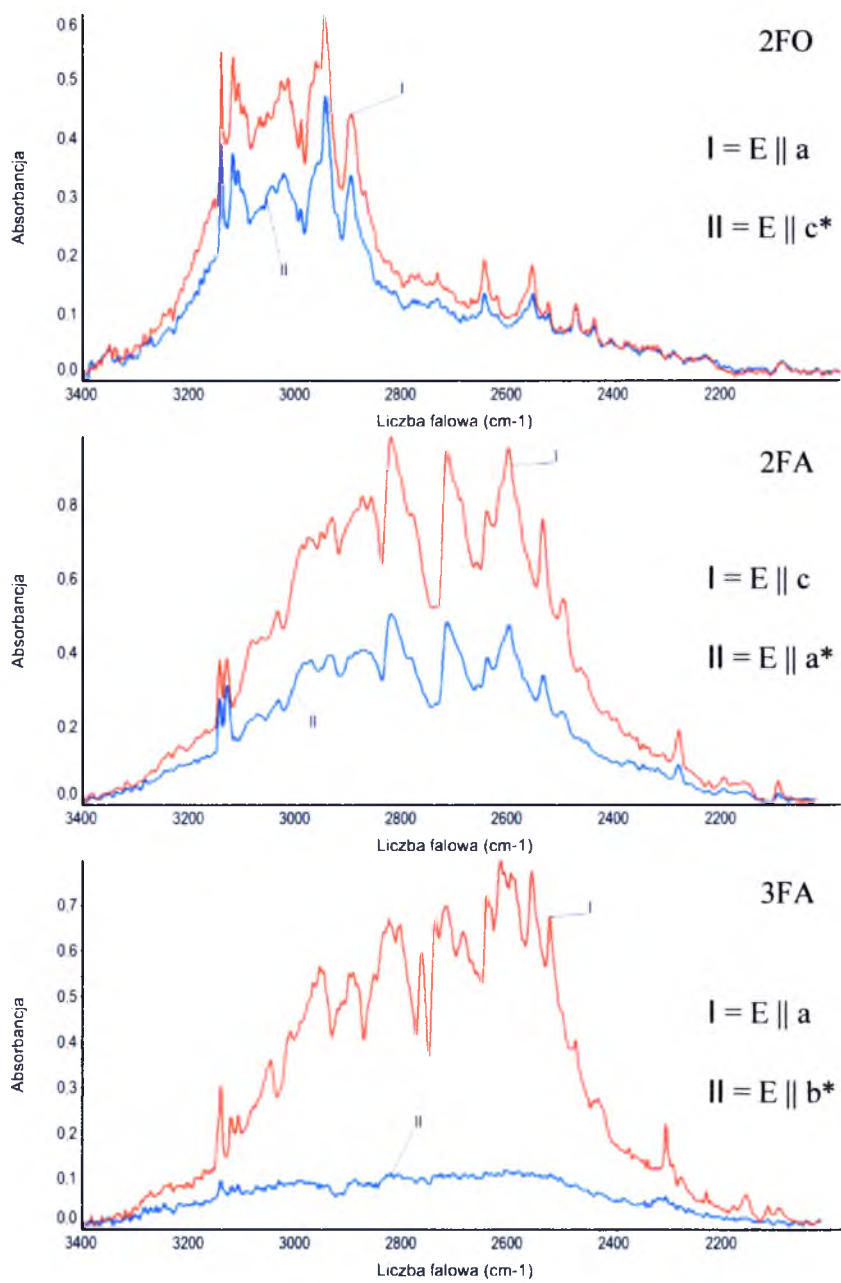
Rys. 4.21. Widma w podczerwieni kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasów furanoakrylowych (2FA i 3FA) zmierzone w roztworach CCl₄ w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H}



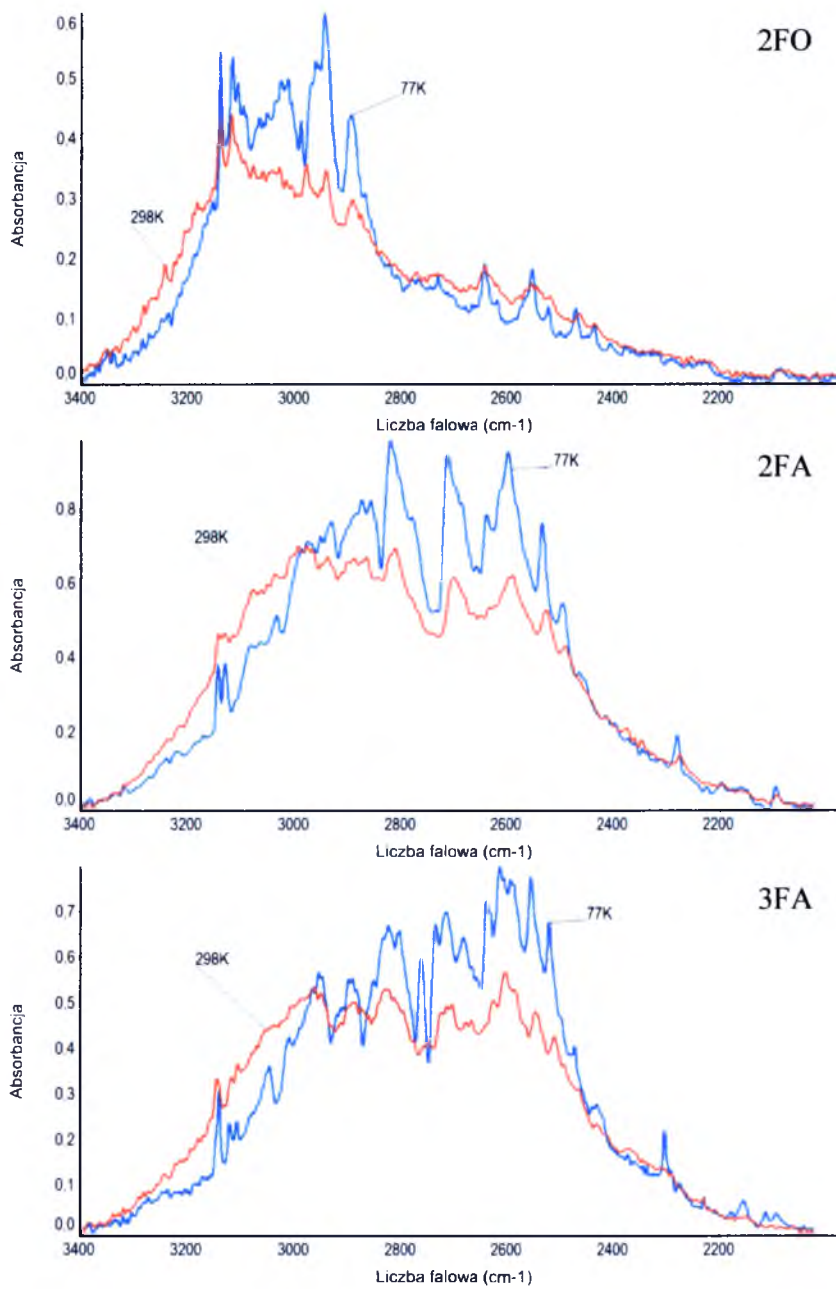
Rys. 4.22. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek (w pastylce KBr) **kwasu 2-furanooctowego (2FO)** i **kwasów furanoakrylowych (2FA i 3FA)**, zmierzonych w temperaturze 298K i 77K oraz widma Ramana polikrystalicznych próbek, w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H} i ν_{C-H} .



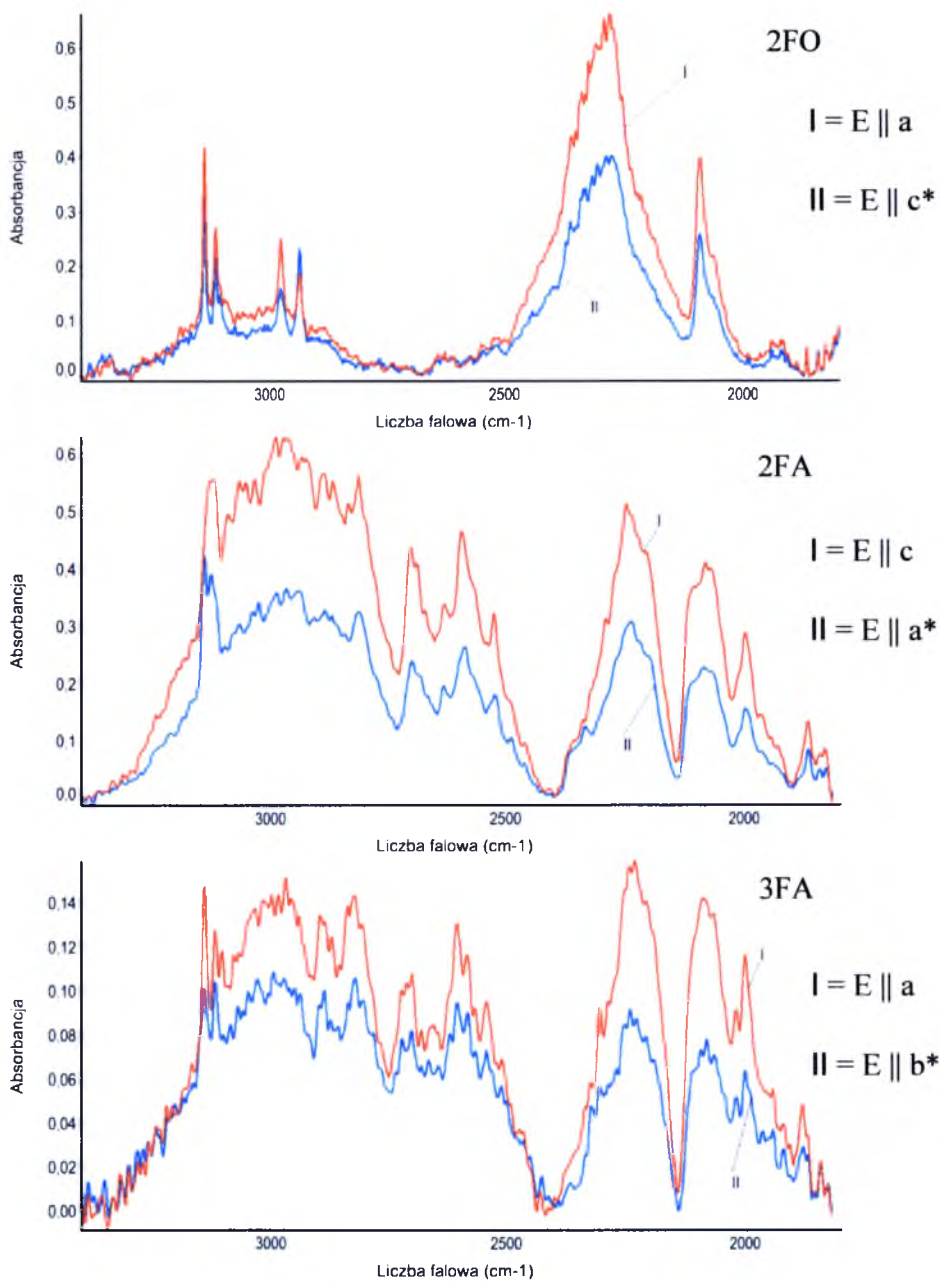
Rys. 4.23. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasów furanoakrylowych (2FA i 3FA), zmierzone w temperaturze 298K, w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H} .



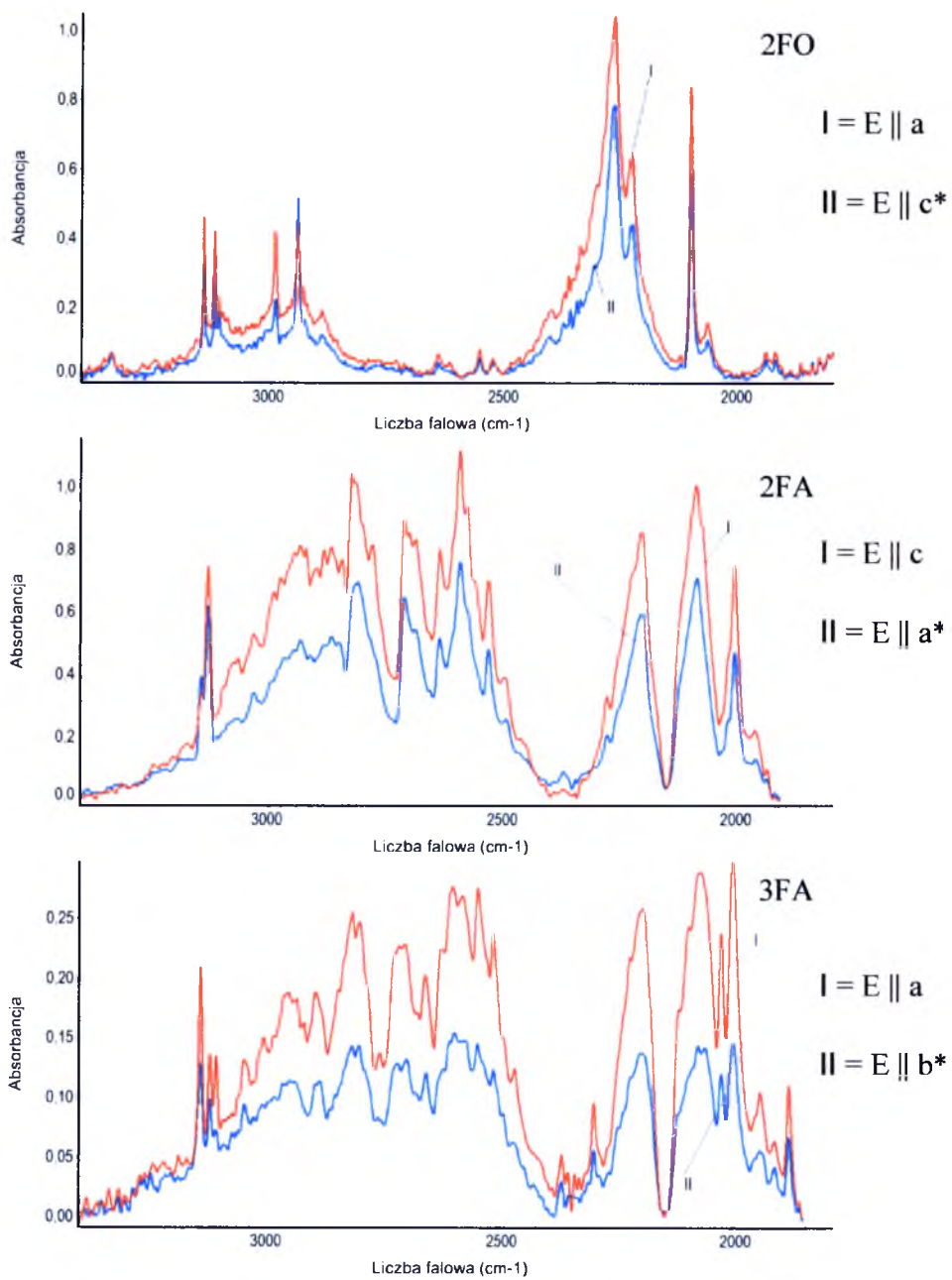
Rys. 4.24. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasów furanoakrylowych (2FA i 3FA), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-H} .



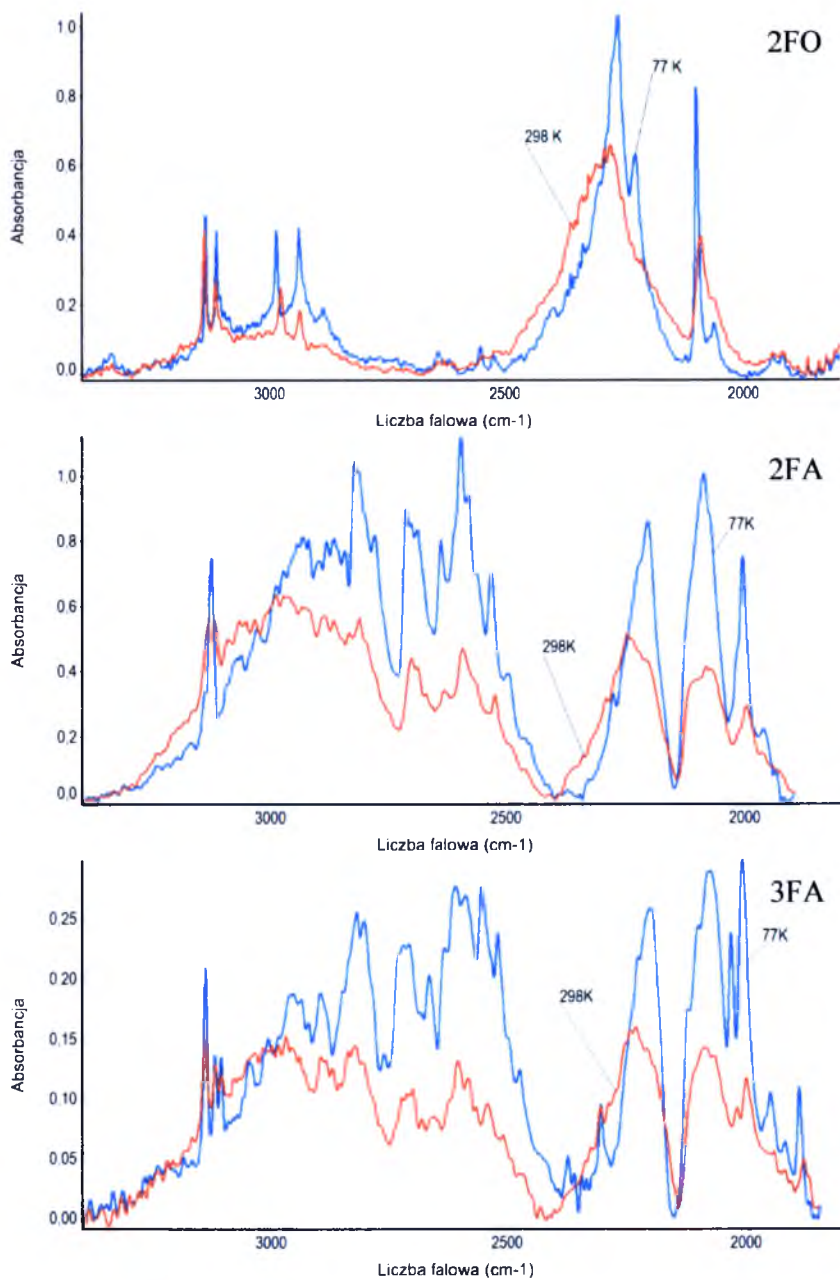
Rys. 4.25. Wpływ temperatury na bardziej intensywne komponenty spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasów furanoakrylowych (2FA i 3FA) w zakresie częstotliwości pasm ν_{O-H} .



Rys. 4.26. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych **kwasy 2-furanooctowego** (2FO {90%D, 10%H}) i **kwasy furanoakrylowych** (2FA {20%D, 80%H}) i 3FA{20%D, 80%H}), zmierzone w temperaturze 298K, w zakresie częstości pasma ν_{O-D} oraz „szczętkowego” pasma ν_{O-H} .



Rys. 4.27. Spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych kwasu 2-furanoctowego (2FO {90%D, 10%H}) i kwasów furanoakrylowych (2FA {20%D, 80%H}) i 3FA{20%D, 80%H}), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-D} oraz „szczątkowego” pasma ν_{O-H} .



Rys. 4.28. Wpływ temperatury na bardziej intensywne komponenty spolaryzowanych widm w podczerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych kwasu 2-furanoctowego (2FO {90%D, 10%H}) i kwasów furanoakrylowych (2FA {20%D, 80%H}) i 3FA {20%D, 80%H}) w zakresie częstotliwości pasma ν_{O-D} oraz „szczątkowego” pasma ν_{O-H} .

4.3. Analiza wyników badań dotyczących pochodnych octowych i akrylowych kwasów furanowych i tiofenowych

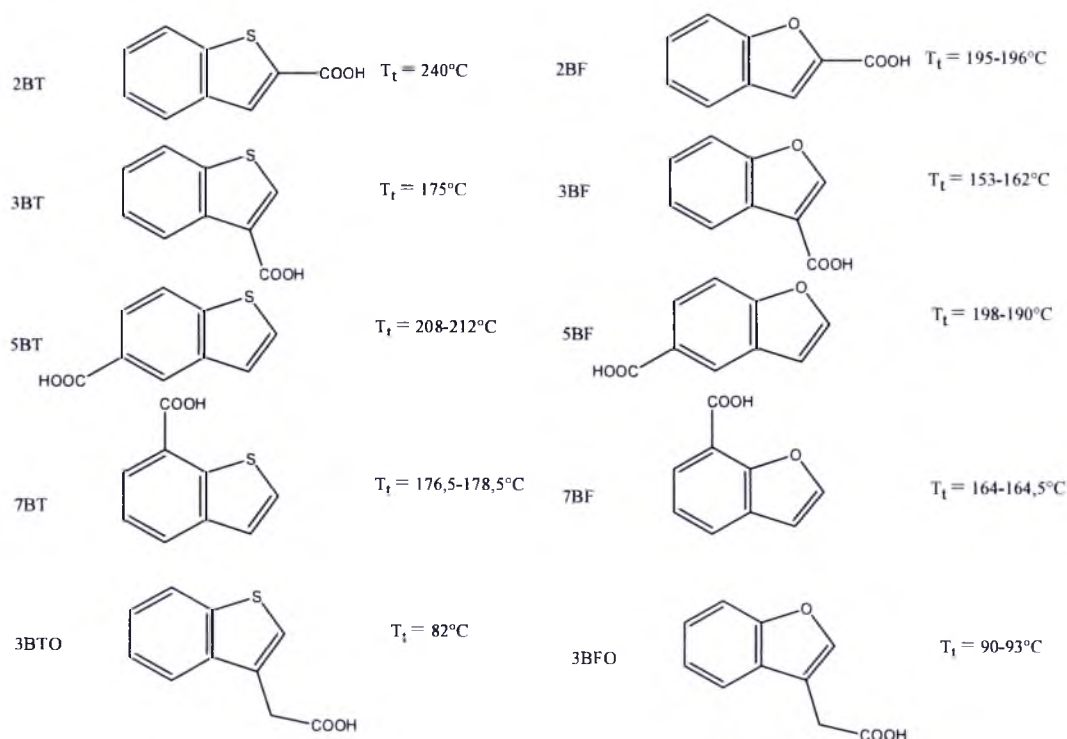
Pasma protonowych drgań rozciągających ν_{O-H} , w widmach **kwasów tiofenoctowych i kwasu 2-furanoctowego**, cechują się małą intensywnością gałęzi długofalowej w stosunku do intensywności gałęzi krótkofalowej. Intensywność długofalowej gałęzi nieznacznie wzrasta w skutek obniżania temperatury. Efekt ten jest zdecydowanie odmienny w porównaniu z własnościami spektralnymi pasm ν_{O-H} kwasów tiofenowych^{358, 359} i furanowych,³⁵⁷ podobny jest natomiast do analogicznych efektów w widmach kwasu fenylooctowego³⁴⁹, czy kwasów naftylooctowych³⁵⁵. Zjawisko to tłumaczone było brakiem wystarczająco silnego sprzężenia wibronowego²⁷⁰ pomiędzy drgającymi protonami wiązań wodorowych, a łatwo polaryzowalnymi elektronami na orbitalach π -aromatycznych pierścieni heterocyklicznych. W przypadku kwasów tiofenowych pierścienie aromatyczne są bezpośrednio połączone z grupami karboksylowymi, stąd efekt łamania oscylacyjnych reguł wyboru dla przejść w podczerwieni, w zakresie częstości pasm ν_{O-H} , jest bardzo silny³⁷³.

Pasma protonowych drgań rozciągających ν_{O-H} w widmach **kwasów tiofenoakrylowych i furanoakrylowych**, cechują się anomalnie wysoką, biorąc pod uwagę dzisiejszy stan wiedzy, intensywnością gałęzi długofalowej w stosunku do gałęzi krótkofalowej. W skutek ochładzania badanych układów efekt ten pogłębia się, gdyż gałąź leżąca przy niższych częstościach zaczyna dominować nad gałęzią położoną przy częstościach wyższych. Efekt ten, na przykładzie widm kwasu cynamonowego³⁵⁶, tłumaczono występowaniem sprzężenia wibronowego²⁷⁰ pomiędzy drgającymi protonami wiązań wodorowych, a układami π -elektronowymi pierścieni heterocyklicznych i co za tym idzie, występowaniem silnego efektu łamania oscylacyjnych reguł wyboru, w zakresie częstości pasm ν_{O-H} . Tłumaczenie to wydaje się być dyskusyjne, gdyż pojawia się pytanie, dlaczego pasmo teoretycznie zabronione może przewyższać swoją intensywnością pasmo, które według tej teorii jest dozwolone regułami wyboru.

4.4. Kwasy benzotiofenokarboksylowe i benzofuranokarboksylowe oraz ich pochodne octowe podstawione w pozycji 3

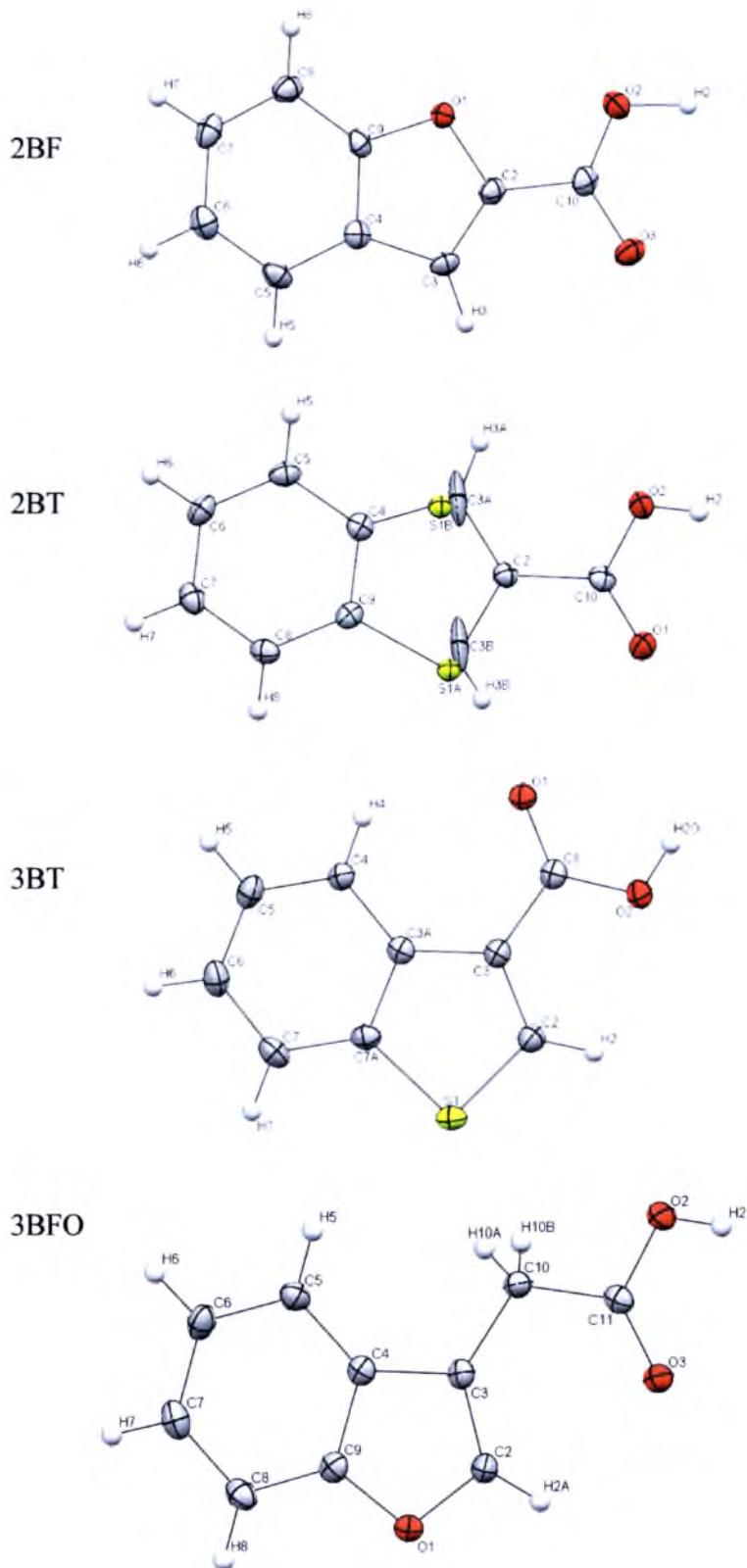
4.4.1. Struktury krystaliczne

Molekuły kolejno badanych kwasów karboksylowych składają się z dwóch połączonych pierścieni aromatycznych (pięciocząłowego, heterocyklicznego pierścienia furanu lub tiofenu i pierścienia benzenu) oraz grupy karboksylowej lub octowej. Wzory strukturalne badanych układów przedstawiono na Rys. 4.29. Badane kwasy są białymi, stałymi substancjami o temperaturach topnienia w granicach 80 - 240°C.



Rys. 4.29. Wzory strukturalne cząsteczek podczerwieni kwasów benzotiofenokarboksylowych (2BT, 3BT, 5BT, 7BT), benzofuranokarboksylowych (2BF, 3BF, 5BF, 7BF), kwasu benzotiofeno-3-octowego (3BTO) i benzofurano-3-octowego (3BFO) wraz z temperaturami topnienia.

Struktury krystaliczne kwasów przedstawionych na Rys. 4.29 nie były wcześniej opisane. Próby ich krystalizacji powiodły się tylko w niektórych przypadkach. Metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (w 100K) dzięki uprzejmości Prof. J. Kusza i dr M. Nowak udało się określić struktury dla kwasu benzofurano-2-karboksylowego³⁷⁴, kwasów benzotiofenokarboksylowych z grupami -COOH w pozycji 2³⁷⁵ i 3³⁷⁶ oraz dla kwasu benzofurano-3-octowego³⁷⁷. Budowę molekuł kwasów w kryształach przedstawiono na Rys. 4.30.



Rys. 4.30. Struktury molekuł kwasu benzofurano-2-karboksylowego (2BF), kwasów benzotiofeno-karboksylowych (2BT i 3BT), kwasu benzofurano-3-octowego (3BFO) w kryształach. Atomy oznaczono elipsami drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%, atomy tlenu oznaczono kolorem czerwonym, a siarki żółtym.

Kryształy **kwasy benzofurano-2-karboksyłowego**, **kwasy benzofurano-3-octowego** i **kwasy benzotiofeno-3-karboksyłowego** należą do krystalograficznego układu jednoskośnego o grupie symetrii przestrzennej odpowiednio: $P2_1/n$, $P2_1/c$ i $C2/c$, a **kwasy benzotiofeno-2-karboksyłowego** do układu trójskośnego o grupie symetrii przestrzennej $P\bar{1}$. Parametry dla komórek elementarnych wynoszą odpowiednio:

2BF: $a = 4.6850(2) \text{ \AA}$, $b = 21.6758(11) \text{ \AA}$, $c = 7.1118(3) \text{ \AA}$,

$\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 96.860(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$,

$V = 717.04(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$

2BT: $a = 3.88970(10) \text{ \AA}$, $b = 7.8919(2) \text{ \AA}$, $c = 12.7982(4) \text{ \AA}$,

$\alpha = 78.119(3)^\circ$, $\beta = 83.283(3)^\circ$, $\gamma = 86.451(2)^\circ$,

$V = 381.524(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$

3BT: $a = 13.1588(3) \text{ \AA}$, $b = 7.1131(3) \text{ \AA}$, $c = 16.8363(13) \text{ \AA}$,

$\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.635(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$,

$V = 1575.78(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$

3BFO: $a = 6.2124(3) \text{ \AA}$, $b = 21.2024(5) \text{ \AA}$, $c = 6.6775(3) \text{ \AA}$,

$\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 110.193(5)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$,

$V = 825.48(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$

W sieciach krystalicznych omawianych związków molekuly łączą się za pomocą średniej mocy wiązań wodorowych w centrosymetryczne dimery. Ponadto w kryształach **kwasy benzofurano-3-octowego** występują jeszcze dwa słabe oddziaływania typu C–H...O, jedno wewnątrzcząsteczkowe, zachodzące pomiędzy grupą C–H pierścienia furanu oraz grupą karbonylową (C=O), drugie międzycząsteczkowe, to oddziaływanie atomu wodoru grupy metylenowej z atomem tlenu pierścienia furanowego sąsiadującej cząsteczki. Tabela 4.7 prezentuje wartości odległości pomiędzy atomami w wiązaniach wodorowych w kryształach omawianych kwasów.

Tabela 4.7. Geometria wiązań wodorowych w kryształach **kwasy benzofurano-2-karboksylowego (2BF), kwasów benzotiofenokarboksylowych (2BT i 3BT), kwasu benzofurano-3-octowego (3BFO)** [Å, °].

X-H...Y	d _{X-H}	d _{H...Y}	d _{X...Y}	∠ _{X-H...Y}
2BF				
O(2)-H(2)•••O(3)*	1.09(3)	1.52(3)	2.600(3)	174(3)
Operacje symetrii: (*)-x+3, -y, -z+1				
2BT				
O(2)-H(2)•••O(1)*	0.86(2)	1.77(2)	2.6264(14)	178.7(18)
Operacje symetrii: (*)-x+2, -y+1, -z+2				
3BT				
O(2)-H(2)O•••O(1)*	0.89(2)	1.74(2)	2.6286(14)	177.6(18)
Operacje symetrii: (*)-x+3/2, -y-1/2, -z+1				
3BFO				
O(2)-H(2)•••O(3)*	0.87(2)	1.78(2)	2.6491(15)	178.9(18)
C(2)-H(2A)•••O(3)	0.927(18)	2.452(16)	2.8553(17)	106.4(11)
C(10)-H(10A)•••O(1)**	0.965(16)	2.611(16)	3.4711(17)	148.5(12)

Operacje symetrii: (*) -x,-y+1,-z+3; (**) x-1, y, z;

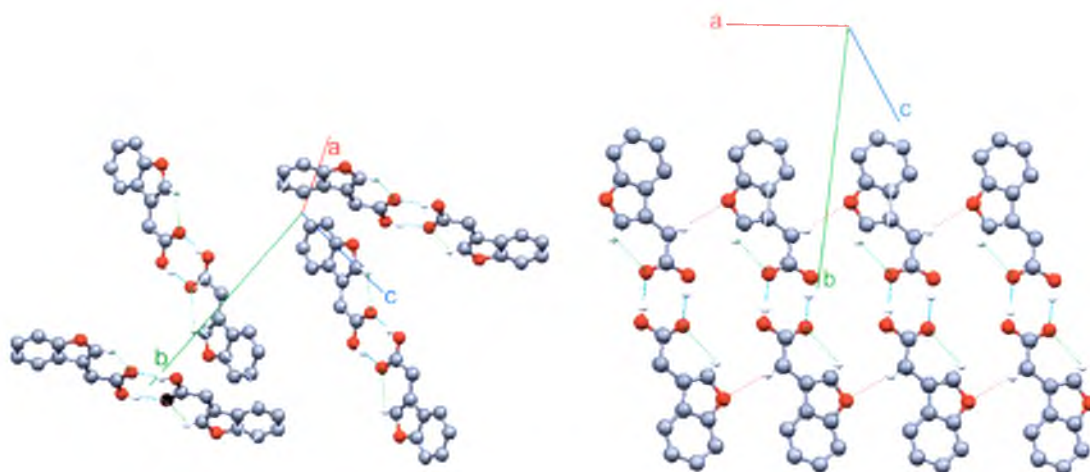
W sieci krystalicznej **kwasy benzotiofeno-2-karboksylowego** stwierdzono po raz kolejny nieuporządkowanie atomów siarki i węgla w aromatycznym pierścieniu (Rys. 4.30 2BT). Prawdopodobieństwo uporządkowania atomów typu A wynosi aż 90.8%, a typu B tylko 9.2%. Kąty C–O–C w furanowych pierścieniach kryształów kwasów **benzofurano-2-karboksylowego** i **benzofurano-3-octowego** są o średnio stopień mniejsze (ok. 105°) niż w kwasach furanowych, 2-furanooctowym czy furanoakrylowych (Rozdział 4.2). Kąty C–S–C w pierścieniach tiofenowych są natomiast porównywalne do innych molekuł kwasów zawierających w swojej strukturze pierścień tiofenu, dla **kwasy benzotiofeno-3-karboksylowego** i **kwasy benzotiofeno-2-karboksylowego** w pozycji A, odpowiednio: 91.54° i 90.8°. Tymczasem w pozycji B kąt ten jest nadzwyczajnie rozwarto (117.85°). Kąty O–C–O grup karboksylowych wykazują we wszystkich molekułach standardowe rozwarcie w granicach 123°.

Wszystkie aromatyczne pierścienie i grupy karboksylowe dla 2BF, 2BT i 3BT leżą w tej samej płaszczyźnie, a dla 3BFO leżą na równoległych płaszczyznach tworząc z cyklem (COOH₂) kąt 3.28°.

Niektóre parametry geometryczne molekuł przedstawia Tabela 4.8. Rys. 4.32 i Rys. 4.31 przedstawiają projekcję wszystkich zmierzonych sieci krystalicznych z uwzględnieniem wszystkich wiązań wodorowych zachodzących w kryształach.

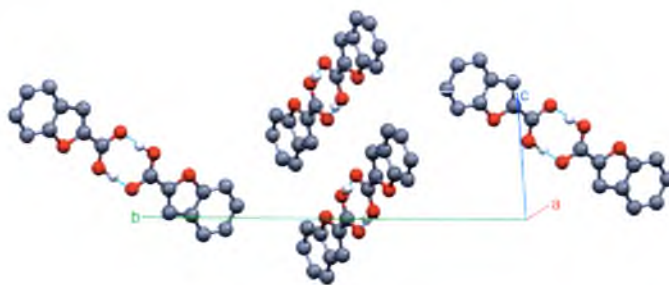
Tabela 4.8. Wybrane parametry geometryczne w kryształach **kwasy benzofurano-2-karboksylowego (2BF)**, **kwasy benztiofenokarboksylowych (2BT i 3BT)**, **kwasy benzofurano-3-octowego (3BFO) [A]**.

2BF		3BFO	
O(1)-C(2)	1.381 (3)	O(1)-C(2)	1.390 (2)
O(1)-C(9)	1.375 (3)	O(1)-C(9)	1.371 (2)
C(2)-C(3)	1.347 (4)	C(2)-C(3)	1.340 (2)
C(3)-C(4)	1.431 (3)	C(3)-C(4)	1.450 (2)
C(4)-C(9)	1.394 (4)	C(4)-C(9)	1.398 (2)
C(10)-O(3)	1.275 (3)	C(11)-O(2)	1.322 (2)
C(10)-O(2)	1.262 (4)	C(11)-O(3)	1.221 (1)
C(2)-C(10)	1.459 (4)	C(3)-C(10)	1.500 (2)
		C(10)-C(11)	1.498 (2)
2BT		3BT	
S(A1)-C(2)	1.740 (2)	S(1)-C(2)	1.3602 (1)
S(A1)-C(9)	1.732 (1)	S(1)-C(7A)	1.3708 (1)
C(2)-C(A3)	1.405 (4)	C(2)-C(3)	1.3502 (1)
C(A3)-C(4)	1.548 (4)	C(3)-C(3A)	1.4376 (1)
S(B1)-C(2)	1.460 (9)	C(3A)-C(7A)	1.3629 (1)
S(B1)-C(4)	1.256 (8)	C(3)-O(8)	1.3196 (1)
C(2)-C(B3)	1.33 (3)	C(8)-O(1)	1.2308 (1)
C(B3)-C(9)	1.73 (3)	C(8)-O(2)	1.4442 (1)
C(10)-O(1)	1.229 (2)		
C(10)-O(2)	1.316 (2)		
C(2)-C(10)	1.466 (2)		

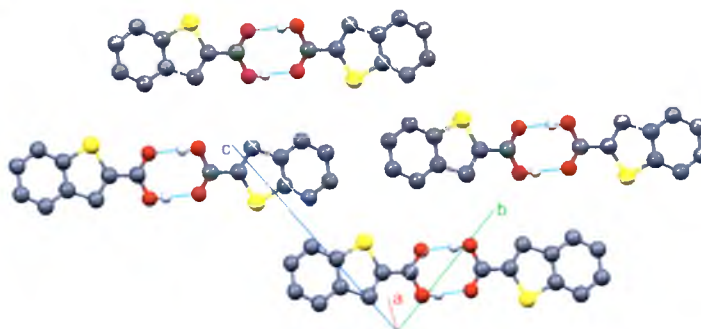


Rys. 4.31. Dwie projekcje komórki elementarnej **kwasy benzofurano-3-octowego** z zaznaczonymi wszystkimi wiązaniami wodorowymi. Linią niebieską zaznaczone zostały wiązania O-H...O, a zieloną wewnątrzcząsteczkowe wiązania C-H...O, a czerwoną zewnątrzcząsteczkowe wiązania C-H...O.

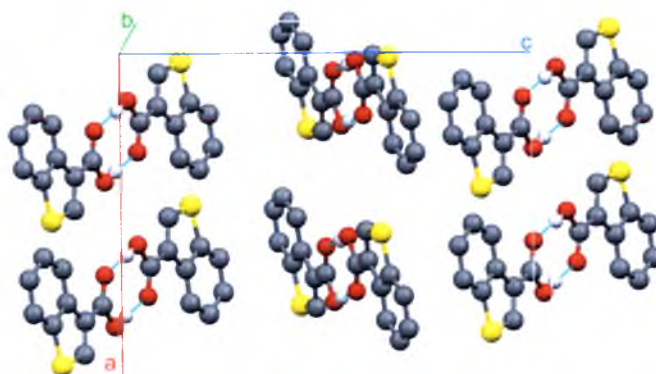
2BF



2BT



3BT



Rys. 4.32. Projekcje komórek elementarnych dimerów wiązań wodorowych badanych kwasów benzofurano- i benzotiofeno-karboksyłowych. Dla kwasu benzotiofeno-2-karboksyłowego przedstawiono projekcję sieci krystalicznej z ułożeniem atomów typu A.

4.4.2. Pomiary i analiza widm

Analogicznie do wcześniej opisanych procedur, dokonano pomiarów widm w podczerwieni wiązań wodorowych wszystkich omawianych kwasów w roztworze CCl_4 (Rys. 4.33), w pastylce KBr w 298 K i 77 K oraz widm Ramana (Rys. 4.34). Dla kwasów posiadających grupę karboksylową lub octową przyłączoną do heterocyklicznego pierścienia, zostały również wykonane pomiary widm spolaryzowanych dla próbek monokrystalicznych. (Rys. 4.35 - Rys. 4.37) w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu. Analogicznie postąpiono z pochodnymi rozcieńczonymi izotopowo deuterem (Rys. 4.38 - Rys. 4.40). Dla kwasów posiadających grupę karboksylową przyłączoną do pierścienia benzenowego wielokrotne próby hodowli monokryształów ze stopu nie powiodły się. Pozostano więc przy pomiarze próbek polikrystalicznych, zarówno czystych izotopowo, jak i rozcieńczonych deuterem w grupie karboksylowej (Rys. 4.34 i Rys. 4.41).

Pomiary widm podczerwonych wiązania wodorowego roztworów w CCl_4 badanych próbek wykazały typowy, dwugałęziowy charakter pasm w zakresie protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{O-H}}$ ze stosunkiem gałęzi wysokoczęstościowej do niskoczęstościowej równej 2:1. Linie spektralne przy częstościach powyżej 3500 cm^{-1} pochodzą od drgań niezasocjowanych grup O-H.

Dzięki widmom Ramana możliwa była identyfikacja częstości drgań rozciągających C-H.

2BT: 3068.99 cm^{-1} , 3032.06 cm^{-1}

2BF: 3084.63 cm^{-1} , 3071.49 cm^{-1} , 3039.09 cm^{-1}

3BT: 3109.70 cm^{-1} , 3067.02 cm^{-1} i 3038.83 cm^{-1}

3BF: 3140.61 cm^{-1} , 3073.02 cm^{-1}

5BT: 3112.35 cm^{-1} , 3079.16 cm^{-1} i 3056.31 cm^{-1}

5BF: 3148.80 cm^{-1} , 3124.01 cm^{-1} , 3093.78 cm^{-1} i 3076.97 cm^{-1}

7BT: 3098.23 cm^{-1} , 3079.95 cm^{-1} i 3064.62 cm^{-1}

7BF: 3147.89 cm^{-1} , 3116.01 cm^{-1} , 3092.78 cm^{-1} i 3073.54 cm^{-1}

3BTO: 3084.24 cm^{-1} , 3056.31 cm^{-1} , 3032.02 cm^{-1} i 2926.16 cm^{-1}

3BFO: 3148.45 cm^{-1} , 3064.72 cm^{-1} i 2921.71 cm^{-1}

Efekty polaryzacyjne występujące w widmach w pasmach z zakresu protonowych oraz deuteronowych drgań rozciągających, zmierzonych dla kwasów posiadających grupę karboksylową lub octową, przyłączonej do heterocyklicznego pierścienia, są efektami „pierwszego rodzaju”. Dla monokrystalicznych próbek kwasów, których struktury krystaliczne są znane, zostały zidentyfikowane następujące zmierzone ściany:

2BF: bc

3BFO: ac

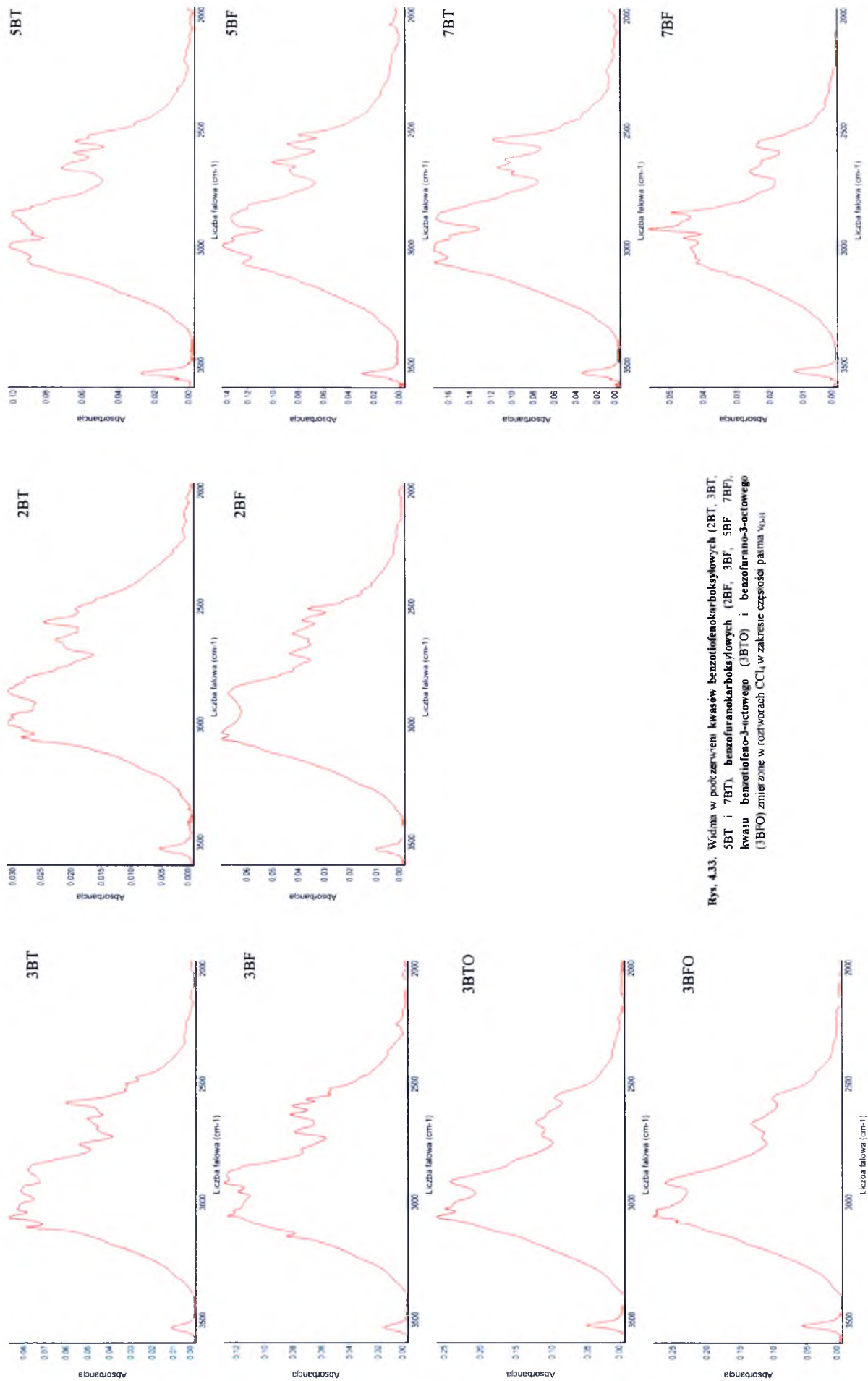
2BT: bc

3BT: ac

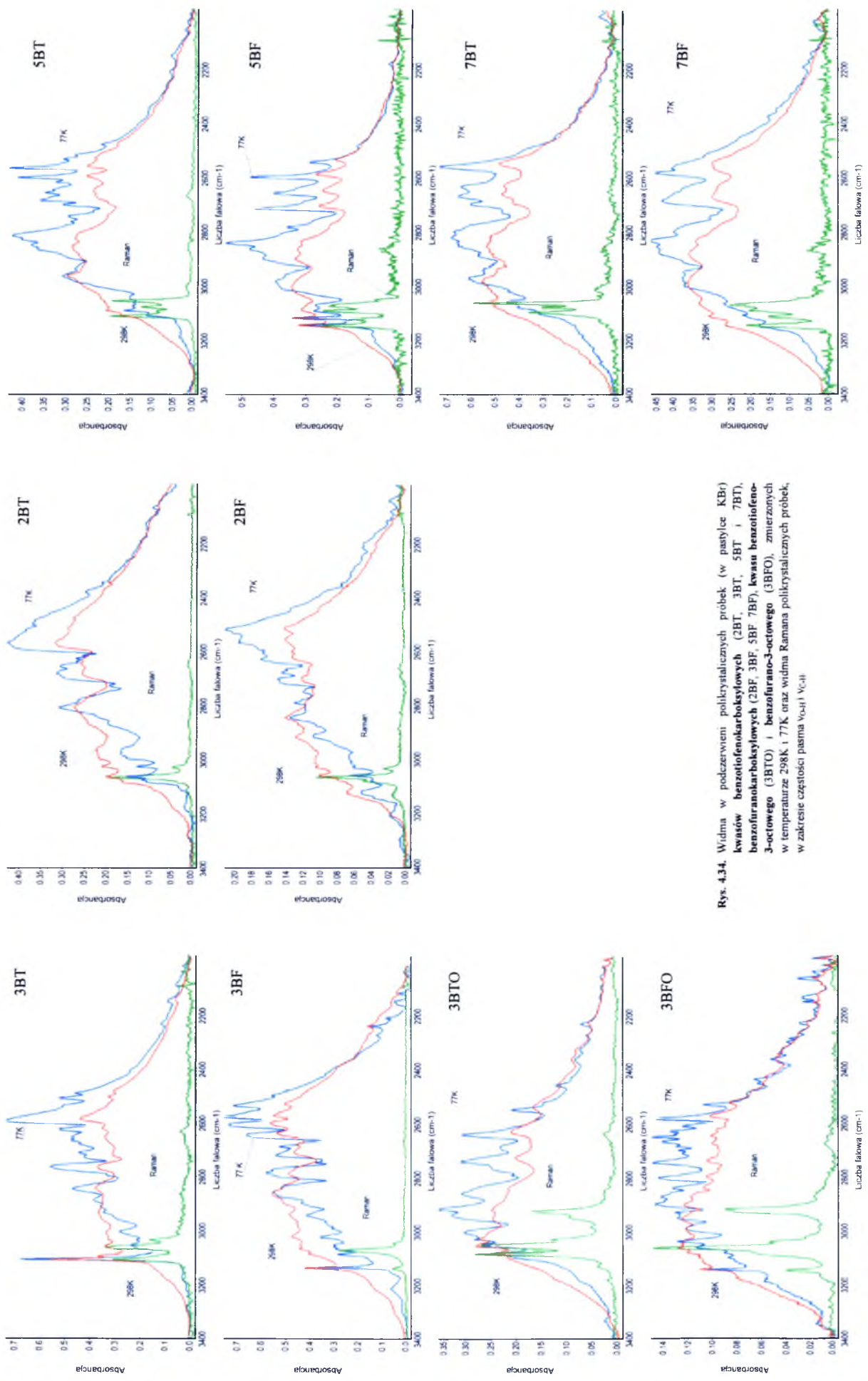
Porównując wszystkie pasma ν_{O-H} w widmach w podczerwieni kwasów benzotiofeno i benzofuranokarboksylowych, ich struktury subtelne oraz ich efekty temperaturowe, można zauważyć pewną prawidłowość: Wszystkie widma wiązań wodorowych tych związków wykazują dużą intensywność gałęzi długofalowej w stosunku do krótkofalowej już w temperaturze pokojowej, a w niskiej temperaturze ta intensywność jeszcze wzrasta. Niewiele większą intensywność części długofalowej można zauważyć dla widm kwasów z przyłączoną grupą karboksylową do heterocyklicznego pierścienia. Jednakże w pasmach ν_{O-D} ta zależność nie jest już zauważalna. Względne intensywności gałęzi we wszystkich omawianych pasmach ν_{O-D} są porównywalne i wynoszą ok. 1:1. Obie części pasm ν_{O-D} posiadają również podobną szerokość połówkową. Części długofalowe pasm ν_{O-D} nie posiadają jednak tak bogatej struktury subtelnej, jak w przypadku widm kwasów aryloakrylowych. (Rozdział 4.1 i 4.2)

Pasma ν_{O-H} i ν_{O-D} w widmach monokryształów **kwasu benzotiofeno-3-octowego**, kształtem i znikomą podatnością na temperaturę, przypominają odpowiednie pasma w widmach kwasów tiofenoctowych. Pasma ν_{O-H} **kwasu benzofurano-3-octowego** wykazuje dość zaskakująco dużą intensywność gałęzi długofalowej, natomiast pasmo ν_{O-D} wykazuje standardowe własności spektralne dla kwasów arylooctowych, porównywalne do kształtu pasma kwasu 2-furanoctowego. Ta duża intensywność części długofalowej pasma ν_{O-H} może wynikać z nałożenia się pasm od słabych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych C-H...O.

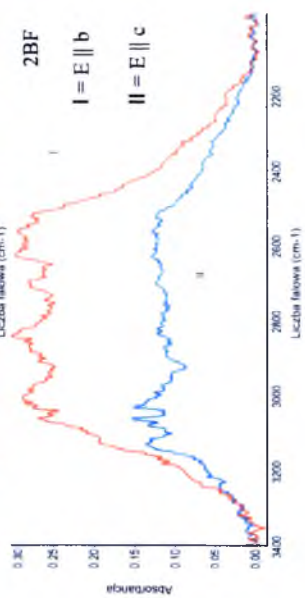
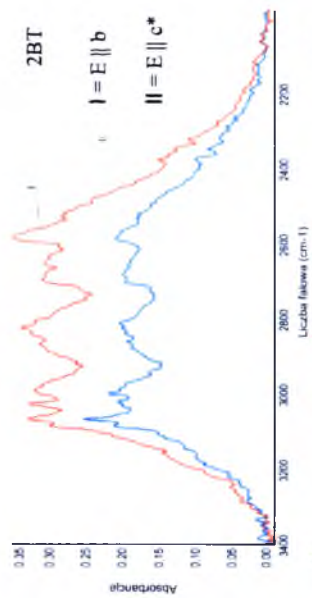
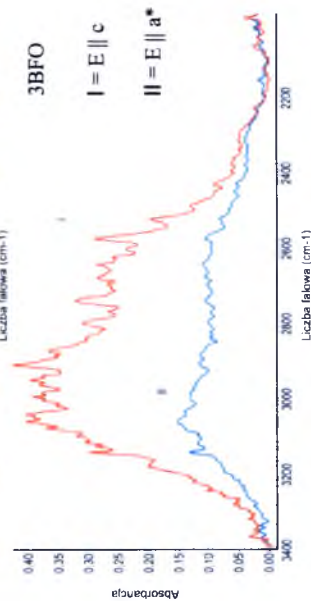
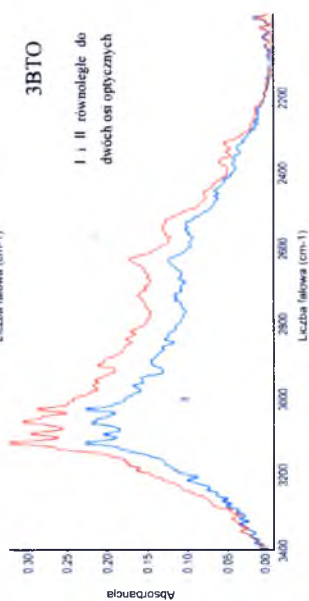
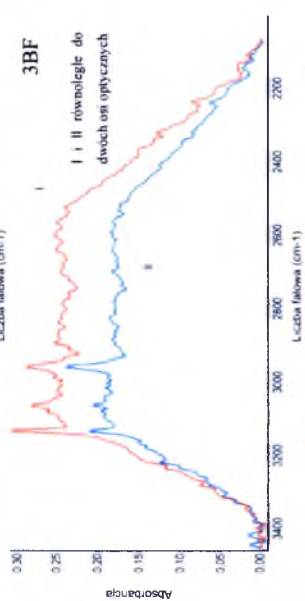
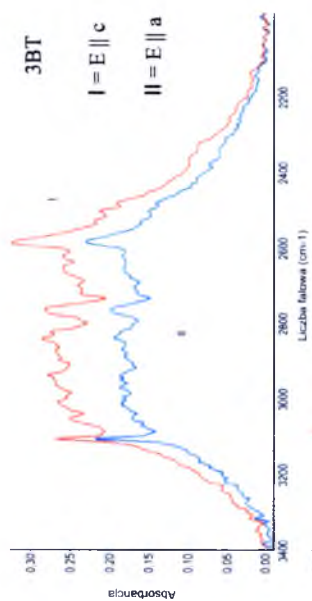
4.4.3. Widma w podczerwieni i Ramana



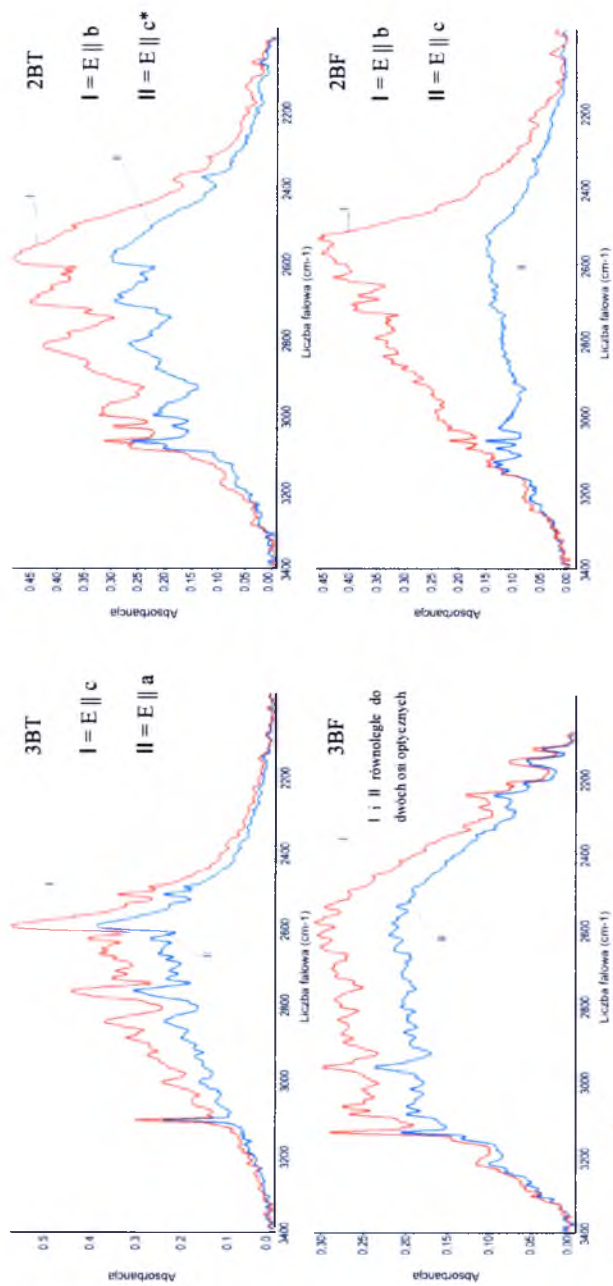
Rys. 4.33. Widma w podczerwieni kwasów benzo[*b*]furanokarboksylowych (2BT, 3BT, 5BT i 7BT), benzo[*f*]uranokarboksylowych (2BF, 3BF, 5BF, 7BF), kwasu benzo[*b*]furan-3-owego (3BTO) i benzo[*f*]uran-3-owego (3BFO) zmierzane w roztworach CCl_4 w zakresie częstotliwości ν_{OH}



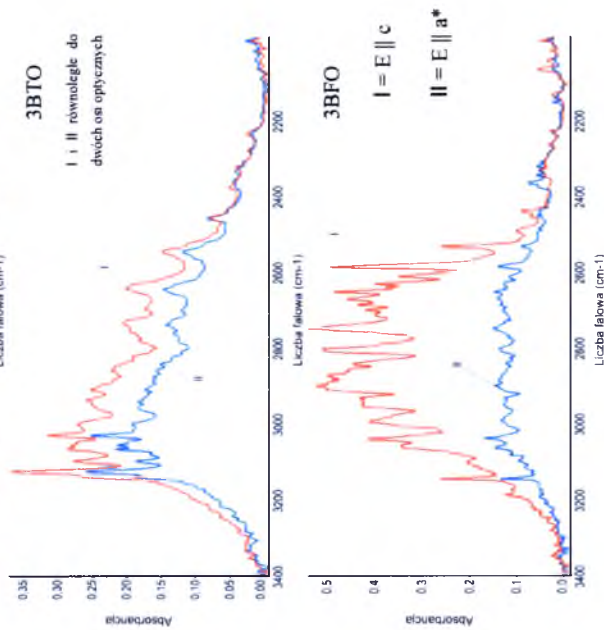
Rys. 4.34. Widma w podzerwieni polikrystalicznych próbek (w pastylce KBr) kwasów benzoitiofenokarbonylowych (2BT, 3BT, 5BT i 7BT), kwasów benzoitiofenokarbonylowych (2BF, 3BF, 5BF, 7BF), kwasu benzoitiofenobenzofuranokarbonylowego (3BTO) i benzofurano-3-octowego (3BFO), zmierzonych w temperaturze 298K i 77K oraz widna Ramana polikrystalicznych próbek, w zakresie częstotliwości pasma ν_{C-H} ν_{C-H}

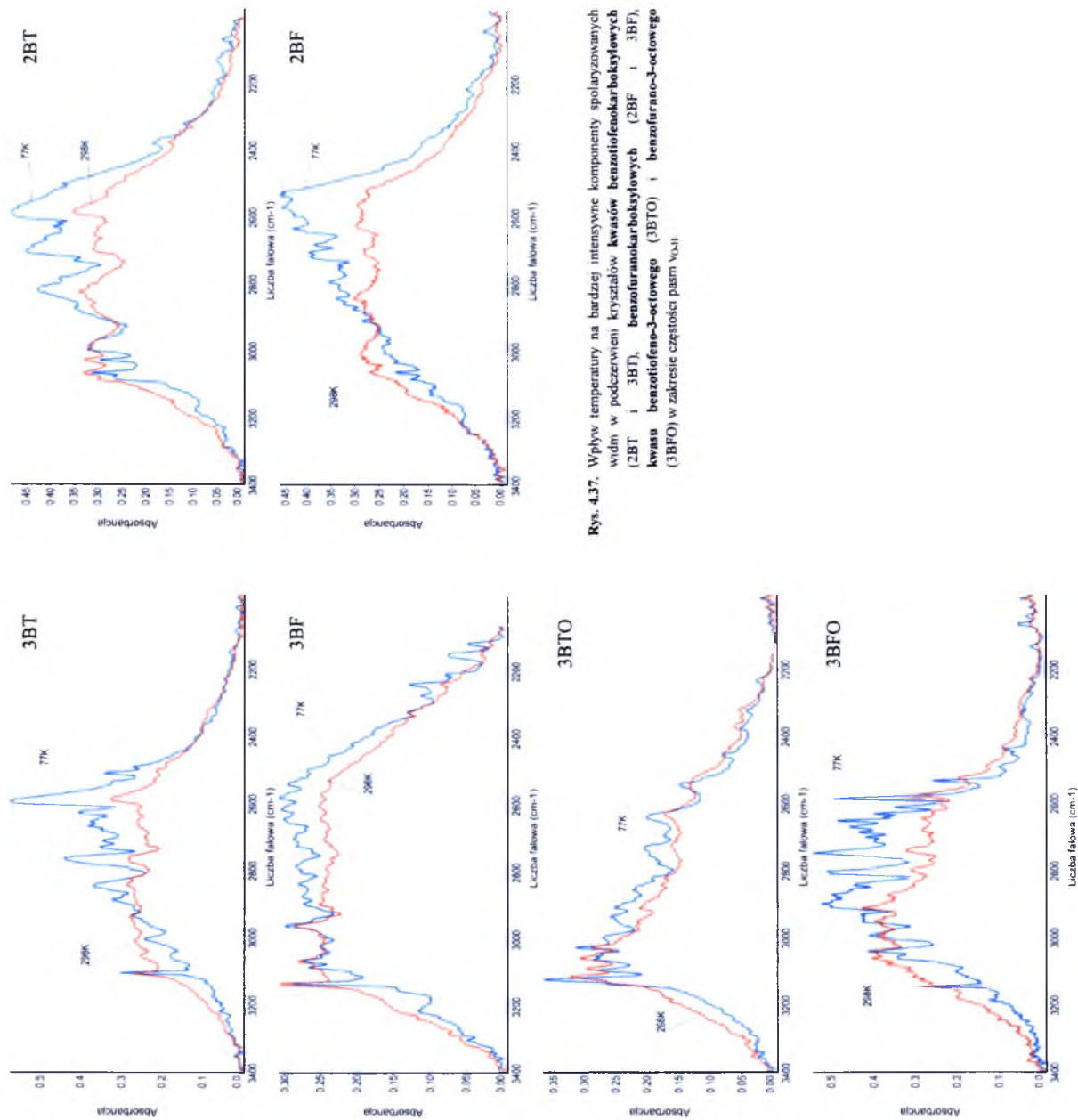


Rys. 4.35. Spolaryzowane widma w podzwrzemi kryształów kwasów benzoifonokarboksyowych (2BT i 3BT), benzoifuranokarboksyowych (2BF i 3BF), kwasu benzoifeno-3-octowego (3BTO) i benzoifuran-3-octowego (3BFO), zmierzone w temperaturze 298K, w zakresie częstotliwości pasma ν_{OH} .

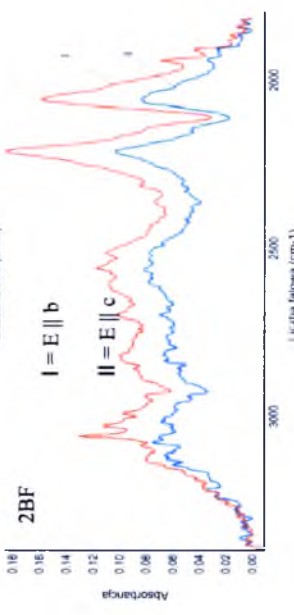
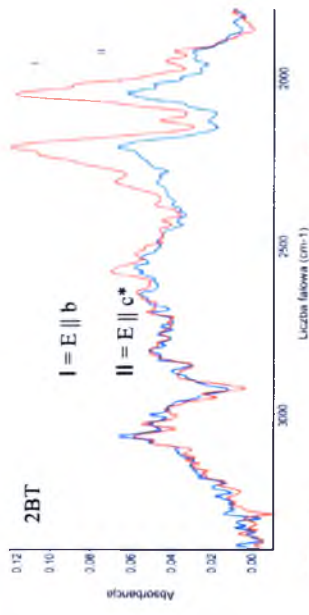
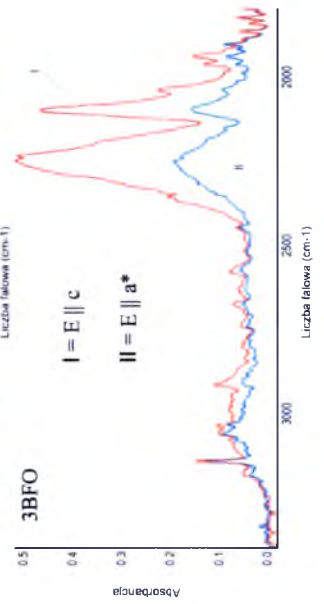
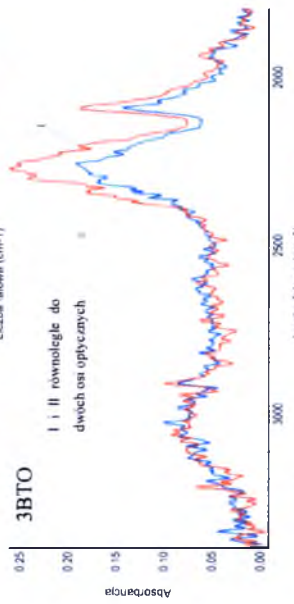
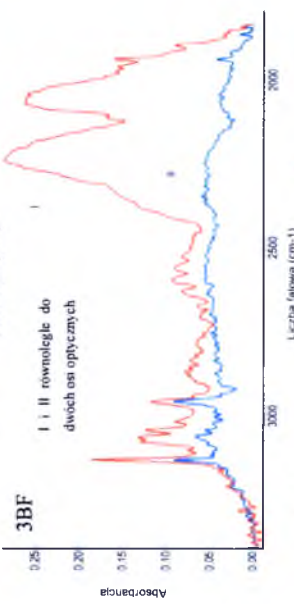
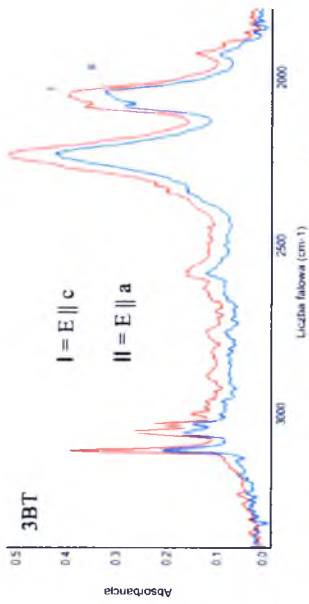


Rys. 4.36. Spolaryzowane widma w podczernieni krystalów kwasów benzo[1,2,3-c]furanokarboksylowych (2BT i 3BT), benzo[1,2,3-c]furanokarboksylowych (2BF i 3BF), kwasu benzo[1,2,3-c]furanokarboksylo-3-octowego (3BTO) i benzo[1,2,3-c]furanokarboksylo-3-octowego (3BFO), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie szóstosci pasma ν_{OH} .

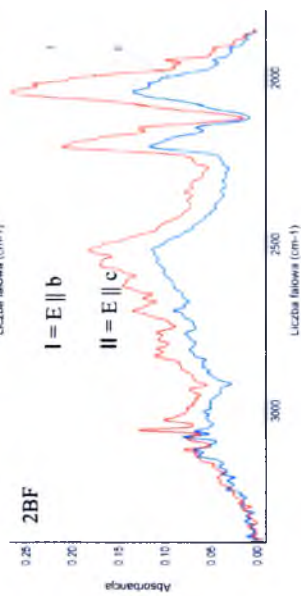
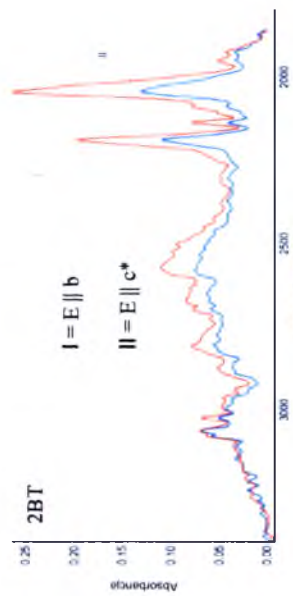
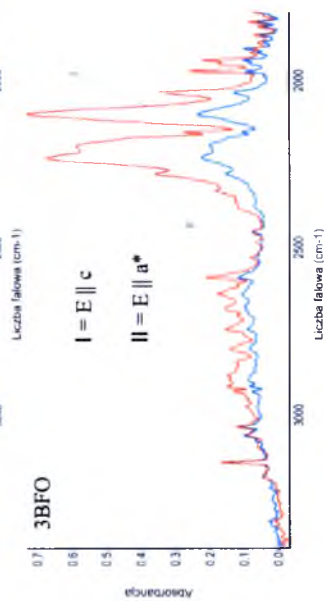
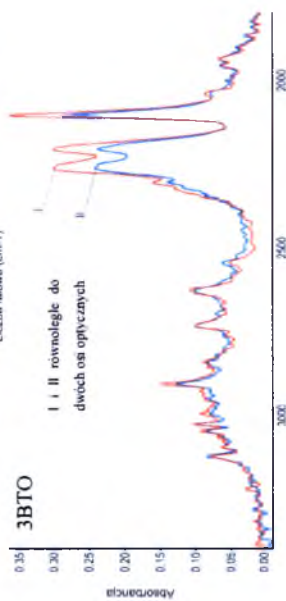
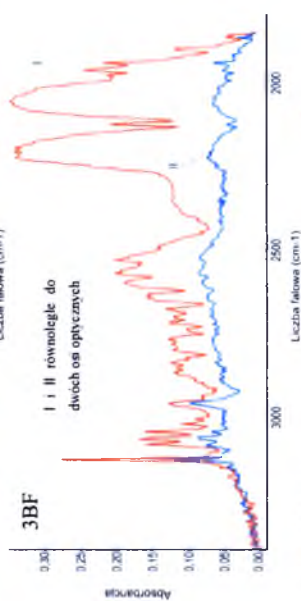
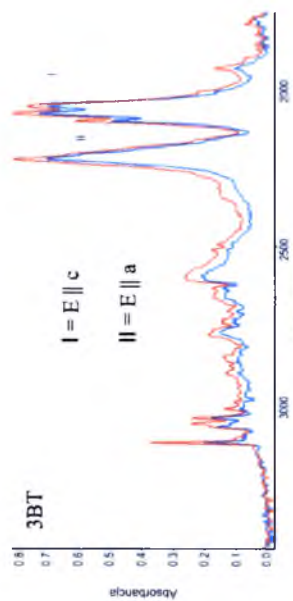




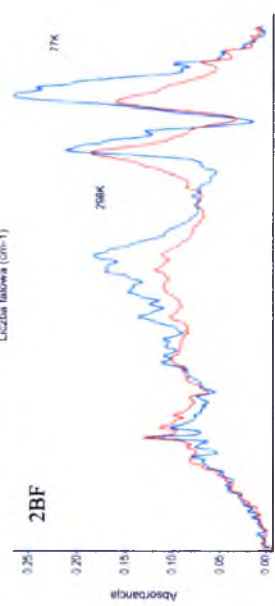
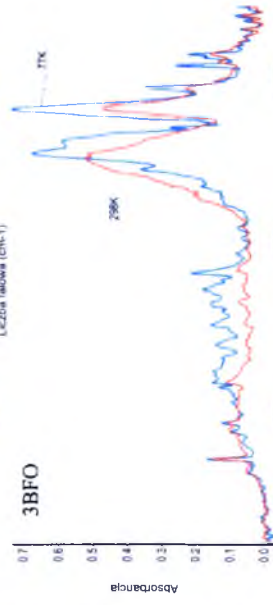
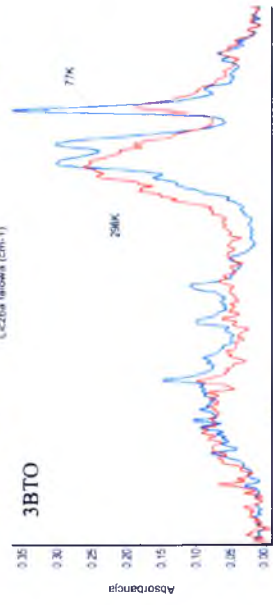
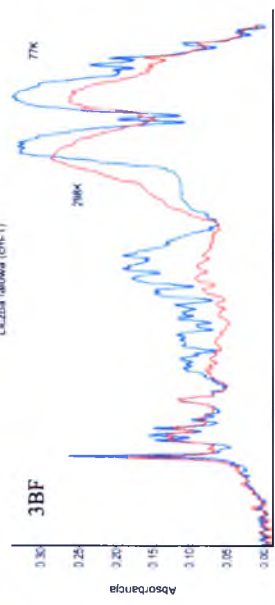
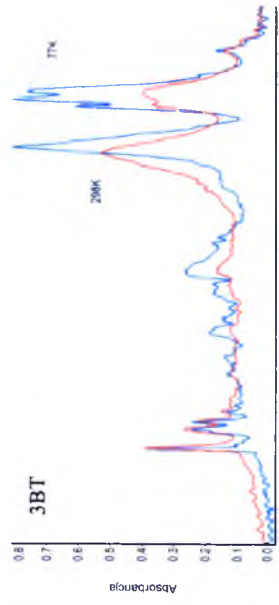
Rys. 4.37. Wpływ temperatury na bardziej intensywne komponenty spolaryzowanych wzdłuż podczernieni kryształów kwasów benzotiofenokarbonylowych (2BT i 3BT), benzoofuranokarbonylowych (2BF i 3BF), kwasu benzotiofeno-3-ocowego (3BTO) i benzoofurano-3-ocowego (3BFO) w zakresie częstotliwości pasm ν_{OH}



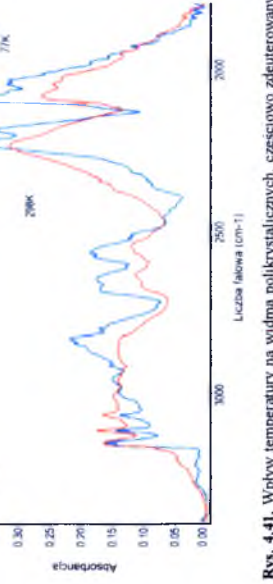
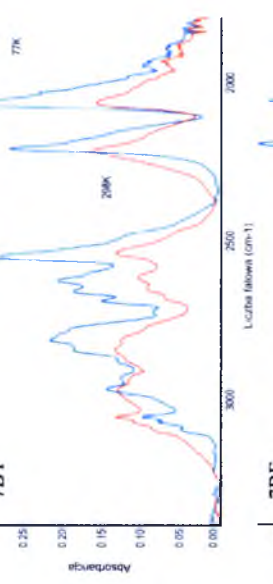
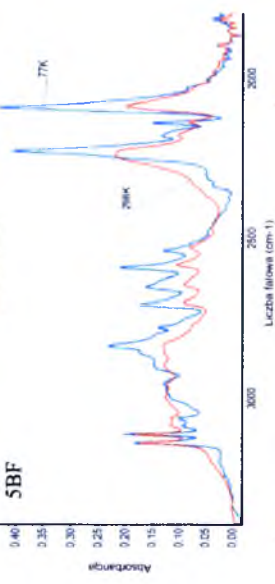
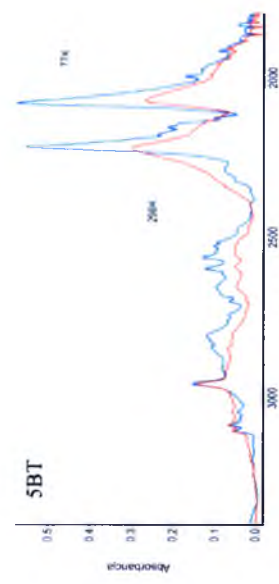
Rys. 4.38. Spolaryzowane widma w podzerwieni kryształów częściowo zdeuterowanych kwasów **benzofenokarboksylowych (2BT (60%D, 40%H)) i 3BT (90%D, 10%H)), benzofuranokarboksylowych (2BF (60%D, 40%H) i 3BF (90%D, 10%H)), kwasu benzofeneno-3-octowego (3BTO (90%D, 10%H)) i benzofurano-3-octowego (3BFO (90%D, 10%H))**, zmierzone w temperaturze 298K, w zakresie częstotliwości pasma ν_{OH} oraz „szczytkowego” pasma ν_{CH}



Rys. 4.39. Spolarzowane widma w podzwrznięciach kryształów częściowo zdeuterowanych kwasów benzo[*f*]fenokarboksylowych (2BT (60%D, 40%H) i 3BT (90%D, 10%H)), benzo[*f*]uranokarboksylowych (2BF (60%D, 40%H) i 3BF (90%D, 10%H)), kwasu benzo[*f*]eno-3-ocowego (3BTO (90%D, 10%H)) i benzo[*f*]urano-3-ocowego (3BFO (90%D, 10%H)), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstotliwości pasma $\nu_{\text{C-H}}$ oraz „szczytkowego” pasma $\nu_{\text{C=O}}$.



Rys. 4.40. Wpływ temperatury na bardziej intensywne komponenty spójnizowanych wódni w podczwernieni kryształów częściowo zdeuterowanych kwasów benzo[1,2,3-c]fenokarbonylowych (2BT (60%D, 40%H) i 3BT (90%D, 10%H)), benzo[1,2,3-c]fenokarbonylowych (2BF (60%D, 40%H) i 3BF (90%D, 10%H)), kwasu benzo[1,2,3-c]fenokarbonylowego (3BTO (90%D, 10%H)) i benzo[1,2,3-c]fenokarbonylowego (3BFO (90%D, 10%H)) w zakresie częstotliwości pasma ν_{C-H} oraz „szczątkowego” pasma ν_{C-H} .

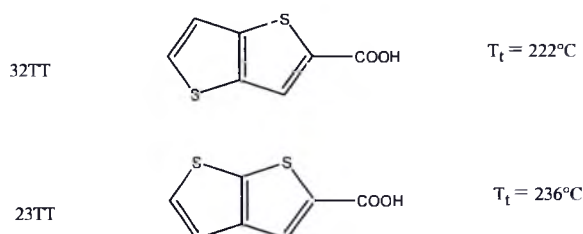


Rys. 4.41. Wpływ temperatury na widma polikrystalicznych, częściowo zdeuterowanych próbek (w postaci KBr) kwasów benzo[1,2,3-c]fenokarbonylowych (5BT (90%D, 10%H) i 7BT (55%D, 45%H)), benzo[1,2,3-c]fenokarbonylowych (5BF (60%D, 40%H) i 7BF (80%D, 20%H)), w zakresie częstotliwości pasma ν_{C-H} i ν_{C-H} .

4.5. Kwasy tienotiofeno-2-karboksylowe

4.5.1. Wprowadzenie

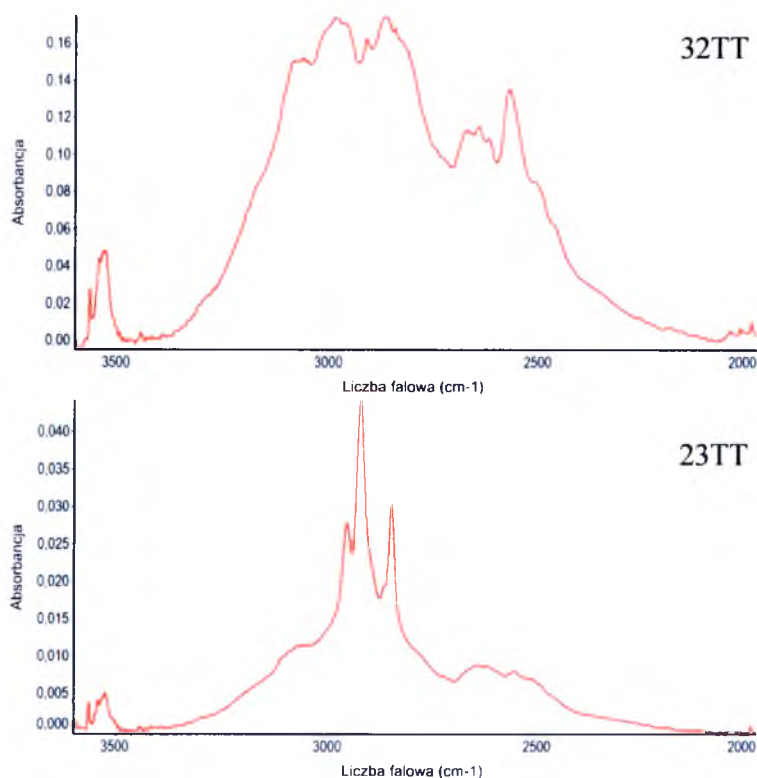
Ostatnią grupą badanych związków były dwa izomery kwasu tienotiofeno-2-karboksylowego. Cząsteczki tych kwasów zbudowane są z dwóch połączonych pierścieni tiofenu o dwóch wspólnych atomach węgla oraz grupy karboksylowej. Wzory strukturalne tych układów przedstawione zostały na Rys. 4.42. Omawiane kwasy są stałymi substancjami o lekko brązowym kolorze, a ich temperatury topnienia są dość wysokie.



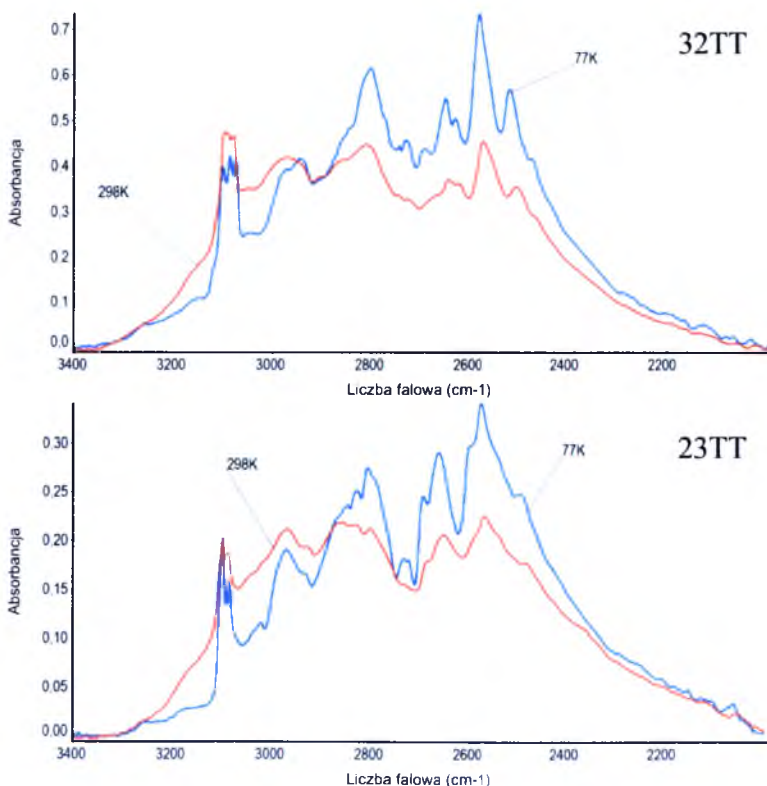
Rys. 4.42. Wzory strukturalne molekuł kwasów tienotiofeno-2-karboksylowych wraz z ich temperaturami topnienia.

Struktury krystaliczne tych kwasów nie zostały wcześniej opisane. Próby otrzymania monokryształów nie powiodły się, ani poprzez krystalizację z różnych rozpuszczalników, ani poprzez krystalizację ze stopu. Cząsteczki tych kwasów są dość nietrwałe, rozkładają się pod wpływem temperatury oraz promieniowania służącego do wzbudzenia efektu Ramana. Niemożliwe było więc wykonanie widma Ramana oraz widm w podczerwieni próbek monokrystalicznych. Poprzestano więc na pomiarach w podczerwieni próbek polikrystalicznych (pastylek KBr), czystych (Rys. 4.44) oraz rozcieńczonych izotopowo (Rys. 4.45), w temperaturze pokojowej oraz ciekłego azotu oraz na pomiarach widm roztworów substancji w CCl_4 (Rys. 4.43). Widma w podczerwieni roztworów CCl_4 wykazują klasyczną dwugąźziową strukturę, przy czym w widmie kwasu tieno[2,3-b]tiofeno-2-karboksylowego intensywne pasma C-H występujące przy częstościach 2800-3000 cm^{-1} mocno zaburzają ostateczny kształt konturu widma. Struktury subtelne pasm $\nu_{\text{O-H}}$ oraz $\nu_{\text{O-D}}$ w widmach w podczerwieni omawianych kwasów oraz ich efekty temperaturowe podobne są do omawianych w poprzednim rozdziale widm kwasów benzotiofenokarboksylowych z grupą $-\text{COOH}$ przyłączoną do heterocyklicznego pierścienia. Można więc wnioskować, że wpływ na kształt widma wiązania wodorowego ma tylko najbliższa struktura elektronowa.

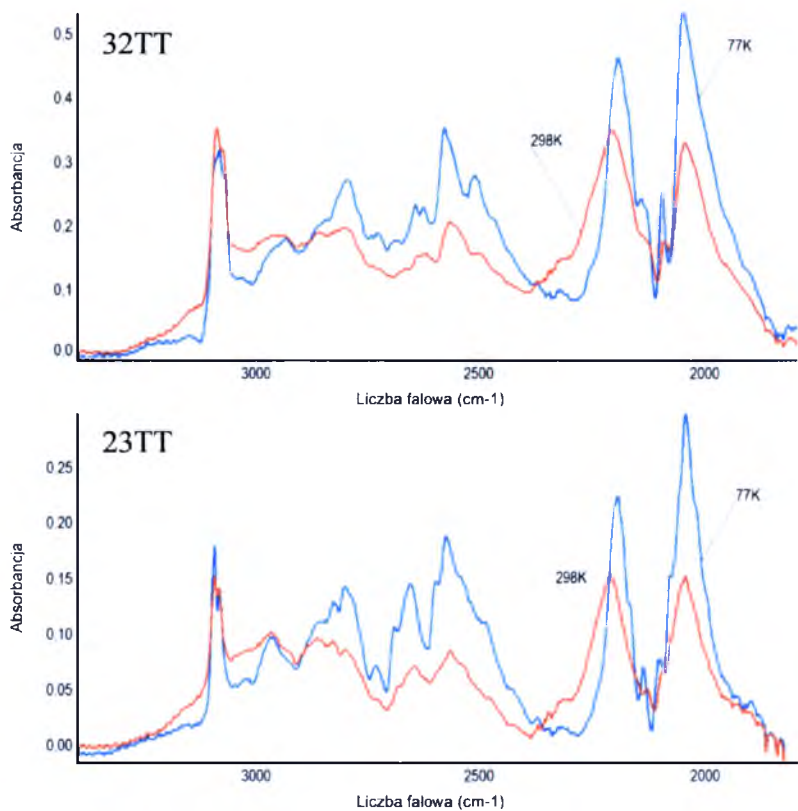
4.5.2. Widma w podczerwieni



Rys. 4.43. Widma w podczerwieni kwasów tienotienofeno-2-karboxylowych (32TT i 23TT) w roztworach CCl₄ zmierzone w zakresie częstości pasma ν_{O-H}



Rys. 4.44. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek (w pastylce KBr) kwasów tienotienofeno-2-karboxylowych (32TT i 23TT), zmierzonych w temperaturze 298K i 77K oraz widma Ramana polikrystalicznych próbek, w zakresie częstości pasma ν_{O-H} i ν_{C-H} .



Rys. 4.45. Widma w podczerwieni polikrystalicznych, częściowo zdeuterowanych próbek (w pastylce KBr) kwasów tienotieno-2-karboksylowych (32TT {85%D, 15%H} i 23TT {75%D, 25%H}), zmierzonych w temperaturze 298K i 77K, w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{O-H}}$.

5. Dyskusja wyników

5.1. Zależność efektów temperaturowych w podczerwieni w widmach dimerów kwasów karboksylowych od struktury elektronowej molekuł

Porównując podstawowe własności pasm ν_{O-H} w podczerwieni, dla wiązań wodorowych w dimerach kwasów karboksylowych, zmierzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej, w odniesieniu do ich struktury elektronowej, można wyróżnić trzy podstawowe grupy układów o odmiennych zachowaniach spektralnych:

- a. Molekuły kwasów karboksylowych, w których łańcuchy alifatyczne przyłączone są bezpośrednio do grup karboksylowych (np. *alifatyczne kwasy monokarboksylowe* ³⁷⁸ lub *dikarboksylowe* ³⁷⁹). Ich pasma ν_{O-H} , zmierzone w temperaturze pokojowej, charakteryzują się stosunkowo niską intensywnością w swojej części długofalowej, w odniesieniu do intensywności części krótkofalowej. Przy obniżeniu temperatury do 77K obserwuje się jedynie stosunkowo nieznaczny wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej każdego z tych pasm a gałąź długofalowa w dalszym ciągu pozostaje gałęzią mniej intensywną.
- b. Cząsteczki, w których grupy karboksylowe bezpośrednio stykają się z dużymi układami π -elektronowymi (*kwasy arylokarboksylowe* ^{348, 350} (Rozdział 4.4 i 4.5) lub *kwasy aryloakrylowe* (Rozdział 4.1 i 4.2)). Kształty konturów pasm ν_{O-H} tych molekuł są swoistym „lustrzanym odbiciem” kształtów konturów pasm molekuł z grupy „a”. Już w temperaturze pokojowej charakteryzują się stosunkowo wysoką intensywnością swojej części długofalowej, w odniesieniu do części krótkofalowej. Przy obniżeniu temperatury do 77K obserwuje się znaczny wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej każdego z tych pasm tak, że w niskotemperaturowych widmach kryształów kwasów karboksylowych tej grupy, gałąź długofalowa dominuje intensywnością nad gałęzią krótkofalową.
- c. Kwasy karboksylowe, dla których łańcuchy aromatyczne odseparowane są od grup karboksylowych fragmentami łańcuchów alifatycznych (np. *kwasy arylooctowe* ^{349, 353, 355} (Rozdział 4.1 i 4.2)). Własności kształtów konturów ich pasm ν_{O-H} są dalece podobne do charakterystyki pasm w przypadku „a”.

W dotychczasowym stanie wiedzy, z zakresu ilościowego opisu widm w podczerwieni wiązania wodorowego dimerów kwasów karboksylowych, obowiązuje następująca interpretacja mechanizmu generowania pasma ν_{O-H} :

Gałąź długofalowa pasma ν_{O-H} generowana jest przez zabronione przez reguły symetrii przejście do stanu symetrii A_g pełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze. W zaproponowanym dawniej modelu teoretycznym przejście to w zakresie podczerwieni staje się dozwolone dzięki mechanizmowi wibronowemu, będącemu swoistym „odwróceniem” mechanizmu *Herzberga-Tellera*, oryginalnie odpowiedzialnego za aktywację zabronionych przejść elektronowych w UV-VIS, w widmach aromatycznych węglowodorów²⁷⁰. Według „odwróconego” mechanizmu *Herzberga-Tellera*, własności elektronowe wiązań wodorowych, jak i własności elektronowe całych asocjujących molekuł i anharmonizm protonowych drgań rozciągających, odpowiedzialne są za skalę promocji zabronionego przejścia w podczerwieni. Mechanizm ten jest wyjątkową własnością centrosymetrycznych układów wiązań wodorowych w cyklicznych dimerach i nie posiada żadnego odpowiednika w spektroskopii oscylacyjnej monomerycznych układów molekularnych.

Gałąź krótkofalowa pasma ν_{O-H} odpowiada z kolei przejściu dozwolonemu przez reguły symetrii, zachodzącemu do stanu symetrii A_u niepełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze.

Wydaje się być oczywistym, że gałąź krótkofalowa pasma ν_{O-H} , związana z dozwolonym przejściem, powinna być w istotnym stopniu bardziej intensywna od gałęzi długofalowej, odpowiadającej zabronionemu przejściu. Na tle powyższej konkluzji wysoce niezrozumiałymi wydają się własności spektralne dimerów kwasów karboksylowych z grupy „b”. Szczególne własności elektronowe, molekuł kwasów karboksylowych z tej grupy, w żadnym stopniu nie tłumaczą ekstremalnie wysokiej intensywności zabronionej gałęzi pasma i jego silnej zależności temperaturowej w ramach mechanizmu wibronowego. Wydawałoby się być oczywistym, że pasmo odpowiadające zabronionemu przejściu zawsze powinno być znacznie mniej intensywne od pasma związanego z dozwolonym przez reguły symetrii przejściem wibracyjnym.

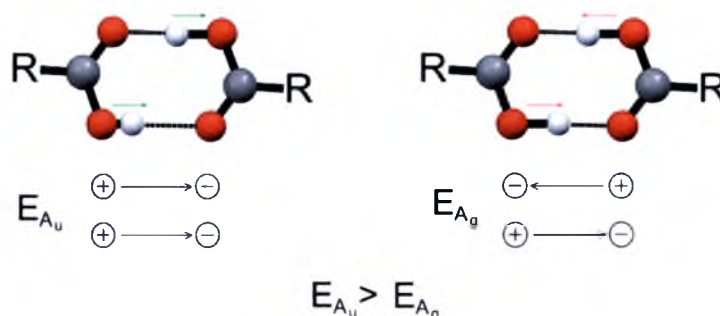
By podjąć próbę wytłumaczenia tego fenomenu należy odwołać się do widm innych układów dimerowych, w tym układów heterocyklicznych. Przy porównaniu widm w podczerwieni wiązania wodorowego długiego szeregu układów krystalicznych, zawierających dimery jako jednostki strukturalne ich sieci, można dokonać następującego podsumowania: Większość centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych wykazuje dosyć regularne własności spektralne. Ich pasma ν_{X-H} posiadają mniej intensywną gałąź długofalową, tzw. „zabronioną”, nawet w niskich temperaturach. W kilku jednak zbadanych przypadkach, tj.: tiazolotion (3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotion) ³⁸⁰, 2-tiopyrydon ³⁸¹ i 2-pirydon ³⁸², odpowiadające im pasma ν_{O-H} lub ν_{N-H} wykazują anomalny, tzn. „odwrócony” rozkład intensywności. W tych przypadkach gałąź długofalowa jest bardziej intensywna w porównaniu z gałęzią krótkofalową. Przypomina to sytuację opisaną dla niskotemperaturowych widm kryształów kwasów karboksylowych z grupy „b”. W przypadku widm dimerów o „odwróconym” rozkładzie intensywności, np. tiazolotionu ³⁸⁰ i 2-tiopyrydonu ³⁸¹, efekt ten przypisano w przeszłości ekstremalnie długim mostkom wodorowym w tych dimerach, odpowiednio O-H...S i N-H...S.

Rozważania mające na celu wyjaśnienie tych zjawisk opierały się na *dipol-dipolowym* modelu oddziaływań ekscytonowych, zachodzącym pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi. Podejście takie jednak zawodzi w przypadku interpretacji widm dimerów 2-pirydonu ³⁸², w których wiązania wodorowe N-H...O są znacznie krótsze od wiązań wodorowych w cyklicznych dimerach 2-tiopyrydonu. Również pośród dimerów o wiązań wodorowych N-H...S występuje istotna dywersyfikacja w analizowanych własnościach spektralnych, pomimo ekstremalnie długich wiązań wodorowych w obydwu przypadkach. Widma cyklicznych dimerów 2-merkaptobenzotiazolu ³⁵⁴ wykazują regularne własności rozkładu intensywności w obrębie konturów pasm ν_{N-H} , podobnie jak ma to miejsce w przypadku kryształów kwasów karboksylowych z grupy „a” i „c”, pomimo tego, że i w tym przypadku długości wiązań wodorowych N-H...S w dimerach są ekstremalnie duże, podobnie jak w przypadku dimerów 2-tiopyrydonu ³⁸¹.

5.2. Porównanie widm dimerów cyklicznych do widm dimerów o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych

Widma cyklicznych dimerów wiązań wodorowych kryształów tiazolotionu³⁸⁰, 2-tiopirydonu³⁸¹ czy 2-pirydonu³⁸² swoim rozkładem intensywności w zakresie częstości pasm ν_{X-H} dalece przypominają odpowiadające im widma łańcuchowych układów krystalicznych wiązań wodorowych (pirazol³³⁰, 4-tiopirydon³⁸³). Wiązania wodorowe w łańcuchach asocjowanych molekuł w sieciach tych kryształów pozostają wzajemnie silnie ekscytonowo sprzężone w ramach łańcuchów. Rys. 5.1 i Rys. 5.2 tłumaczą różnice w energii oddziaływań ekscytonowych w dimerach wiązań wodorowych, pomiędzy układami cyklicznymi i łańcuchowymi.

Analiza tych sprzężeń w cyklicznych i w łańcuchowych dimerach wiązań wodorowych, wymaga wzięcia pod uwagę dwóch sytuacji, w zależności od kierunku wzajemnego ułożenia kierunków wektorów wibracyjnych momentów przejść w mostkach wodorowych w dimerach, równoległych i antyrównoległych.

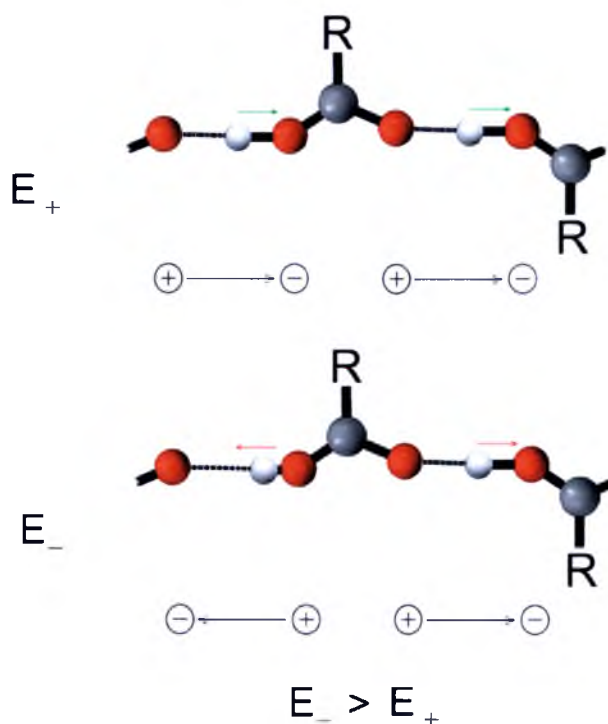


Rys. 5.1. Relacje energetyczne dla wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych z udziałem protonowych drgań rozciągających dla modelowego cyklicznego dimeru wiązań wodorowych w zależności od kombinacji kierunków wibracyjnych momentów przejść w mostkach wodorowych.

W cyklicznych dimerach wiązań wodorowych, równoległe, tzn. sprzyjające kulombowskiemu odpychaniu, ułożenie dipolowych momentów przejść wibracyjnych, wytwarza się podczas, gdy protony w mostkach wodorowych dimeru drgają „w przeciw-fazie”. Taki układ momentów przejść wibracyjnych odpowiedzialny jest za generowanie intensywnej, symetrycznie dozwolonej, krótkofalowej części. Energia oddziaływań ekscytonowych dla równoległego ułożenia momentów dipolowych jest większa niż dla antyrównoległego. Gdy protony w mostkach wodorowych drgają „w fazie”, wibracyjne momenty przejść są antyrównoległe i przyciągają się, a pasmo generowane w tej sytuacji znajduje się przy niższych

częstościach i odpowiada symetrycznie zabronionemu wzbudzeniu pełnosymetrycznych drgań protonów. Taka sekwencja pasm protonowych drgań rozciągających w widmie w podczerwieni, składających się na pasmo ν_{O-H} , jest typowa dla widm większości cyklicznych, centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.

Gdy wibracyjne dipolowe momenty przejść zorientowane są w sposób quasi-liniowy, tj. ich wzajemne ułożenie jest typu „ogon do głowy” („tail-to-head”) (Rys. 5.2), dipole te przyciągają się w przypadku drgań pełno-symetrycznych, a ich energia jest niższa. W takiej sytuacji, intensywna część pasma odpowiadająca dozwolonemu przejściu znajduje się przy niższych częstościach. Z kolei, zabronione przez reguły wyboru wzbudzenie drgań „w przeciw-fazie”, z dodatnią energią oddziaływania dipoli momentów przejść, daje pasmo przy wyższych częstościach. Kolejność i własności komponent widma, składających się na pasmo protonowych drgań rozciągających w omawianym przypadku są odwrotne do obserwowanych w widmach w podczerwieni cyklicznych systemów wiązań wodorowych.



Rys. 5.2. Relacje energetyczne dla sprzężeń ekscytonowych z udziałem protonowych drgań rozciągających w nieskończonym łańcuchu wiązań wodorowych w zależności od wzajemnego ułożenia wektorów wibracyjnych momentów przejść w mostkach wodorowych łańcucha.

Wymaga wyjaśnienia problem, dlaczego niektóre cykliczne dimery wiązań wodorowych, tj. tiazolotionu ³⁸⁰, 2-tiopirydonu ³⁸¹ czy 2-pirydonu ³⁸² mają jakościowo podobne własności spektralne jak układy łańcuchowe w kryształach pirazolu ³³⁹, kwasu mrówkowego ³³⁸ czy 4-tiopirydonu ³⁸³. Sprzężenia ekscytonowe w tym przypadku są typu „ogon do głowy” („tail-to-head”) i zachodzą pomiędzy sąsiadującymi wiązaniami wodorowymi, w ramach pojedynczego łańcucha.

Z kolei, znakomita część kryształów, w których sieciach obecne są łańcuchy wiązań wodorowych, niespodziewanie wykazuje własności bardziej podobne do cyklicznych dimerów z grupy „a” lub grupy „c”. Przykładem mogą służyć widma kryształów kwasu octowego ³⁸⁴, N-metylotioacetamidu ³⁸⁵ czy acetanilidu ³⁸⁶. W tym ostatnim przypadku oddziaływania ekscytonowe są typu „bok do boku” („side-to-side”), angażując blisko siebie położone wiązania wodorowe, z których każde należy do innego łańcucha. W molekułach związków tej ostatniej grupy brak jest dużych układów π -elektronowych. Są obecne jedynie grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe, z niewielkimi układami π -elektronowymi.

Wynika z tego, że sposób realizacji wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w asocjatach molekularnych (cykliczne dimery, nieskończenie długie łańcuchy), wpływający na strukturę pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} , nie zależy bezpośrednio od geometrii układów wiązań wodorowych, natomiast niewątpliwie zależy w znacznym stopniu od struktury elektronowej asocjujących molekuł.

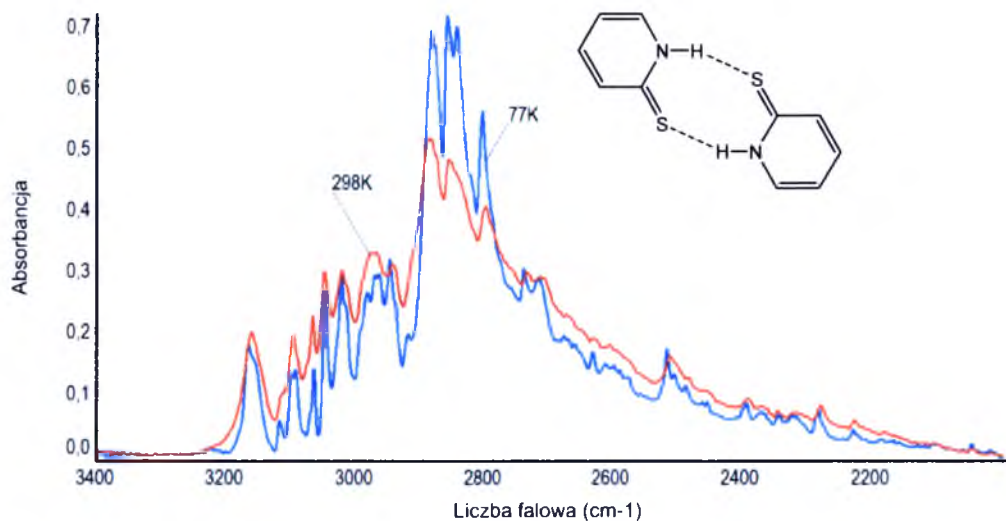
5.3. *Proponowane podejście teoretyczne*

W tłumaczeniu wspomnianej zmienności własności spektralnych cyklicznych dimerów wiązań wodorowych, model *dipol–dipolowy*, stosowany dla uproszczonego opisu oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi, nie wydaje się być w pełni adekwatny. Wiele faktów doświadczalnych wskazuje na to, że sprzężenia te nie zachodzą jedynie „poprzez-przestrzeń” (“through-space”), a w dużej mierze przenoszone są poprzez elektrony, w tym elektrony wiązań wodorowych, a także poprzez elektrony szkieletów asocjujących cząsteczek. Dlatego też, w pewnych przypadkach, całki oddziaływania rezonansowego w przypadku teoretycznego opisu dimerów, czy też opisu widm układów łańcuchowych wiązań wodorowych, mogą w istotnym stopniu zależeć od współrzędnych

elektronowych. W sprzyjających sytuacjach, tzn. przy korzystnej strukturze elektronowej molekuł, drgania protonowe rozciągające mogą wzbudzać prąd elektronowy, oscylujący wokół cyklicznego dimeru wiązań wodorowych, bądź też w przypadku układów liniowych, wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych.

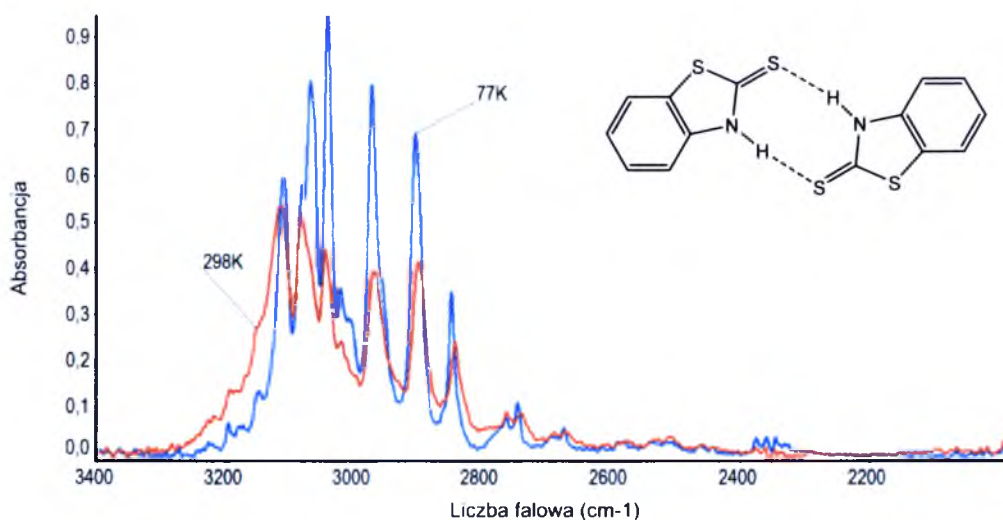
Wydaje się więc słusznym przyjąć, że cykliczny dimer wiązań wodorowych można potraktować formalnie na dwa różne sposoby:

1. Jako zamknięty łańcuch, w którym wiązania wodorowe sprzęgają się ekscytonowo, podobnie jak ma to miejsce w przypadku widm kryształów pirazolu³³⁹, czy też 4-tiopyridonu³⁸³. Jest to sprzężenie typu *“ogon do głowy”*, pomiędzy sąsiednimi wiązaniami wodorowymi w łańcuchu, możliwe w tej sytuacji dzięki układom łatwo polaryzowalnych elektronów na π orbitalach. W tym przypadku widmo cyklicznego dimeru, podobne jest do widma układu łańcuchowego, tzn. charakteryzuje się z gałęzią krótkofalową o relatywnie niskiej intensywności. Przykładem jest widmo kryształu 2-tiopyridonu. (Rys. 5.3)



Rys. 5.3. Wpływ temperatury na widmo w podczerwieni w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{O-H}}$ dla monokryształu 2-tiopyridonu³⁸¹. Przypadek 1.

2. Jako parę wiązań wodorowych (dimer), sprzęgających się ekscytonowo „*poprzecz-przestrzeń*”. Byłoby to więc sprzężenie typu „*bok do boku*”, bez efektu prądu elektronowego płynącego wokół pierścienia wiązań wodorowych. Taka sytuacja występuje, gdy w asocjujących molekułach brak jest dużych zdelokalizowanych układów π -elektronowych, obecne są natomiast, co najwyżej, grupy karbonylowe lub tiokarbonylowe. Widma mają wtedy standardowy wygląd, tj. z gałęzią długofalową pasma ν_{X-H} o niskiej intensywności. Bardziej adekwatny jest wtedy model *dipol–dipolowy* do opisu oddziaływań ekscytonowych, zachodzących pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi w cyklicznym dimerze. Przykładem może służyć widmo kryształu 2-merkaptobenzotiazolu (2-benzotiazolionu) (Rys. 5.4).



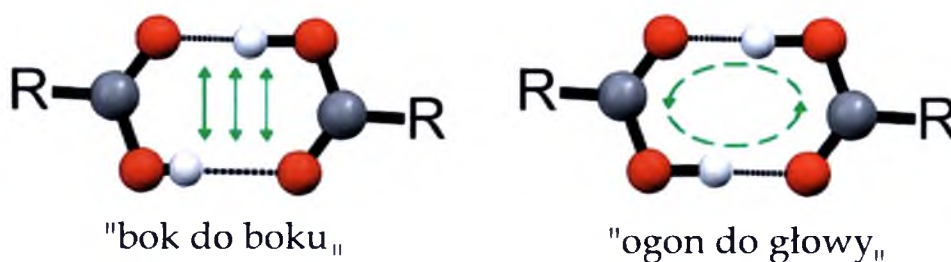
Rys. 5.4. Wpływ temperatury na widmo w podczerwieni monokryształu 2-merkaptobenzotiazolu,³⁵⁴ zmierzone w zakresie częstości pasma ν_{O-H} . Przypadek 2.

Kształty pasm ν_{X-H} , w widmach obydwu rodzajów dimerów, mają się do siebie w przybliżeniu tak jak przedmiot i jego lustrzane odbicie. W przypadku 1, mało intensywna gałąź pasma występuje w zakresie wyższych częstości i generowana jest przez quasi-zabronione przejście wibracyjne w dimerze, zachodzące do wzbudzonego stanu protonowych drgań rozciągających. W przypadku 2, gałąź o małej intensywności, występująca w zakresie niższych częstości, odpowiada quasi-zabronionemu przejściu wibracyjnemu w dimerze. Przedstawione własności pozwolą wytłumaczyć efekty ewolucji temperaturowej w widmach wiązania wodorowego, kryształów różnych kwasów karboksylowych.

W celu wytłumaczenia wspomnianych efektów temperaturowych w widmach dimerów, należy przyjąć następującą hipotezę odnośnie mechanizmów generacji widm cyklicznych dimerów wiązań wodorowych: Przyjmijmy, że istnieją dwa konkurujące ze sobą mechanizmy wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, zachodzących pomiędzy wiązaniami wodorowymi w cyklicznych dimerach, odpowiedzialne za dwa odmienne kształty widm w podczerwieni wiązania wodorowego (Rys. 5.5). Udział każdego z mechanizmów zależy od struktury elektronowej asocjujących molekuł, własności elektronowych ciężkich atomów tworzących mostki wodorowe, a także od temperatury.

A. Pierwszy z mechanizmów polega na oddziaływaniu ekscytonowym, wibracyjnym wiązań wodorowych w dimerze zachodzącym „*poprzez-przestrzeń*” – albo „*bok-do-boku*” („*through-space*” lub „*side-to-side*” type exciton coupling).

B. Drugi mechanizm sprzężenia wiąże się z oddziaływaniem typu „*ogon-do-głowy*” („*tail-to-head*” coupling), tzn. zachodzącym „*wokół pierścienia*” wiązań wodorowych.



Rys. 5.5. Dwa skrajne mechanizmy sprzężenia ekscytonowego w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych.

Mechanizm „B” wydaje się być uprzywilejowany w przypadku szczególnego rodzaju zasocjowanych układów molekularnych, tzn. dimerów, w których wiązania wodorowe sprzęgają się z dużymi układami π -elektronowymi, np.: aromatyczne kwasy karboksylowe. Z kolei mechanizm „A” zdaje się dominować w przypadku układów molekularnych, z co najwyżej niewielkimi układami π -elektronowymi, takich jak np. alifatyczne kwasy karboksylowe.

Dla danego konkretnego układu dimerowego udział każdego z mechanizmów powinien być stosunkowo silnie zależny od temperatury. Bardzo niskie temperatury powinny działać na korzyść mechanizmu „B”, szczególnie w przypadku korzystnej struktury elektronowej asocjujących molekuł. Wzrost temperatury, wpływając na zwiększenie amplitudy drgań atomów, w tym atomów mostków wodorowych,

w dużym stopniu anihiluje efekty prądów elektronowych, wzbudzanych drganiem protonów w tych dimerach. W tych warunkach wzrasta względna rola mechanizmu „A” oddziaływań ekscytonowych wibracyjnych w dimerze, czyli oddziaływań „poprzez-przestrzeń”.

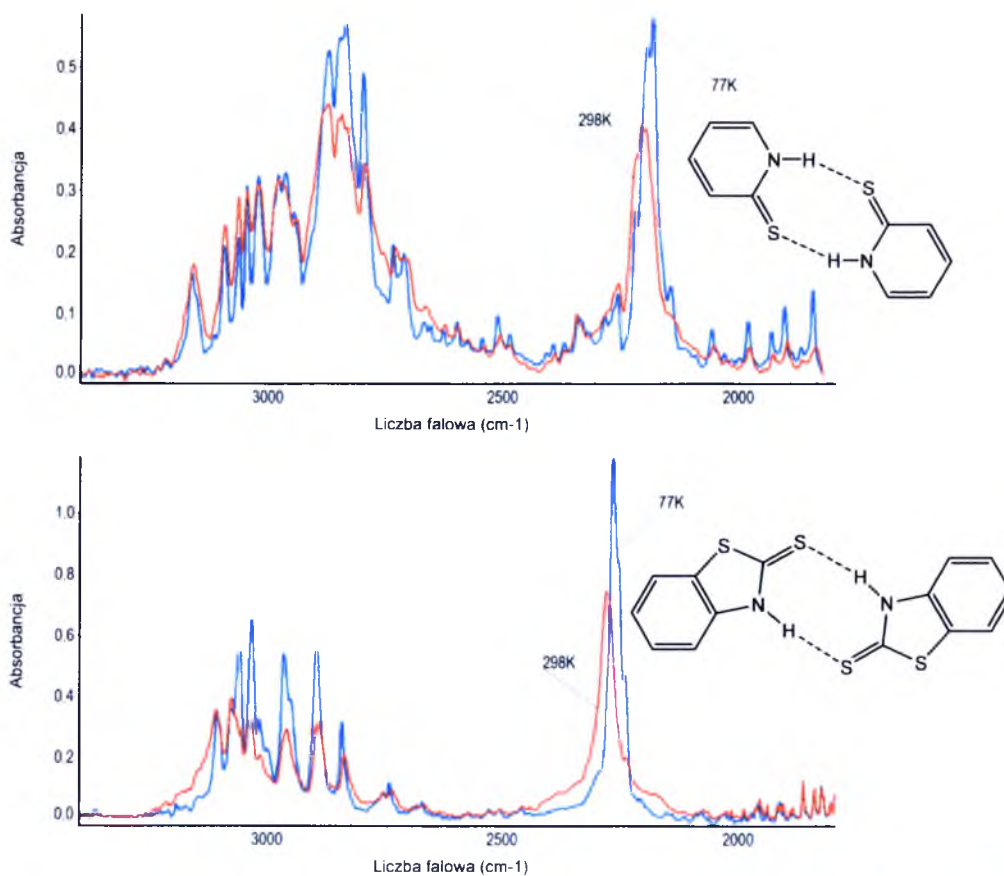
W widmach dimerów wiązań wodorowych sprzężonych z dużymi układami π -elektronowymi, nawet gdy gałąź długofalowa pasma jest mniej intensywna od gałęzi krótkofalowej, obniżenie temperatury kryształów do 77K prowadzi do jej znacznego wzrostu intensywności, ponad intensywność gałęzi krótkofalowej.

W widmach dimerów, bez dużych układów π -elektronowych w asocjujących molekułach, obniżenie temperatury do 77K nie prowadzi do tak znacznego wzrostu intensywności gałęzi długofalowej. W dalszym ciągu pozostaje ona mniej intensywna od gałęzi krótkofalowej. Po prostu, w związku z własnościami elektronowymi asocjujących molekuł tej grupy, nie ma możliwości uruchomienia mechanizmu typu „B”, nawet w niskich temperaturach.

5.4. Problem łamania oscylacyjnych reguł wyboru w widmach w podczerwieni centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych

Mechanizm zaproponowany w niniejszej rozprawie doktorskiej, stworzony dla zrozumienia efektów temperaturowych w widmach podczerwonych dla centrosymetrycznych dimerów cyklicznych wiązań wodorowych, wyjaśnia przyczynę ekstremalnie wysokich intensywności przy niższych częstotliwościach ν_{O-H} i ν_{O-D} w widmach w podczerwieni kryształów kwasów karboksylowych. Jednakże, na tym etapie powinien zostać omówiony jego związek z wcześniej opublikowanym mechanizmem łamania oscylacyjnych reguł wyboru, w widmach w podczerwieni centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.²⁷⁰ Oba mechanizmy mogą generować, jak również wyjaśniać jakościowo i ilościowo bardzo podobne efekty spektralne. Mechanizm wibronowy pierwotnie został opracowany dla zrozumienia widm w podczerwieni cyklicznych dimerów centrosymetrycznych wiązań wodorowych N-H...S, tworzących się w kryształach 2-tiopirydonu³⁸¹ i 2-merkaptobenzotiazolu,³⁵⁴ jak również dla wysoce anomalnych izotopowych efektów H/D w tych widmach.³⁸⁷ Wspomniane efekty izotopowe objawiały się niezwykle wąskimi pasmami ν_{N-D} , w odróżnieniu od bardzo szerokich pasm ν_{N-H} w widmach tych układów.

W odniesieniu do wibronowego modelu, dyskutowane efekty spektralne były wyjaśnione praktycznie całkowitym zanikiem intensywności w części długofalowej pasma ν_{N-D} , przypisanej całkowicie symetrycznemu drganiu rozciągającemu wiązania N-D dimeru, wiążącej się z osłabieniem mechanizmu zabronionej promocji przejścia.²⁷⁰ W przypadku pasm ν_{N-H} mechanizm promocji wystarczająco skutecznie generował wysoką intensywność gałęzi zabronionej. Niemniej jednak, gałąź ta wykazywała mniejszą intensywność w stosunku do drugiej gałęzi pasma, pochodzącej od dozwolonych przejść. Wibronowy model przypisywał te efekty do różnicy pomiędzy anharmonizmem protonowych i deuteronowych drgań w dimerach wiązań N-H...S oraz ekstremalnie dużej polaryzowalności wiązań wodorowych w dimerach 2-tiopyrydonu i 2-merkaptobenzotiazolu. Czynniki te zostały uznane za odpowiedzialne za wielkość efektów łamania oscylacyjnych reguł wyboru w widmach dimerów wiązań wodorowych w zakresie podczerwieni.²⁷⁰ Opisaną sytuację przedstawia Rys. 5.6.



Rys. 5.6. Wpływ temperatury na widma w podczerwieni dla monokryształów 2-tiopyrydonu²⁵⁴ i 2-merkaptobenzotiazolu²⁵⁴, w zakresie częstości pasm „szczątkowego” ν_{O-H} i ν_{O-D}

Widma w podczerwieni kryształów kwasów karboksylowych, tworzących dimery wiązań wodorowych w sieci, znacznie różnią się od analogicznych efektów izotopowych H/D, obserwowanych w widmach dimerów związanych wiązaniami N-H...S.^{348-356, 379, 381} W przypadku widm kryształów kwasów karboksylowych, można zauważyć brak wpływu podstawienia izotopowego na zmianę relatywnych intensywności długofalowych gałęzi pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} , względem odpowiadającym im gałęziom krótkofalowym. Również zaobserwowane przypadki, gdzie występuje bardzo wysoka intensywność części pasma, przypisywanej zabronionym przejściom wibracyjnym, odróżnia widma kryształów kwasów karboksylowych od widm innych układów. Fakty te dowodzą, że mechanizm powstawania widm wiązań wodorowych dla dimerów kwasów karboksylowych w kryształach, zasadniczo różni się od wibronowego mechanizmu łamania oscylacyjnych reguł wyboru.²⁷⁰

Wobec nowo odkrytych zjawisk powstaje pytanie: Czy wibronowy mechanizm powinien zostać ostatecznie odrzucony jako nieadekwatny w opisie własności spektralnych w podczerwieni dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, zwłaszcza dla dimerów kwasów karboksylowych w stanie stałym? Z przedstawionych w niniejszej pracy badań wynika, że te dwa różne mechanizmy formowania kształtu widma z dużym prawdopodobieństwem działają równolegle, każdy z własną wagą statystyczną, zależną od własności elektronowych układów molekularnych tworzących dimery. W przypadku cyklicznych dimerów wiązań wodorowych N-H...S, wibronowy mechanizm wydawał się być dalece wystarczający, gdyż wyjaśniał dużą intensywność części zabronionej pasma ν_{N-H} przy jednocześnie wąskim konturze pasm ν_{N-D} , są bardzo wąskie i praktycznie pozbawione zabronionej gałęzi pasma.^{354, 381} Mechanizm wibronowy wydaje się być również adekwatny przy generowaniu widm w podczerwieni nieskończonych układów łańcuchowych, związanych wodorowo (przykładowo: kryształy N-metylotioacetamidu³⁸⁵ czy N-fenylakrylamidu³⁷³). Również efekty izotopowe H/D w ich widmach są zupełnie podobne do analogicznych efektów izotopowych w dimerach związanych wodorowo N-H...S. W tych łańcuchowych układach wiązań wodorowych, centrosymetryczne dimery stworzone są z wiązań wodorowych należących do dwóch różnych, sąsiadujących w komórce elementarnej łańcuchów wiązań.

Mechanizm zaproponowany w niniejszej pracy, dla opisu widm dimerów kwasów karboksylowych, jest dominującym, zależnym od struktury elektronowej podstawników związanych z grupami karboksylowymi w molekułach kwasów. W spektralnych badaniach nad układami wiązań wodorowych w kryształach molekularnych, efekty izotopowe H/D w widmach wydają się być głównym kryterium rozróżnienia tych dwóch poszczególnych mechanizmów.

5.5. *Konsekwencje spektralne proponowanego modelu*

Z powyższego rozumowania wynika z tego sposób prowadzenia obliczeń modelowych kształtów konturów pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} w widmach w podczerwieni dimerów wiązań wodorowych. W ramach proponowanego podejścia można obliczyć widmo teoretyczne modelowego dimeru wiązań wodorowych, będące superpozycją dwóch widm składowych, z których każde odpowiada innemu mechanizmowi oddziaływań ekscytonowych w dimerze, „bok do boku” oraz „ogon do głowy”. Z kolei, w ramach formalizmu teorii „*silnego sprzężenia*”^{259, 270}, w każdym z dwóch przypadków pasmo ν_{X-H} w widmach w podczerwieni centrosymetrycznych układów dimerowych jest superpozycją dwóch pasm składowych, pasm „*Plus*” i „*Minus*”, różniących się swoim pochodzeniem.

Pasmo „*Plus*” jest generowane przez dozwolone dipolowo przejście do stanu symetrii A_u , dla niepełnosymetrycznych protonowych drgań rozciągających w dimerze wiązań wodorowych. Z kolei pasmo „*Minus*” związane jest z zabronionym przez symetrię przejściem do stanu symetrii A_g , dla pełnosymetrycznych protonowych drgań w dimerze. W przypadku, gdy o generacji widma dimeru wiązań wodorowych decyduje wyłącznie mechanizm A, pasmo „*Minus*” występuje przy niższych częstościach niż pasmo „*Plus*”. Gdy mechanizm B rządzi oddziaływaniami ekscytonowymi w dimerze wiązań wodorowych, obydwa pasma składowe występują w odwrotnej sekwencji, niż w przypadku A. Znaczy to, że pasmo „*Minus*” występuje w zakresie wyższych częstości niż pasmo „*Plus*”.

5.6. Modelowe obliczenia kształtów konturów pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} w widmach wiązania wodorowego

Założmy, że wagi statystyczne, P_A i P_B , z którymi każdy z mechanizmów, **A** i **B**, partycypuje w generowaniu widma dimeru, zależne są od temperatury i że:

$$P_A(T) + P_B(T) = 1 \quad (5.1)$$

W obu przypadkach, **A** i **B**, obliczenia modelowe, mające na celu odtworzenie kształtu konturu pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} , były obliczane w oparciu o teorię „silnego sprzężenia” dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych O-H...O.²⁵⁹⁻²⁶¹

Jako konsekwencję modelu „silnego sprzężenia”, kształt konturu pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} został potraktowany jako superpozycja dwóch składowych pasm, odpowiadającym wzbudzeniu dwóch rodzajów protonowych drgań rozciągających, wykazujących różną symetrię. W przypadku mechanizmu sprzężenia ekscytonowego typu **A** i dla modelu dimeru o symetrii C_i , przejście wibracyjne do stanów symetrii A_g generuje gałąź występującą przy niższych częstościach pasma ν_{O-H} , podczas gdy pasmo drgań symetrii A_u jest odpowiedzialne za powstanie gałęzi występującej przy wyższych częstościach. W przypadku mechanizmu **B** składowe gałęzie pojawiają się w odwrotnej kolejności.

Założono, że wkład każdego z mechanizmów regulowany jest relacją typu *Boltzmann*. Ponadto, w przypadku wag statystycznych, $P_A(T)$ i $P_B(T)$, należy odróżnić, które oddziaływanie jest dominujące tj., gdy oddziaływanie „bok-do-boku” (**A**) posiada niższą energię, to oddziaływanie „ogon-do-głowy” (**B**) ma wyższą energię i odwrotnie. W celu odtworzenia zależności temperaturowej eksperymentalnych widm, w szczególności pod względem kształtów konturów pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} , użyto $P_A^{AB}(T)$ wykładniczą zależność temperaturową, zgodnie z wzorem:

$$P_A^{AB}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^{AB}}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

gdzie α^{AB} jest parametrem energii aktywacji, gdy oddziaływanie „bok do boku” jest dominujące.

W takich okolicznościach $P_B^{AB}(T)$ ma następującą postać:

$$P_B^{AB}(T) = \exp\left(-\frac{\alpha^{AB}}{k_B T}\right) \quad (5.3)$$

Ciekawym wydaje się fakt, iż w przypadku gdy dominuje mechanizm **A**, dla bardzo niskich temperatur, waga statystyczna $P_A^{AB}(T)$ jest bliska 1.0 a $P_B^{AB}(T)$ jest prawie równa 0.0. W tych okolicznościach oddziaływanie "**bok-do-boku**" jest podstawowym typem sprzężenia ekscytonowego dla dimeru wiązań wodorowych. Dla wysokich temperatur, parametr $P_B^{AB}(T)$ przyjmuje wartość pośrednią między wartością 0.0 a 1.0, zaś $P_A^{AB}(T)$ dąży do 0.5. Gdy temperatura układu wzrasta, wzrasta również $P_B^{AB}(T)$. Oznacza to, że oddziaływanie "**ogon-do-głowy**", odbywające się przez prąd elektryczny w pierścieniu dimeru, mogłoby być, przynajmniej w teorii, aktywowane w odpowiednio wysokich temperaturach, w zależności od wielkości różnicy energii między dwoma stanami ekscytonowymi dimeru, **A** i **B**. Z eksperymentalnych szacunków różnica energii dla niektórych przypadków systemów dimerycznych jest stosunkowo duża, w innym przypadku może być stosunkowo niska, ale zawsze pozytywna.

W przypadku **B**, gdzie sprzężeniu typu "**ogon-do-głowy**" odpowiada stan o niższej energii, założono podobną formułę, ale bariera energii α^{BA} jest tu niewielka. W takich okolicznościach, wagi statystyczne, $P_A(T)$ i $P_B(T)$ mogą być zapisane w następujący sposób:

$$P_B^{BA}(T) = \exp\left(-\frac{\alpha^{BA}}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

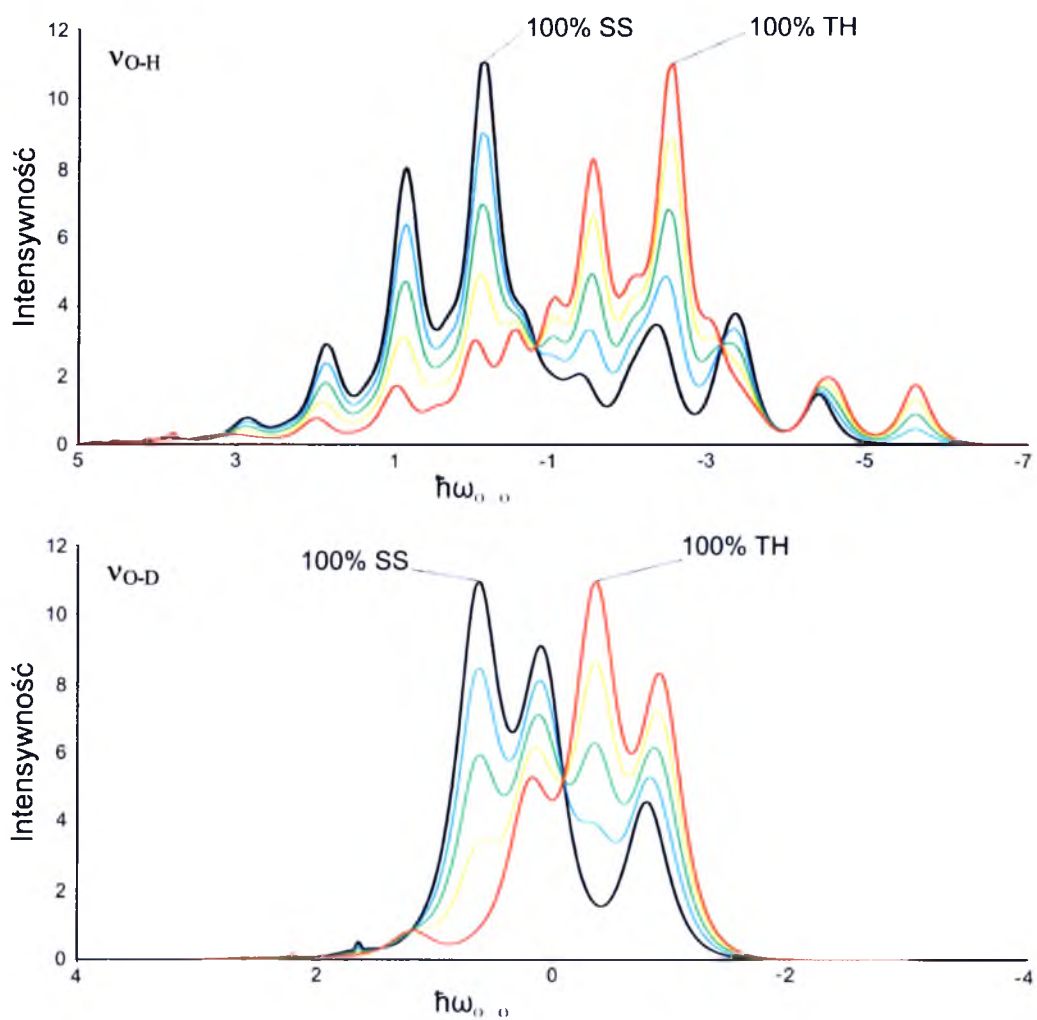
$$P_A^{BA}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^{BA}}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

Jak widać, dla bardzo niskich temperatur parametr $P_B^{BA}(T)$ może być praktycznie równy 1.0. Dla tego rodzaju systemów dimerycznych sprzężenie ekscytonowe typu "**ogon-do-głowy**" jest naturalną drogą oddziaływań pomiędzy mostkami wodorowymi w stanie wzbudzonym drgań protonowych. Wzrost temperatury niszczy ten sposób sprzężenia, z powodu zaniku prądu wywołanego w cyklach dimeru, w wyniku wpływu dużych amplitud termicznych ruchów atomów w dimerach. Dla wysokich temperatur wartość parametru $P_B^{BA}(T)$ maleje, przyjmując wartość pośrednią pomiędzy 0.0 a 1.0 (raczej bliżej 0.5), podczas gdy statystyczna waga $P_A^{BA}(T)$ rośnie z 0.0 do 0.5 w granicy.

Różnica energii pomiędzy tymi stanami ekscytonowymi dla niektórych molekuł jest stosunkowo duża zaś w innym przypadku może być stosunkowo niska. Zależy to od własności elektronowych cząsteczek tworzących dimer. Na podstawie zebranych danych eksperymentalnych można stwierdzić, że przypadki **A** i **B** reprezentują skrajne przypadki sprzężenia mostków wodorowych w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych. Istnieje również wiele systemów wykazujących pośrednie zachowanie. Dla stosunkowo małych wielkości wartości bezwzględnych wysokości bariery energetycznej α^{BA} obu przypadków, **A** i **B**, są one praktycznie nierozróżnialne.

Analizowane widma kryształów **kwasów arylooctowych** w pełni przypominają przypadek **A**, zaś widma kryształów **kwasów arylokarboksylowych** i **aryloakrylowych** w pełni spełniają wymagania przypadku **B**. Różnica pomiędzy spektralnymi własnościami dimerów z tych dwóch grup najprawdopodobniej wynika z wpływu pierścieni aromatycznych na cykliczne dimery wiązań wodorowych. Bezpośredni kontakt pomiędzy aromatycznym pierścieniem z grupą karboksylową najprawdopodobniej wpływa na gęstość elektronową w cyklach (COOH)₂. To z kolei wzmacnia wibronowy mechanizm prądu elektrycznego wygenerowanego w cyklach mostków wodorowych ³⁸⁸. Proponowane podejście nie jest przeczące z koncepcją wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem (R_n-RAHB). ⁵⁶⁻⁶⁰ Oddzielenie mostkiem metylenowym grupy karboksylowej od układu aromatycznego (*kwasy arylooctowe*) skutecznie osłabia mechanizm sprzężenia wibronowego. Dlatego takie kwasy karboksylowe, należą do przypadku **A**.

Na podstawie zaproponowanego i omówionego w niniejszym rozdziale mechanizmu generacji widm cyklicznych dimerów wiązań wodorowych, możliwe jest wytłumaczenie zmienności kształtu pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} wraz z zmieniającą się temperaturą. Rys. 5.7 pokazuje ewolucję konturu pasma ν_{X-H} oraz ν_{X-D} modelowego widma wynikającego z obliczeń, w stosunku do towarzyszących im zmian względnego udziału mechanizmów “*ogon-do-głowy*” i “*bok-do-boku*” w widmie w podczerwieni dimeru. Podobna ewolucja konturu pasma zauważalna jest w przy zmianie temperatury w kryształach dimerów wiązań wodorowych **kwasów arylokarboksylowych** i **aryloakrylowych**.



Rys. 5.7. Ewolucja kształtu konturów modelowych pasm ν_{O-H} (a) i ν_{O-D} (b) w zależności od względnego udziału dwóch mechanizmów oddziaływań sprzężenia ekcytonowego w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych:

- linia czarna: 100 % udziału mechanizmu „bok do boku” (SS – „side-to-side”)
- linia czerwona: 100% udziału mechanizmu „ogon do głowy” (TH – „tail-to-head”).

5.6.1. Symulacje kształtów konturów pasm widma wiązania wodorowego w oparciu o teorię „silnego sprzężenia” dla wybranych kwasów karboksylowych

Teoretyczne widma odtwarzające kształt konturu pasm ν_{O-H} , zmierzonych w dwóch temperaturach, tzn. temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu, zostały obliczone w zależności od udziału dwóch różnych indywidualnych mechanizmów oddziaływań sprzężenia ekscytonowego, SS i TH, które generują dwa pasma składowe, „*Plus*” i „*Minus*” w odmiernej kolejności.

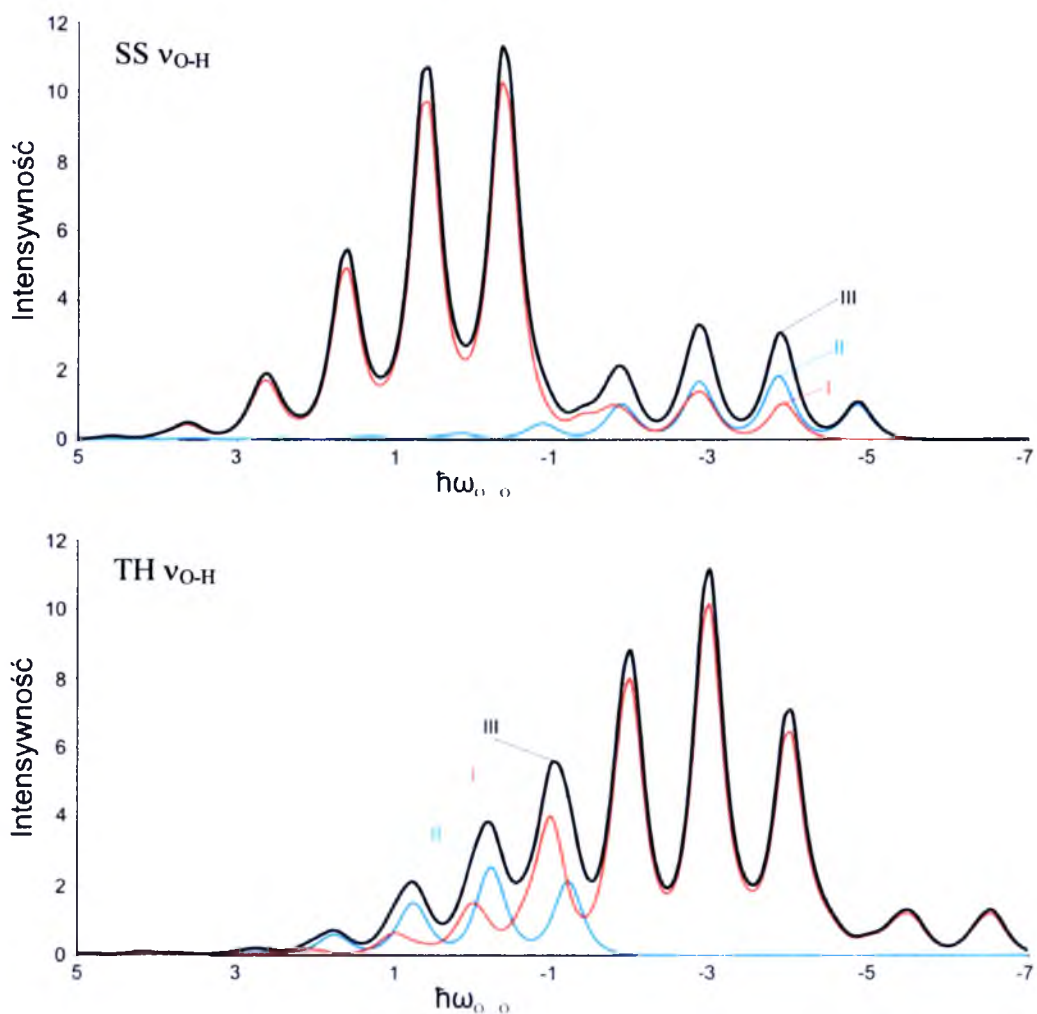
Do numerycznej reprodukcji kształtu konturu pasm ν_{O-H} zastosowano parametry sprzężenia, identyczne dla obydwu przypadkach (2FO i 2FA): $b_H = 1.6$, $C_0 = 1.5$, $C_1 = -0.2$, $F^+ = 1.0$, $F^- = 0.2$, $\Omega_{O-O} = 100\text{cm}^{-1}$, gdzie symbole F^+ i F^- oznaczają parametry statystyczne wagi dla pasm „*Plus*” i „*Minus*” odpowiadającym poszczególnym gałęziom przyczyniającym się do formacji ostatecznego kształtu konturu pasma. (Rys. 5.8)

Do odtworzenia kształtu konturu pasm ν_{O-D} wykorzystano następujące parametry: $b_D = 0.7$, $C_0 = 0.7$, $C_1 = -0.1$, $F^+ = 1.0$, $F^- = 0.2$, $\Omega_{O-O} = 100\text{cm}^{-1}$. (Rys. 5.9)

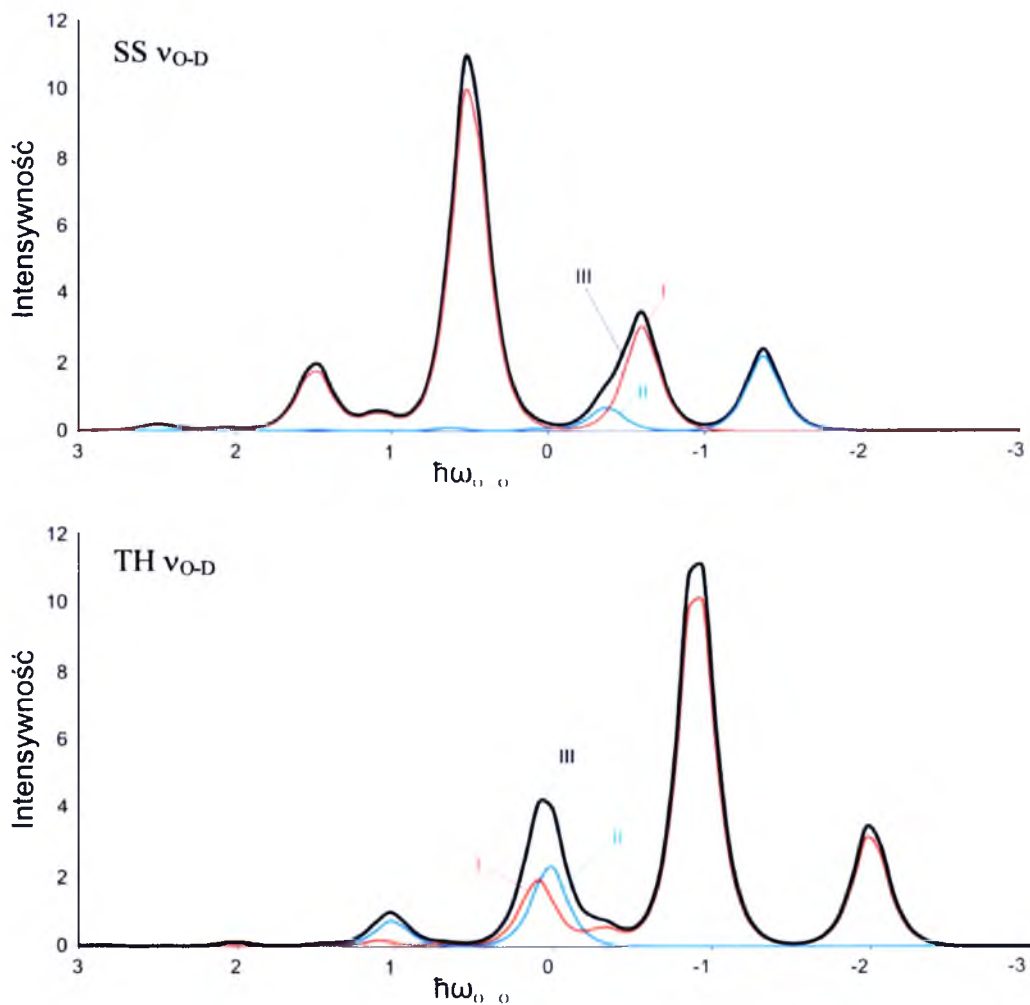
Dla widm kryształów **kwasu 2-furanooctowego** statystyczne wskaźniki wagi, P_A i P_B , dla mechanizmów SS i TH zostały oszacowane jako: 1.0 – 0.0 dla temperatury pokojowej i 0.95 – 0.05 dla niskotemperaturowych widm (77K), zaś dla kryształów **kwasu 2-furanoakrylowego** w przypadku temperatury 298K stosunek 0.65-0.35, a dla 77K stosunek 0.55 – 0.45. (Rys. 5.10 i Rys. 5.11)

Dla widm kryształów **kwasu 2-tiofenoctowego** statystyczne wskaźniki wagi, P_A i P_B , dla mechanizmów SS i TH zostały oszacowane jako: 0.8 – 0.2 dla temperatury pokojowej, i 0.7 – 0.3 dla niskotemperaturowych widm (77K), zaś dla kryształów **kwasu 2-tiofenoakrylowego** w przypadku temperatury 298K stosunek 0.5-0.5, a dla 77K stosunek 0.1 – 0.9. (Rys. 5.10 i Rys. 5.11)

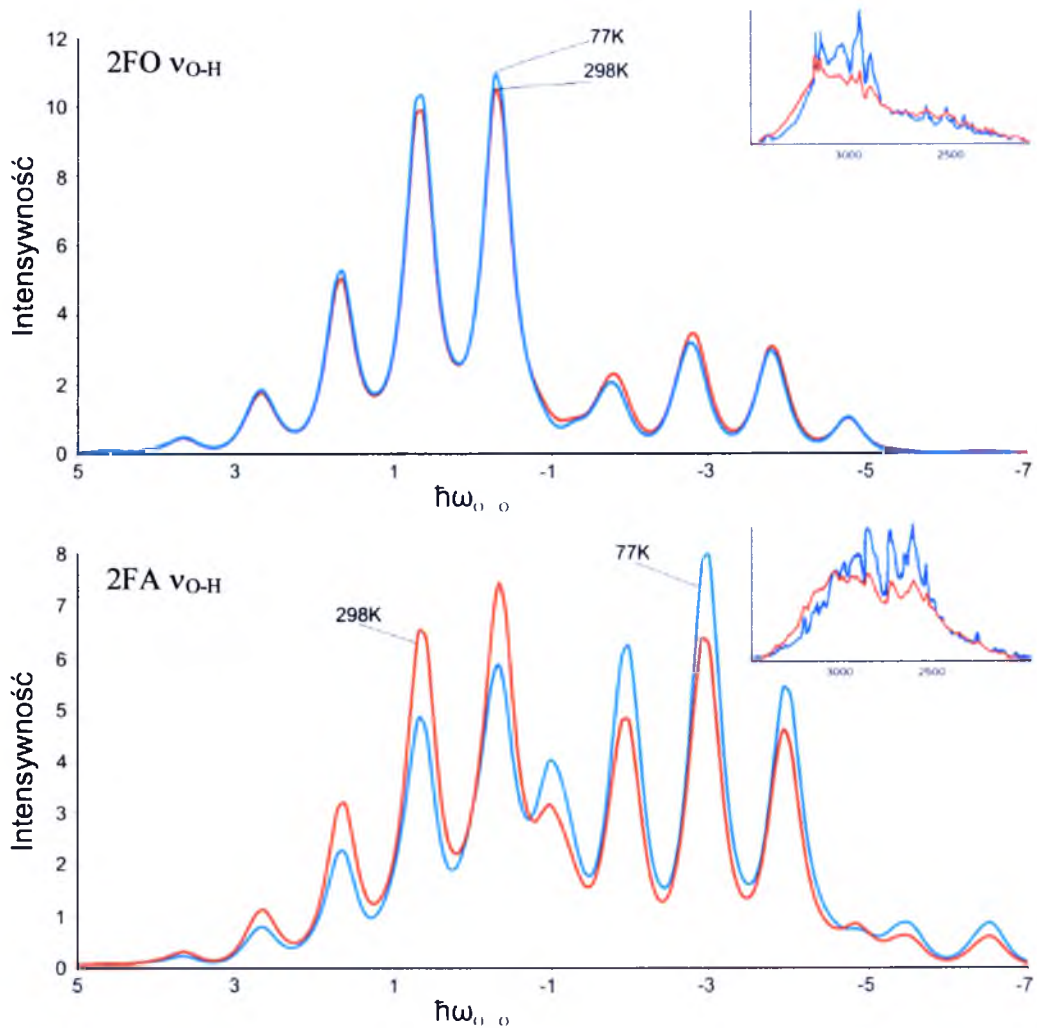
W bardzo podobny sposób możliwa jest symulacja efektów temperaturowych pozostałych kwasów karboksylowych omówionych w niniejszej dysertacji, przy użyciu bardzo podobnych wartości parametrów sprzężenia jak w przypadku interpretacji kwasów: 2-furanooctowego, 2-tiofenoctowego, 2-furanoakrylowego, 2-tiofenoakrylowego.



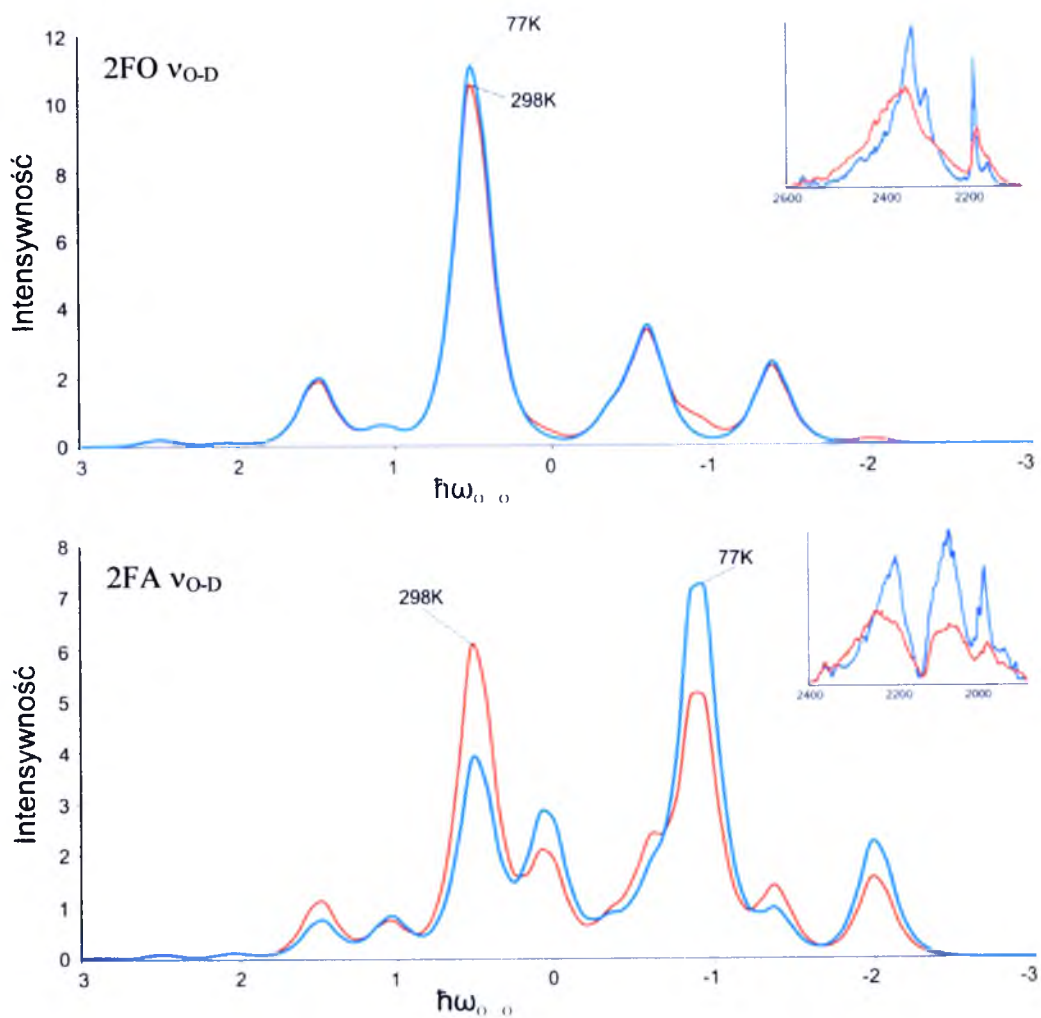
Rys. 5.8. Symulacja kształtu konturów modelowych pasm ν_{O-H} dla dwóch konkurujących ze sobą mechanizmów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, zachodzących pomiędzy wiązaniami wodorowymi w cyklicznych dimerach, mechanizmów „bok-do-boku” (SS – „side-to-side”) i „ogon-do-głowy” (TH – „tail-to-head”). (I) Pasma „plus”, (II) Pasma „minus”, (III) Superpozycja pasm „plus” i „minus”. Parametry sprzężenia: $b_H = 1.6$, $C_0 = 1.5$, $C_1 = -0.2$, $F^+ = 1.0$, $F^- = 0.2$, $\Omega_{O-O} = 100\text{cm}^{-1}$. Energie przejść wyrażone zostały w kwantach wzbudzenia drgań ν_{O-O} wiązania wodorowego, a intensywność w jednostkach arbitralnych.



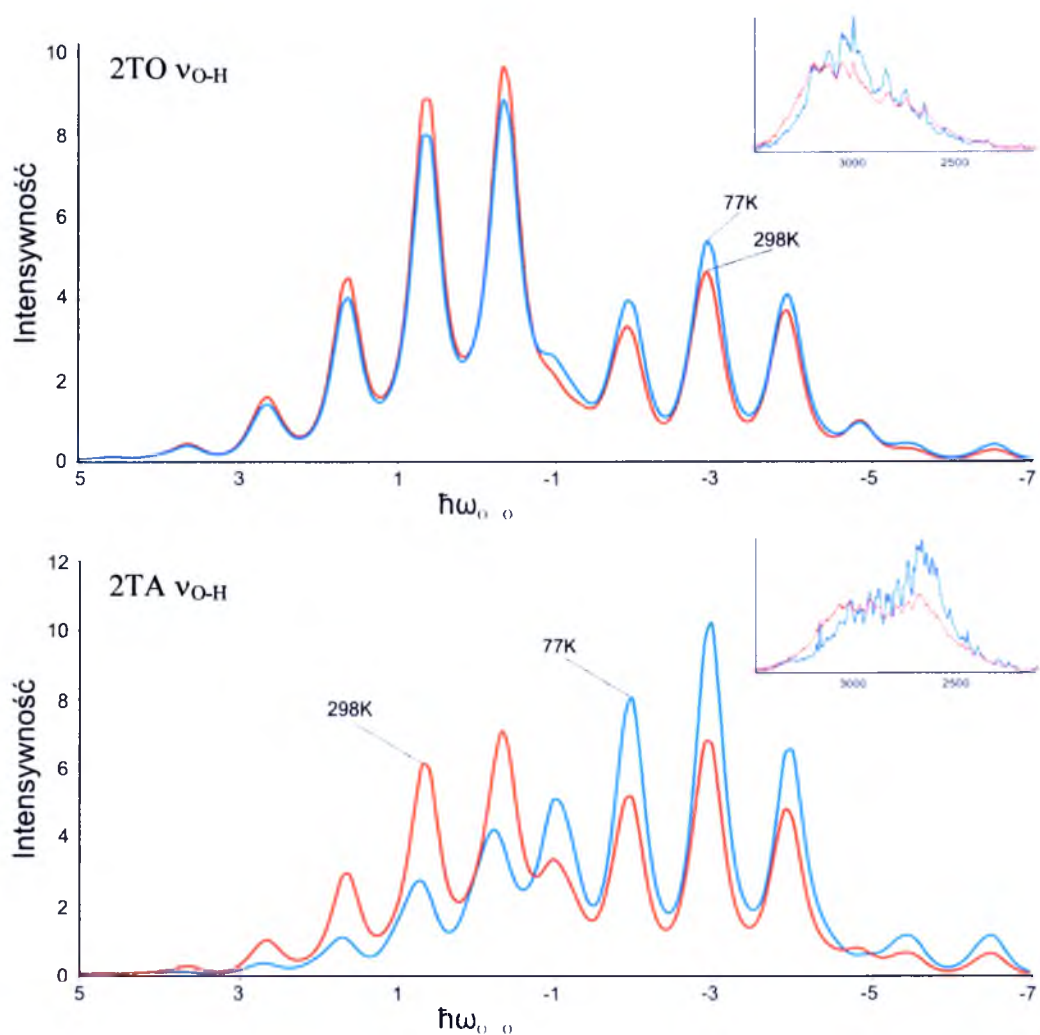
Rys. 5.9. Symulacja kształtu konturów modelowych pasm ν_{O-D} dla dwóch konkurujących ze sobą mechanizmów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, zachodzących pomiędzy wiązaniami wodorowymi w cyklicznych dimerach, mechanizmów „bok-do-boku” (SS – „side-to-side”) i „ogon-do-głowy” (TH – „tail-to-head”). (I) Pasmo „plus”, (II) Pasmo „minus”, (III) Superpozycja pasm „plus” i „minus”. Parametry sprzężenia: $b_D = 0.7$, $C_0 = 0.7$, $C_1 = -0.1$, $F^+ = 1.0$, $F^- = 0.2$, $\Omega_{O-D} = 100\text{cm}^{-1}$. Energie przejść wyrażono w kwantach wzbudzenia drgań ν_{O-D} wiązania wodorowego, a intensywność w jednostkach arbitralnych.



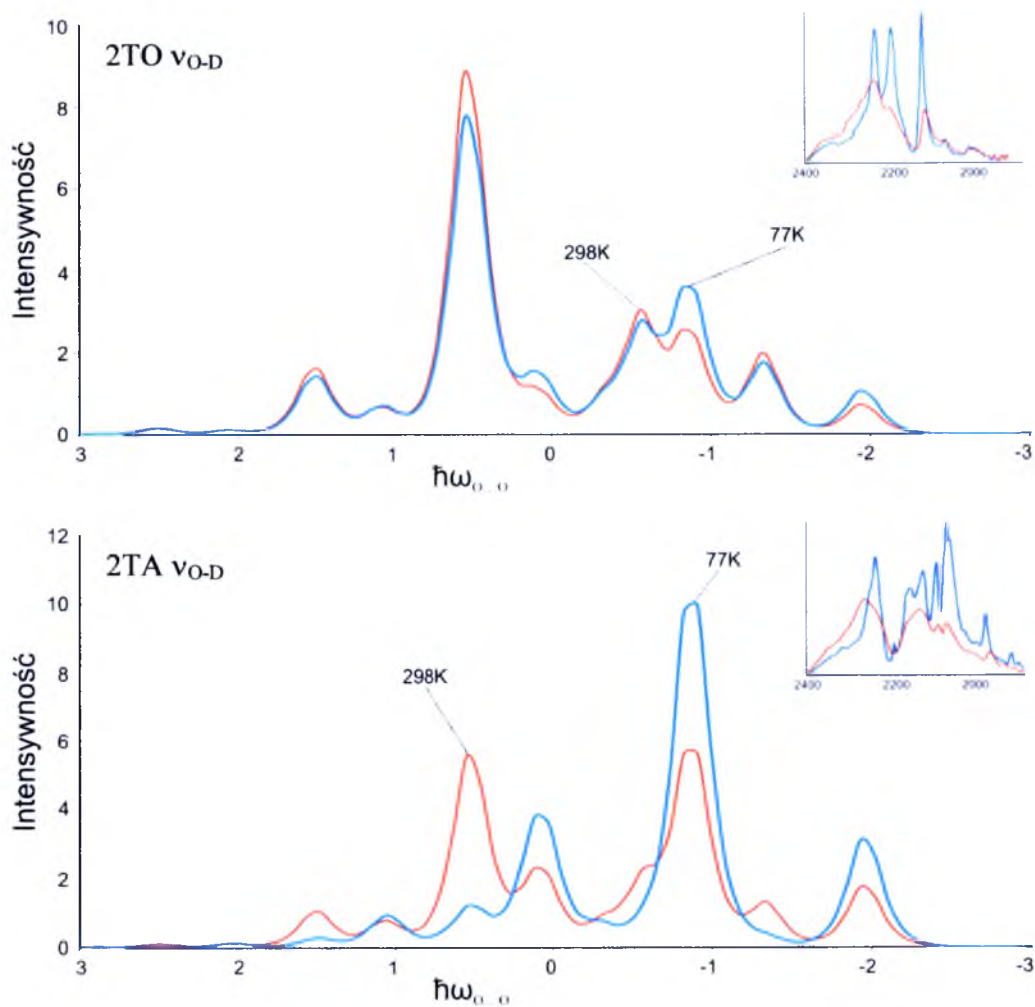
Rys. 5.10. Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego w pasmach ν_{O-H} w widmach kryształów kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasu 2-furanoakrylowego (2FA). Udział każdego z dwóch mechanizmów, SS i TH, oszacowano odpowiednio: dla 2FO: 1.0 – 0.0 w 298K oraz 0.95 – 0.05 w 77K; dla 2FA: 0.65 – 0.35 w 298K oraz 0.55 – 0.45 w 77K. Odpowiadające efekty temperaturowe w widmach eksperymentalnych przedstawiono w górnym prawym rogu widma symulowanego.



Rys. 5.11. Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego w pasmach ν_{O-D} w widmach kryształów kwasu 2-furanooctowego (2FO) i kwasu 2-furanoakrylowego (2FA). Udział każdego z dwóch mechanizmów, SS i TH, oszacowano odpowiednio: dla 2FO: 1.0 – 0.0 w 298K oraz 0.95 – 0.05 w 77K; dla 2FA: 0.65 – 0.35 w 298K oraz 0.55 – 0.45 w 77K. Odpowiadające efekty temperaturowe w widmach eksperymentalnych przedstawiono w górnym prawym rogu widma symulowanego.



Rys. 5.12. Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego w pasmach ν_{O-H} w widmach kryształów kwasu 2-tiofenooctowego (2TO) i kwasu 2-tiofenoakrylowego (2TA). Udział każdego z dwóch mechanizmów, SS i TH, oszacowano odpowiednio: dla 2TO: 0.8 – 0.2 w 298K oraz 0.7 – 0.3 w 77K; dla 2TA: 0.5 – 0.5 w 298K oraz 0.1 – 0.9 w 77K. Odpowiadające efekty temperaturowe w widmach eksperymentalnych przedstawiono w górnym prawym rogu widma symulowanego.

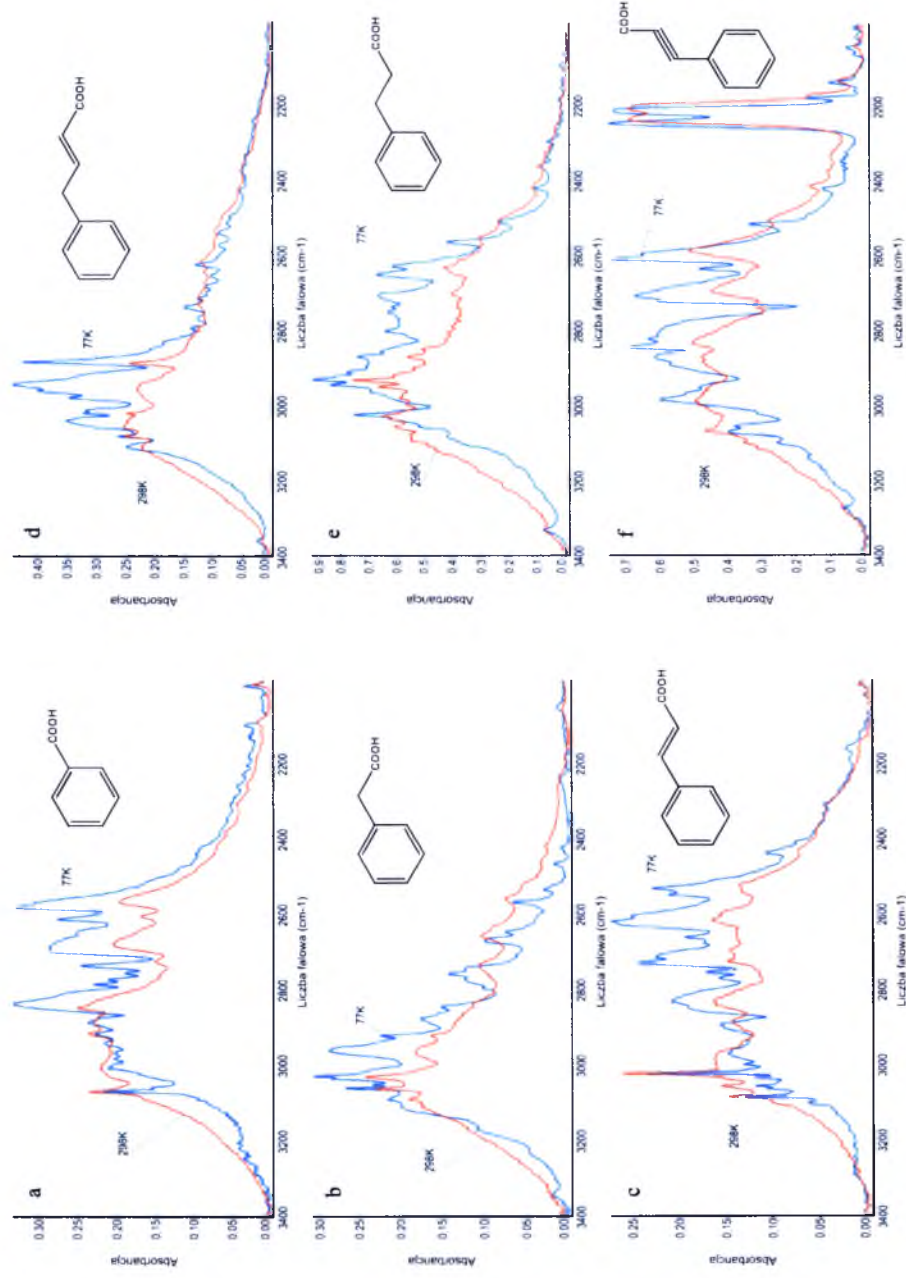


Rys. 5.13. Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego w pasmach ν_{O-D} w widmach kryształów kwasu 2-tiofenooctowego (2TO) i kwasu 2-tiofenoakrylowego (2TA). Udział każdego z dwóch mechanizmów, SS i TH, oszacowano odpowiednio: dla 2TO: 0.8 – 0.2 w 298K oraz 0.7 – 0.3 w 77K; dla 2TA: 0.5 – 0.5 w 298K oraz 0.1 – 0.9 w 77K. Odpowiadające efekty temperaturowe w widmach eksperymentalnych przedstawiono w górnym prawym rogu widma symulowanego.

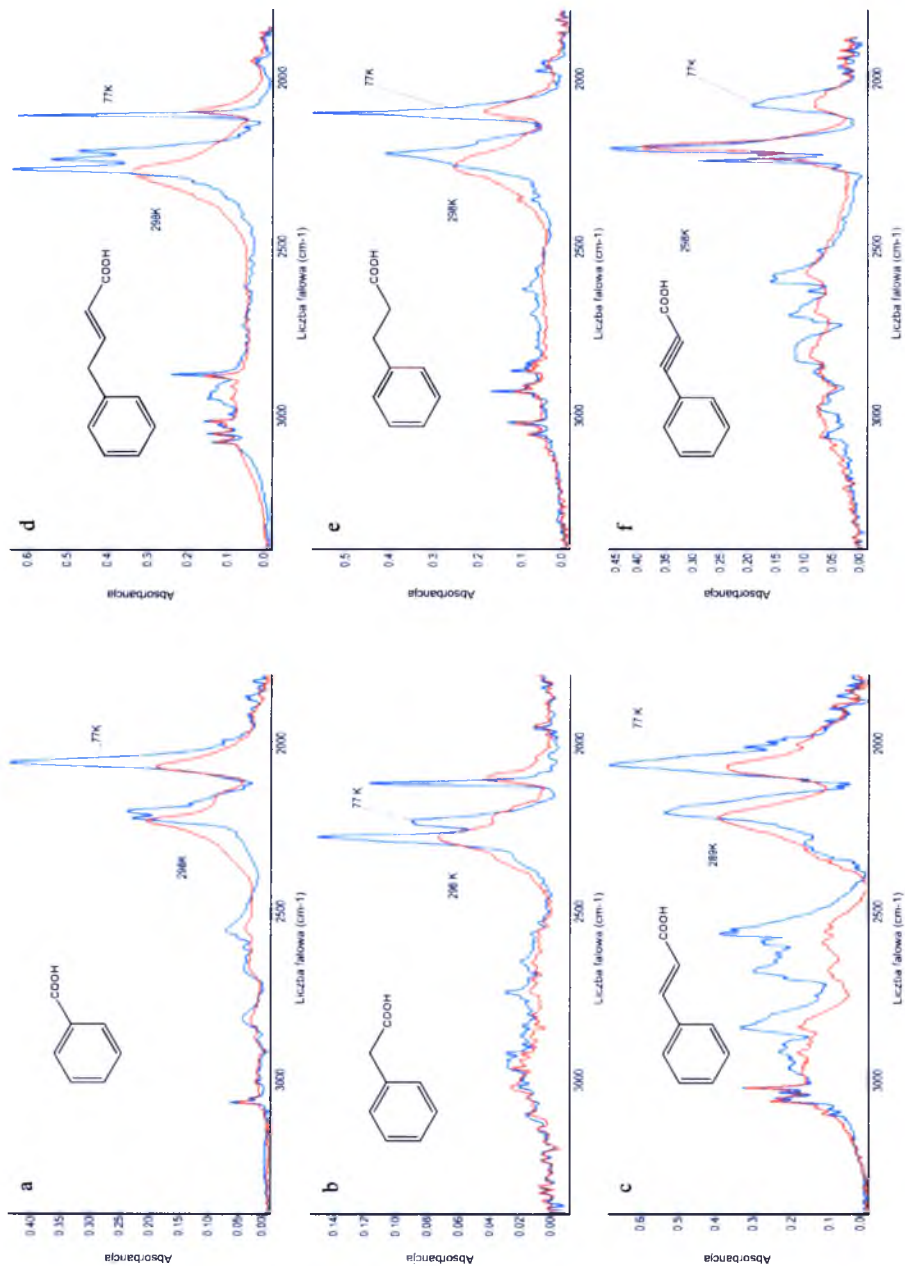
6. Efekty temperaturowe widm w podczzerwieni kryształów dyskutowanych układów molekularnych w zakresie częstotliwości pasm ν_{O-H} i ν_{O-D}

W niniejszym rozdziale zostały przedstawione efekty temperaturowe widm w podczzerwieni wszystkich kwasów karboksylowych omawianych w niniejszej dysertacji, w celu ułatwienia ich analizy.

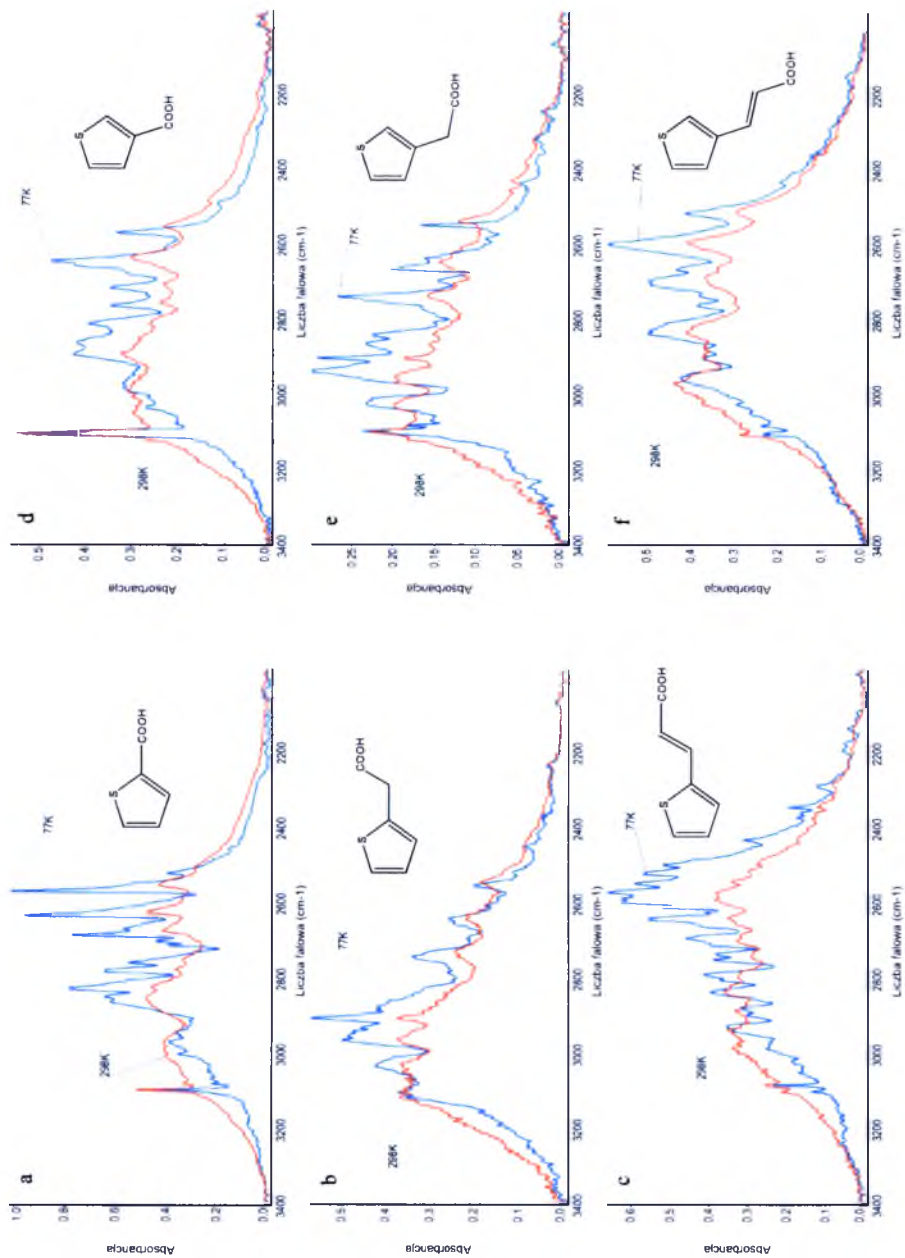
Widma kwasów benzoosowego, α -naftoesowego, α -naftylooctowego, β -naftoesowego, β -naftylooctowego, zostały zmierzone wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej na Uniwersytecie Śląskim przez dr Michała Chelmeckiego, a kwasów 2-tiofenowego, 3-tiofenowego, 2-furanowego, 3-furanowego, fenylooctowego, cynamonowego, styrylooctowego, 3-fenylopropanowego, fenylopropionowego, α -naftyloakrylowego i β -naftyloakrylowego przez dr Magdalenę Jabłońską.



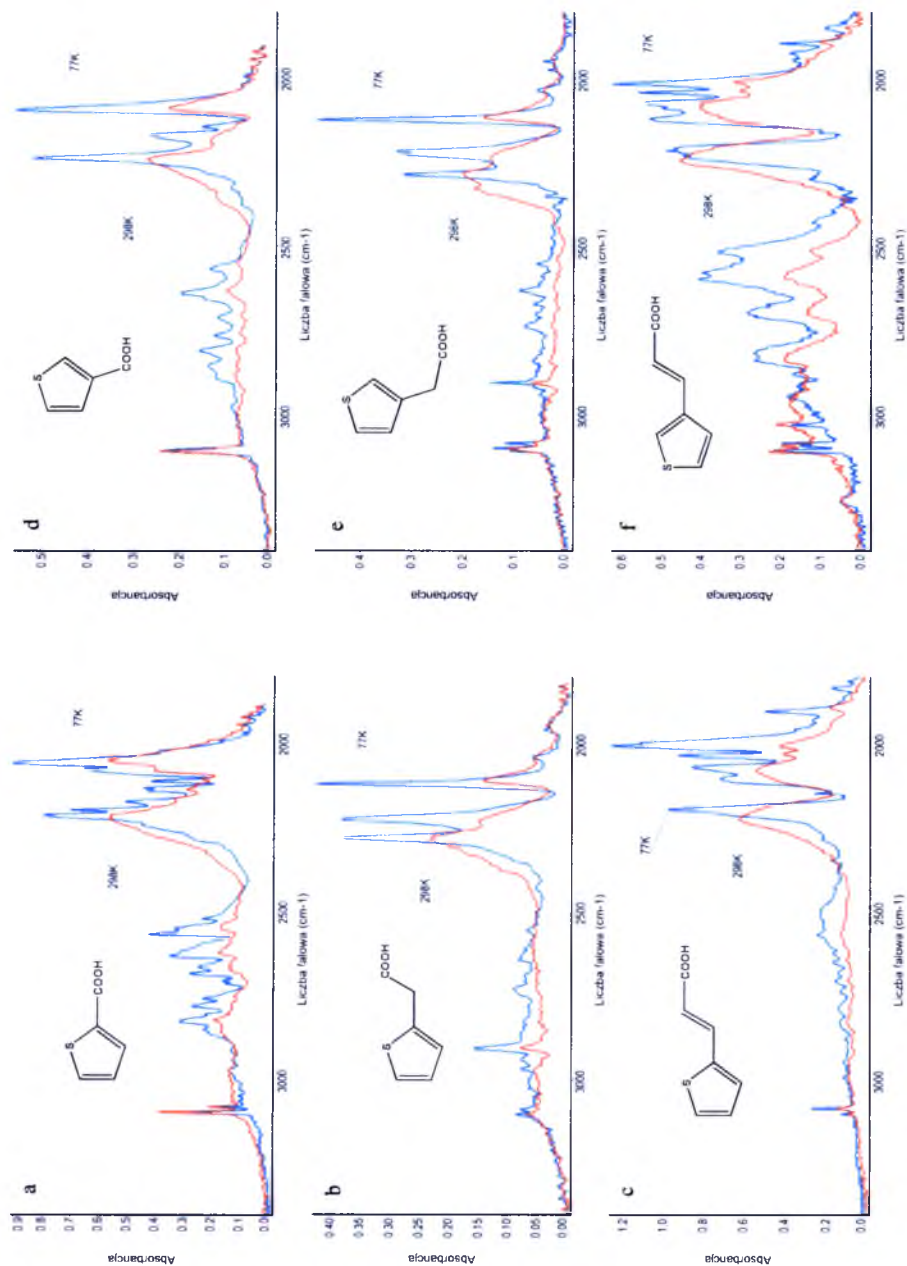
Rys. 6.1. Pasma ν_{O-H} zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla kwasów: a) benzoosowego, b) fenylooctowego, c) cynamonowego, d) styrylooctowego, e) 3-fenylopropanowego, f) fenylopropionowego



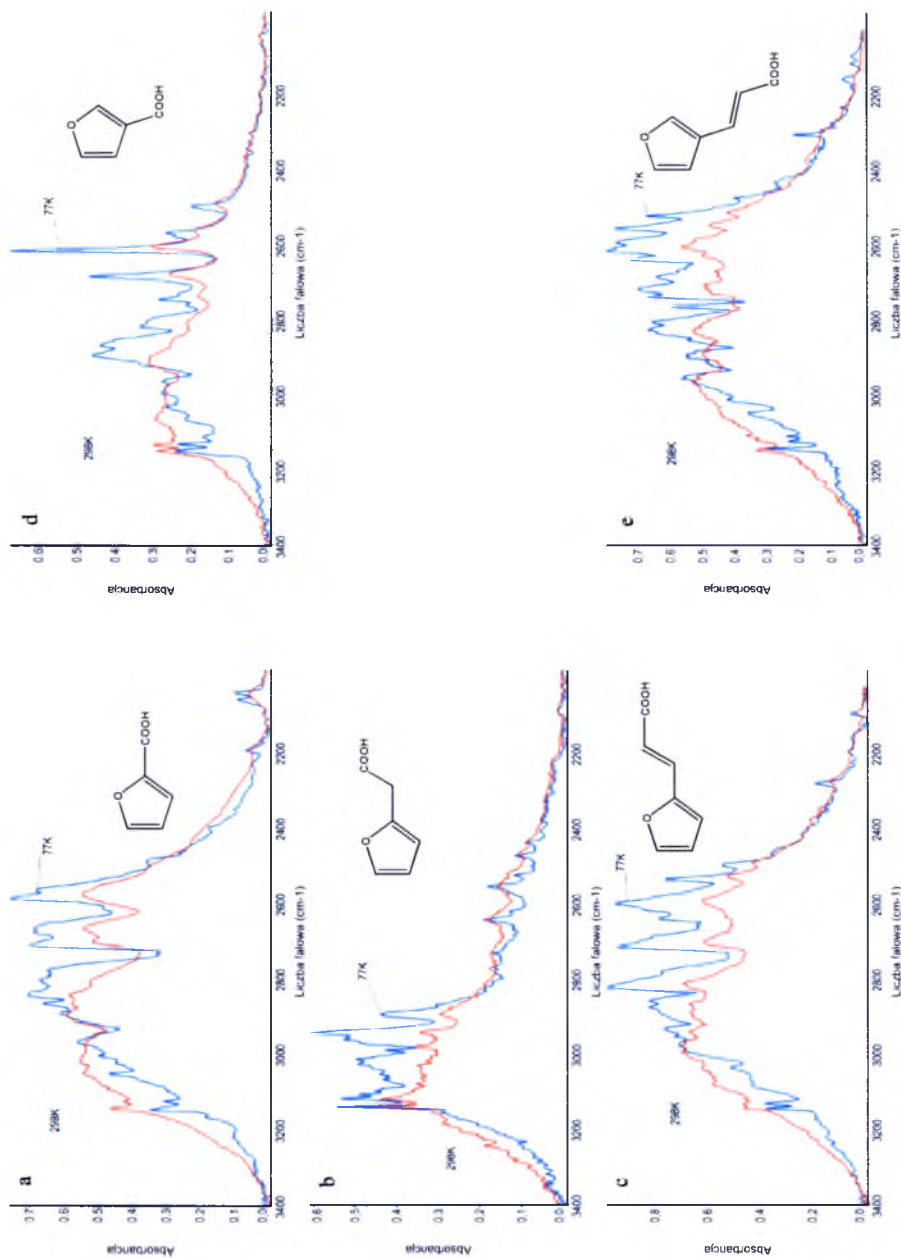
Rys. 6.2. Pasma $\nu_{\text{C=O}}$ oraz szczyłkowe $\nu_{\text{O-H}}$ zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla izotopowo rozcieńczonych deuterem kwasów: a) benzoowego (90%D, 10%H), b) fenylaceticznego (90%D, 10%H), c) cynamonowego (70%D, 30%H), d) styrylaceticznego (90%D, 10%H), e) 3-fenylpropanowego (90%D, 10%H), f) fenylpropanowego (50%D, 50%H).



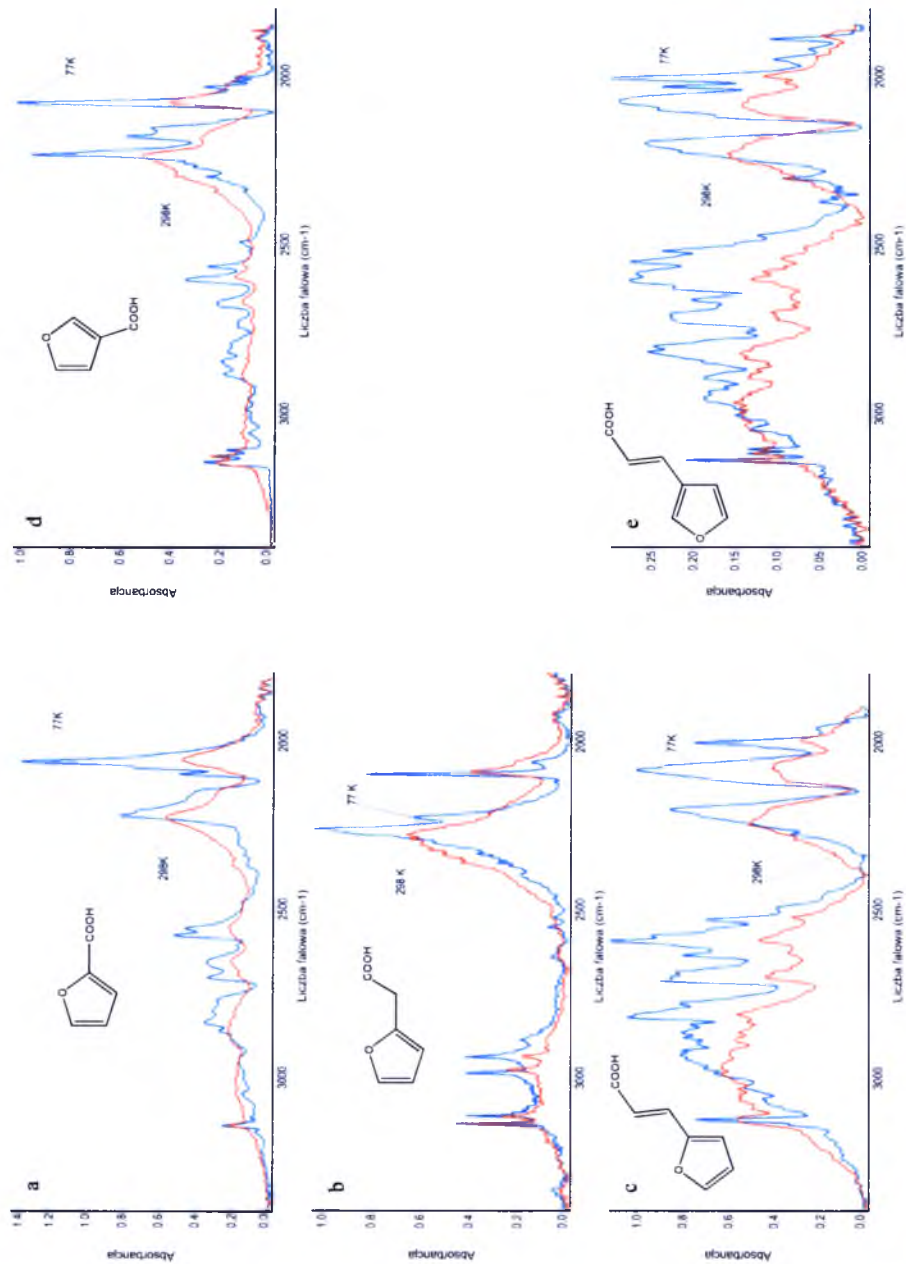
Rys. 6.3. Pasma ν_{OH} zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla kwasow: a) 2-tiofenowego, b) 2-tiofenooctowego, c) 2-tiofenokrylowego, d) 3-tiofenowego, e) 3-tiofenooctowego, f) 3-tiofenokrylowego



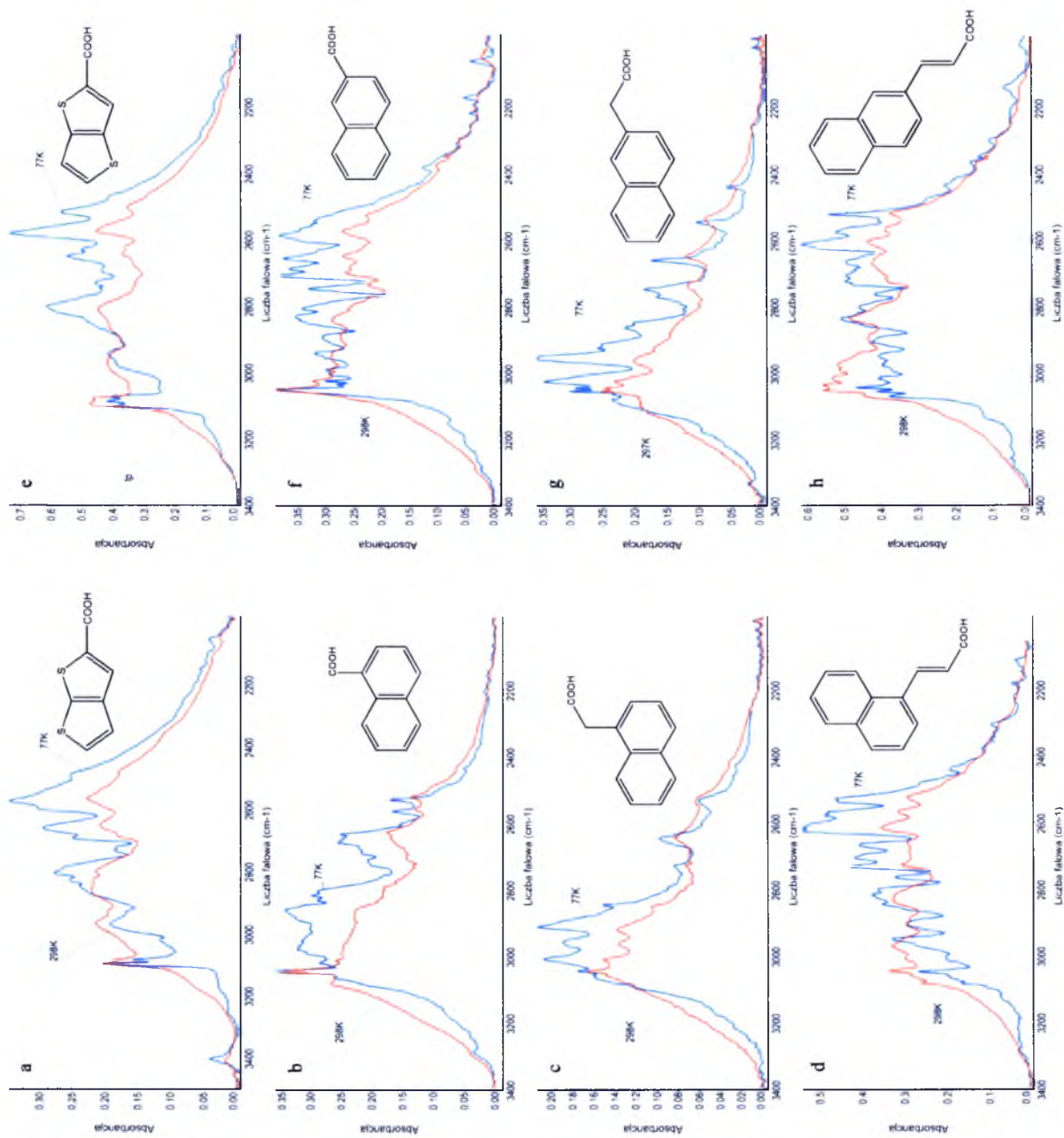
Rys. 6.4. Pasma $\nu_{\text{C=O}}$ oraz szczyłkowe $\nu_{\text{C-H}}$ zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla izotopowo rozcieńczonych deuterem kwasów a) 2-tiofenowego (80%D, 20%H), b) 2-tiofenooctowego (90%D, 10%H), c) 2-tiofenoakrylowego (90%D, 10%H), d) 3-tiofenowego (80%D, 20%H), e) 3-tiofenoctowego (90%D, 10%H), f) 3-tiofenoakrylowego (75%D, 25%H)



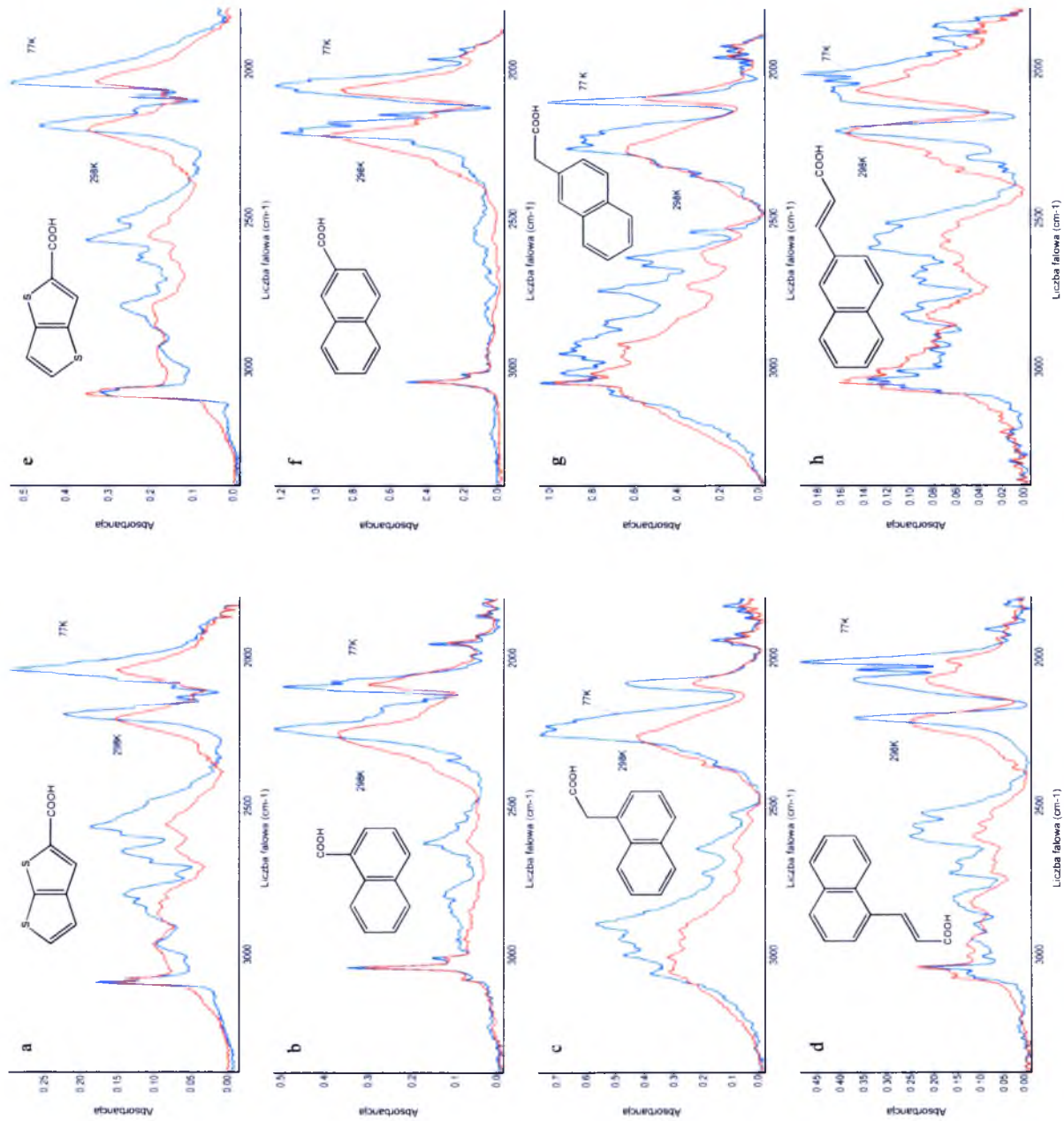
Rys. 6.5. Pasma ν_{OH} zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla kwasów a) 2-furanowego, b) 2-furanooctowego, c) 2-furanokrylowego, d) 3-furanowego, e) 3-furanokrylowego



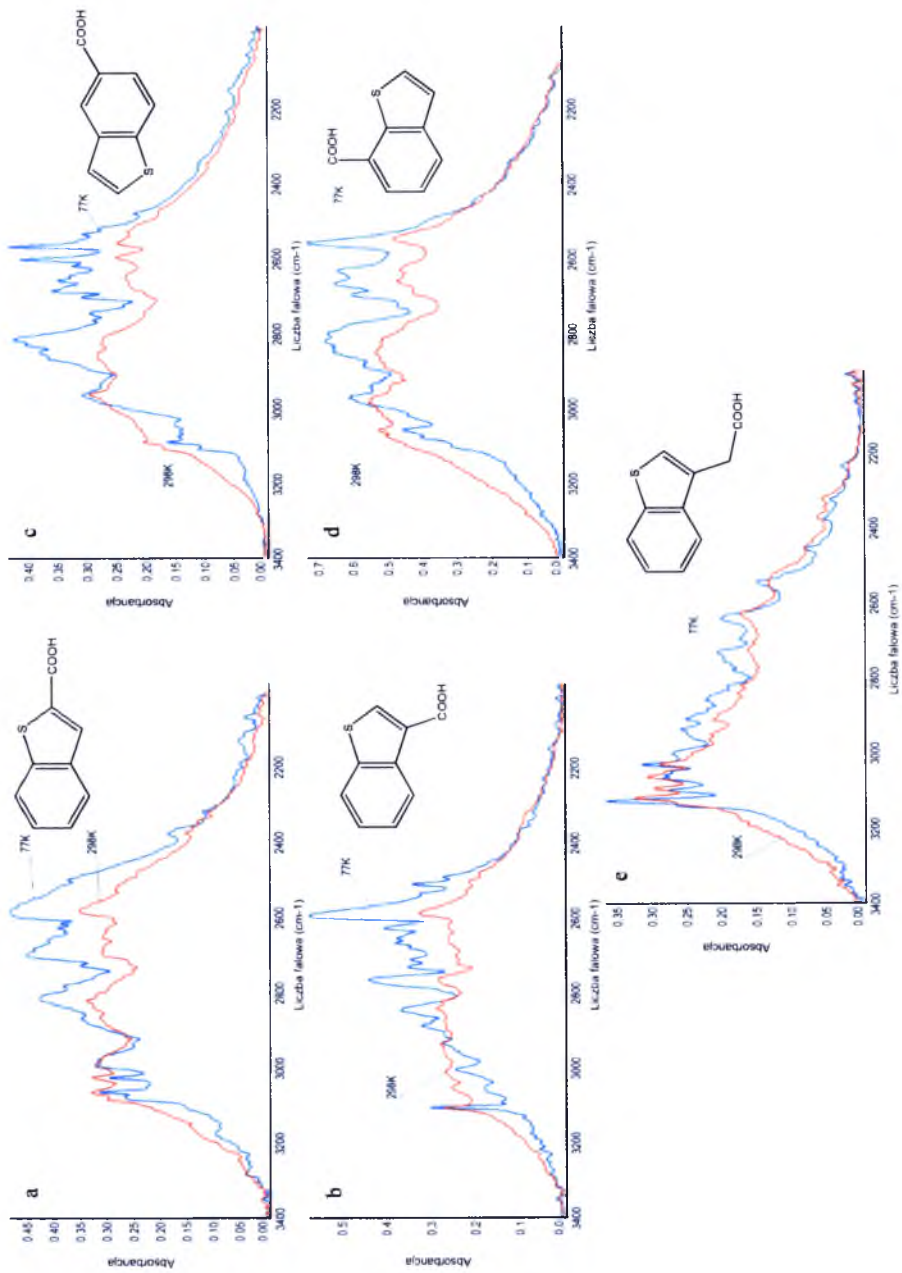
Rys. 6.6. Pasma $\nu_{\text{C=O}}$ oraz szczytkowe $\nu_{\text{O-H}}$ zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla izotopowo rozcieńczonych deuterem kwasów a) 2-furanowego (80%D, 20%²H), b) 2-furanoakrylowego (20%D, 80%²H), c) 2-furanoakrylowego (80%D, 20%²H), d) 3-furanoakrylowego (20%D, 80%²H).



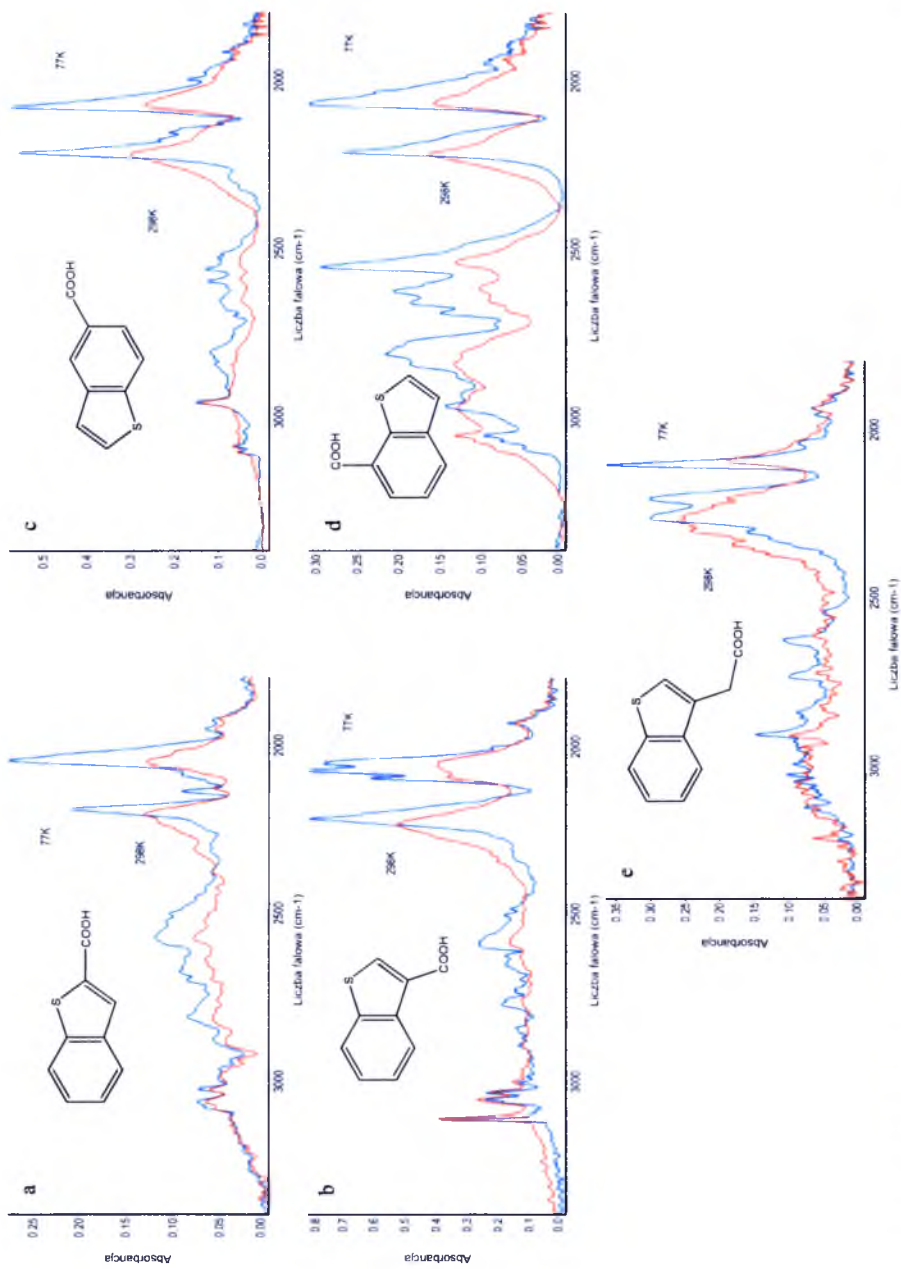
Rys. 6.7. Pasma ν_{OH} zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla kwasów a) tieno[2,3-b]tiofeno-2-karboxylowego, b) α -naftoesowego, ¹³³ c) α -nafthyl(o)octowego, ¹³³ d) α -nafthyl(o)akrylowego, e) tieno[3,2-b]tiofeno-2-karboxylowego, f) β -nftoesowego, ¹³³ g) β -nftyl(o)akrylowego, ¹³³ h) β -nftyl(o)akrylowego.



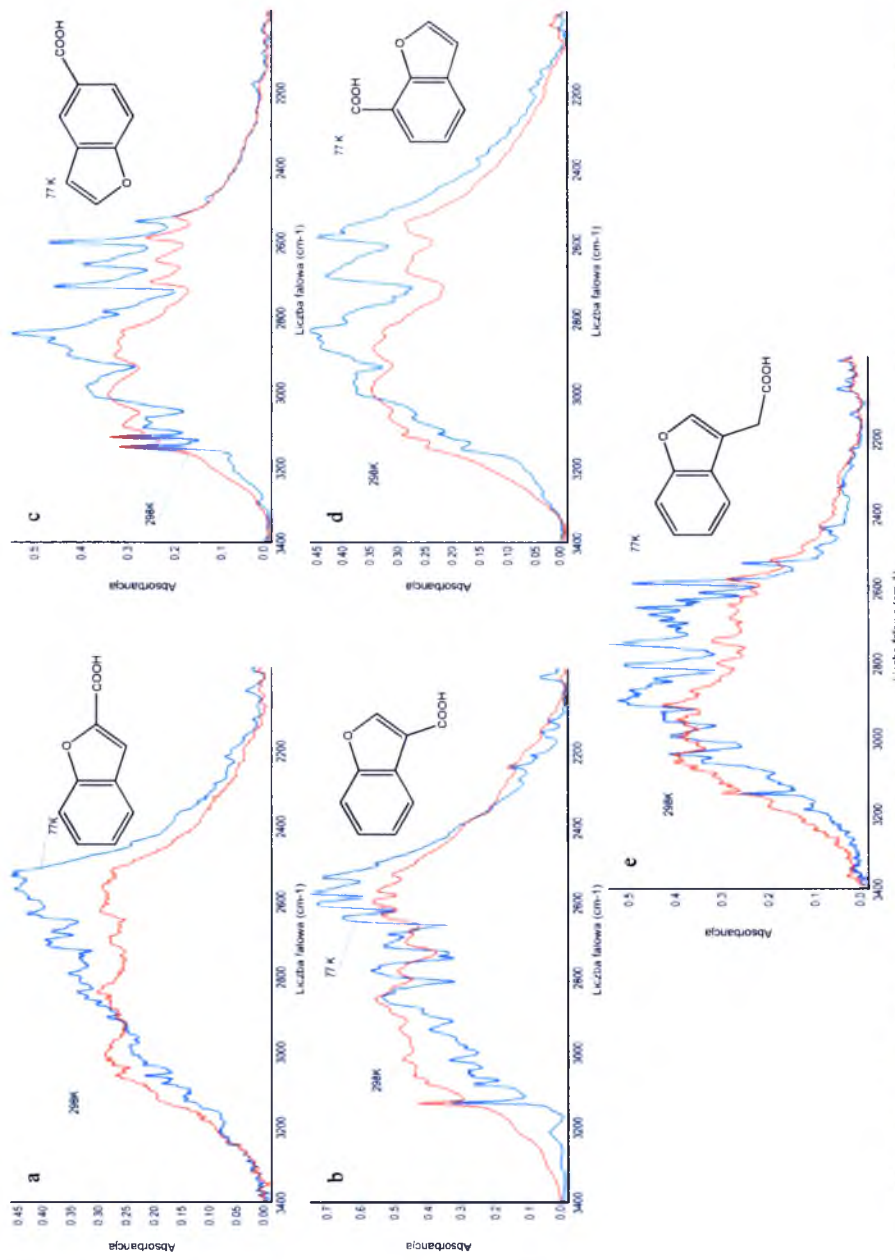
Rys. 6.8. Pasma $\nu_{\text{O-H}}$ oraz szczytkowe $\nu_{\text{C-H}}$ zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla izotopowo roziczonych deuterem kwasow a) tieno[2,3-b]itofeno-2-karboxyloowego (75%D, 25%H), b) α -naftoesowego (90%D, 10%H), c) α -naftiooctowego (60%D, 40%H), d) α -naftioaktyloowego (80%D, 20%H), e) tieno[3,2-b]itofeno-2-karboxyloowego (85%D, 15%H), f) β -naftoesowego (90%D, 10%H), g) β -naftiooctowego (50%D, 50%H), h) β -naftioaktyloowego (70%D, 30%H).



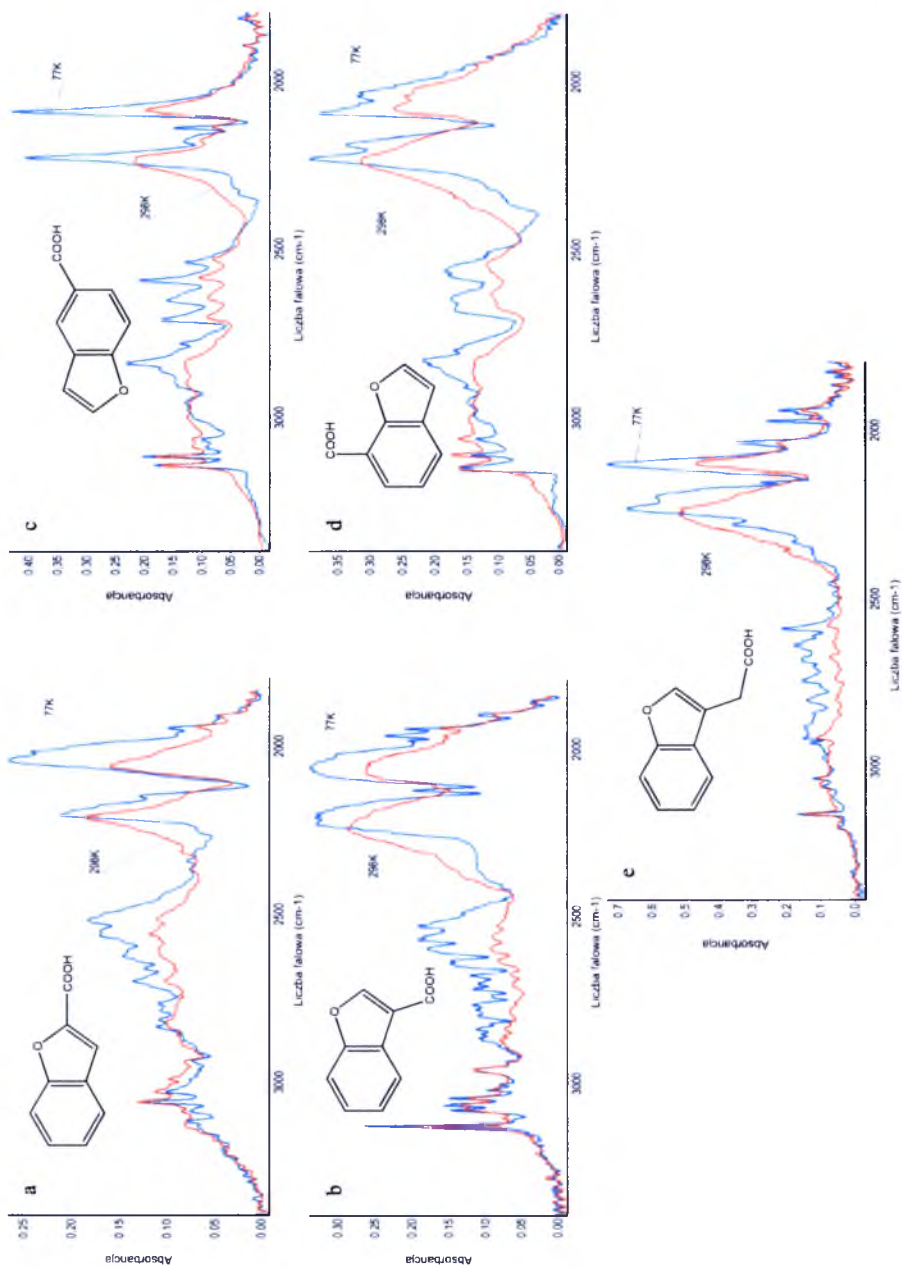
Rys. 6.9. Pasma ν_{OH} zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla kwasów a) benzo[*b*]tiofeno-2-karboxylowego, b) benzo[*b*]tiofeno-3-karboxylowego, c) benzo[*b*]tiofeno-5-karboxylowego, d) benzo[*b*]tiofeno-7-karboxylowego, e) benzo[*f*]tiofeno-3-otowego.



Rys. 6.10. Pasma $\nu_{\text{C=O}}$ oraz szczytkowe $\nu_{\text{C-H}}$ zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla izotopowo rozrzedzonych deuterem kwasów a) benzo[b]trefeno-2-karboxylowego (60%D, 40%H), b) benzo[b]trefeno-3-karboxylowego (90%D, 10%H), c) benzo[b]trefeno-5-karboxylowego (90%D, 10%H), d) benzo[b]trefeno-7-karboxylowego (55%D, 45%H), e) benzo[b]trefeno-3-octowego(90%D, 10%H).



Rys. 6.11. Pasma $\nu_{C=O}$ zmierzone w temperaturze 298K i 77K dla kwasów a) benzofuran-2-karboxylowego, b) benzofuran-3-karboxylowego, c) benzofuran-5-karboxylowego, d) benzofuran-7-karboxylowego, e) benzofuran-3-octowego.



Rys. 6.12. Pasma $\nu_{\text{C=O}}$ oraz szczytkowe $\nu_{\text{C-H}}$ zmierzane w temperaturze 298K i 77K dla izotopowo rozcieńczonych deuterem kwasów a) benzo[*b*]furan-2-karboxylowego (60%D, 40%H), b) benzo[*b*]furan-3-karboxylowego (90%D, 10%H), c) benzo[*b*]furan-5-karboxylowego (60%D, 40%H), d) benzo[*b*]furan-7-karboxylowego (80%D, 20%H), e) benzo[*b*]furan-3-octowego (90%D, 10%H)

7. Podsumowanie głównych osiągnięć badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej oraz wnioski:

W trakcie badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej udało się zrealizować większość postawionych celów pracy, a przez to znaleźć odpowiedzi na zasadnicze pytania postawione w tej pracy doktorskiej. Główne dokonania składające się na rozwiązanie analizowanych problemów wypunktowano poniżej:

- Zostały zmierzone i przeanalizowane widma podczerwone dziewiętnastu kwasów monokarboksylowych o dimerycznym ułożeniu wiązań wodorowych w sieci i ich deuterowych pochodnych w zależności temperaturowej.
- Dla wszystkich układów zmierzone zostały również widma Ramana (za wyjątkiem kwasów tienotiofeno-2-karboksylowych) oraz widma w podczerwieni roztworów badanych związków w CCl_4 .
- Widma trzynastu układów molekularnych zostały zmierzone w stanie monokrystalicznym, w przy wykorzystaniu światła spolaryzowanego.
- Przeanalizowano ponownie zależności temperaturowe dla ponad trzydziestu związków chemicznych tworzących cykliczne dimery wiązań wodorowych w sieci, zmierzonych wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej pod kątem innych badań.
- Wyznaczono struktury krystaliczne dziewięciu układów molekularnych.
- Przeprowadzone zostały symulacje efektów temperaturowych zachodzących w pasmach $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ w widmach w podczerwieni wodorowo i deuterowo związanych kwasów: 2-furanooctowego, 2-furanoakrylowego, 2-tiofenooctowego i 2-tiofenoakrylowego.
- Został zaproponowany model teoretyczny, wyjaśniający przyczyny powstania anomalnie wysokiej intensywności części długofalowej pasm $\nu_{\text{O-H}}$ i $\nu_{\text{O-D}}$ w widmach w podczerwieni dla niektórych cyklicznych dimerów wiązań wodorowych oraz objaśniający mechanizmy odpowiedzialne za efekty temperaturowe obserwowane w tych widmach. Model ten znalazł wsparcie w odpowiednich obliczeniach modelowych.

Zaproponowany model rzucił nowe światło na naturę wiązania wodorowego. Okazuje się bowiem, że efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni dla cyklicznych dimerów wiązań wodorowych mogą dostarczyć istotnych

informacji o mechanizmach oddziaływań międzycząsteczkowych, występujących w stanach wibracyjnie wzbudzonych drgań protonowych w dimerach. We wszystkich dotychczasowych teoriach, dotyczących oddziaływań ekscytonowych zachodzących w układach molekularnych, nikt nie zakładał, że takie oddziaływania mogą nie być jednego typu, ale że mogą być bardziej złożone. Każda wcześniejsza teoria zakładała tylko, że molekula „A” oddziałuje z molekułą „B”, ale nikt nie zastanawiał się, po jakiej drodze to oddziaływanie zachodzi. Zaproponowany model w tej pracy bierze pod uwagę dwa rodzaje oddziaływań. Pierwsze – uważane za jedyne we wcześniejszych teoriach – to oddziaływanie wiązań wodorowych poprzez przestrzeń, gdzie sprzężenie zachodzi tzw. „*bok do boku*”. Takie oddziaływanie odpowiada za klasyczny rozkład intensywności gałęzi widm wiązań wodorowych cyklicznych dimerów. Oddziaływanie drugiego rodzaju zachodzi wokół pierścienia i przenoszone jest poprzez elektrony, gdzie taki cykl traktowany jest jak mały układ łańcuchowy, w którym sprzężenie zachodzi tzw. „*ogon do głowy*”. Dlatego widmo takiego typu oddziaływania posiada odwrotny rozkład intensywności – taki jak w widmach układów łańcuchowych. Obydwa mechanizmy mogą też konkurować ze sobą w zależności od struktury elektronowej asocjujących cząsteczek oraz od temperatury, współuczestnicząc w kształtowaniu struktury subtelnej pasm ν_{O-H} i ν_{O-D} .

Otrzymane nowe wyniki oraz ilościowa analiza zmierzonych wcześniej widm w podczerwieni różnych dimerów wiązań wodorowych w kryształach doprowadziły do wysunięcia tezy, iż każdy z tych dwóch mechanizmów oddziaływań ekscytonowych, „*bok do boku*” i „*ogon do głowy*”, może także posiadać swój własny, wibronowy mechanizm łamania oscylacyjnych reguł wyboru. Przy czym te dwa mechanizmy generowania widm wiązania wodorowego dimerów mogą być opisane różniącymi się między sobą zestawami parametrów sprzężenia, co zdaje się być uwidocznione np. w pasmach ν_{O-D} kwasów tiofenoakrylowych czy naftyloakrylowych. Wspomniane pasma charakteryzują się nieoczekiwanie bogatą strukturą subtelną, w porównaniu z odpowiadającą im strukturą w widmach kryształów kwasów tiofenoctowych czy naftylooctowych, gdzie część długofalowa jest wąskim pasmem, jak również w widmach kryształów kwasów tiofenowych czy naftoesowych, gdzie część ta jest szerokim pasmem o ubogiej strukturze subtelnej.

Interpretacja teoretyczna efektów temperaturowych w widmach wiązania wodorowego w kwasach karboksylowych w korelacji z strukturą elektronową molekuł pozwoliła na podział kwasów karboksylowych na dwie grupy. W pierwszej, umieszczone zostały kwasy, w których grupa karboksylowa sprzężona jest bezpośrednio lub za sprawą wiązania podwójnego z fragmentem aromatycznym (π -elektronowym), gdzie dwa mechanizmy oddziaływań ekscytonowych, „*bok do boku*” i „*ogon do głowy*”, konkurują ze sobą w zależności od temperatury oraz od różnicy w energiach orbitali cyklicznego dimeru grup karboksylowych oraz pierścienia aromatycznego. Do drugiej grupy zaliczone zostały alifatyczne kwasy karboksylowe oraz kwasy z pierścieniami aromatycznymi odizolowanymi fragmentem alifatycznym od grupy karboksylowej, w których wyraźnie dominuje oddziaływanie wzbudzonych wibracyjnie wiązań wodorowych poprzez przestrzeń (tzw. „*bok do boku*”). Największy udział mechanizmu „*ogon do głowy*” zaobserwowany został dla widm wiązania wodorowego dla kwasu 2-tiofenoakrylowego w niskiej temperaturze (77K). Najmniejszy udział był zaobserwowany w przypadku widm kwasu 2-furanooctowego w temperaturze pokojowej.

Fakt, iż oddziaływania ekscytonowe mogą zachodzić w cyklicznym dimerze w dwojaki sposób, można uznać za istotne odkrycie. Ponadto kolejne badania nad widmami wiązań wodorowych, prowadzone w Zakładzie Fizyki Chemicznej na Uniwersytecie Śląskim, udowadniają, że odkryte zjawisko jest powszechne w przyrodzie. Zmienne wraz z temperaturą sposoby oddziaływań ekscytonowych nie ograniczają się tylko do dimerów, ale w podobny sposób zachodzą w trimerach ³⁸⁹, tetramerach ³⁹⁰ oraz w układach łańcuchowych ³⁹¹. W spolaryzowanych widmach kryształów, z łańcuchami wiązań wodorowych w ich sieciach, zmierzonych w podczerwieni, zaobserwowana została bowiem wyraźna zmienność temperaturowa efektów dichroizmu liniowego oraz efektów rozszczepienia Davydova. Dostarczyło to silnych argumentów na rzecz przedstawionego w niniejszej dysertacji nowego podejścia, zakładającego dwa konkurencyjne sposoby oddziaływań ekscytonowych wibracyjnych pomiędzy wiązaniami wodorowymi, zachodzących w układach zasocjowanych molekuł.

8. Wykaz publikacji:

M. Rojkiewicz, G. Zięba, **A. Jarczyk**, P. Kuś, "Lipophilicity of tetraarylporphyrins. Part 1. Tetra-(hydroxyphenyl)porphyrins with long alkyl chain in the molecule", *Journal of Planar Chromatography* (2011); **24** (3), 201–205;

[doi: 10.1556/JPC.24.2011.3.4](https://doi.org/10.1556/JPC.24.2011.3.4)

G. Zięba, M. Rojkiewicz, V. Kozik, K. Jarzembek, **A. Jarczyk**, A. Sochanik, P. Kuś; "The synthesis of new potential photosensitizers. 1. Mono-carboxylic acid derivatives of tetraphenylporphyrin", *Monatshefte für Chemie* (2012); **143** (1), 153–159;

[doi: 10.1007/s00706-011-0586-3](https://doi.org/10.1007/s00706-011-0586-3)

H.T. Flakus, N. Rekik, **A. Jarczyk**, „Polarized IR spectra of the hydrogen bond in 2-Thiopheneacetic acid and 2-Thiopheneacrylic acid crystals: H/D isotopic and temperature effects", *The Journal of Physical Chemistry A*, (2012); **116** (9), 2117–2130;

[doi: 10.1021/jp210950n](https://doi.org/10.1021/jp210950n)

H.T. Flakus, **A. Jarczyk-Jędryka**; „Temperature and H/D Isotopic Effects in the IR Spectra of the Hydrogen Bond in Solid-State 2-Furanacetic Acid and 2-Furanacrylic Acid" *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, (2012) 125471

[doi:10.1155/2012/125471](https://doi.org/10.1155/2012/125471)

N. Rekik, **A. Jarczyk-Jędryka**, H.T. Flakus, P.G. Jones, J. Kusz, M. Nowak; "Elucidating the Temperature- Dependent Davydov-Coupling Mechanism in Hydrogen Bond Dimers: Experimental and Theoretical Study of the Polarized IR Spectra of 3-Thiopheneacetic and 3-Thiopheneacrylic Acid Crystals" *Vibrational Spectroscopy* , [artykuł wysłany](#).

Literatura:

- ¹ G. A. Jeffrey; *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York (1997);
- ² P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy; *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiment*, Tom I,II,III North-Holland, Amsterdam (1976);
a) G. L. Hofacker, Y. Marechal, M. A. Ratner; *The dynamical aspects of hydrogen bonds*, Tom I, 295 - 315;
b) G. Zundel; *Easily polarizable H-bonds – Their interactions with the environment - IR continuum and anomalous large proton conductivity*, Tom II, 681 - 766 ;
c) E. G. Weidemann; *Model Studies on Proton Correlation in Hydrogen Bonds*, Tom I, 245 - 294;
- ³ M. Boczar, Ł. Boda, M. J. Wójcik; *Spectrochim. Acta A* (2006); **64**(3), 757 – 760;
[doi:10.1016/j.saa.2005.06.049](https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.049)
- ⁴ L. Sobczyk; *Wiązanie wodorowe*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1969);
- ⁵ J. N. Murrell, M. Randić, D. R. Williams; *Proc. R. Soc. London Ser A* (1965); **284**, 566 – 581;
[doi: 10.1098/rspa.1965.0081](https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0081)
- ⁶ E. Grech; *Wiązanie wodorowe NHN*, Politechnika Szczecińska, Szczecin (1992);
- ⁷ G. A. Jeffrey, W. Saenger; *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin (1994);
- ⁸ L. Jones, P. Atkins; *Chemia ogólna, Cząsteczki, materia, reakcje*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2006);
- ⁹ C. L. Perrin, J. B. Nielson; *Ann. Rev. Phys. Chem.* (1997);**48**, 511 – 544;
[doi: 10.1146/annurev.physchem.48.1.511](https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.511)
- ¹⁰ M. C. Etter; *J. Phys. Chem.* (1991); **95** (12), 4601 – 4610;
[doi: 10.1021/j100165a007](https://doi.org/10.1021/j100165a007)
- ¹¹ G. R. Desiraju; *Angew.Chem. Int. Ed.* (1995); **34**, 2311 – 2327;
[doi: 10.1002/anie.199523111](https://doi.org/10.1002/anie.199523111)
- ¹² M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart; *Acc. Chem. Res.* (1997);**30**, 393 – 401;
[doi: 10.1021/ar950199v](https://doi.org/10.1021/ar950199v)
- ¹³ G.R. Desiraju; *Crystal Design. Structure and Function, Perspectives in Supramolecular Chemistry*, Wiley Edt. (2003);
- ¹⁴ W.M. Latimer, W.H. Rodebush; *J. Am. Chem. Soc.* (1920); **42**, 1419 – 1433;
[doi: 10.1021/ja01452a015](https://doi.org/10.1021/ja01452a015)
- ¹⁵ A. Werner; *Liebigs. Ann. Chem.* (1902); **322**, 261 – 296;
[doi:10.1002/jlac.19023220302](https://doi.org/10.1002/jlac.19023220302)
- ¹⁶ A. Werner; *Chem. Ber.* (1903); **36**, 147 – 159;
[doi:10.1002/cber.19030360131](https://doi.org/10.1002/cber.19030360131)
- ¹⁷ T.S. Moore, T.F. Winmill; *J. Chem. Soc.* (1912); **101**, 1635 – 1676;
[doi:10.1039/CT9120101635](https://doi.org/10.1039/CT9120101635)
- ¹⁸ P. Pfeiffer, P. Fischer, J. Kunter, P. Monti, Z. Pros; *Liebigs Ann Chem* (1913); **398**, 137 – 196;
[doi:10.1002/jlac.19133980203](https://doi.org/10.1002/jlac.19133980203)
- ¹⁹ L. Pauling; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, (1939);

-
- ²⁰ G.C. Pimentel, A.L. McClellan; *The Hydrogen Bond*. Freeman, San Francisco (1960);
- ²¹ P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers- Huyskens; *Intermolecular Forces: An Introduction to Modern Methods and Results*, Eds., Springer, Berlin, Germany (1991);
- ²² S. Scheiner; *Hydrogen bonding*, Oxford University Press, Oxford (1997);
- ²³ G. R. Desiraju, T. Steiner; *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford (1999);
- ²⁴ K. Muller-Dethlefs, P. Hobza; *Chem. Rev.* (2000); **100**, 143 – 168;
[doi:10.1021/cr9900331](https://doi.org/10.1021/cr9900331)
- ²⁵ P. Hobza, Z. Havlas; *Chem. Rev.* (2000); **100**, 4253 – 4264;
[doi:10.1021/cr990050q](https://doi.org/10.1021/cr990050q)
- ²⁶ N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein; *Acc. Chem. Res.* (2005); **38**, 624 – 631;
[doi:10.1021/ar040006j](https://doi.org/10.1021/ar040006j)
- ²⁷ S. J. Grabowski; *Hydrogen bonding—new insights*, Springer, Dordrecht, The Netherlands(ed) (2006);
- ²⁸ S. J. Grabowski, W. A. Sokalski, J. Leszczyński; *Chem. Phys. Lett.* (2006);**432**, 33 – 39;
[doi: 10.1016/j.cplett.2006.10.069](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.10.069)
- ²⁹ B.G. de Oliveira, M.N. Ramos; *Int. J. Quantum. Chem.* (2010);**110**, 307 – 316;
[doi:10.1002/qua.21995](https://doi.org/10.1002/qua.21995)
- ³⁰ E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, David J. Nesbitt; *Pure Appl. Chem.* (2011); **83**(8), 1637 – 1641;
[doi:10.1351/PAC-REC-10-01-02](https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02)
- ³¹ P. A. Kollman, L. C. Allen; *Chem. Rev.* (1972);**72**, 283 – 303;
[doi: 10.1021/cr60277a004](https://doi.org/10.1021/cr60277a004)
- ³² O. R. Wulf, U. Liddel, S. B. Henricks; *J. Am. Chem. Soc.* (1936); **58**, 2287 – 2293;
[doi: 10.1021/ja01302a059](https://doi.org/10.1021/ja01302a059)
- ³³ E. S. Kryachko, A. Karpfen, F. Remacle; *J. Phys. Chem. A* (2005); **109**, 7309 – 7318;
[doi: 10.1021/jp052460q](https://doi.org/10.1021/jp052460q)
- ³⁴ H. Cybulski, M. Pecul, J. Sadlej; *J. Chem. Phys.* (2003); **119**, 5094 – 5104;
[doi: 10.1063/1.1597633](https://doi.org/10.1063/1.1597633)
- ³⁵ J. M. Merrit, S. Rudic, R. E. Miller; *J. Chem. Phys.* (2006); **124**, 084301;
[doi: 10.1063/1.2168450](https://doi.org/10.1063/1.2168450)
- ³⁶ L. Brammer, D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking; *Acta Cryst. B* (1995); **51**, 632 – 640;
[doi: 10.1107/S0108768195003673](https://doi.org/10.1107/S0108768195003673)
- ³⁷ T. Steiner; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2002); **41**, 48 – 76;
[doi:10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)
- ³⁸ R. D. Parra, M. Furukawa, B. Gong, X. C. Zeng; *J. Chem. Phys.* (2001); **115**, 6030 – 6035;
[doi: 10.1063/1.1400141](https://doi.org/10.1063/1.1400141)
- ³⁹ V. Fritsch, E. Westhof; *J. Am. Chem. Soc.* (1991); **113** (22), 8271 – 8277;
[doi:10.1021/ja00022a011](https://doi.org/10.1021/ja00022a011)

-
- ⁴⁰ D. A. Braden, G. L. Gard, T. J. R. Weakley; *Inorg. Chem.* (1996); **35** (7), 1912 – 1914;
[doi: 10.1021/ic951315w](https://doi.org/10.1021/ic951315w)
- ⁴¹ H. H. Jaffé; *J. Am. Chem. Soc.* (1957); **79**, 2372 – 2375;
[doi: 10.1021/ja01567a009](https://doi.org/10.1021/ja01567a009)
- ⁴² R. Clements, R. L. Dean, T. R. Singh, J. L. Wood; *J. Chem. Soc.* (1971); **D**, 1125 – 1126;
[doi: 10.1039/C29710001125](https://doi.org/10.1039/C29710001125)
- ⁴³ R. Clements, R. L. Dean, J. L. Wood; *J. Chem. Soc.* (1971); **D**, 1127 – 1129;
[doi: 10.1039/C29710001127](https://doi.org/10.1039/C29710001127)
- ⁴⁴ U. Böhner, G. Zundel; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1985); **81**, 1425 – 1434;
[doi: 10.1039/F19858101425](https://doi.org/10.1039/F19858101425)
- ⁴⁵ S. Geppert, A. Rabold, G. Zundel, M. Eckert; *J. Phys. Chem.* (1995); **99**, 12220 – 12224;
[doi: 10.1021/j100032a026](https://doi.org/10.1021/j100032a026)
- ⁴⁶ L. Sobczyk; *Postępy w zastosowaniach technik rezonansowych*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa (1984);
- ⁴⁷ D. Hadži; *Pure Appl. Chem.* (1965); **11**, 435 – 454;
[doi:10.1351/pac196511030435](https://doi.org/10.1351/pac196511030435)
- ⁴⁸ D. Hadži; *Chimia* (1972); **26**, 7 – 13;
- ⁴⁹ E. Cubero, M. Orozco, P. Hobza, F.J. Luque; *J. Phys. Chem. A* (1999); **103**, 6394 – 6401;
[doi: 10.1021/jp990258f](https://doi.org/10.1021/jp990258f)
- ⁵⁰ J. Jorly, D. J. Eluvathingal; *J. Am. Chem. Soc.* (2007); **129**, 4620 – 4632;
[doi:10.1021/ja067545z](https://doi.org/10.1021/ja067545z)
- ⁵¹ A. Novak; *Structure and Bonding* (1974); **18**, 177 – 216;
[doi: 10.1007/BFb0116438](https://doi.org/10.1007/BFb0116438)
- ⁵² W. Mikenda; *J. Mol. Struct.* (1986); **147**, 1 – 15;
[doi:10.1016/0022-2860\(86\)87054-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(86)87054-5)
- ⁵³ W. Mikenda, S. Steinböck; *J. Mol. Struct.* (1996); **384**, 159 – 163;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(96\)09335-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09335-0)
- ⁵⁴ A. Fujii, N. Patwari, T. Ebata, N. Mikami; *Int. J. Mass Spectrom.* (2002); **220**, 289 – 312;
[doi:10.1016/S1387-3806\(02\)00774-1](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00774-1)
- ⁵⁵ P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli; *Acc. Chem. Res.* (2009); **42**, 33 – 44;
[doi: 10.1021/ar800001k](https://doi.org/10.1021/ar800001k)
- ⁵⁶ G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi; *J. Am. Chem. Soc.* (1989); **111**, 1023 – 1028;
[doi: 10.1021/ja00185a035](https://doi.org/10.1021/ja00185a035)
- ⁵⁷ V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli; *J. Am. Chem. Soc.* (1991); **113**, 4917 – 4925;
[doi: 10.1021/ja00013a030](https://doi.org/10.1021/ja00013a030)
- ⁵⁸ G. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, P. Gilli; *Acta Cryst. B* (1993); **49**, 564 – 576;
[doi: 10.1107/S0108768192012278](https://doi.org/10.1107/S0108768192012278)
- ⁵⁹ V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli; *Chem. sEur. J* (1996); **2**, 925 – 934;
[doi: 10.1002/chem.19960020806](https://doi.org/10.1002/chem.19960020806)

-
- ⁶⁰ P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli; *J. Am. Chem. Soc.* (2000); **122**, 10405 – 10417;
[doi: 10.1021/ja000921t](https://doi.org/10.1021/ja000921t)
- ⁶¹ C.A. Coulson, U. Danielson; *Arkiv Fysik* (1954); **8**, 245 – 256;
- ⁶² H. Tsubomura; *Bull. Chem. Soc. Japan* (1954); **27**, 445 – 450;
[doi: 10.1246/bcsj.27.445](https://doi.org/10.1246/bcsj.27.445)
- ⁶³ H. Umeyama, K. Morokuma; *J. Am. Chem. Soc.* (1977); **99**, 1316 – 1332;
[doi: 10.1021/ja00447a007](https://doi.org/10.1021/ja00447a007)
- ⁶⁴ B. Jeziorski, R. Moszyński, K. Szalewicz; *Chem. Rev.* (1994); **94**, 1887 – 1930;
[doi: 10.1021/cr00031a008](https://doi.org/10.1021/cr00031a008)
- ⁶⁵ K. Kitaura, K. Morokuma; *Int. J. Quantum Chem.* (1976); **10**, 325 – 340;
[doi: 10.1002/qua.560100211](https://doi.org/10.1002/qua.560100211)
- ⁶⁶ J. P. Foster, F. Weinhold; *J. Am. Chem. Soc.* (1980); **102**, 7211 – 7218;
[doi: 10.1021/ja00544a007](https://doi.org/10.1021/ja00544a007)
- ⁶⁷ A. D. Buckingham; *In Intermolecular Interactions from Diatomics to Biopolymers*, B. Pullman (Ed.), John Wiley, New York (1978);
- ⁶⁸ E. D. Glendening, A. Streitwieser; *J. Chem. Phys.* (1994); **100**, 2900 – 2909;
[doi: 10.1063/1.466432](https://doi.org/10.1063/1.466432)
- ⁶⁹ E. D. Stevens, M. S. Lehmann, P. Coppens; *J. Am. Chem. Soc.* (1977), **99** (8), 2829 – 2831;
[doi: 10.1021/ja00450a086](https://doi.org/10.1021/ja00450a086)
- ⁷⁰ P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferrati, G. Gilli; *J. Am. Chem. Soc.* (1994); **116**, 909 – 915;
[doi: 10.1021/ja00082a011](https://doi.org/10.1021/ja00082a011)
- ⁷¹ E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Harman, B. Barbiellini, C. A. Tulk; *Phys. Rev. Lett.* (1999); **82**, 600 – 603;
[doi: 10.1103/PhysRevLett.82.600](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.600)
- ⁷² E.D. Isaacs, A. Shukla, P.M. Platzman, D.R. Hamann, B. Barbiellini, C.A. Tulk; *J. Phys. Chem. Sol.* (2000); **61**(3), 403 – 406;
[doi:10.1016/S0022-3697\(99\)00325-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00325-X)
- ⁷³ J. Del Bene, J. A. Pople; *J. Chem. Phys.* (1970); **52**, 4858 – 4866;
[doi: 10.1063/1.1673723](https://doi.org/10.1063/1.1673723)
- ⁷⁴ F. Weinhold, C. R. Landis; *Valency and Bonding*, Cambridge University Press, Cambridge (2005);
- ⁷⁵ J. D. Bernal, R. H. Fowler; *J. Chem. Phys.* (1933); **1**, 515 – 548;
[doi: 10.1063/1.1749327](https://doi.org/10.1063/1.1749327)
- ⁷⁶ E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Harman, B. Barbiellini, C. A. Tulk; *Phys. Rev. Lett.* (1999); **82**, 600 – 603;
[doi: 10.1103/PhysRevLett.82.600](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.600)
- ⁷⁷ F. Cordier, M. Rogowski, S. Grzesiek, A. Bax; *J. Magn. Res.* (1999); **140**, 510 – 512;
[doi:10.1006/jmre.1999.1899](https://doi.org/10.1006/jmre.1999.1899)
- ⁷⁸ A. J. Dingley, S. Grzesiek; *J. Am. Chem. Soc.* (1998); **120**, 8293 – 8297;
[doi: 10.1021/ja981513x](https://doi.org/10.1021/ja981513x)

-
- ⁷⁹ H. Ratajczak; *J. Phys. Chem.* (1972); **76** (21), 3000 – 3004;
[doi: 10.1021/j100665a013](https://doi.org/10.1021/j100665a013)
- ⁸⁰ H. Ratajczak; *J. Phys. Chem.* (1972); **76** (26), 3991 – 3992;
[doi: 10.1021/j100670a018](https://doi.org/10.1021/j100670a018)
- ⁸¹ H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas; *J. Chem. Phys.* (1973); **58**, 911 – 919;
[doi: 10.1063/1.1679344](https://doi.org/10.1063/1.1679344)
- ⁸² H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas; *Molecular Interactions*, p. 15, John Wiley, New York (Eds) (1980);
[doi: 10.1002/bbpc.19810850120](https://doi.org/10.1002/bbpc.19810850120)
- a) K. Morokuma, K. Kitaura; *Variational approach (SCF ab-initio calculations) to the study of molecular interactions*, 21 – 87;
- ⁸³ E. Ramos-Cordoba, D. S. Lambrecht, M. Head-Gordon; *Faraday Discuss.* (2011); **150**, 345 – 362;
[doi: 10.1039/C1FD00004G](https://doi.org/10.1039/C1FD00004G)
- ⁸⁴ E. E. Tucker, S. D. Christian; *J. Am. Chem. Soc.* (1975); **97** (5), 1269 – 127;
[doi: 10.1021/ja00838a066](https://doi.org/10.1021/ja00838a066)
- ⁸⁵ H. Kleeberg, D. Klein, W. A. P. Luck; *J. Phys. Chem.* (1987); **91** (12), 3200 – 3203;
[doi: 10.1021/j100296a019](https://doi.org/10.1021/j100296a019)
- ⁸⁶ R. Lamanna, G. Floridi, S. Cannistraro; *Phys. Rev. E* (1995); **52**, 4529 – 4532;
[doi: 10.1103/PhysRevE.52.4529](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.52.4529)
- ⁸⁷ J. J. Dannenberg; *J. Mol. Struct.* (2002); **615**, 219 – 226;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(02\)00220-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00220-X)
- ⁸⁸ R. A. Klein; *Chem. Phys. Lett.* (2006); **433**, 165 – 169;
[doi: 10.1016/j.cplett.2006.11.041](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.11.041)
- ⁸⁹ A. E. Lutskii, S. N. Vragova; *Theor. Exp. Chem.* (1972); **8**(2), 187 – 191;
[doi: 10.1007/BF01185323](https://doi.org/10.1007/BF01185323)
- ⁹⁰ L. Sobczyk; *Wiad. Chem.* (2001); **55**, 593 – 627;
<http://old.pages.wchuwr.pl/wiadchem/wiadch01.htm#2001.593>
- ⁹¹ P. Bündgen, F. Grein, A.J. Thakkar; *J. Mol. Struct.* (1995); **334**, 7 – 13;
[doi:10.1016/0166-1280\(94\)03974-P](https://doi.org/10.1016/0166-1280(94)03974-P)
- ⁹² A. D. Buckingham, P. W. Fowler; *Can. J. Chem.* (1985); **63**, 2018 – 2025;
[doi: 10.1139/v85-334](https://doi.org/10.1139/v85-334)
- ⁹³ M. A. Spackman; *J. Chem. Phys.* (1986); **85**, 6587 – 6601;
[doi: 10.1063/1.451441](https://doi.org/10.1063/1.451441)
- ⁹⁴ W. Qian, S. Krimm; *J. Phys. Chem. A* (2005); **109** (25), 5608 – 5618;
[doi: 10.1021/jp040683v](https://doi.org/10.1021/jp040683v)
- ⁹⁵ H.S. Frank, W.-Y. Wen; *Discuss. Faraday Soc.* (1957); **24**, 133 – 140;
[doi:10.1039/DF9572400133](https://doi.org/10.1039/DF9572400133)
- ⁹⁶ P.L. Huyskens; *J. Am. Chem. Soc.* (1977); **99**, 2578 – 2582;
[doi:10.1021/ja00450a028](https://doi.org/10.1021/ja00450a028)

-
- ⁹⁷ J.E. Koehler, W. Saenger, B. Lesyng; *J. Comput. Chem.* (1987); **8**, 1090 – 1098;
[doi:10.1002/jcc.540080804](https://doi.org/10.1002/jcc.540080804)
- ⁹⁸ W.A.P. Luck, D. Klein, K. Rangriwatananon; *J. Mol. Struct.* (1997);**416**, 287 – 296;
[doi:10.1016/S0022-2860\(97\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00055-0)
- ⁹⁹ M. Masella, J.-P. Flament; *J. Chem. Phys.* (1999);**110**, 7245 – 7255;
[doi:10.1063/1.478628](https://doi.org/10.1063/1.478628)
- ¹⁰⁰ M. Rode, J. Sadlej; *Chem. Phys. Lett.* (2001);**342**, 220 – 230;
[doi:10.1016/S0009-2614\(01\)00576-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00576-0)
- ¹⁰¹ T. Kar, S. Scheiner; *J. Phys. Chem. A* (2004);**108**, 9161 – 9168;
[doi: 10.1021/jp048546l](https://doi.org/10.1021/jp048546l)
- ¹⁰² W. Wang, A. Tian; *J. Phys. Chem. A* (2005);**109**, 8035 – 8040;
[doi: 10.1021/jp052557c](https://doi.org/10.1021/jp052557c)
- ¹⁰³ Q. Li, W. An, B. Gong, J. Cheng; *J. Phys. Chem. A* (2007); **111**, 10166 – 10169;
[doi: 10.1021/jp074631s](https://doi.org/10.1021/jp074631s)
- ¹⁰⁴ N. Dozova, L. Krim; *J. Phys. Chem. A* (2007); **111**, 10055 – 10061;
[doi: 10.1021/jp074028](https://doi.org/10.1021/jp074028)
- ¹⁰⁵ L. Qingzhong, N. Wang, Y. Zhivu; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (2007); **847**, 68 – 74;
[doi:10.1016/j.theochem.2007.08.035](https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.08.035)
- ¹⁰⁶ E.L. Angelina, N. Peruchena; *J. Phys. Chem. A* (2011); **115**, 4701 – 4710;
[doi: 10.1021/jp1105168](https://doi.org/10.1021/jp1105168)
- ¹⁰⁷ A.K. Chandra, T. Zeegers-Huyskens; *J. At. Mol. Opt. Phys.* (2012); 754879;
[doi:10.1155/2012/754879](https://doi.org/10.1155/2012/754879)
- ¹⁰⁸ A. Karpfen; *Adv. Chem. Phys.* (2002);**123**, 469 – 510;
[doi: 10.1002/0471231509.ch8](https://doi.org/10.1002/0471231509.ch8)
- ¹⁰⁹ G. Chałasiński, M. M. Szcześniak; *Chem. Rev.* (1994); 94(7), 1723 – 1765;
[doi: 10.1021/cr00031a001](https://doi.org/10.1021/cr00031a001)
- ¹¹⁰ O. Mó, M. Yañez, J. Elguero; *J. Chem. Phys.*(1992);**97**,6628 – 6638;
[doi: 10.1063/1.463666](https://doi.org/10.1063/1.463666)
- ¹¹¹ K. Hermansson; *J. Phys. Chem. A* (2002); **106**, 4695 – 4702;
[doi: 10.1021/jp0143948](https://doi.org/10.1021/jp0143948)
- ¹¹² A. Luzar, S. Svetina, B. Žekš; *Chem. Phys. Lett.* (1983); **96**, 485 – 490;
[doi: 10.1016/0009-2614\(83\)80737-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80737-4)
- ¹¹³ J. D. Watson, F. H. C. Crick; *Nature* (1953); **171**, 737 – 738;
[doi:10.1038/171737a0](https://doi.org/10.1038/171737a0)
- ¹¹⁴ I. K. McDonald, J. M. Thornton; *J. Mol. Biol.* (1994); **238**, 777 – 793;
[doi: 10.1006/jmbi.1994.1334](https://doi.org/10.1006/jmbi.1994.1334)
- ¹¹⁵ M. Tarek, D. J. Tobias; *Phys. Rev. Lett.* (2002); **88**, 138101;
[doi: 10.1103/PhysRevLett.88.138101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.138101)

-
- ¹¹⁶ G.A. Jeffrey, S. Takagi; *Acc. Chem. Res.* (1978); **11**(7), 264 – 270;
[doi:10.1021/ar50127a002](https://doi.org/10.1021/ar50127a002)
- ¹¹⁷ V.V. Sivchik, R.G. Zhabankov; *Structural Chemistry* (1990); **1**, 291 – 296;
[doi: 10.1007/BF00674273](https://doi.org/10.1007/BF00674273)
- ¹¹⁸ H.A. Moynihan, J.A. Hayes, K.S. Eccles, S.J. Coles, S.E. Lawrence; *Carbohydrate Research* (2013); **374**, 29 – 39;
[doi: 10.1016/j.carres.2013.03.024](https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.03.024)
- ¹¹⁹ D. J. Kushner, A. Baker, T. G. Dunstall; *Can. J. Physiol. Pharmacol.* (1999); **77**, 79 – 88;
[doi: 10.1139/y99-005](https://doi.org/10.1139/y99-005)
- ¹²⁰ A. M. Hughes, B. M. Tolbert, K. Lonberg-Holm, M. Calvin; *Biochim. Biophys. Acta* (1958); **28**; 58 – 61;
[doi: 10.1016/0006-3002\(58\)90427-X](https://doi.org/10.1016/0006-3002(58)90427-X)
- ¹²¹ K. B. Goodall; *In search of the fountain of youth. Preliminary analysis of deuterium's role in DNA degradation*, (2003);
http://www.springboard4health.com/notebook/health_deuterium_analysis.html
- ¹²² D. Kritchevsky; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* (1960); **84**, 575;
[doi: 10.1111/j.1749-6632.1960.tb39089.x](https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1960.tb39089.x)
- ¹²³ E. Borek, D. Rittenberg; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* (1960); **46**, 777 – 782;
[doi: 10.1073.pnas.46.6.777](https://doi.org/10.1073.pnas.46.6.777)
- ¹²⁴ D. B. Johnstone; *J. Bacteriol.* (1962); **83**, 867 – 870;
<http://jb.asm.org/content/83/4/867>
- ¹²⁵ R. de Giovanni, S. Zamenhof; *Biochem. J.* (1963); **87**, 79 – 82;
- ¹²⁶ M. Hochuli, T. Szyperski, K. Wöthrich; *J. Biomol. NMR* (2000); **17**, 33 – 42;
[doi: 10.1023/A%3A1008329124672](https://doi.org/10.1023/A%3A1008329124672)
- ¹²⁷ C. Papadimitriou, M. Wenzel; *Z. Naturforsch. C* (1989); **44**, 1053 – 1057;
- ¹²⁸ V. Moses, O. Holm-Hansen, M. Calvin; *Biochim. Biophys. Acta* (1958); **28**, 62 – 70;
[doi: 10.1016/0006-3002\(58\)90428-1](https://doi.org/10.1016/0006-3002(58)90428-1)
- ¹²⁹ O. H. Gaebler, H. C. Choitz; *Clin. Chem.* (1964); **10**, 13 – 20;
<http://www.clinchem.org/content/10/1/13>
- ¹³⁰ P. K. Smith, J. Trace, H. G. Barbour; *J. Biol. Chem.* (1936); **116**, 371 – 376;
<http://www.jbc.org/content/116/1/371>
- ¹³¹ P. Bachner, D. G. McKay, D. Rittenberg; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Pathology* (1964); **51**, 464 – 471;
<http://www.pnas.org/content/51/3/464.full.pdf+html>
- ¹³² C. P. Richter; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1977); **74**, 1295 – 1299;
<http://www.pnas.org/content/74/3/1295>
- ¹³³ S. F. Bureiko, G. S. Denisov; *J. Mol. Struct.* (2004); **700**, 49 – 53;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2003.11.054](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.11.054)

-
- ¹³⁴ M.T. Baker, W.C. Ronnenberg, J.A. Ruzicka, C.K. Chiang, J.H. Tinker; *Drug Metab. Dispos.* (1993); **21**, 1170 – 1171;
<http://dmd.aspetjournals.org/content/21/6/1170>
- ¹³⁵ S. Abrahamsson, N. Dinh-Nguyen, L. G. Hellgren, J. G. Vincent; Patent SE 426011 B (1982);
- ¹³⁶ M. Wenzel; *J. Labelled Compd. Rad.* (1989); **27**, 1143 – 1155;
[doi: 10.1002/jlcr.2580271006](https://doi.org/10.1002/jlcr.2580271006)
- ¹³⁷ W. Zieliński, A. Rajcy; *Metody spektroskopowe i ich zastosowania do identyfikacji związków organicznych*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa (2000);
- ¹³⁸ P. Borowski; *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Wydaw. UMCS, Lublin (2005);
- ¹³⁹ L. A. Kazicyna, N. B. Kupletska; *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1976);
- ¹⁴⁰ H. Haken, H. C. Wolf; *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1998);
- ¹⁴¹ A. Cygański; *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002);
- ¹⁴² C. N. R. Rao; *Spektroskopia elektronowa związków organicznych: widma w nadfiolecie i zakresie widzialnym*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1982);
- ¹⁴³ M. M. Ilczyszyn; *Wybrane problemy spektroskopii oscylacyjnej*, UAM Seria Chemia, **44** (1983);
- ¹⁴⁴ J. W. Rohleder; *Fizyka chemiczna kryształów molekularnych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1989);
- ¹⁴⁵ J. M. Janik; *Fizyka chemiczna: dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1989);
- ¹⁴⁶ B. Brycki; *Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*, Wydaw. Naukowe UAM, Poznań (1997);
- ¹⁴⁷ L. Sobczyk; *Metody spektroskopii oscylacyjnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1979);
- ¹⁴⁸ Z. Kęcki; *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1998);
- ¹⁴⁹ J. Sadlej; *Spektroskopia molekularna*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002);
- ¹⁵⁰ W. Szczepaniak; *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2005);
- ¹⁵¹ R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle; *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2007);
- ¹⁵² Y. Maréchal; *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier, Amsterdam (2007);

-
- ¹⁵³ A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao; *Appl. Spectrosc. Rev.* (1968); **2**, 69 – 191;
[doi:10.1080/05704926808050887](https://doi.org/10.1080/05704926808050887)
- ¹⁵⁴ G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks, U. Liddel; *J. Am. Chem. Soc.* (1936); **58**, 548 – 555;
[doi:10.1021/ja01295a002](https://doi.org/10.1021/ja01295a002)
- ¹⁵⁵ R. M. Badger, S. H. Bauer; *J. Chem. Phys.* (1937); **5**, 605 – 608;
[doi:10.1063/1.1750085](https://doi.org/10.1063/1.1750085)
- ¹⁵⁶ R. M. Badger, S. H. Bauer; *J. Chem. Phys.* (1937); **5**, 839 – 851;
[doi:10.1063/1.1749952](https://doi.org/10.1063/1.1749952)
- ¹⁵⁷ L. P. Kuhn; *J. Am. Chem. Soc.* (1952); **74**, 2492 – 2499;
[doi:10.1021/ja01130a013](https://doi.org/10.1021/ja01130a013)
- ¹⁵⁸ L. P. Kuhn; *J. Am. Chem. Soc.* (1954); **76**, 4323 – 4326;
[doi:10.1021/ja01646a023](https://doi.org/10.1021/ja01646a023)
- ¹⁵⁹ L. P. Kuhn; *J. Am. Chem. Soc.* (1958); **80**, 5950 – 5954;
[doi:10.1021/ja01555a016](https://doi.org/10.1021/ja01555a016)
- ¹⁶⁰ A. V. Iogansen; *Spectrochim. Acta, Part A* (1999); **55**, 1585 – 1612;
[doi:10.1016/S1386-1425\(98\)00348-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00348-5)
- ¹⁶¹ V. Borisenko, S. Krekov, A. Guzemina, A. Koll; *J. Mol. Struct.* (2003); **646**, 125 – 140;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(02\)00616-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00616-6)
- ¹⁶² A. Filarowski, A. Koll, A. Kochel, J. Kalenik, P. E. Hansen; *J. Mol. Struct.* (2004); **700**, 67 – 72;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2004.01.033](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.033)
- ¹⁶³ S. M. Melikova, K. S. Rutkowski, P. Rodziejewicz, A. Koll; *J. Mol. Struct.* (2004); **705**, 49 – 61;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2004.05.022](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.022)
- ¹⁶⁴ V. E. Borisenko, A. Koll, E. E. Kolmakov, A. G. Rjasnyi; *J. Mol. Struct.* (2006); **783**, 101 – 115;
[doi:10.1016/j.molstruc.2005.08.006](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.08.006)
- ¹⁶⁵ A. Filarowski, A. Kochel, A. Koll, G. Bator, S. Mukherjee; *J. Mol. Struct.* (2006); **785**, 7 – 13;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2005.09.020](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.09.020)
- ¹⁶⁶ S. M. Melikova, K. S. Rutkowski, P. Lipkowski, D. N. Shchepkin, A. Koll; *J. Mol. Struct.* (2007); **844–845**, 64 – 69;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2007.03.033](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.03.033)
- ¹⁶⁷ J. P. Hawranek, A. Muszyński, J. Flejszar-Olszewska; *J. Mol. Struct.* (1997); **436–437**, 605 – 612;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(97\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00206-8)
- ¹⁶⁸ B. Czarnik-Matusiewicz, J. P. Hawranek; *J. Mol. Struct.* (1997); **404**, 241 – 246;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(96\)09386-6](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09386-6)
- ¹⁶⁹ J. Flejszar-Olszewska, A. Muszyński; J. P. Hawranek; *J. Mol. Struct.* (1997); **404**, 247 – 256;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(96\)09387-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09387-8)
- ¹⁷⁰ B. Łydźba, W. Wrzeszcz, J. P. Hawranek; *J. Mol. Struct.* (1998); **450**, 171 – 177;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(98\)00426-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00426-8)
- ¹⁷¹ J. P. Hawranek, J. Flejszar-Olszewska; A. Muszyński; *J. Mol. Struct.* (1998); **448**, 149 – 159;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(98\)00345-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00345-7)

-
- ¹⁷² J. P. Hawranek, A. Muszyński; *J. Mol. Struct.* (2000); **552**, 205 – 212;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(00\)00484-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00484-1)
- ¹⁷³ M. Matusiak, W. Wrzeszcz, T. Dziembowska, J. P. Hawranek; *J. Mol. Struct.* (2004); **704**, 223 – 227;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2004.01.056](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.056)
- ¹⁷⁴ N. Michniewicz, M. Czarnecki, J. P. Hawranek; *J. Mol. Struct.* (2007); **844–845**, 181 – 185;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2007.04.001](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2007.04.001)
- ¹⁷⁵ N. Michniewicz, A. Muszyński, W. Wrzeszcz, M. Czarnecki, B. Golec, J. P. Hawranek, Z. Mielke; *J. Mol. Struct.* (2008); **887**, 180 – 186;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2008.03.020](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.03.020)
- ¹⁷⁶ A.C. Legon, D.J. Millen; *Chem. Rev.* (1986); **86**, 635 – 657;
[doi: 10.1021/cr00073a007](https://doi.org/10.1021/cr00073a007)
- ¹⁷⁷ T.J. Balle, E. J. Campbell, M.R. Keenan, W. H. Flygare; *J. Chem. Phys.* (1980); **72**, 922 – 932;
[doi: 10.1063/1.439210](https://doi.org/10.1063/1.439210)
- ¹⁷⁸ A.C. Legon, D.J. Millen; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* (1982); **73**, 71 – 87;
[doi: 10.1039/DC9827300071](https://doi.org/10.1039/DC9827300071)
- ¹⁷⁹ A.C. Legon, L.C. Willoughby; *Chem. Phys. Lett.* (1983); **95**, 449 – 452;
[doi: 10.1016/0009-2614\(83\)80592-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80592-2)
- ¹⁸⁰ N.W. Howard, A.C. Legon; *J. Chem. Phys.* (1988); **88**, 4694 – 4701;
[doi: 10.1063/1.453783](https://doi.org/10.1063/1.453783)
- ¹⁸¹ A.C. Legon, A. L. Wallwork, C.A. Rego; *J. Chem. Phys.* (1992); **97**, 3050 – 3059;
[doi: 10.1063/1.463046](https://doi.org/10.1063/1.463046)
- ¹⁸² P. M. Tolstoy, B. Koeppe, G. S. Denisov, H. H. Limbach; *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009); **48**, 5745 – 5747;
[doi: 10.1002/anie.200806181](https://doi.org/10.1002/anie.200806181)
- ¹⁸³ S. Grzesiek, F. Cordier, V. Jaravine, M. Barfield; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* (2004); **45**, 275 – 300;
[doi: 10.1016/j.pnmrs.2004.08.001](https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2004.08.001)
- ¹⁸⁴ S.P. Brown, H. W. Spiess; *Chem. Rev.* (2001); **101**, 4125 – 4156;
[doi: 10.1021/cr990132e](https://doi.org/10.1021/cr990132e)
- ¹⁸⁵ B.H. Suits; *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, w D.R. Vij; *Hand book of Applied Solid State Spectroscopy*, (Eds.) Springer, New York; (2006); XIX, 741, 65 – 96;
- ¹⁸⁶ B. Berglund, J. Lindgren, J. Tegenfeldt; *J. Mol. Struct.* (1978); **43**, 179 – 191;
[doi: 10.1016/0022-2860\(78\)80005-2](https://doi.org/10.1016/0022-2860(78)80005-2)
- ¹⁸⁷ E. Vanardou, E. Garcia-Verdugo, S.J. Barlow, Y.E. Gorbaty, M. Poliakoff; *Vib. Spectrosc.* (2004); **35**, 103 – 109;
[doi: 10.1016/j.vibspec.2003.12.003](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.12.003)
- ¹⁸⁸ P. Lalanne, J. M. Andanson, J.C. Soetens, T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard; *J. Phys. Chem. A* (2004); **108**, 3902 – 3909;
[doi: 10.1021/jp0309466](https://doi.org/10.1021/jp0309466)
- ¹⁸⁹ M. M. Szostak; *Sprzężenia wibronowe w widmach oscylacyjnych a nieliniowe własności elektrooptyczne kryształów molekularnych*, Wydaw. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1983);

-
- ¹⁹⁰ H. D. Middendorf; *Solid State Ionics* (1995); 77, 265 – 274;
[doi:10.1016/0167-2738\(95\)00050-G](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00050-G)
- ¹⁹¹ F. Fillaux; *Physica B.: Condens. Matter.* (1995); **213-214**, 619 – 624;
[doi: 10.1016/0921-4526\(95\)00230-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00230-7)
- ¹⁹² F. Fillaux; *J. Mol. Struct.* (1999); **511-512**, 35 – 47;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(99\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00140-4)
- ¹⁹³ F. Fillaux; *J. Mol. Struct.* (2002); **615**, 45 – 59;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(02\)00206-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00206-5)
- ¹⁹⁴ B. S. Hudson; *Vib. Spectrosc.* (2006); **42**, 25 – 32;
[doi: 10.1016/j.vibspec.2006.04.014](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.04.014)
- ¹⁹⁵ J. M. Janik; *Fizyka chemiczna: dynamika molekul na tle różnych metod badawczych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1989);
- ¹⁹⁶ B. T. M. Willis, C. J. Carlile; *Experimental neutron Scattering*, Oxford University Press, New York (2009);
- ¹⁹⁷ F. Fillaux, S. F. Parker, L. T. Yu; *Solid State Ionics* (2001); **145**, 451 – 457;
[doi: 10.1016/S0167-2738\(01\)00943-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00943-2)
- ¹⁹⁸ A. J. Horsewill, A. Aibout; *J. Phys.: Condens. Matter.* (1989); **1**, 9609 – 9622;
[doi:10.1088/0953-8984/1/48/011](https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/48/011)
- ¹⁹⁹ B.S. Hudson; *J. Phys. Chem. A* (2001); **105**, 3949 – 3960;
[doi: 10.1021/jp004429o](https://doi.org/10.1021/jp004429o)
- ²⁰⁰ L. Bosio, S. H. Chen, J. Teixeira; *Phys. Rev. A* (1983); **27**, 1468 – 1475;
[doi: 10.1103/PhysRevA.27.1468](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.27.1468)
- ²⁰¹ G. W. Neilson, P. E. Mason, S. Ramos, D. Sullivan; *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* (2001); **359**, 1575 – 1591;
[doi:10.1098/rsta.2001.0866](https://doi.org/10.1098/rsta.2001.0866)
- ²⁰² H. Luecke, B. Schobert, H.T. Richter, J.P. Cartailier, J. K. Lanyi; *J. Mol. Biol.* (1999); **291**, 899 – 911;
[doi: 10.1006/jmbi.1999.3027](https://doi.org/10.1006/jmbi.1999.3027)
- ²⁰³ H. Belrhali, P. Nollert, A. Royant, C. Menzel, J. P. Rosenbusch, E. M Landau, E. Pebay-Peyroula; *Structure* (1999); **7**, 909 – 917;
[doi: 10.1016/S0969-2126\(99\)80118-X](https://doi.org/10.1016/S0969-2126(99)80118-X)
- ²⁰⁴ F. H. Allen, J. A. K. Howard, V.J. Hoy, G.R. Desiraju, D. S. Reddy, C.C. Wilson; *J. Am. Chem. Soc.* (1996), **118**, 4081 – 4084;
[doi: 10.1021/ja954057a](https://doi.org/10.1021/ja954057a)
- ²⁰⁵ C. C. Wilson, L. H. Thomas; *Comptes Rendus Chimie* (2005) **8**, 1434 – 1443;
[doi: 10.1016/j.crci.2005.05.009](https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.05.009)
- ²⁰⁶ C. C. Wilson, L. H. Thomas, C.A. Morrison; *Chem. Phys. Lett.* (2003); **381**, 102 – 108;
[doi: 10.1016/j.cplett.2003.09.055](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.055)
- ²⁰⁷ D. Gallois-Montbrun, G. Le Bas, S.A. Mason, T. Prangé, S. Lesieur; *Acta Cryst. B* (2013); **69**, 214 – 227;
[doi:10.1107/S2052519213001772](https://doi.org/10.1107/S2052519213001772)

-
- ²⁰⁸ B. P. Roberts; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1996); **12**, 2719 – 2725;
[doi: 10.1039/P29960002719](https://doi.org/10.1039/P29960002719)
- ²⁰⁹ P. Kolman; *J. Am. Chem. Soc.* (1977); **99**, 4875 – 4894;
[doi: 10.1021/ja00457a002](https://doi.org/10.1021/ja00457a002)
- ²¹⁰ S. Scheiner; *Theor. Chim. Acta* (1980); **57**, 71 – 80;
[doi: 10.1007/BF00547998](https://doi.org/10.1007/BF00547998)
- ²¹¹ J. E. Bertie, M. V. Falc; *Can. J Chem.* (1973); **51**, 1713 – 1720;
[doi: 10.1139/v73-257](https://doi.org/10.1139/v73-257)
- ²¹² P. Asselin, B. Dupuis, J.P. Perchard, P. Soulard; *Chem. Phys. Lett.* (1997); **268**, 265 – 272;
[doi: 10.1016/S0009-2614\(97\)00195-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00195-4)
- ²¹³ M. J. Wójcik; *Int. J. Quantum Chem.* (1986); **30**, 567 – 569;
[doi: 10.1002/qua.560300409](https://doi.org/10.1002/qua.560300409)
- ²¹⁴ M. J. Wójcik; *Int. J. Quantum Chem.* (1986); **29**, 855 – 865;
[doi: 10.1002/qua.560290423](https://doi.org/10.1002/qua.560290423)
- ²¹⁵ F. Carnovale, M. K. Livett, J. B. Peel; *J. Am. Chem. Soc.*, (1980); **102**, 569 – 573;
[doi: 10.1021/ja00522a022](https://doi.org/10.1021/ja00522a022)
- ²¹⁶ S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matura, M. Mikami, K. Tanabe; *J. Chem. Phys.* (1999); **110**, 11906 – 11911;
[doi: 10.1063/1.479130](https://doi.org/10.1063/1.479130)
- ²¹⁷ J. K. Labanowski, J. Andzelm; *Density Dunctional Metods In Chemistry*, (Eds.) Springer, New York (1991);
- ²¹⁸ Y. Zhao, D.G. Truhlar; *Acc. Chem. Res.* (2008); **48**, , 157 – 167;
[doi: 10.1021/ar700111a](https://doi.org/10.1021/ar700111a)
- ²¹⁹ G. Fitzgerald, J. Andzelm; *J. Phys. Chem.* (1991); **95**, 10531 – 10534;
[doi: 10.1021/j100179a003](https://doi.org/10.1021/j100179a003)
- ²²⁰ Z. Latajka, Y. Bouteiller; *J. Chem. Phys.* (1994); **101**, 9793 – 9799;
[doi:10.1063/1.467944](https://doi.org/10.1063/1.467944)
- ²²¹ S. Tsuzuki, H. P. Luthi; *J. Chem. Phys.* (2001); **114**, 3949 – 3957;
[doi:10.1063/1.1344891](https://doi.org/10.1063/1.1344891)
- ²²² E. M. Cabaleiro-Lago, J. R Otero; *J. Chem. Phys.* (2002); **117**, 1621 – 1632;
[doi:10.1063/1.1485722](https://doi.org/10.1063/1.1485722)
- ²²³ Y. Zhao, O. Tishchenko, D. G. Truhlar; *J. Phys. Chem. B* (2005); **109**, 19046 – 19051;
[doi: 10.1021/jp0534434](https://doi.org/10.1021/jp0534434)
- ²²⁴ J. S. Arey, P. C. Aeberhard, I.-C. Lin, U. Rothlisberger; *J. Phys. Chem. B* (2009); **113**, 4726 – 4737;
[doi: 10.1021/jp810323m](https://doi.org/10.1021/jp810323m)
- ²²⁵ L. Rao, H. Ke, G. Fu, X. Xu, Y. Yan; *J. Chem. Theory Comput.* (2009); **5**, 86 – 96;
[doi: 10.1021/ct800237n](https://doi.org/10.1021/ct800237n)
- ²²⁶ S. Kristyán, P. Pulay; *Chem. Phys. Lett.* (1994); **229**, 175 – 180;
[doi: 10.1016/0009-2614\(94\)01027-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01027-7)

-
- ²²⁷ J. Antony, S. Grimme; *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2006); **8**, 5287 – 5293;
[doi: 10.1039/B612585A](https://doi.org/10.1039/B612585A)
- ²²⁸ P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza, D. R. Salahub; *J. Comput. Chem.* (2007); **28**, 555 – 569;
[doi: 10.1002/jcc.20570](https://doi.org/10.1002/jcc.20570)
- ²²⁹ F.B. van Duijneveldt, J. N. Murrell; *J. Chem. Phys.* (1967); **46**, 1759 – 1767;
[doi:10.1063/1.1840932](https://doi.org/10.1063/1.1840932)
- ²³⁰ F.B. van Duijneveldt; *J. Chem. Phys.* (1968); **49**, 1424 – 1429;
[doi: 10.1063/1.1670244](https://doi.org/10.1063/1.1670244)
- ²³¹ J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B. van Duijneveldt; *Chem. Phys. Lett.* (1968); **2**, 565 – 568;
[doi: 10.1016/0009-2614\(63\)80016-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(63)80016-0)
- ²³² K. Morokuma; *J. Chem. Phys.* (1971); **55**, 1236 – 1244;
[doi:10.1063/1.1676210](https://doi.org/10.1063/1.1676210)
- ²³³ S. Iwata, K. Morokuma; *J. Amer. Chem. Soc.* (1975); **97**, 966 – 970;
[doi: 10.1021/ja00838a002](https://doi.org/10.1021/ja00838a002)
- ²³⁴ S. Iwata, K. Morokuma; *J. Amer. Chem. Soc.* (1973); **95**, 7563 – 7575;
[doi: 10.1021/ja00804a005](https://doi.org/10.1021/ja00804a005)
- ²³⁵ W. A. Lathan, K. Morokuma; *J. Amer. Chem. Soc.* (1975); **97**, 3615 – 3622;
[doi: 10.1021/ja00846a010](https://doi.org/10.1021/ja00846a010)
- ²³⁶ U. C. Singh, P.A. Kollman; *J. Chem. Phys.* (1985); **83**, 4033 – 4040;
[doi: 10.1063/1.449066](https://doi.org/10.1063/1.449066)
- ²³⁷ R. Moszynski, P. E. S. Wormer, B. Jeziorski, A. van der Avoird; *J. Chem. Phys.* (1995); **103**, 8058 – 8074;
[doi: 10.1063/1.470171](https://doi.org/10.1063/1.470171)
- ²³⁸ K. Szalewicz, B. Jeziorski; w: *Molecular Interactions. From Van der Waals to Strongly Bound Complexes*, S. Scheiner (Ed.), John Wiley, New York (1997);
- ²³⁹ W. Caminati, S. Di Bernardo; *J. Mol. Struct.* (1990); **240**; 263 – 274;
[doi: 10.1016/0022-2860\(90\)80515-L](https://doi.org/10.1016/0022-2860(90)80515-L)
- ²⁴⁰ C. Foces-Foces, A. Echevarría, N. Jagerovic, I. Alkorta, J. Elguero, U. Langer, O. Klein, M. Minguet-Bonvehí, H.H. Limbach; *J. Am. Chem. Soc.* (2001); **123**, 7898 – 7906;
[doi: 10.1021/ja002688l](https://doi.org/10.1021/ja002688l)
- ²⁴¹ K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay; *J. Am. Chem. Soc.* (1990); **112**, 8251 – 8260;
[doi: 10.1021/ja00179a005](https://doi.org/10.1021/ja00179a005)
- ²⁴² J. E. D. Bene, S. A. Perera, R. J. Bartlett, M. Yañez, O. Mó, J. Elguero, I. Alkorta; *J. Phys. Chem. A* (2003); **107**, 3121 – 3125;
[doi: 10.1021/jp022555h](https://doi.org/10.1021/jp022555h)
- ²⁴³ J. E. D. Bene, S. A. Perera, R. J. Bartlett, M. Yañez, O. Mó, J. Elguero, I. Alkorta; *J. Phys. Chem. A* (2003); **107**, 3126 – 3131;
[doi: 10.1021/jp022621f](https://doi.org/10.1021/jp022621f)

-
- ²⁴⁴ J. E. D. Bene, S. A. Perera, R. J. Bartlett, M. Yañez, O. Mó, J. Elguero, I. Alkorta; *J. Phys. Chem. A* (2003); **107**, 3222 – 3227;
[doi: 10.1021/jp021619l](https://doi.org/10.1021/jp021619l)
- ²⁴⁵ R. M. Badger; *J. Chem. Phys.* (1940); **8**, 288 – 289;
[doi:10.1063/1.1750645](https://doi.org/10.1063/1.1750645)
- ²⁴⁶ B. I. Stepanov; *Zhur. Fiz. Khim.* (1945); **19**, 507;
- ²⁴⁷ B. I. Stepanov; *Zhur. Fiz. Khim.* (1946); **20**, 407;
- ²⁴⁸ M. V. Vol'kenshtein, M. A. El'yashevich, B. I. Stepanov; *Zhur. Fiz. Khim.* (1950); **24**, 1158 – 1164;
- ²⁴⁹ M. I. Batuev; *Zhur. Fiz. Khim.* (1949); **23**, 1399 – 1404;
- ²⁵⁰ M. I. Batuev; *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. (Ser. Fiz)* (1950); **14**, 429 – 439;
- ²⁵¹ S. Bratož, D. Hadži; *J. Chem. Phys.* (1957); **27**, 991 – 997;
[doi:10.1063/1.1743982](https://doi.org/10.1063/1.1743982)
- ²⁵² N. Sheppard; w D. Hadži, H. W. Thompson; *Hydrogen Bonding*, (Eds.) Pergamon Press, London (1959) 85 – 105;
- ²⁵³ J. Franck, E. G. Dymond; *Transactions of the Faraday Society* (1926); **21**, 536 – 542;
[doi:10.1039/tf9262100536](https://doi.org/10.1039/tf9262100536)
- ²⁵⁴ E. Condon; *Physical Review* (1926); **28**, 1182 – 1201;
[doi:10.1103/PhysRev.28.1182](https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1182)
- ²⁵⁵ E. Condon; *Physical Review* (1928); **32**, 858 – 872;
[doi:10.1103/PhysRev.32.858](https://doi.org/10.1103/PhysRev.32.858)
- ²⁵⁶ www.iupac.org/goldbook/F02510.pdf
- ²⁵⁷ E. Fermi; *Z. Physik* (1931); **71**, 250-259;
[doi:10.1007/BF01341712](https://doi.org/10.1007/BF01341712)
- ²⁵⁸ E. Fermi, F. Rasetti; *Z. Physik* (1931); **71**, 689 – 695;
[doi:10.1007/BF01339577](https://doi.org/10.1007/BF01339577)
- ²⁵⁹ A. Witkowski; *J. Chem. Phys.* (1967); **47**, 3645 – 3648;
[doi: 10.1063/1.1712435](https://doi.org/10.1063/1.1712435)
- ²⁶⁰ Y. Marechal, A. Witkowski; *J. Chem. Phys.* (1968); **48**, 3697 – 3705;
[doi: 10.1063/1.1669673](https://doi.org/10.1063/1.1669673)
- ²⁶¹ S. F. Fisher, G. L. Hofacker, M. A. Ratner; *J. Chem. Phys.* (1970); **52**, 1934 – 1948;
[doi: 10.1063/1.1673237](https://doi.org/10.1063/1.1673237)
- ²⁶² A. Witkowski, M. Wójcik; *Chem. Phys.* (1973); **1**, 9 – 16;
[doi: 10.1016/0301-0104\(73\)87017-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(73)87017-X)
- ²⁶³ M. Wójcik; *Int. J. Quant. Chem.* (1978); **12**, 219 – 231;
[doi:10.1002/qua.560140817](https://doi.org/10.1002/qua.560140817)
- ²⁶⁴ M. Wójcik; *Mol. Phys.* (1978); **36**, 1757 – 1767;
[doi:10.1080/00268977800102741](https://doi.org/10.1080/00268977800102741)

-
- ²⁶⁵ M. Wójcik; *Chem. Phys. Lett.* (1977); **46**, 597 – 599;
[doi: 10.1016/0009-2614\(77\)80662-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)80662-3)
- ²⁶⁶ A. Witkowski, M. Wójcik; *Chem. Phys.* (1977); **21**, 385 – 391;
[doi: 10.1016/0301-0104\(77\)85193-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(77)85193-8)
- ²⁶⁷ M. Wójcik; *Int. J. Quant. Chem.* (1976); **10**, 747 – 760;
[doi:10.1002/qua.560100506](https://doi.org/10.1002/qua.560100506)
- ²⁶⁸ H. T. Flakus; *Chem. Phys.* (1980); **50**, 79 – 89 ;
[doi: 10.1016/0301-0104\(80\)87027-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)87027-3)
- ²⁶⁹ H. T. Flakus; *Chem. Phys.* (1981); **62**, 103 – 114;
[doi:10.1016/0301-0104\(81\)80189-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80189-9)
- ²⁷⁰ H. T. Flakus; *J. Mol. Struct.* (1983); **102**, 55 – 61;
[doi: 10.1016/0022-2860\(83\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0022-2860(83)80006-4)
- ²⁷¹ H. T. Flakus; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1989); **187**, 35 – 53;
[doi: 10.1016/0166-1280\(89\)85148-6](https://doi.org/10.1016/0166-1280(89)85148-6)
- ²⁷² J. L. Leviel, Y. Maréchal; *J. Chem. Phys.* (1971); **54**, 1104 – 1108;
[doi: 10.1063/1.1674943](https://doi.org/10.1063/1.1674943)
- ²⁷³ J. Bournay, Y. Maréchal; *J. Chem. Phys.* (1971); **55**, 1230 – 1236;
[doi: 10.1063/1.1676209](https://doi.org/10.1063/1.1676209)
- ²⁷⁴ J. Bournay, Y. Maréchal; *J. Chem. Phys.* (1973); **59**, 5077 – 5087;
[doi: 10.1063/1.1680726](https://doi.org/10.1063/1.1680726)
- ²⁷⁵ G. Auvert, Y. Maréchal; *Chem. Phys.* (1979); **40**, 51 – 59;
[doi: 10.1016/0301-0104\(79\)85118-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(79)85118-6)
- ²⁷⁶ C. A. Coulson, G. N. Robertson; *Proc. R. Soc. Lond. A* (1975); **342**, 289 – 315;
[doi:10.1098/rspa.1975.0026](https://doi.org/10.1098/rspa.1975.0026)
- ²⁷⁷ A. S. Davydov; *Theory of molecular excitons*, przetłumaczone przez M. Kasha, J. Oppenheimer, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1963);
- ²⁷⁸ H. T. Flakus, A. Pyzik; *Chem. Phys.* (2006); **323**, 479 – 489;
[doi: 10.1016/j.chemphys.2005.10.011](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.10.011)
- ²⁷⁹ H. T. Flakus, A. Pyzik; *Vibr. Spectrosc.* (2006); **41**, 28 – 36;
[doi: 10.1016/j.vibspec.2005.12.006](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.12.006)
- ²⁸⁰ H. T. Flakus, A. Michta; *J. Mol. Struct.* (2005); **741**, 19 – 29;
[doi: 10.1016/j.molstruc.2005.01.043](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.043)
- ²⁸¹ E.G. Weidemann, G. Zundel; *Z. Naturforsch. A* (1970); **25**, 627 – 635;
- ²⁸² R. Janoschek, E. G. Weidemann, H. Pfeiffer, G. Zundel; *J. Am. Chem. Soc.* (1972); **94**, 2387 – 2396;
[doi:10.1021/ja00762a032](https://doi.org/10.1021/ja00762a032)
- ²⁸³ R. Janoschek, E. G. Weidemann, G. Zundel; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* (1973); **69**, 505 – 520;
[doi:10.1039.F29736900505](https://doi.org/10.1039/F29736900505)
- ²⁸⁴ S. Bratož; *J. Chem. Phys.* (1975); **63**, 3499 – 3509;
[doi:10.1063/1.431788](https://doi.org/10.1063/1.431788)

-
- ²⁸⁵ S. Bratož, H. Ratajczak; *J. Chem. Phys.* (1982); **76**, 77 – 85;
[doi:10.1063/1.442691](https://doi.org/10.1063/1.442691)
- ²⁸⁶ J. C. Evans, N. Wright; *Spectrochim. Acta* (1960); **16**, 352 – 357;
[doi:10.1016/0371-1951\(60\)80095-1](https://doi.org/10.1016/0371-1951(60)80095-1)
- ²⁸⁷ J. C. Evans; *Spectrochim. Acta* (1962); **18**, 507 – 512;
[doi:10.1016/S0371-1951\(62\)80162-3](https://doi.org/10.1016/S0371-1951(62)80162-3)
- ²⁸⁸ H. Romanowski, L. Sobczyk; *Chem. Phys.* (1977); **19**, 361 – 370;
[doi:10.1016/0301-0104\(77\)85007-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(77)85007-6)
- ²⁸⁹ H. Romanowski, L. Sobczyk; *Chem. Phys. Lett.* (1978); **58**, 73 – 78;
[doi:10.1016/0009-2614\(78\)80319-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(78)80319-4)
- ²⁹⁰ H. Romanowski, L. Sobczyk; *Acta Phys. Pol. A* (1981); **60**, 545 – 557;
- ²⁹¹ G. N. Robertson, J. Yarwood; *Nature* (1975); **257**, 41 – 43;
[doi:10.1038/257041a0](https://doi.org/10.1038/257041a0)
- ²⁹² G. N. Robertson, J. Yarwood; *Chem. Phys.* (1978); **32**, 267 – 282;
[doi:10.1016/0301-0104\(78\)87059-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(78)87059-1)
- ²⁹³ J. Yarwood, R. Ackroyd, G. N. Robertson; *Chem. Phys.* (1978); **32**, 283 – 299;
[doi:10.1016/0301-0104\(78\)87060-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(78)87060-8)
- ²⁹⁴ H. Abramczyk; *Chem. Phys.* (1985); **94**, 91 – 98;
[doi:10.1016/0301-0104\(85\)85068-0](https://doi.org/10.1016/0301-0104(85)85068-0)
- ²⁹⁵ H. Abramczyk; *Chem. Phys.* (1987); **116**, 249 – 257;
[doi:10.1016/0301-0104\(87\)80087-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(87)80087-3)
- ²⁹⁶ H. Abramczyk; *Chem. Phys.* (1990); **144**, 305 – 318;
[doi:10.1016/0301-0104\(90\)80096-G](https://doi.org/10.1016/0301-0104(90)80096-G)
- ²⁹⁷ H. Abramczyk; *Chem. Phys.* (1990); **144**, 319 – 326;
[doi:10.1016/0301-0104\(90\)80097-H](https://doi.org/10.1016/0301-0104(90)80097-H)
- ²⁹⁸ D. Chamma, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (1998); **229**, 37 – 50;
[doi:10.1016/S0301-0104\(97\)00360-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00360-1)
- ²⁹⁹ D. Chamma, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (1998); **229**, 51 – 73;
[doi:10.1016/S0301-0104\(97\)00361-3](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00361-3)
- ³⁰⁰ O. Henri-Rousseau, P. Blaise; *The infrared density of weak hydrogen bonds within the linear response theory*, *Adv. Chem. Phys.* vol. 103, John Wiley & Sons Inc., 1998;
- ³⁰¹ P. Blaise, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (1999); **243**, 229 – 248;
[doi:10.1016/S0301-0104\(99\)00044-0](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00044-0)
- ³⁰² D. Chamma, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (1999); **248**, 53 – 70;
[doi:10.1016/S0301-0104\(99\)00235-9](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00235-9)
- ³⁰³ D. Chamma, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (1999); **248**, 71 – 89;
[doi:10.1016/S0301-0104\(99\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00236-0)

-
- ³⁰⁴ D. Chamma, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (1999); **248**, 91 – 104;
[doi:10.1016.S0301-0104\(99\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00228-1)
- ³⁰⁵ P. Blaise, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (2000); **256**, 85 – 106;
[doi:10.1016.S0301-0104\(00\)00093-8](https://doi.org/10.1016.S0301-0104(00)00093-8)
- ³⁰⁶ P. Blaise, M. J. Wójcik, O. Henri-Rousseau; *J. Chem. Phys.* (2005); **122**, 063306;
[doi: 10.1063/1.1847491](https://doi.org/10.1063/1.1847491)
- ³⁰⁷ M. E.-A. Benmalti, P. Blaise, H. T. Flakus, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (2006); **320**, 267 – 274;
[doi:10.1016.j.chemphys.2005.07.032](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.07.032)
- ³⁰⁸ O. Henri-Rousseau, P. Blaise; *Adv. Chem. Phys.* (2008) **139**; 245 – 496;
[doi: 10.1002/9780470259498.ch5](https://doi.org/10.1002/9780470259498.ch5)
- ³⁰⁹ G. Auvert, Y. Maréchal; *Chem. Phys.* (1979); **40**, 51 – 59;
[doi: 10.1016.0301-0104\(79\)85118-6](https://doi.org/10.1016.0301-0104(79)85118-6)
- ³¹⁰ G. Auvert, Y. Maréchal; *Chem. Phys.* (1979); **40**, 61 – 69;
[doi: 10.1016.0301-0104\(79\)85119-8](https://doi.org/10.1016.0301-0104(79)85119-8)
- ³¹¹ G. Auvert, Y. Maréchal; *J. Phys. France* (1979); **40**, 735 – 747;
[doi: 10.1051/jphys:01979004008073500](https://doi.org/10.1051/jphys:01979004008073500)
- ³¹² P. Excoffon, Y. Maréchal; *Chem. Phys.* (1980); **52**, 237 – 243;
[doi: 10.1016.0301-0104\(80\)85227-X](https://doi.org/10.1016.0301-0104(80)85227-X)
- ³¹³ P. Excoffon, Y. Maréchal; *Chem. Phys.* (1980); **52**, 245 – 252;
[doi: 10.1016/0301-0104\(80\)85228-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85228-1)
- ³¹⁴ P. Excoffon, Y. Maréchal; *J. Chim. Phys.* (1981); **78**, 353;
- ³¹⁵ J. Frenkel; *Phys. Rev.* (1931); **37**, 17 – 44;
[doi: 10.1103/PhysRev.37.17](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17)
- ³¹⁶ J. Frenkel; *Phys. Rev.* (1931); **37**, 1276 – 1294;
[doi: 10.1103/PhysRev.37.1276](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.1276)
- ³¹⁷ A. Witkowski, A. Moffitt; *J. Chem. Phys.* (1960); **33**, 872 – 875;
[doi: 10.1063/1.1731278](https://doi.org/10.1063/1.1731278)
- ³¹⁸ A. Witkowski; *Roczniki Chem.* (1961); **35**, 1399;
- ³¹⁹ A. Witkowski; *Roczniki Chem.* (1961); **35**, 1409;
- ³²⁰ R. L. Fulton, M. Gouterman; *J. Chem. Phys.* (1961); **35**, 1059 – 1071;
[doi: 10.1063/1.1701181](https://doi.org/10.1063/1.1701181)
- ³²¹ R. L. Fulton, M. Gouterman; *J. Chem. Phys.* (1964); **41**, 2280 – 2286;
[doi: 10.1063/1.1726260](https://doi.org/10.1063/1.1726260)
- ³²² M. Gouterman; *J. Chem. Phys.* (1965); **42**, 351 – 356;
[doi: 10.1063/1.1695698](https://doi.org/10.1063/1.1695698)
- ³²³ M. H. Perrin, M. Gouterman; *J. Chem. Phys.* (1967); **46**, 1019 – 1028;
[doi: 10.1063/1.1840763](https://doi.org/10.1063/1.1840763)

-
- ³²⁴ E. G. McRae; *Australian J. Chem.* (1961); **14**, 329 – 343;
[doi:10.1071/CH9610329](https://doi.org/10.1071/CH9610329)
- ³²⁵ E. G. McRae, W. Siebrand; *J. Chem. Phys.* (1964); **41**, 905 – 906;
[doi: 10.1063/1.1725993](https://doi.org/10.1063/1.1725993)
- ³²⁶ W. Siebrand; *J. Chem. Phys.* (1964); **40**, 2223 – 2230;
[doi: 10.1063/1.1725497](https://doi.org/10.1063/1.1725497)
- ³²⁷ W. Siebrand; *J. Chem. Phys.* (1964); **40**, 2231 – 2235;
[doi: 10.1063/1.1725498](https://doi.org/10.1063/1.1725498)
- ³²⁸ A. Witkowski, M. Z. Zgierski; *Phys. Stat. Sol.* (1971); **46**, 429 – 441;
[doi: 10.1002/pssb.2220460143](https://doi.org/10.1002/pssb.2220460143)
- ³²⁹ A. Witkowski, M. Z. Zgierski; *Int. J. Quantum. Chem.* (1970); **4**, 427 – 429;
[doi: 10.1002/qua.560040408](https://doi.org/10.1002/qua.560040408)
- ³³⁰ A. R. Gregory, W. H. Henneker, W. Siebrand, M. Z. Zgierski; *J. Chem. Phys.* (1976); **65**, 2071 – 2087;
[doi: 10.1063/1.433391](https://doi.org/10.1063/1.433391)
- ³³¹ A. R. Gregory, W. H. Henneker, W. Siebrand, M. Z. Zgierski; *J. Chem. Phys.* (1977); **67**, 3175 – 3180;
[doi: 10.1063/1.435231](https://doi.org/10.1063/1.435231)
- ³³² W. H. Henneker, A. P. Penner, W. Siebrand, M. Z. Zgierski; *J. Chem. Phys.* (1978); **69**, 1884 – 1896;
[doi: 10.1063/1.436826](https://doi.org/10.1063/1.436826)
- ³³³ H.T. Flakus; *Polish J. Chem.* (2003); **77**, 489 – 517;
- ³³⁴ G. Herzberg, E. Teller; *Z. Physikal. Chem. - Abteilung B* (1933); **21**, 410 – 446;
- ³³⁵ G. J. Small; *J. Chem. Phys.* (1971); **54**, 3300 – 3306;
[doi: 10.1063/1.1675343](https://doi.org/10.1063/1.1675343)
- ³³⁶ G. Fischer; „*Vibronic Coupling*”, Academic Press, London (1984);
- ³³⁷ H. T. Flakus; *J. Mol. Struct.* (2003); **646**, 15 – 23;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(02\)00487-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00487-8)
- ³³⁸ H. T. Flakus, B. Stachowska; *Chem. Phys.* (2006); **330**, 231 – 244;
[doi: 10.1016/j.chemphys.2006.08.019](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2006.08.019)
- ³³⁹ H. T. Flakus, A. Machelska; *Spectrochim. Acta, Part A* (2002); **58**, 553 – 566;
[doi: 10.1016/S1386-1425\(01\)00553-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00553-4)
- ³⁴⁰ H. T. Flakus, A. Michta; *J. Mol. Struct.* (2004); **707**, 17 – 31;
[doi:10.1016/j.molstruc.2004.03.054](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.054)
- ³⁴¹ H. T. Flakus, A. Michta; *J. Mol. Struct.* (2005); **741**, 19 – 29
[doi:10.1016/j.molstruc.2005.01.043](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.043)
- ³⁴² H. T. Flakus, B. Hachuła; *Chem. Phys.* (2010); **368**, 133–145;
[doi: 10.1016/j.chemphys.2010.01.024](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.01.024)
- ³⁴³ R. J. Jakobsen, J. W. Brasch, Y. Mikawa; *J. Mol. Struct.* (1967); **1**, 309 – 321;
[doi: 10.1016/0022-2860\(68\)87052-8](https://doi.org/10.1016/0022-2860(68)87052-8)

-
- ³⁴⁴ I. D. Mikhailov, V. A. Savelev, N. D. Sokolov, N. G. Bokh; *Phys. Stat. Sol.* (1973); **57**, 719 – 732;
[doi: 10.1002/pssb.2220570230](https://doi.org/10.1002/pssb.2220570230)
- ³⁴⁵ H. T. Flakus, A. Bryk; *J. Mol. Struct.* (1995); **372**, 215 – 227;
[doi: 10.1016/0022-2860\(95\)08990-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08990-X)
- ³⁴⁶ H. T. Flakus, A. Machelska; *J. Mol. Struct.* (1998); **447**, 97 – 109;
[doi:10.1016/S0022-2860\(98\)00318-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00318-4)
- ³⁴⁷ H. T. Flakus, K. Rogosz; *J. Mol. Struct.* (1998); **443**, 265 – 271;
[doi: 10.1016.S0022-2860\(97\)00393-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00393-1)
- ³⁴⁸ H. T. Flakus, M. Chelmecki; *Spectrochim. Acta Part A* (2002); **58**, 179 – 196;
[doi:10.1016/S1386-1425\(01\)00525-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00525-X)
- ³⁴⁹ H.T. Flakus, M. Chelmecki; *Spectrochim. Acta Part A* (2002); **58**, 1867 – 1880;
[doi:10.1016/S1386-1425\(01\)00642-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00642-4)
- ³⁵⁰ H. T. Flakus, M. Chelmecki; *J. Mol. Struct.* (2003); **659**, 103 – 117;
[doi:10.1016/j.molstruc.2003.08.007](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.08.007)
- ³⁵¹ H. T. Flakus, A. Michta; *J. Mol. Struct.* (2004); **707**, 17 – 31;
[doi: 10.1016.j.molstruc.2004.03.054](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.054)
- ³⁵² M. E.-A. Benmalti, P. Blaise, H.T. Flakus, O. Henri-Rousseau; *Chem. Phys.* (2006); **320**, 267 – 274 ;
[doi: 10.1016/j.chemphys.2005.07.032](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.07.032)
- ³⁵³ H.T. Flakus, M. Jabłońska, P. G. Jones; *Spectrochim. Acta Part A* (2006); **65**, 481 – 489;
[doi:10.1016/j.saa.2005.11.028](https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.11.028)
- ³⁵⁴ H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones; *J. Mol. Struct.* (2002); **604**, 29 – 44;
[doi:10.1016/S0022-2860\(01\)00620-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00620-2)
- ³⁵⁵ H.T. Flakus, M. Chelmecki; *J. Mol. Struct.* (2004); **705**, 81 – 89;
[doi:10.1016/j.molstruc.2004.05.033](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.033)
- ³⁵⁶ H.T. Flakus, M. Jabłońska; *J. Mol. Struct.* (2004); **707**, 97 – 108;
[doi:10.1016/j.molstruc.2004.06.032](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.032)
- ³⁵⁷ H.T. Flakus, M. Jabłońska, J. Kusz; *Vib. Spectrosc.* (2009); **49**, 174 – 182;
[doi:10.1016/j.vibspec.2008.07.001](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.07.001)
- ³⁵⁸ N. Rekik, H. Ghalla, H. T. Flakus, M. Jabłońska, B. Oujia; *Journal of Computational Chemistry* (2010); **31**(3), 462 – 475;
[doi: 10.1002/jcc.21324](https://doi.org/10.1002/jcc.21324)
- ³⁵⁹ N. Rekik, H. Ghalla, H. T. Flakus, M. Jabłońska, P. Blaise, B. Oujia; *Chem. Phys. Chem.* (2009); **10**, 1 – 14;
[doi: 10.1002/cphc.200900376](https://doi.org/10.1002/cphc.200900376)
- ³⁶⁰ S. Block, S. E. Filippakis, G. M. J. Schmidt; *J. Chem. Soc. B* (1967); 233 – 238;
[doi: 10.1039/J29670000233](https://doi.org/10.1039/J29670000233)
- ³⁶¹ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu 2-tiofenooctowego znajdują się w bazie danych Cambridge Crystallographic Data Centre pod numerem CCDC-779322;

-
- ³⁶² Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu 3-tiofenooctowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-770380*;
- ³⁶³ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu 3-tiofenoakrylowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC- 935228*;
- ³⁶⁴ Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec; *Materiały do nauki krystalografii*, PWN Warszawa (1986);
- ³⁶⁵ M. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi; *Acta Cryst.* (1962); **15**, 737 – 746;
[doi:10.1107/S0365110X62001966](https://doi.org/10.1107/S0365110X62001966)
- ³⁶⁶ G.-M. Xia, M.-W. Ji, P. Lu, G.-X. Sun, W.-F Xu; *Acta Cryst.* (2010); **E66**, o148;
[doi:10.1107/S1600536809053161](https://doi.org/10.1107/S1600536809053161)
- ³⁶⁷ A. J. Blake, B. A. J. Clark, H. Gierens, R. O. Gould, G. A. Hunter, H. McNab, M. Morrow, C.C. Sommerville; *Acta Cryst.* (1999); **B55**, 963 – 974;
[doi:10.1107/S0108768199003547](https://doi.org/10.1107/S0108768199003547)
- ³⁶⁸ P. Hudson, J. H. Robertson; *Acta Cryst.* (1964); **17**, 1497 – 1505;
[doi:10.1107/S0365110X64003760](https://doi.org/10.1107/S0365110X64003760)
- ³⁶⁹ S. E. Filippakis, G. M. J. Schmidt; *J. Chem. Soc. B* (1967); 229 – 232;
[doi: 10.1039/J29670000229](https://doi.org/10.1039/J29670000229)
- ³⁷⁰ M. Danish, S. Ali, M. Mazhar, A. Badshah, E. R. T. Tiekink; *Z. Kristallogr.* (1995); **210**, 703;
[doi: 10.1524/zkri.1995.210.9.703](https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.9.703)
- ³⁷¹ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu 2-furanooctowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-885823*;
- ³⁷² S.L.Huth, M.B.Hursthouse; University of Southampton, Crystal Structure Report Archive (2007), 377;
- ³⁷³ H. T. Flakus, A. Michta, M. Nowak, J. Kusz; *J. Phys. Chem. A* (2011); **115**(17), 4202 – 4213;
[doi:10.1021/jp107114h](https://doi.org/10.1021/jp107114h)
- ³⁷⁴ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu benzofurano-2-karboksylowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-950136*;
- ³⁷⁵ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu benzotiofeno-2-karboksylowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-950133*;
- ³⁷⁶ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu benzotiofeno-3-karboksylowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-950135*;
- ³⁷⁷ Dane krystalograficzne odnośnie molekuly kwasu benzofurano-3-octowego znajdują sie w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Centre* pod numerem *CCDC-950134*;
- ³⁷⁸ G. L. Carlson, R. E. Witkowski, W. G. Fateley; *Spectrochim. Acta* (1966); **22**, 1117 – 1123;
[doi: 10.1016/0371-1951\(66\)80202-3](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80202-3)
- ³⁷⁹ H. T. Flakus, A. Miros; *J. Mol. Struct.* (1999); **484**, 103 – 115;
[doi: 10.1016/S0022-2860\(98\)00907-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00907-7)
- ³⁸⁰ H. T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta, J. Kusz; *Vib. Spectrosc.* (2007); **44**, 108 – 120;
[doi: 10.1016/j.vibspec.2006.10.001](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.10.001)
- ³⁸¹ H. T. Flakus, A. Tyl; *Vib. Spectrosc.* (2008); **47**, 129 – 138;
[doi: 10.1016/j.vibspec.2008.04.003](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.04.003)

-
- ³⁸² H. T. Flakus, A. Tyl, A. Maślankiewicz; *J. Phys. Chem. A* (2011); **115**, 1027 – 1039;
[doi: 10.1021/jp108717v](https://doi.org/10.1021/jp108717v)
- ³⁸³ H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones; *Spectrochim. Acta, Part A* (2002); **58**, 299 – 310;
[doi: 10.1016/S1386-1425\(01\)00526-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00526-1)
- ³⁸⁴ H. T. Flakus, A. Tyl; *Chem. Phys.* (2007); **336**, 36 – 50;
[doi: 10.1016/j.chemphys.2007.05.005](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.05.005)
- ³⁸⁵ H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka; *Chem. Phys.* (2007); **335**, 221 – 232;
[doi: 10.1016/j.chemphys.2007.04.015](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.04.015)
- ³⁸⁶ H. T. Flakus, A. Michta; *J. Phys. Chem. A* (2010); **114**, 1688 – 1698;
[doi: 10.1021/jp9072872](https://doi.org/10.1021/jp9072872)
- ³⁸⁷ L. J. Bellamy, P.E. Rogasch; *Proceedings of Royal Society A.* (1960); **257**, 98 – 108;
[doi:10.1098/rspa.1960.0137](https://doi.org/10.1098/rspa.1960.0137)
- ³⁸⁸ L. A. Nafie; *J. Chem. Phys.* (1983); **79**, 4950 – 4957;
[doi: 10.1063/1.445588](https://doi.org/10.1063/1.445588)
- ³⁸⁹ H.T. Flakus, B. Hachuła. A. Garbacz; *J. Phys. Chem. A* (2012); **116**, 11553 – 11567;
[doi: 10.1021/jp308375z](https://doi.org/10.1021/jp308375z)
- ³⁹⁰ H.T. Flakus, B. Hachuła. A. Majchrowska; *J. Phys. Chem. A* (2012); **116**, 7848 – 7861;
[doi: 10.1021/jp303541m](https://doi.org/10.1021/jp303541m)
- ³⁹¹ H.T. Flakus, B. Hachuła. A. Polasz; *Temperature, H/D Isotopic and Davydov-Splitting Effects in the Polarized IR Spectra of Hydrogen Bond Chain Systems: 1,2,4-Triazole and 3-Methyloxindole Crystals*; artykuł w recenzji

