

Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Wioleta Śmiszek-Lindert

***Warianty mechanizmu dynamicznych
oddziaływań kooperatywnych w łańcuchowych
układach wiązań wodorowych w oparciu o
spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów
wybranych amidów i tioamidów***

Rozprawa Doktorska wykonana
w Zakładzie Fizyki Chemicznej
Instytutu Chemii
Uniwersytetu Śląskiego

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

Katowice 2009

Serdecznie dziękuję

mojemu opiekunowi naukowemu

Panu Prof. dr hab. Henrykowi Flakusowi

za wskazanie interesującej tematyki

badawczej, okazaną pomoc i życzliwość,

a także wnikliwe uwagi oraz wskazówki w

trakcie wykonywania niniejszej pracy

doktorskiej.

*Pragnę również złożyć wyrazy
wdzięczności wszystkim Pracownikom
Zakładu Fizyki Chemicznej, za cenne
rady i dyskusje naukowe w trakcie
przygotowywania przeze mnie pracy
doktorskiej.*

Serdecznie dziękuję

Pani Prof. dr hab. K. Stadnickiej

Panu Dr hab. J. Kuszowi

*za wykonanie badań
rentgenostrukturalnych.*

*Dziękuję Mężowi za wsparcie,
cierpliwość, pomoc oraz zrozumienie,
okazane mi podczas pisania niniejszej pracy.
Dziękuję Córce za chwile zabawy,
pozwalające odświeżyć spojrzenie na treść
przygotowywanej dysertacji.*

*Słowa podziękowania kieruję także
do moich Rodziców za ich życzliwą pomoc.*

SPIS TREŚCI

Wstęp teoretyczny	8
1.1. Wiązanie wodorowe – wprowadzenie	8
1.2. Klasyfikacja wiązań wodorowych	9
1.2.1. Klasyfikacja ze względu na rodzaj oddziaływań cząsteczek	9
1.2.1.1. Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe	9
1.2.2. Klasyfikacja ze względu na symetrię	10
1.2.2.1. Symetryczne wiązanie wodorowe	10
1.2.2.2. Asymetryczne wiązanie wodorowe	11
1.2.3. Klasyfikacja ze względu na energię wiązania	12
1.2.4. Klasyfikacja ze względu na zmianę częstości drgania wiązania X–H ...	13
1.2.4.1. Konwencjonalne i niekonwencjonalne wiązania wodorowe	13
1.3. Energia wiązania wodorowego – model teoretyczny Kitaury i Morokumy ..	14
1.4. Znaczenie wiązania wodorowego w przyrodzie	15
1.5. Działanie tlenku deuteru (D ₂ O) na organizmy żywe	19
1.6. Techniki badawcze wiązania wodorowego	21
1.6.1. Spektroskopia w podczerwieni	22
1.6.1.1. Wpływ wiązania wodorowego na widma podczerwone molekuł ...	23
1.6.1.2. Widma podczerwone kryształów molekularnych z wiązaniem wodorowym	24
1.6.2. Spektroskopia Ramana	25
1.6.3. Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego	26
1.6.4. Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego	27
1.6.5. Spektroskopia absorpcyjna w nadfiolecie i w świetle widzialnym ..	28
1.6.6. Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów	29
1.6.7. Metody dyfrakcyjne	29
1.6.7.1. Rentgenografia XRD	29
1.6.7.2. Neutronografia ND	30
1.6.8. Metody teoretyczne	31
1.7. Modele teoretyczne widm podczerwonych układów związanych wodorowo	32

1.7.1. Wybrane starsze teorie widm wiązania wodorowego	32
1.7.1.1. Teoria Badgera i Bauera oraz teoria Batueva	32
1.7.1.2. Teoria Stiepanowa	33
1.7.1.3. Teoria tunelowania protonu	34
1.7.1.4. Teoria Bratoża i Hadżiego	35
1.7.1.5. Teoria Bratoża	35
1.7.2. Teoria <i>silnego sprzężenia</i>	36
1.7.2.1. Model pojedynczego mostka wodorowego	36
1.7.2.2. Model wodorowo związanych centrosymetrycznych dimerów	39
1.7.3. Teoria <i>relaksacyjna</i> – model teoretyczny O. Henri-Rousseau i P. Blaise’a	42
1.7.4. Teoria Romanowskiego i Sobczyka	44
1.7.5. Podsumowanie modeli teoretycznych widm podczerwonych układów związanych wodorowo	45
1.8. Statyczne efekty kooperatywne w układach wiązań wodorowych	46
1.9. Efekty wibronowe w widmach podczerwonych układów mostków wodorowych	47
1.9.1. Łamanie dipolowych oscylacyjnych reguł wyboru w podczerwieni ..	47
1.9.2. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i>	48
1.9.3. Efekty izotopowe H/D dalekiego zasięgu	50
Cel pracy	52
Metodyka badań własnych	54
3.1. Wybór układów molekularnych	54
3.2. Metodyka pomiaru widm podczerwonych	56
3.3. Przygotowanie próbek do badań	57
3.3.1. Otrzymywanie próbki polikrystalicznej	57
3.3.2. Otrzymywanie próbek monokrystalicznych	57
3.3.3. Otrzymywanie deuterowych pochodnych amidów i tioamidów	58
3.4. Pomiar widm podczerwonych badanych układów w temperaturze ciekłego azotu	58
3.5. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	60

Wyniki badań	61
4. N-Metylotioacetamid	61
4.1. Synteza N-metylotioacetamidu	61
4.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	62
4.3. Struktura krystaliczna N-metylotioacetamidu	62
4.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-metylotioacetamidu	65
4.4.1. Badania wstępne	65
4.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-metylotioacetamidu	66
4.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych	67
4.5.1. Efekty dichroizmu liniowego	67
4.5.2. Efekty temperaturowe w paśmie ν_{N-H} i ν_{N-D}	67
4.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego dla pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	68
4.5.4. Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D}	69
4.5.5. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i>	71
4.6. Widma podczerwone N-metylotioacetamidu	72
5. N-(m-Tolylo)tioacetamid	83
5.1. Synteza N-(m-tolylo)tioacetamidu	83
5.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	83
5.3. Struktura krystaliczna N-(m-tolylo)tioacetamidu	84
5.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu	86
5.4.1. Badania wstępne	86
5.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu	87
5.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych	88
5.5.1. Efekty polaryzacyjne w widmach N-(m-tolylo)tioacetamidu	88
5.5.2. Efekty temperaturowe	89
5.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach podczerwonych monokryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu	90
5.5.4. Obliczenia modelowe kształtów konturów <i>szczątkowych</i> pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	91
5.5.5. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> w widmach krystalicznych	92
5.6. Widma podczerwone N-(m-tolylo)tioacetamidu	93

6. N-(p-Tolylo)tioacetamid	103
6.1. Synteza N-(p-tolylo)tioacetamidu	103
6.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	103
6.3. Struktura krystaliczna N-(p-tolylo)tioacetamidu	104
6.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu	106
6.4.1. Badania wstępne	106
6.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu	107
6.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych	108
6.5.1. Efekty polaryzacyjne	108
6.5.2. Efekty temperaturowe w widmach podczerwonych kryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu	109
6.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego dla pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	109
6.5.4. Obliczenia modelowe kształtu pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	110
6.5.5. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> w widmach kryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu	110
6.6. Widma podczerwone N-(p-tolylo)tioacetamidu	111
7. N-Benzylotioacetamid	121
7.1. Synteza N-benzylotioacetamidu	121
7.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	121
7.3. Struktura krystalograficzna N-benzylotioacetamidu	122
7.4. Wyniki pomiarów widm monokryształów N-benzylotioacetamidu	125
7.4.1. Badania wstępne	125
7.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-benzylotioacetamidu	126
7.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych	127
7.5.1. Efekty dichroizmu liniowego w widmach N-benzylotioacetamidu	127
7.5.2. Efekty temperaturowe w widmach N-benzylotioacetamidu	128
7.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach podczerwonych monokryształów N-benzylotioacetamidu	128
7.5.4. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> w widmach krystalicznych	129
7.6. Widma podczerwone N-benzylotioacetamidu	130

8. N-Benzylotioformamid	135
8.1. Synteza N-benzylotioformamidu	135
8.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	135
8.3. Struktura krystalograficzna	136
8.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-benzylotioformamidu	138
8.4.1. Badania wstępne	138
8.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-benzylotioformamidu	139
8.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych	
N-benzylotioformamidu	140
8.5.1. Efekty dichroizmu liniowego	140
8.5.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}	141
8.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego dla pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	142
8.5.4. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i>	143
8.6. Widma podczerwone N-benzylotioformamidu	144
9. N-Metylotiobenzamid	152
9.1. Synteza N-metylotiobenzamidu	152
9.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	152
9.3. Struktura krystaliczna N-metylotiobenzamidu	153
9.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-metylotiobenzamidu	155
9.4.1. Badania wstępne	155
9.4.2. Spolaryzowane widma kryształów N-metylotiobenzamidu	156
9.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych	157
9.5.1. Efekty polaryzacyjne	157
9.5.2. Efekty temperaturowe	158
9.5.3. Efekt izotopowy H/D	158
9.5.4. Czy w widmach krystalicznych występują efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> ?	158
9.6. Widma podczerwone N-metylotiobenzamidu	160
10. Tioformanilid	164
10.1. Synteza tioformanilidu	164
10.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych	164
10.3. Struktura krystalograficzna	165

10.4. Wyniki pomiarów widm monokryształów tioformanilidu	168
10.4.1. Badania wstępne	168
10.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów tioformanilidu	169
10.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych tioformanilidu	170
10.5.1. Efekty polaryzacyjne	170
10.5.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}	170
10.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego	171
10.5.4. Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	172
10.5.5. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i>	173
10.6. Widma podczerwone tioformanilidu	174
 11. 3'-Metyloacetanilid	182
11.1. Struktura krystaliczna 3'-metyloacetanilidu	182
11.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3'-metyloacetanilidu	184
11.2.1. Badania wstępne	184
11.2.2. Spolaryzowane widma kryształów 3'-metyloacetanilidu	185
11.3. Dyskusja efektów w widmach podczerwonych 3'-metyloacetanilidu	186
11.3.1. Efekty polaryzacyjne	186
11.3.2. Efekty temperaturowe w widmach podczerwonych kryształów 3'-metyloacetanilidu	187
11.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego	187
11.3.4. Obliczenia modelowe kształtu pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	188
11.3.5. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> w widmach kryształów 3'-metyloacetanilidu	189
11.4. Widma podczerwone 3'-metyloacetanilidu	190
 12. 4'-Metyloacetanilid	200
12.1. Struktura krystaliczna 4'-metyloacetanilidu	200
12.2. Wyniki pomiarów widm monokryształów 4'-metyloacetanilidu	202
12.2.1. Badania wstępne	202
12.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów 4'-metyloacetanilidu	203
12.3. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych 4'-metyloacetanilidu	204

12.3.1. Efekty dichroizmu liniowego	204
12.3.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}	204
12.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego	205
12.3.4. Obliczenia modelowe kształtu pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}	206
12.3.5. Efekty <i>samoorganizacji izotopowej</i> H/D w widmach krystalicznych 4'-metyloacetanilidu	206
12.4. Widma podczerwone 4'-metyloacetanilidu	207
13. N-Benzyloacetamid	217
13.1. Synteza N-benzyloacetamidu	217
13.2. Struktura krystalograficzna N-benzyloacetamidu	217
13.3. Widma w podczerwieni kryształów N-benzyloacetamidu	219
13.3.1. Badania wstępne	219
13.3.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-benzyloacetamidu	220
13.4. Dyskusja efektów obserwowanych w widmach N-benzyloacetamidu ..	220
13.4.1. Efekty dichroizmu liniowego	220
13.4.2. Efekty temperaturowe	221
13.4.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego	222
13.4.4. Czy w widmach podczerwonych kryształów N-benzyloacetamidu dostrzegane są efekty <i>samoorganizacji izotopowej</i> H/D ?	222
13.5. Widma podczerwone N-benzyloacetamidu	223
<i>Wnioski i podsumowanie wyników badań</i>	227
<i>Osiągnięcia naukowe uzyskane w ramach pracy doktorskiej</i>	236
<i>Literatura</i>	238

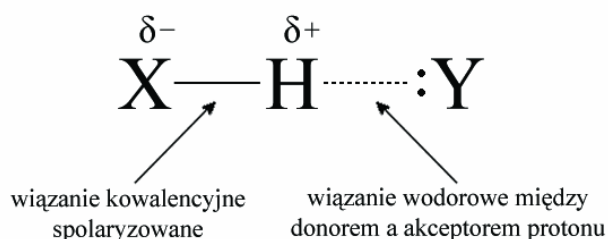
WSTĘP TEORETYCZNY

1.1. Wiązanie wodorowe – wprowadzenie

Wiązanie wodorowe to specyficzny rodzaj oddziaływań cząsteczkowych powszechnie występujących w przyrodzie. Odgrywa zasadniczą rolę w budowie materii, procesach biologicznych, biofizycznych, jak również biochemicznych. Odpowiedzialne jest między innymi za stabilizację struktury przestrzennej drugo- i trzeciorzędowej białek, tworzenie komplementarnych par zasad purynowych i pirymidynowych, będących składowymi elementami kwasów nukleinowych, czy agregację enzymów [1-7]. Wiązanie wodorowe to szczególnie typ wiązania chemicznego, ponieważ jest wystarczająco silne, aby łączyć biomolekuły, a jednocześnie wystarczająco słabe, aby w warunkach fizjologicznych ulec zerwaniu, np. łączy ze sobą pary komplementarnych zasad, tworząc strukturę podwójnej helisy DNA, a równocześnie umożliwia jej lokalną denaturację, prowadzącą do replikacji DNA. Ponadto za pośrednictwem wiązania wodorowego sterowana jest regio- i stereoselektywność syntez organicznych [8]. Wpływają one również na strukturę polimerów otrzymywanych w procesach polikondensacji, prowadzonych wobec eterów koronowych [8].

Zrozumienie złożonej natury wiązania wodorowego wzbudziło ogromne zainteresowanie świata nauki, czego przejawem są licznie publikowane prace badawcze, rozważające teoretyczne i eksperymentalne aspekty wiązań wodorowych [9-16]. Z przeglądu literaturowego wynika jednak, iż w dalszym ciągu, pomimo systematycznie prowadzonych badań, wiele kwestii, dotyczących dynamiki wiązań wodorowych, pozostaje niewytłumaczonych.

Wiązanie wodorowe to oddziaływania pomiędzy kowalently związanym atomem wodoru z grupą donorową, a niewiązącą parą elektronów grupy akceptorowej. Akceptorami protonu w mostkach wodorowych są atomy silnie elektroujemne, które posiadają wolne pary elektronowe (np.: S, O, N, Cl, F, Br, J, C, P, i inne) bądź grupy atomów połączonych elektronami π (np.: pierścienie aromatyczne lub wiązania wielokrotne). Z kolei rolę donorów protonu przy tworzeniu mostka wodorowego odgrywają między innymi grupy: SH, -NH, -OH, -CH i -XH (X-atom chlorowca).



Rys. 1.1. Schemat wiązania wodorowego.

Znaczna różnica elektroujemności atomów X i Y, w stosunku do atomu wodoru, jest niezbędnym warunkiem w procesie tworzenia wiązania wodorowego [17]. Atomy pierwiastków o silniejszych właściwościach elektroujemnych od atomu wodoru, powodują przesunięcie gęstości elektronowej w obrębie kowalencyjnego wiązania X-H, czego wynikiem jest zwiększony cząstkowy ładunek dodatni na atomie wodoru. Dodatnio naładowany atom wodoru jest silnie przyciągany przez jedną z wolnych par elektronowych atomu Y, co w rezultacie prowadzi do powstania wiązania. Charakter sił wiążących atom wodoru z atomem silnie elektroujemnym Y jest nie tylko elektrostatyczny, ale ma on również charakter słabego wiązania chemicznego.

1.2. Klasyfikacja wiązań wodorowych

1.2.1. Klasyfikacja ze względu na rodzaj oddziaływań cząsteczek [18-20]

1.2.1.1. Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe

Międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe (*Intermolecular H-bond*) $X-H \cdots Y$, utworzone jest pomiędzy dwoma niezależnymi molekułami X-H i Y. Tworzenie się

tego typu wiązań jest zjawiskiem szeroko rozpowszechnionym i niezależnym od warunków przestrzennych. Natomiast wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (*Intramolecular H-bond*) powstaje wówczas, gdy obie grupy X–H (donor protonu) i Y (akceptor protonu) stanowią integralną część tej samej molekuly, a konfiguracja cząsteczki i konformacja umiejscawia je w geometrii mostka wodorowego [9]. Jeżeli X i Y są takie same, bądź różne, to mowa odpowiednio o heterojądrowym i homojądrowym wiązaniu wodorowym [9].

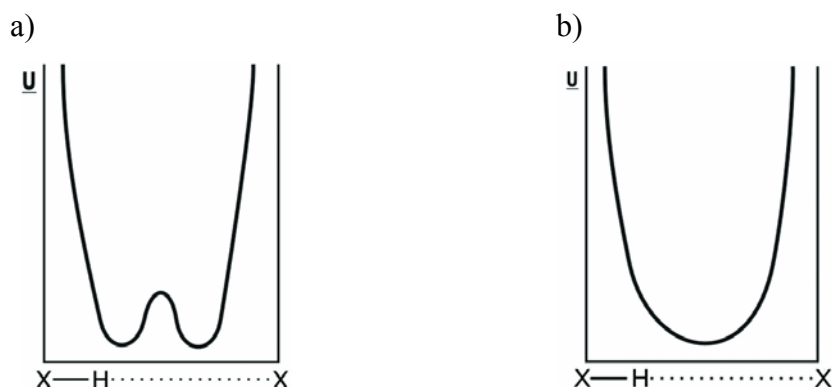
Istotnym elementem strukturalnych aspektów międzymolekularnego wiązania wodorowego jest możliwość asocjacji i tworzenia wyższych agregatów. Asocjacji mogą ulegać nie tylko cząsteczki tego samego rodzaju, tworząc asocjaty liniowe bądź cykliczne [21], ale również kompleksy molekularne z mostkiem wodorowym X–H...Y oraz pary jonowe związane wodorowo $X^- \cdots H-Y^+$ [20].

1.2.2. Klasyfikacja ze względu na symetrię [12, 21-27]

Typ oddziaływań w kompleksach z wiązaniem wodorowym można określić za pomocą krzywej energii potencjalnej dla protonu w mostku wodorowym. W zależności od rodzaju oddziaływań kompleksy te mogą być opisane krzywą potencjału z podwójnym bądź pojedynczym minimum.

1.2.2.1. Symetryczne wiązanie wodorowe (X–H...X)

W symetrycznym wiązaniu wodorowym krzywa energii potencjalnej ma kształt symetryczny (*Rys.1.2a*). Wokół każdego z jader, dwóch elektroujemnych atomów X, istnieje jednakowe prawdopodobieństwo przebywania protonu. Natomiast im węższa i niższa jest bariera potencjału, tym delokalizacja protonu jest silniejsza. W rezultacie zmniejszenia odległości między jądrami, dochodzi do zaniku bariery między minimami na krzywej energii potencjalnej, a ruch protonu w wiązaniu wodorowym można opisać krzywą z pojedynczym szerokim minimum (*Rys.1.2b*). Przykładem układów z symetrycznym mostkiem wodorowym mogą być jony obdarzone ładunkiem ujemnym typu $(AHA)^-$ lub dodatnim $(BHB)^+$ [23].



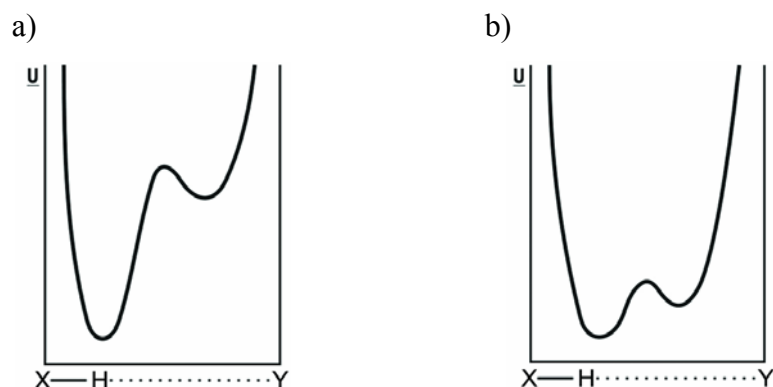
Rys. 1.2. Krzywe energii potencjalnej dla ruchu protonu w symetrycznym mostku wodorowym.

1.2.2.2. Asymetryczne wiązanie wodorowe (X–H··Y)

W przypadku asymetrycznego mostka wodorowego krzywa potencjału ma kształt niesymetryczny z podwójnym minimum o różnej głębokości (Rys. 1.3a). Proton zlokalizowany jest zazwyczaj w głębiej położonej jamie potencjału, czyli przebywa w pobliżu jądra atomu X. Przeskok protonu w kierunku atomu Y, to znaczy jego przejście w płytsze minimum jest mało prawdopodobne, niemniej jednak możliwe. Przejścia te są uwarunkowane dostarczeniem energii do układu, a ich częstość zależy od wysokości bariery potencjału i od temperatury, która decyduje o obsadzeniu dyskretnych stanów oscylacyjnych protonu. W konsekwencji skrócenia mostka wodorowego krzywa energii potencjalnej, przedstawiona schematycznie na Rys. 1.3b, przyjmuje kształt coraz bardziej symetryczny, a wysokość bariery potencjału między dwoma minimami maleje. Umożliwia to ustalenie się równowagi tautomerycznej [21, 28]:



Ponadto należy podkreślić, iż jedną z istotnych konsekwencji istnienia dwóch minimów energii potencjalnej jest rozszczepienie poziomów oscylacyjnych, które przejawia się w złożonej strukturze pasma $\nu_{\text{X-H}}$ w widmach IR.



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

1.2.3. Klasyfikacja ze względu na energię wiązania [3, 9]

Tabela 1.1. Właściwości silnego, średniej mocy i słabego wiązania wodorowego.

Wiązanie wodorowe $X-H \cdots Y$	Silne	Średniej mocy	Słabe
Typ oddziaływań	głównie kowalencyjne	głównie elektrostatyczne	elektrostatyczne
Energia wiązania [kcal/mol]	14-40	4-15	<4
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]	0,05-0,2	0,01-0,05	≤0,01
Kąt $X-H \cdots Y$ [°]	175-180	130-180	90-150
Względne przesunięcie częstości drgań rozciągających $X-H$ w IR [cm^{-1}]	25%	10-25%	<10%
Przesunięcie chemiczne w ^1H NMR [ppm]	14-22	<14	-
Przykłady	$[\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]^-$ $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}]^+$	$\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$	$\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ $\text{O}-\text{H} \cdots \pi$

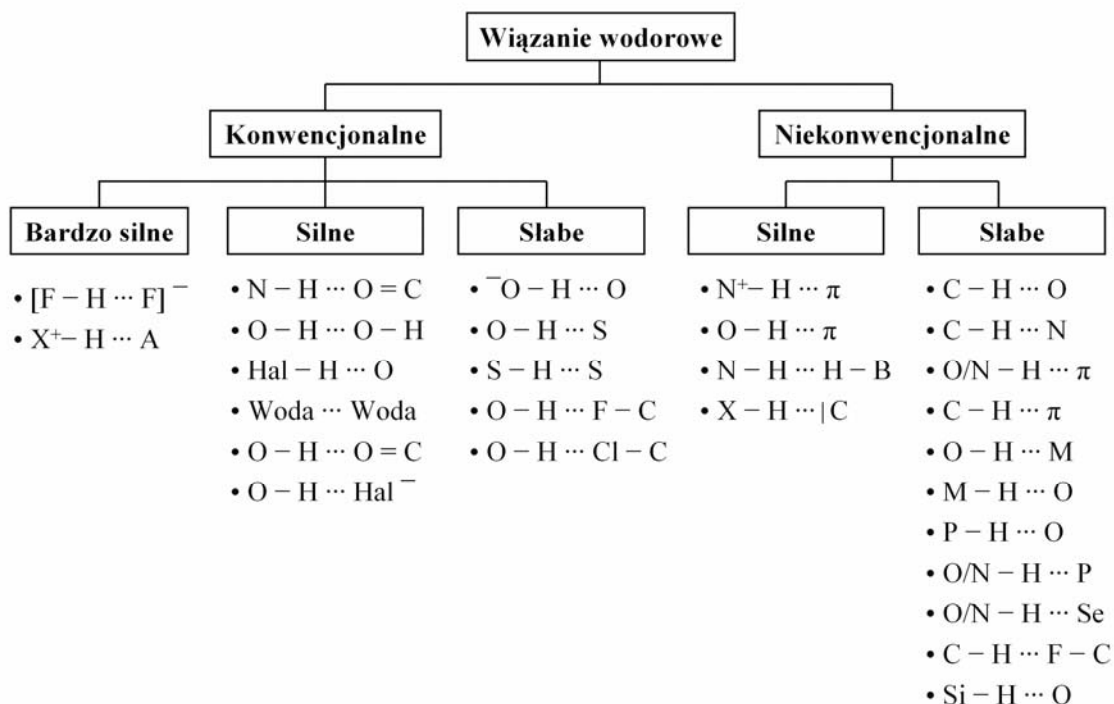
1.2.4. Klasyfikacja ze względu na zmianę częstości drgania wiązania X–H [29, 30]

1.2.4.1. Konwencjonalne i niekonwencjonalne wiązania wodorowe

Wiązanie wodorowe jest specyficznym rodzajem oddziaływań cząsteczkowych, mogących prowadzić do różnych zmian w obrębie donorowego wiązania X–H, co przejawia się głównie odmienną charakterystyką spektralną. Konwencjonalne wiązanie wodorowe (klasyczne, *conventional H-bond*) scharakteryzowane jest poprzez wzrost intensywności integralnej pasma rozciągającego drgania X–H, która towarzyszy przesunięciu częstości tego drgania w kierunku niższych wartości (*red shift*). Natomiast w przypadku niekonwencjonalnych wiązań wodorowych (*nonconventional H-bonds*) obserwowane jest przesunięcie częstości drgania rozciągającego X–H ku wyższym wartościom (*blue shift*), co w widmie podczerwonym bardzo często przejawia się obniżeniem intensywności pasma dla drgania rozciągającego wiązania X–H w mostku wodorowym. Ta przeciwna charakterystyka spektralna jest podstawą identyfikacji występującego typu niekonwencjonalnego mostka wodorowego.

Przykłady konwencjonalnych i niekonwencjonalnych mostków wodorowych prezentuje *Diagram 1.1*.

Diagram 1.1.



1.3. Energia wiązania wodorowego – model teoretyczny Kitaury i Morokumy [31-35]

Elektrostatyczny model wiązania wodorowego zaproponowany w 1957r. przez Coulsona [36] uwzględniał podział energii wiązania wodorowego na cztery komponenty: energię oddziaływania elektrostatycznego (energię kulombowską), energię przeniesienia ładunku, energię odpychania oraz energię dyspersji. Kitaury i Morokuma [32] zaproponowali modyfikację powyższego modelu, wykorzystując metodę opartą na teorii *ab initio* SCF (SCF, metoda pola samouzgodnionego, *self-consistent field*) i przyjmując mostek wodorowy jako *supermolekułę*, poczynili założenie, iż na energię oddziaływań molekularnych przypada:

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

gdzie:

ΔE_{ES} – energia oddziaływania elektrostatycznego,

ΔE_{PL} – energia oddziaływania polaryzacyjnego,

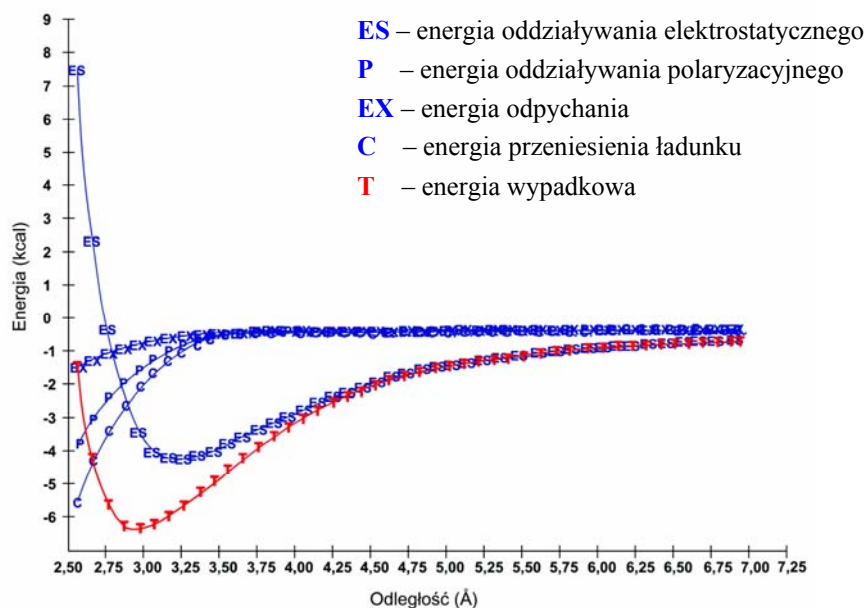
ΔE_{EX} – energia odpychania,

ΔE_{CT} – energia przeniesienia ładunku,

ΔE_{MIX} – różnica pomiędzy sumą czterech powyższych wkładów a całkowitą energią oddziaływań układu wiązań wodorowych.

Zastosowanie przez Morokumę metody supermolekularnej w obliczeniach energii oddziaływania dla układów z mostkiem wodorowym, pozwala na oszacowanie wkładu poszczególnych komponent do całkowitej energii oddziaływań cząsteczkowych. Głównymi elementami składowymi energii wiązania wodorowego są:

- energia oddziaływania elektrostatycznego (Rys. 1.4) – wnosząca największy wkład do energii wiązania; pełni ona znaczącą rolę w silnych wiązaniach wodorowych,
- energia przeniesienia ładunku (*charge-transfer*) – pełniąca istotną funkcję w stabilizacji słabych wiązań wodorowych, jest drugim komponentem wnoszącym duży wkład do energii oddziaływania wiązania wodorowego,
- oraz energia odpychania.



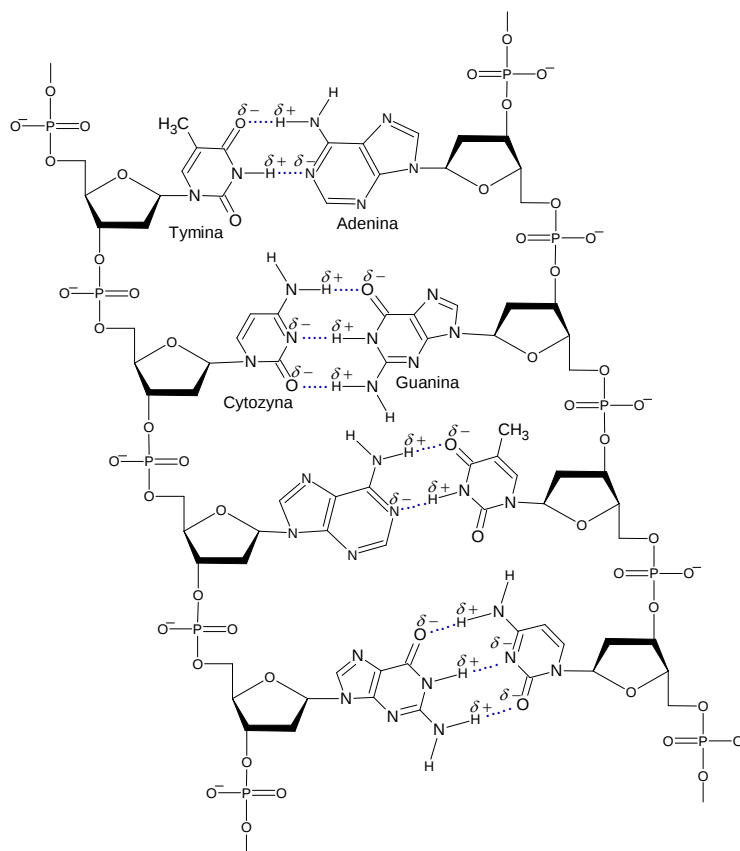
Rys. 1.4. Wkład komponent do całkowitej energii oddziaływań cząsteczkowych dla dimeru wody, według Morokumy [9].

W pierwotnym ujęciu metoda Kitaury i Morokumy obarczona jest błędem superpozycji bazy funkcyjnej (*Basis Set Superposition Error*, BSSE) [33]. Ponieważ błąd superpozycji bazy wpływa na strukturę kompleksu, dlatego też efekt ten odzwierciedlony będzie również w zmianie wartości częstości drgań normalnych. Metoda powyższa nie uwzględnia także efektów związanych z wpływem wymiany izotopowej H/D na energię wiązania wodorowego. Ponadto przedmiotem krytyki podziału energii oddziaływania zaproponowanego przez Morokumę był fakt stosowania funkcji falowych, które nie spełniają zasady wykluczenia Pauliego [37]. W szczególności tyczy się to funkcji wykorzystywanej w obliczeniach składowej polaryzacyjnej. Niemniej jednak, wymienione wady nie umniejszają możliwości interpretacyjnych metody Kitaury-Morokumy, której zastosowanie pozwoliło na uzyskanie wielu cennych informacji dotyczących, oddziaływań międzycząsteczkowych.

1.4. Znaczenie wiązania wodorowego w przyrodzie [5, 6, 38-44]

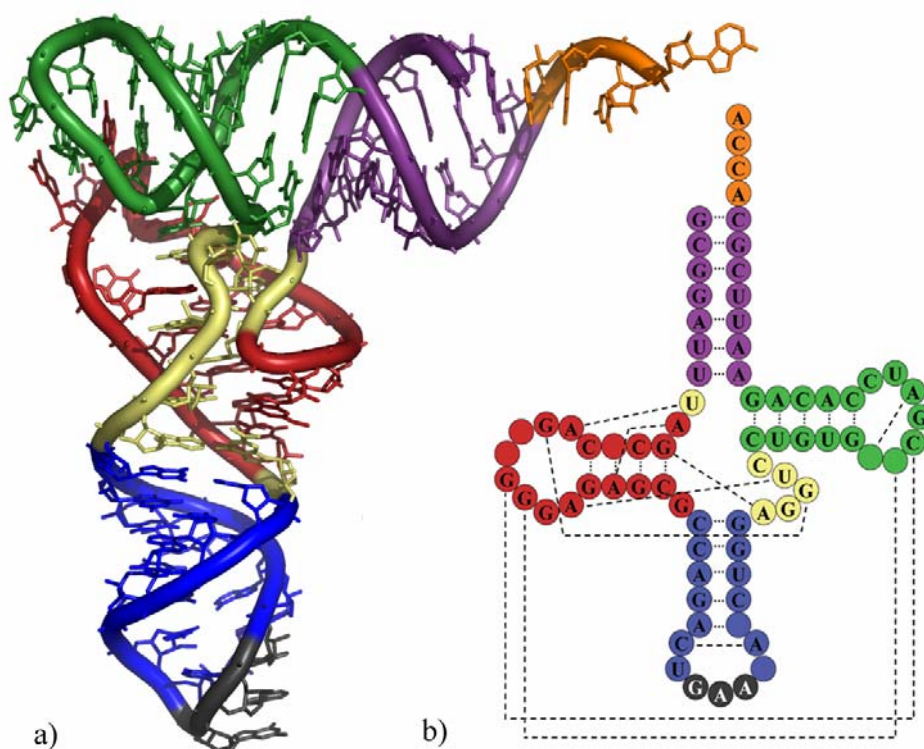
Wiązania wodorowe odgrywają znaczącą rolę w układach biologicznych. Ich obecność zaznaczona jest w kwasach nukleinowych, nośnikach informacji genetycznej czy białkach, wielkocząsteczkowych związkach chemicznych, odgrywających kluczową rolę w procesach życiowych.

Kwas deoksyrybonukleinowy (DNA) stanowi podstawę dziedziczności. Głównymi składnikami kwasu, które bezpośrednio odpowiadają za przechowywanie informacji genetycznej, są zasady nukleinowe: adenina (A), guanina (G), cytozyna (C) i tymina (T), tworzące w DNA komplementarne pary (A-T, G-C). Kolejność występowania zasad w łańcuchu DNA tworzy kod genetyczny, od którego zależy struktura biologiczna całego organizmu. Częsteczka DNA ma strukturę podwójnej helisy. Dwa oddzielne i antyrównoległe łańcuchy DNA są okręcone wokół siebie prawoskrętnie w sposób helikalny tak, że ujemnie naładowane rdzenie cukrowo-fosforanowe znajdują się na zewnątrz, a sparowane wiązaniami wodorowymi i zasocjowane warstwowo płaszczyzny zasad, każdej z nici, znajdują się w centrum helisy. Wiązania wodorowe tworzą się między zasadami tylko w parach puryna-pirymidyna, determinując specyficzność ich łączenia się, a utworzone pary mają podobną geometrię oraz wymiary. Podwójnym mostkiem wodorowym łączy się adenina z tyminą, natomiast potrójnym guanina z cytozyną (Rys. 1.5), dlatego też każda sekwencja może ułożyć się w regularną dwuniciową strukturę DNA.



Rys.1.5. Fragment dwuniciowej struktury DNA z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi między parami zasad Watsona-Cricka.

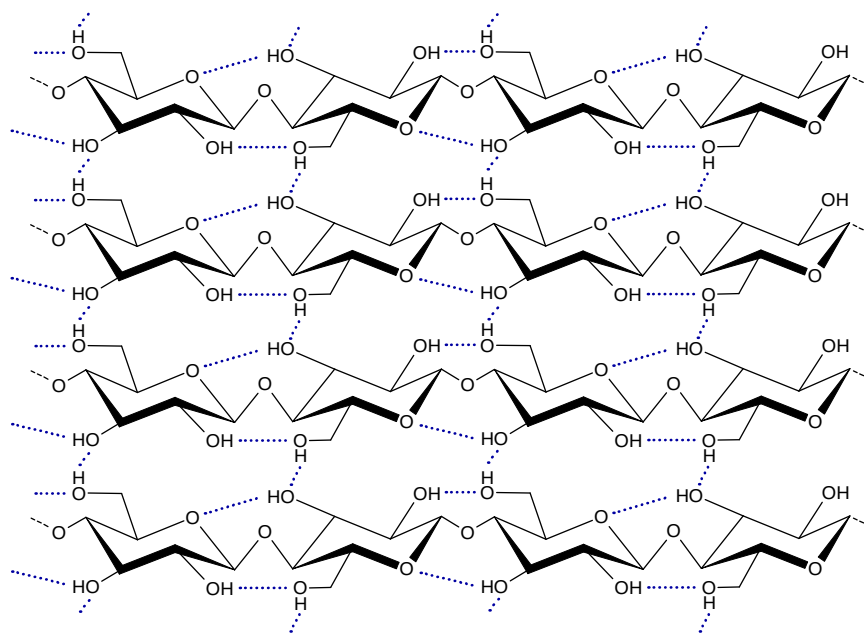
Na matrycy DNA zachodzi transkrypcja, czyli enzymatyczna synteza RNA. Transkrypcja jest pierwszym etapem procesu ekspresji genów, który ostatecznie prowadzi do syntezy białka kodowanego przez gen. RNA na ogół występuje w formie pojedynczej nici, przyjmując względnie globularne konformacje, w których powstają regiony o strukturze helikalnej poprzez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe oraz asocjację warstwową zasad w obrębie jednego łańcucha kwasu nukleinowego. W strukturze kwasu rybonukleinowego wyróżnia się cztery rodzaje nukleozydów: adenozyne, guanozyne, cytydyne oraz urydyne. Uracyl paruje komplementarnie z adeniną, tworząc dwa mostki wodorowe, a guanina z cytozyną, tworząc trzy wiązania wodorowe. Najważniejsze grupy RNA to informacyjne kwasy rybonukleinowe mRNA i przenośnikowe kwasy rybonukleinowe tRNA. W tworzeniu trzeciorzędowej struktury w cząsteczce tRNA uczestniczy dziewięć wiązań wodorowych, są to tzw. trzeciorzędowe wiązania wodorowe, w powstawaniu których zaangażowane są zasady purynowe i pirymidynowe (Rys. 1.6). Transferowy RNA służy do odczytywania kodu genetycznego w mRNA i transportu odpowiednich aminokwasów do rybosomu, w trakcie procesu translacji.



Rys.1.6. Struktura tRNA. a) Struktura trzeciorzędowa kształtu litery L. b) Wiązania wodorowe między nukleotydami, biorące udział w tworzeniu struktury trzeciorzędowej.

Na podstawie materiału genetycznego, zawartego w DNA, syntezowane są długie łańcuchy polipeptydowe o ściśle określonej sekwencji aminokwasów. Rodzaj aminokwasów i ich wzajemne powiązanie w polipeptydzie decyduje o funkcji, charakterze oraz właściwościach fizyko-chemicznych białek. W cząsteczkach białek występują wiązania wodorowe typu $N-H\cdots O=C$ (utworzone przez atomy wiązania peptydowego), które wpływają na konformację łańcucha polipeptydowego, determinując powstanie α helis i β struktur. Zsyntezowany w komórce łańcuch białkowy ulega procesowi zwijania (fałdowania) białek (*protein folding*). Proces ten polega na tworzeniu, w określonych warunkach fizyko-chemicznych, struktur przestrzennych wyższego rzędu, które to dalece decydują o pełnionej funkcji biologicznej białka w organizmie. Do czynników powodujących fałdowanie białek należą: mostki disulfidowe, oddziaływania jonowe oraz silne wiązania wodorowe.

Mostki wodorowe spełniają istotną rolę nie tylko w strukturze kwasów nukleinowych czy białek, lecz również decydują o konformacji łańcucha celulozy, materiału budulcowego, który nadaje roślinom mechaniczną wytrzymałość i sztywność. W polisacharydzie tym obecne są wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu $O-H\cdots O$ (Rys. 1.7). Grupy OH, nie biorące udziału w tworzeniu mostków wodorowych wewnątrz- i międzypierścieniowych, przyczyniają się do powstawania wiązań wodorowych między łańcuchami, co uzewnętrznia się w wyraźnej tendencji do krystalizacji celulozy [11].



Rys. 1.7. Schemat struktury celulozy połączonej mostkami wodorowymi.

1.5. Działanie tlenku deuteru (D_2O) na organizmy żywe

Wpływ wody ciężkiej na metabolizm organizmów żywych jest interesującym procesem, badanym na przestrzeni wielu lat [46-54]. Przeprowadzone badania wykazały, iż woda ciężka spowalnia procesy życiowe organizmów jednokomórkowych, kręgowców, bezkręgowców oraz roślin, co więcej może w ekstremalnych warunkach prowadzić do obumarcia tychże organizmów [46-49, 55, 56]. Powyższy proces bezsprzecznie związany jest z sukcesywną wymianą izotopową atomu wodoru na deuter w mostkach wodorowych biomolekuł, stanowiących elementy składowe komórek organizmów, aż do momentu osiągnięcia stanu równowagi [22]. Wymiana izotopowa H/D powoduje nieznaczny spadek energii wiązania wodorowego opisany, jako *efekt Ubbelohde'a* [22]. Efekt ten polega na wydłużeniu mostka wodorowego po jego zdeuterowaniu, aczkolwiek jeżeli nie występuje zmiana symetrii sieci to maksymalne wydłużenie jest rzędu 0,03 Å. *Efekt Ubbelohde'a* dotyczy wiązań wodorowych średniej mocy, o długości mostków w przedziale 2,45-2,65 Å, np.: O–H...O [22]. Niemniej jednak, obserwowana różnica długości mostków wodorowych względem mostków deuterowych, dla wiązań wodorowych typu N–H...N, występujących w DNA, jest mniejsza od mostków typu O–H...O.

Na podstawie porównania właściwości fizycznych i termodynamicznych wody ciężkiej z właściwościami zwykłej wody (*Tabela 1.2*), można stwierdzić, iż różnice między nimi są nieznaczne, aczkolwiek zasadnicze dla układów biologicznych.

Tabela 1.2. Zestawienie parametrów fizycznych tlenku wodoru i tlenku deuteru, wykazujące ich różnice [17, 57-59].

Parametr	H ₂ O	D ₂ O
Temperatura krzepnięcia (°C)	0,00	3,82
Temperatura wrzenia (°C)	100,00	101,42
Temperatura krytyczna (°C)	374,11	370,90
Objętość molowa (w temp. 20°C, cm ³ /mol)	10,016	18,092
Gęstość (w temp. 25°C, g/cm ³)	0,9970	1,1077

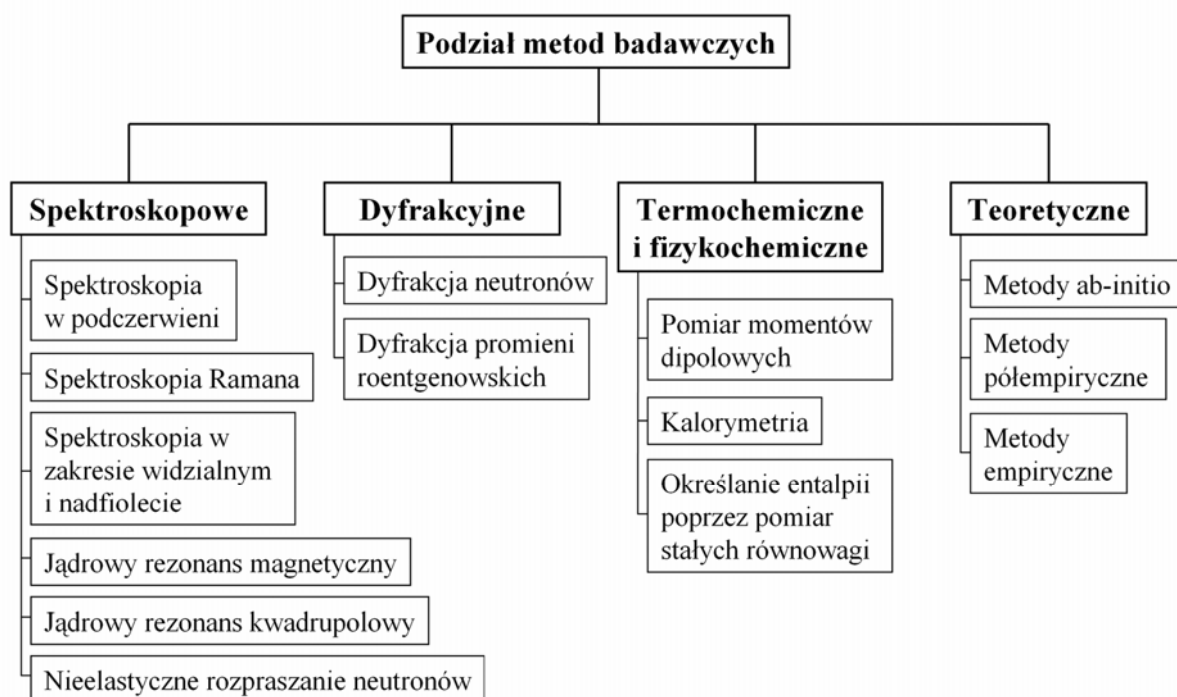
Parametr	H ₂ O	D ₂ O
Temperatura maksymalnej gęstości (°C)	4,0	11,6
Iloczyn jonowy (w temp. 25°C)	$1 \cdot 10^{-14}$	$0,16 \cdot 10^{-14}$
Lepkość (w temp. 20°C)	10,09	12,60
Napięcie powierzchniowe (w 25°C, dyn·cm)	71,97	71,93
Względna przenikalność elektryczna (w temp. 0°C)	81,5	80,7
Współczynnik załamania światła	1,3326	1,3283
Ciepło topnienia (kcal/mol)	1,436	1,515
Ciepło parowania (kcal/mol)	10,515	10,864
pH (w 25°C)	7,00	7,41

Badania biochemiczne dowodzą, że częściowa wymiana izotopowa protu na deuter w podwójnej helisie kwasu deoksyrybonukleinowego zmienia własności molekularne tegoż kwasu, ponadto wpływa na destabilizację podwójnej helisy, prowadzącą do rozdzielenia nici DNA [50]. Przystosowanie mikroorganizmów do życia w środowisku ciężkiej wody jest zróżnicowane. Metabolizm organizmów wyższych w tych warunkach ulega spowolnieniu, co w konsekwencji może być przyczyną ich obumarcia [46-48, 55]. Natomiast zaburzenia, spowodowane niecałkowitą wymianą izotopową H/D w mostkach wodorowych, mogą dotyczyć, np.: zahamowania wzrostu organizmu, czy przyspieszenia jego starzenia się, i innych. Tolerancja organizmów wyższych, różnych gatunków, na deuter jest rozmaita, a newralgicznym stężeniem prowadzącym do śmierci organizmu wydaje się być wartość ok. 30% [46, 47]. Aczkolwiek istnieją i takie mikroorganizmy, które po określonym czasie adaptacji mogą żyć w środowisku ciężkiej wody, mowa o bakterii pałeczce okrężnicy *Escherichia coli*, z rodziny *Enterobacteriaceae* [53, 60]. W okresie adaptacji podtrzymywane są wyłącznie podstawowe funkcje życiowe, a procesy metabolizmu zostają spowolnione. Niemniej jednak, zadziwiający i zarazem fascynujący jest fakt, iż istnieje możliwość życia mikroorganizmów po ponownym przeniesieniu ich z wody ciężkiej do zwykłej, przy czym potrzebują one wtórnego okresu adaptacji [53].

1.6. Techniki badawcze wiązania wodorowego

Wyjątkowa specyfika układów molekularnych z wiązaniem wodorowym sprawiła, iż z poznawczego punktu widzenia, stosowane są różnorodne metody badania natury tych oddziaływań. Dysponując obecnymi narzędziami badawczymi można między innymi: wyznaczyć geometrię cząsteczek oraz ich upakowanie w sieci krystalicznej, dokonać pomiaru momentów dipolowych, przewodnictwa i prężności par, czy określić entalpię. Ponadto są one również źródłem informacji o geometrii i dynamice drgań mostka wodorowego. Wybór odpowiedniej metody spektroskopowej jest podyktowany strukturą i własnościami badanego układu, a także rodzajem poszukiwanej przez badacza informacji. Jednakże, uzyskanie kompletnych informacji na temat badanego układu, wiąże się z wykorzystaniem kilku technik spektroskopowych wzajemnie się uzupełniających. Podział technik badawczych przedstawia *Diagram 1.2*.

Diagram 1.2.



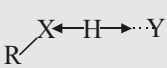
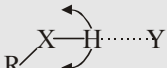
1.6.1. Spektroskopia w podczerwieni [61-71]

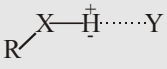
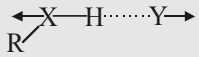
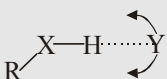
Spektroskopia w podczerwieni IR (*Infra-Red Spectroscopy*) jest metodą analityczną, pozwalającą badać dynamikę układów tworzących mostki wodorowe. Istotną zaletą tej metody jest możliwość rejestracji widm we wszystkich stanach skupienia w szerokim zakresie temperatur. Spektroskopia ta wykorzystuje zakres promieniowania elektromagnetycznego między obszarem widzialnym a mikrofalowym ($14300 - 200 \text{ cm}^{-1}$) [63]. Zakres podczerwieni właściwej ($4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$) jest zakresem najczęściej wykorzystywanym w badaniach struktury molekuł, sąsiaduje on z obszarem podczerwieni dalekiej ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$) oraz podczerwieni bliskiej ($14300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) [63].

Obszar widma elektromagnetycznego związany jest z drganiami (oscylacjami) atomów w molekule. Atomy drgają wokół swoich położenia równowagi w elektronowym stanie podstawowym, a ich oscylacje determinują powstawanie różnych pasm absorpcji. Pasma absorpcyjne w widmie podczerwonym odpowiadają drganiom aktywnym przez reguły wyboru dla podczerwieni, czyli drganiom, które wywołują zmianę momentu dipolowego cząsteczki. Najważniejszymi drganiami normalnymi, odpowiedzialnymi za powstawanie pasm absorpcyjnych, są drgania rozciągające (walencyjne, *stretching*), zmieniające głównie długości wiązań oraz drgania zginające (deformacyjne, *bending*), które zmieniają kąt pomiędzy wiązaniami [61].

Główne drgania normalne, które odbywają się z udziałem atomów, wchodzących w skład wiązania wodorowego oraz odpowiedzialnych za pojawienie się charakterystycznych pasm w widmie podczerwonym, prezentuje *Tabela 1.3*.

Tabela 1.3. Rodzaje drgań normalnych w układach z mostkiem wodorowym [23].

<i>Typ drgania</i>	<i>Symbol drgania</i>	<i>Nazwa drgania</i>	<i>Częstości drgań</i>
	$\nu_{\text{X-H}}$	rozciągające wiązanie X—H wzdłuż mostka wodorowego X...Y	$3700 \text{ cm}^{-1} - 1700 \text{ cm}^{-1}$
	$\delta_{\text{X-H}}$	zginające w płaszczyźnie wiązanie X—H	$1700 \text{ cm}^{-1} - 1800 \text{ cm}^{-1}$

<i>Typ drgania</i>	<i>Symbol drgania</i>	<i>Nazwa drgania</i>	<i>Częstości drgań</i>
	γ_{X-H}	zginające poza płaszczyznę wiązanie X—H	900 cm ⁻¹ - 400 cm ⁻¹
	$\nu_{X-H...Y}$	rozciągające mostek wodorowy X—H...Y	600 cm ⁻¹ - 50 cm ⁻¹
	$\delta_{X-H...Y}$	zginające mostek wodorowy X—H...Y	< 50 cm ⁻¹

1.6.1.1. Wpływ wiązania wodorowego na widma podczerwone molekuł

Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni jest najczulszą z dotychczas poznanych metod badania zmian, generowanych obecnością wiązania wodorowego w układach molekularnych. Konsekwencją utworzenia mostka wodorowego jest wywołanie zmiany rozkładu gęstości elektronowej w oddziałujących ze sobą cząsteczkach oraz zmiany energii niektórych wiązań, co z kolei prowadzi do zmiany parametrów pasm widm oscylacyjnych, w porównaniu do widm odpowiadających izolowanej, monomerycznej molekuły. Zmiany te zauważalne są najsilniej w pasmach, których źródłem są drgania atomów mostka wodorowego, tj. głównie drgania grup protonodonorowych i w mniejszym stopniu drgania grup protonoakceptorowych. Powyższe zmiany mają wpływ na natężenie, położenie, szerokość i kształt konturu pasm widm oscylacyjnych.

Pasmo ν_{X-H} generowane wskutek wzbudzenia oscylacji atomów, stanowiących elementy składowe mostka wodorowego, jest bogatym źródłem informacji na temat wiązań wodorowych. Pasmo to, odpowiadające drganiom rozciągającym grupy X—H w mostku wodorowym, charakteryzuje się [9, 63, 65]:

- znacznym obniżeniem częstości, mogącym sięgać od kilku do kilku tysięcy cm⁻¹, które świadczy o zmniejszeniu się stałych siłowych oraz pewnym wydłużeniu wiązania X—H zaburzonego przez grupę protonoakceptorową,

- wzrostem intensywności integralnej, powodowanym zmianą wypadkowego momentu dipolowego drgania ν_{X-H} po utworzeniu wiązania wodorowego,
- wzrostem szerokości połówkowej, sięgającym od kilkunastu do kilkuset cm^{-1} ; do najistotniejszych przyczyn poszerzenia i powstawania struktury subtelnej, omawianego pasma, zalicza się anharmoniczność drgań rozciągających mostek wodorowy oraz jego polaryzowalność, która wynika z łatwości przemieszczania protonu i tunelowego rozszczepienia poziomów oscylacyjnych.

Pod wpływem wiązania wodorowego zmianom ulegają również pasma drgań zginających wiązanie X–H, zarówno w płaszczyźnie δ_{X-H} , jak i poza płaszczyznę γ_{X-H} . Położenie pasm deformacyjnych ulega przesunięciu ku wyższym częstościom. Jest to spowodowane zwiększeniem się stałej siłowej tych drgań, w skutek utworzenia sztywnej struktury X–H...Y. Z kolei natężenie pasma praktycznie nie ulega zmianie.

Interpretacja widm układów molekularnych z wiązaniem wodorowym obejmująca porównanie intensywności, częstości i szerokości pasm, dostarcza istotnych informacji na temat złożonych oddziaływań, występujących zarówno w obrębie, jak i między sąsiadującymi mostkami wodorowymi.

1.6.1.2. Widma podczerwone kryształów molekularnych z wiązaniem wodorowym [11, 22, 70-74]

Strukturę wewnętrzną kryształu molekularnego cechuje uporządkowanie. Konsekwencją oddziaływania pola krystalicznego na wiązania wodorowe, znajdujące się w kryształach, jest fakt, iż wzajemne orientacje mostków wodorowych, jak również ich długości, są jednymi ze stałych struktury. Na cząsteczkę wewnątrz kryształu wpływa otoczenie, czyli oddziaływania między cząsteczkami. Wpływ ten powoduje, że własności cząsteczki w sieci krystalicznej różnią się od własności w stanie swobodnym.

Efekty statyczne definiowane, jako zmiany energii potencjalnej cząsteczki umieszczonej w kryształ, w porównaniu z jej energią w stanie izolowanym, są wynikiem wpływu sieci krystalicznej w jej równowagowej konfiguracji na tę molekułę. Efekty te mogą powodować przesunięcie pasm oraz zmiany reguł wyboru – uaktywnienie zabronionych oraz rozszczepienie zdegenerowanych drgań

(rozszczerpienie statyczne). Wywołane są one tym, że symetria, odpowiadająca cząsteczce w sieci krystalicznej, jest z reguły niższa, aniżeli symetria cząsteczki w stanie swobodnym. Zgodnie z założeniem Halforda przyjmuje się, że molekule w komórce elementarnej odpowiada symetria właściwa grupie punktowej węzła sieci (tzw. symetria lokalna lub miejscowa) zajmowanego przez molekułę [73].

Padające na kryształ promieniowanie podczerwone, o częstości odpowiadającej jednemu z drgań normalnych molekuly swobodnej, powoduje przejście do stanu wzbudzonego wszystkich oscylatorów o identycznej częstości drgania. W stanie wzbudzonym oddziaływania momentów dipolowych oscylatorów prowadzą do rozszczepienia pasm na tyle składowych, ile wynosi liczba oscylatorów w komórce elementarnej. Wielkość rozszczepienia zależy od wielkości wzbudzonych momentów dipolowych, ich wzajemnej orientacji oraz odległości między nimi. Obserwowane rozszczepienie linii w widmach wiązania wodorowego w kryształach molekularnych jest zwane *rozszerpieniem Davydowa* (rozszerpieniem dynamicznym lub korelacyjnym) [72, 76].

W kryształach molekularnych wektory momentów przejść mają ściśle określoną orientację, dlatego też, użycie promieniowania spolaryzowanego do pomiaru widm oscylacyjnych wodorowo związanych kryształów, dostarcza istotnych informacji, umożliwiających zrozumienie natury układów wiązań wodorowych [13, 74]. Ponadto równie cennym źródłem informacji są konwencjonalne i niekonwencjonalne efekty izotopowe H/D, obserwowane w spolaryzowanych widmach podczerwonych, mierzonych w szerokim zakresie temperatur. Pomiaru te dostarczają danych, dotyczących kierunków wibracyjnych momentów przejść dla układów mostków wodorowych w sieci krystalicznej.

1.6.2. Spektroskopia Ramana [63, 64, 66, 67, 77]

W spektroskopii Ramana badane są poziomy energetyczne cząsteczki poprzez obserwację częstości obecnych w promieniowaniu rozproszonym przez molekułę. Przez próbkę przepuszcza się wiązkę monochromatyczną, a następnie rejestruje się promieniowanie rozproszone w kierunku prostopadłym do wiązki padającej. W laserowej spektroskopii Ramana wykorzystuje się promieniowanie elektromagnetyczne

z zakresu światła widzialnego lub z bliskiej podczerwieni. Rejestruje się zmiany częstości światła rozproszonego, obejmujące zakres od 4000 do 10 cm^{-1} [9].

Spektroskopia Ramana jest metodą komplementarną w stosunku do spektroskopii w podczerwieni, ponieważ obowiązują w nich różne reguły wyboru. Ogólna reguła wyboru warunkująca aktywność drgania w podczerwieni stwierdza, że ruchowi, odpowiadającemu danemu drganiu normalnemu, musi towarzyszyć zmiana momentu dipolowego. Z kolei drgania normalne cząsteczki są aktywne w widmie ramanowskim, jeżeli towarzyszy im zmiana polaryzowalności molekuly. Spektroskopia oscylacyjna w podczerwieni i spektroskopia ramanowska uzupełniają się wzajemnie w badaniach drgań wieloatomowych cząsteczek z centrum symetrii. Drgania asymetryczne względem środka symetrii, aktywne w podczerwieni, są nieaktywne w widmach ramanowskich, natomiast drgania symetryczne względem środka symetrii, wzbronione w podczerwieni, są dozwolone w widmach ramanowskich.

W widmie ramanowskim pasmo drgań rozciągających wolnych grup X–H ma małą intensywność, ponieważ odpowiada drganiom wiązania silnie spolaryzowanego. Ponadto intensywność tego pasma zmniejsza się w konsekwencji utworzenia mostka wodorowego, co jest związane z obniżeniem polaryzowalności wiązania X–H. W widmie Ramana pasmo drgań rozciągających C–H charakteryzuje się większą intensywnością, w stosunku do pasm drgań mostka wodorowego. Stanowi ono istotną wartość interpretacyjną widm podczerwonych w zakresie pasm $\nu_{\text{X-H}}$, albowiem umożliwia identyfikację pasm pochodzących od drgań wiązań C–H, występujących zazwyczaj w tym samym zakresie częstości.

1.6.3. Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego [21, 67, 77-82]

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego, NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) dostarcza informacji o strukturze i konformacji molekuł. Oparta jest na absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o częstości radiowej, przez znajdujące się w polu magnetycznym jądra atomowe, obdarzone niezerowym spinem. Warunkiem nastąpienia absorpcji jest wzajemne dopasowanie wartości częstotliwości promieniowania i natężenia zewnętrznego pola magnetycznego.

Spektroskopia ^1H NMR to jedna z najczulszych metod detekcji wiązania wodorowego. W konsekwencji utworzenia mostka wodorowego zmniejsza się gęstość

elektronowa w obrębie protonu, co w rezultacie zmniejsza ekranowanie protonu, będącego składowym elementem wiązania wodorowego. Efekt ekranowania jest powodem przesunięcia sygnałów rezonansowych protonu w kierunku pól magnetycznych o mniejszym natężeniu. Wartość przesunięcia można korelować z energią i długością mostka. W przypadku krótkich i silnych wiązań wodorowych przesunięcie przekracza wartość 20 ppm [22]. Bardzo duże wartości przesunięcia chemicznego protonu dla układów z mostkiem wodorowym, są jednym z najbardziej charakterystycznych przejawów tego specyficznego oddziaływania.

Obserwowane przesunięcie chemiczne zależy od: gęstości elektronowej wokół protonu, pól magnetycznych wywołanych ruchem elektronów w cząsteczkach rozpuszczalnika, pól magnetycznych pochodzących od elektronów walencyjnych w molekuły, stężenia roztworu oraz temperatury.

Spektroskopia ^{13}C NMR umożliwia bezpośrednią obserwację atomów szkieletu węglowego. Jest metodą posiadającą pewne ograniczenia, niemniej jednak stosowaną w badaniu układów z mostkiem wodorowym, ponieważ uzyskane wyniki można korelować z analizą struktury krystalicznej.

1.6.4. Spektroskopia Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego [11, 22, 83- 85]

Jądrowy rezonans kwadrupolowy NQR (*Nuclear Quadrupole Resonance*) związany jest z radiowym zakresem częstości promieniowania elektromagnetycznego. W spektroskopii tej zachodzą oddziaływania między niesferycznym rozkładem ładunków jądra a niejednorodnym polem elektrostatycznym, wytworzonym przez elektrony lub jony, znajdujące się w pobliżu jądra. Niesferyczny rozkład ładunku jądrowego spotykany jest w jądrach o spinach większych niż $\frac{1}{2}$, a miarą asferyczności tego rozkładu jest elektryczny moment kwadrupolowy jądra. W przypadku, gdy jądro atomowe, mające różny od zera moment kwadrupolowy, znajdzie się w niejednorodnym polu elektrycznym, to jego moment kwadrupolowy będzie oddziaływał z gradientem tego pola, a energia takiego oddziaływania jest kwantowana. Gradient pola elektrycznego pochodzi od ładunków, znajdujących się poza obrębem jądra atomowego.

Spektroskopia kwadрупolowego rezonansu jądrowego jest czułą metodą badania kryształów molekularnych z mostkiem wodorowym, stosowaną zarówno do pomiarów widm próbek monokrystalicznych, jak i polikrystalicznych. NQR umożliwia uzyskanie informacji o rozkładzie ładunków elektrycznych w cząsteczkach. Ponadto na podstawie analizy kierunku i wartości przesunięć częstości odpowiednich pasm, dostarcza danych na temat oddziaływań, zarówno wewnątrz-molekularnych, jak i międzymolekularnych. Jądrowy kwadрупolowy moment powiązany jest z częstościami drgań rozciągających X–H oraz z długością mostka wodorowego.

1.6.5. Spektroskopia absorpcyjna w nadfiolecie i w świetle widzialnym [11, 13, 61-64, 86]

Spektroskopia UV–VIS (*Ultraviolet-Visible Spectroscopy*) jest kolejną metodą, która znalazła zastosowanie w badaniu wiązań wodorowych. Wykorzystuje ona absorpcję promieniowania elektromagnetycznego, leżącego w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (długość fali od 100 do 800 nm). Warunkiem absorpcji promieniowania, wywołującej przeniesienie elektronu z niższego poziomu energetycznego na wyższy, jest dopasowanie energii promieniowania padającego do różnicy energii poziomów elektronowych cząsteczki.

Wiązanie wodorowe znacznie zaburza przejścia elektronowe układu. Zazwyczaj obserwowanymi efektami spektralnymi, generowanymi przez mostki wodorowe, są: przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych (*przesunięcie batochromowe* lub *efekt batochromowy*) oraz przesunięcie pasma w stronę fal krótszych (*przesunięcie hipsochromowe* lub *efekt hipsochromowy*). Przesunięciom tym towarzyszą zmiany natężenia pasm. Zwiększenie lub zmniejszenie intensywności pasma określane jest odpowiednio efektem hiperchromowym i hipochromowym.

Zaletą spektroskopii UV–VIS jest możliwość badania zaburzeń wywołanych wiązaniem wodorowym w całym auksochromowym układzie molekuly oraz badania wiązań wodorowych w stanach wzbudzonych. Biorąc pod uwagę rolę stanów wzbudzonych i wrażliwość widm elektronowych na efekty wewnątrz- i zewnątrz-molekularnego oddziaływania, widma te są trudne w interpretacji. Niemniej jednak, poprawna i wnikliwa analiza tychże widm pozwala określać stałe równowagi

kompleksów wodorowych, porównywać moc wiązań wodorowych, czy obliczać energię mostków wodorowych.

1.6.6. Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów [9, 11, 87-90]

Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów INS (*Inelastic Neutron Scattering*) to czuła technika badania dynamiki wiązań wodorowych w ciałach stałych. Stanowi ona uzupełnienie względem spektroskopii optycznej, a zwłaszcza spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej.

W INS neutrony, w wyniku zderzeń z jądrami atomów, zarówno tracą i zyskują energię kinetyczną. W związku z powyższym, obserwowana jest zmiana energii w stosunku do energii przejścia z próbki i energii przejścia do próbki. Ponieważ rozpraszanie neutronów zachodzi na jądрах atomowych, dlatego też widmo neutronowe najściślej oddaje oscylacje jąder, a sprzężenia wibronowe można tu całkowicie pominąć. Ponadto w widmach mierzonych metodą INS obserwowane są przejścia między wszystkimi stanami energetycznymi badanej substancji, co związane jest z faktem, iż przejścia te nie są ograniczone żadnymi regułami wyboru.

Zaletą INS jest duża czułość na wodór w układach zawierających mostek wodorowy. Dlatego też w widmach neutronowych widoczne są głównie przejścia związane z ruchem protonów. Ponadto od drgań atomów wodoru uzależniona jest intensywność spektralna pasm.

Niewątpliwie, kolejną istotną zaletą INS jest jej czułość na podstawienie izotopowe. Atom deuteru znacznie słabiej rozprasza neutrony, w porównaniu z atomem wodoru, co pozwala obserwować efekty spektralne wymiany izotopowej H/D w układach molekularnych, zawierających mostki wodorowe.

1.6.7. Metody dyfrakcyjne [9, 63, 67, 91-93]

1.6.7.1. Rentgenografia XRD

Rentgenografia XRD (*X-Ray Diffraction*) to metoda opracowana przez Braggów, opierająca się na rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieni

rentgenowskich, powstających na skutek subtelnych interakcji promieniowania X z chmurami elektronowymi atomów, tworzących analizowany kryształ. Na podstawie rejestracji obrazów dyfrakcyjnych promieniowania X, przechodzącego przez kryształ pod różnymi kątami, wyznacza się trójwymiarową mapę gęstości elektronowej w komórce elementarnej kryształu. Z kolei dalsza matematyczna analiza mapy umożliwia m. in.:

- wyznaczenie pozycji i odległości molekuł względem siebie w sieci krystalicznej,
- wyznaczenie położenia poszczególnych atomów względem siebie,
- ustalenie kątów i długości wiązań między atomami,
- ustalenie rozkładu gęstości chmur elektronowych wokół poszczególnych atomów, umożliwiając obliczenie momentu dipolowego wiązań chemicznych i całych cząsteczek oraz precyzyjne ustalenie natury poszczególnych wiązań.

Struktura krystaliczna kryształów molekularnych odgrywa istotną rolę w dziedzinie badania wiązań wodorowych. Określenie położenia atomów wodoru w mostku wodorowym stanowi istotę zrozumienia natury tych specyficznych oddziaływań. Jednakże bezpośrednia rentgenograficzna lokalizacja atomu wodoru w mostku wodorowym jest trudna, ze względu na małą gęstość elektronową spolaryzowanych atomów wodoru. Metoda ta jednak, potwierdza obecność wiązania wodorowego, jeżeli odległość między atomami X i Y jest mniejsza od sumy promieni van der Waalsa. Bezustanne udoskonalenia programów komputerowych, wprowadzanie poprawek na efekty związane z drganiami termicznymi atomów związanych wodorowo („*riding motion*” i „*anharmonic stretching motion*”) oraz ulepszanie techniki prowadzenia pomiarów, poprzez schładzanie kryształu przy pomocy par ciekłego azotu lub helu, w celu zmniejszenia niedokładności wynikających z termicznych drgań atomów, pozwalają wyznaczyć pozycje wszystkich atomów w komórce elementarnej.

1.6.7.2. Neutronografia ND

Neutronografia ND (*Neutron Diffraction*) wykorzystuje spójne, sprężyste rozpraszanie neutronów na jądrach atomowych i zależne jest od wzajemnej orientacji spinów jądra i neutronu. Neutrony ze względu na brak ładunku elektrycznego z

łatwością przenikają przez chmury elektronowe atomów i oddziałują z jądrami atomów. Czynniki rozpraszania neutronów zmieniają się słabiej wraz z liczbą atomową i nie zależą od kąta rozpraszania. W przeciwieństwie do promieniowania rentgenowskiego dyfrakcja neutronów nie jest zdominowana przez atomy ciężkie, obecne w cząsteczkach. Dlatego też, za pomocą dyfrakcji neutronów lepiej można wyznaczyć położenie atomów wodoru w komórce elementarnej, z dokładnością do 0,001 Å. Precyzja określenia pozycji atomu wodoru jest porównywalna do dokładności określenia położenia atomu azotu, węgla, czy tlenu.

Neutronografia jest bardzo dokładną metodą wyznaczania struktury kryształów, niemniej jednak czasochłonna i kosztowna. Kolejną niedogodnością techniki jest konieczność użycia do pomiaru dość dużych monokryształów ($\sim 1\text{mm}^3$), których wyhodowanie może stanowić problem w przypadku niektórych substancji. Biorąc pod uwagę powyższe ograniczenia można stwierdzić, że przy badaniu nieznanymi struktur metoda ta nie zastąpi rentgenografii. Aczkolwiek pomaga wyjaśnić pewne wątpliwości, które są nierozstrzygalne za pomocą metody rentgenograficznej, a mianowicie pozwala:

- zlokalizować atomy bardzo lekkie (np.: H, C, N) w kryształach zawierających atomy bardzo ciężkie,
- rozróżnić pozycje atomów o bardzo zbliżonych liczbach porządkowych.

1.6.8. Metody teoretyczne [32, 33, 94, 95]

W wielu dziedzinach nauki wiedza, dotycząca natury oddziaływań międzycząsteczkowych, odgrywa niezwykle ważną rolę w zrozumieniu istoty zachodzących zjawisk. Dlatego też, głównym celem badań teoretyków, jest stworzenie metody obliczeniowej, umożliwiającej poznanie natury wiązań wodorowych i wyjaśnienie podstawowych ich właściwości. Współcześnie stosowane metody chemii kwantowej, do których zalicza się metody pół-empiryczne (*semi-empirical*) i metody *ab initio*, pozwalają wyznaczyć różnorodne parametry oraz własności fizyczne oddziałujących cząsteczek, przy wykorzystaniu standardowych pakietów do obliczeń kwantowo-chemicznych GAMESS [96] oraz GAUSSIAN [97, 98].

Metody pół-empiryczne bazują na formalizmie *Hartree-Focka*, niemniej jednak z pewnymi uproszczeniami i przybliżeniem określonych parametrów, uzyskanych na drodze eksperymentu. Wydaje się, iż stosunkowo najlepsze wyniki dla układów z

mostkiem wodorowym można uzyskać, stosując pół-empiryczną metodę PM3 [99-101]. Ponadto należy podkreślić, iż istnieje wiele przyczyn powodujących zawodność metod pół-empirycznych [74, 102], a najprawdopodobniej główną przyczyną jest zaniedbanie nakładania pomiędzy orbitalami atomów, prowadzące do znacznego zaniżenia oddziaływań odpychających [103].

Użycie nieempirycznych metod chemii kwantowej dla układów molekularnych, dostarcza dalece wiarygodne wyniki. Niemniej jednak, w przypadku metod *ab initio*, polegających na przybliżonym rozwiązywaniu równania *Schrödingera* – bez dopasowywania używanego modelu do danych doświadczalnych, dokładność uzyskanych wyników zależy od dwóch czynników: wyboru bazy funkcyjnej oraz uwzględnienia korelacji elektronowej [103].

Metody teoretyczne wykorzystywane są między innymi, do wyznaczenia energii tworzenia kompleksów molekularnych bądź ich geometrii. Aczkolwiek pewne własności, związane z dynamiką mostków wodorowych w układach krystalicznych, nie mogą zostać obliczone w ramach teorii kwantowo-chemicznych, ze względu na poczynione w tych metodach *przybliżenie Borna-Oppenheimera* i traktowanie mostków wodorowych, jako układów statycznych jąder atomowych w przestrzeni.

1.7. Modele teoretyczne widm podczerwonych układów związanych wodorowo

1.7.1. Wybrane starsze teorie widm wiązania wodorowego

1.7.1.1. Teoria Badgera i Bauera oraz teoria Batueva [13, 74, 104]

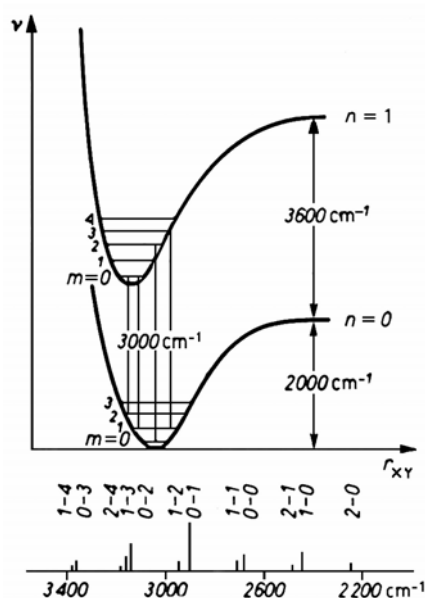
W 1937 roku Badger i Bauer, jako pierwsi, zaproponowali jakościową teorię, tłumaczącą poszerzenie pasma, odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązania X–H w mostku wodorowym. Według ich postulatów, obserwowany w widmach podczerwonych efekt był konsekwencją anharmonicznego sprzężenia wysokoenergetycznego drgania protonowego ν_{X-H} z drganiem o niskiej częstotliwości rozciągającym mostek wodorowy $\nu_{X...Y}$, a powstające na skutek tego sprzężenia pasmo składa się z szeregu pasm kombinacyjnych. W 1949 roku opublikowano kolejną

jakościową teorię, teorię Batueva, w której poczyniono założenie, iż szerokie pasmo wiązania wodorowego złożone jest z szeregu pasm składowych o częstościach $\nu_{X-H} \pm n \nu_{X...Y}$.

Konsekwencją prezentowanych teorii winna być silna zależność temperaturowa pasm mostka wodorowego w widmach podczerwonych, której to nie dowiodły badania eksperymentalne.

1.7.1.2. Teoria Stiepanowa [23, 104, 105]

Kwantowo-mechaniczna teoria Stiepanowa, posługująca się zasadą *Francka-Condon* dla przejść oscylacyjnych, wyjaśniała rozbudowaną strukturę subtelną i poszerzenie pasma ν_{X-H} mostka wodorowego w widmach podczerwonych. W swoich założeniach Stiepanow, powyższy efekt powiązał z anharmonizmem sprzężonych wzajemnie drgań szybkich ν_{X-H} i wolnych $\nu_{X...Y}$. Minima krzywych potencjału dla stanu podstawowego i wzbudzonego drgań protonu w mostku wodorowym są przesunięte względem siebie i nie leżą bezpośrednio nad sobą (Rys. 1.8).



Rys. 1.8. Schemat poziomów energetycznych dla opisu oddziaływań pomiędzy drganiami ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$, według Stiepanowa [23].

Obserwowana dla stanu wzbudzonego krzywa energii potencjalnej ma głębsze minimum, występujące przy mniejszej wartości r_{XY} . Związane jest to faktem, iż wiązanie wodorowe w stanie wzbudzonym, z powodu anaharmoniczności drgań ν_{X-H} , jest silniejsze. Założywszy słuszność *przybliżenia Borna-Oppenheimera*, z największym prawdopodobieństwem, w sposób wertykalny, zachodzą przejścia wibracyjne drgań szybkich ν_{X-H} na dany poziom oscylacyjny drgań wolnych.

Mechanizm zaproponowany przez Stiepanowa tłumaczył rozbudowaną strukturę subtelną i poszerzenie pasma drgań rozciągających wiązania X–H w mostku wodorowym. Aczkolwiek według teorii Stiepanowa dodatkowym efektem, odpowiedzialnym za poszerzenie i rozmycie pasma, jest efekt predysocjacyjny, polegający na tym, iż wzbudzony stan wibracyjny ν_{X-H} przekazuje bezpromieniście energię wzbudzenia wiązaniu wodorowemu, które dysocjuje, a pasmo drgań rozciągających mostek wodorowy ulega rozmyciu.

Ponadto Stiepanow w swej teorii nie wyjaśnia efektów izotopowych, obserwowanych w widmach podczerwonych układów molekularnych z wiązaniem wodorowym, a wyniki badań uzyskane na drodze eksperymentu są sprzeczne z jego teorią. Zgodnie z założeniami teorii, rozmycie pasma ν_{X-D} powinno być większe niż w przypadku pasma ν_{X-H} , tymczasem w rzeczywistości wiązanie deuterowe daje pasma ν_{X-D} węższe, o bardziej wyostrej strukturze subtelnej aniżeli pasma ν_{X-H} .

1.7.1.3. Teoria tunelowania protonu [74]

Zgodnie z założeniami teorii tunelowania protonu, funkcja energii potencjalnej ruchu protonu w izolowanym mostku wodorowym, z nieruchomymi atomami X i Y, może przyjmować postać symetryczną, bądź asymetryczną z podwójnym minimum. Na podstawie omawianej teorii interpretowano kształt pasma mostka wodorowego, wiążąc go z efektem tunelowania protonu przez barierę energii potencjalnej, oddzielającą obie studnie potencjału. Niemniej jednak, czas niezbędny do pokonania przez proton bariery energetycznej jest zbyt krótki, co obniża możliwość zajścia procesu tunelowania protonu. Ponadto prawdopodobieństwo przejścia cząstki przez barierę energii potencjalnej maleje wraz ze wzrostem masy tunelującej cząstki, dlatego też powyższy efekt można praktycznie ograniczyć do tunelowania elektronu.

Dodatkową ułomność omawianej teorii stanowi brak wyjaśnienia struktury subtelnej pasma ν_{X-H} wiązania wodorowego, jak również obserwowanych efektów izotopowych H/D w widmach podczerwonych mostka wodorowego.

1.7.1.4. Teoria Bratoża i Hadżiego [74, 106]

Bratoż i Hadži w 1957 roku wysunęli koncepcję, prowadzącą do wyjaśnienia charakterystycznych własności spektralnych wodorowo związanych układów, a mianowicie: bogatej struktury subtelnej pasma, poszerzenia i rozmycia pasma protonowych drgań rozciągających, które przypisano *rezonansowi Fermiego*.

Rezonans Fermiego polega na wzajemnym zaburzaniu blisko siebie położonych poziomów rotacyjnych bądź oscylacyjnych molekuł, a warunkiem pojawienia się omawianego zjawiska są jednakowe energie drgań, należących do tego samego typu symetrii. Obserwowane w widmie zaburzenie oscylacji przejawia się w postaci dwóch oddzielnych maksimów, przy wyższej i niższej częstotliwości, zamiast jednego pasma. Teoria Bratoża i Hadżiego przypisywała również istotną rolę anharmonizmowi, który powodował zaburzenie reguł wyboru dla przejść oscylacyjnych, prowadząc do pojawienia się w zakresie częstotliwości pasm ν_{X-H} tonów kombinacyjnych i nadtonowych.

Ponadto tłumaczy ona efekty spektralne układów mostków wodorowych, powstające po rozcieńczeniu izotopowym próbki deuterem (zwężenie i wyostrzenie pasma ν_{X-D}) poprzez mniejszy anharmonizm drgań ν_{X-D} .

1.7.1.5. Teoria Bratoża [107]

W 1974 roku Bratoż wyartykułował stochastyczną teorię, charakteryzującą kształt pasm w widmach podczerwonych układów mostków wodorowych w roztworze. Zgodnie z koncepcją autora teorii, pasmo protonowych drgań rozciągających mostek wodorowy, dla słabych wiązań wodorowych, ma kształt zniekształconej funkcji Gaussa, opisującej anharmoniczne sprzężenie wysokoenergetycznych drgań ν_{X-H} z drganiami rozciągającymi mostki wodorowe o niskiej częstotliwości $\nu_{X...Y}$. Natomiast w przypadku wiązań wodorowych o średniej mocy, dostrzegalne jest poszerzenie pasma i pojawienie się skomplikowanej struktury subtelnej, będącej efektem tworzących się *okien Evansa* (*Evans holes*), które z kolei uzyskuje się w rezultacie *rezonansu Fermiego*.

Reasumując, stochastyczna teoria Bratoża wyjaśnia, w sposób jakościowy, temperaturową zależność kształtu pasm protonowych drgań rozciągających mostek wodorowy, jak również tłumaczy mechanizm powstawania *okien Evansa*, w sposób ilościowy.

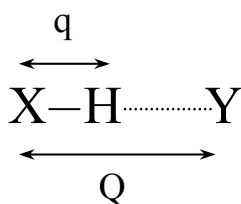
1.7.2. Teoria *silnego sprzężenia* [11, 74, 108, 109]

Teoria *silnego sprzężenia* Y. Marechala i A. Witkowskiego była pierwszą teorią, umożliwiającą ilościową interpretację widm podczerwonych wiązania wodorowego. Zakłada ona model anharmonicznego sprzężenia drgań rozciągających o wysokiej częstotliwości, ν_{X-H} , z drganiami rozciągającymi mostek wodorowy o niskiej częstotliwości, $\nu_{X...Y}$. Innymi słowy jest to sprzężenie pomiędzy ruchem szybkim a wolnym.

W oparciu o teorię *silnego sprzężenia* można przeprowadzić komputerową symulację pasm wiązania wodorowego, z odtworzeniem struktury subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, z widm uzyskanych na drodze eksperymentalnej. Ponadto dodatkowym walorem opisywanej teorii jest możliwość analizy między innymi efektów tunelowania protonu, sprzężeń ekscytonowych *Davydowa* czy rezonansu *Fermiego*.

1.7.2.1. Model pojedynczego mostka wodorowego

Pojedyncze wiązanie wodorowe w rozważanym modelu jest rozpatrywane jako sprzężenie dwóch rodzajów ruchów vibracyjnych ν_{X-H} i $\nu_{X...Y}$, różniących się znacznie częstotliwościami. Współrzędna q opisuje drganie rozciągające wiązanie X–H, jest to drganie o wysokiej częstotliwości, ok. 2800 cm^{-1} . Z kolei współrzędna Q opisuje wolne drganie rozciągające mostek wodorowy $X\cdots Y$ o częstotliwości około 150 cm^{-1} , *Rys. 1.9*.



Rys. 1.9. Model izolowanego wiązania wodorowego.

Hamiltonian pojedynczego wiązania wodorowego opisany jest wzorem:

$$H(q,Q)=T_N + T_e + U(q,Q) = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2m_H} + U(q,Q) = \frac{P^2}{2M} + h(q,Q) \quad (1.2)$$

gdzie:

$$\frac{P^2}{2M} \quad - \text{energia kinetyczna jąder,}$$

$$\frac{p^2}{2m_H} \quad - \text{energia kinetyczna elektronów,}$$

$$U(q,Q) \quad - \text{energia potencjalna,}$$

$$h(q,Q) \quad - \text{hamiltonian opisujący drgania szybkie.}$$

Zważywszy na znaczną różnicę częstości między protonowym drganiem rozciągającym v_{X-H} , a drganiem rozciągającym mostek wodorowy $v_{X...Y}$, możliwa jest adiabatyczna separacja obu drgań. Y. Marechal i A. Witkowski w swoich doniesieniach naukowych [109] uargumentowali taką separację w przypadku wiązań wodorowych słabych i średniej mocy, dla których słuszne jest zaniedbanie nieadiabatycznych wyrażań w operatorze energii potencjalnej.

Pełna funkcja falowa dla cząsteczki opisanej przez hamiltonian (1.2)

$$\Psi(q,Q) = \Psi_m(q,Q)\phi_m^l(Q) \quad (1.3)$$

gdzie:

$$\Psi(q,Q) \quad - \text{pełna funkcja falowa cząsteczki,}$$

$$\Psi_m(q,Q) \quad - \text{funkcja elektronowa zależna parametrycznie od położenia ciężkich jąder,}$$

$$\phi_m^l(Q) \quad - \text{funkcja falowa jąder,}$$

$$m \quad - \text{stany energetyczne drgań protonu,}$$

$$l \quad - \text{poziomy oscylacyjne drgań rozciągających mostka wodorowego } v_{X...Y}.$$

Równanie własne dla drgania szybkiego (q):

$$h \Psi_m(q, Q) = \varepsilon_m(Q) \Psi_m(q, Q) \quad (1.4)$$

Równanie własne dla drgania wolnego (Q):

$$\left[\frac{P^2}{2M} + \varepsilon_m(Q) \right] \phi_m^l(Q) = E_m^l \phi_m^l(Q) \quad (1.5)$$

gdzie:

- $\varepsilon_m(Q)$ - potencjał dla drgania rozciągającego mostek wodorowy,
 h - operator protonowego drgania rozciągającego,
wskaźniki l - poszczególne wartości i funkcje własne operatora.

W teorii *silnego sprzężenia* newralgicznym parametrem jest *parametr dystorsji*, oznaczony symbolem b_H i zdefiniowany jako:

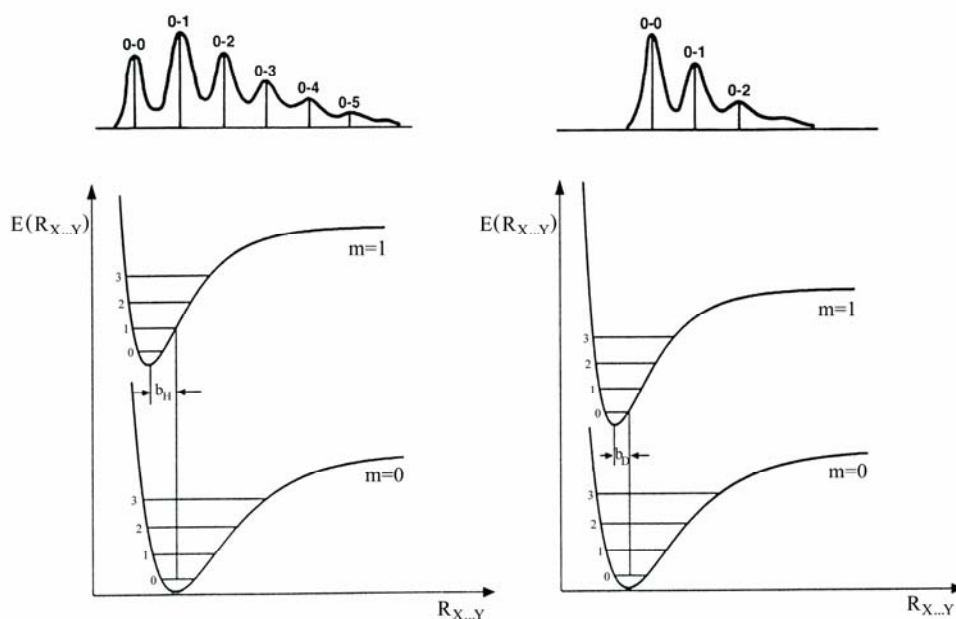
$$b_H = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{h}{2M\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0 \quad (1.6)$$

gdzie:

- Ω - częstość kątowna drgania $v_{X...Y}$,
 ω - częstość kątowna drgania v_{X-H} ,
 Q - współrzędna normalna drgania $v_{X...Y}$,
 M - masa zredukowana dla drgania $v_{X...Y}$.

Powyższy parametr opisuje zmianę położenia równowagi energii potencjalnej dla drgania wiązania wodorowego między podstawowym a wzbudzonym stanem protonowego drgania rozciągającego. Decyduje on o szerokości połówkowej pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających oraz wpływa na ich strukturę subtelną.

Według teorii *silnego sprzężenia* widmo w podczerwieni pojedynczego wiązania wodorowego jakościowo przypomina widmo elektronowo-oscylacyjne, w świetle widzialnym i w nadfiolecie, generowane zgodnie z zasadami powstawania progresji oscylacyjnej *Francka-Codona* (Rys. 1.10).



Rys. 1.10. Schemat przejść energetycznych między poziomami oscylacyjnymi dla generacji pasm ν_{X-H} i ν_{X-D} .

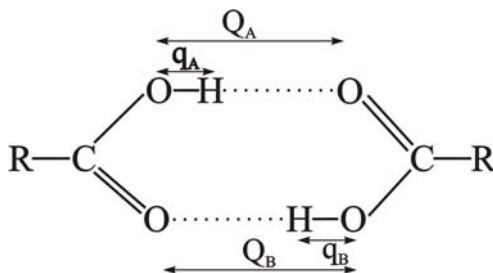
Wymiana izotopowa H/D w mostku wodorowym powoduje znaczące różnice w obserwowanych widmach podczerwonych układów molekularnych związanych wodorowo. Parametr dystorsji zależy od masy atomu wodoru drgającego w mostku wodorowym i ulega zmianie po podstawieniu izotopowym. Poniższe równanie tłumaczy zwięźenie pasma deuteronowych drgań rozciągających, w stosunku do pasma protonowych drgań rozciągających.

$$b_D = \frac{b_H}{\sqrt{2}} \quad (1.7)$$

1.7.2.2. Model wodorowo związanych centrosymetrycznych dimerów

Pojedyncze, izolowane wiązania wodorowe w przyrodzie ożywionej występują sporadycznie, w przeciwieństwie do układów składających się z oddziaływujących między sobą mostków wodorowych. Cykliczny, centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych stanowi najprostszy układ, w którym występują dwa równocenne, wzajemnie sprzężone mostki wodorowe (Rys. 1.11). Między tymi mostkami zachodzą oddziaływania inne dla dimeru znajdującego się w podstawowym stanie oscylacyjnym,

aniżeli w sytuacji, gdy w jednej połówce dimeru zostanie wzbudzone drganie rozciągające wiązanie X–H.



Rys. 1.11. Model cyklicznego, centrosymetrycznego dimeru kwasu karboksylowego.

W modelu powyższym:

- q_A, q_B - współrzędne normalne protonowych drgań rozciągających,
 Q_A, Q_B - współrzędne normalne drgań rozciągających mostki wodorowe.

W kwantowo-chemicznym opisie pełny Hamiltonian dla centrosymetrycznego dimeru można przedstawić jako sumę operatorów pojedynczych wiązań wodorowych składających się na dimer, skorygowaną o oddziaływania między tymi wiązaniami:

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

gdzie:

- $\hat{H}_A, \hat{H}_B$ - hamiltoniany pojedynczych wiązań wodorowych,
 $\hat{V}_{AB}$ - operator energii oddziaływania pomiędzy połówkami dimeru.

Zakładając separację adiabatyczną Borna-Oppenheimera, dla drgań o wysokiej i niskiej częstotliwości w dimerze, w podstawowym stanie oscylacyjnym, pełną oscylacyjną funkcję falową można przedstawić w postaci:

$$\Psi_0^n = \Psi_0^A(q_A, Q_A) \Psi_0^B(q_B, Q_B) \chi_0^n(Q_A, Q_B) \quad (1.9)$$

gdzie:

$$\chi_0^n(Q_A, Q_B) = \chi_0^A(Q_A) \chi_0^B(Q_B) \quad (1.10)$$

Przybliżenia adiabatycznego nie można stosować, jeżeli jedno z rozciągających drgań protonowych opisane współrzędnymi q_A lub q_B zostanie wzbudzone. Wówczas całkowita funkcja falowa dimeru dla drgań q_A , q_B , Q_A , Q_B zostaje rozdzielona na część pełnosymetryczną i niepełnosymetryczną.

$$\Psi_{\pm}^n = \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_1^A(q_A, Q_B) \Psi_0^B(q_B, Q_B) \pm R_2 \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_0^A(q_A, Q_B) \Psi_1^B(q_B, Q_B) \quad (1.11)$$

gdzie:

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

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

$$H^{\pm} = H_0 + \hbar\Omega (b_H Q_A \pm C_0 R_2) + \hbar\omega_H \quad (1.12)$$

gdzie:

- H_0 - hamiltonian wibracyjnego stanu podstawowego,
- C_0 - całka oddziaływania rezonansowego w stanie wzbudzonym ruchu protonowego pomiędzy drganiami protonów, zachodzącymi w obydwu połówkach dimeru,
- b_H - parametr dystorsji.

Na postać operatorów $H^{\pm}$ w znaczący sposób wpływa parametr b_H oraz parametr C_0 . Powyższy operator energii pozwala obliczyć strukturę subtelną, szerokość oraz położenie środka ciężkości pasma drgania rozciągającego ν_{X-H} w widmach podczerwonych.

Teoria *silnego sprzężenia* wykorzystywana jest, nie tylko do opisu izolowanych wiązań wodorowych i cyklicznych centrosymetrycznych dimerów [110, 111], ale również można się nią posłużyć do opisu układów z większą liczbą wiązań

wodorowych, np.: trimerów, tetramerów, czy łańcuchowych układów mostków wodorowych. Ponadto należy podkreślić, iż znaczący wkład w rozszerzeniu powyższej teorii na większe układy wiązań wodorowych wnoszą prace badawcze M. Wójcika i H. T. Flakusa [92, 112-114].

1.7.3. Teoria *relaksacyjna* – model teoretyczny O. Henri-Rousseau i P. Blaise’a [115-121]

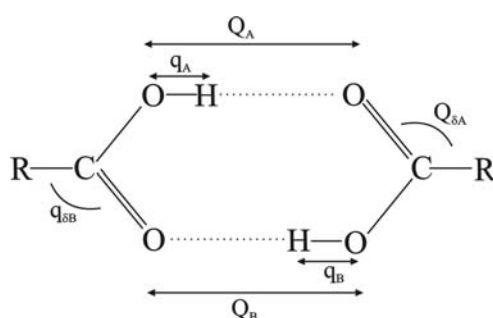
Opracowany w 1999 roku teoretyczny model O. Henri-Rousseau i P. Blaise’a, mający swoje źródło w teorii *silnego sprzężenia*, uwzględnia silne anharmoniczne sprzężenie wysokoenergetycznych drgań rozciągających mostki wodorowe ν_{X-H} z drganiem o niskiej częstotliwości $\nu_{X...Y}$, przy założeniu separacji tychże drgań w ramach przybliżenia adiabatycznego. Dodatkowo uwzględnia on rezonans *Fermiego*, będący wynikiem sprzężenia protonowego drgania rozciągającego i drgania zginającego, oraz sprzężenie *Davydowa*, uważane za rezultat rezonansowej wymiany wzbudzenia między drganiami szybkimi. Ponadto w teorii *relaksacyjnej* wzięto pod uwagę sprzężenie między drganiami atomów mostków wodorowych a otoczeniem, wyrażone przy użyciu współczynnika tłumienia, opisującego wpływ otoczenia mostków wodorowych na kształt struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających. Poniżej przytoczono, rozważane przez autorów, mechanizmy tłumienia:

- tłumienie bezpośrednie (*direct damping*) – podczas relaksacji energia wzbudzenia wysokoenergetycznego drgania rozciągającego przekazywana jest bezpośrednio do otoczenia; tłumienie bezpośrednie wpływa na szerokość pasma,
- tłumienie pośrednie (*indirect damping*) – podczas relaksacji energia wzbudzenia wysokoenergetycznego drgania rozciągającego przekazywana jest do otoczenia, poprzez silne sprzężone z nim anharmonicznie niskoenergetycznie drganie rozciągające mostek wodorowy; tłumienie pośrednie decyduje w znacznym stopniu o strukturze subtelnej pasma.

Niewielkie wartości współczynników tłumienia bezpośredniego świadczą o dobrze wykształconej strukturze subtelnej pasma. Aczkolwiek wraz ze wzrostem tejże

wartości, struktura subtelna pasma staje się coraz bardziej rozmyta. Z kolei do zwiężenia pasma protonowych drgań rozciągających prowadzi współlistnienie razem obydwu rodzajów tłumienia, tj.: bezpośredniego i pośredniego, spowodowanego stopniowym obniżaniem końców pasma protonowych drgań rozciągających mostek wodorowy, zarówno po stronie wysokich, jak i niskich częstotliwości.

Model centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych, w oparciu o teorię *relaksacyjną*, uwzględnia sześć podstawowych drgań: jedno rozciągające drganie szybkie, jedno rozciągające drganie wolne i jedno drganie zginające dla każdego z wiązań wodorowych cyklicznego dimeru, Rys. 1.12.



Rys. 1.12. Model centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych w teorii relaksacyjnej.

Symulacja struktury subtelnej pasma, w ramach omawianego modelu, jest prawdopodobna w oparciu o znajomość dziewięciu parametrów: trzech częstotliwości drgań szybkich, wolnych i zginających, dwóch współczynników tłumienia drgań szybkich i zginających, sprzężenia anharmonicznego drgania szybkiego i wolnego, *sprzężenia Davydowa*, *rezonansu Fermiego* oraz temperatury bezwzględnej środowiska. Niemniej jednak, uzyskane wyniki na drodze obliczeń modelowych, ze względu na złożony formalizm matematyczny teorii *relaksacyjnej*, są stosunkowo trudne w interpretacji.

Teoria *relaksacyjna* w dalszym ciągu jest rozwijana i modyfikowana, czego przejawem jest ukazana w 2006 roku publikacja źródłowa [122], uwzględniająca, w efekcie konsultacji z H. T. Flakusem, wibronowy mechanizm łamania reguł wyboru w formalizmie rozważanego modelu teoretycznego dla dimeru wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Modyfikacja teorii *relaksacyjnej* umożliwiła odtworzenie, z dość dobrą dokładnością, struktury subtelnej pasm drgań rozciągających mostki wodorowe w

monokryształy kwasu adypinowego, czy kwasu octowego [122]. Ponadto na uwagę zasługuje fakt, iż w koncepcji teorii *relaksacyjnej* istnieje również możliwość przewidywania efektów izotopowych H/D *dalekiego zasięgu*, na co niedawno zwrócił uwagę H. T. Flakus.

Wykorzystanie modelu *relaksacyjnego* do opisu własności spektralnych wodorowo związanych kryształów molekularnych wydaje się niewielkie, ponieważ w uporządkowanej sieci krystalicznej wiązań wodorowych efekty sprzężenia mostków wodorowych z otoczeniem są zaniedbywalne. W kryształach molekularnych przeważają mechanizmy sprzężeń ekscytonowych nad niskoenergetycznymi efektami relaksacyjnymi, gdyż posiadają one wyższe energie oddziaływań. Dlatego też, do opisu własności widm podczerwonych mostków wodorowych w kryształach molekularnych zadowalające wyniki daje zastosowanie prostszego modelu *silnego sprzężenia*.

1.7.4. Teoria Romanowskiego i Sobczyka [123, 124]

Teoria Romanowskiego i Sobczyka to stochastyczny model widm podczerwonych mostka wodorowego, ograniczający się wyłącznie do opisu widm układów złożonych z monomerycznych wiązań wodorowych, którego nie można rozszerzyć na układy z dobrze wykształconą strukturą subtelną pasm. W swym modelu Romanowski i Sobczyk założyli:

- skwantowanie wewnętrznych drgań atomów w protonodonorowych i protonoakceptorowych molekułach,
- stochastyczny charakter drgań zginających i rozciągających mostek wodorowy,
- zmianę kształtu krzywej potencjału, spowodowaną drganiami mostka wodorowego; kształt krzywej energii potencjalnej z podwójnym minimum określa długość wiązania wodorowego.

Wyżej wymieniona teoria, opracowana dla układów monomerycznych wiązań wodorowych typu $O-H\cdots O$, pozwalała na symulację szeregu własności tychże wiązań, np.: efektów izotopowych bądź też rozkładu intensywności absorpcyjnych pasm w podczerwieni dla różnych długości wiązania wodorowego $O-H\cdots O$.

1.7.5. Podsumowanie modeli teoretycznych widm podczerwonych układów związanych wodorowo

Wiązanie wodorowe stanowi od wielu lat fascynujący przedmiot badań naukowców, którzy poprzez opracowanie wielu modeli teoretycznych, dążyli do wyjaśnienia charakterystycznych efektów spektralnych, wynikających z natury mostków wodorowych. Zaproponowane dotychczas teorie bazują na przybliżeniu adiabatycznym oraz wpływie oddziaływań wibracyjnych na mechanizm generacji widm podczerwonych wiązań wodorowych. Wykorzystując niektóre modele teoretyczne do opisu generacji widm w podczerwieni można, w sposób ilościowy, odtworzyć kształty konturu pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających mostek wodorowy. Niemniej jednak istnieje wiele niezrozumiałych zjawisk, obserwowanych w widmach podczerwonych układów związanych wodorowo, których nie można wytłumaczyć w oparciu o przytoczone teorie, co suponuje na poddanie ich wnikliwej weryfikacji. Należy podkreślić, iż przybliżenie czysto wibracyjne jest nie wystarczające dla szeregu układów molekularnych z mostkami wodorowymi w sieci krystalicznej. Aczkolwiek niewątpliwie na uwagę zasługują, nowo odkryte przez H. T. Flakusa, zjawiska związane ze sprzężeniem elektronowo-wibracyjnym: zjawisko łamania reguł wyboru, anomalne efekty izotopowe *H/D* dalekiego zasięgu oraz efekty *samoorganizacji izotopowej H/D*. Efekty te zostały omówione w *Rozdziale 1.9* mojej dysertacji.

Aktualnie, teoria *silnego sprzężenia* jest powszechnie wykorzystywaną metodą do interpretacji widm w podczerwieni układów molekularnych związanych wodorowo. Umożliwia ona obliczenie widma dla protonowych drgań rozciągających mostek wodorowy, jak również przewiduje wpływ podstawienia izotopowego na zmianę struktury widma, a uzyskane wyniki przeprowadzone na drodze obliczeń teoretycznych korelują z wynikami eksperymentalnymi. Ponadto teoria *silnego sprzężenia* nie wymaga wykonywania skomplikowanych obliczeń matematycznych, mających na celu odtworzenie kształtu pasma drgań ν_{X-H} , w przeciwieństwie do teorii *relaksacyjnej*, która poprzez uwzględnienie wielu czynników, tj.: wpływu otoczenia, *sprzężenia Davydowa*, czy *rezonansu Fermiego*, wymaga złożonych kalkulacji i prowadzi do niejednoznacznych wyników.

W podsumowaniu chciałabym również wspomnieć o *rezonansie Fermiego*, który jest zjawiskiem, pojawiającym się praktycznie we wszystkich przytoczonych w

niniejszej dysertacji modelach teoretycznych. Wydaje się, że udział *rezonansu Fermiego* w tworzeniu złożonej struktury pasm drgań rozciągających mostki wodorowe jest najprawdopodobniej wyolbrzymiony, albowiem nie tłumaczy on charakteru widm podczerwonych, uzyskanych na drodze doświadczalnej [125, 126]. Ponadto zjawisko to nie wyjaśnia:

- zróżnicowania pasm, generowanych przez protonowe i deuteronowe drgania rozciągające mostki wodorowe, na gałęzie spektralne, wykazujące odmienne własności dichroizmu liniowego,
- oraz efektów związanych z izotopowym rozcieńczeniem próbki deuterem.

1.8. Statyczne efekty kooperatywne w układach wiązań wodorowych [3, 15]

Z efektami kooperatywnymi, występującymi między sprzężonymi ze sobą mostkami wodorowymi, powiązany jest fakt, iż suma własności pojedynczych wiązań wodorowych nie odpowiada własnościom większych asocjatów wiązań X–H...Y, cyklicznych, bądź łańcuchowych [15, 127]. Oddziaływanie jest kooperatywne wówczas, gdy suma energii izolowanych mostków wodorowych, wchodzących w skład danego asocjatu, jest mniejsza od całkowitej energii klasteru.

Całkowitą energię układu mostków wodorowych można zapisać za pomocą równania [15]:

$$E(n) = \sum_{i=1}^n E_i + \sum_{i<j}^n E_{ij} + \sum_{i<j<k}^n E_{ijk} + \dots \quad (1.13)$$

gdzie:

- n - liczba wiązań wodorowych w układzie,
- E_i - energia pojedynczych izolowanych molekuł,
- E_{ij} - energia oddziaływań kooperatywnych dwóch sąsiadujących molekuł,
- E_{ijk} - energia oddziaływań kooperatywnych trzech molekuł, itd.

Monomeryczne wiązanie wodorowe, będące składowym elementem większych struktur molekularnych, zwiększa swoją moc w konsekwencji występowania efektów

kooperatywnych w tym układzie. Oddziaływania kooperatywne mogą zachodzić w układach, w których grupa funkcyjna odgrywa zarówno rolę donora, jak i akceptora protonu, a obserwowany wzrost stabilności układu zawdzięczany jest wzajemnemu wpływowi mostka wodorowego, łączącego obie grupy funkcyjne. Ponadto omawiane oddziaływania mogą występować pomiędzy wiązaniami wodorowymi, które znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie, jak również między wszystkimi wiązaniami w układzie. Wyodrębniono dwa rodzaje kooperatywności wiązań:

- kooperatywność wiązań σ – efekty kooperatywne dotyczą wiązań w układach zawierających grupy protonodonorowe, $X-H$, gdzie $X = O, F, Cl$,
- kooperatywność wiązań π – oddziaływania kooperatywne obserwowane są w układach, w których sąsiadujące ze sobą grupy funkcyjne (grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe) z wiązaniami o charakterze π -elektronowym, połączone są mostkami wodorowymi, np.: grupa amidowa.

1.9. Efekty wibronowe w widmach podczerwonych układów mostków wodorowych

1.9.1. Łamanie dipolowych oscylacyjnych reguł wyboru w podczerwieni [128-130]

Interpretacja spolaryzowanych widm podczerwonych wiązań wodorowych w cyklicznych, centrosymetrycznych dimerach, które zmierzono w szerokim zakresie temperatur, dowodzi, iż pasma drgań ν_{X-H} składają się z dwóch gałęzi, różniących się właściwościami polaryzacyjnymi i temperaturowymi. Na podstawie tych obserwacji stwierdzono, iż w widmach podczerwonych dimerów wiązań wodorowych widoczne są, oprócz dozwolonych przez reguły wyboru przejść niepełnosymetrycznych do stanów o symetrii A_u , przejścia zabronione przez reguły symetrii do pełnosymetrycznych stanów wzbudzonych typu A_g . Teoretyczny opis przytoczonego mechanizmu łamania oscylacyjnych reguł wyboru w centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych przedstawił w 1989 roku H. T. Flakus [128]. Model ten uwzględnia następujące rodzaje oddziaływań w mostkach wodorowych dimerów:

- wibronowe sprzężenie w przybliżeniu *Herzberga-Tellera*, między drganiem ν_{X-H} a ruchami elektronowymi w mostkach wodorowych,
- silny anharmonizm protonowych drgań rozciągających,
- oddziaływanie rezonansowe między wzbudzonymi wibracyjnie mostkami wodorowymi w cyklicznych dimerach.

W konsekwencji sprzężenia wibronowego, prowadzącego do mieszania się protonowych stanów oscylacyjnych o różnych symetriach, osłabione zostają oscylacyjne reguły wyboru dla przejść w podczerwieni, prowadząc do uaktywnienia zabronionego przejścia wibracyjnego. W rezultacie działania mechanizmu wibronowego drgania w dimerze tracą symetrię, co w konsekwencji prowadzi do pojawienia się pasma związanego z przejściem do stanu A_g , które staje się dozwolone i „pożycza” swoją intensywność od przejścia dozwolonego regułami symetrii. Jest to efekt „odwrotnego” mechanizmu *Herzberga-Tellera*, znanego ze spektroskopii elektronowej aromatycznych molekuł [111].

Ponadto mechanizm promocji zabronionego przejścia, w znacznym stopniu, zależny jest od masy izotopu wodoru, znajdującego się w mostku wodorowym. Dlatego też, omawiany model tłumaczy obniżenie intensywności pasma przejść zabronionych w widmach centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.

1.9.2. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D*

Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D* stanowią nowy rodzaj efektów, rejestrowanych w widmach podczerwonych układów molekularnych związanych wodorowo, które zostały odkryte przez H. T. Flakusa [131]. Dotyczą one nielosowego rozkładu izotopów wodoru (protonów i deuteronów) pomiędzy mostki wodorowe, w sieciach rozcieńczonych izotopowo kryształów molekularnych. Zaobserwowano, iż niezależnie od rosnącego stopnia koncentracji deuteronów, kształt tzw. *szczałkowych* pasm protonowych drgań rozciągających, ν_{X-H} , najczęściej pozostaje niezmieniony [131-137]. Powyższe efekty są przejawem mechanizmu specyficznych oddziaływań kooperatywnych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w kryształach, tzw. *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* [129]. Aczkolwiek należy wspomnieć, iż w przypadku losowego rozkładu izotopów H/D pomiędzy wiązania wodorowe w sieciach

krystalicznych, pasmo drgań ν_{X-H} zbliżałoby się kształtem do pasma charakterystycznego dla pojedynczego mostka wodorowego.

Zjawiska *samoorganizacji izotopowej* H/D, po raz pierwszy, zostały zidentyfikowane i bardzo dokładnie przebadane eksperymentalnie dla cyklicznych dimerów wiązań wodorowych [138-142]. We wszystkich dotychczas przebadanych układach krystalicznych o sieciach zbudowanych z cyklicznych dimerów wiązań wodorowych stwierdzono zachodzenie *samoorganizacji izotopowej*, co potwierdza powszechność występowania w przyrodzie tych zjawisk. Ponadto na podstawie dogłębnej analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych wykazano, iż uprzywilejowane jest tworzenie się dimerów symetrycznych typu HH bądź DD dla cyklicznych układów dimerowych o mieszanym składzie izotopowym H/D, natomiast obecność dimerów niesymetrycznych typu HD jest niewykrywalna w widmach podczerwonych [143]. Powyższy fakt wynika ze znacznej różnicy energii tworzenia pomiędzy układami sprzężonych wzajemnie mostków wodorowych, które zawierają identyczne atomy izotopu wodoru, a analogicznymi układami o mieszanym składzie izotopowym. Energia tworzenia dimerów symetrycznych jest o ok. 1-1,5 kcal/mol mniejsza od energii tworzenia mieszanych dimerów typu HD, co dowodzi większej trwałości dimerów symetrycznych [143].

Teoretyczne wyjaśnienie mechanizmu nowych efektów izotopowych H/D w cyklicznych, centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych zostało wyartykułowane przez H.T. Flakusa w 2003 roku [131]. Uważa on, iż wytłumaczenie natury zjawiska *samoorganizacji izotopowej* H/D wykracza poza zasięg współczesnych modeli teoretycznych chemii kwantowej, opartych na przybliżeniu *Borna-Oppenheimera*, a jednym z głównych czynników odpowiedzialnych za omawiane zjawisko jest sprzężenie elektronowo-wibracyjne w mostku wodorowym, wyrażone przy użyciu przybliżenia *Herzberga-Tellera* [131, 137].

Efekty *izotopowe* H/D zostały zaobserwowane, nie tylko w widmach cyklicznych dimerów wiązań wodorowych, ale i również podobne efekty wykryto w przypadku układów krystalicznych o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych w sieci. W przebadanych układach *samoorganizacja izotopowa* dotyczyła sąsiadujących wiązań wodorowych w ramach jednego łańcucha, np.: w kryształach pirazolu [134], czy imidazolu [133], o dużych układach sprzężonych wiązań typu π w asocjujących molekułach. Aczkolwiek istnieją również i takie układy z łańcuchowym rozkładem wiązań wodorowych, dla których w oparciu o analizę widm wiązania wodorowego

wydedukowano zupełnie losowy rozkład identycznych izotopów wodoru w łańcuchach [144-146].

Założeniem formalizmu *procesu samoorganizacji* jest silny anharmonizm protonowych drgań rozciągających mostki wodorowe oraz podkreślenie roli symetrii rozkładu mas atomów wodoru podczas dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w prostych układach wiązań wodorowych, a mianowicie w cyklicznych dimerach wiązań wodorowych [131, 137]. Ponadto efektem tym sprzyja polaryzowalność mostków wodorowych.

Wydaje się, że nowo odkryte efekty mogą mieć szczególne znaczenie dla rozwoju nauk przyrodniczych, ponieważ wymiana atomu wodoru na deuter w mostkach wodorowych jest obserwowana także w organizmach żywych, poddanych działaniu ciężkiej wody. Dlatego też, wykorzystując idee *mechanizmu samoorganizacji izotopowej* H/D można wytłumaczyć niektóre efekty biologiczne, zależne od spowolnienia pewnych procesów metabolicznych w środowisku D₂O. Jest to przypuszczalnie powiązane z relatywną niestabilnością dimerów A-T i G-C w podwójnej helisie DNA, po zdeuterowaniu znaczącej części wiązań, co w konsekwencji skutkuje obniżeniem procesów replikacji DNA [131, 147, 148].

1.9.3. Efekty izotopowe H/D dalekiego zasięgu

W 1998 roku H. T. Flakus i A. Machelska [149] opracowali mechanizm, tłumaczący efekty izotopowe H/D dalekiego zasięgu, który oparto na wibronowym sprzężeniu protonowych bądź deutronowych drgań rozciągających w centrosymetrycznym dimerze wiązań wodorowych, z ruchami elektronowymi w całym układzie molekularnym. Zjawisko to związane jest z wpływem podstawienia izotopowego H/D, zarówno w mostkach wodorowych, jak i poza nimi, w pozostałych fragmentach molekuly, na własności spektralne obserwowane w widmach podczerwonych układów związanych wodorowo.

Na podstawie wnikliwej analizy widm podczerwonych dowiedziono, iż kształt pasm, generowanych przez protonowe i deutronowe drgania rozciągające mostki wodorowe, silnie zależy od rodzaju występujących izotopów wodoru w mostkach oraz w ich sąsiedztwie. Jeżeli w mostkach wodorowych oraz ich sąsiedztwie znajdują się

identyczne izotopy wodoru, wówczas obserwowane są najsilniejsze efekty spektralne, do których należą:

- zwiększenie ilości linii w strukturze subtelnej pasma ν_{X-H} ,
- wzmocnienie pasm ν_{C-H} ,
- nieznaczna redystrybucja intensywności między dozwoloną i zabronioną gałęzią pasma,
- dostrzegalne różnice w efektach polaryzacyjnych.

Natomiast efekty spektralne przejawiające się w postaci zwężonego pasma ν_{X-H} bądź ν_{X-D} , przy zachowaniu niezmienności efektów temperaturowych i polaryzacyjnych, występują odpowiednio gdy w mostku wodorowym znajduje się proton albo deuteron, a w zasocjowanych molekułach deuterony lub protony.

Niewątpliwie należy wspomnieć, iż obecność łatwo polaryzowalnych elektronów π , umiejscowionych w otoczeniu mostków wodorowych, sprzyja omawianemu zjawisku. W przypadku dimerowych układów wiązań wodorowych efekty izotopowe H/D *dalekiego zasięgu* są zaniedbywane, ze względu na brak elektronów π .

CEL PRACY

W związku z rodzącymi się nowymi potrzebami badawczymi w dziedzinie problematyki wiązania wodorowego odnosi się wrażenie, iż spektroskopia w podczerwieni w dalszym ciągu nie wyczerpała swoich potencjalnych możliwości w tej dziedzinie. Źródłem nowych, istotnych informacji jest spektroskopia w podczerwieni, wodorowo związanych kryształów molekularnych, uprawiana z użyciem światła spolaryzowanego. Spolaryzowane widma podczerwone wiązania wodorowego w kryształach molekularnych, zarejestrowane dla układu uporządkowanych przestrzennie i zorientowanych wiązań wodorowych, powinny dostarczać nowych istotnych danych o mechanizmach oddziaływań w sieci wiązań wodorowych w kryształach. Jednak stan krystaliczny wprowadza do widm kryształów nowe, własne efekty, związane z oddziaływaniami pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi w sieci, tzw. oddziaływaniami ekscytonowymi, co z kolei znacznie komplikuje interpretację widm krystalicznych. Aczkolwiek podjęcie prób pokonania trudności interpretacyjnych jest warte wysiłku, ponieważ może zaowocować głębszym poznaniem mechanizmów rządzących sprzężeniami pomiędzy różnymi formami ruchu w mostkach wodorowych.

Pomiary widm podczerwonych wiązania wodorowego, przeprowadzone dla licznych układów krystalicznych, ujawniły wielkie zróżnicowanie zachowań spektralnych kryształów i pozwoliły odkryć szereg zadziwiających efektów, wymagających wytłumaczenia. Do wspomnianych efektów zaliczyć należy m.in. efekty *samoorganizacji izotopowej H/D*, rejestrowane w widmach mostka wodorowego, dla rozcieńczonych izotopowo układów wiązań wodorowych w kryształach molekularnych.

Celem prezentowanej pracy doktorskiej była kontynuacja badań prowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, dotyczących zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D*. Praca badawcza objęła układy z nieskończenie

długimi, otwartymi łańcuchami wiązań wodorowych, tworzącymi sieci kryształów. Przystępując do badań, kierowałam się aktualnie posiadanym stanem wiedzy na temat mechanizmu *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach mostków wodorowych, prowadzących do wystąpienia efektów *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach krystalicznych. Uważałam wówczas, iż w układach o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych *samoorganizacja izotopowa* zachodzi tylko i wyłącznie, gdy we fragmentach molekuł łączących wiązania wodorowe występują stosunkowo duże układy π -elektronowe, np.: pierścień pirydynowy, benzenowy, pięcioczłonowe układy heterocykliczne, etc., pozwalające na wibronowe sprzęganie się pomiędzy sobą wiązań wodorowych. Aczkolwiek, gdy w szkieletach asocjujących molekuł brak jest układów π -elektronowych, nie stwierdzono obecności efektów spektralnych, przypisanych nielosowemu rozkładowi izotopów wodoru w łańcuchach wiązań wodorowych (kryształ n-dekanolu).

Pojawiło się zatem pytanie:

- Czy *samoorganizacja izotopowa H/D* będzie zachodziła, gdy w cząsteczkach obecne są grupy z bardzo małymi układami π -elektronowymi, grupami karbonyłowymi bądź tiokarbonyłowymi?

Do zbadania tego problemu wybrałam stosunkowo proste układy molekularne, zawierające ugrupowania tioamidowe i amidowe. Wobec tego nasunęło się kolejne pytanie:

- Czy różne podstawniki, znajdujące się w pobliżu ugrupowania tioamidowego bądź amidowego, mogą regulować własności elektronowe wiązań wodorowych $N-H\cdots S$ lub $N-H\cdots O$, wpływając na sposób przebiegu procesów *samoorganizacji izotopowej H/D*?

Ponadto zakres pracy obejmował, nie tylko syntezę wybranych związków z grupy amidów i tioamidów, ale i hodowlę kryształów, w celu określenia ich struktury krystalograficznej. Znajomość struktury krystalograficznej jest niezbędnym elementem, ułatwiającym interpretację spolaryzowanych widm podczerwonych zorientowanych monokryształów wodorowo związanych.

METODYKA BADAŃ WŁASNYCH

3.1. Wybór układów molekularnych

Badanie efektów *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach krystalicznych, będących przejawem *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych, przeprowadzono na kryształach molekularnych wyselekcjonowanych amidów i tioamidów, o łańcuchowym rozkładzie mostków wodorowych. Wstępna analiza widm podczerwonych badanych związków wykazała, iż w zestawieniu z widmami amidów, pasma ν_{N-H} w widmach kryształów tioamidów niejednokrotnie charakteryzują się zmienną, bardzo złożoną oraz bogatą strukturą subtelną, dlatego też istnieje możliwość głębszej, ilościowej interpretacji tychże widm.

Wszystkie wybrane do badań związki, za wyjątkiem 3'-metyloacetamidu i 4'-metyloacetamidu zakupionych w firmie Sigma-Aldrich, są związkami niedostępnymi komercyjnie, wobec tego przeprowadziłam ich syntezę, stosując zmodyfikowaną przeze mnie metodę otrzymywania tioamidów, poprzez reakcję odpowiednich amidów z pięciosiarczkiem fosforu. Natomiast N-benzyloacetamid uzyskałam na drodze reakcji benzyloaminy z lodowatym kwasem octowym. Szczegóły syntez zostały przedstawione podczas omawiania wyników badań poszczególnych układów molekularnych w niniejszej dysertacji.

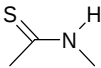
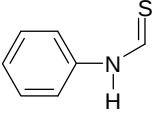
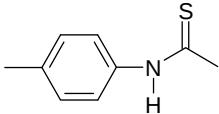
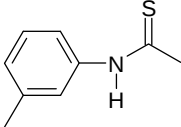
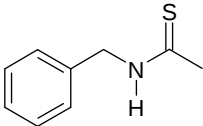
Ponadto badane związki nie posiadały określonych struktur krystalograficznych, niezbędnych podczas interpretacji widm podczerwonych monokryształów zarejestrowanych w świetle spolaryzowanym, dlatego też kolejnymi czynnikami decydującymi o wyborze układów modelowych, były budowa związku i odpowiednie przestrzenne rozmieszczenie grup funkcyjnych, które to umożliwiałoby łączenie się molekuł w łańcuchy. Aczkolwiek w przypadku tioformanilidu, wbrew pierwotnie poczynionym założeniom tworzenia przez ten związek łańcuchowych układów wiązań

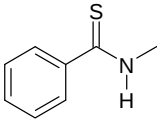
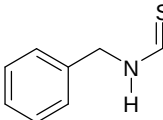
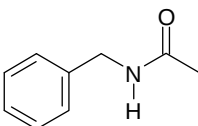
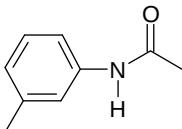
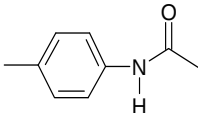
wodorowych, badania krystalograficzne dowiodły, iż molekuły zasocjowane są w cykliczne, centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych.

Powyższe układy charakteryzują się stosunkowo niewielką ilością pasm, pochodzących od drgań wiązań C–H, występujących zazwyczaj w zakresie częstości drgań rozciągających wiązanie wodorowe, których linie spektralne są identyfikowane za pomocą pomiarów widm Ramana. Dodatkowym utrudnieniem przy wyborze układów molekularnych do badań, był stały stan skupienia substancji, temperatura topnienia związku poniżej 200°C oraz jego trwałość w temperaturze topnienia.

Układy molekularne wybrane do badań prezentuje *Tabela 3.1*.

Tabela 3.1. Zestawienie badanych układów molekularnych.

<i>Nazwa układu modelowego</i>	<i>Wzór strukturalny</i>	<i>Temperatura topnienia/literaturowa temperatura topnienia [°C]</i>
N-Metylotioacetamid		56-57/56-57
Tioformanilid		138/138
N-(p-Tolylo)tioacetamid		132-135/133-135
N-(m-Tolylo)tioacetamid		43–44/42-43
N-Benzylotioacetamid		65/65

<i>Nazwa układu modelowego</i>	<i>Wzór strukturalny</i>	<i>Temperatura topnienia/literaturowa temperatura topnienia [°C]</i>
N-Metylotiobenzamid		77-78/77-78
N-Benzyltioformamid		65-66/65-66
N-Benzylacetamid		57-58/57-58
3'-Metyloacetamid		65-67
4'-Metyloacetamid		149-151

3.2. Metodyka pomiaru widm podczerwonych

Pomiary widm podczerwonych monokryształów badanej substancji w świetle spolaryzowanym oraz w szerokim zakresie temperatur, umożliwiają badanie przestrzennie zorientowanych mostków wodorowych, dostarczając cennych informacji, dotyczących kierunków wibracyjnych momentów przejść dla układów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Widma podczerwone, zamieszczone w niniejszej pracy, wykonano metodą transmisyjną z użyciem spektrometru *Magna 560 FT IR* firmy *Nicolet*, w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu, w świetle spolaryzowanym dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków pola elektrycznego

światła podczerwonego, używając polaryzatora *Spectra-Tech*, jak i w świetle niespolaryzowanym. Ponadto spektrometr *Magna 560 FT IR* zaopatrzony w przystawkę *Raman Accessory* umożliwił pomiar widm Ramana. W przystawce tej źródłem wzbudzenia jest laser czteropoziomowy – laser neodymowy (*Nd:YAG*, *yttrium aluminium garnet*), pracujący w zakresie bliskiej podczerwieni przy częstotliwości linii 9600 cm^{-1} . Do obróbki i analizy widm, zarówno podczerwonych, jak i Ramana, rejestrowanych z dokładnością 2 cm^{-1} , wykorzystano program komputerowy *Omnic* wersja 5.2 zintegrowany ze spektrometrem.

3.3. Przygotowanie próbek do badań

3.3.1. Otrzymywanie próbki polikrystalicznej

Polikrystaliczne widma badanych substancji w bromku potasu uzyskano poprzez odważenie obu substancji w proporcji 150 mg wysuszonego KBr i 2 mg badanego związku. Odważkę przeniesiono ilościowo do suchego moździerza i ucierano za pomocą pistla do momentu uzyskania równomiernego rozdrobnienia. Tak przygotowaną mieszaninę przeniesiono do matrycy i za pomocą prasy hydraulicznej sprasowano, uzyskując polikrystaliczną, przezroczystą pastylkę, którą z kolei umieszczono w objętej kriostat. Pomiary widm próbek polikrystalicznych wykonano w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu za pomocą spektrometru *FT IR*. Następnie od uzyskanych widm mieszaniny badanego związku i bromku potasu odjęto tło czystego KBr, którego widmo zmierzono uprzednio, wykorzystując tą samą technikę.

3.3.2. Otrzymywanie próbek monokrystalicznych

Metodę otrzymywania monokryształów oparto na sukcesywnym schładzaniu uprzednio stopionej substancji. Zastosowana metodyka hodowli monokryształów umożliwiła uzyskanie bardzo cienkiego fragmentu monokrystalicznego, o absorbancji w temperaturze pokojowej nie przekraczającej 0,5.

Niewielką ilość badanej substancji umieszczono pomiędzy okienkami wykonanymi z niehigroskopijnego fluorku wapnia i umiejscowiono w metalowej

obejmie. Całość ogrzewano, wykorzystując w tym celu piecyk elektryczny połączony z autotransformatorem, regulującym temperaturę oraz szybkość grzania. Po osiągnięciu temperatury topnienia badanego związku i stopieniu całej substancji dociśnięto okienka CaF_2 poprzez dokręcenie śrub w metalowej obejmie, prowadząc do powstania cienkiego filmu pomiędzy szybami. Po ochłodzeniu układu do temperatury pokojowej, przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego (*Nikon Eclipse E200*) wybrano i zorientowano odpowiedni do badań fragment monokrystaliczny, posiadający jednakową barwę interferencyjną oraz własność równomiernego wygaszania światła na całym obszarze. Wybrane do pomiarów fragmenty przesłonięto diafragmą z otworem o średnicy 1,5 mm i unieruchomiono poprzez dokręcenie śrub metalowej obejmy. Następnie, ponownie sprawdzono pod mikroskopem polaryzacyjnym orientację monokryształu, która mogła ulec zmianie podczas jego unieruchamiania.

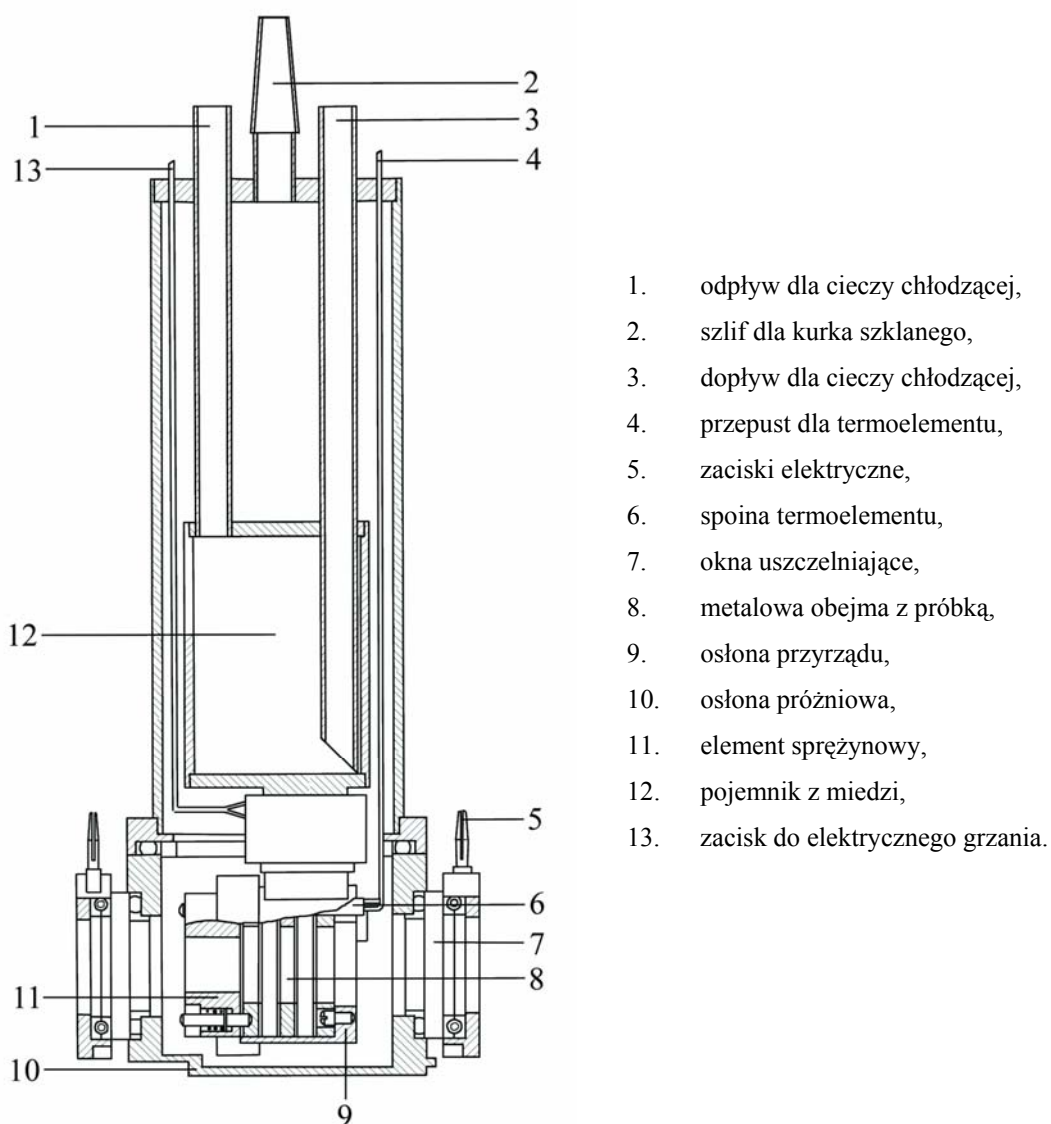
3.3.3. Otrzymywanie deuterowych pochodnych amidów i tioamidów

Próbki substancji z wymienionymi na deuter atomami wodoru grup amidowych otrzymano poprzez odparowywanie roztworu pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze pokojowej, przygotowanego w wyniku rozpuszczenia badanej substancji w niewielkiej ilości acetonu i ciężkiej wody.

W celu uzyskania wysokiego stopnia wymiany izotopowej, powyższy proces prowadzono kilkakrotnie. Ponadto deuterowane próbki przechowywano w szczelnie zamkniętych kolbach, aby uniknąć wtórnej wymiany deuteronów na protony w mostkach wodorowych kryształów molekularnych.

3.4. Pomiar widm podczerwonych badanych układów w temperaturze ciekłego azotu

Próbkę w postaci pastylki w bromku potasu bądź zorientowanego monokryształu umieszczono w metalowej obejmie i wprowadzono do przystawki niskotemperaturowej (*Rys. 3.1*).



Rys. 3.1. Schemat przystawki niskotemperaturowej.

Kriostat laboratoryjny umożliwia wykonanie pomiaru badanej substancji, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze ciekłego azotu. Zaopatrzony jest on w dwa uszczelniające okienka wykonane z bromku potasu, które przepuszczają promień światła podczerwonego naświetlający próbkę. Okienka te podczas pomiaru są ogrzewane, ze względu na możliwość skraplania się na ich powierzchni pary wodnej, co może w konsekwencji prowadzić do ich zmatowienia i uzyskania niemiarodajnych wyników. Po złożeniu wszystkich elementów, przystawkę umieszczono w komorze pomiarowej spektrometru na ławie optycznej, wyposażonej w dwie śruby regulujące

położenie przystawki w płaszczyźnie prostopadłej do osi wiązki promieniowania, w kierunkach pionowym i poziomym, ułatwiające ustawienie badanej próbki na linii promieniowania podczerwonego. Następnie podłączono dopływ i odpływ azotu do pomiarów w temperaturze 77K oraz pompę próżniową, w celu zapewnienia próżni wewnątrz przystawki, w której znajduje się badana próbka. Ponadto system próżniowy wyposażono w wymrażarkę z ciekłym azotem, aby zapobiec przeniknięciu oleju do kriostatu. Próbkę chłodzono poprzez sukcesywne dolewanie niewielkich porcji ciekłego azotu i kontrolowano stopień jej schłodzenia, wykonując pomiary widm podczerwonych. Jeżeli dwa następujące po sobie pomiary nie wykazywały żadnych różnic, wówczas stwierdzano, iż badany kryształ osiągnął temperaturę 77K. Dolewanie kolejnych porcji ciekłego azotu umożliwiało utrzymanie temperatury i wykonanie pomiarów w świetle niespolaryzowanym i świetle o różnych polaryzacjach.

3.5. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

W celu określenia struktury krystalograficznej badanych układów zastosowano technikę hodowli monokryształów z roztworu, polegającą na powolnym odparowywaniu rozpuszczalnika. Proces krystalizacji prowadzono w sposób umożliwiający powstanie dobrze ukształtowanych i nie zawierających defektów zarodków nowej fazy stałej, tak by ich wzrost przebiegał bez tworzenia dalszych centrów krystalizacji. Dlatego też, aby uzyskać kryształy odpowiednie do badań metodą dyfrakcyjnej analizy strukturalnej, hodowlę prowadzono według następujących zasad:

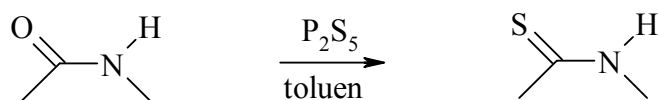
- doprowadzano roztwór badanej substancji do stanu lekkiego przesylenia, możliwie blisko równowagi, ponieważ szybkość tworzenia nowych zarodków powinna być znacznie mniejsza niż szybkość wzrostu kryształów, co umożliwia uzyskanie dużych monokryształów,
- zachowano czystość, gdyż wszelkie zanieczyszczenia stałe np.: kurz, włókna bibuły filtracyjnej oraz rysy na powierzchni naczyń mogą stać się zarodkami fazy stałej, która tworzy się wówczas na ogół w silnie zdefektowanej, drobnokrystalicznej postaci, nie nadającej się do badań metodą dyfrakcyjnej analizy strukturalnej.

WYNIKI BADAŃ

4. *N*-Metylotioacetamid

4.1. Synteza *N*-metylotioacetamidu

N-Metylotioacetamid jest związkiem komercyjnie niedostępnym, dlatego też przeprowadzona została jego synteza, przebiegająca według schematu:



Schemat 4.1.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 1.76 g *N*-metyloacetamidu (0.024 mola) i 9.45 ml toluenu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 80°C, a zawartość kolby poddano nieustannemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Po uzyskaniu żądanej temperatury, do mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1 h dodawano małymi porcjami, bardzo dokładnie roztartego, 1.06 g (0.005 mola) pięciosiarczku fosforu. Zawartość kolby ogrzewano jeszcze przez 2 godziny, od momentu wprowadzenia do kolby ostatniej porcji P_2S_5 , utrzymując nieustannie mieszanie i stałą temperaturę. Po zakończonym ogrzewaniu mieszaninę reakcyjną przelano do krystalizatora, a zapieczoną na dnie kolby masę ekstrahowano kilkoma porcjami eteru naftowego. Rozpuszczalnik usunięto na ewaporatorze próżniowym. Surowy produkt kilkakrotnie krystalizowano z eteru naftowego. Uzyskano 0.89 g białego osadu o temperaturze topnienia 56-57°C (literaturowa temperatura topnienia 56-57°C [150]). Wydajność procesu wyniosła 42%.

4.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

Na podstawie danych zamieszczonych w bazie krystalograficznej (CCDS, *Cambridge Crystallographic Data Centre*) stwierdzono, iż struktura N-metylotioacetamidu nie została uprzednio wyznaczona. Dlatego też, wyhodowano monokryształy badanej substancji w celu ustalenia jej struktury metodami dyfrakcji rentgenowskiej.

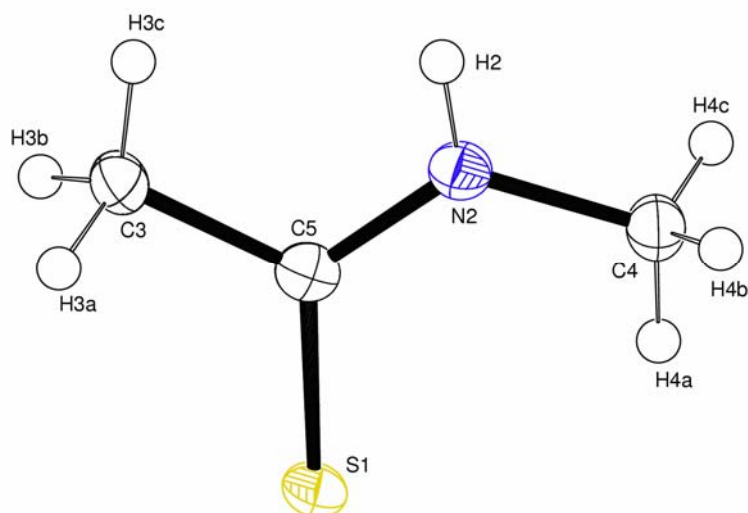
Hodowlę monokryształów N-metylotioacetamidu prowadzono w krystalizatorze przesłoniętym szkiełkiem zegarkowym, umożliwiającym sukcesywne odparowywanie rozpuszczalnika. Roztwór badanej substancji, o stężeniu zbliżonym do stężenia roztworu nasyconego, przygotowano poprzez wcześniejsze rozpuszczenie N-metylotioacetamidu w eterze dwuetylowym, a następnie doprowadzono go do stanu lekkiego przesycenia przez stopniowe odparowywanie rozpuszczalnika. Po około półrocznej hodowli w temperaturze 4°C uzyskano kryształy w postaci długich białych igieł, odpowiednie do zbadania ich struktury za pomocą dyfrakcji promieni X.

4.3. Struktura krystaliczna N-metylotioacetamidu

Struktura krystalograficzna N-metylotioacetamidu została wyznaczona na użytek niniejszej rozprawy doktorskiej przez profesor dr hab. Katarzynę Stadnicką, w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie [151].

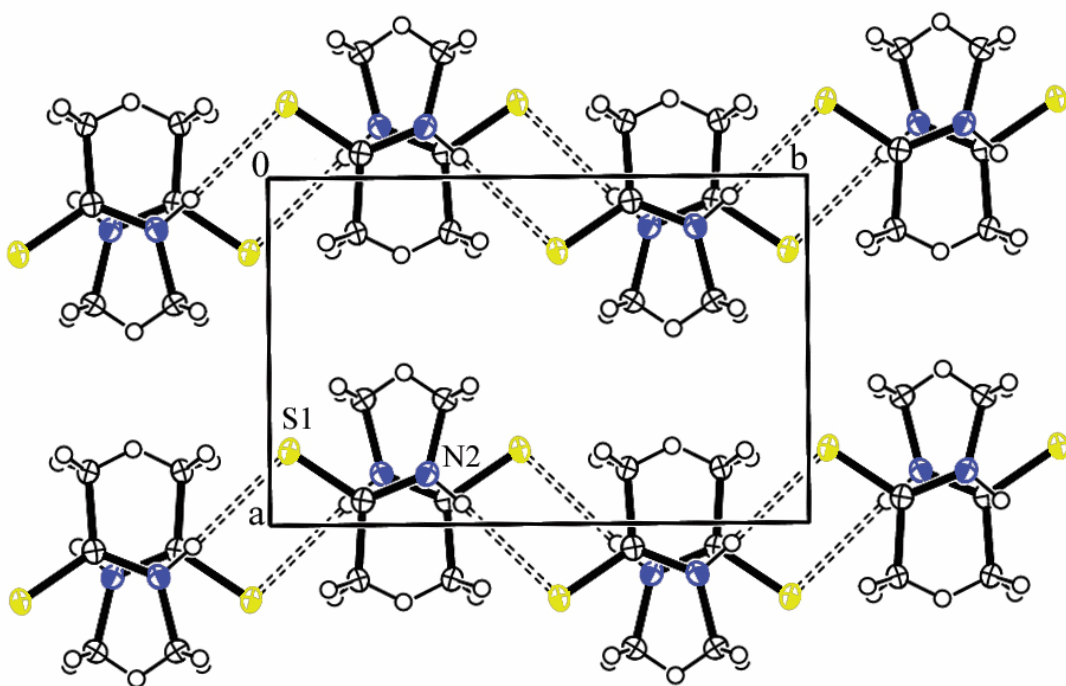
N-Metylotioacetamid jest białą, higroskopijną substancją, krystalizującą w układzie jednoskośnym, o grupie symetrii przestrzennej $P2_1/c$, oznaczonej w symbolice *Schoenfliesa* jako C_{2h}^5 . Rozmiary komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 100K, określają następujące periody identyczności: $a = 6.6852 (5) \text{ \AA}$, $b = 10.1887 (6) \text{ \AA}$, $c = 6.8635 (9) \text{ \AA}$. Objętość komórki elementarnej równa jest $459 (7) \text{ \AA}^3$. Kąty między osiami krystalograficznymi wynoszą: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.94 (4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Budowa molekuly N-metylotioacetamidu w kryształach przedstawiona została na Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Cząsteczka *N*-metylotioacetamidu w kryształach.

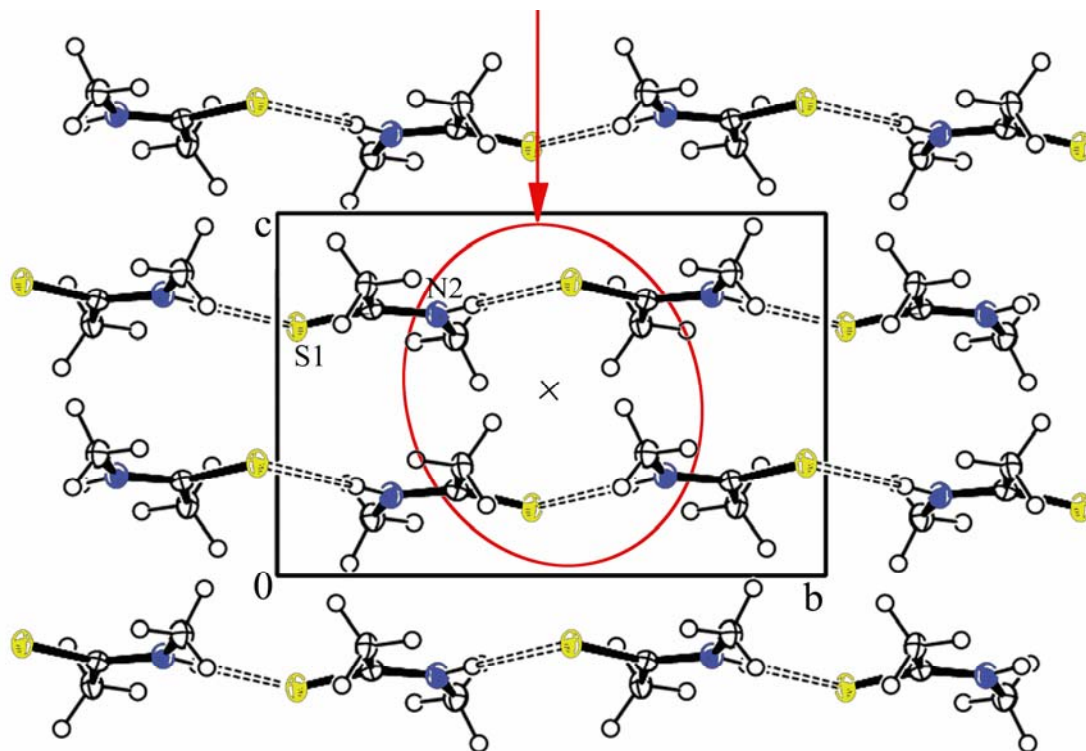
Molekuły *N*-metylotioacetamidu połączone są w nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy, poprzez relatywnie silne wiązania wodorowe N-H $\cdots$ S, rozciągające się równoległe do osi krystalograficznej *b*, Rys. 4.2.



Rys. 4.2. Łańcuchy wiązań wodorowych, biegnące wzdłuż osi *b*. Widok komórki elementarnej w kierunku $[001]$, obrazujący obustronną orientację łańcuchów.

Odległość między atomem azotu, będącym donorem protonu a atomem siarki, będącym akceptorem protonu wynosi 3.4288 (15) Å. Wiązanie N-H ma długość 0.87 Å, a H...S 2.56 Å. Kąt N-H...S wynosi 176° i tylko nieznacznie odbiega od liniowości. Na jedną elementarną komórkę sieci krystalicznej przypadają 4 molekuły ($Z=4$). Przez komórkę elementarną przebiegają dwa nierównocenne łańcuchy, położone względem siebie równolegle. Rys. 4.3 przedstawia rzut na komórkę elementarną w kryształ badanej substancji.

Centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych utworzony
pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami w sieci krystalicznej
N-metylotioacetamidu



Rys. 4.3. Rzut na komórkę elementarną *N*-metylotioacetamidu, przedstawiający rozmieszczenie mostków wodorowych w sieci krystalicznej. Widok sieci wzdłuż kierunku [100].

Na podstawie analizy danych krystalograficznych, przeprowadzonej z uwzględnieniem rozmieszczenia łańcuchów mostków wodorowych w komórce elementarnej stwierdzono, iż dwa wiązania wodorowe, znajdujące się obok siebie i należące do sąsiadujących łańcuchów wiązań wodorowych, związane są środkiem

symetrii. Takie swoiste rozmieszczenie łańcuchów w kryształach N-metylotioacetamidu umożliwia wyróżnienie lokalnych centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych w komórkach elementarnych sieci, z których jeden zaznaczono na Rys. 4.3 elipsą.

4.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-metylotioacetamidu

4.4.1. Badania wstępne

Badania wstępne obejmowały pomiary widm polikrystalicznej próbki N-metylotioacetamidu w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu. Otrzymane widma w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$ zaprezentowane zostały na Rys. 4.4. Częstość drgań rozciągających wiązania C-H leży w zakresie częstości szerokiego pasma $\nu_{\text{N-H}}$, pochodzącego od drgań rozciągających wiązania N-H w mostkach wodorowych. Dlatego też, do analizy widm wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni konieczna jest wstępna identyfikacja linii spektralnych, pochodzących od drgań rozciągających wiązania C-H w molekułach N-metylotioacetamidu. Wobec tego, na Rys. 4.4 naniesiono również widmo Ramana, pozwalające zidentyfikować częstości drgań rozciągających wiązania C-H badanego układu molekularnego, które charakteryzują się wysoką intensywnością linii spektralnych, w porównaniu z intensywnością pasma $\nu_{\text{N-H}}$ w tym widmie.

Z przedstawionych widm wynika, iż w skład pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$ wchodzi dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa, leżąca w zakresie częstości $3129 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ i gałąź długofalowa, leżąca odpowiednio w zakresie $2700 - 3129 \text{ cm}^{-1}$. Porównanie widm N-metylotioacetamidu, zmierzonych dla próbki w pastylce KBr, w temperaturach 293K i 77K, ujawnia znaczny wpływ temperatury na strukturę widma oraz na względną intensywność poszczególnych gałęzi. W miarę obniżania temperatury w widmie polikrystalicznego N-metylotioacetamidu zaobserwowano znaczny wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej pasma $\nu_{\text{N-H}}$, w porównaniu z intensywnością tej gałęzi w temperaturze pokojowej.

4.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-metylotioacetamidu

Kolejnym etapem w badaniach były pomiary spolaryzowanych widm monokryształów N-metylotioacetamidu. Substancja ta łatwo krystalizuje ze stopu, tworząc duże monokryształy, nadające się do badań widm podczerwonych w świetle spolaryzowanym. Podczas hodowli monokryształów rozwijane są najczęściej dwie różne ściany krystalograficzne: ab lub bc , którym w oparciu o analizę rozmieszczenia mostków wodorowych w komórce krystalograficznej kryształu, przypisane zostały uzyskane wyniki spektralne. Aby uzyskać statystyczną powtarzalność wyników, badanie efektów polaryzacyjnych i temperaturowych przeprowadzono dla dwunastu monokrystalicznych próbek N-metylotioacetamidu czystych izotopowo i piętnastu próbek krystalicznych, charakteryzujących się wysokim stopniem wymiany izotopowej protonów na deuterony w mostkach wodorowych.

Widma podczerwone kryształu N-metylotioacetamidu, zmierzone w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora elektrycznego E wiązki promieniowania podczerwonego, względem zorientowanej przestrzennie sieci krystalicznej, w temperaturze pokojowej, dla ściany ab , zostały przedstawione na Rys. 4.5a, natomiast dla ściany bc na Rys. 4.6a. Analogiczne spolaryzowane widma badanej próbki, zarejestrowane w tym samym zakresie częstości, aczkolwiek otrzymane w temperaturze ciekłego azotu (77K), zaprezentowano odpowiednio na Rys. 4.5b i 4.6b.

Spolaryzowane widma podczerwone monokryształów N-metylotioacetamidu, po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych, zmierzone w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} w temperaturze pokojowej, dla ściany krystalicznej ab , zostały przedstawione na Rys. 4.7a (20% H, 80% D) i Rys. 4.9a (80% H, 20% D), natomiast dla ściany krystalicznej bc na Rys. 4.8a (20% H, 80% D) i na Rys. 4.10a (80% H, 20% D). Z kolei na Rys. 4.7b i Rys. 4.9b (ściana ab) oraz na Rys. 4.8b i 4.10b (ściana bc) pokazane zostały spolaryzowane widma kryształów badanego układu, zmierzone w tym samym zakresie częstości, w temperaturze 77K.

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , dla próbki czystej izotopowo, przedstawiono na Rys. 4.11 (ściana bc) i Rys. 4.12 (ściana ab). Natomiast dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} obrazuje Rys. 4.13 (ściana bc) oraz Rys. 4.14 (ściana ab).

4.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych

4.5.1. Efekty dichroizmu liniowego

W widmach podczerwonych monokryształów N-metylotioacetamidu, dla obydwu form kryształów, różniących się rozwijanymi podczas krystalizacji płaszczyznami sieciowymi, zaobserwowano efekt dichroizmu liniowego, związany z orientacją wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Składowa widma spolaryzowanego, charakteryzująca się największą intensywnością integralną, zarejestrowana została dla orientacji wektora E równoległej do osi krystalicznej b , zarówno dla ściany ab , jak i bc . Z kolei zdecydowanie słabsze komponenty mierzono dla orientacji wektora natężenia pola elektrycznego E prostopadle do tego kierunku, mianowicie dla ściany bc wzdłuż osi c i ściany ab wzdłuż osi a . Intensywność gałęzi długo- i krótkofalowej pasma protonowych drgań rozciągających zmienia się dla różnych orientacji wektora elektrycznego wiązki światła spolaryzowanego, względem sieci wiązań wodorowych w kryształach N-metylotioacetamidu.

Pasmo ν_{N-D} wykazuje jakościowo podobne efekty polaryzacyjne, co pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} . Ponadto na podstawie wstępnej, jakościowej analizy spolaryzowanych widm podczerwonych badanego związku stwierdzono, iż w przypadku ściany krystalograficznej ab , kontur pasma ν_{N-D} jest zauważalnie szerszy, w porównaniu z konturem pasma deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-D} ściany bc .

Relatywnie nieduże zróżnicowanie kształtów analizowanych pasm ν_{N-H} lub ν_{N-D} , w zależności od rozwiniętej ściany krystalicznej, ab bądź bc , monokrystalicznych próbek substancji, poddanych eksperymentowi pomiaru spolaryzowanych widm podczerwonych metodą transmisyjną, świadczy o stosunkowo niewielkim wpływie na widma efektów *rozszerzenia Davydowa*.

4.5.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}

Na podstawie dokonanej analizy widm, zmierzonych w temperaturze 293K i 77K zaobserwowano, iż obniżenie temperatury wskazuje na niejednorodność

pasm protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} . W miarę chłodzenia kryształu *N*-metylotioacetamidu zauważalny jest wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej pasma ν_{N-H} . W tych warunkach, wzajemny stosunek intensywności obydwu gałęzi składowych rośnie wraz z obniżaniem temperatury pomiaru. Ponadto obniżenie temperatury silnie wyostża linie spektralne w całym zakresie częstości widma.

Efekt temperaturowy, obserwowany dla częściowo zdeuterowanego kryształu badanej substancji, w paśmie *szczątkowym* ν_{N-H} , będącym atrybutem protonów nie wymienionych w czasie rozcieńczenia izotopowego próbki duterem, jest jakościowo podobny do efektu temperaturowego dostrzeganego w widmach podczerwonych związku czystego izotopowo. Z kolei pasmo deutronowych drgań rozciągających ν_{N-D} charakteryzuje się niezwykle prostą strukturą subtelną. Wobec tego nie można zaobserwować w tym przypadku istotnego wpływu zmian temperatury, różnicującego to pasmo na dwie gałęzie spektralne.

4.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego dla pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

Przedstawione wyniki dowodzą, iż rozcieńczenie izotopowe w stosunkowo niewielkim stopniu wpływa na kształt *szczątkowego* pasma ν_{N-H} w widmach kryształów, w szerokim zakresie zmienności stopni wymiany izotopowej H/D. W przypadku dużego nadmiaru deutronów w sieci mostków wodorowych i w związku z tym, znacznego deficytu protonów, zanikają różnice pomiędzy pasmami w widmach spolaryzowanych, zmierzonych dla różnych ścian kryształu (*bc* i *ab*), co można tłumaczyć stosunkowo słabymi oddziaływaniami ekscytonowymi pomiędzy niektórymi wiązaniami wodorowymi w komórce elementarnej. Oddziaływania te ulegają zanikowi wraz ze wzrostem stopnia koncentracji deutronów w mostkach wodorowych. *Szczątkowe* pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} (dla obydwu ścian krystalograficznych) w dalszym ciągu posiada dwugałęziową strukturę subtelną, a także podstawowe efekty dichroizmu liniowego w tych pasmach, w porównaniu z własnościami, odpowiadających im widm dla pasm ν_{N-H} izotopowo czystych kryształów. W całym zakresie częstości pasma *szczątkowego* ν_{N-H} , dla danej komponenty widma spolaryzowanego, w dalszym ciągu obserwuje się identyczne własności polaryzacyjne i efekty wpływu zmian temperatury.

Pasmo ν_{N-D} , w porównaniu z pasmem ν_{N-H} , posiada znacznie bardziej zredukowaną strukturę subtelną, charakteryzującą się jego dużym zwężeniem, w stosunku do kształtu pasma ν_{N-H} . Pasmo ν_{N-D} jest praktycznie ograniczone do jednej wąskiej, intensywnej linii, podczas gdy pasmo ν_{N-H} jest szerokie, z bogato wykształconą strukturą subtelną, na którą składa się ponad 5 linii. Pasmo deuteronowych drgań rozciągających wykazuje jakościowo podobne efekty wpływu zmian temperatury i efekty dichroizmu liniowego, co pasmo ν_{N-H} .

4.5.4. Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm szczątkowych ν_{N-H} i ν_{N-D}

Interpretacja jakościowa widm wiązania wodorowego w kryształach *N*-metylotioacetamidu znajduje odzwierciedlenie w wynikach obliczeń kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , przeprowadzonych w oparciu o teorię *silnego sprzężenia*, dla modelu centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych $N-H \cdots S$. Ponadto należy zaznaczyć, iż na podstawie przeprowadzonych obliczeń nie można idealnie odtworzyć kształtu symulowanego pasma, albowiem powyższy model jest modelem stosunkowo uproszczonym. Aczkolwiek dotychczas nie opracowano lepszego modelu.

W ramach teorii *silnego sprzężenia* kształt pasma ν_{N-H} , dla dimeru wiązań wodorowych, zależy od trzech parametrów sprzężenia: parametru dystorsji b_H i parametrów oddziaływania rezonansowego C_0 i C_I [109, 152].

- Parametry C_0 i C_I to współczynniki rozwinięcia całki oddziaływania rezonansowego względem współrzędnych normalnych drgań o niskiej częstotliwości $\nu_{N \cdots S}$. Opisują one wzajemne oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi w dimerze. Ponadto parametr C_0 określa rozszczepienie składowych pasma ν_{N-H} w widmie podczerwonym, związanych z przejściami do stanów o różnej symetrii drgań protonowych [108, 109, 153], z kolei parametr C_I związany jest ze zróżnicowaniem szerokości składowych pasma ν_{N-H} . Zgodnie z założeniami teorii *silnego sprzężenia*, wartości parametrów oddziaływania rezonansowego, przy odtwarzaniu kształtu pasma ν_{N-D} , ulegają zmniejszeniu od 1 do $\sqrt{2}$ razy.

$$C = C_0 + C_I Q_I$$

Q_1 – współrzędna pełnosymetryczna drgań rozciągających o niskiej częstotliwości w dimerze wiązań wodorowych, przedstawiona w postaci:

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

- Parametr dystorsji b_H charakteryzuje zmianę w geometrii równowagowej mostków wodorowych N...S, zachodzącą w wyniku wzbudzenia wysokoenergetycznych protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} . Związany jest on z szerokością pasma ν_{N-H} w widmie zasocjowanych mostków wodorowych. Wartość parametru dystorsji b_D dla pasma ν_{N-D} , zgodnie z założeniami teorii *silnego sprzężenia*, jest $\sqrt{2}$ razy mniejsza od parametru b_H . Jest to rezultat wpływu masy drgającego atomu wodoru w mostku wodorowym na szerokość połówkową pasma wiązania wodorowego w podczerwieni.

$$b_H = \sqrt{2} \ b_D$$

Wyliczone kształty konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , w ramach modelu *silnego sprzężenia*, są generowane przez pełnosymetryczne drgania protonów (tzw. drgania w *fazie*) i niepełnosymetryczne drgania protonów (tzw. drgania w *przeciw-fazie*). Obydwa drgania są anharmonicznie sprzężone z niskoenergetycznymi drganiami $\nu_{N...S}$, rozciągającymi mostki wodorowe N...S. W wyniku wzbudzenia protonowego rozciągającego drgania pełnosymetrycznego o symetrii A_g powstaje długofalowa gałąź pasma ν_{N-H} . Przejście to pozornie powinno być zabronione regułami symetrii, jednakże pozwala się ono w centrosymetrycznym dimerze, poprzez dynamiczne sprzężenia wibronowe [128]. Z kolei krótkofalowa gałąź pasma ν_{N-H} wygenerowana jest przez dozwolone regułami symetrii przejście do stanu A_u niepełnosymetrycznych rozciągających drgań protonowych w centrosymetrycznym dimerze i charakteryzuje się większą intensywnością integralną, w stosunku do gałęzi generowanej przez przejścia zabronione.

Rezultaty obliczeń modelowych, odtwarzających, w sposób ilościowy, kształty konturów *szczątkowych* pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, zaprezentowano kolejno na Rys. 4.15 i 4.16.

Z obliczeń modelowych i analizy widm wynika jednoznacznie, iż jednostką strukturalną, odpowiedzialną za generowanie widm podczerwonych wiązań wodorowych N-metylotioacetamidu, są centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych. Czyli w komórce elementarnej kryształu, najsilniejsze sprzężenie ekscytonowe, wibracyjne dotyczy par wiązań wodorowych, połączonych ze sobą operacją centrum symetrii, gdzie każdy mostek wodorowy należy do innego, translacyjnie nierównocennego łańcucha zasocjowanych molekuł. Najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, w badanych kryształach N-metylotioacetamidu, zachodzą między wiązaniami wodorowymi sąsiadującymi względem siebie *bocznie* – *side-to-side*, obejmując lokalne centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, utworzone pomiędzy dwoma sąsiadującymi łańcuchami zasocjowanych molekuł w jednej komórce elementarnej. Przyjmując tylko taki model sprzężenia można odtworzyć ilościowo widma wiązania wodorowego i deuterowego w kryształach badanego związku.

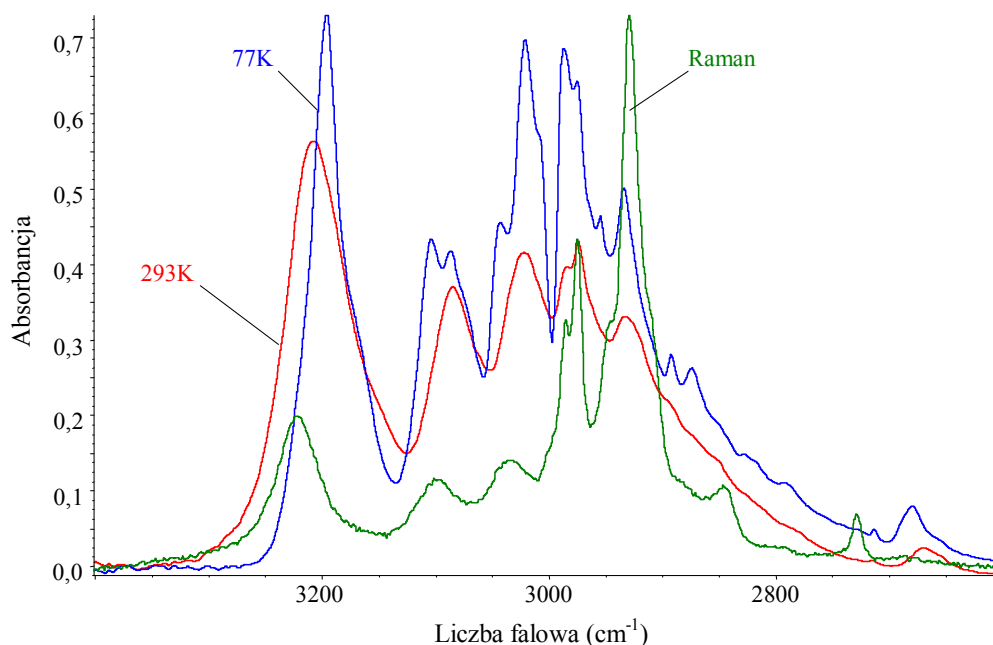
4.5.5. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D*

Przeprowadzona analiza spolaryzowanych widm podczerwonych kryształów N-metylotioacetamidu rozcieńczonych izotopowo deuterem, wsparta obliczeniami modelowymi, umożliwiła stwierdzić nietypowe zachowanie spektralne badanych kryształów. Wraz ze wzrostem stopnia rozcieńczenia izotopowego próbki deuterem obserwowana jest daleko idąca niezmiennosc struktury subtelnej konturów pasm protonowych drgań rozciągających. W *szczątkowych* pasmach ν_{N-H} , efekty dichroizmu liniowego i efekty temperaturowe są podobne do efektów dostrzegalnych w widmach, zmierzonych dla próbek czystych izotopowo. Ponadto podobne efekty spektralne obserwuje się, zarówno w zakresie częstości *szczątkowego* pasma ν_{N-D} , gdy jedynie nieznaczna ilość protonów została wymieniona na deuterony w obrębie mostków wodorowych (80% H i 20% D) (ściana *ab* Rys. 4.9a i Rys. 4.9b; ściana *bc* Rys. 4.10a i Rys. 4.10b), jak i w paśmie ν_{N-D} dla próbek o znacznie wyższym stopniu wymiany izotopowej H/D (20% H i 80% D) (ściana *ab* Rys. 4.7a i Rys. 4.7b; ściana *bc* Rys. 4.8a i Rys. 4.8b),

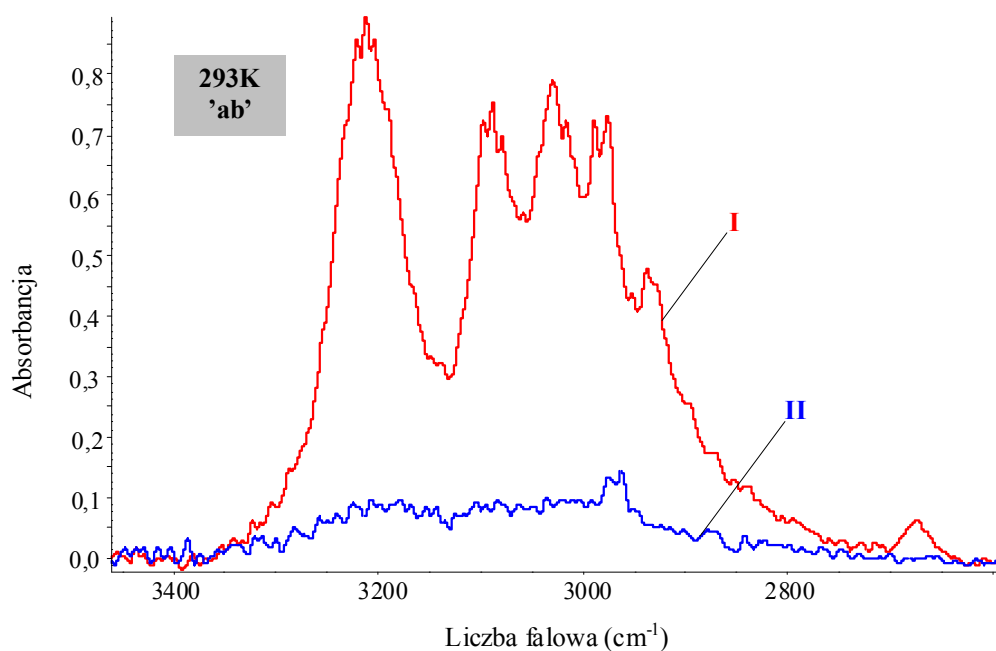
Omówiona wyżej charakterystyka *szczątkowych* pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających dowodzi faktu zachodzenia procesów

samoorganizacji izotopowej H/D w sieci wiązań wodorowych, w kryształach *N*-metylotioacetamidu rozcieńczonych izotopowo. Podstawową przyczyną tych efektów jest nowo odkryty mechanizm *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych kryształu, których wynikiem jest nielosowy rozkład protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe [129]. Po wprowadzeniu do próbki deuteru następuje grupowanie się identycznych izotopów wodoru w centrosymetrycznych dimerach wiązań wodorowych, występujących między translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych, w komórce elementarnej kryształu. Takie rozmieszczenie protonów i deuteronów w sieci krystalicznej sprawia, że możliwe są wibracyjne oddziaływania ekscytonowe między wiązaniami o identycznych izotopach wodoru w mostkach wodorowych, sąsiadujących ze sobą. *Boczne* zachodzenie oddziaływań ekscytonowych sprawia, iż kryształ *N*-metylotioacetamidu generuje widma podczerwone, charakterystyczne dla cyklicznych, centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych.

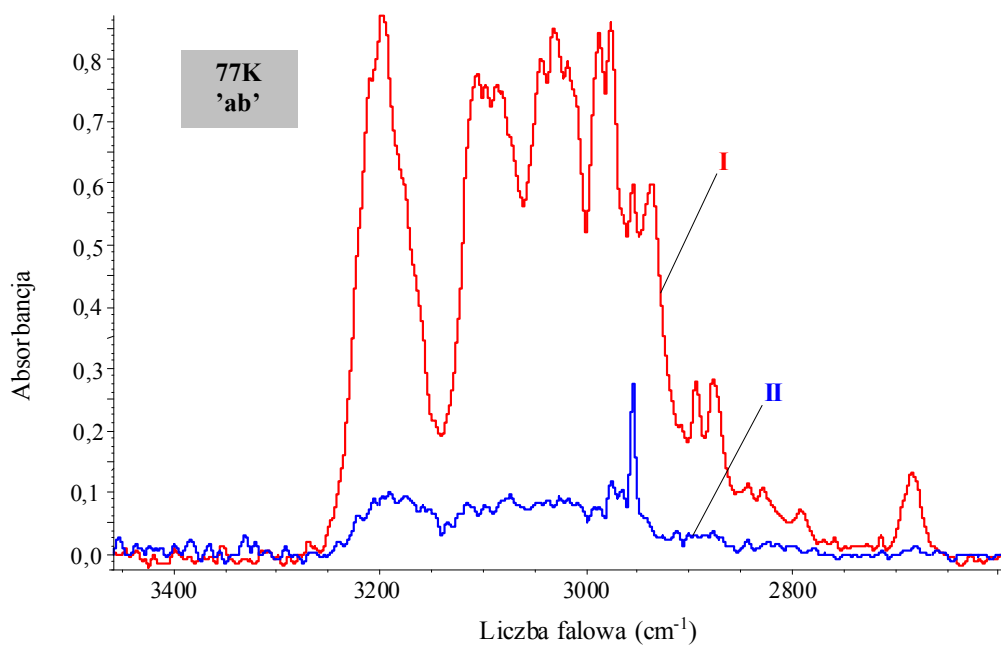
4.6. Widma podczerwone *N*-metylotioacetamidu



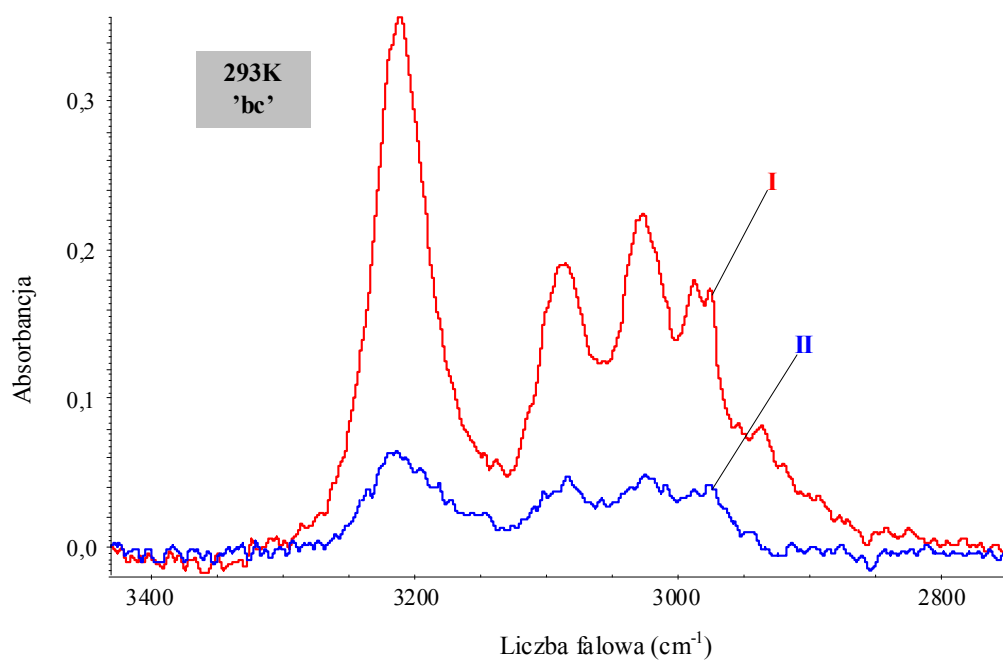
Rys. 4.4. Widmo w podczerwieni *N*-metylotioacetamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} .



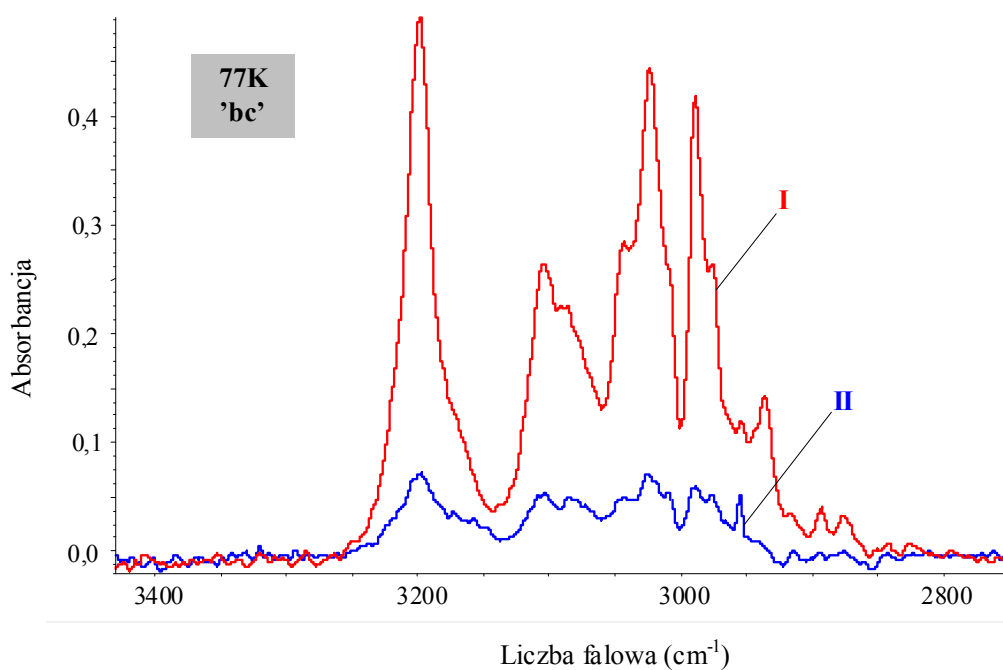
Rys. 4.5a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



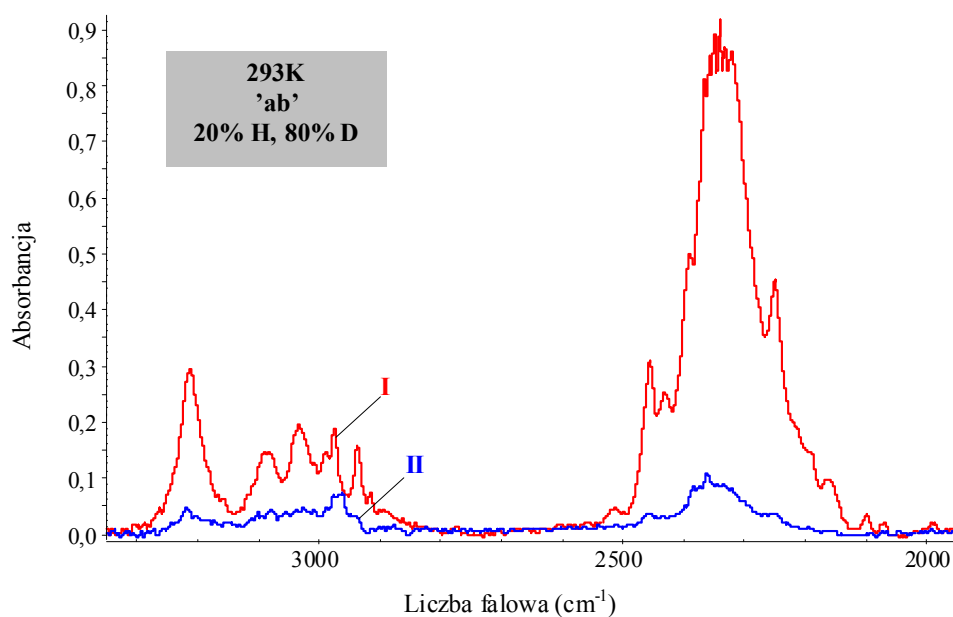
Rys. 4.5b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



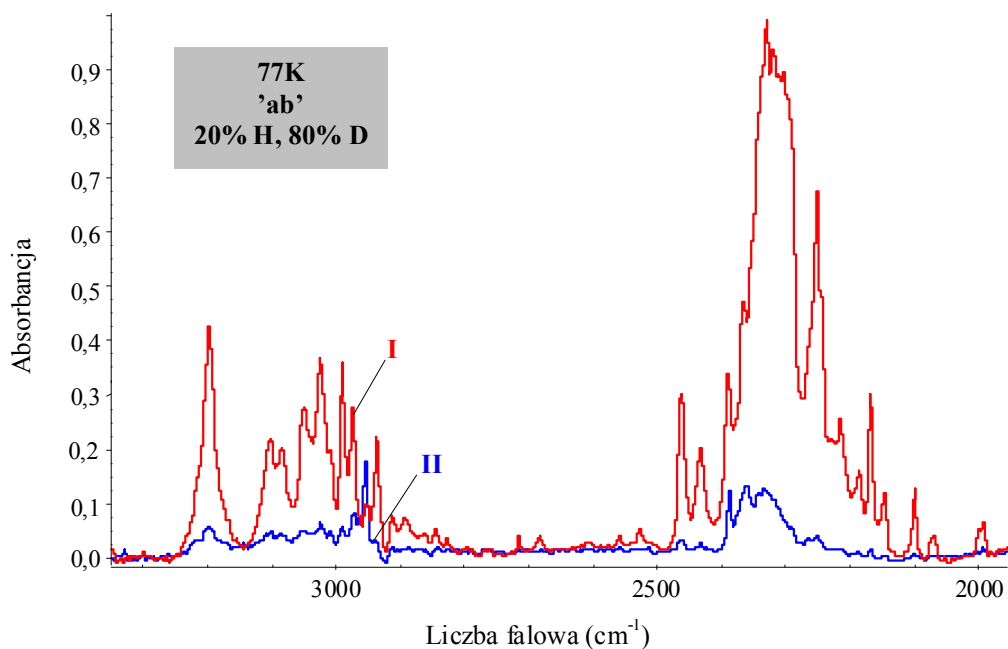
Rys. 4.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



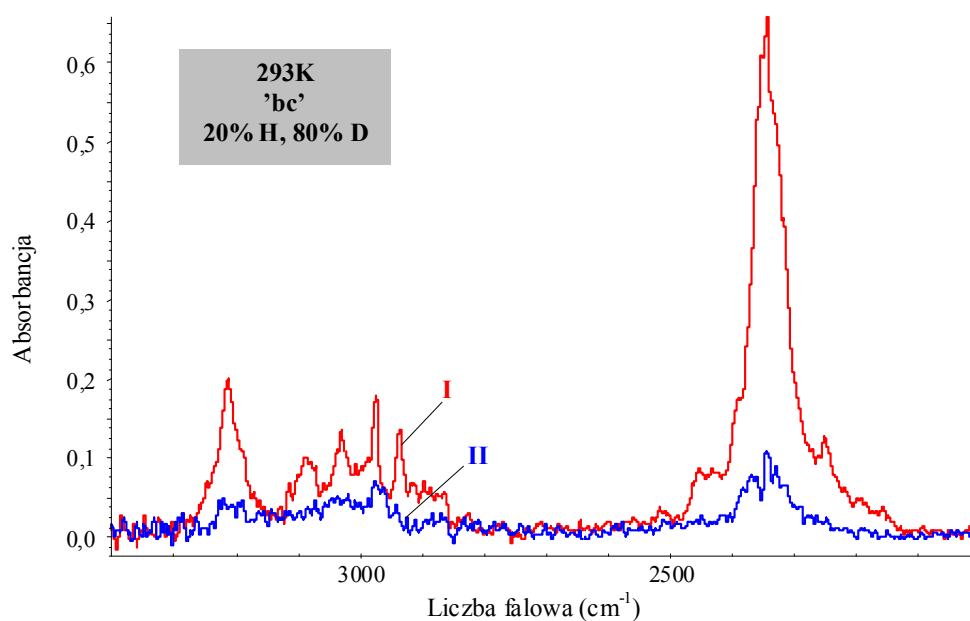
Rys. 4.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



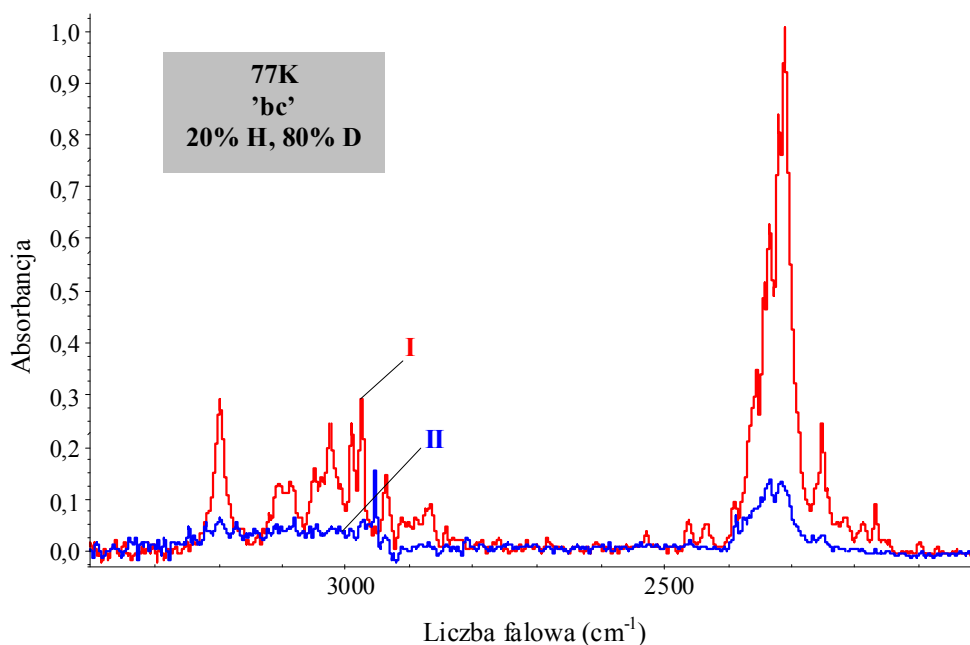
Rys. 4.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H, 80% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



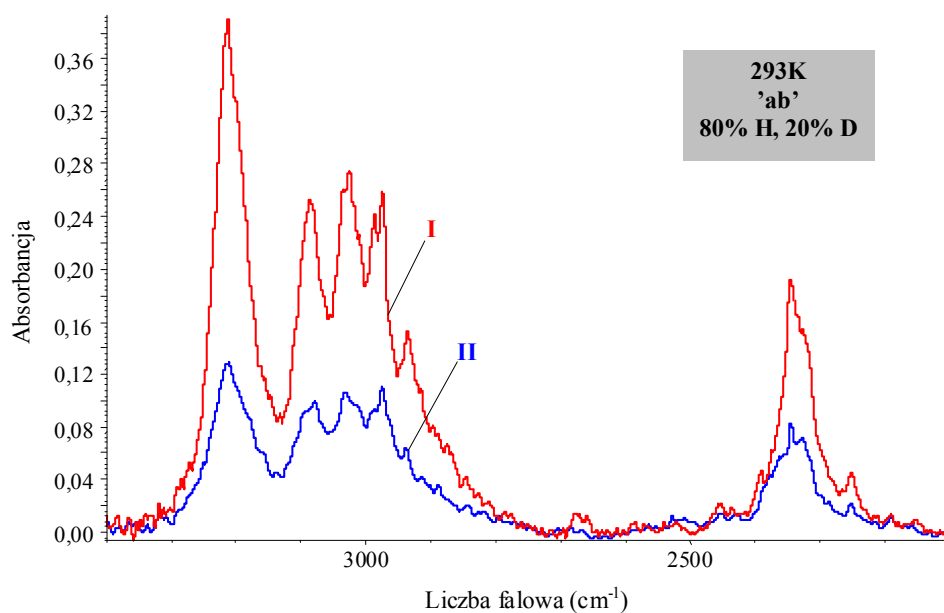
Rys. 4.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H, 80% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



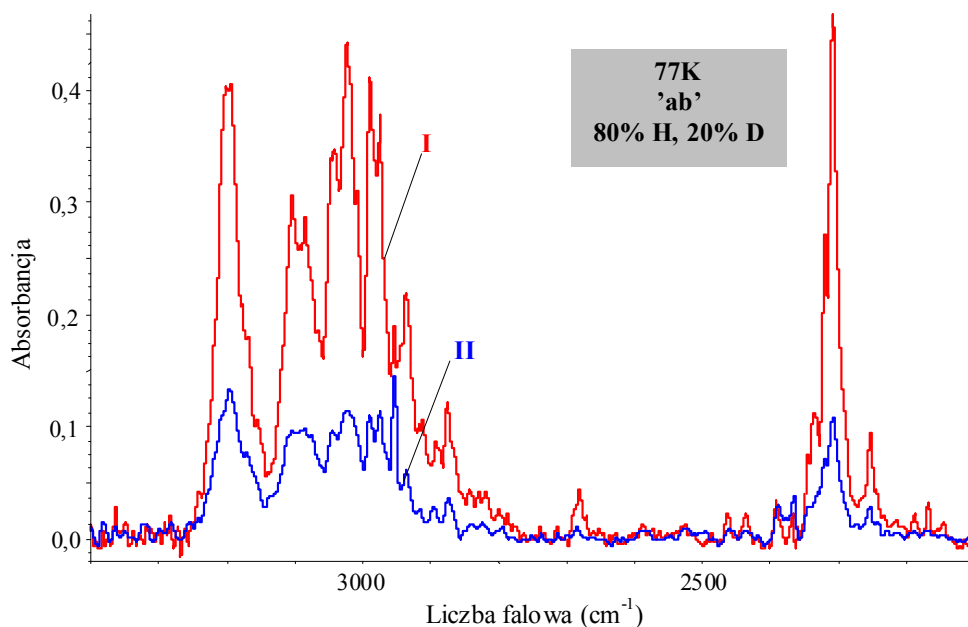
Rys. 4.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H, 80% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



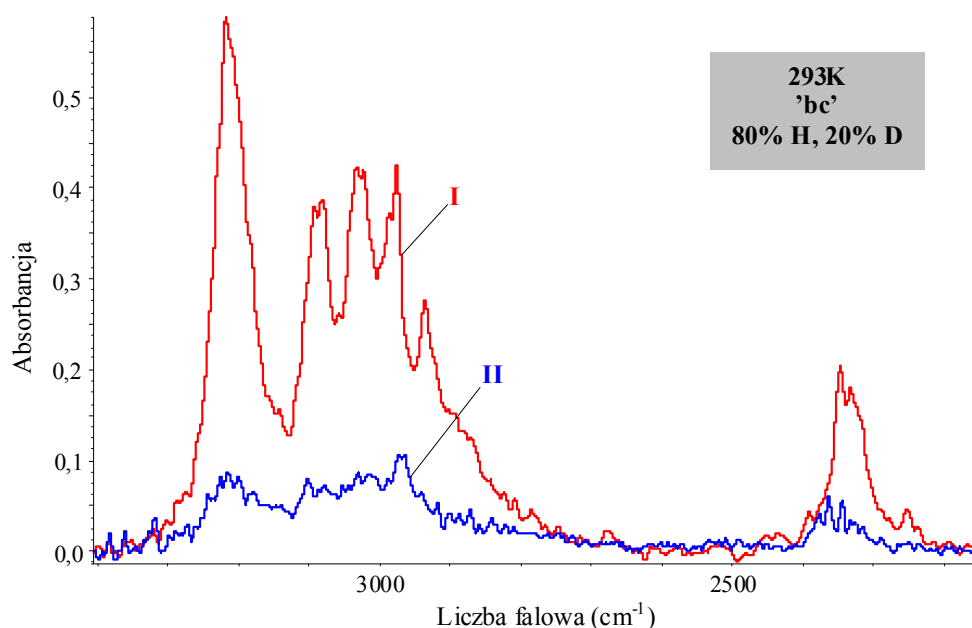
Rys. 4.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H, 80% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



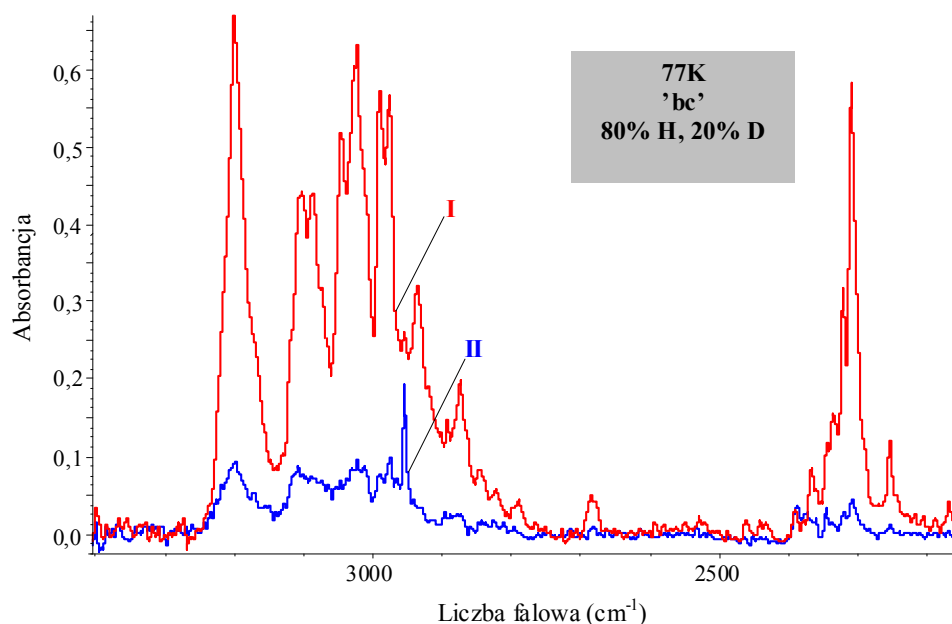
Rys. 4.9a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (80% H, 20% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



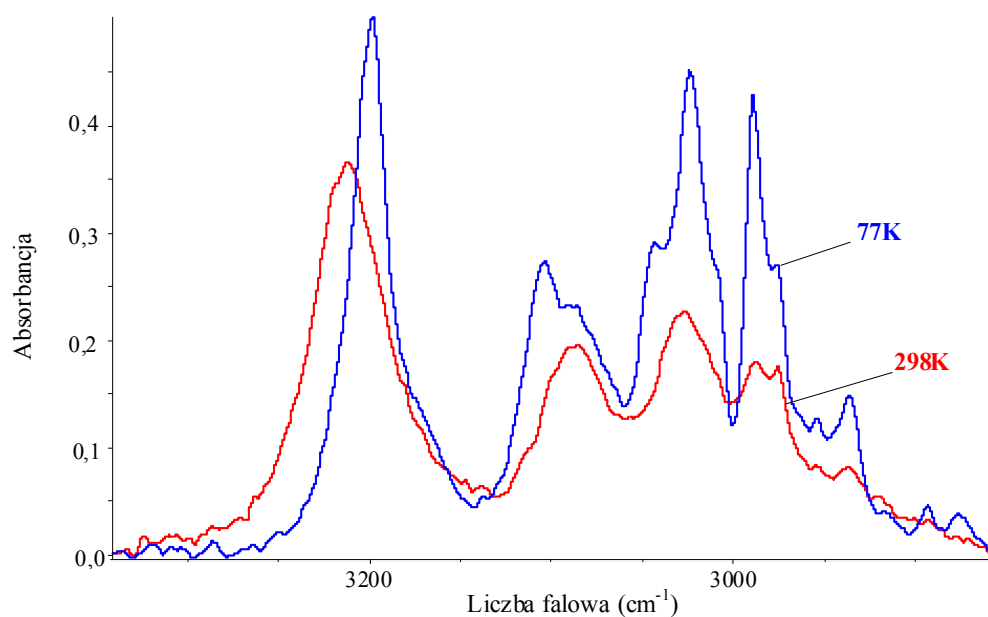
Rys. 4.9b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (80% H, 20% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



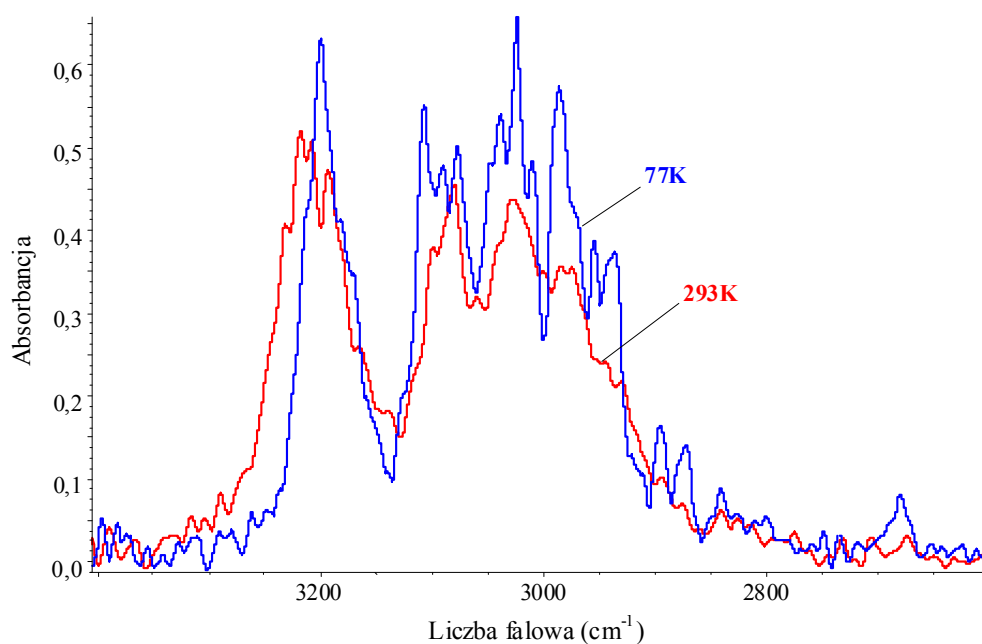
Rys. 4.10a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (80% H, 20% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



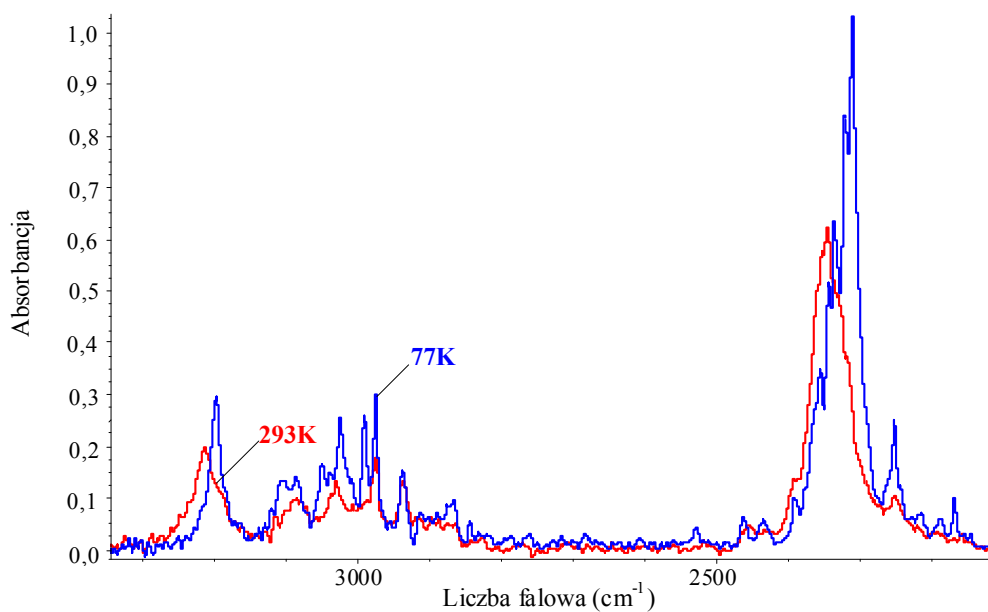
Rys. 4.10b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (80% H, 20% D) *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



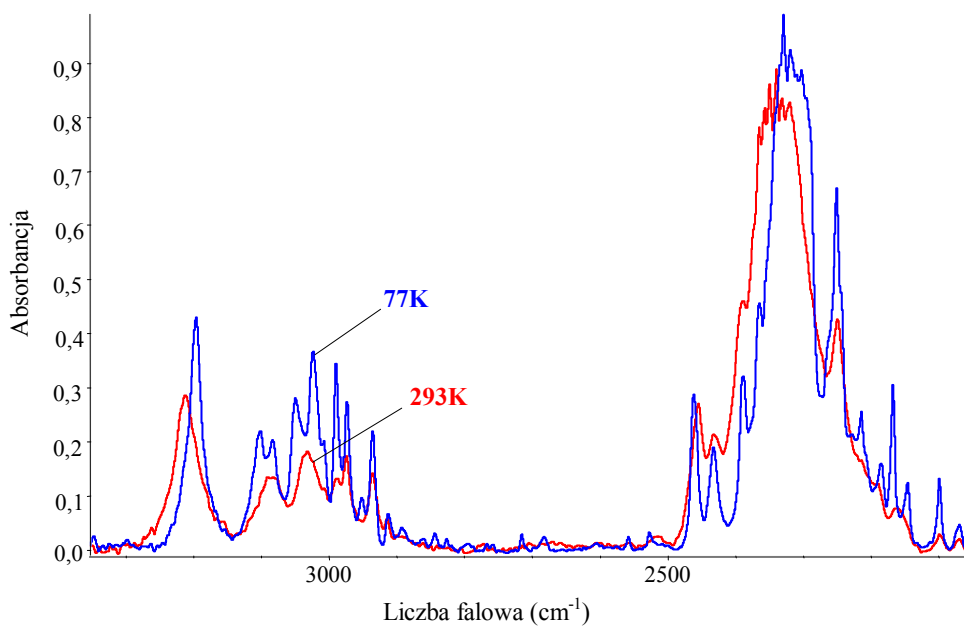
Rys. 4.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-metylorioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



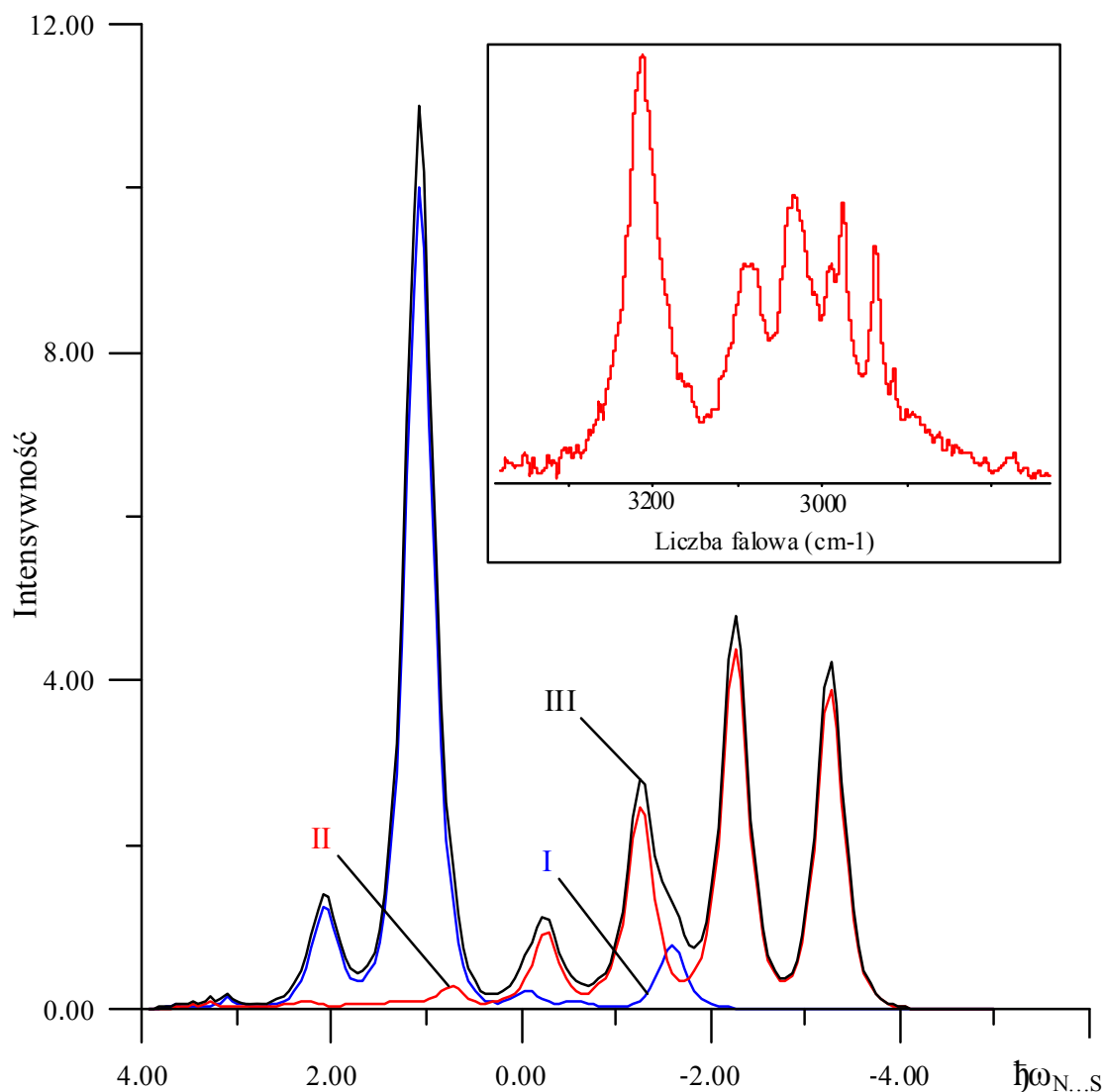
Rys. 4.12. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-metylorioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



Rys. 4.13. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



Rys. 4.14. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-metylotioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



Rys. 4.15. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-H} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone przez symetrię;

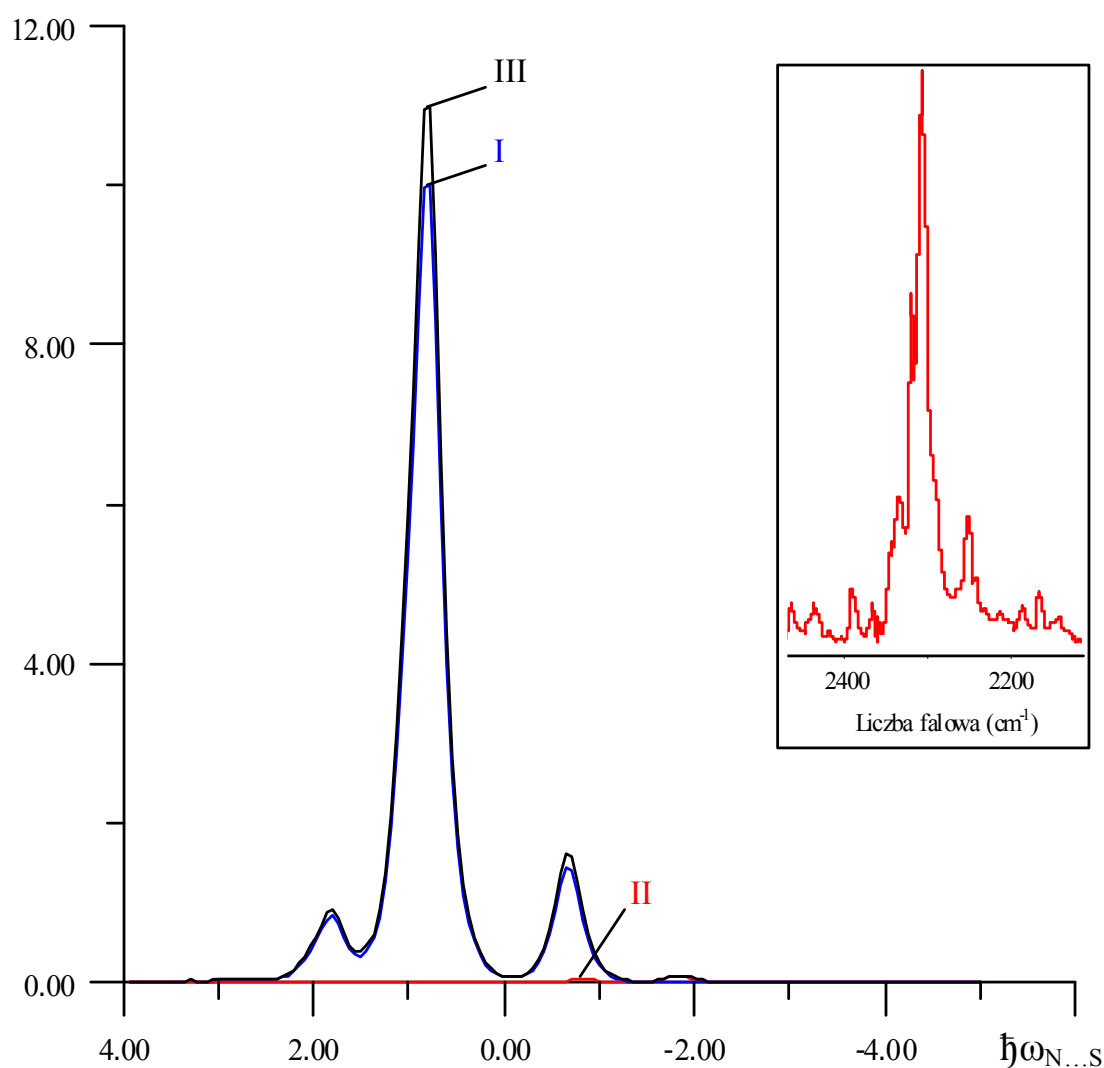
II – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_H=1.0$; $C_0=1.5$; $C_1=-0.5$; $F^+=1.0$; $F^-=1.0$; $\Omega_{N...S}=65\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-H} widma eksperymentalnego.



Rys. 4.16. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-D} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo odpowiadające za przejścia dozwolone przez symetrię;

II – pasmo odpowiadające za przejścia zabronione przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_D=0.4$; $C_0=1.1$; $C_I=-0.2$; $F^+=1.0$; $F^-=0.0$; $\Omega_{N...S}=65\text{cm}^{-1}$.

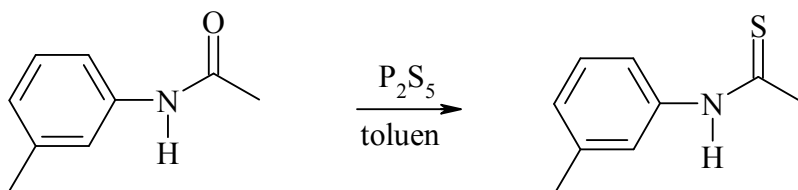
Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-D} widma eksperymentalnego.

5. N-(m-Tolylo)tioacetamid

5.1. Synteza N-(m-tolylo)tioacetamidu

N-(m-Tolylo)tioacetamid jest kolejnym związkiem komercyjnie niedostępnym, wobec tego również przeprowadzono jego syntezę.



Schemat 5.1.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 1.03 g (0.007 mola) 3'-metyloacetanilidu i 3.45 ml metylobenzenu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 75°C, a zawartość kolby poddano nieustannemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Gdy uzyskano żądaną temperaturę, do mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1 h dodawano małymi porcjami, bardzo dokładnie roztartego, 0.31 g (0.001 mola) pięciosiarczku fosforu. Po dodaniu ostatniej porcji P₂S₅ kontynuowano ogrzewanie zawartości kolby jeszcze przez 2.5 godziny, ciągle mieszając i utrzymując temperaturę 75°C. Otrzymano gęstą mieszaninę reakcyjną, którą następnie przelano do krystalizatora i pozostawiono pod dygestorium, a zapieczoną na dnie kolby masę ekstrahowano kilkoma porcjami etanolu. Po upływie sześciu dni uzyskano surowy produkt, który kilkakrotnie krystalizowano z etanolu, a następnie suszono na powietrzu. W reakcji powstało 0.78 g żółtego osadu o temperaturze topnienia 43–44°C (literaturowa temperatura topnienia 42–43°C [154]). Wydajność reakcji wyniosła 70%.

5.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

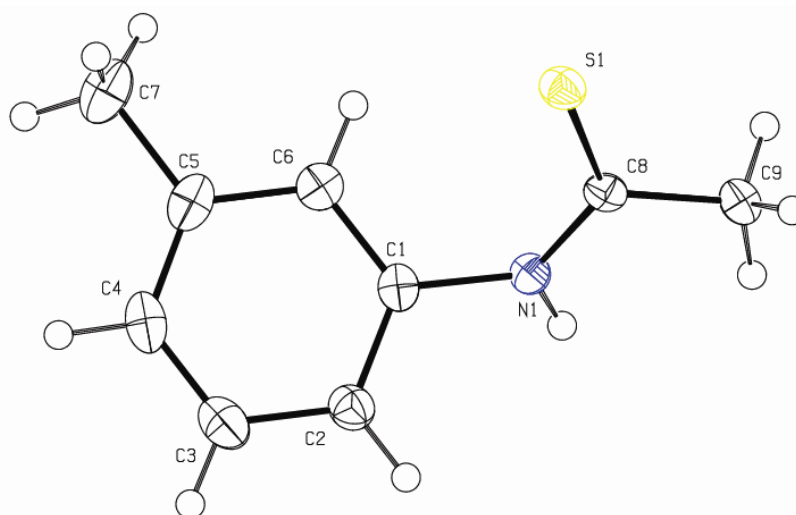
Struktura krystalograficzna N-(m-tolylo)tioacetamidu, podobnie jak struktura krystaliczna N-metylotioacetamidu, nie została uprzednio określona.

Kryształy badanego układu, odpowiednie do badań dyfraktograficznych, uzyskano po około dwuletnich próbach ich hodowli. Największą trudność stanowił przede wszystkim właściwy dobór rozpuszczalnika organicznego oraz warunków wzrostu monokryształu, albowiem szereg zastosowanych rozpuszczalników organicznych pozwalał jedynie otrzymać bardzo drobne kryształy.

Hodowlę kryształów *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu prowadzono w krystalizatorze przesłoniętym szkiełkiem zegarkowym, umożliwiającym sukcesywne odparowywanie mieszaniny rozpuszczalników. Roztwór badanej substancji, zbliżony do roztworu nasyconego, przygotowano poprzez wcześniejsze rozpuszczenie *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu w mieszaninie acetonu i eteru naftowego (2:1 v/v), a następnie doprowadzono go do stanu lekkiego przesycenia przez stopniowe odparowywanie rozpuszczalników. Po upływie jednego miesiąca hodowli w temperaturze około 4°C uzyskano kryształy, w postaci długich żółtych igieł, odpowiednie do zbadania ich struktury metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

5.3. Struktura krystaliczna *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu

Struktura krystalograficzna *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu została zmierzona przez dr hab. Joachima Kusza w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, z wykorzystaniem dyfraktometru Xcalibur 3 CCD Oxford Diffraction. Na Rys. 5.1 przedstawiono budowę molekuly *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu.

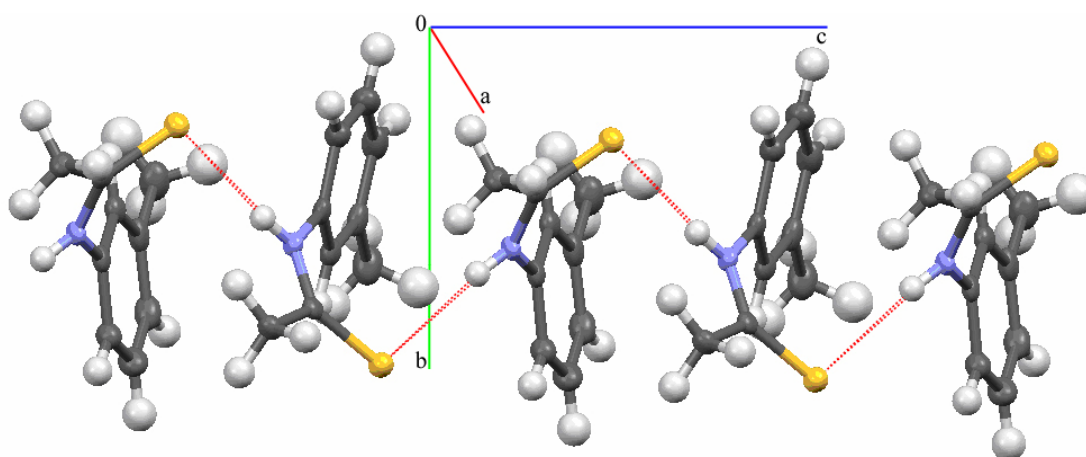


Rys. 5.1. Struktura cząsteczkowa *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu w kryształach.

Analiza struktury kryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazała, iż związek ten należy do układu jednoskośnego i grupy przestrzennej $P2_1/c$, zatem do klasy krystalograficznej $2/m$, będącej holodrią układu jednoskośnego. Parametry komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 100K, mają następujące wartości: $a = 16.023(3) \text{ \AA}$, $b = 6.9877(14) \text{ \AA}$, $c = 8.0670(16) \text{ \AA}$, z kolei kąty pomiędzy osiami krystalograficznymi wynoszą odpowiednio: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.35(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Objętość komórki elementarnej jest równa $878.8(3) \text{ \AA}^3$ [155].

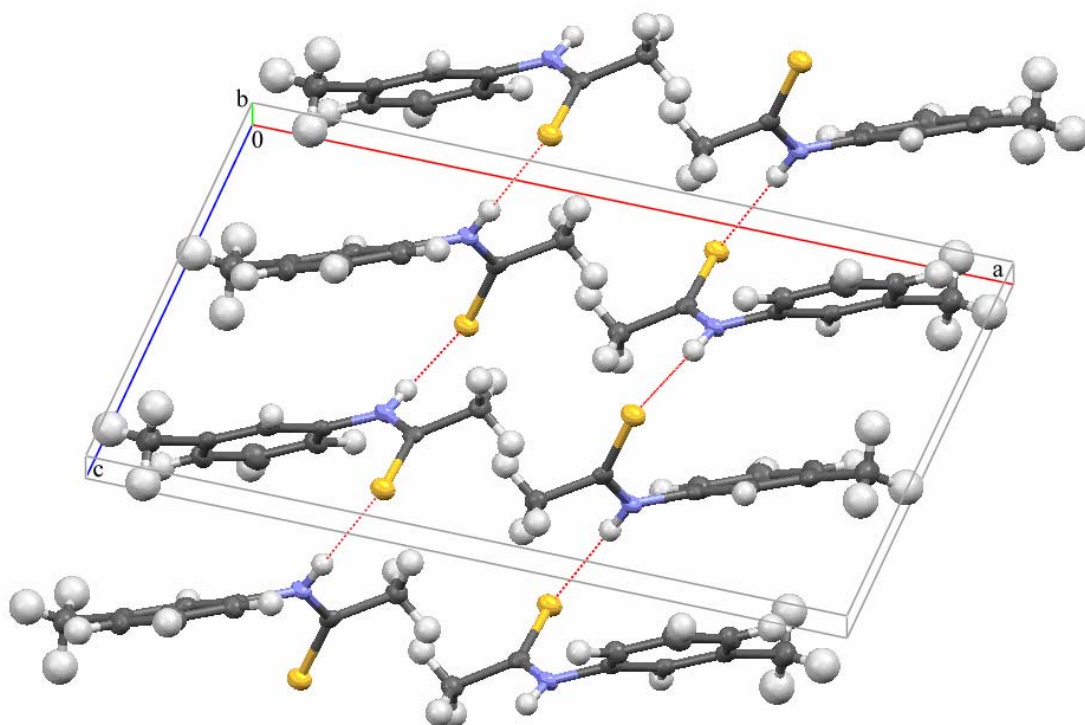
Molekuły *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu w kryształach połączone są poprzez mostki wodorowe $N-H \cdots S$, tworząc nieskończenie długie, zyg-zakowate łańcuchy, biegnące równoległe wzdłuż osi krystalicznej c . Długość mostka wodorowego ma wartość $3.3233(14) \text{ \AA}$, a wiązań $H \cdots S$ i $N-H$ odpowiednio $2.560(16) \text{ \AA}$ i $0.808(15) \text{ \AA}$.

Fragment łańcucha, utworzonego przez wiązania wodorowe $N-H \cdots S$, przechodzącego przez komórkę elementarną, przedstawiony w płaszczyźnie bc , obrazuje Rys. 5.2.



Rys. 5.2. Fragment łańcucha mostków wodorowych w sieci krystalicznej *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu.

W komórce elementarnej znajdują się cztery translacyjnie nierównocenne cząsteczki badanego związku ($Z=4$), należące do dwóch różnych łańcuchów, przechodzących przez daną komórkę elementarną. Rzut na komórkę elementarną *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, ilustrujący rozmieszczenie łańcuchów, utworzonych poprzez międzycząsteczkowe oddziaływania $N-H \cdots S$, pokazuje Rys. 5.3.



Rys. 5.3. Komórka elementarna kryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu. Widok wzdłuż kierunku $[010]$.

5.4. Wyniki pomiarów widm kryształów *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu

5.4.1. Badania wstępne

Wstępne badania objęły pomiary widm polikrystalicznych próbek *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu w pastylkach KBr, w temperaturze pokojowej (293K) i temperaturze ciekłego azotu (77K). Na Rys. 5.4 przedstawiono widma polikrystalicznych próbek badanego związku, zmierzonych techniką pastylek KBr, w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających. Ponadto na tym samym rysunku zamieszczono widmo Ramana, które umożliwiło dokładne sprecyzowanie linii spektralnych, pochodzących od drgań ν_{C-H} . Porównanie widm *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, w dwóch różnych temperaturach, ukazuje znaczny wpływ temperatury na strukturę widma, jak również na względną intensywność poszczególnych gałęzi. Szerokie pasmo ν_{N-H} złożone jest z dwóch gałęzi spektralnych, różniących się strukturą subtelną, które odmiennie ewoluują wraz z obniżeniem

temperatury. Zaobserwowano silny wzrost intensywności gałęzi długofalowej, leżącej po stronie niższych częstości, w porównaniu z intensywnością gałęzi krótkofalowej, która leży po stronie wyższych częstości. Ponadto należy zaznaczyć, iż intensywność gałęzi krótkofalowej nieznacznie wzrasta podczas obniżania temperatury próbki, w warunkach eksperymentu.

5.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu

Kontynuacja badań własności spektralnych *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu polegała na zarejestrowaniu szeregu spolaryzowanych widm w zakresie podczerwieni, monokryształów związku czystego izotopowo oraz po jego częściowej wymianie izotopowej H/D. Eksperyment prowadzono w szerokim zakresie temperatur z wykorzystaniem światła spolaryzowanego. Kryształy *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu w warunkach krystalizacji ze stopu, mogą rozwijać dwie różne ściany krystalograficzne, mianowicie ścianę *bc* lub ścianę *ac*.

Na Rys. 5.5*a* (ściana *bc*) oraz Rys. 5.6*a* (ściana *ac*), przedstawiono widma w zakresie częstości pasma ν_{N-H} dla związku czystego izotopowo, zmierzone dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora elektrycznego promieniowania podczerwonego, w temperaturze 293K. Natomiast analogiczne spolaryzowane widma *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, otrzymane w temperaturze 77K, zmierzone również w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , zamieszczono odpowiednio na Rys. 5.5*b* (ściana *bc*) i na Rys. 5.6*b* (ściana *ac*).

Spolaryzowane widma rozcieńczonego izotopowo *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, których pomiaru dokonano w temperaturze pokojowej, w zakresie częstości pasm *szczętkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} , obrazuje kolejno Rys. 5.7*a* (ściana *bc*) i Rys. 5.8*a* (ściana *ac*), natomiast widma zmierzone w temperaturze ciekłego azotu, w tym samym zakresie częstości, przedstawiono na Rys. 5.7*b* (ściana *bc*) i Rys. 5.8*b* (ściana *ac*).

Widma IR, ukazujące wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , czystego izotopowo *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, zamieszczono na Rys. 5.9 (ściana *bc*) i na Rys. 5.10 (ściana *ac*). Z kolei Rys. 5.11 (ściana *bc*) i Rys. 5.12 (ściana *ac*) obrazują zależność temperaturową widm krystalicznych w zakresie częstości *szczętkowych* pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} .

5.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych

5.5.1. Efekty polaryzacyjne w widmach N-(m-tolylo)tioacetamidu

Analiza spolaryzowanych widm kryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , pozwala stwierdzić, iż efekty dichroizmu liniowego, dla obydwu rozwiniętych ścian krystalograficznych (bc i ac), różnicują własności polaryzacyjne obydwu gałęzi składowych tego pasma. Powyższe efekty zależą od orientacji wektora elektrycznego E wiązki światła podczerwonego względem sieci mostków wodorowych w kryształ N-(m-tolylo)tioacetamidu. Przy orientacji wektora elektrycznego E wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, tj. równolegle do osi krystalograficznej c , zarówno dla ściany ac , jak i bc , rejestruje się najbardziej intensywną składową widma podczerwonego. Natomiast dla orientacji wektora E , prostopadłej do tego kierunku, za każdym razem rejestrowana jest wyraźnie słabsza komponenta pasma ν_{N-H} , odpowiednio dla ściany bc , wzdłuż osi b i ściany ac wzdłuż osi a . Z porównania względnych intensywności gałęzi spektralnych, tworzących pasmo ν_{N-H} , gałęzi długo- i krótkofalowej, wynika jednoznacznie, iż obie gałęzie nie w pełni proporcjonalnie zmieniają intensywność dla różnych orientacji wektora elektrycznego wiązki światła spolaryzowanego. Gałąź leżąca przy niższych częstościach charakteryzuje się większą intensywnością oraz bardziej zwartą strukturą subtelną, z kolei gałąź krótkofalowa cechuje się niższą intensywnością.

Analizując własności polaryzacyjne w zakresie gałęzi długofalowej zauważono występowanie relatywnie słabego efektu *rozszerzenia Davydowa*, wynoszącego około 12 cm^{-1} , Rys. 5.13.

Pasmo *szczątkowe* ν_{N-H} , generowane przez pozostałe, nie wymienione na deuter protony w mostkach wodorowych, także składa się z dwóch gałęzi spektralnych o zbliżonych własnościach polaryzacyjnych, podobnie jak składowe pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} dla próbki czystej izotopowo.

Spolaryzowane widma monokryształów badanego związku wykazują złożone efekty dichroizmu liniowego, w zakresie częstości pasma ν_{N-D} , podobne do efektów obserwowanych w obszarze *szczątkowego* pasma ν_{N-H} . Struktura subtelna pasma ν_{N-D} ma postać wąskiego dubletu i jest znacznie uproszczona, w porównaniu z szerokim pasmem ν_{N-H} . Częstość pasma ν_{N-D} powiązana jest relacją 1.35 z gałęzią leżącą w zakresie niskich częstości pasma ν_{N-H} , co wyraża typowy efekt izotopowy H/D w

spektroskopii oscylacyjnej w zakresie podczerwieni [11, 74, 127, 156]. Efekty dichroizmu liniowego różnicują między sobą własności polaryzacyjne obydwu komponent struktury dubletu pasma deuteronowych drgań rozciągających, a względne intensywności części składowych tegoż pasma różnią się, w zależności od uzyskanej formy monokryształu. Zróżnicowanie kształtów analizowanego pasma ν_{N-D} , zarówno dla rozwiniętej ściany krystalograficznej *ac*, jak i *bc* monokryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu, świadczy o wpływie na widma podczerwone efektów *rozszerzenia Davydowa*, będących rezultatem wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych w ramach łańcuchów wiązań wodorowych, Rys. 5.14.

5.5.2. Efekty temperaturowe

Obserwowane w spolaryzowanych widmach kryształu N-(m-tolylo)tioacetamidu efekty wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasma ν_{N-H} są jakościowo porównywalne do efektów temperaturowych, dostrzegalnych dla próbki polikrystalicznej. Wraz z obniżeniem temperatury poszczególne składowe pasma ν_{N-H} (gałęzie spektralne), dla dwóch różnych rozwiniętych ścian krystalograficznych, ewoluują odmiennie. W części długofalowej (2800–3070 cm^{-1}) widoczny jest znaczny wzrost intensywności, podczas gdy gałąź krótkofalowa (3070–3320 cm^{-1}) w mniejszym stopniu wykazuje czułość na zmiany temperatury. Ponadto należy zaznaczyć, iż wzrost intensywności dla obydwu składowych pasma protonowych drgań rozciągających nie jest idealnie proporcjonalny.

W podobny sposób temperatura wpływa na strukturę subtelną i rozkład intensywności gałęzi spektralnych *szczątkowego* pasma ν_{N-H} N-(m-tolylo)tioacetamidu, po rozcieńczeniu izotopowym H/D. W paśmie *szczątkowym* ν_{N-H} , podczas chłodzenia kryształu, obserwowany jest wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej i nieznaczny wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej. Natomiast wpływ obniżenia temperatury na strukturę subtelną pasma ν_{N-D} , zarówno dla wyhodowanej ściany *ac*, jak i *bc*, nie tylko eksponuje i wyostreza strukturę dubletową wąskiego pasma ν_{N-D} , ale i również przejawia się wzrostem intensywności całego pasma ν_{N-D} .

Ponadto analizując spolaryzowane widma podczerwone monokryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu można dostrzec, iż obniżenie temperatury wyostreza linie widmowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D} oraz nieznacznie przesuwają je w stronę niższych

częstości, w konsekwencji temperaturowego *skurczenia* wiązań wodorowych N-H...S w wyniku zmniejszenia amplitud ruchów termicznych atomów w sieci krystalicznej, a przez to wzrostu ich mocy.

5.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach podczerwonych monokryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu

Effekt izotopowy H/D, obserwowany w widmach podczerwonych kryształów badanego związku, zarówno w przypadku ściany krystalicznej *ac*, jak i *bc*, rozcieńczonego izotopowo deuterem, polega na pojawieniu się nowego pasma, położonego przy niższych częstościach i powiązanych z pasmem $\nu_{\text{N-H}}$ relacją 1.35. Pasma to, oznaczone symbolem $\nu_{\text{N-D}}$, odpowiada deuteronowym drganiom rozciągającym mostki wodorowe i charakteryzuje się znacznie mniejszą szerokością w stosunku do pasma $\nu_{\text{N-H}}$.

Rozcieńczenie izotopowe próbek krystalicznych N-(m-tolylo)tioacetamidu deuterem (20% H, 80% D – ściana *bc*, Rys. 5.7*b* i ściana *ac*, Rys. 5.8*b*) prowadzi do stosunkowo niewielkich zmian, obserwowanych w kształcie pasm $\nu_{\text{N-H}}$. Pasma *szczałkowe* $\nu_{\text{N-H}}$, rejestrowane dla obydwu ścian krystalicznych, nadal charakteryzuje się dwugłęziową strukturą subtelną, dalece zbliżoną kształtem do odpowiednich pasm $\nu_{\text{N-H}}$ w widmach monokryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu czystego izotopowo. Ponadto zachowany zostaje identyczny wpływ efektów polaryzacyjnych i temperaturowych na strukturę subtelną pasm *szczałkowych* $\nu_{\text{N-H}}$, w porównaniu z widmami próbek izotopowo czystych.

Opisany powyżej efekt niezmienności zasadniczej struktury subtelnej konturów pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$, będący wynikiem nielosowego rozkładu protonów i deuteronów w sieci mostków wodorowych, znajduje swoje wytłumaczenie w oparciu o mechanizm *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych.

5.5.4. Obliczenia modelowe kształtów konturów *szczątkowych* pasm ν_{N-H} i

ν_{N-D}

Powyższa jakościowa interpretacja widm kryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu znajduje odzwierciedlenie w przeprowadzonych obliczeniach kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , dokonanych w sposób ilościowy, w oparciu o model *silnego sprzężenia* dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych. Przy założeniu powyższego modelu, gałąź krótkofalowa pasma ν_{N-H} odtwarzana jest przez tzw. pasmo *minus*. Pasma to związane jest z zabronionym przez symetrię wzbudzeniem pełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze mostków wodorowych. Zabronione przejście uaktywnia się dzięki wibronowemu mechanizmowi, polegającemu na dynamicznym sprzężeniu ruchów elektronowych z protonowymi drganiami rozciągającymi [128]. Natomiast gałąź długofalowa pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} reprodukowana jest w postaci pasma *plus*, które związane jest z dozwolonym dipolowo przejściem do stanu wzbudzonego niepełnosymetrycznych, rozciągających drgań protonowych, w centrosymetrycznym dimerze mostków wodorowych.

Rezultaty przeprowadzonych obliczeń modelowych przedstawiono odpowiednio na Rys. 5.15 i na Rys. 5.16.

Za generowanie widm podczerwonych mostków wodorowych monokryształu N-(m-tolylo)tioacetamidu odpowiedzialne są przede wszystkim, podobnie jak w przypadku wcześniej omawianego kryształu N-metylotioacetamidu, najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, które zachodzą *bocznie* (*side-to-side*), obejmując centrosymetryczne dimerowe układy wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Te centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych zostały utworzone pomiędzy dwoma sąsiadującymi, translacyjnie nierównocennymi łańcuchami zasocjowanych molekuł w komórce elementarnej. Ponadto oprócz wymienionych wyżej oddziaływań, obserwowane są również relatywnie słabsze sprzężenia ekscytonowe, które z kolei dotyczą dwóch sąsiadujących wiązań wodorowych w obrębie każdego pojedynczego łańcucha wiązań wodorowych (oddziaływania typu *head-to-tail*), odpowiedzialne za niewielkie rozszczepienia linii spektralnych, co różnicuje pomiędzy sobą widma rejestrowane dla różnych ścian krystalograficznych (*bc* i *ac*). Niemniej jednak należy zaznaczyć, iż sprzężenie tego typu jest stosunkowo silniejsze w rozpatrywanym układzie, niż w przypadku uprzednio omówionego kryształu N-metylotioacetamidu.

5.5.5. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach krystalicznych

Interpretacja widm podczerwonych kryształów N-(m-tolylo)tioacetamidu rozcieńczonych izotopowo deuterem, umożliwiła zaobserwować niezmiennosć struktury subtelnej *szczątkowego* pasma protonowych drgań rozciągających, dla obydwu form monokryształu, niezależnie od wzrostu stopnia koncentracji deuteronów w wiązaniach wodorowych kryształów. Dostrzeżona niezmiennosć kształtów konturów pasm ν_{N-H} oraz podobieństwo efektów polaryzacyjnych i temperaturowych pasm *szczątkowych* ν_{N-H} , w porównaniu z pasmem ν_{N-H} N-(m-tolylo)tioacetamidu czystego izotopowo, świadczy o zachodzeniu procesów *samoorganizacji izotopowej H/D*. Zatem efekty *samoorganizacji izotopowej H/D*, rejestrowane w widmach podczerwonych wiązania wodorowego badanego układu, związane są z nielosowym rozkładem izotopów wodoru (protonów i deuteronów) pomiędzy mostki wodorowe, w sieciach rozcieńczonych izotopowo kryształów molekularnych.

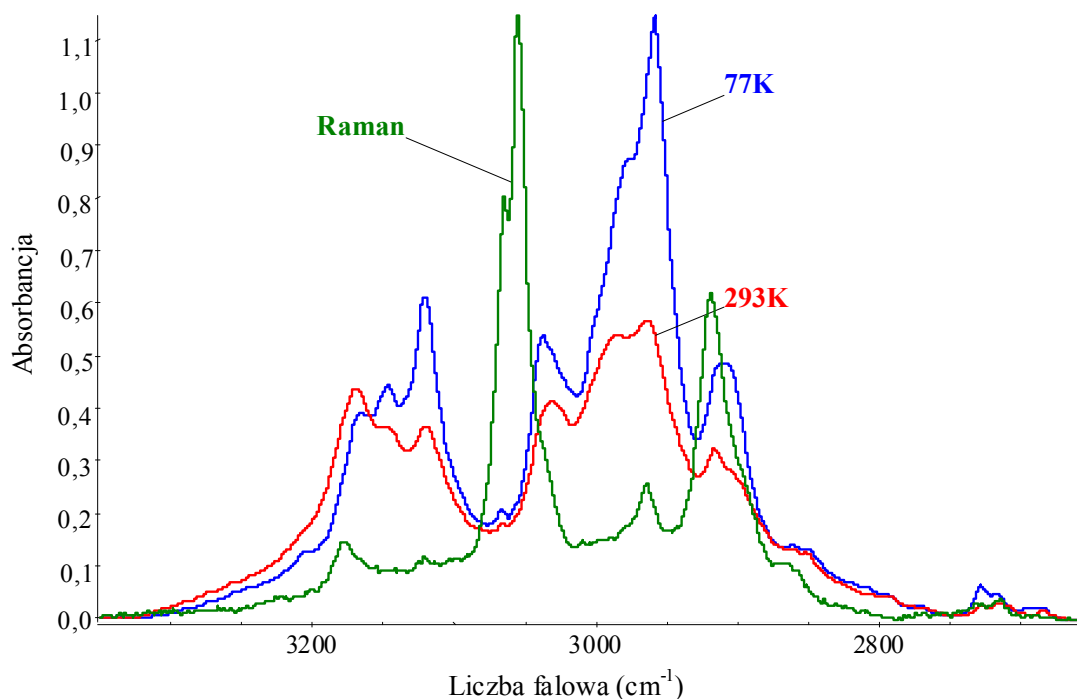
Najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, prowadzące do pojawienia się sił „*przyciągających*” między jednakowymi izotopami wodoru podczas rozcieńczania izotopowego próbki deuterem, zachodzą *bocznie*, obejmując lokalne centrosymetryczne dimery, które występują pomiędzy translacyjnie nierównocennymi łańcuchami mostków wodorowych w komórce elementarnej kryształu. Wobec tego, podczas wymiany izotopowej H/D w sieci krystalicznej, identyczne izotopy wodoru (protony i deuterony) utrzymują się razem w centrosymetrycznych lokalnych dimerach wiązań wodorowych. Z kolei słabsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, odpowiedzialne za zróżnicowanie ścian krystalograficznych, prowadzą do grupowania się jednakowych izotopów wodoru na pewnych fragmentach łańcuchów wiązań wodorowych. Aczkolwiek oddziaływania te są na tyle silne, iż podczas rozcieńczania izotopowego próbki deuterem nie rozprzegają się, w przeciwieństwie do omawianego uprzednio w niniejszej dysertacji N-metylotioacetamidu.

Z przedstawionego opisu efektów *samoorganizacji izotopowej H/D*, w rozcieńczonych izotopowo kryształach N-(m-tolylo)tioacetamidu, wynika obraz obszarów „*domenowych*” w tych kryształach, zajętych przez atomy tego samego izotopu wodoru, tj. protony lub deuterony. W tym przypadku „*domeny*” te mają charakter objętościowy, trójwymiarowy, obejmując pewną liczbę przylegających do siebie komórek elementarnych w sieci. Pozwala to zachować pełny zestaw oddziaływań

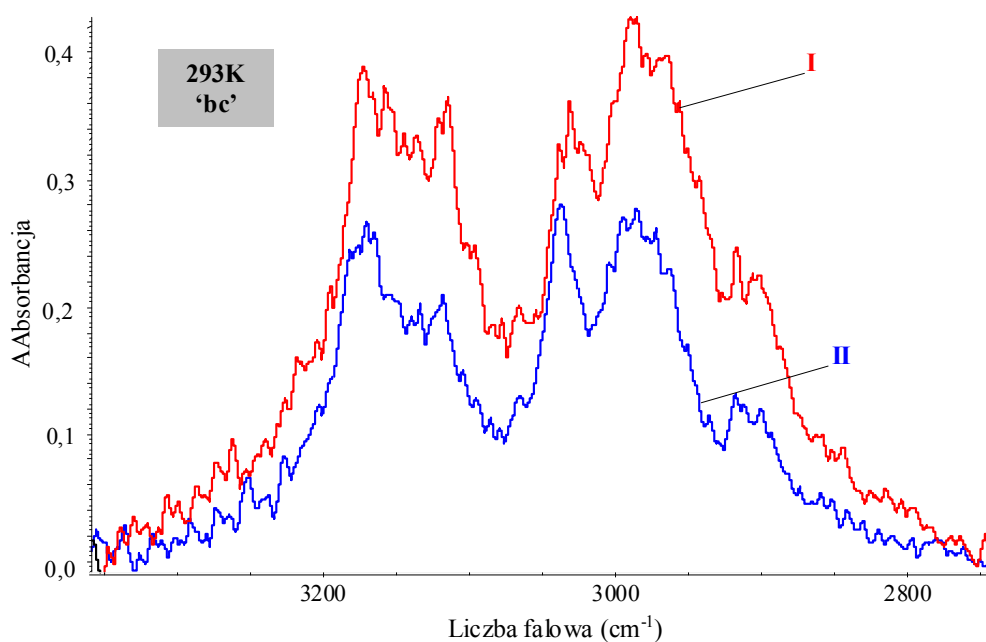
ekscytonowych pomimo rozcieńczenia izotopowego kryształu, a przez to zapewnić niezmiennosc własności spektralnych w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , niezależnie od wielkości stopnia wymiany izotopowej H/D w sieci mostków wodorowych.

W przypadku kryształów *N*-metylotioacetamidu obszary domenowe miały postać płaszczyzn, zorientowanych prostopadle do kierunku łańcuchów wiązań wodorowych.

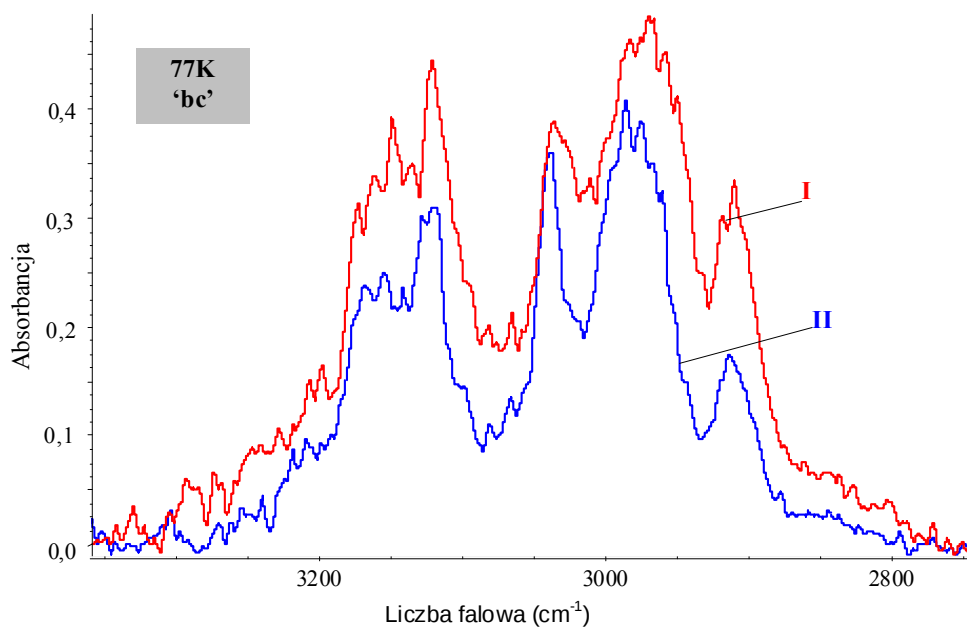
5.6. Widma podczerwone *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu



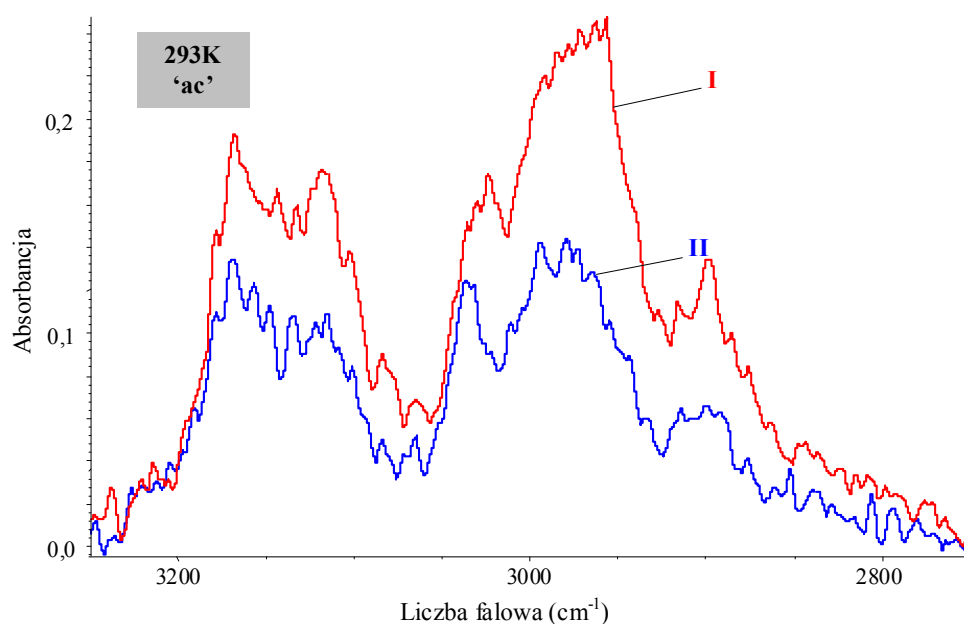
Rys. 5.4. Widmo w podczerwieni *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



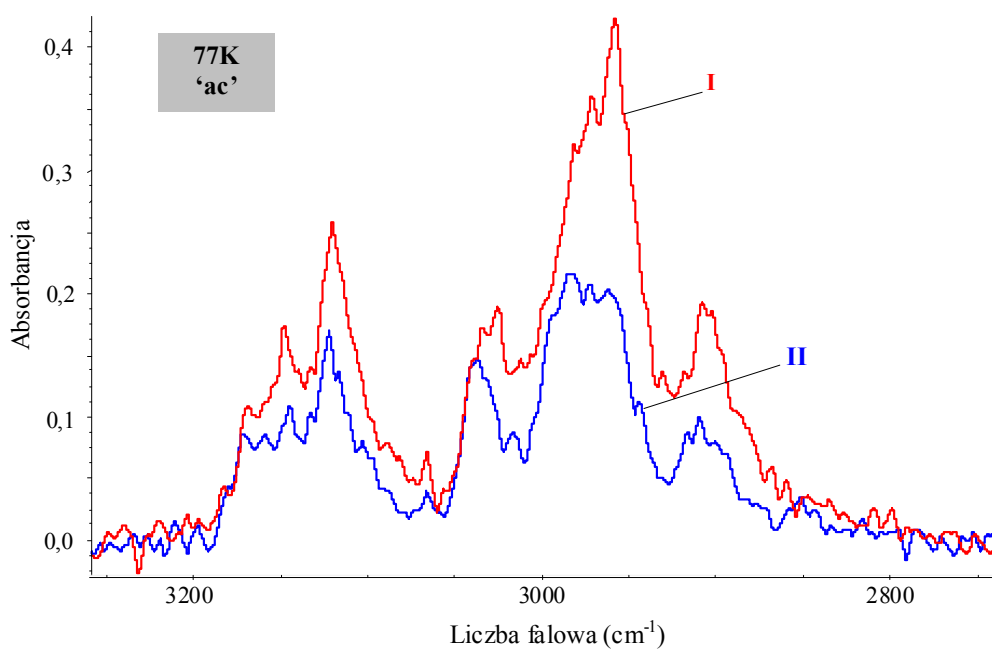
Rys. 5.5a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



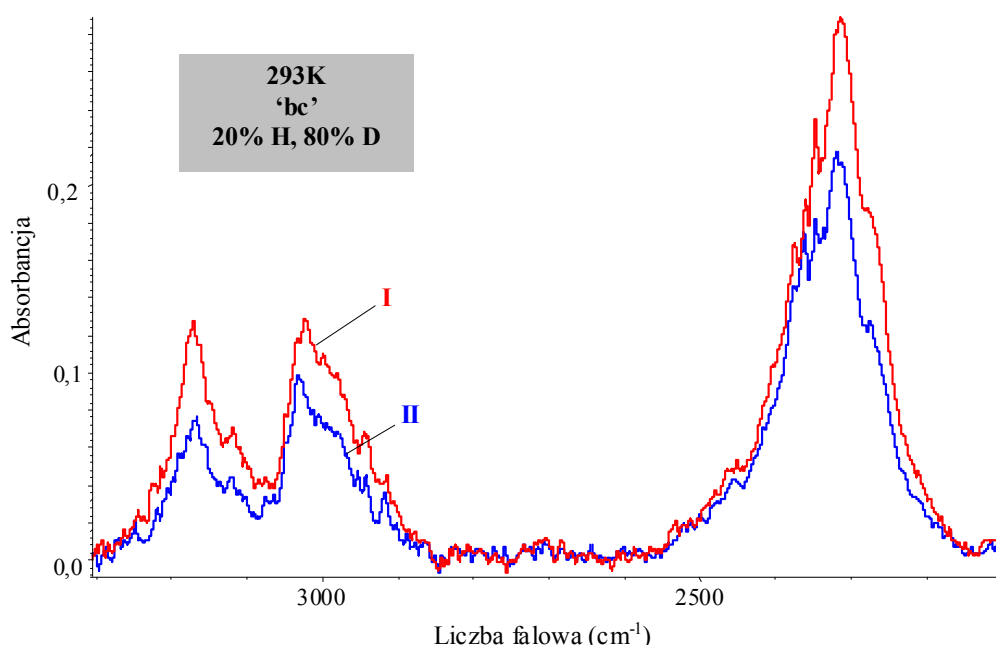
Rys. 5.5b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



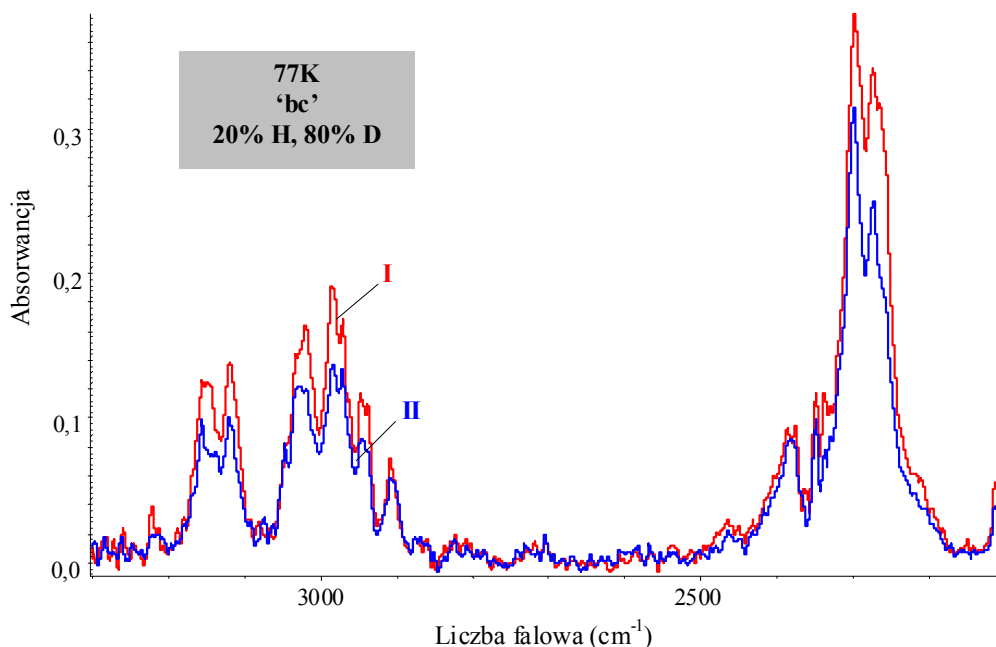
Rys. 5.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



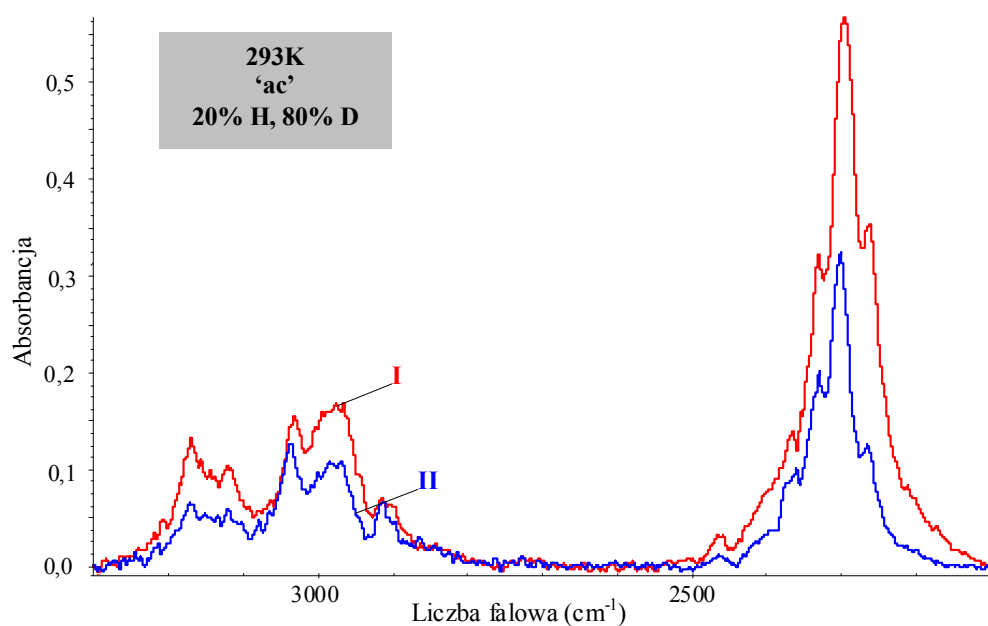
Rys. 5.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



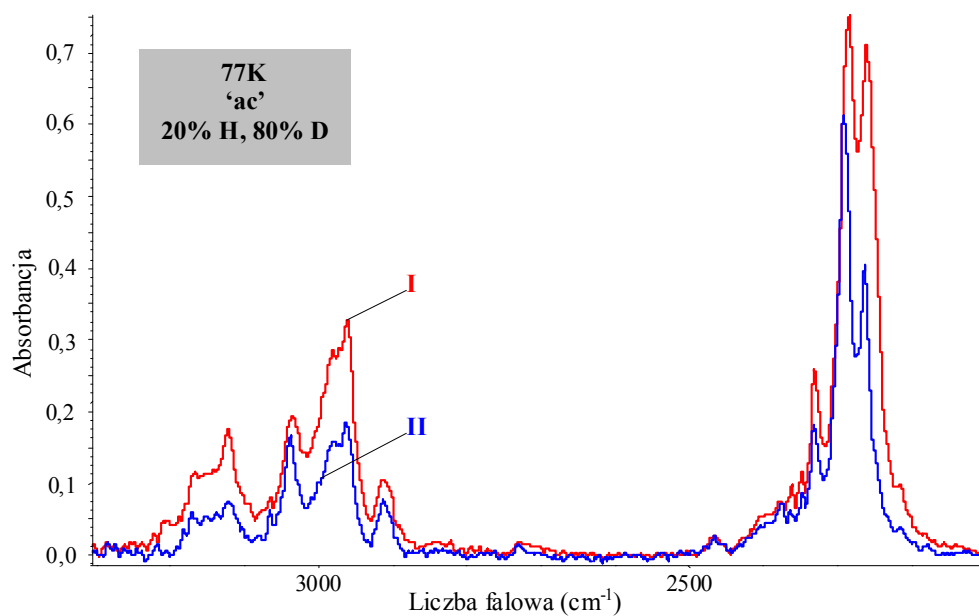
Rys. 5.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu (20% *H*, 80% *D*) o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



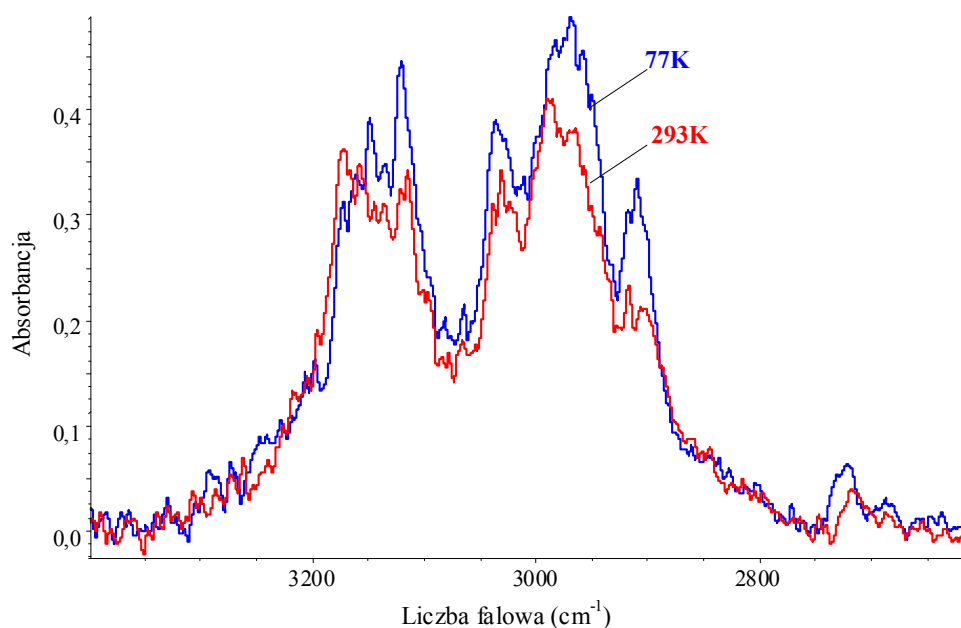
Rys. 5.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu (20% *H*, 80% *D*) o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



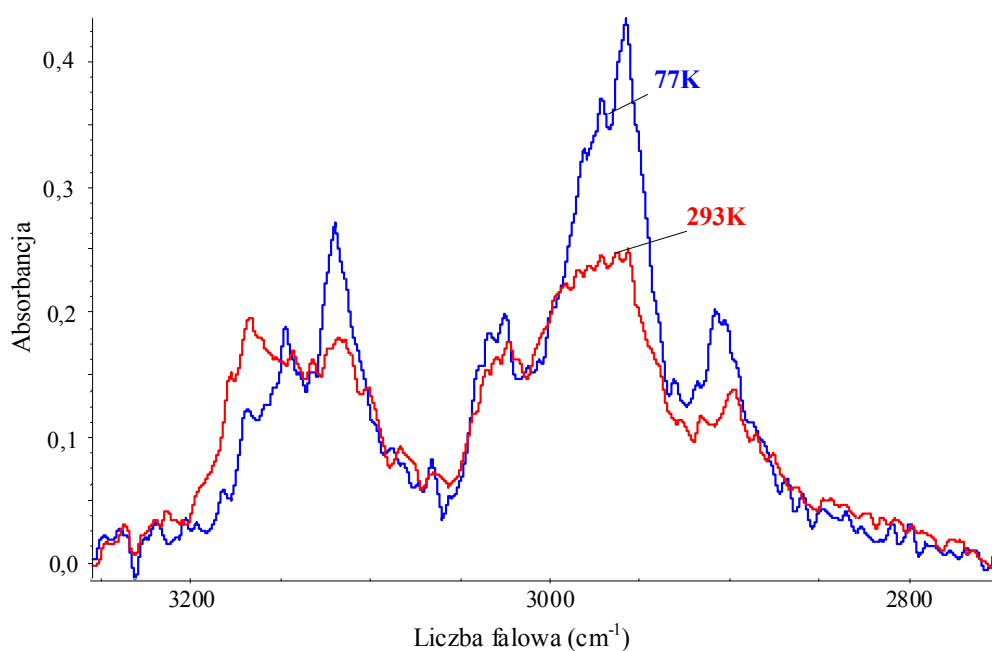
Rys. 5.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu (20% *H*, 80% *D*) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



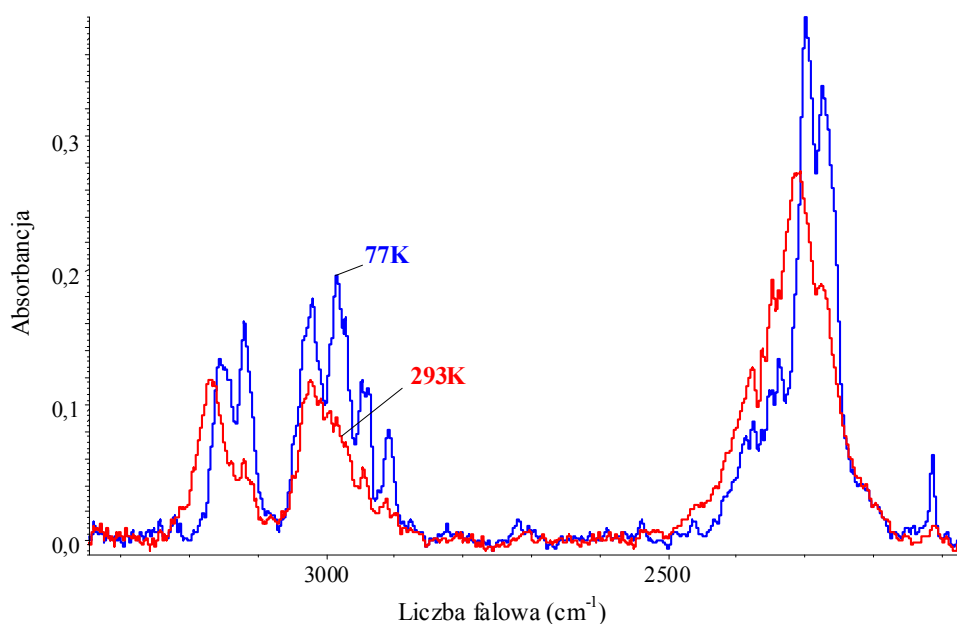
Rys. 5.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu (20% *H*, 80% *D*) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



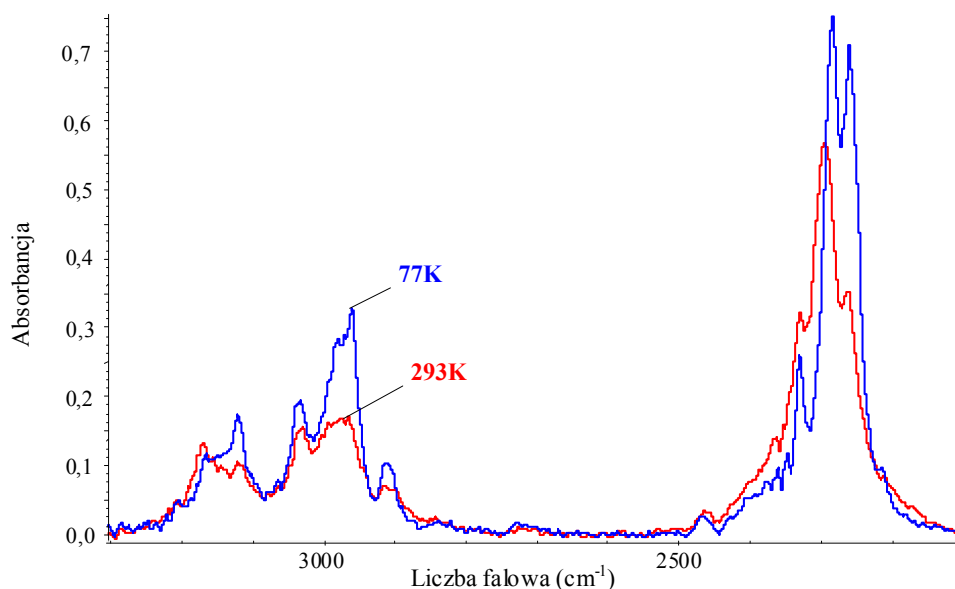
Rys. 5.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



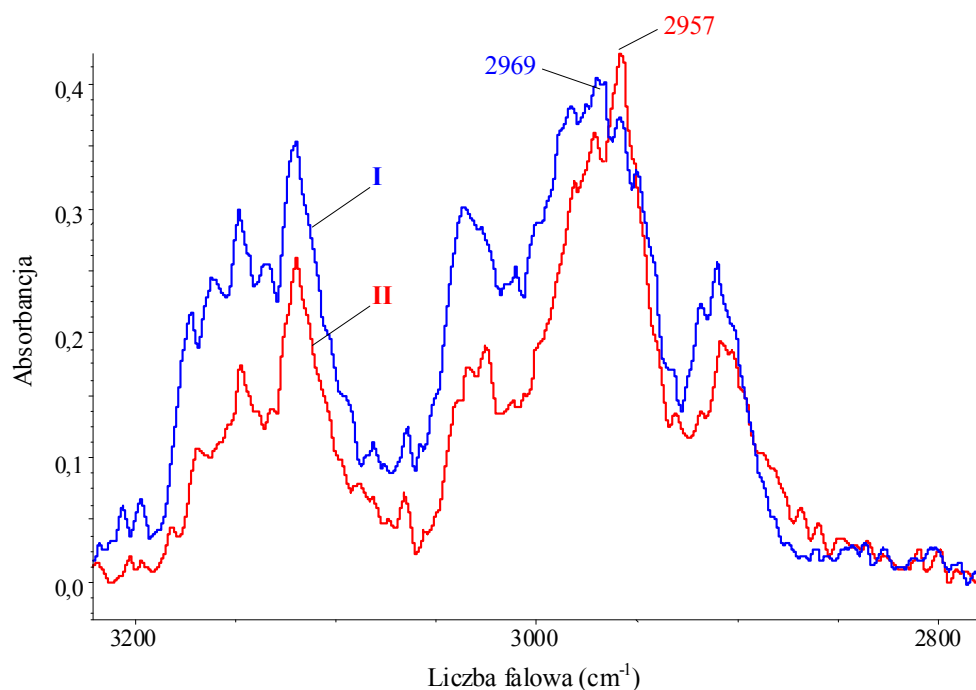
Rys. 5.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ac".



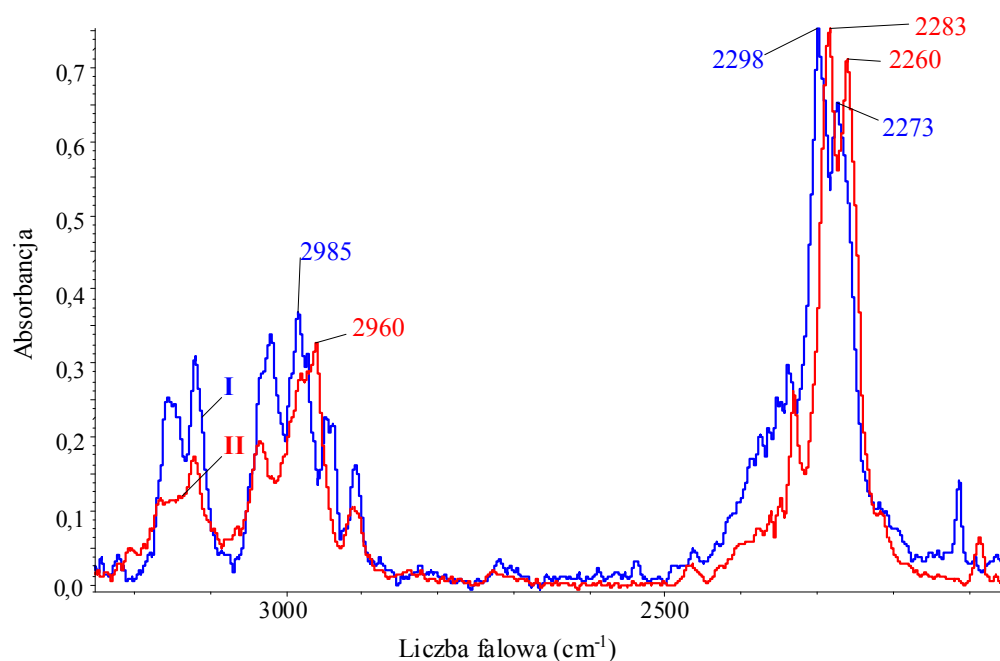
Rys. 5.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



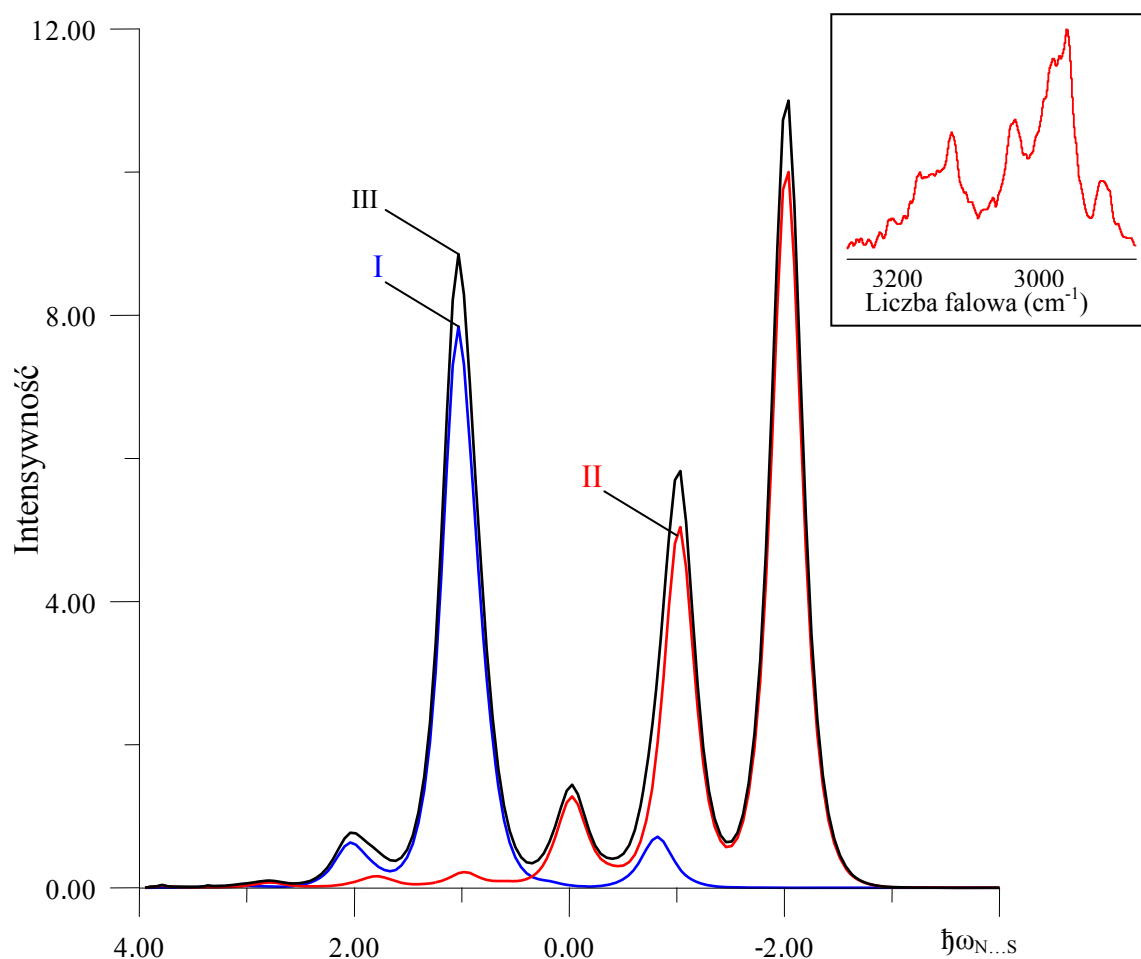
Rys. 5.12. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ac".



Rys. 5.13. Efekt rozszczepienia Davydowa w paśmie ν_{N-H} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali. *I* i *II* – składowe polaryzacyjne o największej intensywności, mierzone odpowiednio dla ściany *bc* i *ac*.



Rys. 5.14. Efekt rozszczepienia Davydowa w szczątkowym paśmie ν_{N-H} i ν_{N-D} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali. *I* i *II* – składowe polaryzacyjne o największej intensywności, mierzone odpowiednio dla ściany *bc* i *ac*.



Rys. 5.15. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-H} , w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „minus”, odpowiadające przejściu zabronionemu przez symetrię;

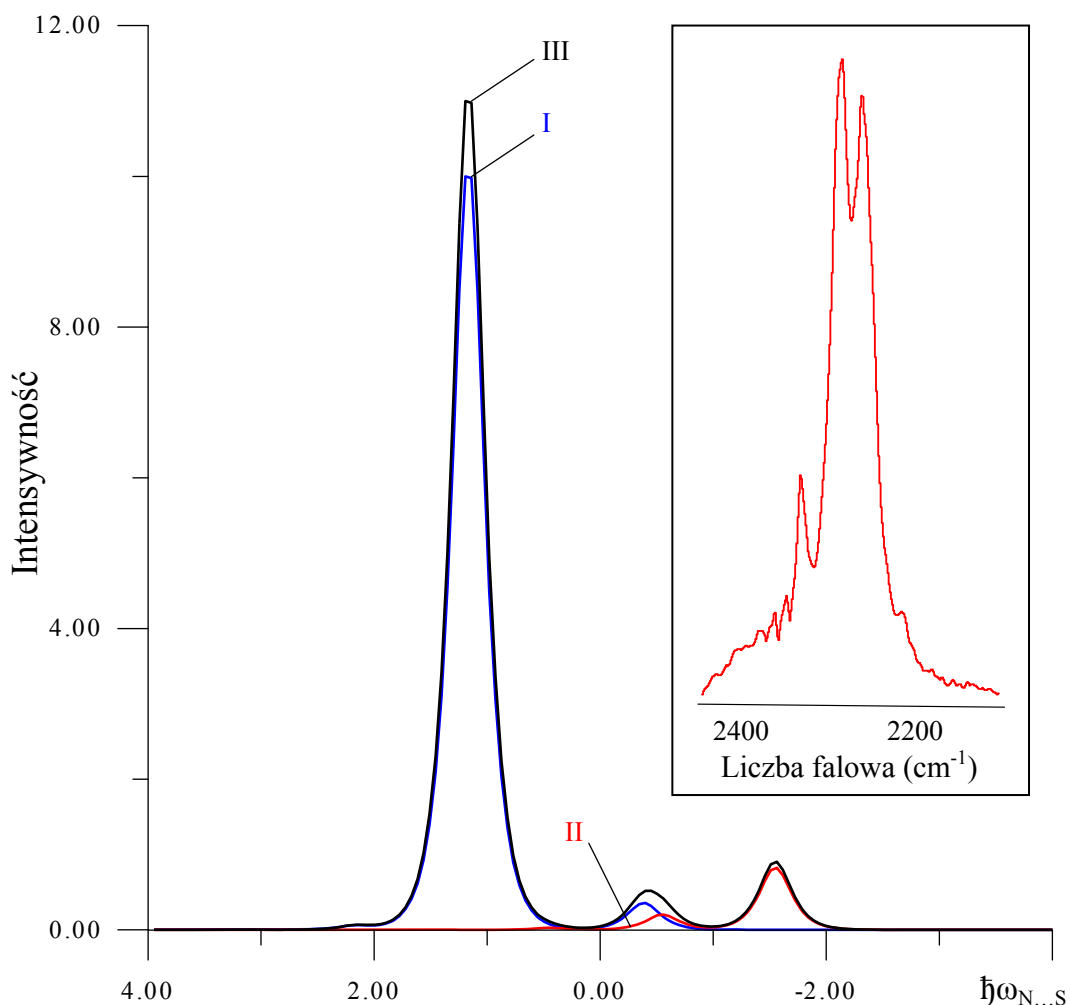
II – pasmo „plus”, odpowiadające przejściu dozwolonemu przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_H=0.7$; $C_0=1.2$; $C_I=-0.3$; $F^+=1.0$; $F=0.0$; $\Omega_{N...S}=60\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-H} widma eksperymentalnego.



Rys. 5.16. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-D} , w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „minus”, odpowiadające przejściu zabronionemu przez symetrię;

II – pasmo „plus”, odpowiadające przejściu dozwolonemu przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

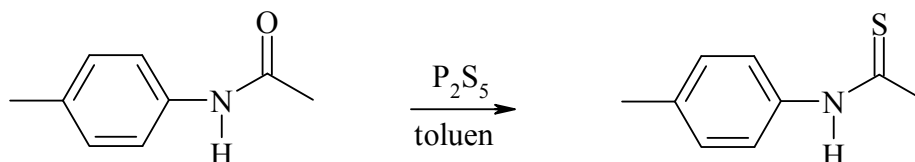
Parametry sprzężenia: $b_D=0.4$; $C_0=1.2$; $C_I=-0.3$; $F^+=1.0$; $F=0.0$; $\Omega_{N...S}=60\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-D} widma eksperymentalnego.

6. *N*-(*p*-Tolylo)tioacetamid

6.1. Synteza *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu



Schemat 6.1.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 2.5 g (0.02 mola) 4'-metyloacetanilidu i 6.71 ml toluenu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 78°C, a zawartość kolby poddano nieustannemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Po uzyskaniu żądanej temperatury tj. 78°C, do mieszaniny reakcyjnej w ciągu 1 h dodawano małymi porcjami, bardzo dokładnie roztartego, 0.75 g (0.003 mola) pięciosiarczku fosforu. Zawartość kolby ogrzewano jeszcze przez 3 godziny, od momentu wprowadzenia do kolby ostatniej porcji P₂S₅, utrzymując nieprzerwanie mieszanie i stałą temperaturę. Po zakończonym ogrzewaniu mieszaninę reakcyjną przelano do krystalizatora, a zapieczoną na dnie kolby masę ekstrahowano kilkoma porcjami eteru dietylowego. Rozpuszczalnik usunięto na wyparce obrotowej. Surowy produkt dwukrotnie krystalizowano z eteru naftowego i suszono na powietrzu. W reakcji powstało 1.86 g produktu w postaci jasno-żółtego osadu o temperaturze topnienia 132-135°C (literaturowa temperatura topnienia 133-135°C [157]). Wydajność procesu wyniosła 67%.

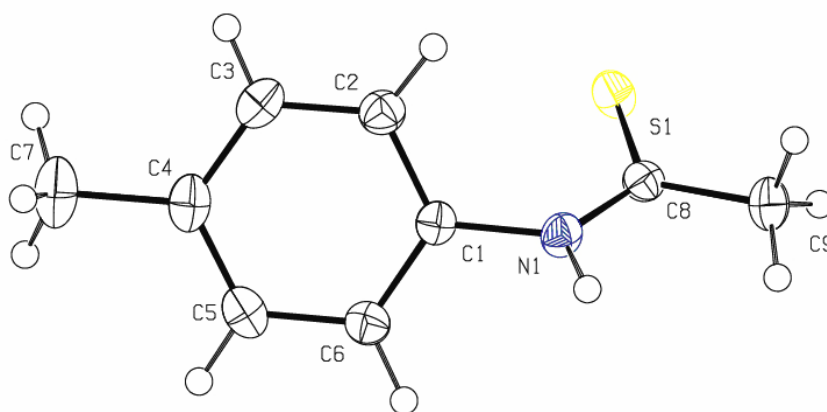
6.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

Hodowlę monokryształów *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu prowadzono w sposób analogiczny do metody otrzymywania kryształów *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu. Roztwór badanej substancji, zbliżony do roztworu nasyconego, przygotowano poprzez wcześniejsze rozpuszczenie *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu w eterze dietylowym, a następnie doprowadzono go do stanu lekkiego przesylenia przez stopniowe odparowywanie

rozpuszczalnika. Krystalizator przesłonięty szkiełkiem zegarkowym pozostawiono pod dygestorium. Po upływie kilku godzin uzyskano kryształy, w postaci ciemno-żółtych igiełek, spełniające podstawowe kryteria, którymi kierowano się przy wyborze monokryształów, w celu dokładnego ustalenia ich struktury, m. in.: odpowiedni rozmiar kryształu, brak pęknięć bądź jego trwałość w czasie pomiaru.

6.3. Struktura krystaliczna *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu

Struktura krystalograficzna *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu została wyznaczona przez dr hab. Joachima Kusza w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, na użytek niniejszej dysertacji. Rozmieszczenie w przestrzeni atomów badanego układu obrazuje Rys. 6.1.

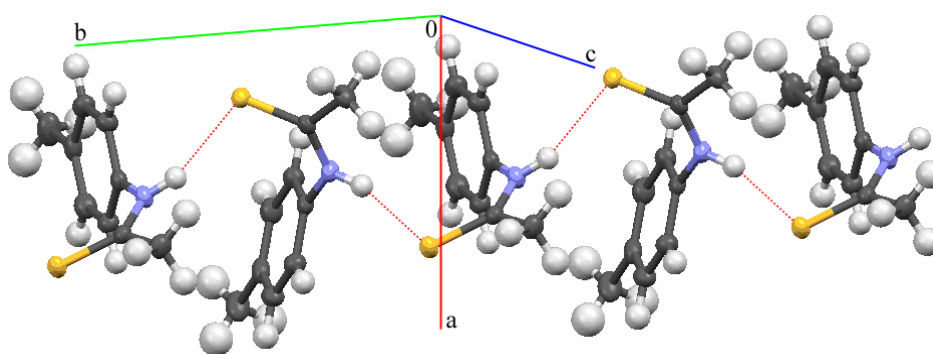


Rys. 6.1. Struktura molekularna *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu.

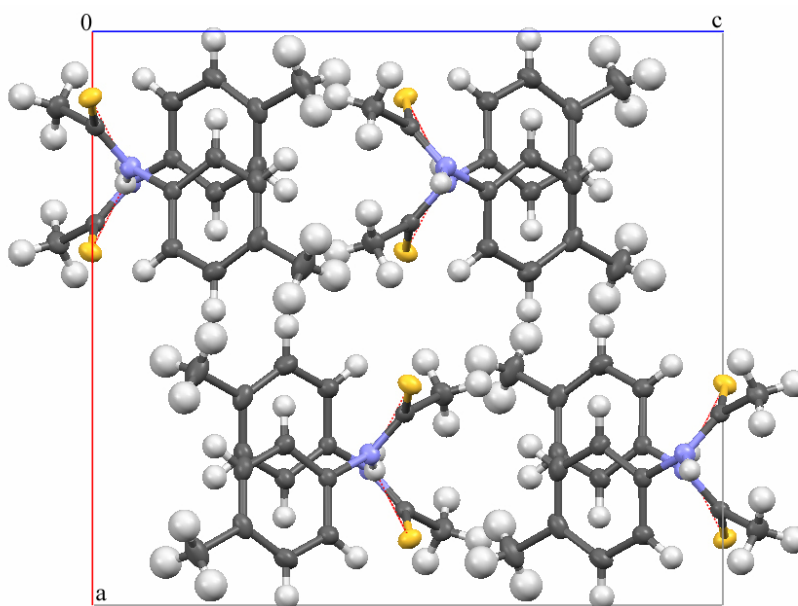
Badany związek należy do krystalograficznego układu ortorombowego, o grupie symetrii przestrzennej *Pbca*, wobec tego do klasy krystalograficznej *mmm*, będącej holoedrią układu rombowego. Periody identyczności, wyznaczające rozmiary komórki elementarnej, przedstawiają się następująco: $a = 13.6695(9) \text{ \AA}$, $b = 8.7917(5) \text{ \AA}$, $c = 14.9870(8) \text{ \AA}$. Wartość wszystkich kątów, określających komórkę elementarną sieci to 90° . Objętość komórki równa jest $1801.11(18) \text{ \AA}^3$, a w jej obrębie znajduje się osiem molekuł *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu ($Z=8$) i osiem wiązań wodorowych $\text{N-H}\cdots\text{S}$. Przedstawione powyżej parametry geometryczne komórki elementarnej dotyczą temperatury 298K.

Struktura molekularna *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu stabilizowana jest poprzez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N-H $\cdots$ S, tworzące nieskończenie długie, otwarte łańcuchy typu zyg-zag, rozmieszczone równoległe wzdłuż osi krystalograficznej *b*. Parametry geometrii wiązań wodorowych wynoszą: $r_{\text{N-H}} = 0.875(14) \text{ \AA}$, $R_{\text{H}\cdots\text{S}} = 2.555(15) \text{ \AA}$, $R_{\text{N}\cdots\text{S}} = 3.3926(10) \text{ \AA}$, $\angle \text{N-H}\cdots\text{S} = 160.6(12)^\circ$ [158].

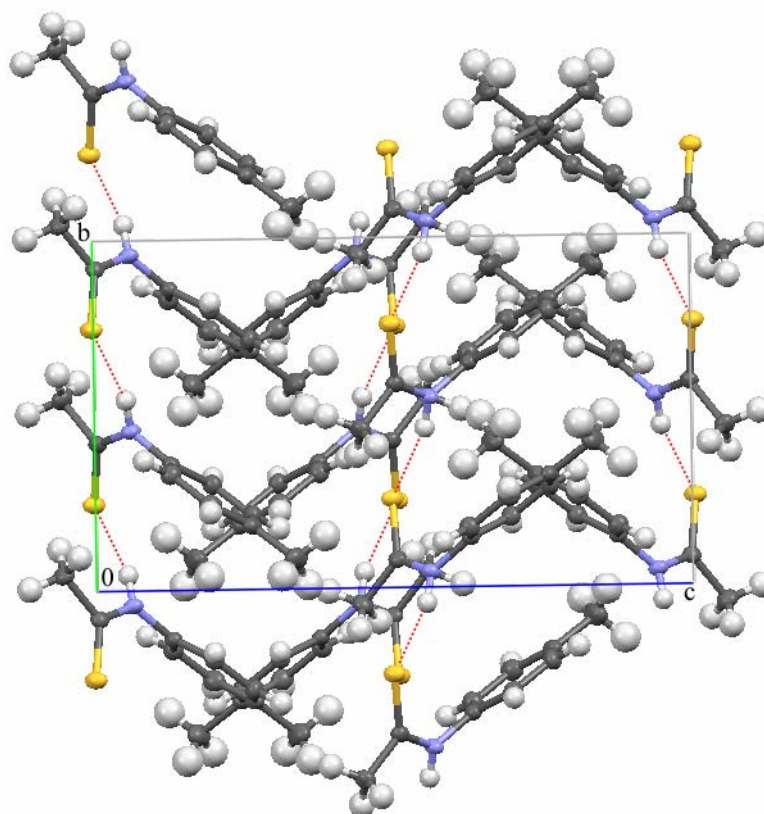
Fragment łańcucha międzymolekularnych mostków wodorowych N-H $\cdots$ S, przechodzący przez komórkę elementarną przedstawia Rys. 6.2. Z kolei na Rys. 6.3 i Rys. 6.4 zobrazowano rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w komórce elementarnej kryształu *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu.



Rys. 6.2. Fragment łańcucha mostków wodorowych w sieci krystalicznej *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu. Rzut na płaszczyznę *ab*.



Rys. 6.3. Ułożenie łańcuchów mostków wodorowych w komórce elementarnej. Widok komórki elementarnej w kierunku [010].



Rys. 6.4. Ułożenie łańcuchów mostków wodorowych w komórce elementarnej. Widok komórki elementarnej w kierunku $[100]$.

6.4. Wyniki pomiarów widm kryształów *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu

6.4.1. Badania wstępne

Wstępne prace badawcze polegały na pomiarach widm podczerwonych wiązania wodorowego polikrystalicznych pastylek *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu w bromku potasu. Uzyskane widma badanej substancji, zarejestrowane w temperaturach 293K i 77K, w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$, przedstawione zostały na Rys. 6.5. Ponadto na tym samym rysunku naniesiono również widmo Ramana, które umożliwiło identyfikację linii spektralnych, pochodzących od drgań rozciągających wiązania C-H badanego układu molekularnego.

Na podstawie analizy widm podczerwonych stwierdzono, iż w skład szerokiego pasma $\nu_{\text{N-H}}$ wchodzić dwie gałęzie spektralne: gałąź krótkofalowa, leżąca w zakresie

częstości 3060 – 3300 cm⁻¹ oraz gałąź długofalowa, leżąca odpowiednio w zakresie 2800 – 3060 cm⁻¹. Obydwa składowe pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , różniące się strukturą subtelną, posiadają zbliżone intensywności. Wraz z obniżeniem temperatury obserwuje się nieznaczny wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej, w stosunku do gałęzi leżącej po stronie niższych częstości.

6.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu

Dalsze badania własności spektralnych N-(p-tolylo)tioacetamidu opierały się na pomiarach spolaryzowanych widm w podczerwieni monokryształów związku czystego izotopowo oraz po jego częściowej wymianie izotopowej H/D, w szerokim zakresie temperatur. W warunkach krystalizacji ze stopu, kryształy N-(p-tolylo)tioacetamidu rozwijały ścianę krystalograficzną *ab* bądź *bc*.

Otrzymane widma podczerwone kryształu N-(p-tolylo)tioacetamidu, zmierzone w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora elektrycznego *E* wiązki promieniowania podczerwonego względem zorientowanej przestrzennie sieci krystalicznej, w temperaturze pokojowej, dla ściany *ab*, zostały przedstawione na Rys. 6.6a, natomiast dla ściany *bc* na Rys. 6.7a. Analogiczne spolaryzowane widma badanej próbki, w tym samym zakresie częstości, aczkolwiek otrzymane w temperaturze ciekłego azotu, zaprezentowano odpowiednio na Rys. 6.6b i 6.7b.

Spolaryzowane widma rozcieńczonego izotopowo N-(p-tolylo)tioacetamidu, których pomiaru dokonano w temperaturze pokojowej, w zakresie częstości pasm *szczytkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} , obrazują kolejno Rys. 6.8a (ściana *ab*) i Rys. 6.9a (ściana *bc*), natomiast widma zmierzone w temperaturze ciekłego azotu, w tym samym zakresie częstości, przedstawiono na Rys. 6.8b (ściana *ab*) i Rys. 6.9b (ściana *bc*).

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , dla próbki czystej izotopowo zaprezentowano na Rys. 6.10 (ściana *ab*) i Rys. 6.11 (ściana *bc*). Natomiast dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm *szczytkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} obrazuje odpowiednio Rys. 6.12 (ściana *ab*) i Rys. 6.13 (ściana *bc*).

6.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych

6.5.1. Efekty polaryzacyjne

Obserwowane efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach monokryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, związane są z orientacją wektora natężenia pola elektrycznego E , względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów mostków wodorowych w sieci krystalicznej. Najbardziej intensywną składową widma podczerwonego badanej substancji uzyskuje się przy orientacji wektora elektrycznego E wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, tj. równolegle do osi krystalograficznej b , zarówno dla ściany ab , jak i bc . Z kolei dla orientacji prostopadłej do tego kierunku mierzona jest słabsza komponenta widma. Wyznaczony z widm względny stosunek intensywności gałęzi krótkofalowej do gałęzi długofalowej pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , jest proporcjonalny dla dwóch różnych orientacji wektora elektrycznego wiązki światła spolaryzowanego (polaryzacja 0° i 90°).

Analizując własności polaryzacyjne widm podczerwonych monokryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-D} , stwierdzono występowanie efektu *rozszczenia Davydowa*, wynoszącego około 28 cm^{-1} (Rys. 6.14). Efekt ten, analogicznie do dyskutowanego uprzednio N-(m-tolylo)tioacetamidu, jest rezultatem silnych wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych w ramach łańcuchów mostków wodorowych w kryształach badanego układu molekularnego. Pasma deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-D} , charakteryzuje się prostą, dwugałęziową strukturą subtelną, przy czym komponenta o wyższej intensywności, powiązana jest relacją $\sqrt{2}$ z gałęzią pasma ν_{N-H} , leżącą w zakresie częstości $2860 - 3060\text{ cm}^{-1}$. Obserwowane w widmach podczerwonych własności polaryzacyjne obydwu komponent pasma ν_{N-D} są różnicowane poprzez efekty dichroizmu liniowego, a względne intensywności części składowych tegoż pasma różnią się w zależności od uzyskanej, podczas hodowli, ściany krystalograficznej.

Struktura subtelna *szczątkowego* pasma ν_{N-H} składa się z gałęzi długo- i krótkofalowej, których wzajemny stosunek intensywności zostaje zachowany, w

porównaniu z dostrzeganą różnicą intensywności części składowych pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$ dla próbki czystej izotopowo.

6.5.2. Efekty temperaturowe w widmach podczerwonych kryształów *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu

Obniżenie temperatury wywiera wpływ na ewolucję dwugłęziowej struktury pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ monokryształów badanego układu molekularnego, zarówno dla rozwiniętej, w warunkach hodowli, ściany krystalicznej *ab*, jak i *bc*. Porównując spolaryzowane widma, rejestrowane w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, w zakresie pasma $\nu_{\text{N-H}}$, można stwierdzić, iż wzrost intensywności dla obydwu składowych omawianego pasma jest praktycznie proporcjonalny. Aczkolwiek jedna z komponent gałęzi, leżącej w zakresie częstości 3060 – 3200 cm^{-1} , w przypadku obydwu ścian krystalograficznych, jest w większym stopniu czuła na zmiany temperatury.

Przedstawione powyżej efekty, dostrzegane w widmach podczerwonych *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu czystego izotopowo, zostają zachowane dla próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, w paśmie szczątkowym $\nu_{\text{N-H}}$.

Wpływ zmian temperatury na kształt pasma deutronowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-D}}$, leżącego w zakresie częstości 2200 – 2400 cm^{-1} , powoduje nie tylko wyostrenie gałęzi krótko- i długofalowej tegoż pasma, ale i również nieznacznie je przesuwają w kierunku niższych częstości. Ponadto dla obydwu form monokryształu, obserwuje się wzrost intensywności części długofalowej i relatywnie niewielkie obniżenie intensywności części krótkofalowej. Aczkolwiek w przypadku wyhodowanej ściany *bc*, gałąź długofalowa pasma $\nu_{\text{N-D}}$ wykazuje większą czułość na zmiany temperatury, w porównaniu z analogiczną gałęzią analizowanego pasma, dla ściany krystalicznej *ab*.

6.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego dla pasm $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$

W spolaryzowanych widmach, badanego układu molekularnego rozcieńczonego izotopowo deuterem, zauważalny jest brak zmienności kształtu *szczątkowego* pasma protonowych drgań rozciągających. Pasma *szczątkowe* $\nu_{\text{N-H}}$, dla obydwu rozwijanych

ścian krystalograficznych, w dalszym ciągu charakteryzuje się dwugłęziową strukturą subtelną, o podobnych własnościach polaryzacyjnych i temperaturowych, jak składowe pasma ν_{N-H} próbki N-(p-tolylo)tioacetamidu czystej izotopowo (20% H, 80% D – ściana *ab* Rys. 6.8*b* i ściana *bc* Rys. 6.9*b*). Ponadto dostrzegalne są w widmach podczerwonych relatywnie słabe efekty, przypisane sprzężeniom *Davydowa*, w gałęzi długofalowej i krótkofalowej pasma ν_{N-H} , (dla ściany *ab* i *bc*), które nie zanikają w konsekwencji rozcieńczenia izotopowego próbki deuterem, Rys. 6.14.

Silny efekt izotopowy H/D, obserwowany w widmach kryształu, polega na pojawieniu się wąskiego pasma ν_{N-D} , charakteryzującego się uproszczoną strukturą subtelną w porównaniu z szerokim pasmem ν_{N-H} , oraz na obniżeniu jego częstości o 1,36 razy względem pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} (ściana *ab* Rys. 6.8*b* i ściana *bc* Rys. 6.9*b*).

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

Obliczenia kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających przeprowadzone zostały w przybliżeniu dimeru wiązań wodorowych, korzystając z modelu *silnego sprzężenia* [105, 109, 110]. Za nośniki podstawowych własności spektralnych kryształu N-(p-tolylo)tioacetamidu, w tym podejściu, zostały uznane dimery mostków wodorowych. Rezultaty obliczeń modelowych, odtwarzające w sposób ilościowy kształty konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , przedstawia Rys. 6.15. i Rys. 6.16.

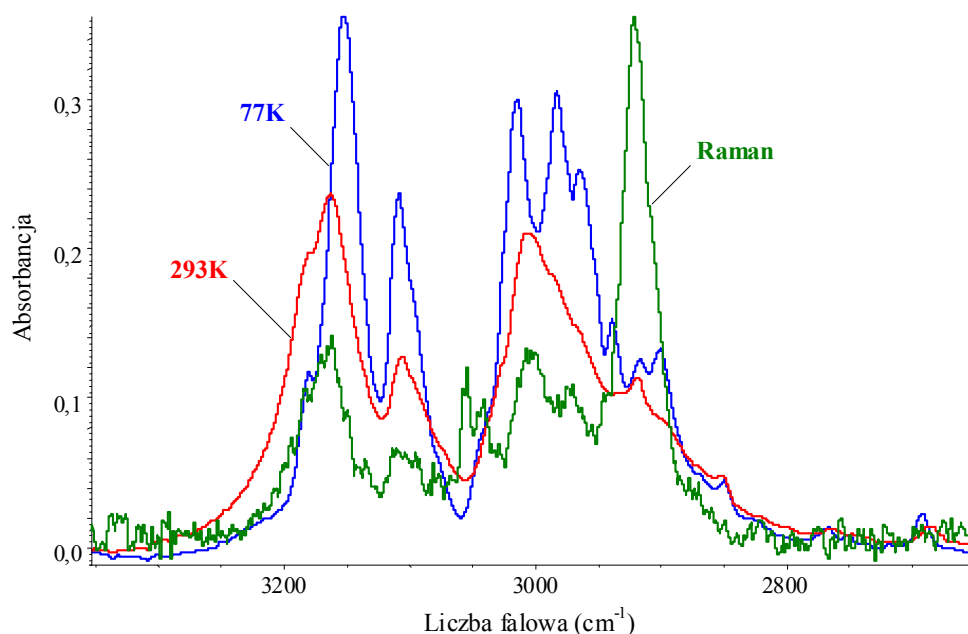
6.5.5. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D w widmach kryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu

Niezmiennosc struktury subtelnej *szczątkowego* pasma ν_{N-H} , niezależnie od wzrostu stopnia koncentracji deuteronów w mostkach wodorowych monokryształów N-(p-tolylo)tioacetamidu, jak również obserwowane podobieństwo efektów wpływu zmian temperatury i kierunku polaryzacji światła podczerwonego na strukturę powyższego pasma, w porównaniu z pasmem ν_{N-H} próbek izotopowo czystych, dowodzi faktu zachodzenia procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D. Zjawisko to, odpowiedzialne jest za grupowanie się jednakowych izotopów wodoru w lokalnych dimerach wiązań wodorowych, występujących pomiędzy różnymi łańcuchami w

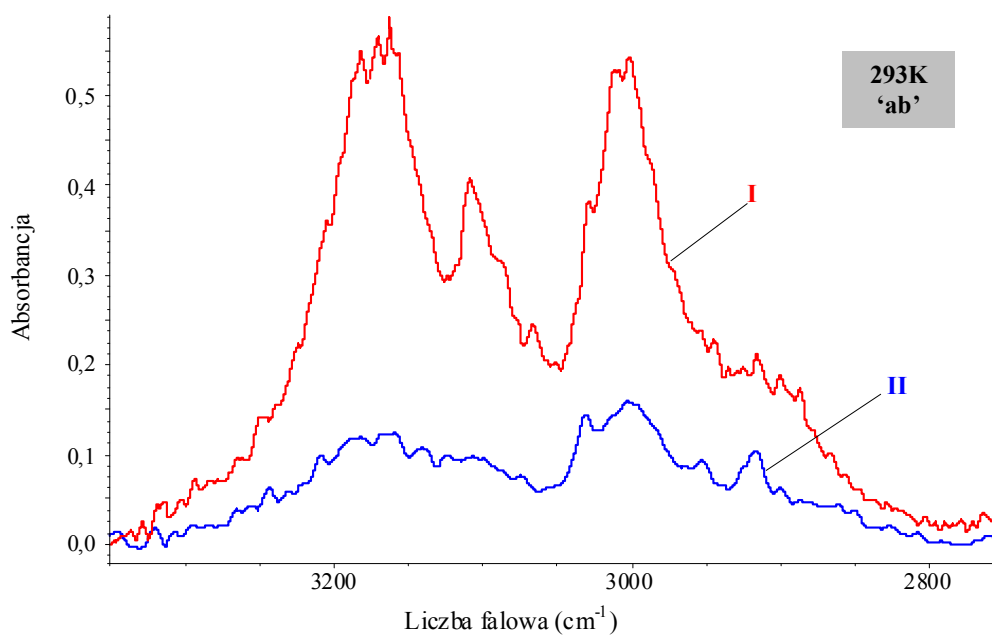
komórce elementarnej kryształu, a najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* zachodzą *bocznie*. Natomiast słabsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, nie rozprzegające się wraz ze wzrostem stopnia koncentracji deuteronów w mostkach wodorowych, prowadzą do grupowania się jednakowych izotopów wodoru na pewnych fragmentach łańcuchów wiązań wodorowych.

Powyższy opis efektów *samoorganizacji izotopowej H/D* jest analogiczny do przedstawionej charakterystyki omawianego zjawiska dla *N*-(*m*-tolylo)tioacetamidu.

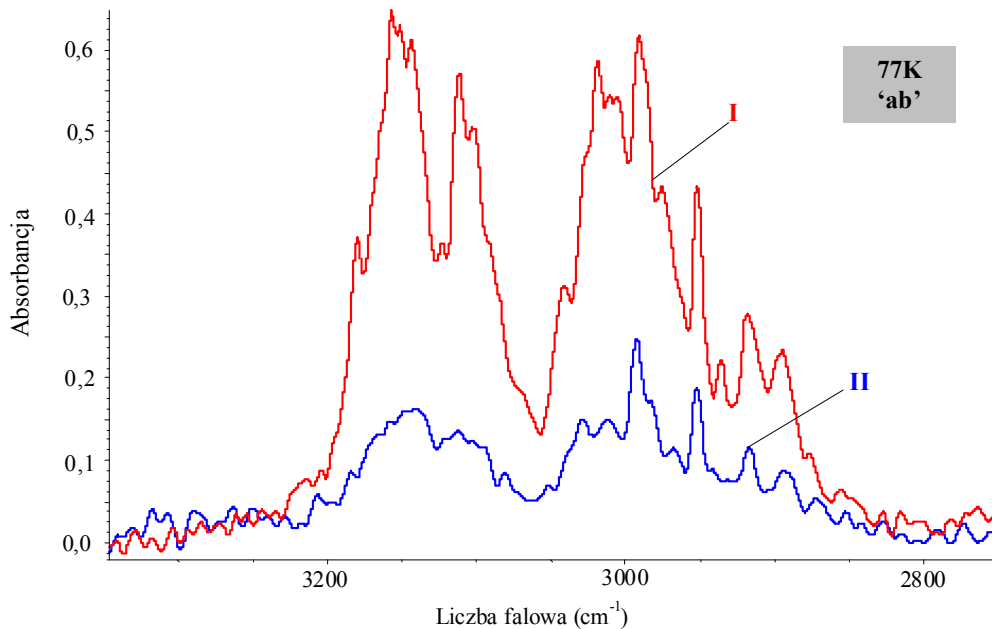
6.6. Widma podczerwone *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu



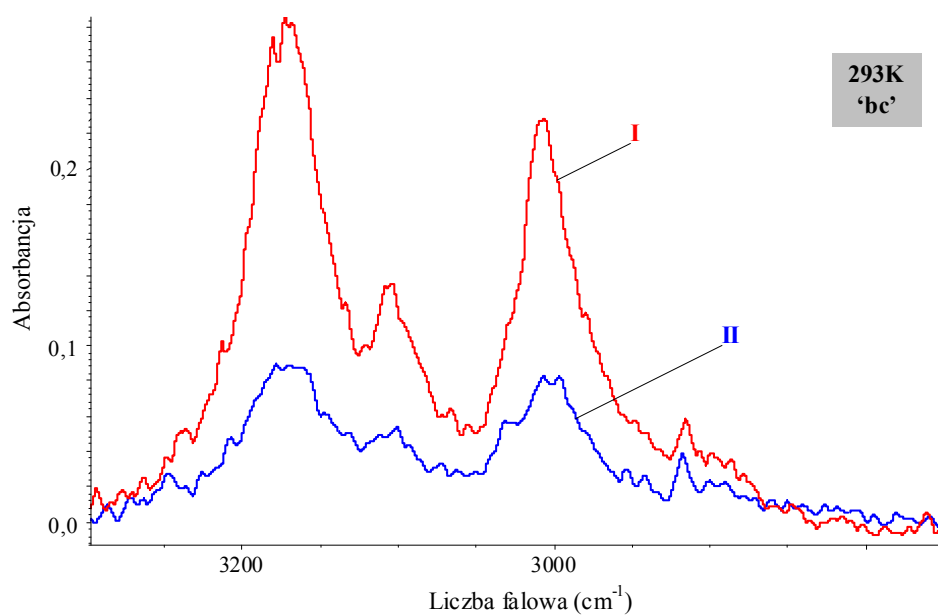
Rys. 6.5. Widmo w podczerwieni *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



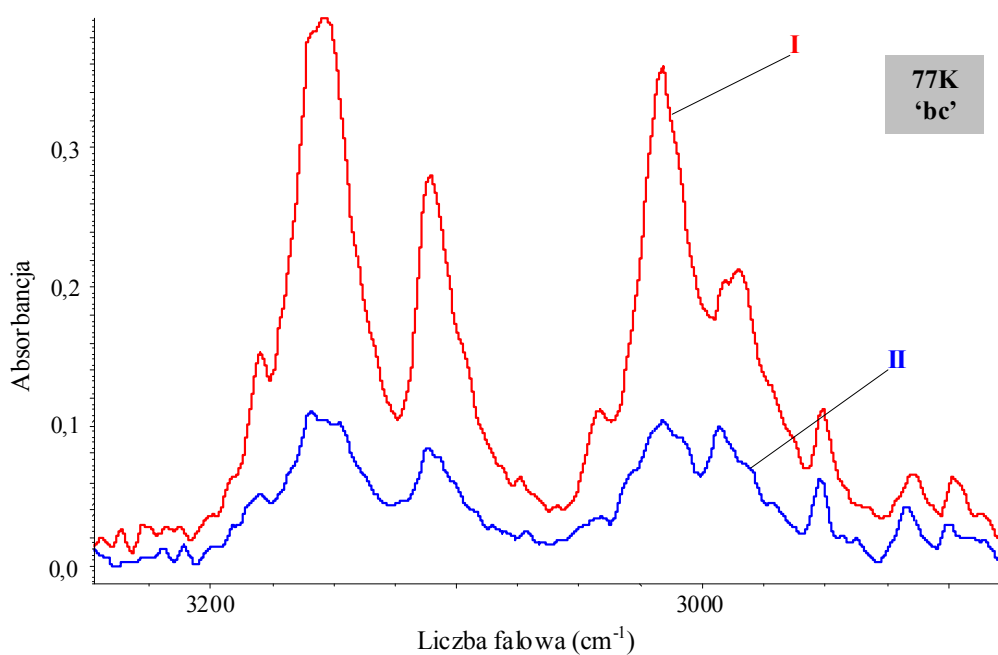
Rys. 6.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



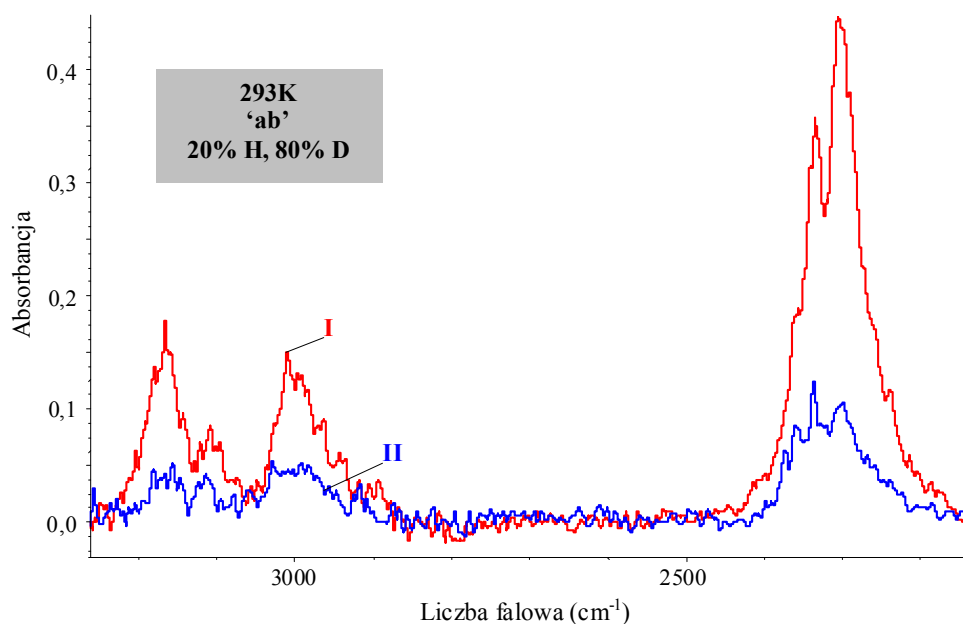
Rys. 6.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



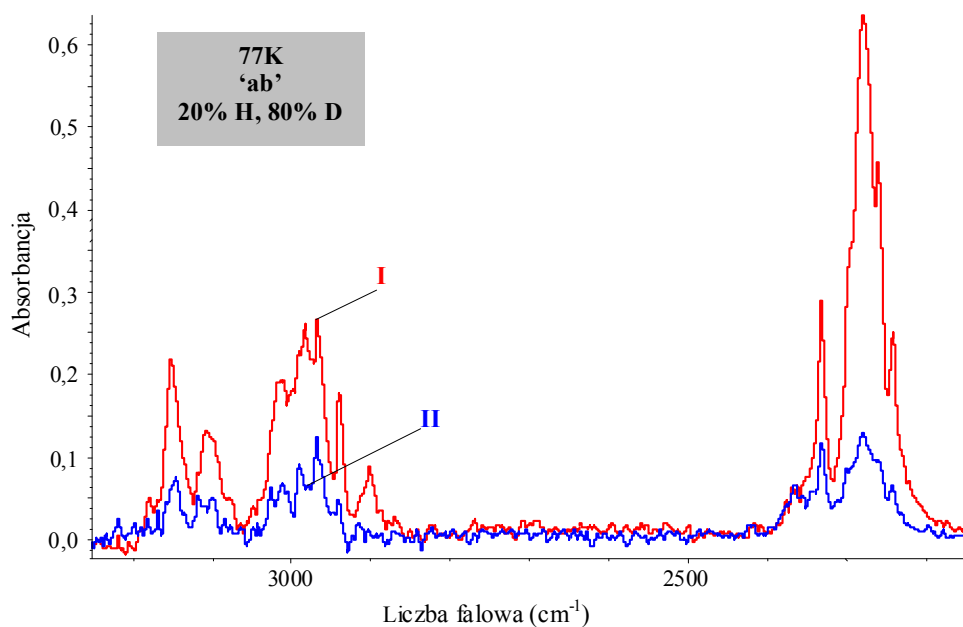
Rys. 6.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*p*-tolyl)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



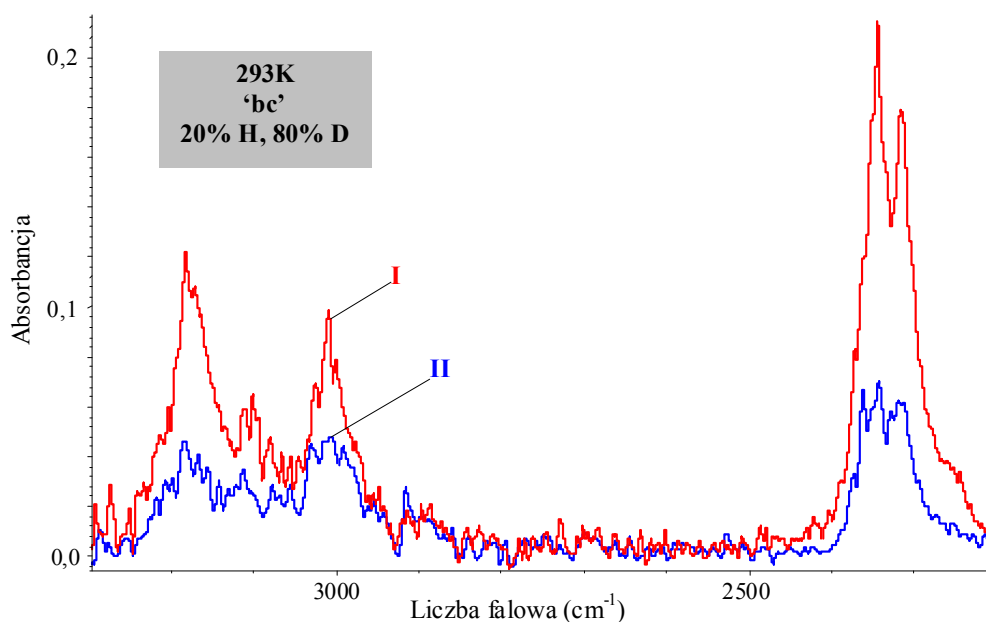
Rys. 6.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*p*-tolyl)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



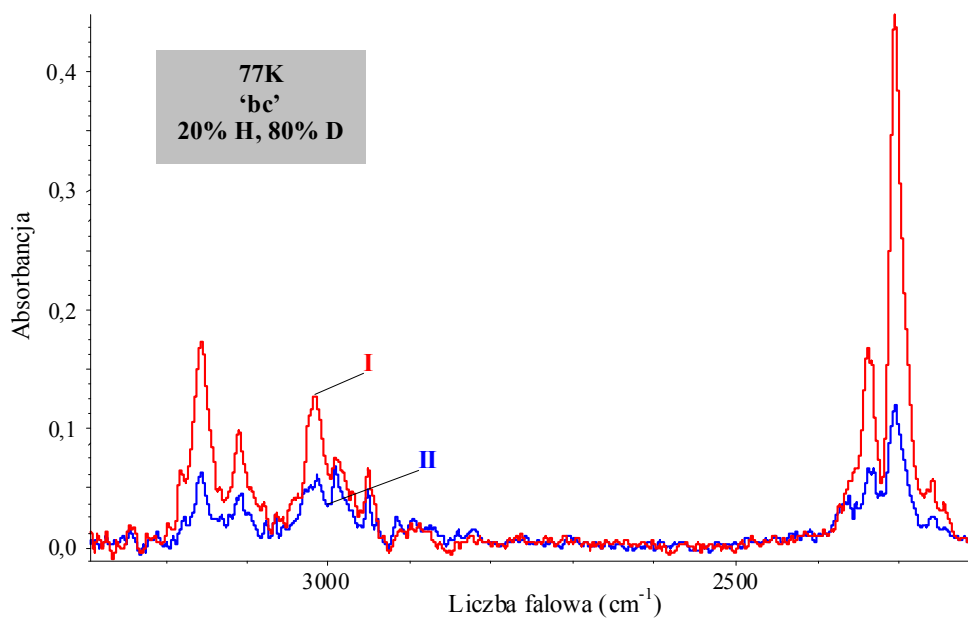
Rys. 6.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



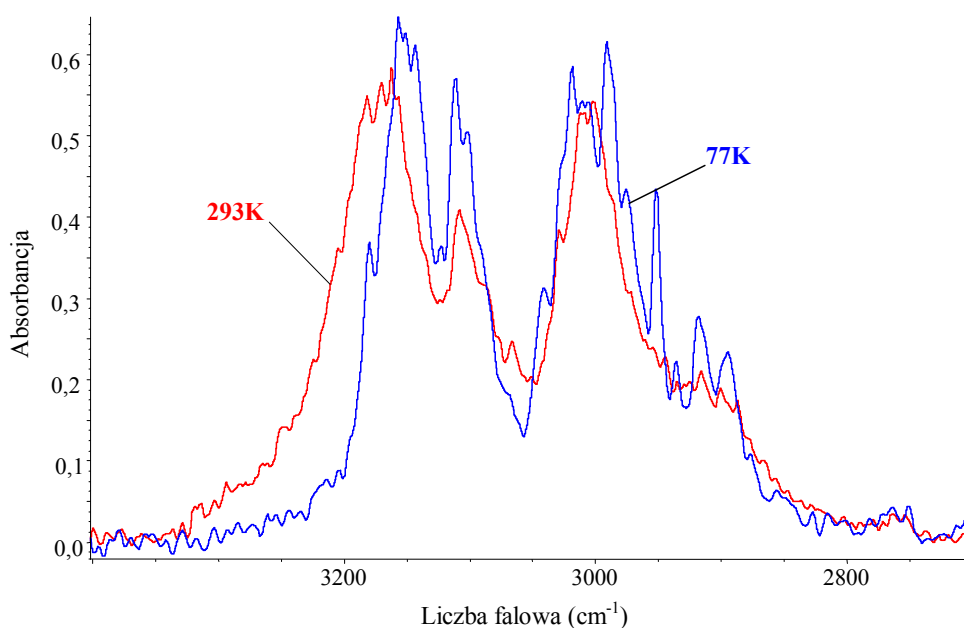
Rys. 6.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



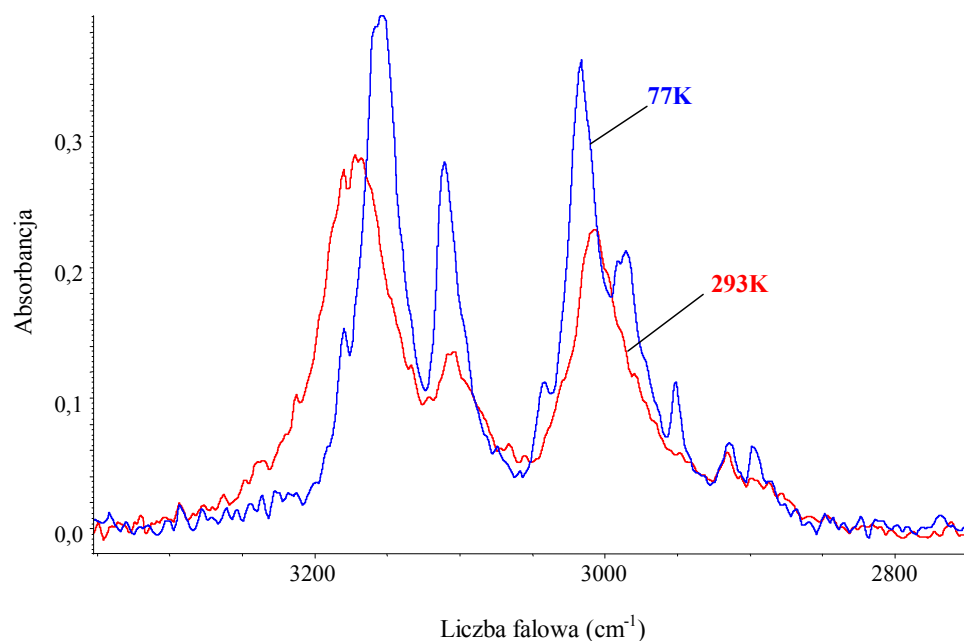
Rys. 6.9a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



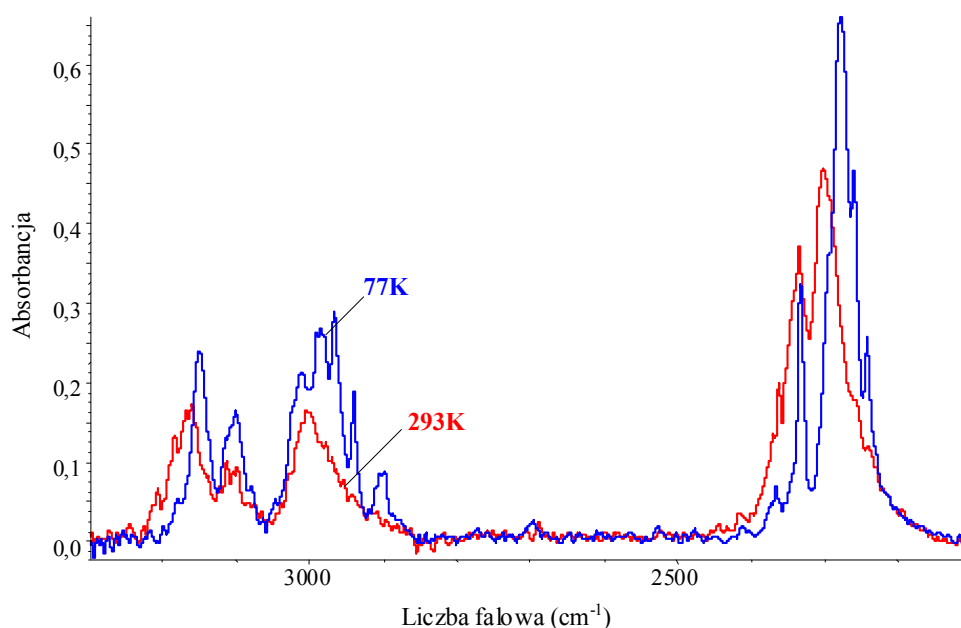
Rys. 6.9b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel c$.



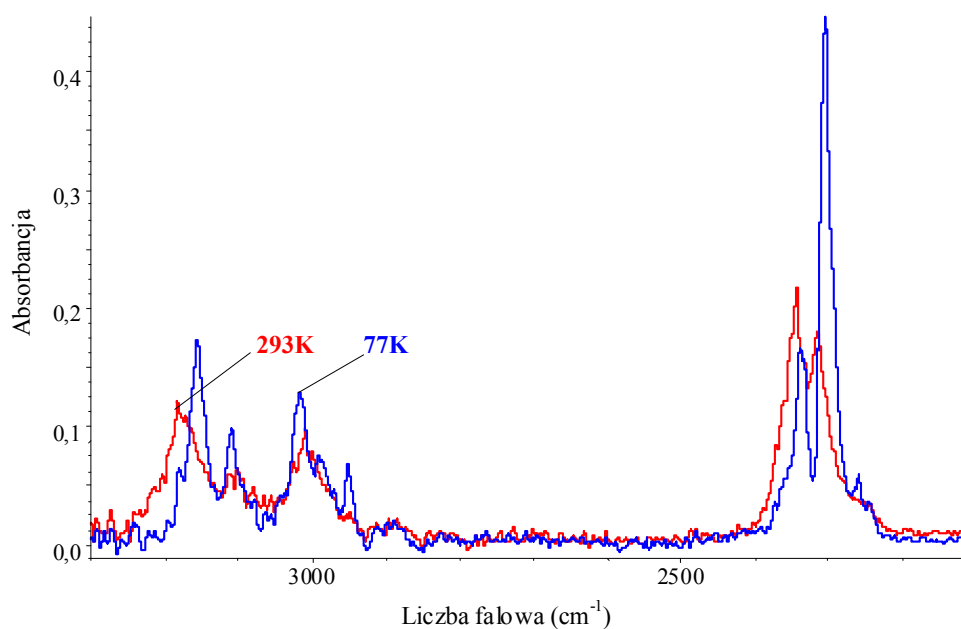
Rys. 6.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



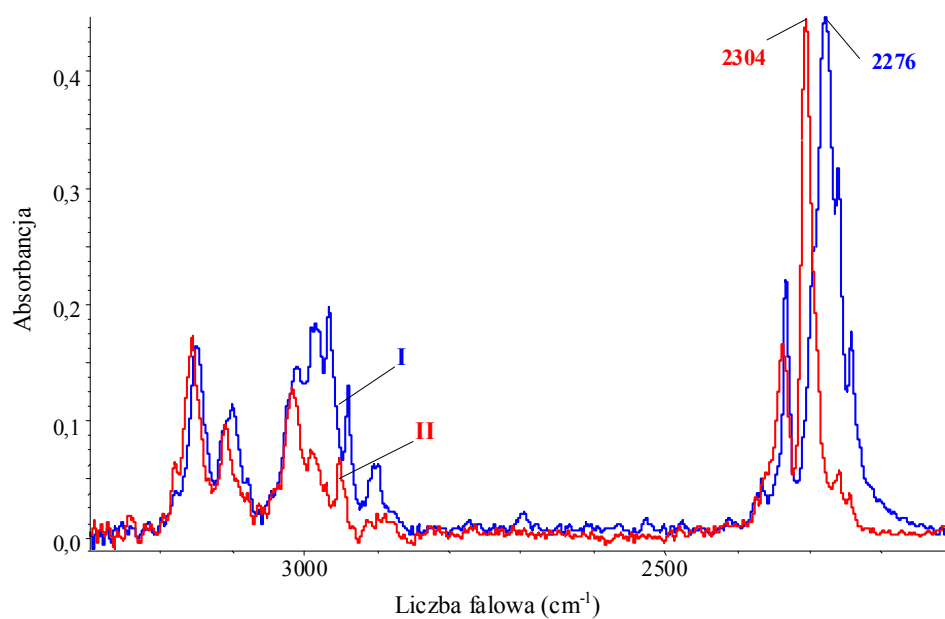
Rys. 6.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



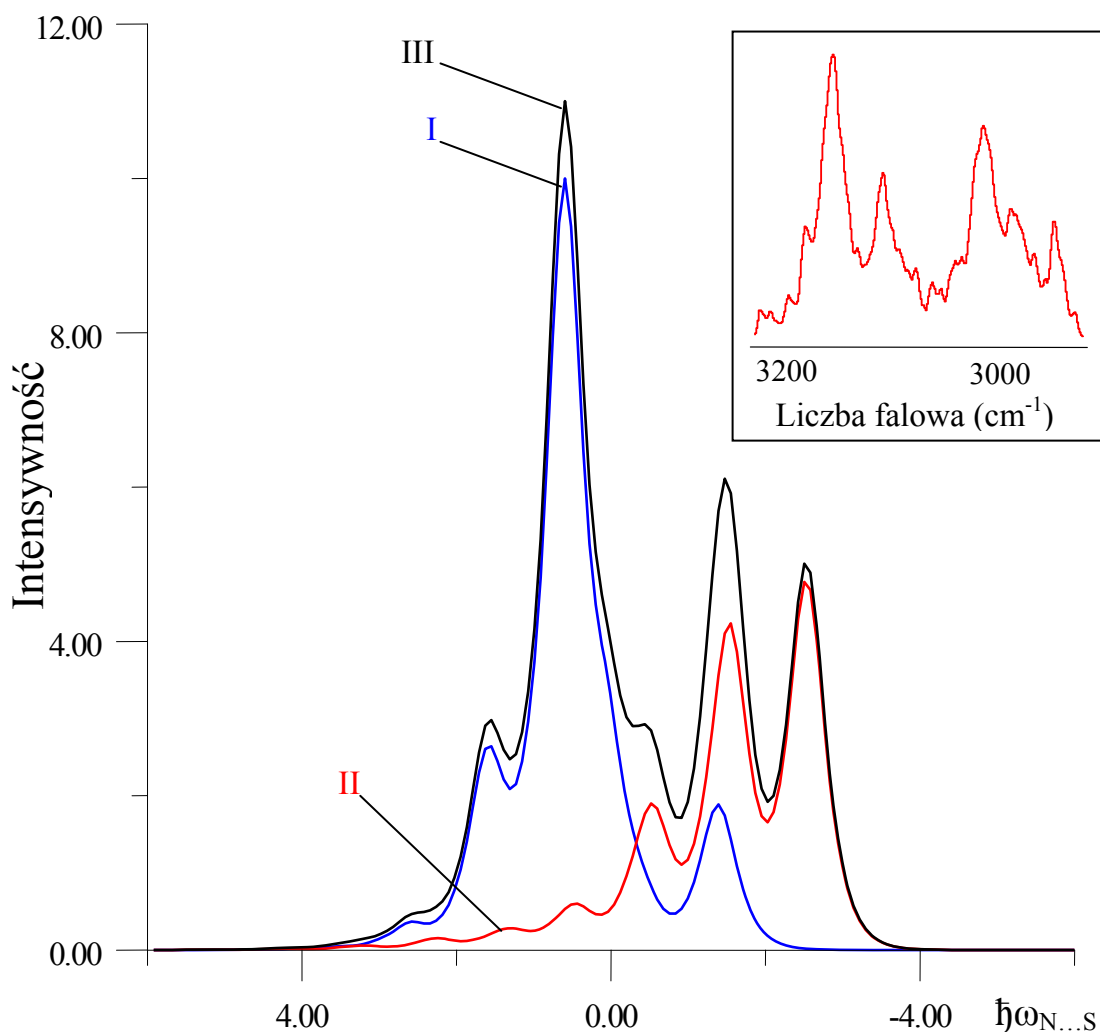
Rys. 6.12. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



Rys. 6.13. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-(*p*-tolylo)tioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



Rys. 6.14. Efekt rozszczepienia Davydowa w szczątkowym paśmie ν_{N-H} i ν_{N-D} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali. *I* i *II* – składowe polaryzacyjne o największej intensywności, mierzone odpowiednio dla ścian *ab* i *bc*.



Rys. 6.15. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-H} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające przejściu dozwolonemu przez symetrię;

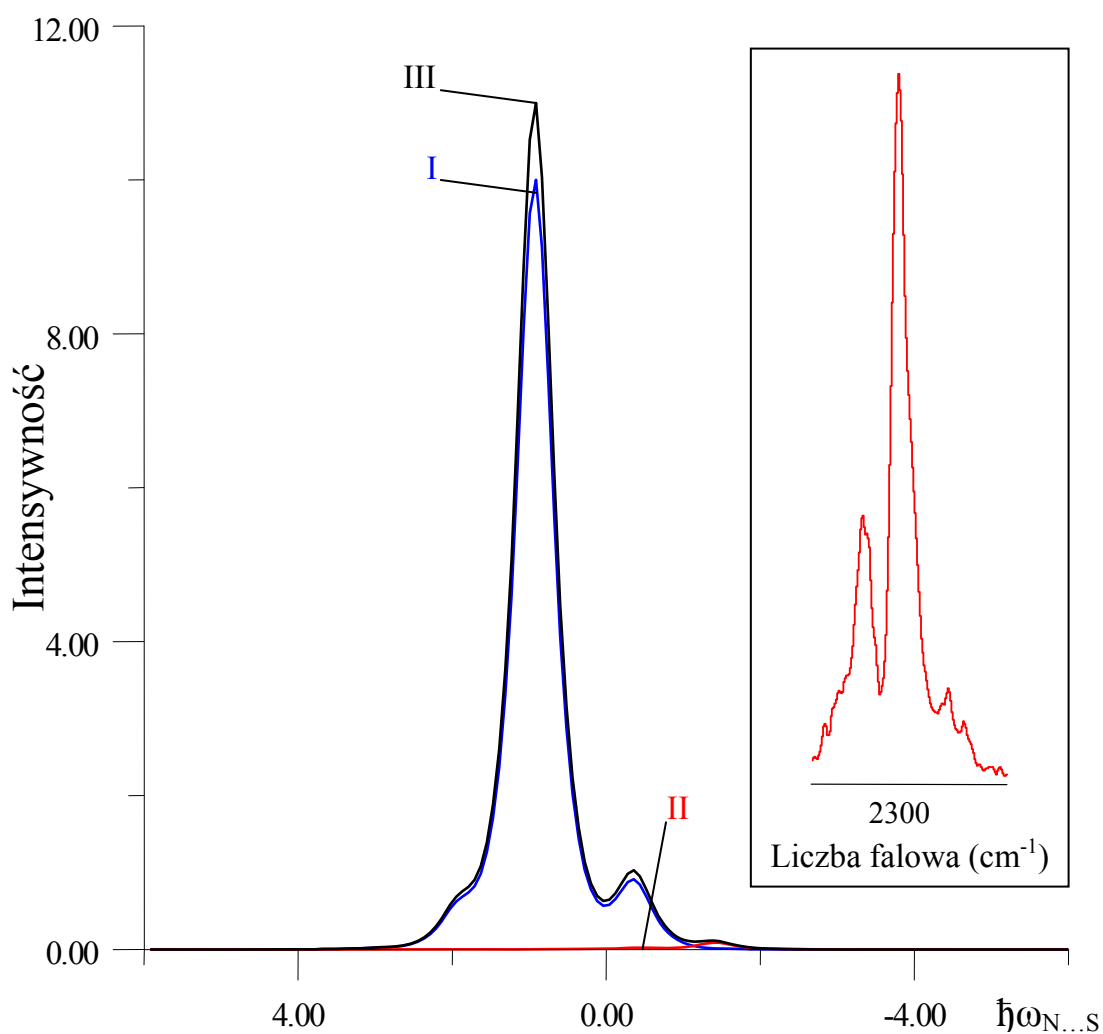
II – pasmo „minus”, odpowiadające przejściu zabronionemu przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_H=1.0$; $C_0=1.0$; $C_1=-0.3$; $F^+=1.0$; $F^-=0.7$; $\Omega_{N...S}=60\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-H} widma eksperymentalnego.



Rys. 6.16. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-D} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające przejściu dozwolonemu przez symetrię;

II – pasmo „minus”, odpowiadające przejściu zabronionemu przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_D=0.5$; $C_0=1.0$; $C_I=-0.2$; $F^+=1.0$; $F^-=0.0$; $\Omega_{N...S}=60\text{cm}^{-1}$.

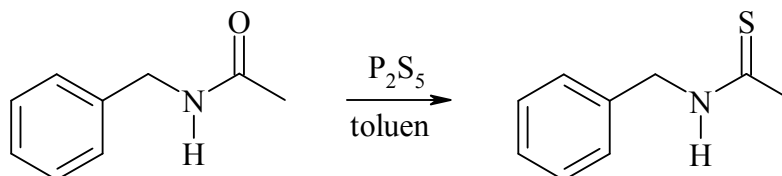
Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-D} widma eksperymentalnego.

7. *N*-Benzyliotioacetamid

7.1. Synteza *N*-benzyliotioacetamidu

Syntezę *N*-benzyliotioacetamidu przeprowadzono według poniżej przedstawionego schematu.



Schemat 7.1.

W kolbie okrągłodennej trójściennej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 2.06 g (0.014 mola) *N*-benzyloacetamidu i 5.5 ml toluenu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 70-80°C, a zawartość kolby poddano nieustannemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Gdy uzyskano żądaną temperaturę, do mieszaniny reakcyjnej dodawano małymi porcjami, bardzo dokładnie rozartego, 0.61 g (0.003 mola) pięciosiarczku fosforu. Po dodaniu ostatniej porcji P₂S₅ kontynuowano ogrzewanie zawartości kolby jeszcze przez 2 godziny, ciągle mieszając i utrzymując stałą temperaturę. Otrzymano żółty klarowny roztwór, który przelano do krystalizatora i pozostawiono pod dygestorium. Z kolei zapieczoną na dnie kolby masę ekstrahowano czterema porcjami eteru dietylowego. Po upływie kilku dni uzyskano żółty osad, który trzykrotnie krystalizowano z eteru dietylowego. W reakcji powstało 1.55 g produktu o temperaturze topnienia 65–66°C (literaturowa temperatura topnienia 65.1–65.3°C [159]). Wydajność procesu wyniosła 68%.

7.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

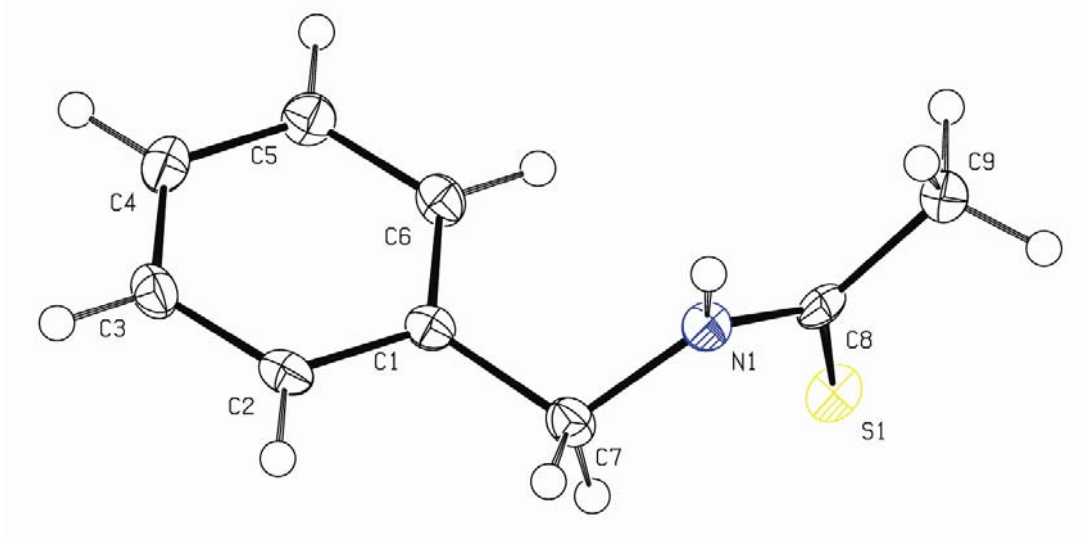
Kryształy *N*-benzyliotioacetamidu hodowano w krystalizatorze przesłoniętym szkiełkiem zegarkowym, umożliwiającym sukcesywne odparowywanie mieszaniny rozpuszczalników. Roztwór badanej substancji, zbliżony do roztworu nasyconego,

przygotowano poprzez wcześniejsze rozpuszczenie *N*-benzylotioacetamidu w mieszaninie eteru naftowego i acetonu (3:1 v/v). Następnie roztwór ten doprowadzono do stanu lekkiego przesylenia w wyniku stopniowego odparowywania rozpuszczalników. Po upływie kilku tygodni hodowli, prowadzonej w temperaturze około 4°C, uzyskano kryształy w postaci długich jasno-żółtych igieł.

7.3. Struktura krystalograficzna *N*-benzylotioacetamidu

N-Benzylotioacetamid należy do przebadanej grupy związków, będących układami o łańcuchowym rozkładzie mostków wodorowych w sieci krystalicznej. Struktura krystaliczna *N*-benzylotioacetamidu została zmierzona przez dr hab. Joachima Kusza, w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, na użytek niniejszej rozprawy doktorskiej.

Molekulę badanego układu ilustruje rysunek 7.1.



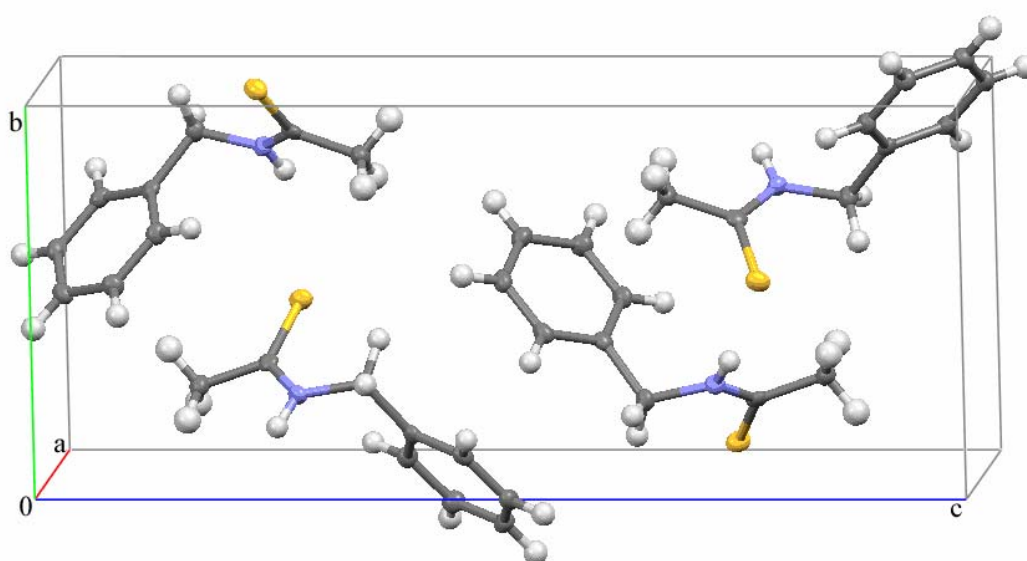
Rys. 7.1. Struktura molekuly *N*-benzylotioacetamidu w kryształach.

Strukturę kryształu wyznaczono w temperaturze 95K. Odpowiada jej rombowa komórka elementarna o następujących parametrach geometrycznych: $a = 5.5957(11) \text{ \AA}$, $b = 8.2201(16) \text{ \AA}$, $c = 19.2780(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 888.7(3) \text{ \AA}^3$. Grupa

przestrzenna $P2_12_12_1 \equiv D_2^4 = V^4$. $Z = 4$, zatem na jedną elementarną komórkę sieci krystalicznej przypadają 4 translacyjnie nierównocenne molekuły.

Molekuła *N*-benzylotioacetamidu nie jest płaska (Rys. 7.1), grupa tioamidowa –CS–NH– jest obrócona w stosunku do płaszczyzny pierścienia benzenowego. Wartości kątów torsyjnych C2–C1–C7–N1 i C6–C1–C7–N1 wynoszą odpowiednio $-143.30(12)^\circ$ oraz $39.01(17)^\circ$. Z kolei kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną pierścienia benzenu i płaszczyzną grupy tioamidowej jest równy $86.30(7)^\circ$ [155].

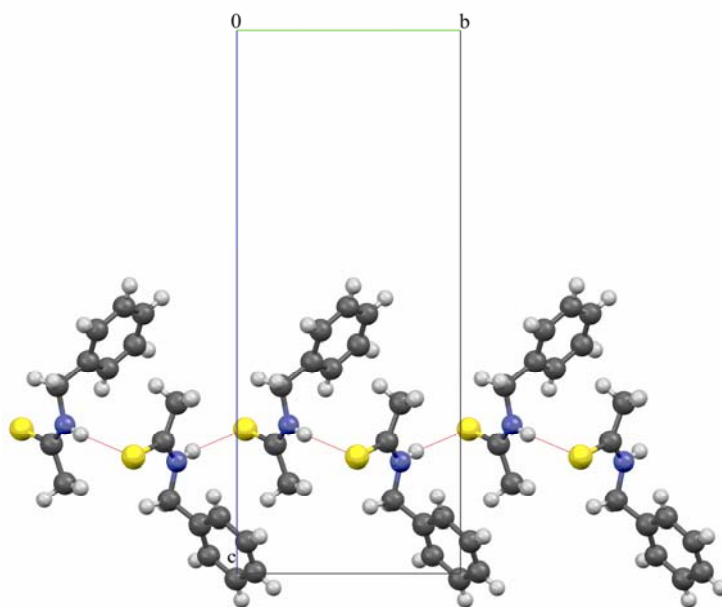
Rysunek 7.2 przedstawia projekcję sieci kryształu *N*-benzylotioacetamidu na ścianę *bc*, ilustrujący sposób ułożenia molekuł w komórce elementarnej.



Rys. 7.2. Ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej kryształu. Rzut na płaszczyznę *bc*.

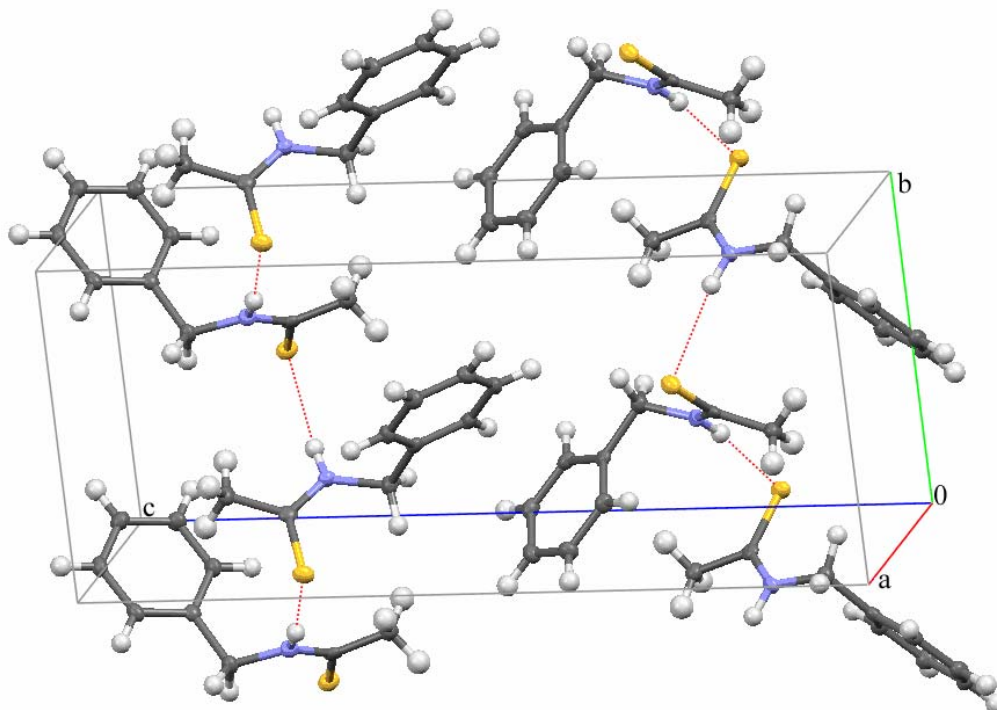
Relatywnie słabe międzymolekularne wiązania wodorowe N–H $\cdots$ S, łączące cząsteczki *N*-benzylotioacetamidu, utrzymują spójność struktury krystalicznej. Oddziaływanie następuje między protonem atomu azotu (N1) a elektronami atomu siarki (S1) grupy tionowej (C=S). Odległość S1 $\cdots$ H1 wynosi $2.554(17)$ Å. Długość mostka wodorowego N–H $\cdots$ S jest równa $3.4056(13)$ Å, natomiast kąt zgięcia mostka wodorowego, wynoszący $171.8(15)^\circ$ [155] dowodzi faktu, iż wiązanie to nieznacznie odbiega od liniowości.

Molekuły badanego związku upakowane są w przestrzeni w formie zyg-zaku, równoległe do kierunku [010] (Rys. 7.3).



Rys. 7.3. Fragment łańcucha wiązań wodorowych $N-H\cdots S$, przebiegający przez komórkę elementarną. Widok w kierunku $[100]$.

Dwa transalcyjnie nierównocenne łańcuchy molekuł *N*-benzylo tioacetamidu, przechodzące przez komórkę elementarną kryształu obrazuje Rys. 7.4.



Rys. 7.4. Rzut na płaszczyznę bc , ilustrujący względne ułożenie łańcuchów mostków wodorowych w komórce elementarnej sieci.

Rentgenograficzna metoda oznaczania parametrów komórki elementarnej monokryształu N-benzylotioacetamidu dostarczyła informacji, iż związek ten krystalizuje w układzie ortorombowym, z komórką elementarną sieci obsadzoną czterema translacyjnie nierównocennymi molekułami, należącymi do dwóch różnych łańcuchów wiązań wodorowych. Sąsiadujące wzajemnie łańcuchy mostków wodorowych nie są związane operacją centrum inwersji, albowiem element ten nie wchodzi w skład zbioru elementów grupy przestrzennej kryształów N-benzylotioacetamidu, izomorficznej z grupą punktową D_2 (Tabela 7.1). W klasie czworościanu rombowego 222, D_2 istnieją trzy osie dwukrotne względem siebie prostopadłe [180].

Tabela 7.1. Tablica charakterów grupy punktowej D_2 [161].

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		$x^2; y^2; z^2$
B_1	1	1	-1	-1	$T_z; R_z$	xy
B_2	1	-1	1	-1	$T_y; R_y$	xz
B_3	1	-1	-1	1	$T_x; R_x$	yz

7.4. Wyniki pomiarów widm monokryształów N-benzylotioacetamidu

7.4.1. Badania wstępne

Badania rozpoczęto od rejestracji widm, zarówno dla polikrystalicznej próbki w pastylce KBr (w temperaturze 293K i 77K), jak i Ramana. Uzyskane wyniki ilustruje Rys. 7.5. Na przedstawionym widmie zauważalne jest szerokie pasmo, pochodzące od drgań rozciągających wiązania N-H w mostkach wodorowych, leżące w zakresie częstości 2850 – 3300 cm^{-1} . Pasma to charakteryzuje się dwugłęziową strukturą, której komponenty, gałąź krótko- i długofalowa, wykazują zbliżone efekty temperaturowe. Obserwowany jest wzrost intensywności całego pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$, przy czym wzrost ten nie jest idealnie proporcjonalny. Intensywność gałęzi długofalowej w porównaniu z gałęzią krótkofalową nieznacznie

wzrasta podczas obniżania temperatury. Ponadto wzrost intensywności części krótkofalowej nie jest proporcjonalny w całym zakresie jej częstości, gdyż część pasma położona przy niższych częstościach wzrasta silniej, a niżeli komponenta tegoż pasma, leżąca w zakresie częstości 3050 – 3120 cm⁻¹. Dodatkowo należy podkreślić, iż pasmo $\nu_{\text{N-H}}$ jest ubogie, a jego gałęzie spektralne różnią się strukturą subtelną. Gałąź krótkofalowa ograniczona jest do jednej, dobrze wykształconej linii spektralnej, podczas gdy na gałąź długofalową przypada kilka linii. Naniesione widmo Ramana na Rys. 7.5 ułatwiło sprecyzować linie widmowe, pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H w molekułach badanego związku. Analizowane linie, leżące odpowiednio przy częstościach: 2914 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹, 2980 cm⁻¹, 3040 cm⁻¹, 3060 cm⁻¹ oraz 3069 cm⁻¹, nakładają się na pasmo $\nu_{\text{N-H}}$ i zaburzają jego kształt.

Ponadto wpływ zmian temperatury przejawia się również w strukturze subtelnej pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$, poprzez wyostrenie linii widmowych oraz ich rozszczępienie.

7.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów *N*-benzylotioacetamidu

N-Benzylotioacetamid jest żółtą substancją, która trudno krystalizuje ze stopu. Podczas hodowli monokryształów rozwijana jest ściana krystalograficzna *ab*. Dla statystycznej powtarzalności otrzymanych wyników przeprowadzono serię pomiarów spolaryzowanych widm podczerwonych, obejmujących próbki izotopowo czyste i deuterowane, które to potwierdziły istnienie dostrzeganych efektów polaryzacyjnych i temperaturowych.

Wyniki pomiarów spolaryzowanych widm podczerwonych kryształów badanej substancji, zarejestrowane w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$, w temperaturze 293K, przedstawiono na Rys. 7.6a, natomiast na Rys. 7.6b zobrazowano spolaryzowane widma badanej próbki, w tym samym zakresie częstości, aczkolwiek otrzymane w temperaturze 77K.

Na Rys. 7.7a i Rys. 7.7b (20% H, 80% D) przedstawiono odpowiednio widma wysokotemperaturowe (293K) i niskotemperaturowe (77K), w zakresie częstości pasm *szczętkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i pasm $\nu_{\text{N-D}}$, dla próbki po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych, które zmierzono dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora elektrycznego promieniowania podczerwonego. Z kolei widma

podczerwone monokryształów badanego tioamidu, po częściowej wymianie izotopowej H/D (80% H, 20% D), zmierzone w tym samym zakresie częstości w temperaturze 293K i w temperaturze 77K, prezentuje Rys. 7.8a i Rys. 7.8b.

Wpływ zmian temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$, czystego izotopowo N-benzylotioacetamidu zobrazowano na Rys. 7.9. Natomiast wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ ilustruje Rys. 7.10.

7.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych

7.5.1. Efekty dichroizmu liniowego w widmach N-benzylotioacetamidu

Efekty dichroizmu liniowego, obserwowane w widmach podczerwonych kryształów N-benzylotioacetamidu, w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$, zauważalnie różnicują własności polaryzacyjne gałęzi długo- i krótkofalowej analizowanego pasma. Efekty te związane są głównie z orientacją wektora natężenia pola elektrycznego E , względem sieci mostków wodorowych w kryształ badanego związku. Składowe pasmo spolaryzowane, zarejestrowane dla wektora E równoległego do osi b kryształu ($E \parallel b$), charakteryzuje się większą intensywnością. Natomiast słabsza komponenta pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$ zmierzona została dla wektora natężenia pola elektrycznego równoległego do osi a ($E \parallel a$). Obserwowane w widmach względne intensywności integralne składowych pasma $\nu_{\text{N-H}}$ nie dowodzą występowania silnej, skokowej zmiany kierunku wibracyjnego dipolowego momentu przejścia, w środku konturu tegoż pasma. Obie gałęzie, długo- i krótkofalowa, niemalże proporcjonalnie zmieniają intensywność dla różnych orientacji wektora E . W widmach spolaryzowanych dostrzegalne są jednak drobniejsze efekty polaryzacyjne, wynikające z zachodzenia wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych typu *Davydowa*, pomiędzy wiązaniami wodorowymi w każdej komórce elementarnej, które zauważalnie różnicują własności obydwu gałęzi pasm $\nu_{\text{N-H}}$ w widmach monokryształów N-benzylotioacetamidu.

Analizując efekty polaryzacyjne w widmach IR monokryształów N-benzylotioacetamidu, w zakresie częstości pasma deuteronowych drgań

rozciągających ν_{N-D} oraz *szczątkowego* pasma ν_{N-H} , można dostrzec zbliżone jakościowo własności polaryzacyjne, jak w przypadku pasma ν_{N-H} dla próbki czystej izotopowo.

7.5.2. Efekty temperaturowe w widmach *N*-benzylotioacetamidu

Efekty wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} są jakościowo podobne do efektów zauważanych w widmach próbki polikrystalicznej. Spadek temperatury wyodrębia strukturę subtelną części składowych, długo- i krótkofalowej, pasma ν_{N-H} oraz przesuwają je w kierunku niskich częstotliwości. Porównując widma podczerwone *N*-benzylotioacetamidu, w zakresie wiązań wodorowych, związku czystego izotopowo i związku po częściowej wymianie izotopowej H/D, widoczny jest zbliżony wpływ temperatury na strukturę subtelną i rozkład intensywności gałęzi spektralnych *szczątkowego* pasma ν_{N-H} . Natomiast pasmo ν_{N-D} nie charakteryzuje się dwugałęziową strukturą. Jest ono zredukowane do jednej intensywnej linii, dlatego też obniżenie temperatury nie różnicuje analizowanego pasma na dwie składowe.

7.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego w widmach podczerwonych monokryształów *N*-benzylotioacetamidu

Szczątkowe pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , będące atrybutem pozostałych nie wymienionych w mostkach wodorowych protonów, w dalszym ciągu charakteryzuje się niezmiennością kształtów, pomimo rosnącego stopnia koncentracji deuteru w próbce. Dokładana analiza widm podczerwonych *N*-benzylotioacetamidu, w zakresie częstotliwości omawianego pasma wykazała, iż efekty temperaturowe i dichroizmu liniowego pozostają niezróżnicowane w stosunku do widm, zmierzonych w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} związku nie poddanego rozcieńczeniu izotopowemu H/D. Podobne efekty spektralne obserwuje się zarówno w zakresie częstotliwości *szczątkowego* pasma ν_{N-D} , gdy jedynie nieznaczna ilość protonów została wymieniona na deuterony w obrębie mostków wodorowych (80% H i 20% D, *Rys. 7.8a* i *Rys. 7.8b*), jak i w paśmie ν_{N-D} , dla próbek o znacznie wyższym stopniu wymiany izotopowej H/D (20% H i 80% D, *Rys. 7.7a* i *Rys. 7.7b*).

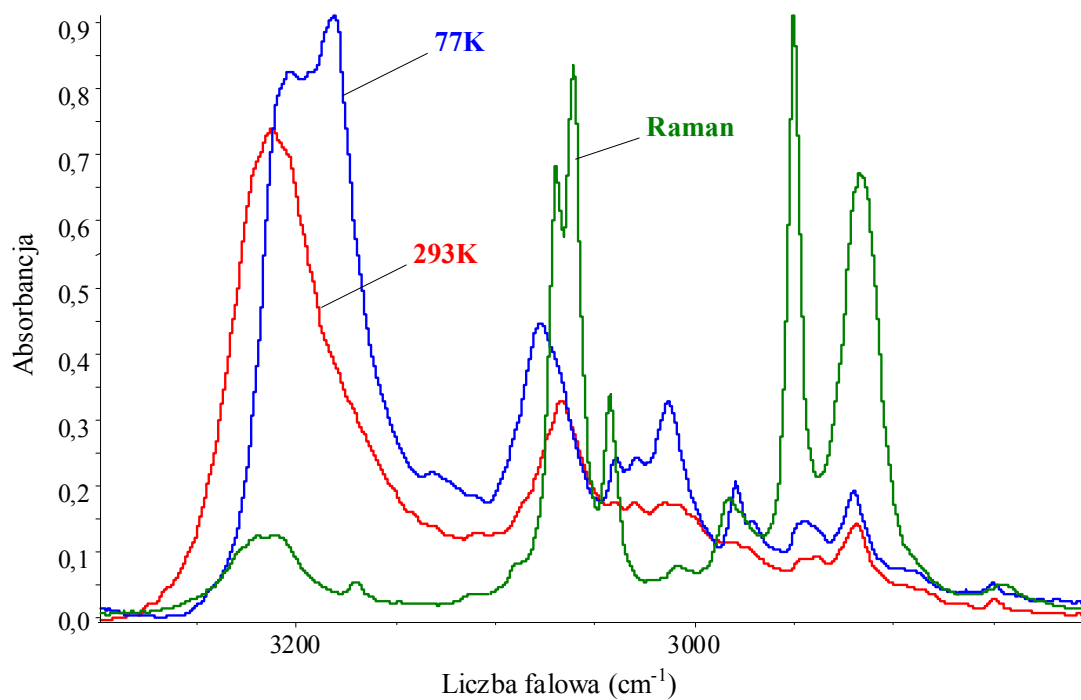
Gałąź krótkofalowa *szczątkowego* pasma ν_{N-H} , wytworzona w wyniku dozwolonego przez symetrię przejścia do stanu B_1 , protonowych, niepełnosymetrycznych drgań rozciągających, związana jest relacją 1.36 z wąskim pasmem ν_{N-D} , leżącym w zakresie częstości 2250 – 2450 cm^{-1} . Ponadto w gałęzi tej widoczny jest zanik efektów *rozszerzenia Davydowa*, w wyniku wzrostu stężenia deuteronów w sieci mostków wodorowych kryształu.

Pojawienie się nowego pasma, tzw. pasma deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-D} w widmach kryształów N-benzylotioacetamidu, jest typowym efektem izotopowym H/D dostrzeganym w widmach oscylacyjnych [11, 74, 127, 156]. Własności polaryzacyjne pasma ν_{N-D} są jakościowo zbliżone do efektów obserwowanych w paśmie ν_{N-H} czystych izotopowo monokryształów badanego tioamidu.

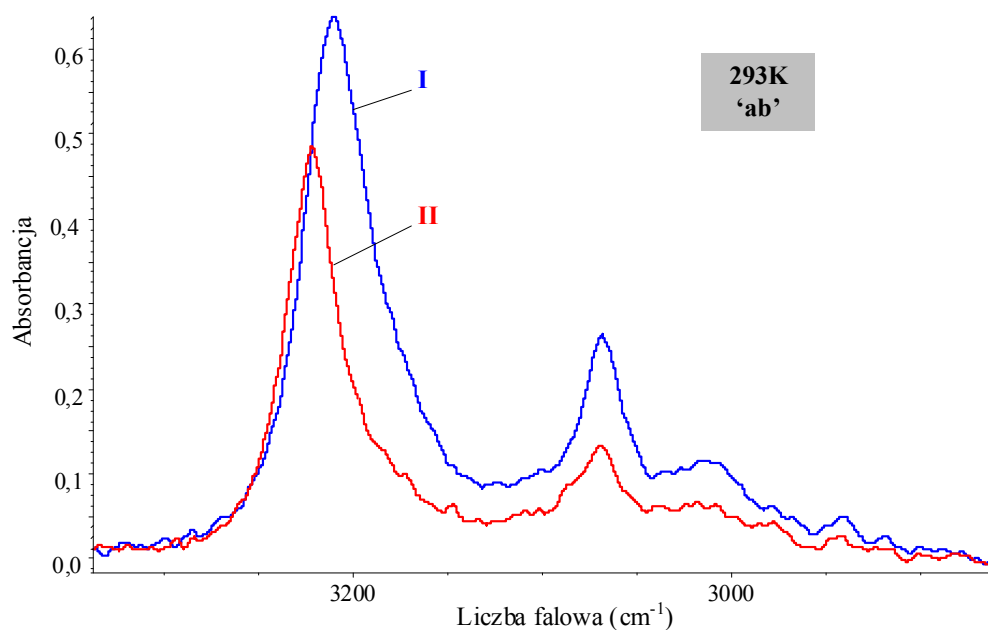
7.5.4. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach krystalicznych

Przedstawione powyżej efekty spektralne dowodzą faktu, iż wibracyjne oddziaływania ekscytonowe zachodzą *boczenie (side-to-side)* pomiędzy sąsiednimi mostkami wodorowymi, obsadzonymi identycznymi izotopami wodoru, deuteronami bądź protonami, należącymi do dwóch nierównocennych łańcuchów, przebiegających przez komórkę elementarną. Wobec tego w sieci krystalograficznej N-benzylotioacetamidu, rozcieńczonego izotopowo H/D, obserwowane jest zjawisko nielosowego rozkładu protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe. Zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D* dotyczy dimeru wiązań wodorowych (niecentrosymetrycznego), obejmującego dwa translacyjnie nierównocenne łańcuchy zasocjowanych molekuł. Taki dimer odpowiedzialny jest za generację podstawowych własności spektralnych badanego układu w zakresie podczerwieni. Ponadto należy podkreślić, iż zarówno *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, prowadzące do wystąpienia zjawiska *samoorganizacji izotopowej H/D*, jak i oddziaływania ekscytonowe w sieci kryształu N-benzylotioacetamidu, nie są przekazywane przez elektrony wzdłuż łańcuchów zasocjowanych cząsteczek.

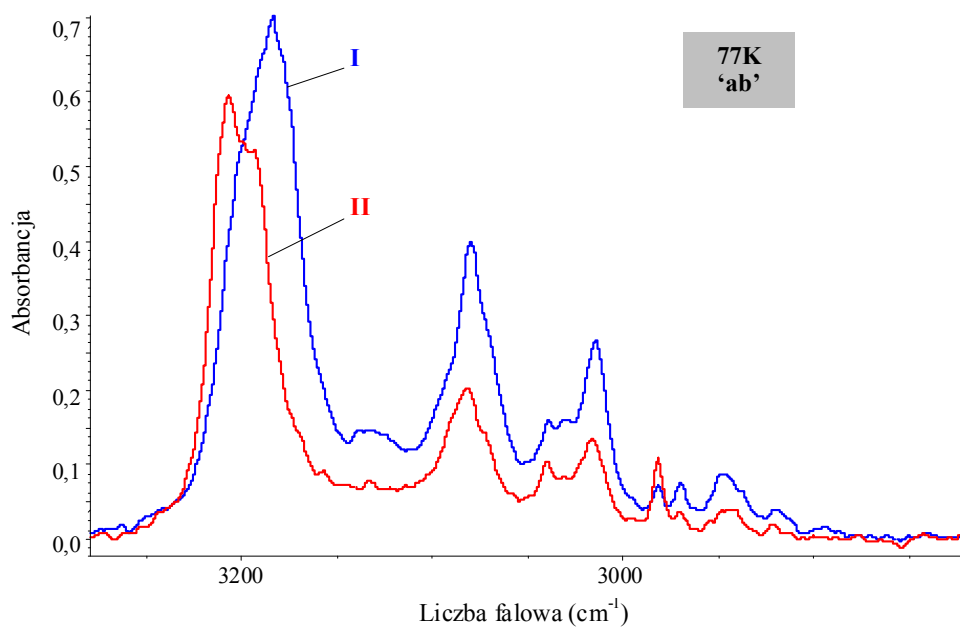
7.6. Widma podczerwone *N*-benzylotioacetamidu



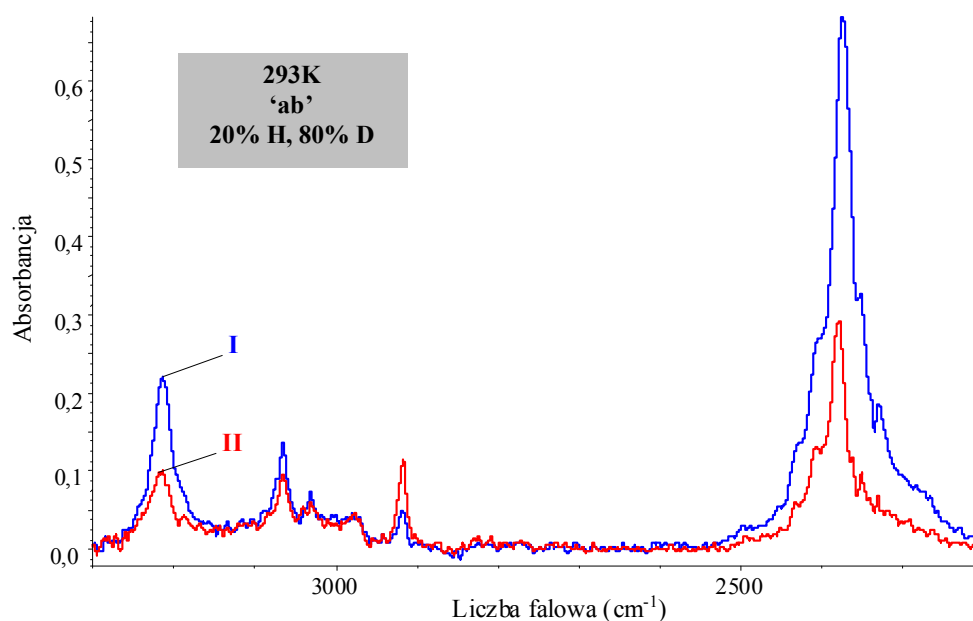
Rys. 7.5. Widmo w podczerwieni *N*-benzylotioacetamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} .



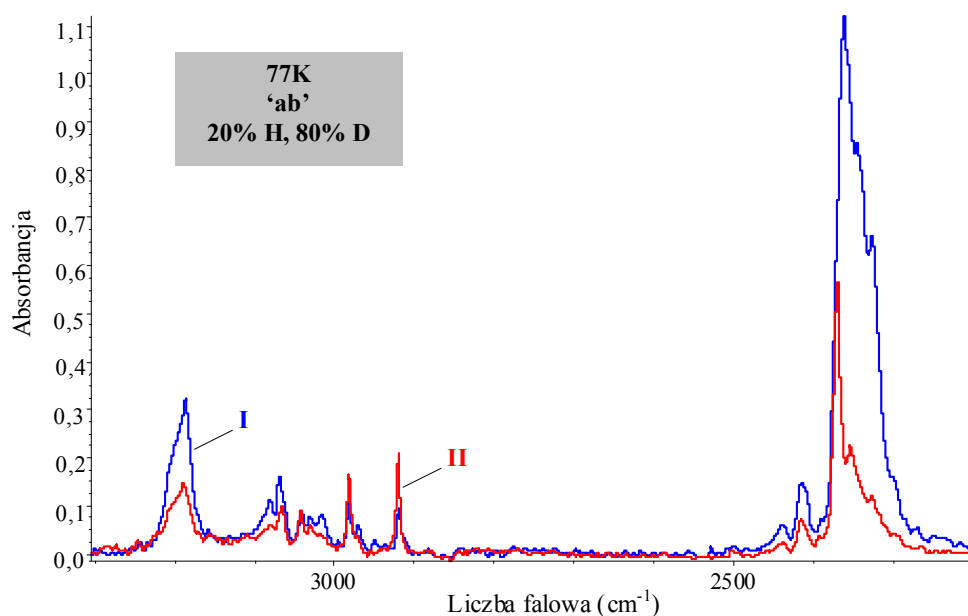
Rys. 7.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} : *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



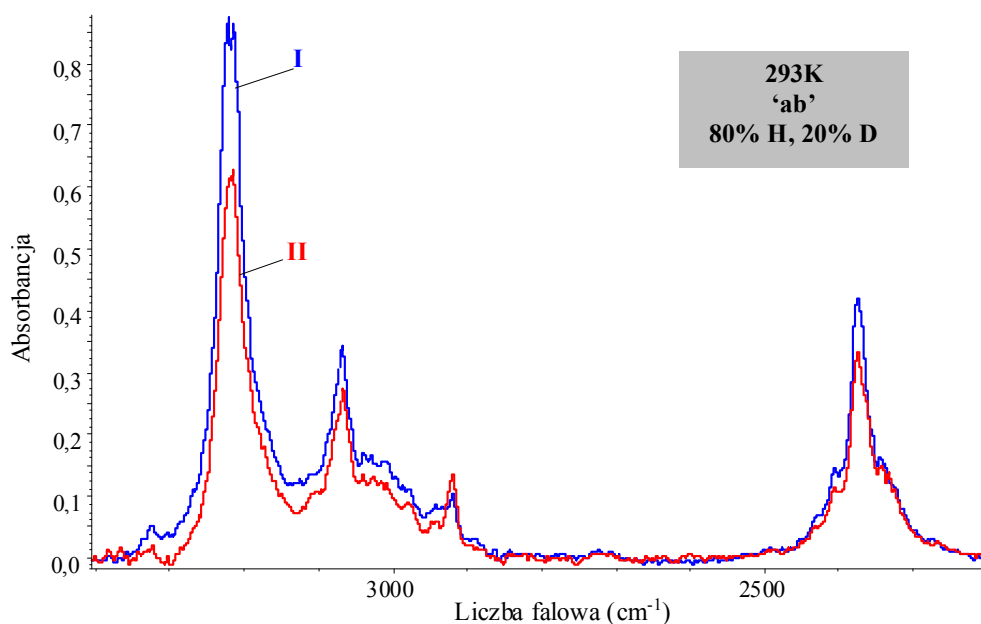
Rys. 7.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzylotioacetamidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} : *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



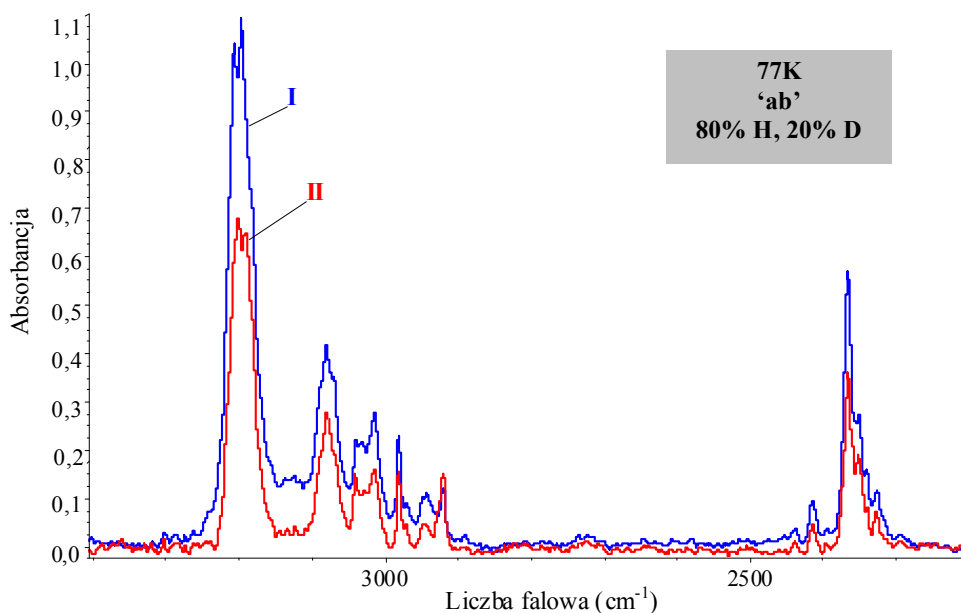
Rys. 7.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzyloctioacetamidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



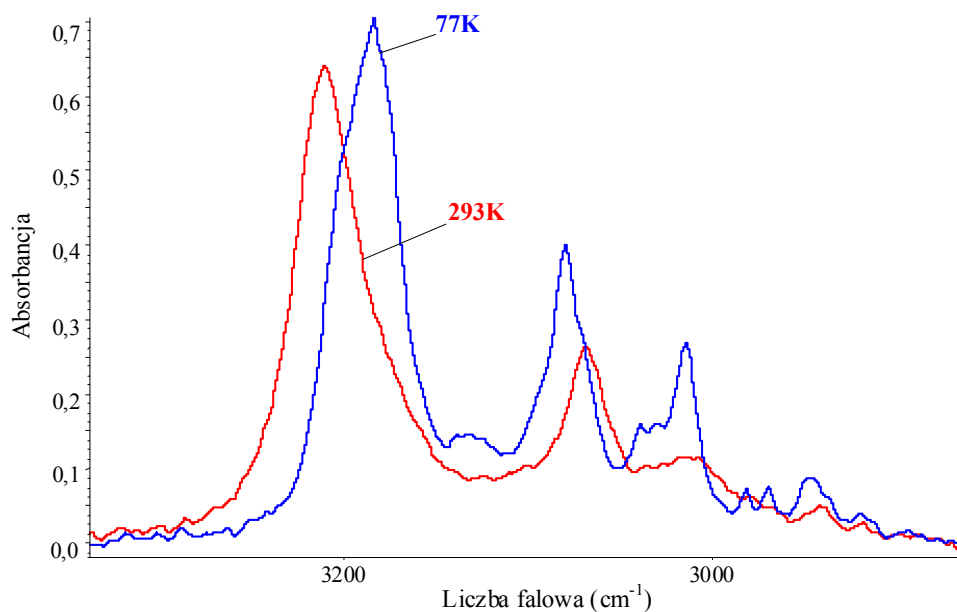
Rys. 7.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzyloctioacetamidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel b$; *II*. $E \parallel a$.



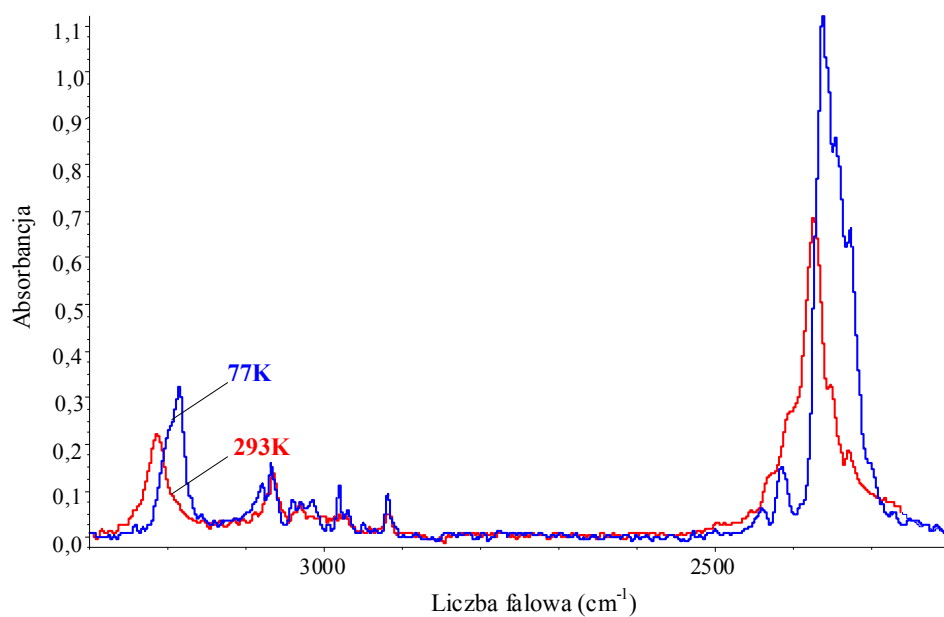
Rys. 7.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzylotioacetamidu (80% H, 20% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel b$; *II.* $E \parallel a$.



Rys. 7.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzylotioacetamidu (80% H, 20% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel b$; *II.* $E \parallel a$.



Rys. 7.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-benzylo tioacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .

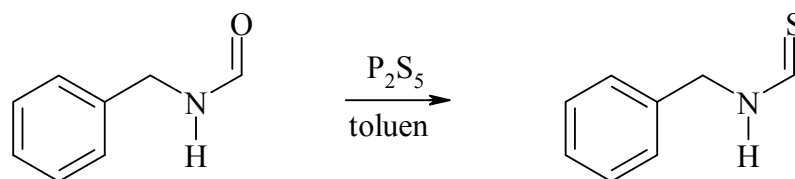


Rys. 7.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D-N*-benzylo tioacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} .

8. *N*-Benzylotioformamid

8.1. Synteza *N*-benzylotioformamidu

N-Benzylotioformamid to kolejny tioamid, należący do grupy związków niedostępnych komercyjnie. Jego synteza przebiega według poniższego schematu.



Schemat 8.1.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 0.56 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mola) *N*-benzyloformamidu i 1.65 ml metylobenzenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 80°C. Następnie przez 2 godziny dodawano do niej małymi porcjami, bardzo dokładnie roztartego, 0.18 g ($8 \cdot 10^{-4}$ mola) P₂S₅. Po dodaniu ostatniej porcji pięciosiarczku fosforu kontynuowano ogrzewanie zawartości kolby jeszcze przez 2 godziny, ciągle mieszając i utrzymując stałą temperaturę. Otrzymano żółty klarowny roztwór, który przelano do krystalizatora i pozostawiono w lodówce. Z kolei zapieczoną na dnie kolby masę ekstrahowano pięcioma porcjami eteru dietylowego. Po kilku dniach uzyskano surowy produkt, który krystalizowano z eteru dietylowego. W reakcji powstało 0.48 g produktu w postaci drobnokrystalicznego kremowego osadu o temperaturze topnienia 65–66°C (literaturowa temperatura topnienia 65–65°C [162]). Wydajność reakcji wyniosła 77%.

8.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

Dane zawarte w bazie krystalograficznej *CCDC* dostarczyły informacji, iż struktura molekuly *N*-benzylotioformamidu jak dotąd nie została określona. Wobec tego podjęto próby wyhodowania monokryształów badanego związku. Po kilku miesiącach

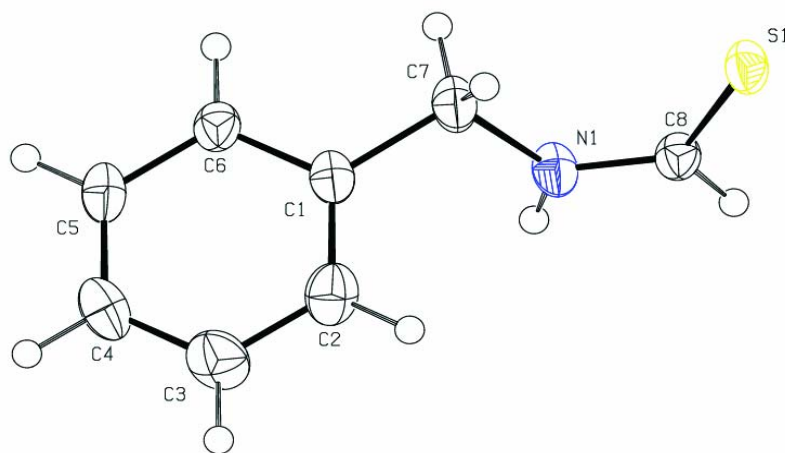
doboru optymalnych rozpuszczalników i warunków prowadzenia procesu wzrostu monokryształów uzyskano materiał do badań dyfrakcyjnych, mający postać kremowych igieł. Hodowlę prowadzono według wcześniej przyjętych prawideł. Roztwór badanej substancji, umieszczony w krystalizatorze przesłoniętym szkiełkiem zegarkowym, sporządzono przez rozpuszczenie *N*-benzyloformamidu w mieszaninie acetonu i eteru naftowego (2:3 v/v). Całość pozostawiono w lodówce.

8.3. Struktura krystalograficzna

Struktura krystaliczna molekuly *N*-benzyloformamidu została wyznaczona w 2007 roku metodą dyfrakcji promieni Roentgena przez dr hab. Joachima Kusza w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego [163].

N-Benzyloformamid należy do krystalograficznego układu ortorombowego o grupie symetrii przestrzennej $Pccn \equiv D_{2h}^{10}$, izomorficznej z grupą D_{2h} . Rozmiary komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 150K, wyrażają następujące periody identyczności: $a = 17.421(4) \text{ \AA}$, $b = 9.5509(19) \text{ \AA}$, $c = 9.6729(19) \text{ \AA}$. Kąty pomiędzy osiami krystalograficznymi wynoszą $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Z kolei objętość komórki elementarnej jest równa $1609.5(6) \text{ \AA}^3$ [163].

Strukturę cząsteczki *N*-benzyloformamidu przedstawia Rys. 8.1.



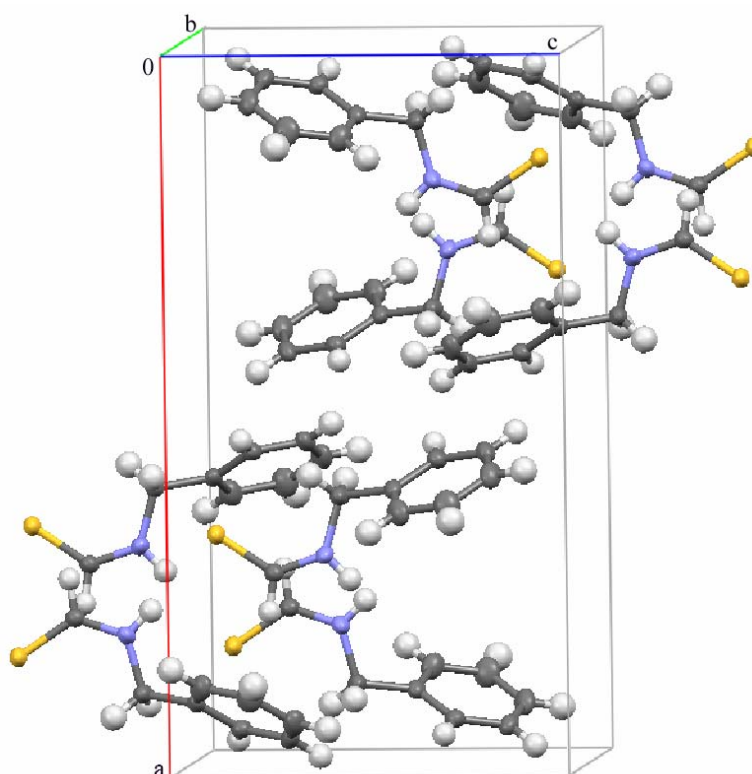
Rys. 8.1. Molekuła *N*-benzyloformamidu w kryształach.

W komórce elementarnej kryształu znajduje się osiem cząsteczek *N*-benzyloformamidu ($Z=8$), Rys. 8.2, połączonych wiązaniami wodorowymi typu $N-H\cdots S$ w nieskończenie długie, zyg-zakowate łańcuchy, biegnące równolegle wzdłuż osi krystalicznej c . W Tabeli 8.1 zamieszczono dane charakteryzujące geometrię mostków wodorowych.

Tabela 8.1. Długości wiązań i wartość kąta wiązania wodorowego [163].

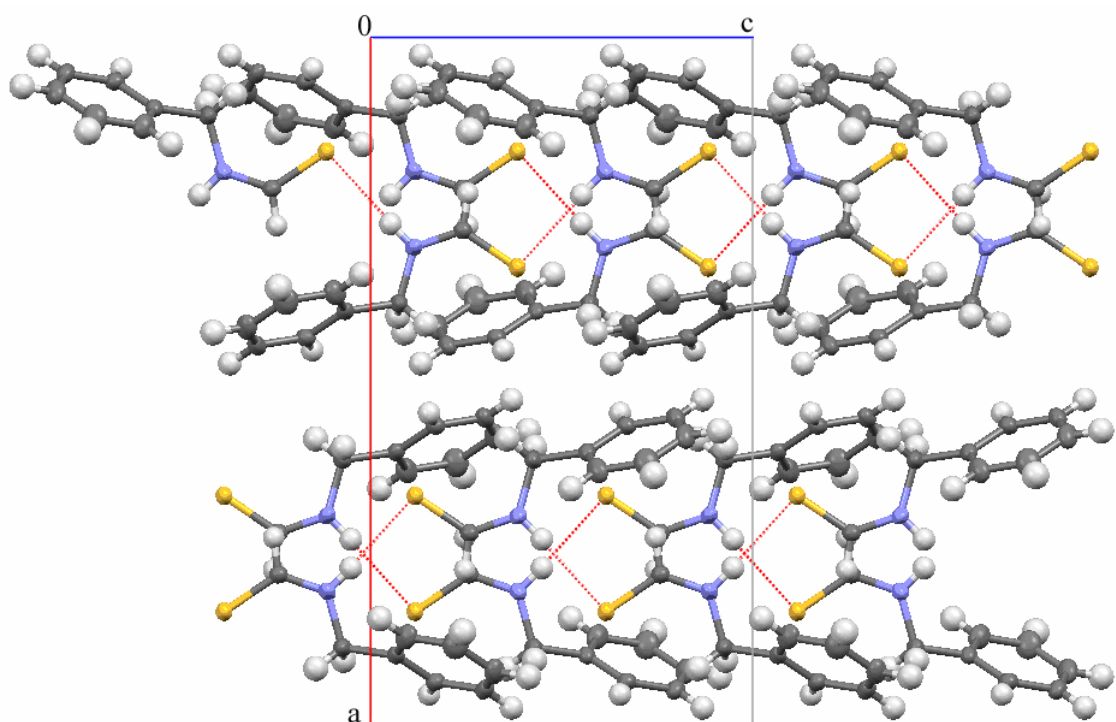
$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$\angle D-H\cdots A$ (°)
N1-H1 $\cdots$ S1	0.848 (14)	2.448 (15)	3.2937 (11)	175.2 (12)

Rysunek 8.2 przedstawia rzut na płaszczyznę ac , ilustrujący sposób usytuowania molekuł w komórce elementarnej kryształu *N*-benzyloformamidu.



Rys. 8.2. Ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej kryształu.

Natomiast rozmieszczenie łańcuchów wiązań donoro-akceptorowych w sieci krystalicznej analizowanego układu ilustruje Rys. 8.3.



Rys. 8.3. Rzut na komórkę elementarną *N*-benzylo tioformamidu, obrazujący ułożenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Widok wzdłuż kierunku [010].

8.4. Wyniki pomiarów widm kryształów *N*-benzylo tioformamidu

8.4.1. Badania wstępne

Na Rys. 8.4 przedstawiono rezultaty wstępnych prac badawczych. Dokonując porównania widm polikrystalicznej próbki *N*-benzylo tioformamidu, wykonanych techniką pastylek KBr, w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu w zakresie częstości protonowych drgań rozciągających, stwierdzono różnorodny wpływ temperatury na względną intensywność poszczególnych gałęzi spektralnych. Wzrost intensywności gałęzi długofalowej, leżącej w zakresie częstości 2719 – 3050 cm⁻¹, jest znacznie silniejszy aniżeli gałęzi krótkofalowej (3050 – 3200 cm⁻¹). Część długofalowa

pasma $\nu_{\text{N-H}}$ składa się z kilku dobrze wykształconych linii spektralnych, z kolei gałąź krótkofalowa jest bardziej zwarta i ograniczona do jednej intensywnej linii.

Na tle konturu pasma protonowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-H}}$ widma IR uwydatniono linie widmowe Ramana, pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H w molekułach *N*-benzyloformamidu (Rys. 8.4).

Ponadto w całym zakresie widmowym obserwuje się wyostrenie linii spektralnych.

8.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów *N*-benzyloformamidu

Rejestracja spolaryzowanych widm podczerwonych kryształów molekuly *N*-benzyloformamidu stanowiła kontynuację prowadzonych prac badawczych. W warunkach krystalizacji monokryształów ze stopu rozwijane są dwie odmienne ściany: *ac* bądź *bc*, którym w oparciu o analizę ułożenia mostków wodorowych w komórce krystalograficznej kryształu badanego układu, przypisano uzyskane wyniki spektralne.

Widma podczerwone *N*-benzyloformamidu, zmierzone w zakresie częstotści pasma $\nu_{\text{N-H}}$, dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora elektrycznego *E* wiązki promieniowania podczerwonego, względem zorientowanej przestrzennie sieci krystalicznej, w temperaturze 293K, dla ściany *ac*, zostały przedstawione na Rys. 8.5*a*, natomiast dla ściany *bc* na Rys. 8.6*a*. Analogiczne spolaryzowane widma badanej próbki, w tym samym zakresie częstotści, aczkolwiek otrzymane w temperaturze 77K, zaprezentowano odpowiednio na Rys. 8.5*b* i 8.6*b*.

Spolaryzowane widma podczerwone monokryształów *N*-benzyloformamidu, po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie wiązań wodorowych, zarejestrowane w zakresie częstotści pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i pasm $\nu_{\text{N-D}}$ w temperaturze 293K, dla ściany krystalicznej *ac*, zostały przedstawione na Rys. 8.7*a*, natomiast dla ściany *bc* na Rys. 8.8*a*. Z kolei na Rys. 8.7*b* (ściana *ac*) i Rys. 8.8*b* (ściana *bc*) pokazane zostały spolaryzowane niskotemperaturowe widma kryształów badanego układu, zmierzone również w zakresie częstotści pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ oraz pasm $\nu_{\text{N-D}}$.

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasma $\nu_{\text{N-H}}$, dla próbki czystej izotopowo, przedstawiono na Rys. 8.9 (ściana *ac*) i Rys. 8.10 (ściana *bc*). Natomiast dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i pasm $\nu_{\text{N-D}}$ obrazuje odpowiednio Rys. 8.11 (ściana *ac*) i 8.12 (ściana *bc*).

8.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych *N*-benzyloformamidu

8.5.1. Efekty dichroizmu liniowego

Analizując spolaryzowane widma podczerwone monokryształów związku czystego izotopowo oraz próbki rozcieńczonej izotopowo H/D, rejestrowane w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, stwierdzono iż efekty dichroizmu liniowego związane są generalnie z efektem orientacyjnym wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego, względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów mostków wodorowych w sieci krystalicznej *N*-benzyloformamidu. Przy orientacji wektora elektrycznego E wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, tak więc równoległe do osi krystalograficznej c , dla obydwu zidentyfikowanych ścian (ac i bc), zarejestrowano składową widma podczerwonego charakteryzującą się największą intensywnością integralną. Podczas gdy dla orientacji prostopadłej do tegoż kierunku zmierzono znacznie słabszą komponentę widma IR, odpowiednio dla ściany krystalicznej ac wzdłuż osi a oraz ściany bc wzdłuż osi b . Z porównania względnych intensywności gałęzi spektralnych, generujących pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , gałęzi długofalowej i krótkofalowej, wynika jednoznacznie, iż obie gałęzie proporcjonalnie zmieniają intensywność dla różnych orientacji wektora E . Ponadto analizując własności polaryzacyjne pasma ν_{N-H} zaobserwowano występowanie efektów *rozszczepienia Davydowa*, Rys. 8.13, będących następstwem wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych w ramach łańcuchów mostków wodorowych w kryształach *N*-benzyloformamidu.

Szczątkowe pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , odpowiadające protonom nie wymienionym w mostkach wodorowych na deuter, przejawia analogiczne efekty dichroizmu liniowego, w zakresie pasma ν_{N-H} , które dostrzegane są w widmach zarejestrowanych dla próbek niepoddanych deuterowaniu.

Pasmo deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-D} , zarówno dla ściany ac , jak i bc , charakteryzuje się dwugałęziową strukturą. Obserwowane w analizowanych widmach własności polaryzacyjne obydwu komponent pasma ν_{N-D} , są różnicowane poprzez efekty dichroizmu liniowego, a względne intensywności tychże części składowych nie różnią się w zależności od uzyskanej ściany krystalograficznej, w

warunkach eksperymentu. Dodatkowo należy zaznaczyć, iż kontur pasma ν_{N-D} ściany krystalicznej *ac* jest szerszy w stosunku do konturu pasma ν_{N-D} ściany *bc*, a relatywnie niewielkie zróżnicowanie kształtów omawianego pasma jest rezultatem wpływu na widma podczerwone efektów *rozszerzenia Davydowa*, Rys. 8.14.

8.5.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}

Efekty temperaturowe polegają się na charakterystycznym wzroście intensywności poszczególnych komponent pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} . Intensywność części długofalowej pasma protonowych drgań rozciągających, w przypadku obydwu wyhodowanych ścian krystalograficznych, znacznie ewoluuje wraz z obniżeniem temperatury, podczas gdy intensywność części krótkofalowej cechuje się tylko nieznacznym wzrostem. Omówione efekty wpływu zmian temperatury na strukturę subtelnej pasma ν_{N-H} zostają zachowane, pomimo rosnącego stopnia wymiany izotopowej H/D w mostkach wodorowych, w sieci krystalicznej *N*-benzylotioformamidu, tzn. w paśmie *szczątkowym* ν_{N-H} .

Nieco odmienny rozkład intensywności, w zależności od uzyskanej formy monokryształu, zauważalny jest w widmach podczerwonych badanego układu w zakresie częstości pasma ν_{N-D} . Obniżając temperaturę z 293K do 77K intensywność gałęzi długofalowej pasma ν_{N-D} (2090 – 2217 cm^{-1}) silnie wzrasta dla obydwu rozwiniętych ścian krystalicznych. Natomiast intensywność gałęzi krótkofalowej (2217 – 2370 cm^{-1}) w przypadku wyhodowanej formy monokryształu *ac* jedynie w niewielkim stopniu zmienia swoją intensywność, w przeciwieństwie do analogicznej gałęzi analizowanego pasma dla ściany krystalicznej *bc*, która jest bardziej czuła na zmiany temperatury, prowadzące do silnego wzrostu jej intensywności integralnej, Rys. 8.11 i Rys. 8.12.

Zmiany względnych intensywności poszczególnych gałęzi spektralnych pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, nie są jedynymi efektami obserwowanymi w widmach podczerwonych *N*-benzylotioformamidu. Wpływ temperatury znajduje również swoje odzwierciedlenie w strukturze subtelnej omawianych pasm, poprzez wyostrenie ich linii widmowych. Ponadto przesuwają je w kierunku niższych częstości, w następstwie temperaturowego „*skurczenia*” mostków wodorowych typu $N-H\cdots S$.

8.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego dla pasm ν_{N-H} i ν_{N-D}

Deuterowanie próbki N-benzylotioformamidu prowadzono wielokrotnie w warunkach eksperymentu, opisanego w *Rozdziale „Metodyka badań własnych”* niniejszej dysertacji, w celu uzyskania pochodnych izotopowych charakteryzujących się wysokim stopniem wymiany protonów na deuterony w mostkach wodorowych, tj. około 20% H i 80% D. Jednakże, pomimo pierwotnie poczynionego założenia, niestety nie osiągnięto zamierzonego celu, albowiem zdeuterowana próbka w kontakcie z powietrzem ponownie wymieniała deuterony na protony. Maksymalne stężenie deuteru jakie uzyskano, w badanym układzie, obrazuje *Rys. 8.7a* i *8.7b* oraz *Rys. 8.8a* i *8.8b*.

Dokonana interpretacja spolaryzowanych widm, w zakresie podczerwieni wiązania wodorowego i deuterowego w kryształach N-benzylotioformamidu, potwierdziła występowanie typowego efektu izotopowego H/D [11, 74, 127, 156]. Nowe pasmo, wygenerowane przez zamianę protonów na deuterony w mostkach wodorowych w sieci krystalicznej badanego związku, jest zlokalizowane przy częstościach średnio $\sqrt{2}$ razy niższych względem pasma ν_{N-H} . Pasma ν_{N-D} posiada dwugłęziową strukturę subtelną, a także wykazuje analogiczne efekty dichroizmu liniowego, co pasmo ν_{N-H} izotopowo czystych kryształów (*Rys. 8.7a* i *Rys. 8.7b* ściana *ac*; *Rys. 8.8a* i *Rys. 8.8b* ściana *bc*). Gałąź krótkofalowa pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , znajdująca się w granicach częstości 2800 – 3100 cm^{-1} , powiązana jest relacją $\sqrt{2}$ z gałęzią krótkofalową pasma ν_{N-D} , której odpowiada częstość 2254 cm^{-1} , *Rys. 8.7b* i *Rys. 8.8b*. Tą samą zależnością związana jest również gałąź długofalowa pasma ν_{N-H} z drugą komponentą pasma ν_{N-D} , leżącą w zakresie częstości 2200 – 2400 cm^{-1} .

Analizując zarejestrowane widma monokryształów N-benzylotioformamidu w zakresie pasm *szczątkowych* ν_{N-H} można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem stopnia deuteryzacji próbki nie zanikają wibracyjne sprzężenia ekscytonowe między wiązaniami wodorowymi w komórce elementarnej (*Rys. 8.14*) oraz kształt *szczątkowego* pasma ν_{N-H} nie ewoluuje w kierunku widma monomerycznych mostków wodorowych [164]. Ponadto pasma te wykazują analogiczne efekty dichroizmu liniowego i efekty temperaturowe, które pierwotnie obserwowano w widmach związku czystego izotopowo w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .

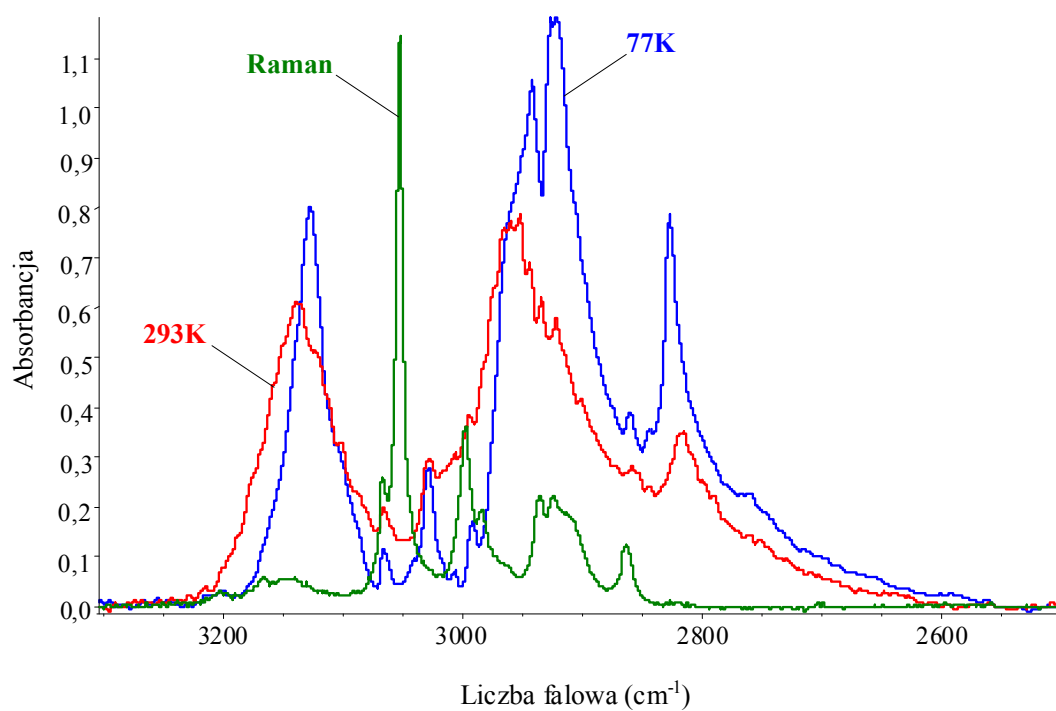
8.5.4. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D

Zauważany brak zmienności kształtów *szczątkowych* pasm ν_{N-H} , niezależnie od rosnącego stopnia koncentracji deuteronów, świadczy o wpływie na widma kryształu *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, zachodzących między wiązaniami wodorowymi w sieci krystalicznej N-benzylotioformamidu. Wynikiem tych niekonwencjonalnych oddziaływań jest nielosowy rozkład protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe. W rozcieńczonych izotopowo kryształach molekularnych analizowanego układu, identyczne izotopy wodoru (protony lub deuterony) grupują się w tych samych częściach struktury kryształu, które odpowiedzialne są za generację widm podczerwonych N-benzylotioformamidu, tzn. w centrosymetrycznych dimerach mostków wodorowych, utworzonych między translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych w komórce elementarnej. Wobec tego, najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe wibracyjne i jednocześnie najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* zachodzą „boczenie”, angażując sąsiadujące łańcuchy wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. *Dynamiczne oddziaływania kooperatywne* nie ograniczają się wyłącznie do dimeru wiązań wodorowych, albowiem dotyczą one większych fragmentów struktury.

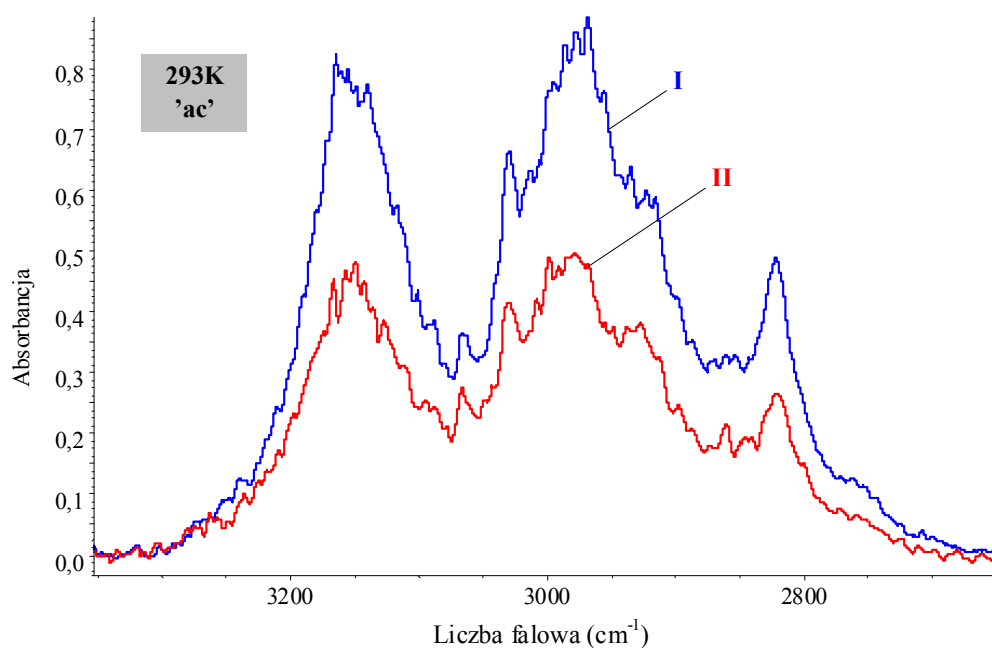
Ponadto należy podkreślić, iż rozcieńczenie izotopowe rozprzega słabsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* przekazywane przez elektrony wzdłuż łańcuchów zasocjowanych molekuł, prowadząc do braku skoordynowania protonów i deuteronów pomiędzy „domenami” w łańcuchu. Co przejawia się w widmach podczerwonych, w zakresie *szczątkowego* pasma ν_{N-H} , brakiem zróżnicowania ścian krystalograficznych.

Omówiona charakterystyka widm podczerwonych wiązania wodorowego i deuterowego w kryształach N-benzylotioformamidu dowodzi, iż dostrzegane w nich własności spektralne dalece przypominają własności kryształów N-metylotioacetamidu.

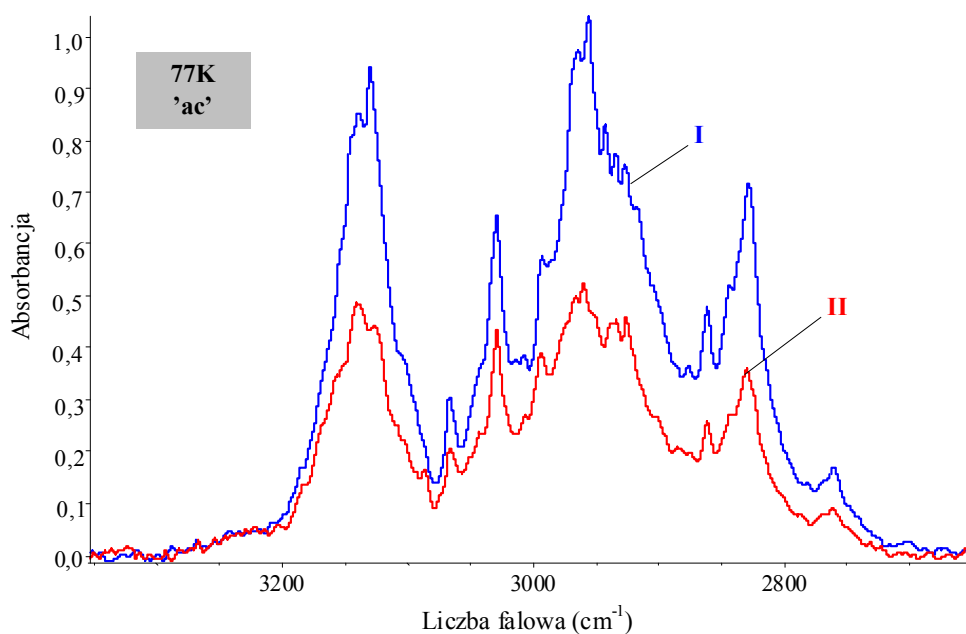
8.6. Widma podczerwone *N*-benzylotioformamidu



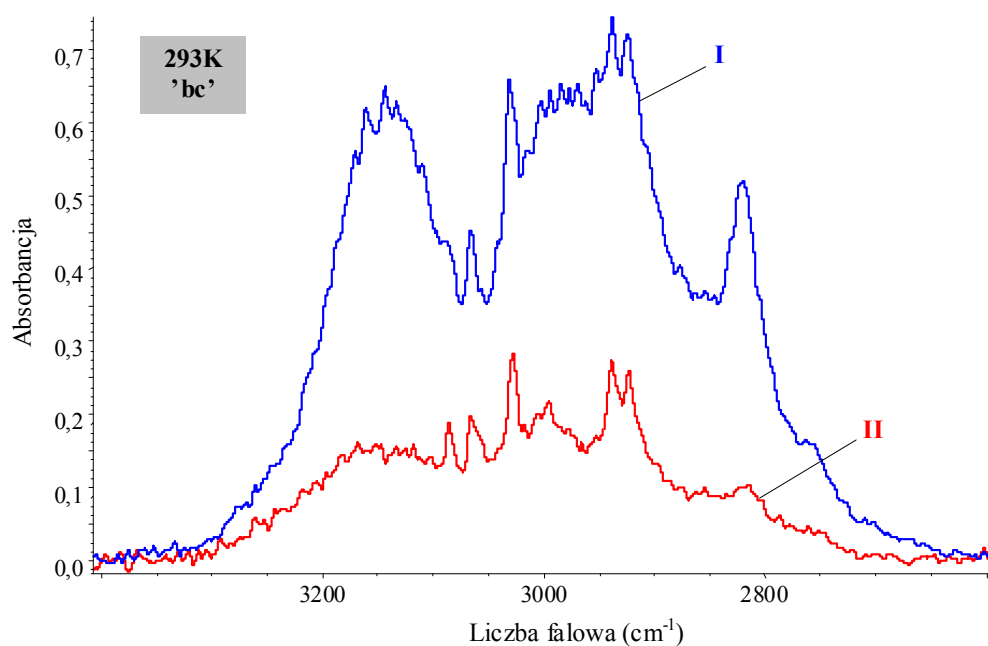
Rys. 8.4. Widmo w podczerwieni *N*-benzylotioformamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstotliwości pasma ν_{N-H} .



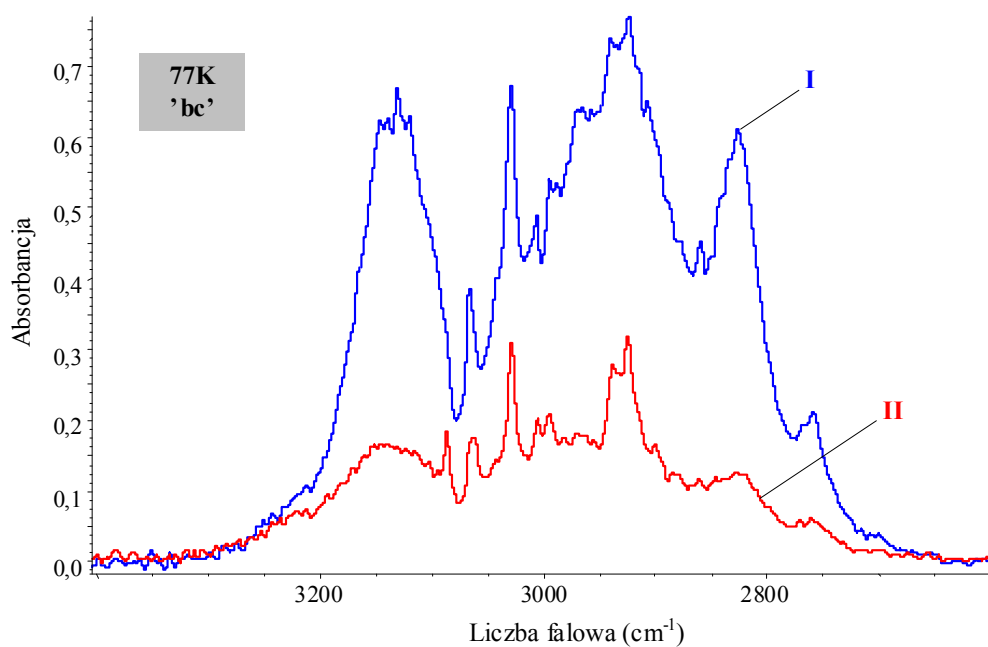
Rys. 8.5a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



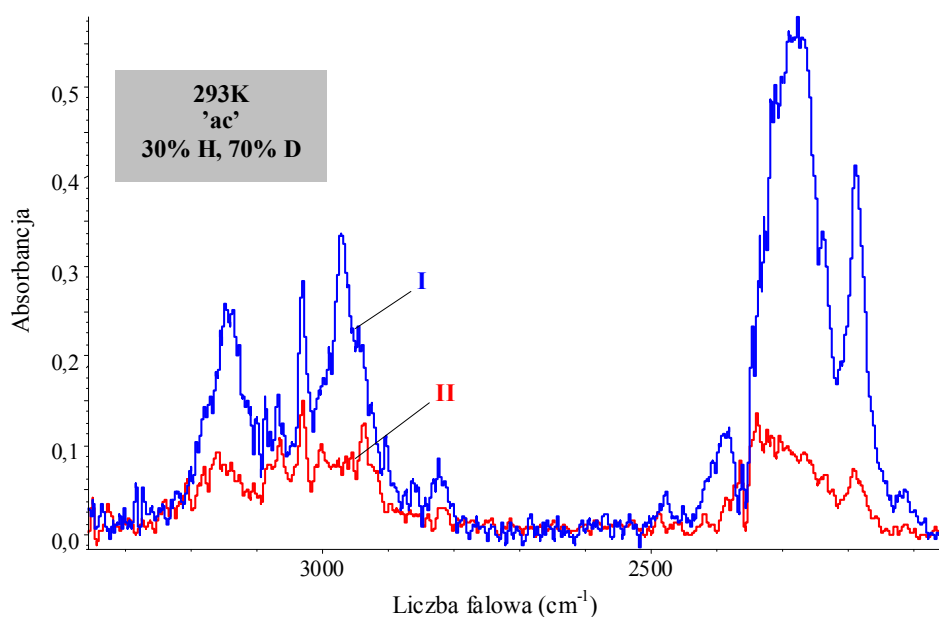
Rys. 8.5b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



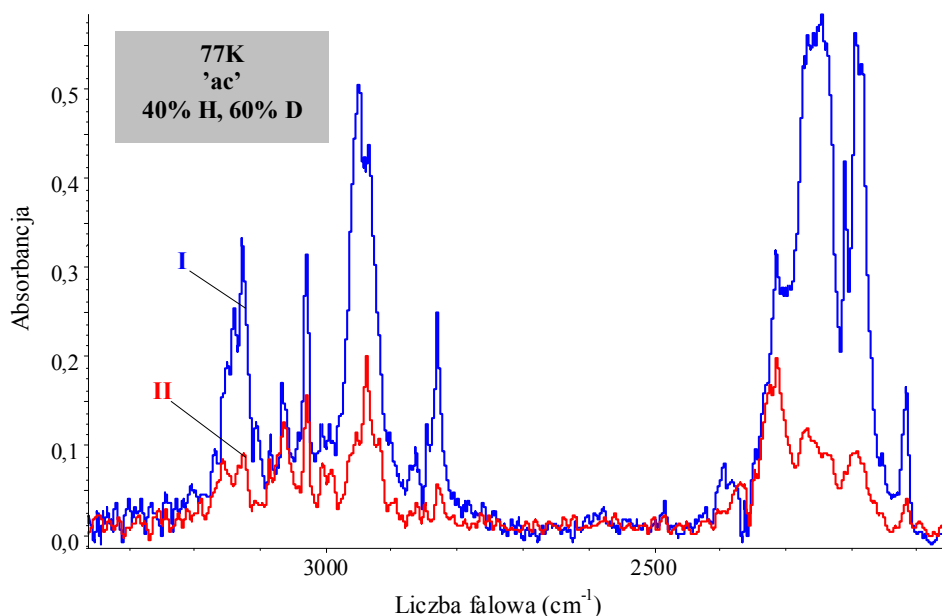
Rys. 8.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



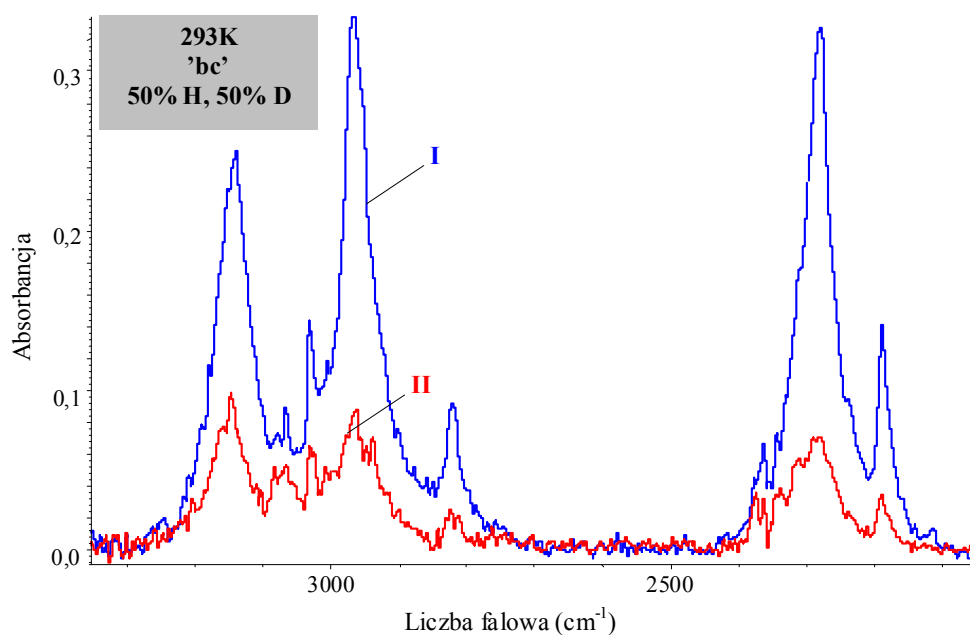
Rys. 8.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



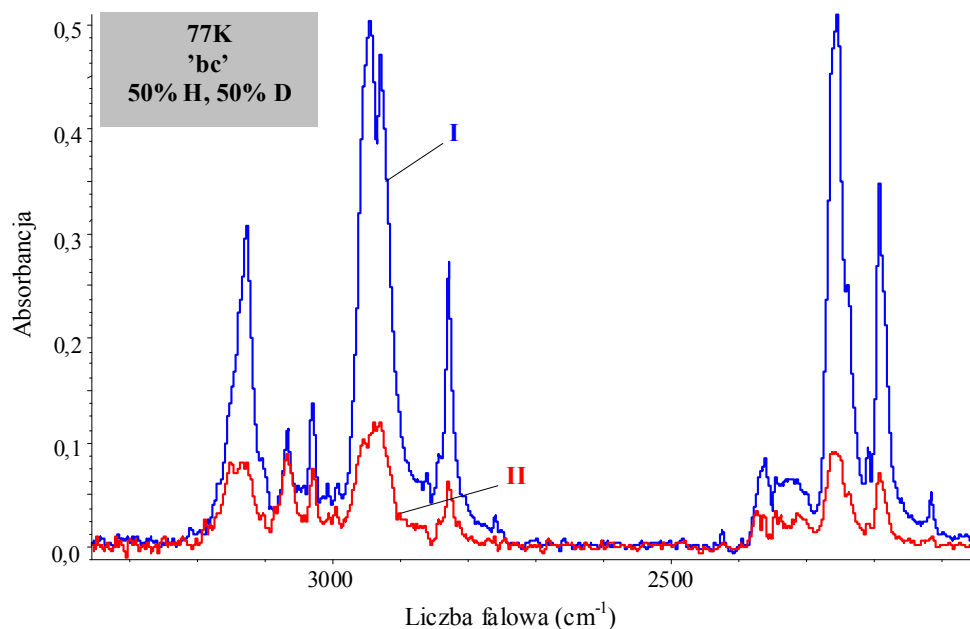
Rys. 8.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (30% H, 70% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



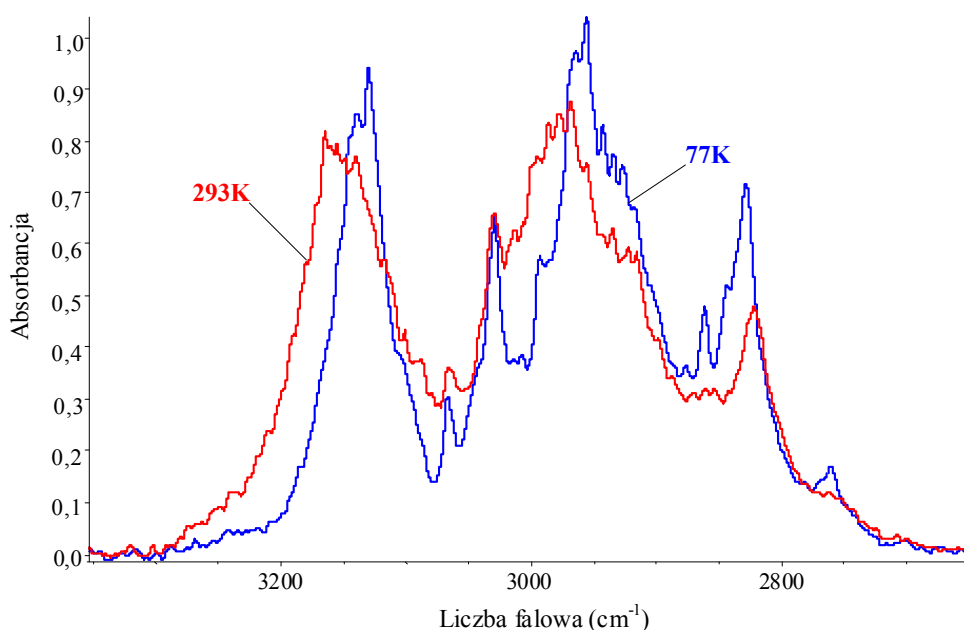
Rys. 8.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (40% H, 60% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



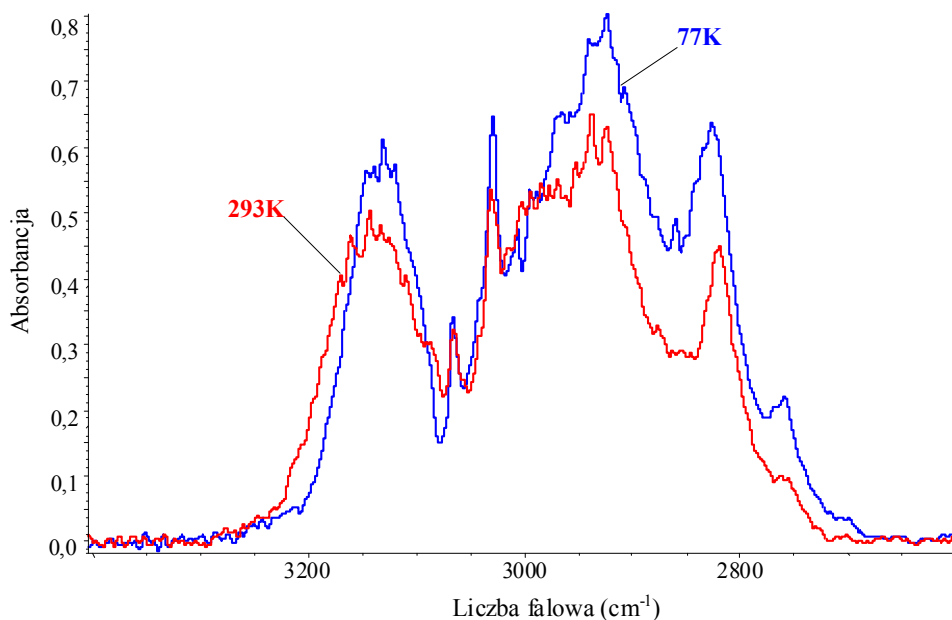
Rys. 8.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (50% H, 50% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



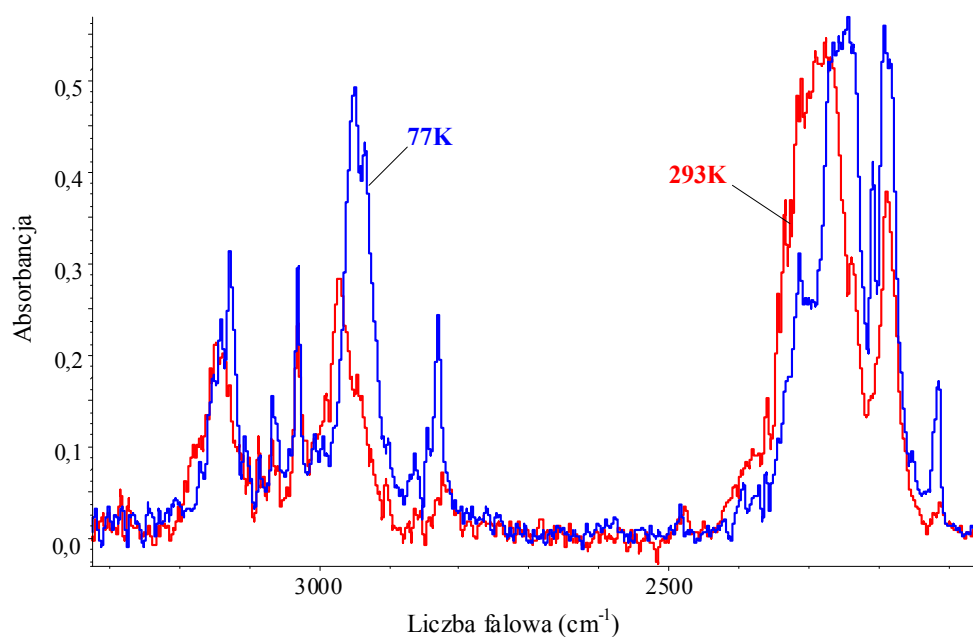
Rys. 8.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzylotioformamidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (50% H, 50% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



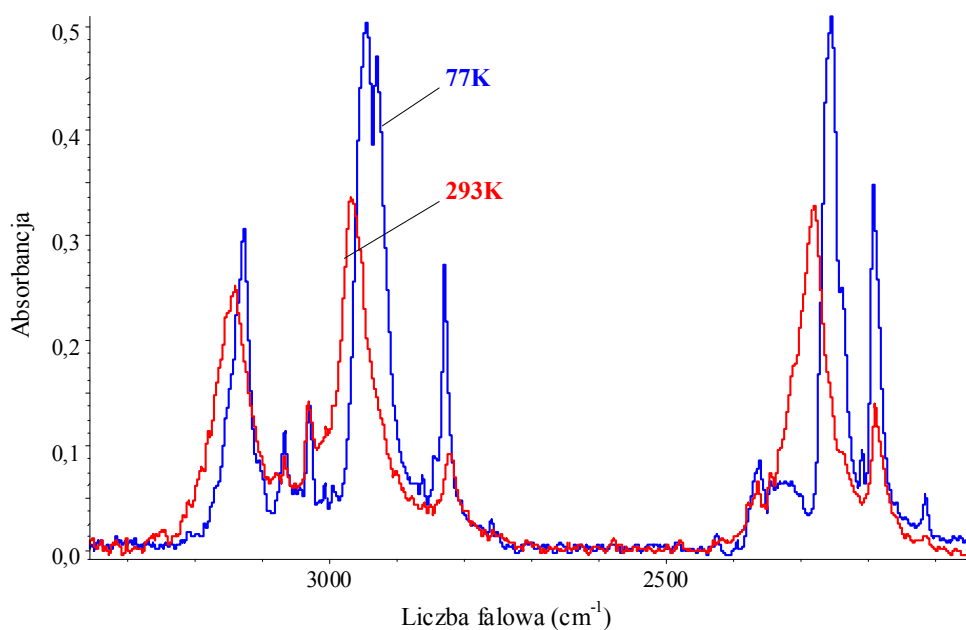
Rys. 8.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-benzyloformamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ac".



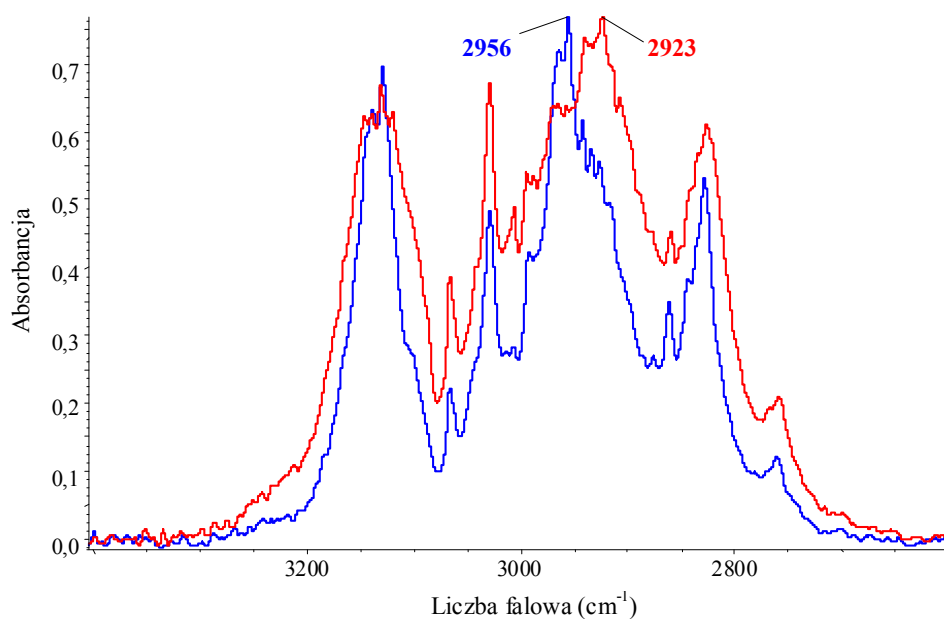
Rys. 8.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-benzyloformamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



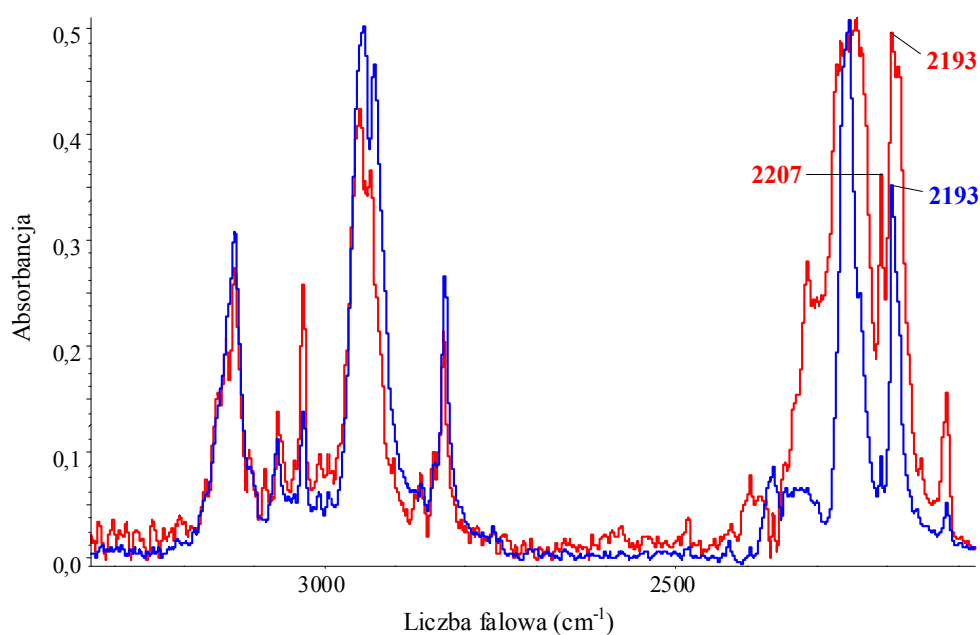
Rys. 8.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-benzylotioformamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ac".



Rys. 8.12. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-benzylotioformamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



Rys. 8.13. Efekt rozszczepienia Davydowa w paśmie ν_{N-H} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali.

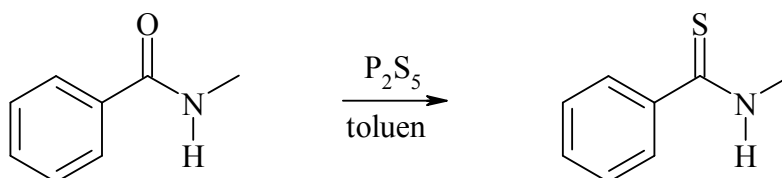


Rys. 8.14. Efekt rozszczepienia Davydowa w paśmie ν_{N-D} . Brak rozszczepienia Davydowa w szczątkowym paśmie ν_{N-H} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali.

9. N-Metylotiobenzamid

9.1. Synteza N-metylotiobenzamidu

Reakcja otrzymywania N-metylotiobenzamidu przebiega zgodnie ze schematem:



Schemat 9.1.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 1.15 g (0.009 mola) N-metylobenzamidu i 4.42 cm³ metylobenzenu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 75°C, a zawartość kolby poddano nieustannemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Gdy uzyskano żądaną temperaturę, do mieszaniny reakcyjnej dodawano bardzo dokładnie roztartego 1.02 g (0.005 mola) P₂S₅. Całość ogrzewano przez 2 godziny i 10 minut, ciągle mieszając i utrzymując stałą temperaturę. Po zakończonym ogrzewaniu mieszaninę reakcyjną przelano do krystalizatora i pozostawiono pod dygestorium. Wytrącony żółto-zielony osad krystalizowano z eteru naftowego i suszono na powietrzu. W reakcji otrzymano 0.999 g produktu o temperaturze topnienia 77-78°C (literaturowa temperatura topnienia 77-79°C [165]). Wydajność reakcji wyniosła 78%.

9.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

Struktura krystalograficzna N-metylotiobenzamidu nie została dotychczas określona. Dlatego też wyhodowano monokryształy odpowiednie do badań rentgenograficznych, w celu ustalenia wymiarów i geometrii komórki elementarnej, tworzącej sieć krystaliczną analizowanego związku chemicznego.

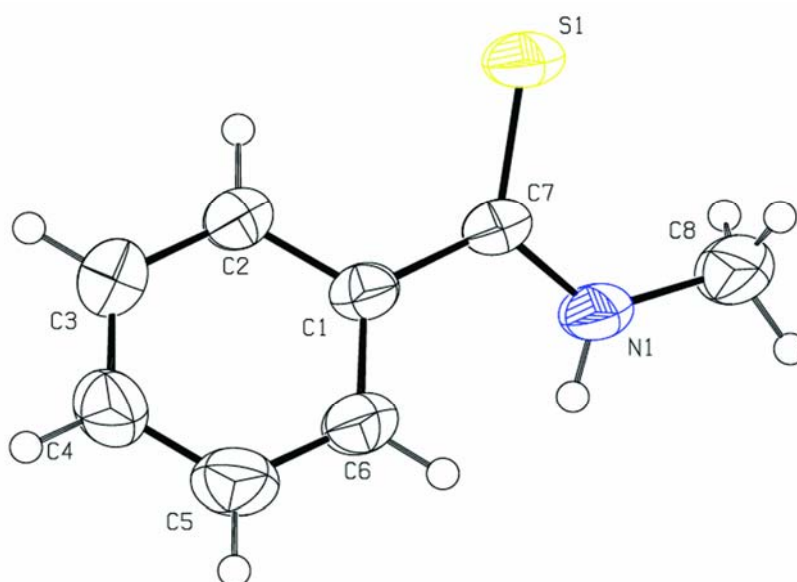
Hodowlę kryształów N-metylotiobenzamidu prowadzono w krystalizatorze przesłoniętym szkiełkiem zegarkowym, umożliwiającym powolne odparowywanie

mieszaniny rozpuszczalników. Roztwór badanej substancji przygotowano poprzez rozpuszczenie N-metylotiobenzamidu w mieszaninie eteru naftowego i acetonu (3:1 v/v), a następnie doprowadzono go do stanu lekkiego przesycenia przez stopniowe odparowywanie rozpuszczalników. Po upływie około dwóch tygodni hodowli w temperaturze około 4°C uzyskano kryształy, w postaci długich igieł.

9.3. Struktura krystaliczna N-metylotiobenzamidu

Struktura N-metylotiobenzamidu została określona metodą rentgenograficzną w roku 2007 w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, przez dr hab. Joachima Kusza [166].

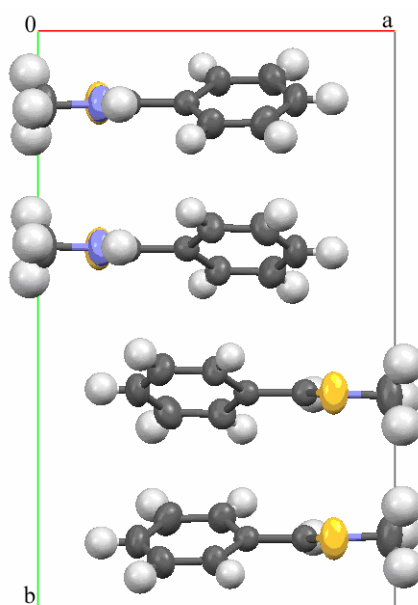
Rysunek 9.1. przedstawia budowę molekuly N-metylotiobenzamidu.



Rys. 9.1. Cząsteczka N-metylotiobenzamidu w kryształach.

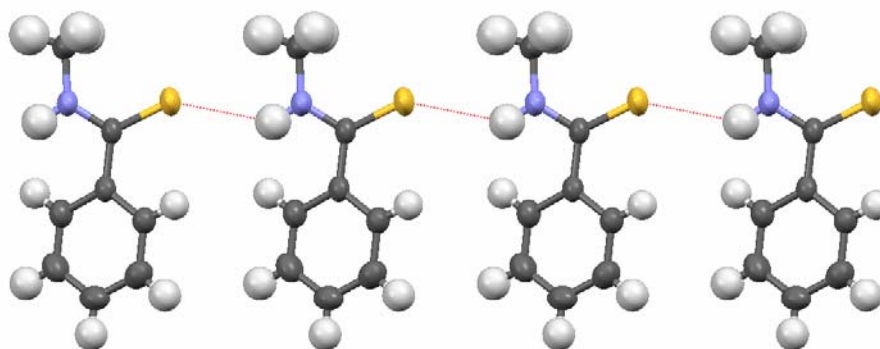
Badany związek należy do układu jednoskośnego i grupy przestrzennej $P2_1/c$, wobec tego do klasy krystalograficznej $2/m$, będącej holodrią układu jednoskośnego. Parametry geometryczne komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 298K, posiadają następujące wartości: $a = 9.3355 (19) \text{ \AA}$, $b = 14.7070 (3) \text{ \AA}$, $c = 5.9504 (12) \text{ \AA}$. Objętość komórki elementarnej jest równa $795.3 (3) \text{ \AA}^3$. Kąty między osiami krystalograficznymi wynoszą: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.22 (3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ [166]. W komórce

elementarnej znajdują się cztery translacyjnie nierównocenne molekuly *N*-metylotiobenzamidu ($Z=4$), Rys. 9.2.



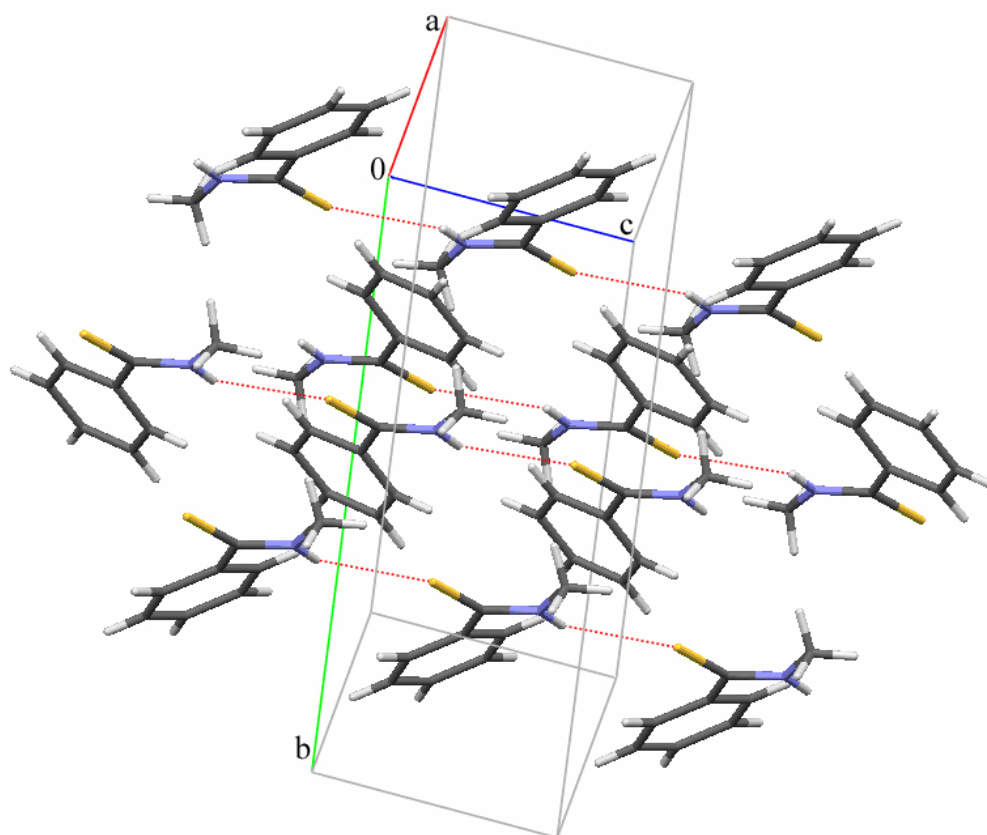
Rys. 9.2. Ułożenie molekuł w komórce elementarnej kryształu. Widok wzdłuż kierunku $[001]$.

Cząsteczki *N*-metylotiobenzamidu połączone są poprzez słabe wiązania wodorowe $N-H\cdots S$, utrzymując spójność struktury krystalicznej Rys. 9.3. Przez komórkę elementarną kryształu *N*-metylotiobenzamidu biegną, równoległe wzdłuż osi krystalicznej c , dwa nierównocenne łańcuchy mostków wodorowych, Rys. 9.4. Długość mostka wodorowego ma wartość $3.338(2) \text{ \AA}$, a wiązań $H\cdots S$ i $N-H$ odpowiednio $2.67(3) \text{ \AA}$ i $0.86(4) \text{ \AA}$.



Rys. 9.3. Łańcuch wiązań wodorowych w sieci krystalicznej *N*-metylotiobenzamidu.

Rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych typu N-H...S w kryształach N-metylotiobenzamidu obrazuje Rys. 9.4.



Rys. 9.4. Struktura kryształu N-metylotiobenzamidu z zaznaczeniem mostków wodorowych.

9.4. Wyniki pomiarów widm kryształów N-metylotiobenzamidu

9.4.1. Badania wstępne

Rezultaty wstępnych prac badawczych zobrazowano na Rys. 9.5. Badania ograniczyły się do pomiarów widm podczerwonych wiązania wodorowego techniką pastylek KBr w temperaturze 293K i 77K. Zmierzono również widmo Ramana, które umożliwiło identyfikację pasma ν_{C-H} . Na podstawie dokładnej analizy widm stwierdzono, iż pasmo ν_{C-H} zlokalizowane jest poza głównym konturem pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , gdzie występuje kilka mało intensywnych linii,

tworzących jego długofalową gałąź i będącym z nim w niewątpliwym związku przyczynowo skutkowym.

Porównanie widm podczerwonych N-metylotiobenzamidu zarejestrowanych w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu, ujawnia znaczny wpływ temperatury na strukturę widma oraz na względną intensywność poszczególnych gałęzi. Podczas chłodzenia polikrystalicznej próbki w pastylce KBr, zaobserwowano znaczny wzrost względnej intensywności gałęzi krótkofalowej pasma ν_{N-H} , w stosunku do intensywności gałęzi długofalowej. Efekt ten jest typowy w widmach centrosymetrycznych układów dimerowych mostków wodorowych [138, 140-142]. Ponadto należy zaznaczyć, iż linie widmowe w całym zakresie spektralnym są bardziej wyostrzone w niskiej temperaturze (77K).

9.4.2. Spolaryzowane widma kryształów N-metylotiobenzamidu

N-Metylotiobenzamid jest substancją trudno krystalizującą ze stopu. Hodowla monokryształów wymagała bardzo powolnego ochładzania filmu ciekłej substancji, znajdującej się pomiędzy okienkami z CaF_2 . Podczas hodowli uzyskano kryształy z rozwiniętą ścianą krystalograficzną *ac*.

Wyniki badań spektralnych w postaci spolaryzowanych widm podczerwonych wiązania wodorowego, zarejestrowanych w dwóch różnych temperaturach, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , przedstawiono odpowiednio na Rys. 9.6a (293K) i 9.6b (77K).

Rys. 9.7a ilustruje widma wysokotemperaturowe (293K), w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} , dla próbki po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych, które zmierzono dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora *E*. Z kolei widma niskotemperaturowe (77K), zarejestrowane w tym samym zakresie częstości, prezentuje Rys. 9.7b

Porównanie widm podczerwonych mostka wodorowego, obrazujące wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , związku nie poddanemu deuterowaniu oraz pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} , dla próbek rozcieńczonych izotopowo deuterem w obrębie wiązań wodorowych, przedstawiono na Rys. 9.8 i Rys. 9.9.

9.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych

9.5.1. Efekty polaryzacyjne

Efekty dichroizmu liniowego związane są z orientacją wektora elektrycznego E względem zorientowanych łańcuchów mostków wodorowych w sieci krystalicznej *N*-metylotiobenzamidu. Najbardziej intensywna składowa polaryzacyjna pasma ν_{N-H} odpowiada orientacji wektora pola elektrycznego E równoległego do osi c kryształu ($E \parallel c$). Natomiast słabszą komponentę polaryzacyjną pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} rejestrowano dla wektora natężenia pola elektrycznego prostopadłego do łańcuchów mostków wodorowych. Dostrzegane w widmach kryształu relacje, pomiędzy względnymi intensywnościami składowych polaryzacyjnych pasma ν_{N-H} , nie dowodzą skokowej zmiany kierunku wibracyjnego dipolowego momentu przejścia, w środku konturu analizowanego pasma. Zarówno gałąź długo-, jak i krótkofalowa, niemalże idealnie proporcjonalnie zmienia intensywność przy zmianie orientacji wektora E . Gałęzie te nie są wynikiem sprzężeń ekscytonowych w ramach indywidualnych łańcuchów wiązań wodorowych. Dalsza wnikliwa analiza własności polaryzacyjnych pasma ν_{N-H} dowiodła istnienia bardzo słabych rozszczepień w gałęzi krótkofalowej, będących niewątpliwie następstwem wibracyjnych sprzężeń ekscytonowych, w ramach łańcuchów mostków wodorowych, w kryształach *N*-metylotiobenzamidu (*rozszczepienie Davydowa*), Rys. 9.6b. Linie spektralne, na które rozszczepia się omawiana część pasma wykazują odmienne własności polaryzacyjne.

Pasmo ν_{N-D} charakteryzuje się bardzo ubogą strukturą subtelną, bowiem ograniczone jest w zasadzie do jednej, wąskiej intensywnej linii widmowej, w przeciwieństwie do kształtów konturów pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , obserwowanych w widmach podczerwonych związku nie poddanemu rozcieńczeniu izotopowemu H/D. Pasmo deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-D} posiada również zbliżone własności polaryzacyjne, jak w przypadku pasma ν_{N-H} .

9.5.2. Efekty temperaturowe

Analiza widm podczerwonych, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , umożliwiła wysunąć następujące stwierdzenie, iż obniżenie temperatury nie wywołuje zmian

wzrostu intensywności gałęzi krótkofalowej, w porównaniu z gałęzią długofalową, która charakteryzuje się znacznie większą podatnością na zmiany temperatury, Rys. 9.8.

Nieco odmienny rozkład intensywności zauważalny jest w widmach podczerwonych badanego tioamidu w zakresie częstości *szczątkowego* pasma ν_{N-H} oraz pasma ν_{N-D} , po wprowadzeniu do próbki deuteru. Mianowicie, intensywność krótkofalowej gałęzi wzrasta silniej niż części długofalowej, a wzrost ten jest praktycznie proporcjonalny. Podobny jakościowo efekt widoczny jest w widmach podczerwonych wiązania wodorowego w zakresie częstości pasma deutronowych drgań rozciągających, Rys. 9.10.

Obniżenie temperatury nie wpływa jedynie na względny rozkład intensywności gałęzi spektralnych, budujących pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , ale i również przejawia się w widmach w postaci wyostrenia linii widmowych.

9.5.3. Efekt izotopowy H/D

W widmach podczerwonych kryształów N-metylotiobenzamidu rozcieńczonego izotopowo deuterem, dostrzegany jest typowy efekt izotopowy H/D, który polega na pojawieniu się pasma deutronowych drgań rozciągających ν_{N-D} [11, 74, 127, 156]. Pasmo ν_{N-D} powiązane jest relacją $\sqrt{2}$ z gałęzią krótkofalową pasma ν_{N-H} , leżącą przy częstości 3300 cm^{-1} . Własności polaryzacyjne pasma ν_{N-D} są jakościowo zbliżone do efektów, obserwowanych w paśmie ν_{N-H} czystych izotopowo monokryształów badanego układu.

9.5.4. Czy w widmach krystalicznych występują efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D ?

Porównując kształt pasma *szczątkowego* ν_{N-H} , próbki poddanej procesowi deuterowania, z kształtem pasma ν_{N-H} czystego izotopowo N-metylotiobenzamidu zauważono, iż obydwa rodzaje pasm, generowanych przez drgania rozciągające wiązanie N-H, różnią się. Wymiana w znaczącym stopniu wodoru na deuter w sieci mostków wodorowych $N-H\cdots S$ powoduje silny zanik linii spektralnych w części długofalowej pasma *szczątkowego* ν_{N-H} , Rys. 9.7b. Zanik tej struktury pasma ma bezpośredni związek z zanikiem oddziaływań ekscytonowych wibracyjnych,

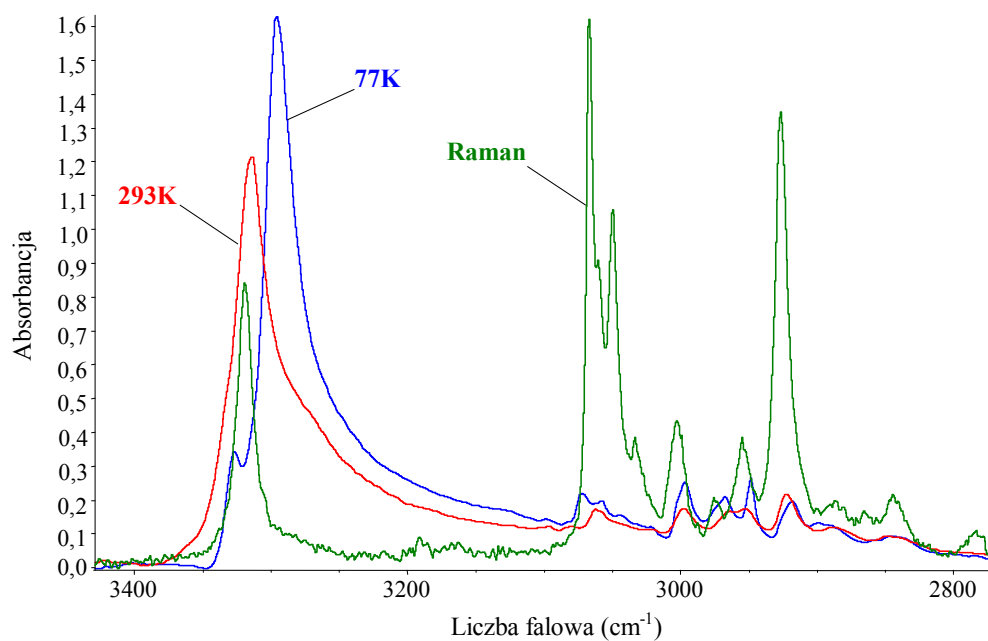
zachodzących pomiędzy blisko siebie położonymi wiązaniami wodorowymi, z dwóch różnych łańcuchów, przechodzących przez pojedynczą komórkę elementarną sieci. Jest to konsekwencją losowego rozkładu protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe w kryształach.

Prawdopodobnie przyczyną obserwowanego efektu są stosunkowo bardzo słabe *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* pomiędzy wiązaniami wodorowymi w sieci kryształu N-metylotiobenzamidu. Uwaga ta dotyczy, zarówno mostków wodorowych sąsiadujących w ramach konkretnego, indywidualnego łańcucha, jak i sąsiadujących w komórce elementarnej wiązań wodorowych dwóch nierównocennych łańcuchów. Słabe *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* nie są w stanie utrzymać obok siebie identyczne izotopy wodoru, protony lub deuterony, w pewnych „*domenach*”, obejmujących określone fragmenty sieci wiązań wodorowych. W analizowanym układzie, *samoorganizacja izotopowa* H/D nie zachodzi w ramach każdego z pojedynczych łańcuchów, jak również nie dotyczy wiązań wodorowych, należących do różnych łańcuchów, co miało miejsce w kilku przypadkach układów tioamidowych, badanych w ramach niniejszej dysertacji. Rozcieńczenie izotopowe deuterem w kryształach N-metylotiobenzamidu powoduje zanik struktury dwugałęziowej pasma ν_{N-H} oraz efektów *rozszczepienia Davydowa* w jego wąskiej, intensywnej gałęzi zlokalizowanej przy ok. 3300 cm^{-1} .

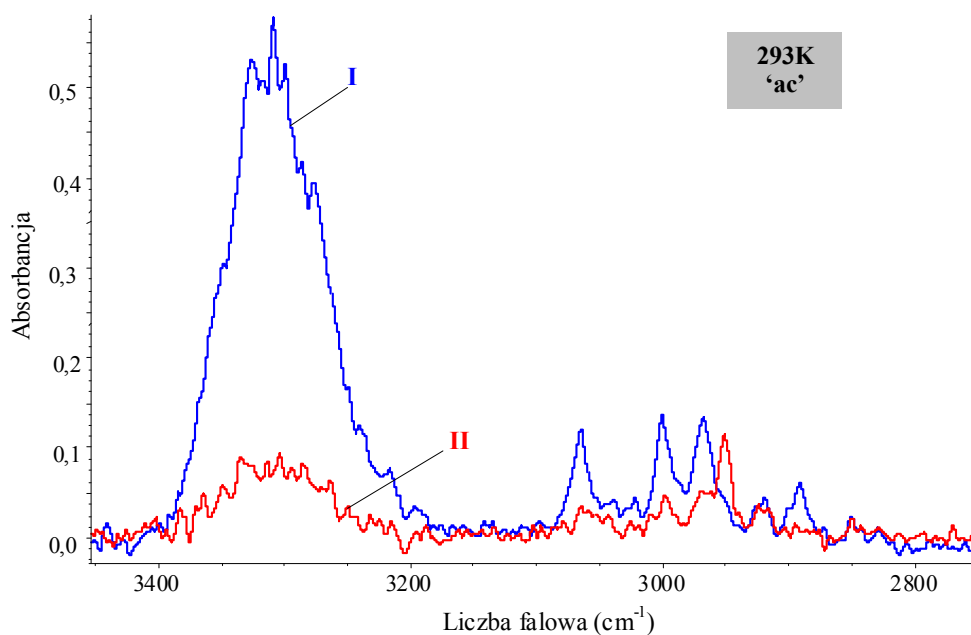
Przedstawiona sytuacja stanowi nową jakość w zachowaniach spektralnych względem rozcieńczenia izotopowego, pośród zbadanych krystalicznych układów tioamidowych. Dowodzi to możliwości znacznego, zmiennego wpływu na własności spektralne wiązań wodorowych w kryształach tioamidów, jaki może być wywierany przez różne grupy podstawnikowe, przyłączone do ugrupowania tioamidowego. Źródło tych specyficznych zachowań tkwi prawdopodobnie w strukturze elektronowej omawianego układu tioamidowego.

Ponadto należy nadmienić, iż niemalże identyczne własności spektralne wykazują kryształy N-metylobenzamidu [178]. Mowa tu o widmach podczerwonych wiązania wodorowego prawie tożsamyh z widmami kryształów N-metylotiobenzamidu, jak również o praktycznie identyczne spektralne efekty rozcieńczenia izotopowego deuterem w tych kryształach.

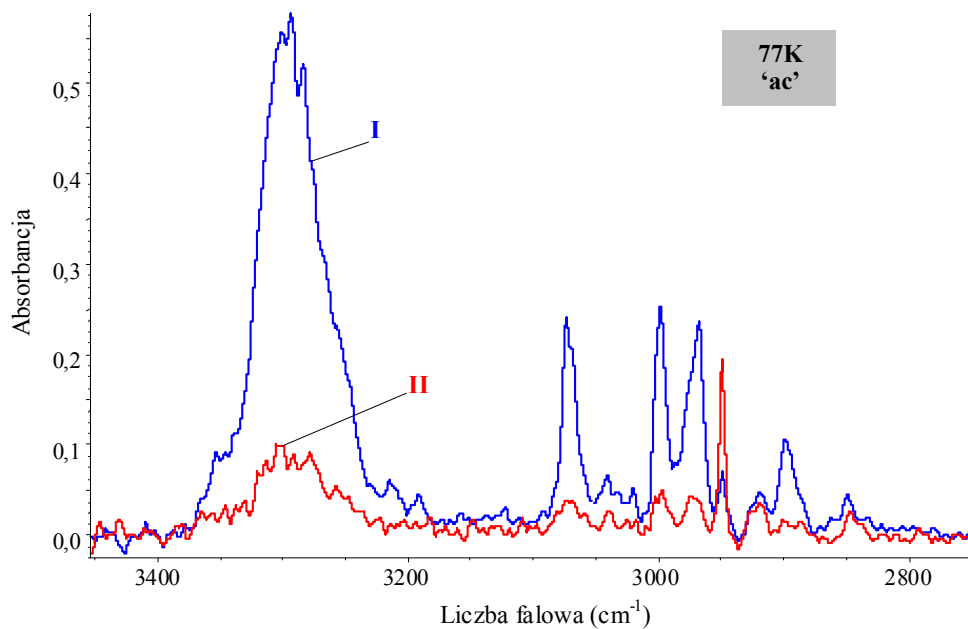
9.6. Widma podczerwone *N*-metylotiobenzamidu



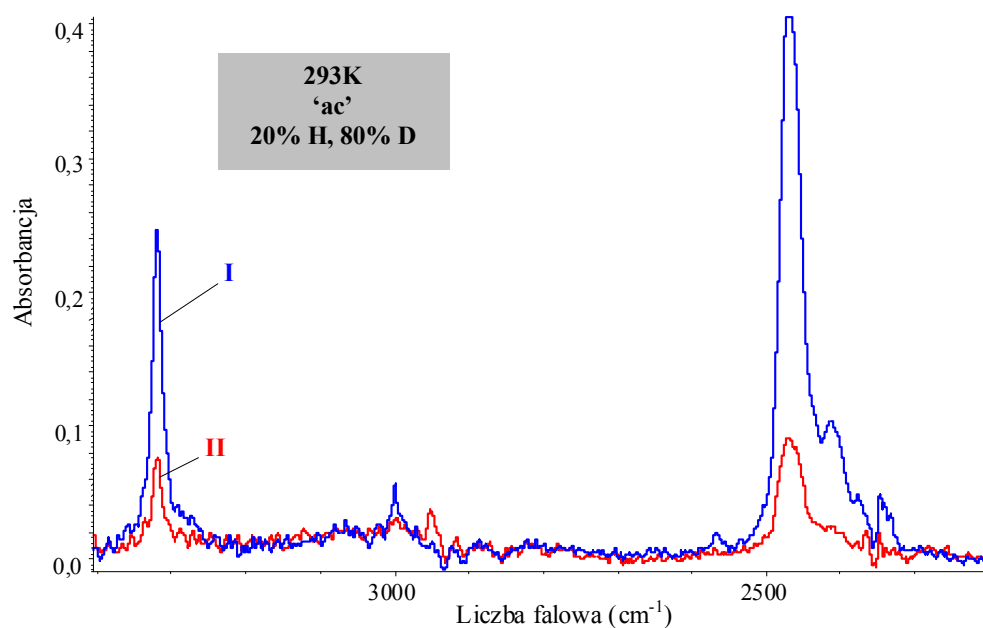
Rys. 9.5. Widmo w podczerwieni *N*-metylotiobenzamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



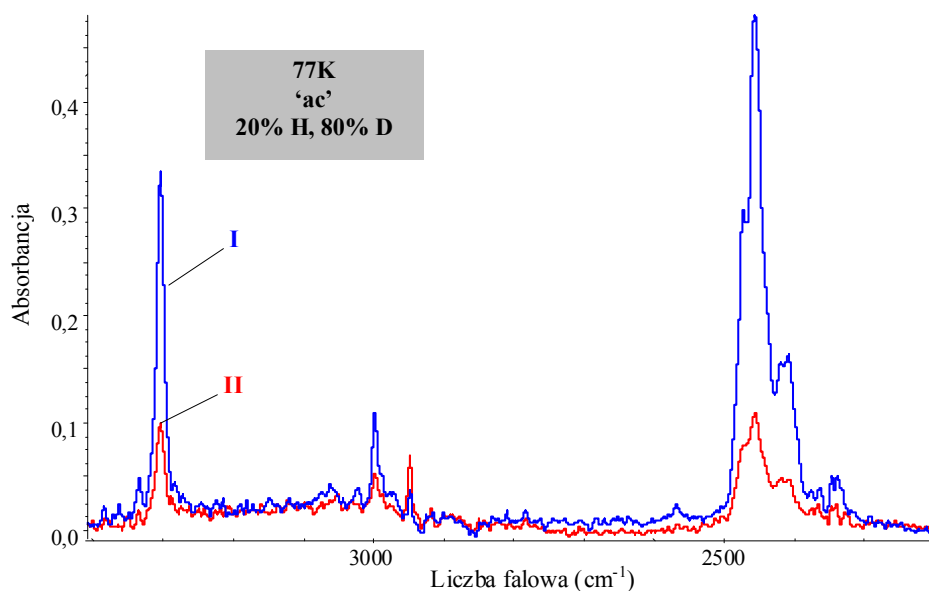
Rys. 9.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-metylotiobenzamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



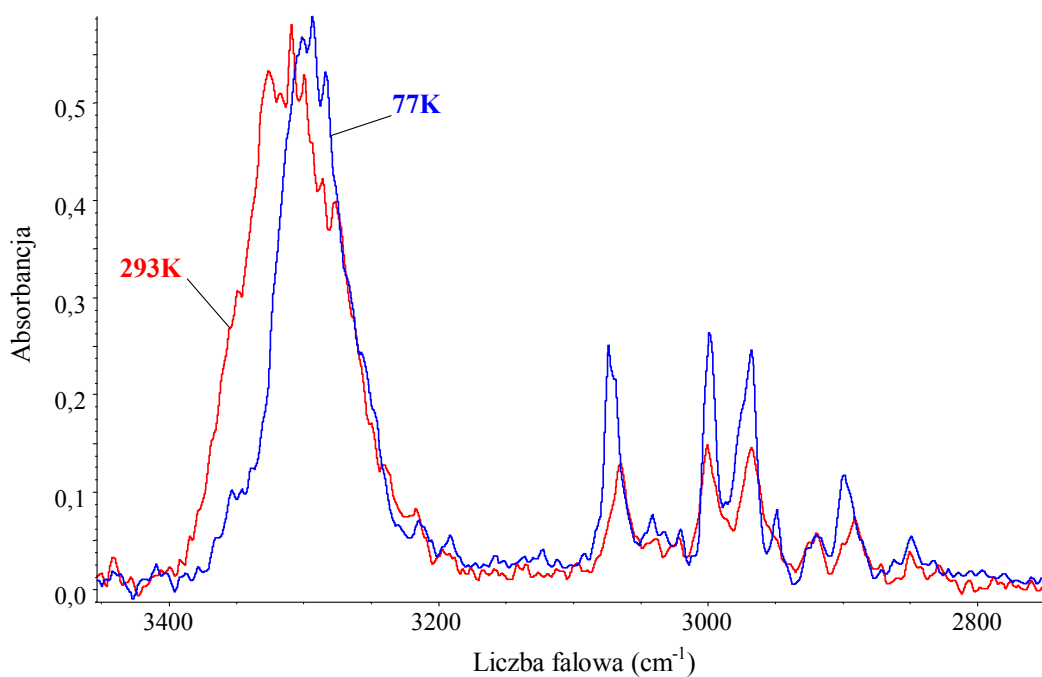
Rys. 9.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-metylotiobenzamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



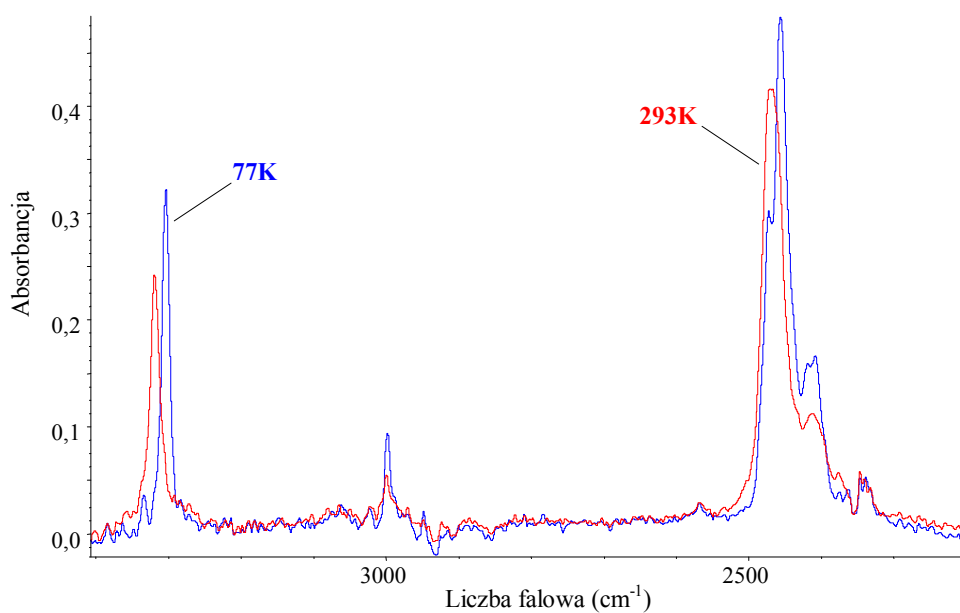
Rys. 9.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotiobenzamidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



Rys. 9.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-metylotiobenzamidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel a$.



Rys. 9.8. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-metylotiobenzamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .

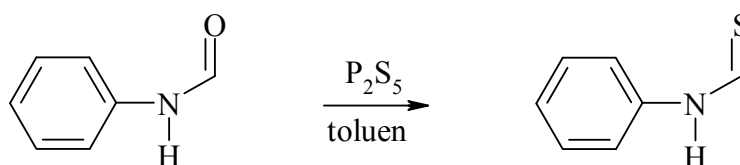


Rys. 9.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-*N*-metylotiobenzamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-H} .

10. Tioformanilid

10.1. Synteza tioformanilidu

Otrzymywanie tioformanilidu przebiega według ogólnego schematu:



Schemat 10.1.

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną, umieszczono 6 g (0.05 mola) formanilidu i 12.4 cm³ toluenu. Mieszaninę ogrzewano na łaźni olejowej do momentu osiągnięcia temperatury 73°C, a zawartość kolby poddano nieustannemu mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego. Gdy uzyskano żądaną temperaturę, do mieszaniny reakcyjnej dodawano bardzo dokładnie rozartego 2.76 g (0.01 mola) pięciosiarczku fosforu. Całość ogrzewano przez 1.5 godziny, ciągle mieszając i utrzymując temperaturę 73°C. Reakcja jest silnie egzotermiczna. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną ochłodzono i dodano do niej eteru naftowego. Wytrącony żółty osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono na powietrzu. Natomiast zapieczoną na dnie kolby czerwoną masę ekstrahowano kilkoma porcjami eteru naftowego. Surowy produkt dwukrotnie krystalizowano z eteru naftowego, a rozpuszczalnik usunięto na wyparce obrotowej. W reakcji powstało 2.54 g drobnokrystalicznego żółtego osadu o temperaturze topnienia 138°C (literaturowa temperatura topnienia 138°C [167]). Wydajność reakcji wyniosła 41%.

10.2. Hodowla monokryształów do badań rentgenostrukturalnych

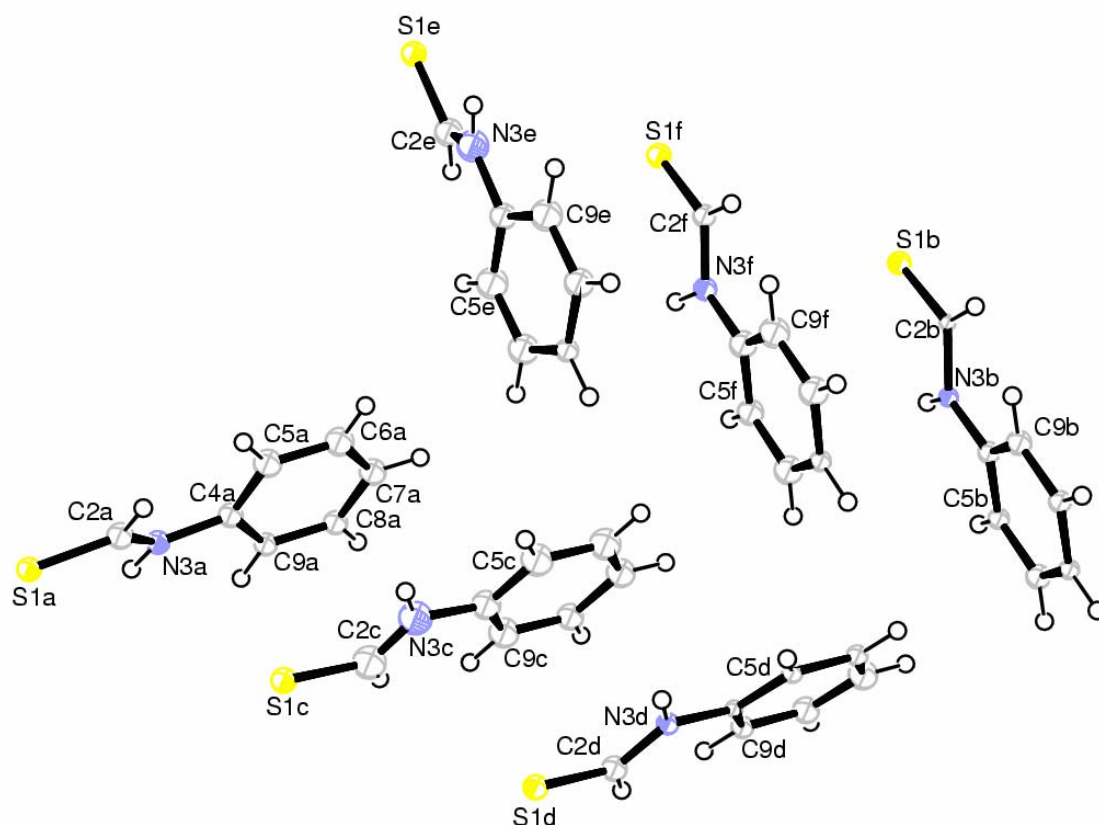
Kryształy tioformanilidu, w postaci cienkich blaszek, otrzymano po około rocznych próbach ich hodowli. Roztwór tioformanilidu, o właściwościach zbliżonych do roztworu nasyconego, przygotowano poprzez rozpuszczenie badanej substancji w

acetonie. Następnie całość umieszczono w krystalizatorze przesłoniętym szkiełkiem zegarkowym i pozostawiono w lodówce. Po upływie około miesiąca uzyskano odpowiedni materiał do badań dyfraktograficznych.

10.3. Struktura krystalograficzna

Struktura krystaliczna tioformanilidu została zmierzona w roku 2008 w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego przez profesor dr hab. Katarzynę Stadnicką.

Ułożenie molekuł badanego układu w komórce elementarnej ilustruje *Rys. 10.1*.

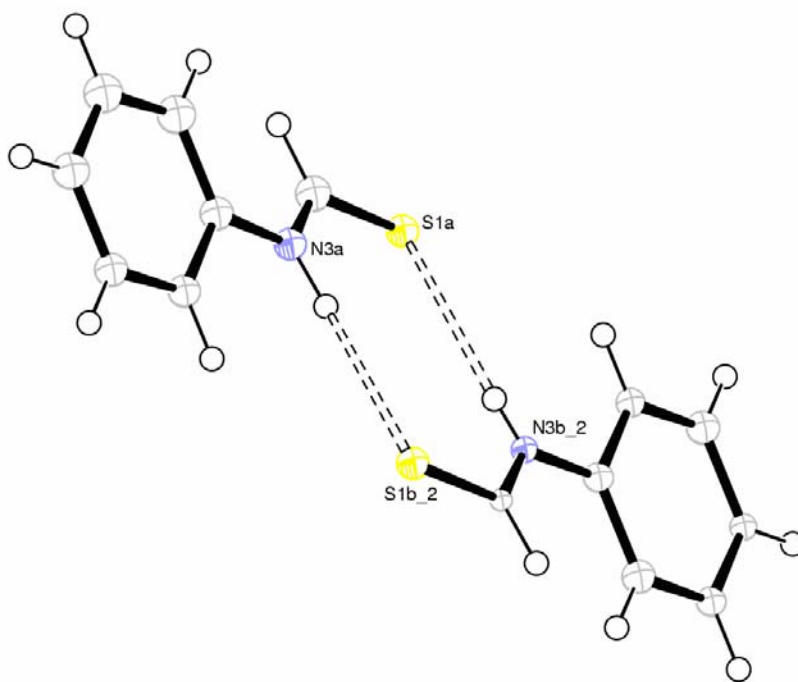


Rys. 10.1. Molekuły tioformanilidu w kryształach.

Tioformanilid należy do krystalograficznego układu ortorombowego o grupie symetrii przestrzennej $Pca2_1 \equiv C_{2v}^5$. Periodey identyczności, wyznaczone w temperaturze 100K, określające rozmiary komórki elementarnej mają długości: $a = 29.2240(9) \text{ \AA}$,

$b = 7.9094(3) \text{ \AA}$, $c = 17.4722(6) \text{ \AA}$. Kąty między krawędziami komórki elementarnej w przypadku układu ortorombowego wynoszą: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a objętość komórki elementarnej jest równa $4038.6(2) \text{ \AA}^3$. $Z = 24$, wobec tego na jedną elementarną komórkę sieci krystalicznej tioformanilidu przypadają 24 cząsteczki.

Spójność struktury krystalicznej utrzymują molekuly zasocjowane w quasi-centrosymetryczne dimery, połączone za pośrednictwem mostków wodorowych $\text{N-H}\cdots\text{S}$. Na uwagę zasługuje fakt, iż w sieci kryształu tioformanilidu nie występuje tylko jeden rodzaj dimerów, jak również jeden typ wiązań wodorowych, o ściśle określonej geometrii. Z danych krystalograficznych wynika, iż w sieci kryształu znajduje się sześć rodzajów mostków wodorowych. Uproszczony, typowy wygląd dimerów przedstawiony został na Rys. 10.2.



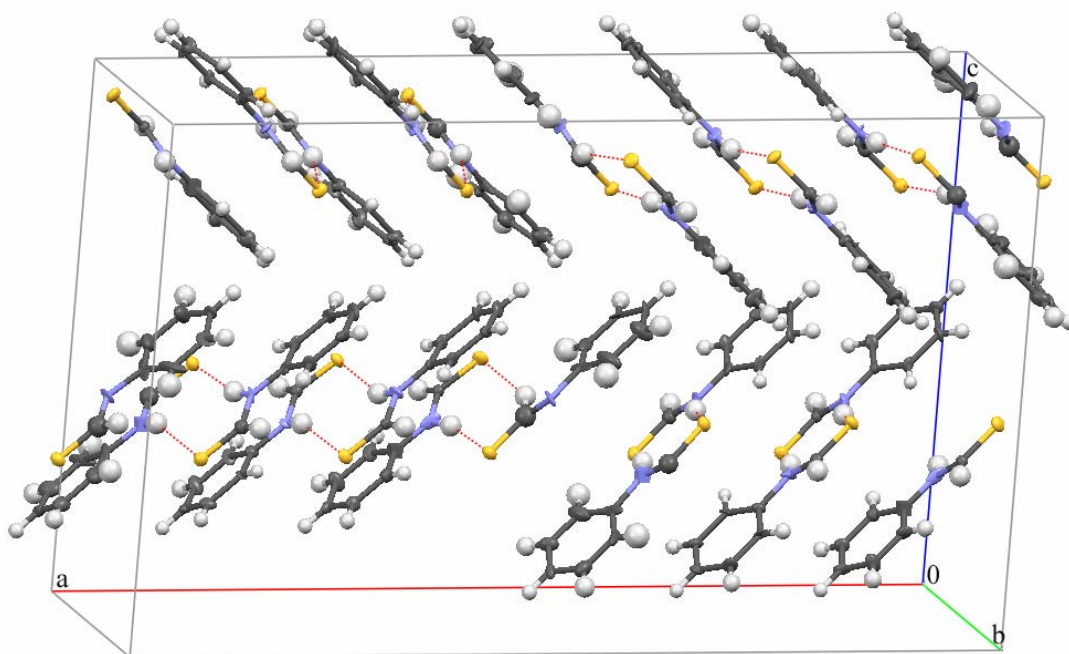
Rys. 10.2. Wodorowo związany dimer tioformanilidu w kryształce, o uśrednionej geometrii.

Z kolei Tabela 10.1 prezentuje szczegółowe dane, charakteryzujące geometrię sześciu rodzajów mostków wodorowych, występujących w sieci kryształu tioformanilidu.

Tabela 10.1. Długości wiązań i wartości kątów wiązania wodorowego.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$\angle D-H\cdots A$ (°)
N3A-H3A $\cdots$ S1B	0.93	2.60	3.468 (6)	155.7
N3B-H3B $\cdots$ S1A	0.76	2.73	3.439 (6)	154.2
N3C-H3C $\cdots$ S1F	0.88	2.63	3.490 (7)	166.6
N3D-H3D $\cdots$ S1E	0.86	2.60	3.442 (6)	167.1
N3E-H3E $\cdots$ S1D	0.82	2.75	3.482 (6)	149.6
N3F-H3F $\cdots$ S1C	0.99	2.48	3.433 (6)	161.3

Sieć krystaliczną tioformanilidu ilustruje Rys. 10.3.



Rys. 10.3. Struktura sieci kryształu tioformanilidu widziana wzdłuż kierunku $[010]$.

Warto dodatkowo zaznaczyć, iż tlenowy analog badanego związku, formanilid, wykazuje również tendencję do tworzenia w kryształach cyklicznych asocjatów, tworząc płaskie tetramery z dwukrotną osią symetrii [168].

10.4. Wyniki pomiarów widm monokryształów tioformanilidu

10.4.1. Badania wstępne

Badania wstępne obejmowały pomiary widm polikrystalicznej próbki tioformanilidu w pastylce bromku potasu (KBr), w temperaturze pokojowej (293K) i w temperaturze ciekłego azotu (77K). Otrzymane widma w zakresie częstości pasma ν_{N-H} zaprezentowane zostały na Rys. 10.4. Na tym samym rysunku zamieszczono również widmo Ramana, które umożliwiło identyfikację linii widmowych, pochodzących od drgań rozciągających wiązania C-H w cząsteczkach tioformanilidu. Analizowane linie, leżące odpowiednio przy częstościach: 2980 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} nakładają się na pasmo ν_{N-H} , zaburzając jego kształt. Ponadto wykonano widmo podczerwone wiązania wodorowego roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie badanego tioamidu w niepolarnym rozpuszczalniku – czterochlorku węgla (CCl_4), w celu określenia jednostki strukturalnej w analizowanym roztworze. Porównanie widma podczerwonego roztworu tioformanilidu w CCl_4 z widmem zmierzonym techniką pastylek KBr przedstawia Rys. 10.5.

Interpretując zarejestrowane widma podczerwone tioformanilidu stwierdzono, iż w skład pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} wchodzi dwie gałęzie spektralne, różniące się strukturą subtelną: gałąź krótkofalowa i długofalowa. Gałęzie te odmiennie ewoluują podczas obniżania temperatury w warunkach eksperymentu. Wpływ temperatury na widma polikrystalicznego tioformanilidu przejawia się poprzez silny wzrost względnej intensywności gałęzi długofalowej pasma ν_{N-H} , w porównaniu ze zmianą intensywności tej gałęzi w temperaturze pokojowej. Z kolei gałąź krótkofalowa pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} jest mniej czuła na zmiany temperatury.

Ponadto podczas wychładzania kryształu badanego układu obserwuje się wyostrenie linii spektralnych w całym zakresie widmowym, co jest typowym efektem temperaturowym w spektroskopii oscylacyjnej w zakresie podczerwieni.

10.4.2. Spolaryzowane widma monokryształów tioformanilidu

Kolejnym krokiem w badaniach były pomiary spolaryzowanych widm monokryształów tioformanilidu. Substancja ta trudno krystalizuje ze stopu. Podczas hodowli monokryształów rozwijana jest ściana krystalograficzna *bc*. W celu uzyskania statystycznej powtarzalności wyników, badanie efektów polaryzacyjnych i temperaturowych przeprowadzono dla dziesięciu monokrystalicznych próbek tioformanilidu czystych izotopowo i dwunastu próbek krystalicznych, charakteryzujących się wysokim stopniem wymiany izotopowej protonów na deuterony w mostkach wodorowych.

Widma podczerwone kryształu badanego związku, zmierzone w zakresie częstości pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , dla dwóch wzajemnie prostopadłych orientacji wektora elektrycznego E wiązki promieniowania podczerwonego względem zorientowanej przestrzennej sieci krystalicznej, w temperaturze 293K przedstawiono na *Rys. 10.6a*. Analogiczne spolaryzowane widma tioformanilidu, w tym samym zakresie częstości, niemniej jednak otrzymane w temperaturze 77K, ilustruje *Rys. 10.6b*.

Spolaryzowane widma podczerwone monokryształów tioformanilidu, po częściowej wymianie izotopowej H/D w obrębie mostków wodorowych, zmierzone w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} w temperaturze 293K, zobrazowano na *Rys. 10.7a* (20% H i 80% D) i *Rys. 10.8a* (30% H i 70% D). Z kolei widma zarejestrowane w temperaturze 77K, zmierzone w tym samym zakresie częstości, przedstawia *Rys. 10.7b* (20% H i 80% D) i *Rys. 10.8b* (30% H i 70% D).

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelnej pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , dla próbki czystej izotopowo, przedstawiono na *Rys. 10.9*. Natomiast dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, wpływ zmian temperatury na strukturę subtelnej pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} obrazuje *Rys. 10.10* (20% H i 80% D) i *Rys. 10.11* (30% H i 70% D).

10.5. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych tioformanilidu

10.5.1. Efekty polaryzacyjne

Podstawowe efekty polaryzacyjne zależą od orientacji wektora elektrycznego E wiązki światła podczerwonego względem sieci wiązań wodorowych w cyklicznych dimerach tioformanilidu.

Przy orientacji wektora elektrycznego E równoległej do osi krystalograficznej c , rejestruje się najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma podczerwonego w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Z kolei dla orientacji wektora E , prostopadłej do tego kierunku, za każdym razem mierzona jest wyraźnie słabsza komponenta tegoż pasma. Analiza spolaryzowanych widm kryształów tioformanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , dowodzi faktu, iż efekty dichroizmu liniowego praktycznie nie różnicują własności polaryzacyjnych obydwu gałęzi składowych pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} . Z porównania względnych intensywności gałęzi spektralnych generujących pasmo ν_{N-H} , gałęzi długofalowej i krótkofalowej, wynika wyraźnie, iż obie gałęzie proporcjonalnie zmieniają intensywność dla różnych orientacji wektora E .

Pasmo *szczątkowe* ν_{N-H} składa się z dwóch gałęzi spektralnych, przejawiających analogiczne efekty dichroizmu liniowego, jak składowe pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , zmierzone dla próbki nie poddanej rozcieńczeniu izotopowemu deuterem. Ponadto należy zaznaczyć, iż pasmo ν_{N-D} , pomimo jego bardzo uproszczonej struktury, wykazuje jakościowo podobne efekty dichroizmu liniowego, co pasmo protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} .

10.5.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasma ν_{N-H} , obserwowany w spolaryzowanych widmach kryształu tioformanilidu, jest jakościowo porównywalny do efektów temperaturowych, dostrzegalnych dla próbki polikrystalicznej. Wraz z obniżeniem temperatury, poszczególne składowe gałęzie pasma ν_{N-H} , gałąź krótko- i długofalowa, w zauważalnym stopniu ewoluują odmiennie. W części długofalowej widoczny jest znaczny wzrost intensywności, podczas gdy gałąź krótkofalowa w

mniej stopniu wykazuje podatność na zmiany temperatury. Ponadto należy zaznaczyć, iż wzrost intensywności dla obydwu składowych gałęzi pasma protonowych drgań rozciągających nie jest idealnie proporcjonalny.

W analogiczny sposób temperatura wpływa na strukturę subtelną i rozkład intensywności gałęzi spektralnych *szczątkowego* pasma ν_{N-H} tioformanilidu, po zdeuterowaniu próbki. Podczas chłodzenia kryształu, w paśmie *szczątkowym* ν_{N-H} , obserwowany jest wyraźny wzrost intensywności gałęzi długofalowej i jedynie bardzo nieznaczny wzrost intensywności gałęzi krótkofalowej. Dowodzi to faktu złożoności tego pasma. Natomiast wpływ obniżenia temperatury na strukturę subtelną pasma ν_{N-D} , przejawia się wzrostem intensywności całego pasma ν_{N-D} , udowadniając jego prostą, niezłożoną strukturę.

Ponadto wpływ temperatury znajduje swoje odbicie w strukturze subtelnej omawianych pasm, poprzez wyostrenie ich linii widmowych, jak również zauważalne jest nieznaczne przesunięcie tychże pasm w kierunku niższych częstotliwości.

10.5.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego

Effekt izotopowy H/D, obserwowany w widmach podczerwonych kryształów tioformanilidu, rozcieńczonego izotopowo deuterem, związany jest z pojawieniem się nowego pasma - pasma ν_{N-D} , położonego przy niższych częstotliwościach i powiązanego z pasmem protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} relacją 1.35. Pasma ν_{N-D} jest wąskie i ograniczone do jednej intensywnej linii. Charakteryzuje się ono istotnie mniejszą szerokością, w stosunku do szerokości pasma ν_{N-H} .

Rozcieńczenie izotopowe próbek krystalicznych tioformanilidu deuterem, *Rys. 10.7a* (20% H, 80% D) i *Rys. 10.8a* (30% H, 70% D) prowadzi do stosunkowo niewielkich zmian dostrzeganych w kształcie pasm ν_{N-H} . Pasma *szczątkowe* ν_{N-H} w dalszym ciągu charakteryzuje się, praktycznie niezmienną, dwugałęziową strukturą subtelną, dalece zbliżoną kształtem do odpowiednich pasm ν_{N-H} w widmach monokryształów tioformanilidu czystego izotopowo. Analiza własności polaryzacyjnych omawianego pasma potwierdziła, iż zachowany zostaje identyczny wpływ efektów dichroizmu liniowego na strukturę subtelną pasm *szczątkowych*, które obserwowano pierwotnie w paśmie ν_{N-H} dla czystych izotopowo kryształów. Ponadto w zakresie *szczątkowego* pasma ν_{N-H} stwierdzono obecność podobnych efektów

temperaturowych, jak w paśmie próbek krystalicznych niepoddanych wymianie izotopowej H/D.

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

Interpretacja widm podczerwonych kryształu wymaga poczynienia pewnych założeń, w związku ze złożoną strukturą kryształu tioformanilidu, gdzie w każdej komórce sieci występuje sześć rodzajów wiązań wodorowych N-H $\cdots$ S. Za zasadne można przyjąć, że pomimo pewnego rozrzutu wartości parametrów geometrii wiązań wodorowych, podstawowe własności spektralne tychże wiązań pozostają zbliżone, a ich nośnikiem są quasi-centrosymetryczne dimery związku o uśrednionej geometrii. Założenie to znajduje swoje uzasadnienie w podobieństwie widm substancji zmierzonych dla roztworu w CCl₄ do widma substancji w pastylce KBr, w efektach dichroizmu liniowego w obrębie pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} oraz w niezmienności tych widm w warunkach rozcieńczenia izotopowego.

Obliczenia modelowe, przeprowadzone w ramach teorii *silnego sprzężenia* [108, 109, 130, 153], przy założeniu modelu centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych, jako nośnika podstawowych własności spektralnych kryształu, potwierdzają słuszność tego podejścia. W ramach obliczeń odtworzono strukturę subtelną pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} (bez linii drgań ν_{C-H}), łącznie z silnym efektem izotopowym H/D, w widmach podczerwonych wiązania wodorowego. Uzyskane wyniki modelowych obliczeń kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} przedstawiono na *Rys. 10.12* i *Rys. 10.13*.

Odtworzone w drodze obliczeń własności spektralne są typowe dla centrosymetrycznych dimerowych układów wiązań wodorowych N-H $\cdots$ S [138, 169]. Podobnie jak w przypadku innych układów dimerowych tego typu, pasma ν_{N-H} mają złożoną strukturę, składającą się z dwóch pasm składowych, generowanych przez przejścia do stanów wzbudzonych o różnych symetriach, protonowych drgań rozciągających w dimerach tioformanilidu. W ramach modelu *silnego sprzężenia* gałąź długofalowa pasma ν_{N-H} odtwarzana jest przez dimerowe pasmo *plus*, związane ze wzbudzeniem drgań niepełnosymetrycznych, które odpowiada przejściu dozwolonemu do stanu o symetrii A_u . Natomiast gałąź krótkofalowa odpowiada zabronionemu przejściu do stanu o symetrii A_g , dla pełnosymetrycznych drgań protonowych i jest

reprodukowana przez pasmo dimerowe *minus*. To przejście staje się dozwolone w wyniku działania mechanizmu wibronowego, będącego swoistym *odwróceniem* mechanizmu *Herzberga-Tellera*, pierwotnie odpowiedzialnego za promocję zabronionych przejść elektronowych w widmach UV aromatycznych węglowodorów [111].

Również i w tym przypadku, pasma *plus* oraz *minus* występują w odwrotnej sekwencji, aniżeli w widmach podczerwonych większości centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, np. w widmach dimerów kwasów karboksylowych [130, 140, 170, 171]. Ta anomalia często dotyczy widm centrosymetrycznych dimerów z wiązaniami wodorowymi typu N-H...S [172], a jej przyczyną są najprawdopodobniej ekstremalnie długie wiązania wodorowe, występujące w sieciach krystalicznych wielu układów tioamidowych, w tym tioformanilidu [172].

Struktura pasma ν_{N-D} odtwarzana jest wyłącznie przez pasmo *plus* związane z przejściem dozwolonym. Przejście zabronione praktycznie nie partycypuje w mechanizmie generacji tego pasma. Efekt ten związany jest, zarówno z anharmonizmem drgań protonów i deuteronów w mostkach wodorowych, zawierających atomy siarki, będących akceptorami, jak i własnościami elektronowymi atomów siarki [128, 138].

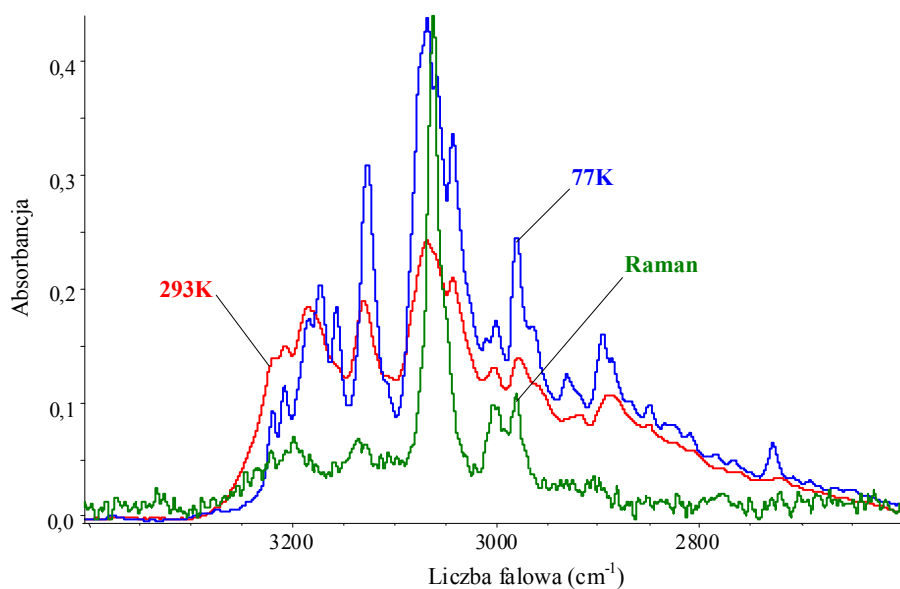
10.5.5. Efekty samoorganizacji izotopowej H/D

Na podstawie dokonanej analizy widm podczerwonych potwierdzono niezmiennosc kształtów konturów tzw. pasm *szczątkowych*, bez względu na stopień koncentracji deuteronów w mostkach wodorowych kryształów tioformanilidu, *Rys. 10.7b* (20% H, 80% D) i *Rys. 10.8b* (30% H, 70% D). Ponadto zauważono duże podobieństwo efektów wpływu zmian temperatury i kierunku polaryzacji światła podczerwonego na strukturę powyższego pasma, w porównaniu z pasmem ν_{N-H} próbek izotopowo czystych.

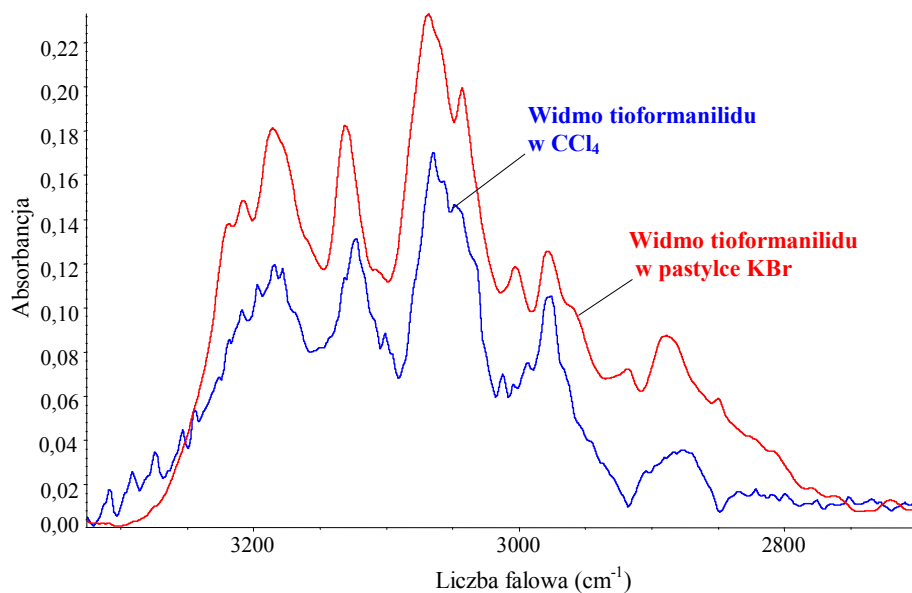
Najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, prowadzące do nielosowego rozkładu protonów i deuteronów pomiędzy mostki wodorowe, jak również najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe, dotyczą wiązań wodorowych w cyklicznym dimerze. Co świadczy o grupowaniu się identycznych izotopów wodoru w dimerach wiązań wodorowych w sieci krystalicznej tioformanilidu. Przedstawiony efekt

nazywany jest *samoorganizacją izotopową* H/D i jest on typowy dla cyklicznych dimerów wiązania wodorowego [130].

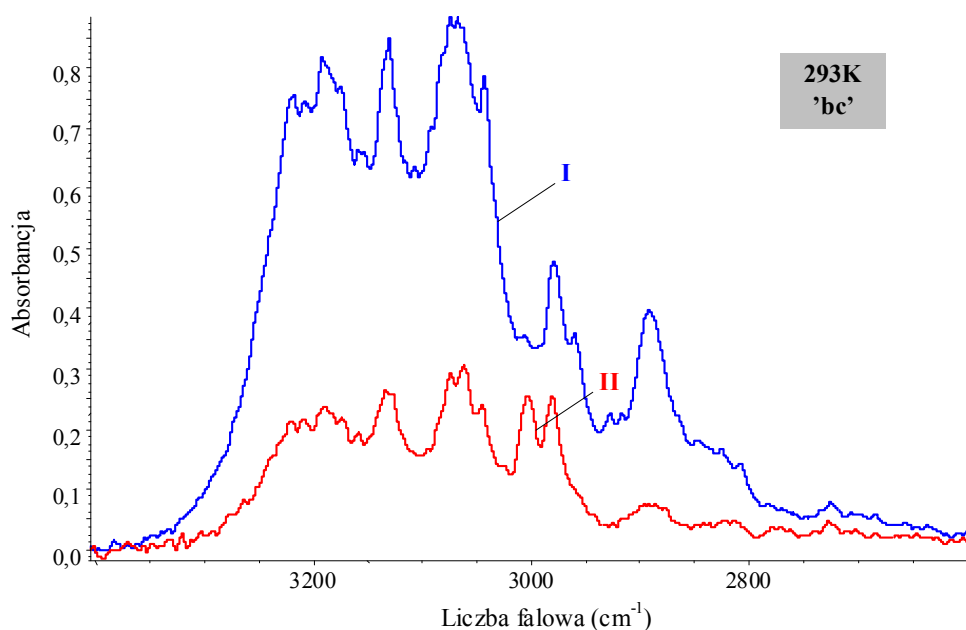
10.6. Widma podczerwone tioformanilidu



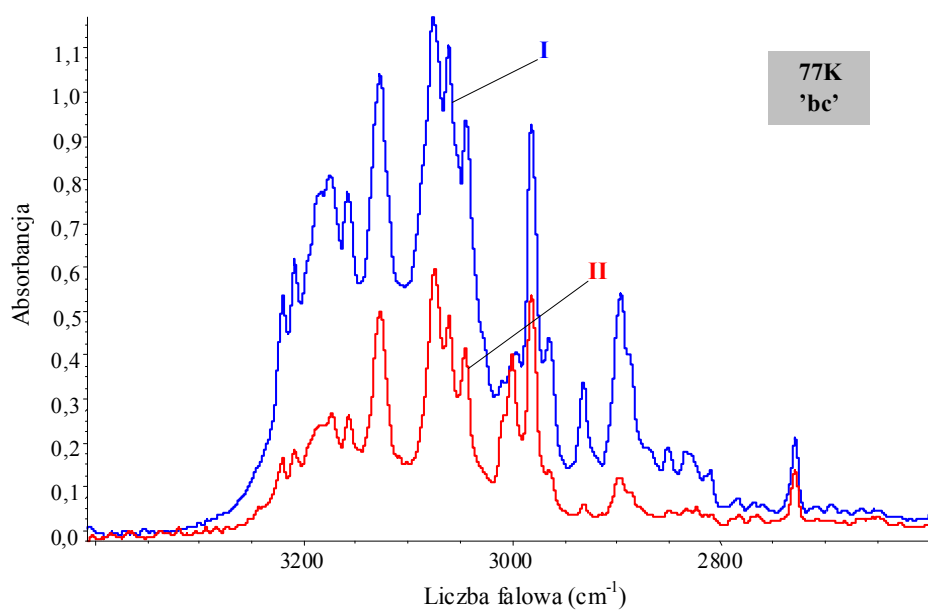
Rys. 10.4. Widmo w podczerwieni tioformanilidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



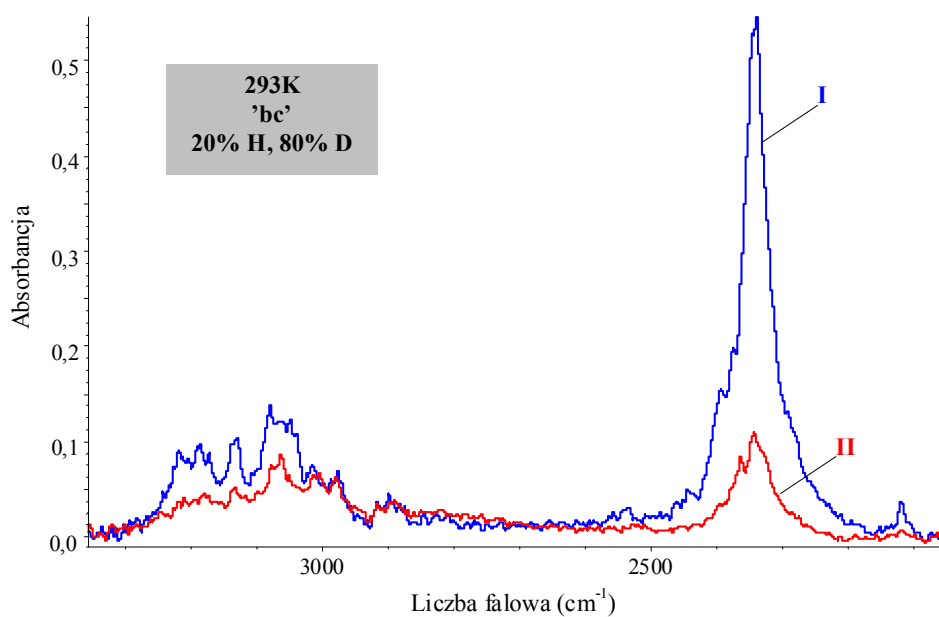
Rys. 10.5. Widmo w podczerwieni roztworu tioformanilidu w CCl_4 oraz widmo badanego tioamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturze pokojowej w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



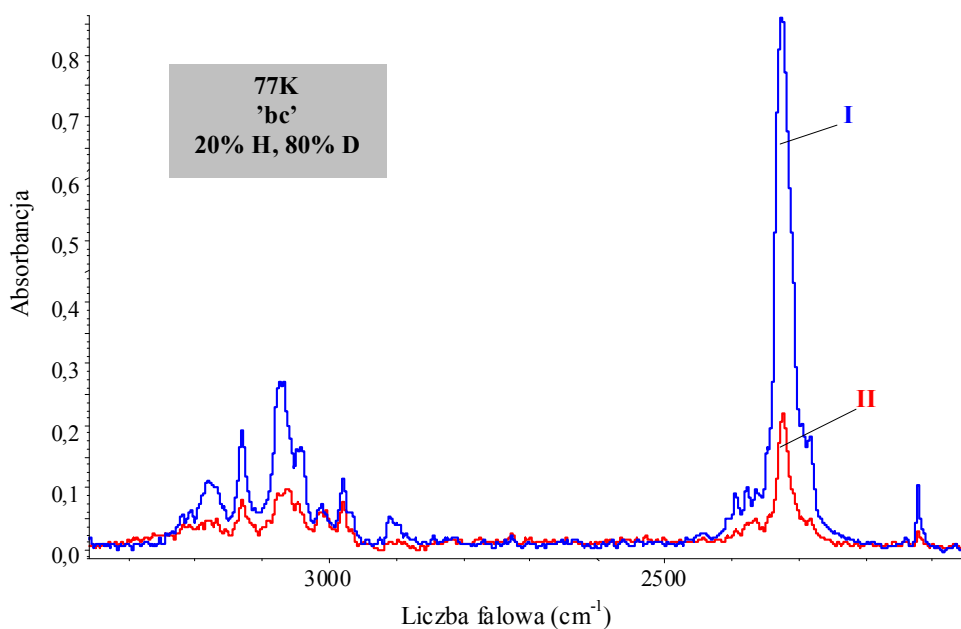
Rys. 10.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu tioformanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel c$; *II.* $E \parallel b$.



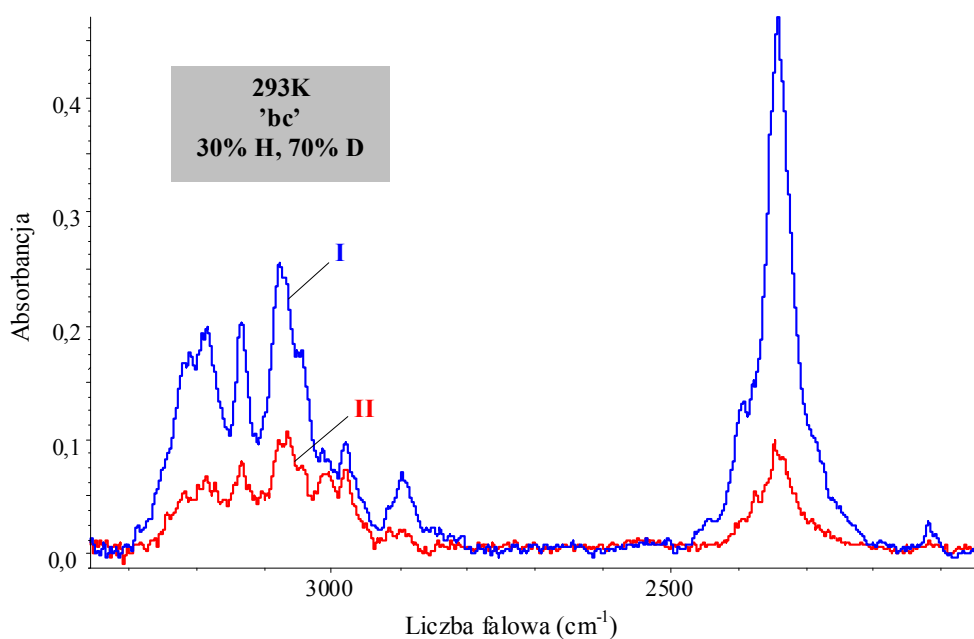
Rys. 10.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu tioformanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel c$; *II.* $E \parallel b$.



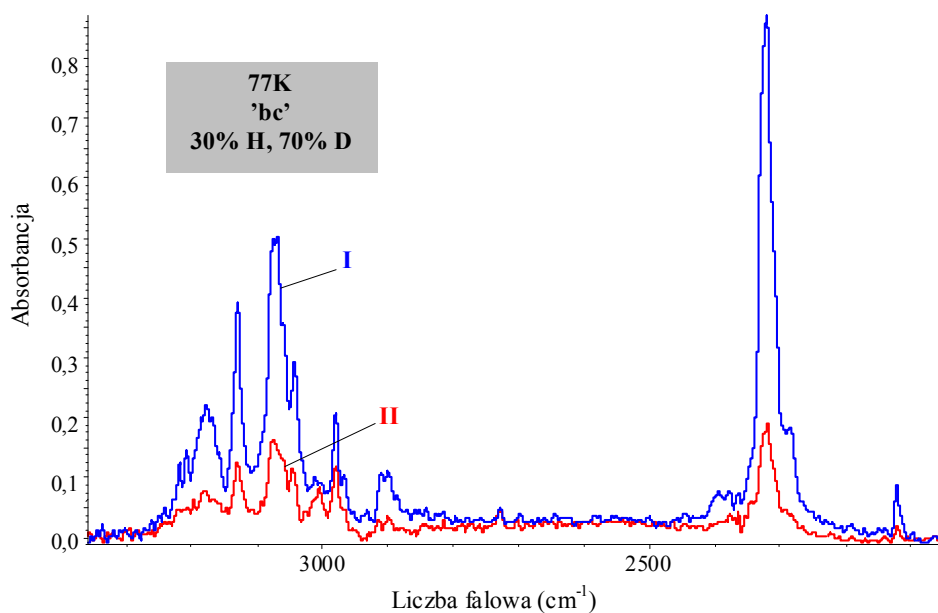
Rys. 10.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-tioformanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H, 80% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



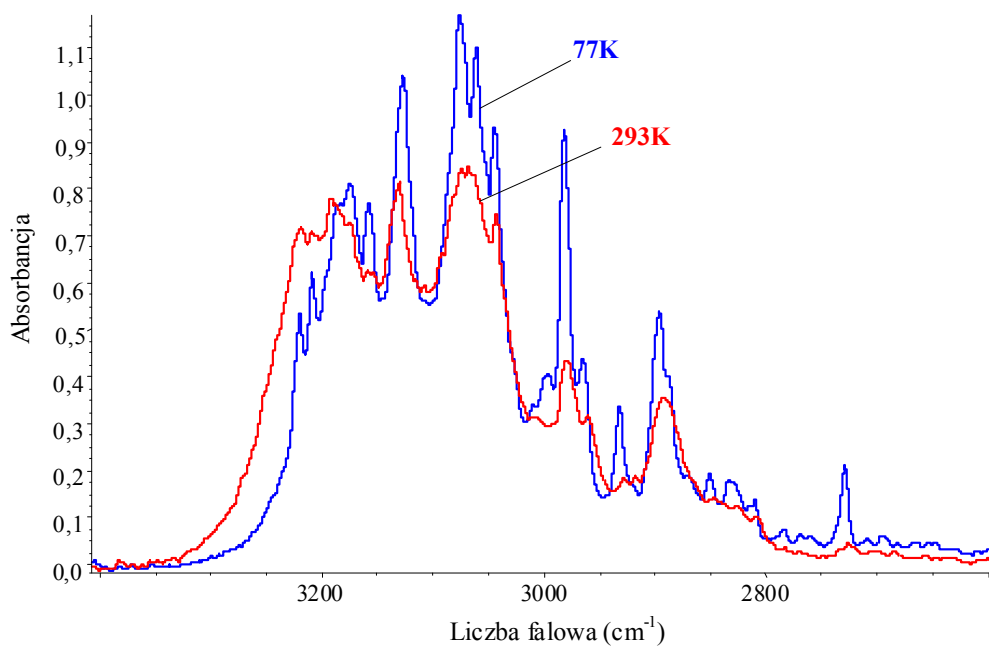
Rys. 10.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-tioformanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H, 80% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



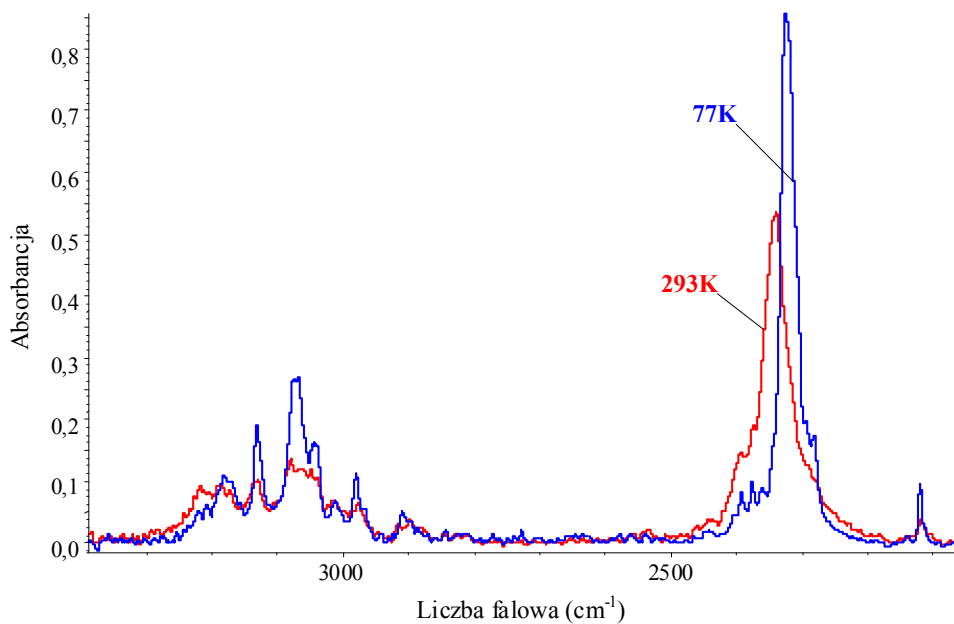
Rys. 10.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-tioformanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (30% H, 70% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



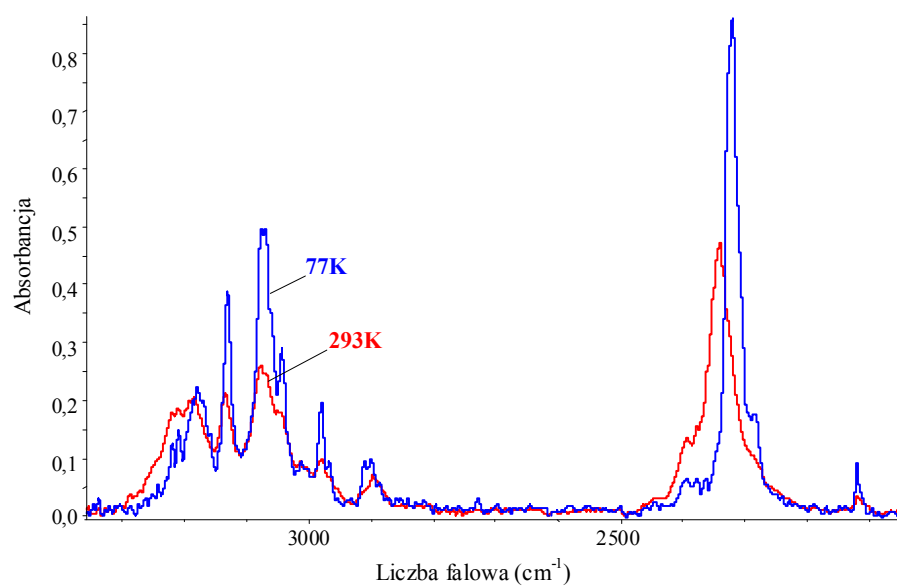
Rys. 10.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-tioformanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (30% H, 70% D); *I*. $E \parallel c$; *II*. $E \parallel b$.



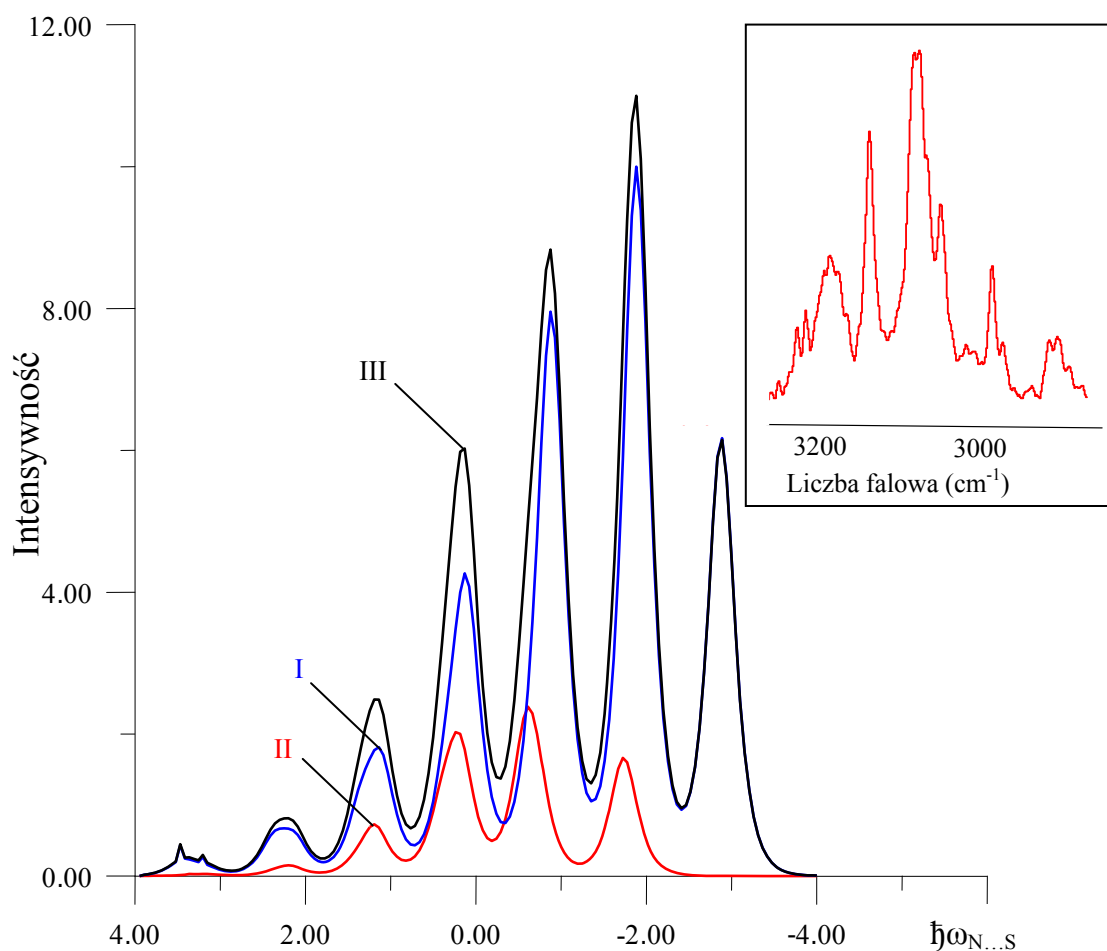
Rys. 10.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu tioformanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



Rys. 10.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-tioformanilidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (20% H i 80% D).



Rys. 10.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D*-tioformanilidu, w zakresie częstotliwości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; (30% H i 70% D).



Rys. 10.12. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-H} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające przejściu dozwolonemu przez symetrię;

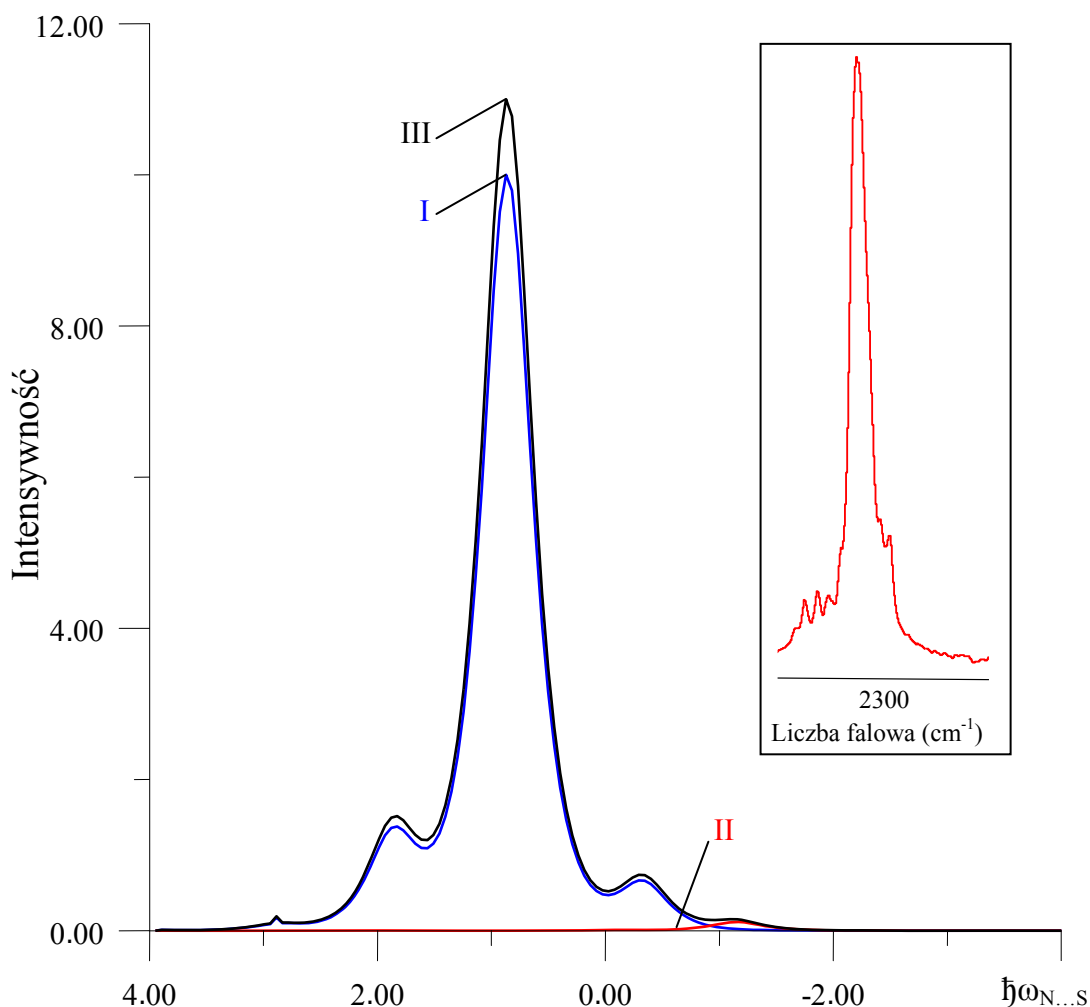
II – pasmo „minus”, odpowiadające przejściu zabronionemu przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_H=1.2$; $C_0=0.4$; $C_I=-0.4$; $F^+=1.3$; $F^-=0.3$; $\Omega_{N...S}=90\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-H} widma eksperymentalnego.



Rys. 10.13. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-D} , w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające przejściu dozwolonemu przez symetrię;

II – pasmo „minus”, odpowiadające przejściu zabronionemu przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_D=0.4$; $C_0=1.0$; $C_I=0.1$; $F^+=1.0$; $F=0.0$; $\Omega_{N...S}=65\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...S}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

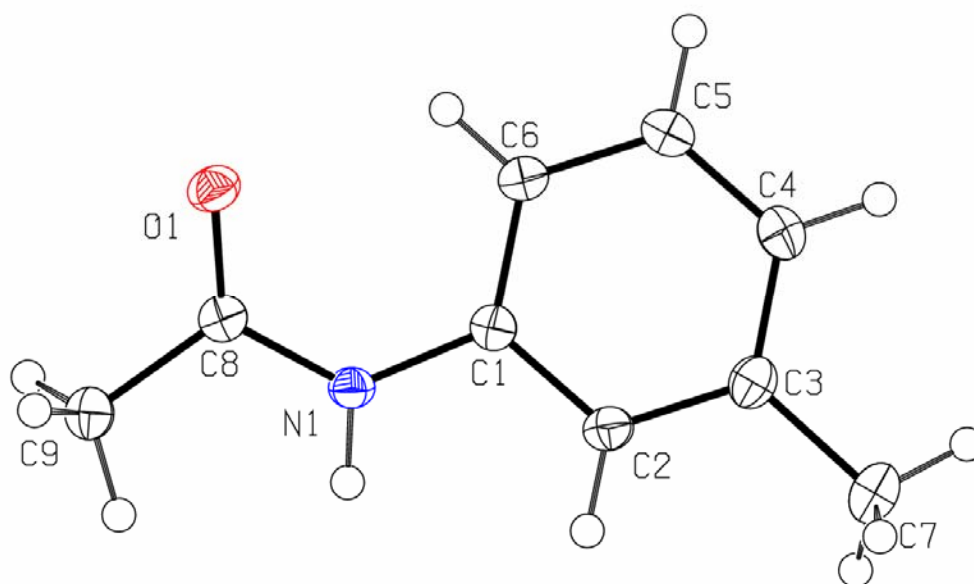
W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-D} widma eksperymentalnego.

11. 3'-Metyloacetanilid

11.1. Struktura krystaliczna 3'-metyloacetanilidu

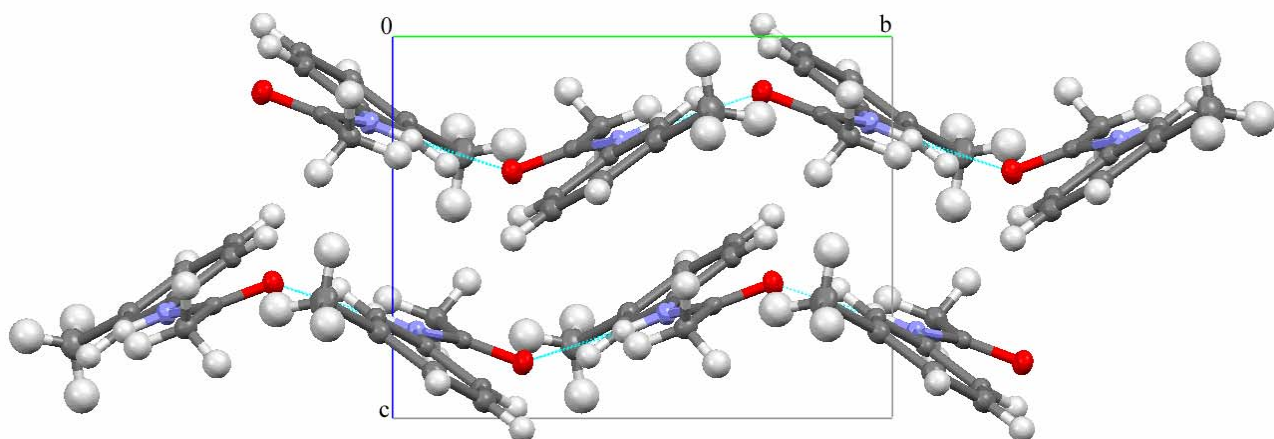
3'-Metyloacetanilid jest związkiem chemicznym dostępnym komercyjnie, który zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Przystępując do badań struktura tej substancji nie była znana. Wobec tego w roku 2007 dr hab. Joachim Kusz, pracownik Zakładu Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, metodą rentgenograficzną określił strukturę 3'-metyloacetanilidu [160]. Rentgenowską analizę struktury badanego amidu wykonano w ramach prezentowanej pracy, była ona poprzedzona kilkuletnią hodowlą monokryształów, prowadzoną z mieszaniny rozpuszczalników alkoholu etylowego i acetonu, w stosunku objętościowym 3:1.

Lokalizację atomów 3'-metyloacetanilidu w przestrzeni ilustruje *Rys. 11.1*.

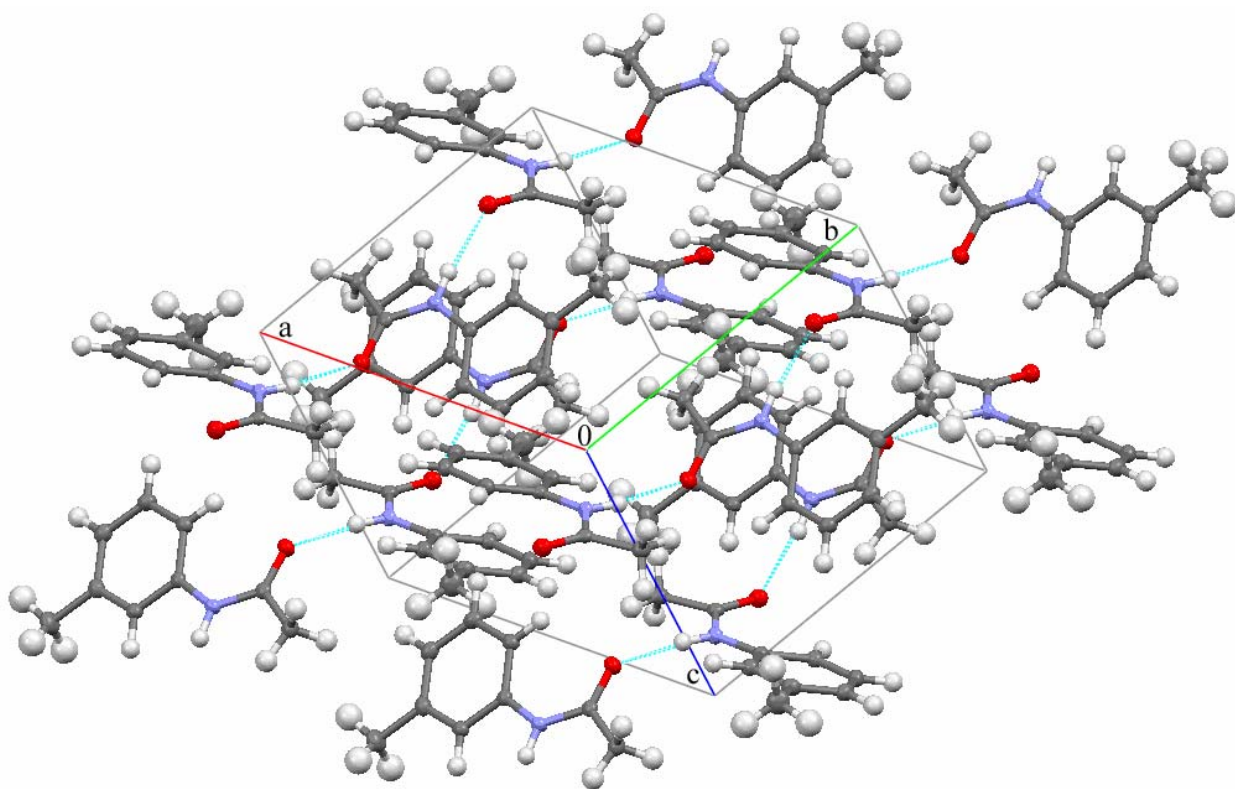


Rys. 11.1. Struktura molekuly 3'-metyloacetanilidu.

Molekuly tytułowego związku połączone są wiązaniami wodorowymi N-H $\cdots$ O, tworząc łańcuchy, ułożone wzdłuż osi krystalograficznej *b*, *Rys. 11.2*. Upakowanie cząsteczek w kryształ badanego amidu przedstawia *Rys. 11.3*.



Rys. 11.2. Ułożenie łańcuchów mostków wodorowych 3'-metyloacetanilidu w komórce elementarnej. Projektcja sieci wzdłuż osi *a*.



Rys. 11.3. Upakowanie molekuł w sieci krystalicznej 3'-metyloacetanilidu.

Tabela 11.1 zawiera dane, charakteryzujące geometrię mostka wodorowego.

Tabela 11.1. Dane opisujące geometrię wiązania wodorowego.

$D-H\cdots A$	$D-H$ (Å)	$H\cdots A$ (Å)	$D\cdots A$ (Å)	$\angle D-H\cdots A$ (°)
N1-H1 $\cdots$ O1	0.882 (13)	2.011 (14)	2.882 (12)	172.3 (12)

3'-Metyloacetanilid jest białą substancją, krystalizującą w układzie jednoskośnym. Grupa symetrii przestrzennej, w symbolice *Hermann-Mauguin* [93], $P2_1/c$. Pozostałe dane krystalograficzne, wyznaczone w temperaturze 100K przedstawiono poniżej:

$$\begin{aligned}
 a &= 12.280 (3) \text{ Å} & \beta &= 99.97 (3)^\circ \\
 b &= 9.4471 (19) \text{ Å} & V &= 834.4 (3) \text{ Å}^3 \\
 c &= 7.3028 (15) \text{ Å} & Z &= 4 \\
 \alpha &= \gamma = 90^\circ
 \end{aligned}$$

11.2. Wyniki pomiarów widm podczerwonych 3'-metyloacetanilidu

11.2.1. Badania wstępne

Wstępne prace eksperymentalne normatywnie objęły, zarówno rejestrację widm podczerwonych 3'-metyloacetanilidu w polikrystalicznej pastylce z bromku potasu, w szerokim zakresie temperatur, tj. temperaturze 293K i 77K, jak i pomiary widm Ramana w temperaturze pokojowej. Wyniki doświadczalne zilustrowane na Rys. 11.4, dowodzą dwugałęziowej struktury pasma protonowych drgań rozciągających, składającego się z części długo- i krótkofalowej. Pojawiająca się na widmie gałąź niskoenergetyczna, leżąca w zakresie częstości $2900 - 3270 \text{ cm}^{-1}$, złożona jest z kilku dobrze rozdzielonych linii spektralnych, wykazujących pewne jakościowe podobieństwo do progresji *Francka-Condon* z widm elektronowo-oscylacyjnych. Natomiast intensywna gałąź

wysokoenergetyczna pasma $\nu_{\text{N-H}}$, zlokalizowana w zakresie częstości 3270 – 3374 cm^{-1} , cechuje się zwartą strukturą subtelną.

Analiza widm podczerwonych wiązania wodorowego 3'-metyloacetanilidu ukazała zróżnicowany wpływ zmian temperatury na kształty konturów pasma $\nu_{\text{N-H}}$. Zaobserwowano, iż komponenta pasma, położona przy niższych częstościach, jest wyraźnie bardziej czuła na obniżenie temperatury do 77K aniżeli druga komponenta, która ewoluuje znacznie słabiej. A zatem, wzajemny stosunek intensywności integralnych obydwu składowych zmienia się wraz z uzyskaniem temperatury ciekłego azotu.

Podobne zachowanie spektralne dostrzeżono w widmach podczerwonych kryształów 4'-metyloacetanilidu, związku analizowanego w niniejszej pracy doktorskiej. Ponadto na Rys. 11.4 widoczne są dwie intensywne linie spektralne, leżące przy częstościach 3068 cm^{-1} i 2944 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających C-H, które nie zniekształcają struktury pasma protonowych drgań rozciągających wiązania wodorowego.

11.2.2. Spolaryzowane widma kryształów 3'-metyloacetanilidu

3'-Metyloacetanilid jest substancją, która bardzo trudno krystalizuje ze stopu. Hodowlę monokryształów prowadzono poprzez bardzo powolne ochładzania filmu ciekłej substancji, znajdującego się pomiędzy okienkami wykonanymi z fluorku wapnia (CaF_2). Całość pozostawiono na płaszczy grzewczym. W drodze przeprowadzonego eksperymentu uzyskano kryształy z rozwiniętą ścianą krystalograficzną *bc* bądź *ab*.

Widma podczerwone wiązania wodorowego związku czystego izotopowo, zarejestrowane w temperaturze 293K oraz temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$, ilustrują: Rys. 11.5a i Rys. 11.5b (płaszczyzna *bc*), Rys. 11.6a i Rys. 11.6b (płaszczyzna *ab*).

Natomiast Rys. 11.7a i Rys. 11.8a oraz Rys. 11.7b i Rys. 11.8b przedstawiają odpowiednio spolaryzowane widma wysokotemperaturowe i niskotemperaturowe, zmierzone w zakresie częstości pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i pasm $\nu_{\text{N-D}}$.

Zestawienie widm podczerwonych monokryształów 3'-metyloacetanilidu, ukazujące wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm $\nu_{\text{N-H}}$, związku czystego

oraz pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$, dla próbek rozcieńczonych izotopowo H/D, obrazuje: Rys. 11.9 i Rys. 11.11 (ściana *bc*) oraz Rys. 11.10 i Rys. 11.12 (ściana *ab*).

11.3. Dyskusja efektów w widmach podczerwonych 3'-metyloacetanilidu

11.3.1. Efekty polaryzacyjne

Efekty dichroizmu liniowego, widziane w spolaryzowanych widmach podczerwonych 3'-metyloacetanilidu, skorelowane są z własnościami symetrii sieci krystalicznej. Wiązania wodorowe w kryształach położone są prawie dokładnie w płaszczyźnie *bc*, tymczasem w warunkach otrzymywania monokryształów badanego związku rozwijana jest ściana *bc* lub *ab*. Składowe pasmo spolaryzowane, zarejestrowane dla wektora pola elektrycznego *E*, padającego na kryształ światła, równoległego do osi *b* kryształu ($E \parallel b$) wyróżnia się większą intensywnością integralną, przeciwnie do mniej intensywnej komponenty widma, którą zmierzono dla wektora *E* równoległego do osi krystalograficznej *c* ($E \parallel c$, ściana *bc*) oraz osi krystalograficznej *a* ($E \parallel a$, ściana *ab*).

W spolaryzowanych widmach podczerwonych kryształów 3'-metyloacetanilidu, w zakresie pasma $\nu_{\text{N-H}}$, zaobserwowano efekty dichroizmu liniowego związane z nieproporcjonalnymi zmianami intensywności między dwiema składowymi pasmami. Wzajemny stosunek intensywności krótkofalowej i długofalowej części pasma $\nu_{\text{N-H}}$ jest różny dla obydwu kierunków wektorów wibracyjnego momentu przejścia. Dalsza analiza własności polaryzacyjnych dowiodła występowania, w zakresie gałęzi krótkofalowej (3270 – 3374 cm^{-1}), słabego efektu *rozszerzenia Davydowa*, który związany jest z oddziaływaniem pomiędzy mostkami wodorowymi, w ramach każdego łańcucha wiązań wodorowych w sieci kryształu 3'-metyloacetanilidu.

Interpretacja widm podczerwonych próbek 3'-metyloacetanilidu częściowo zdeuterowanych, w zakresie szczątkowego pasm $\nu_{\text{N-H}}$, potwierdziła występowanie analogicznych efektów spektralnych, co w pasmach protonowych drgań rozciągających związku czystego.

11.3.2. Efekty temperaturowe w widmach podczerwonych kryształów 3'-metyloacetanilidu

Rysunki: 11.9, 11.10, 11.11 oraz 11.12 przedstawiają spolaryzowane widma podczerwone analizowanego amidu, mierzone w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu. Porównując intensywności obydwu gałęzi krótko- i długofalowej pasma ν_{N-H} zauważono, nie tylko charakterystyczne wyostrenie poszczególnych składowych, ale i znaczny wzrost intensywności zabronionej części pasma ($2900 - 3270\text{ cm}^{-1}$). Niemal identyczny efekt temperaturowy zostaje zachowany w paśmie szczątkowym ν_{N-H} , zarejestrowanym po rozcieńczeniu izotopowym kryształów 3'-metyloacetanilidu deuterem.

Wpływ zmian temperatury na kształt konturu pasma deuteronowych drgań rozciągających przejawia się w postaci wyostrenia całego konturu pasma oraz na silnym wzroście intensywności części krótkofalowej, której środek ciężkości leży przy częstotliwości 2407 cm^{-1} , podczas gdy intensywność gałęzi długofalowej (2374 cm^{-1}) nie ulega tak silnym zmianom. Takie zachowanie spektralne nie jest typowe dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, gdyż efekt temperaturowy byłby odwrotny [139, 153].

11.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego

Pasmo ν_{N-D} , podobnie jak pasmo *szczątkowe* ν_{N-H} , charakteryzuje się strukturą dwugałęziową. Aczkolwiek struktura ta jest znacznie uproszczona w stosunku do pasma *szczątkowego* ν_{N-H} . Gałąź krótkofalowa pasma deuteronowych drgań rozciągających, leżąca przy częstotliwości 2407 cm^{-1} , powiązana jest relacją 1.36 z gałęzią krótkofalową pasma ν_{N-H} . Z kolei odpowiednikiem gałęzi długofalowej pasma ν_{N-D} jest analogiczna gałąź pasma *szczątkowego* ν_{N-H} . Opisana zależność stanowi regularny efekt izotopowy H/D dostrzegany w widmach podczerwonych kryształów związanych wodorowo.

Porównanie widm kryształów czystych izotopowo, z widmami monokryształów 3'-metyloacetanilidu częściowo zdeuterowanych, nie wykazała ewolucji pasma *szczątkowego* ν_{N-H} w kierunku widma monomerycznych mostków wodorowych, w miarę wzrostu stopnia wymiany wodoru na deuter [164]. Ponadto w wyniku rozcieńczenia izotopowego, omawiane pasmo, wykazuje identyczne efekty dichroizmu

liniowego i efekty wpływu zmian temperatury na strukturę subtelną, jak pasmo ν_{N-H} w widmach kryształów badanego układu amidowego, czystego izotopowo. Jedyne zauważalne zmiany, spowodowane wymianą izotopową H/D, prowadzą do zaniku efektów *rozszczepienia Davydowa*, dostrzegane pierwotnie w gałęzi krótkofalowej pasma ν_{N-H} , Rys. 11.13.

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

Symulacje kształtów konturów pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i ν_{N-D} , w widmach kryształu 3'-metyloacetanilidu, przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia* w centrosymetrycznych dimerach mostków wodorowych [109, 153]. Zgodnie z teorią *silnego sprzężenia*, kształt konturu pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} w widmie podczerwonym, modelowego układu dimerowego, jest superpozycją wysokoenergetycznych protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} i niskoenergetycznych drgań $\nu_{N...Y}$ rozciągających mostki wodorowe N-H...O w dimerach. Z kolei kształt pasma zależy od parametru dystorsji b_H i parametru oddziaływania rezonansowego C w modelowych dimerach wiązań wodorowych.

Rys. 11.14 i Rys. 11.15 przedstawia wyniki numerycznych obliczeń, odtwarzających kształty konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} w widmach zarejestrowanych w temperaturze 77K. Na podstawie zamieszczonych rysunków można wnioskować, iż w ramach modelu *silnego sprzężenia* zreprodukowano podstawowe cechy rozkładu intensywności, zarówno w paśmie ν_{N-H} , jak i ν_{N-D} . Gałąź krótkofalowa pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} , generowana jest w wyniku wzbudzenia niepełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerach badanego układu, do stanu o symetrii A_u . Przejście to jest dozwolone dipolowo przez reguły symetrii. Z kolei gałąź długofalowa, każdego pasma, pojawia się w widmie podczerwonym wbrew regułom symetrii i jest ono generowane w wyniku wzbudzenia pełnosymetrycznych drgań protonowych, do stanu wzbudzonego o symetrii A_g . To zabronione przejście uaktywnia się na skutek wibronowego mechanizmu promocji [128].

W ramach teorii *silnego sprzężenia* [108, 109, 153] uzyskano wiarygodne odtworzenia struktury subtelnej pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} widm podczerwonych 3'-metyloacetanilidu. Wobec tego można stwierdzić, iż widma te generowane są przez

sąsiadujące ze sobą mostki wodorowe, należące do dwóch translacyjnie nierównocennych łańcuchów wiązań wodorowych.

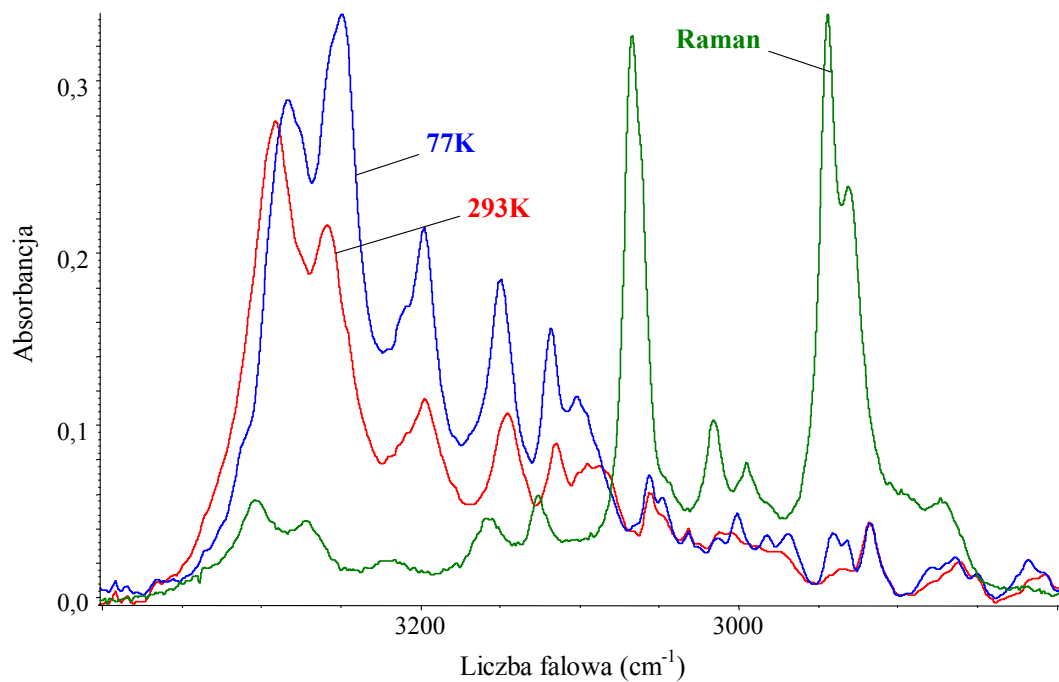
11.3.5. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach kryształów 3'-metyloacetanilidu

Widmo podczerwone 3'-metyloacetanilidu, ze względu na daleko idące podobieństwo struktury subtelnej pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , przypomina widmo cyklicznego dimeru mostków wodorowych. Nośnikami własności spektralnych w kryształach badanego związku są zatem dimery wiązań wodorowych, zlokalizowane między translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych, w każdej komórce elementarnej, a najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe oraz *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* zachodzą *bocznie* i dotyczą wymienionej jednostki strukturalnej kryształu 3'-metyloacetanilidu. W dimerze zachodzi zjawisko *samoorganizacji izotopowej H/D*, wyrażające się grupowaniem identycznych izotopów wodoru obok siebie, tworząc pewnego rodzaju obszary domenowe. Przyczyną istnienia tego efektu jest sprzężenie wibronowe, zachodzące pomiędzy drganiami protonowymi i ruchami elektronowymi w dimerowych układach wiązań wodorowych zasocjowanych molekuł 3'-metyloacetanilidu.

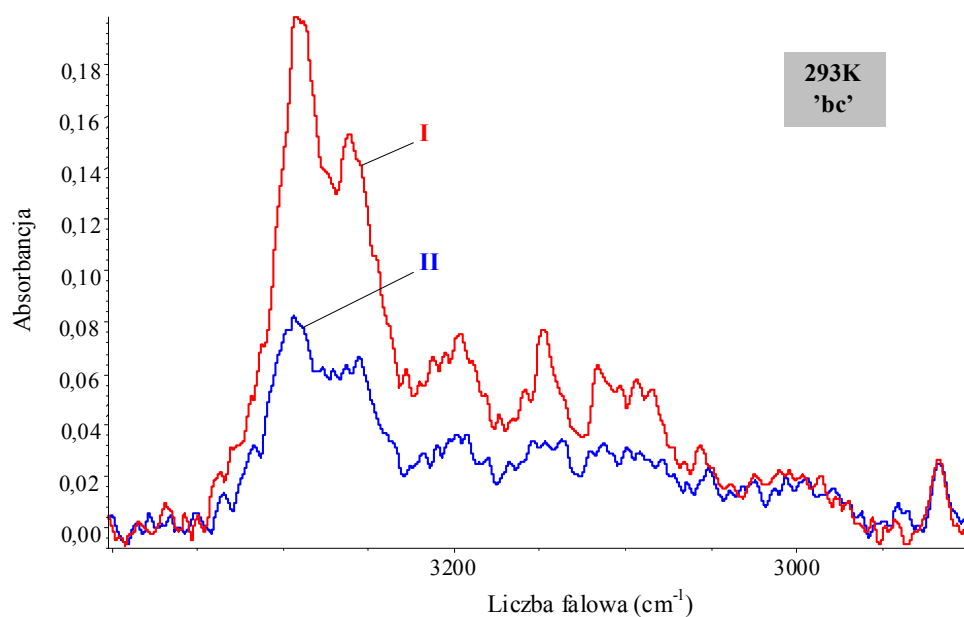
Dogłębna analiza widm podczerwonych wiązania wodorowego potwierdziła słuszność stwierdzenia, że i w tym przypadku słabsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, przekazywane przez elektrony asocjujących cząsteczek 3'-metyloacetanilidu, nie rozprzegają się po rozcieńczeniu izotopowym deuterem.

Analogiczne zachowanie obserwowano dla 4'-metyloacetanilidu, N-(m-tolylo)tioacetamidu i N-(p-tolylo)tioacetamidu.

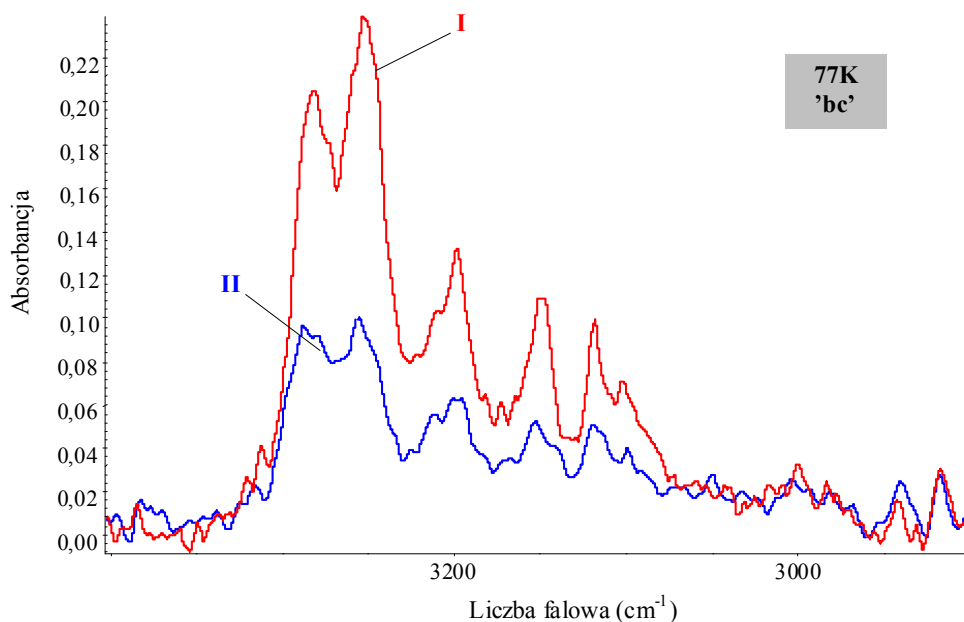
11.4. Widma podczerwone 3'-metyloacetanilidu



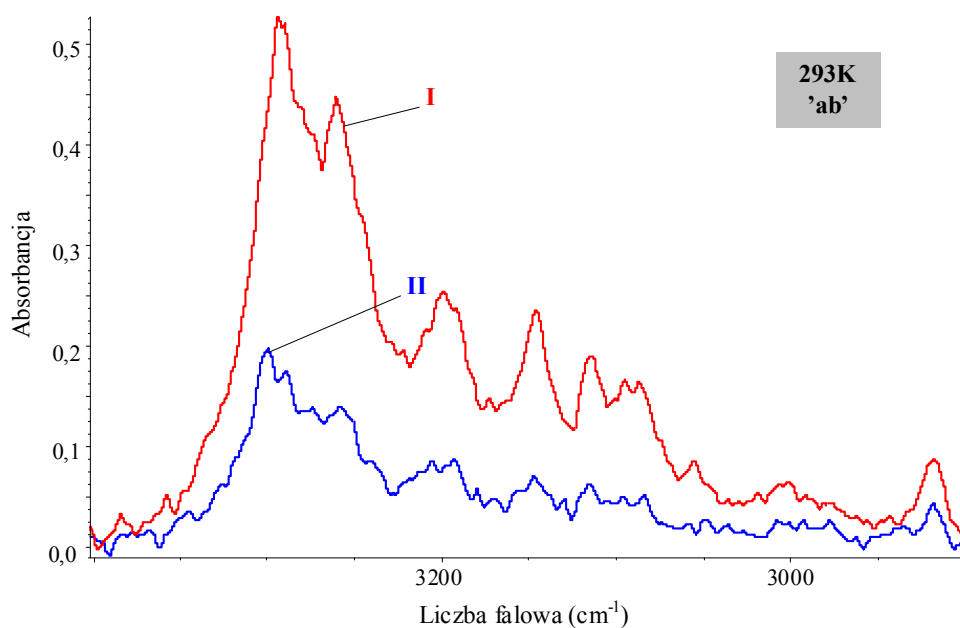
Rys. 11.4. Widmo w podczerwieni 3'-metyloacetanilidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



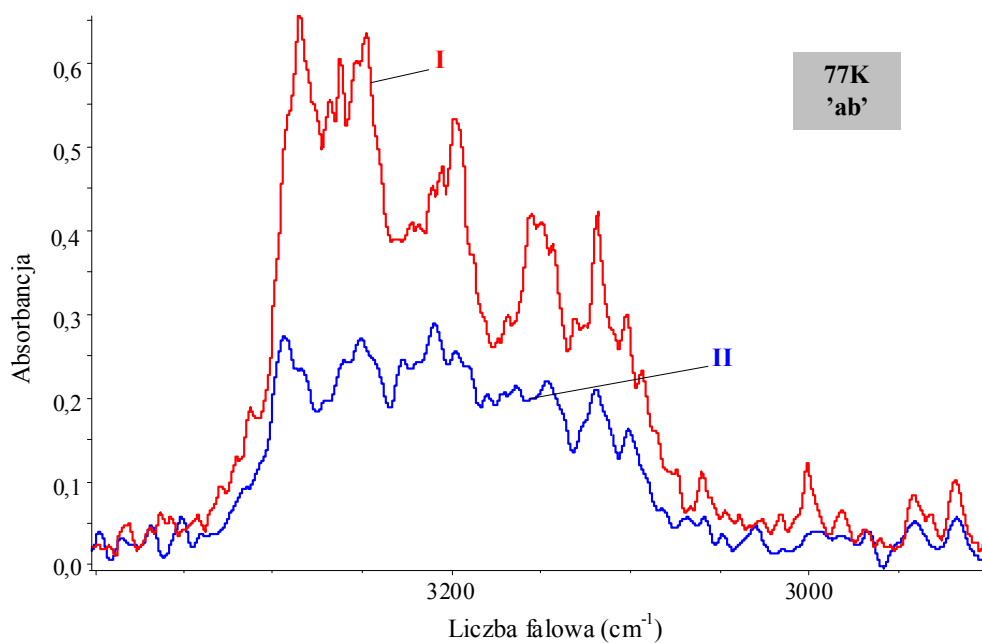
Rys. 11.5a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I. $E \parallel b$; II. $E \parallel c$.



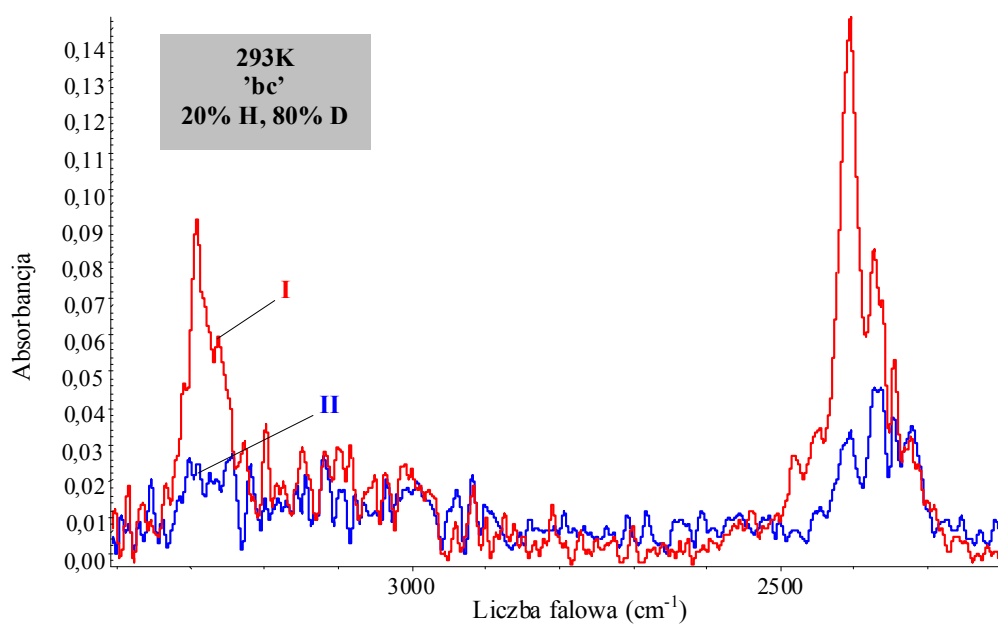
Rys. 11.5b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I. $E \parallel b$; II. $E \parallel c$.



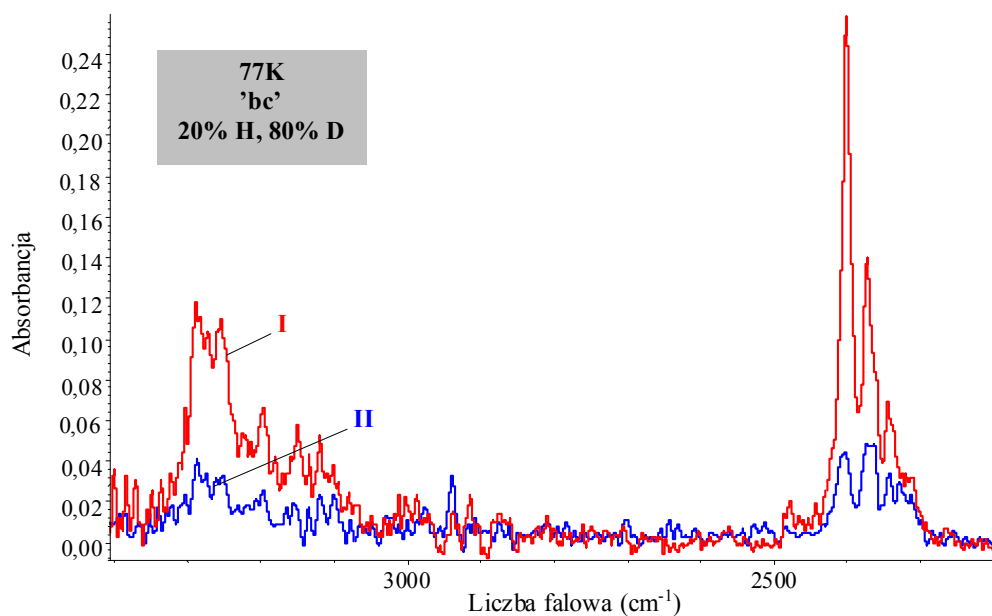
Rys. 11.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel b$; *II.* $E \parallel a$.



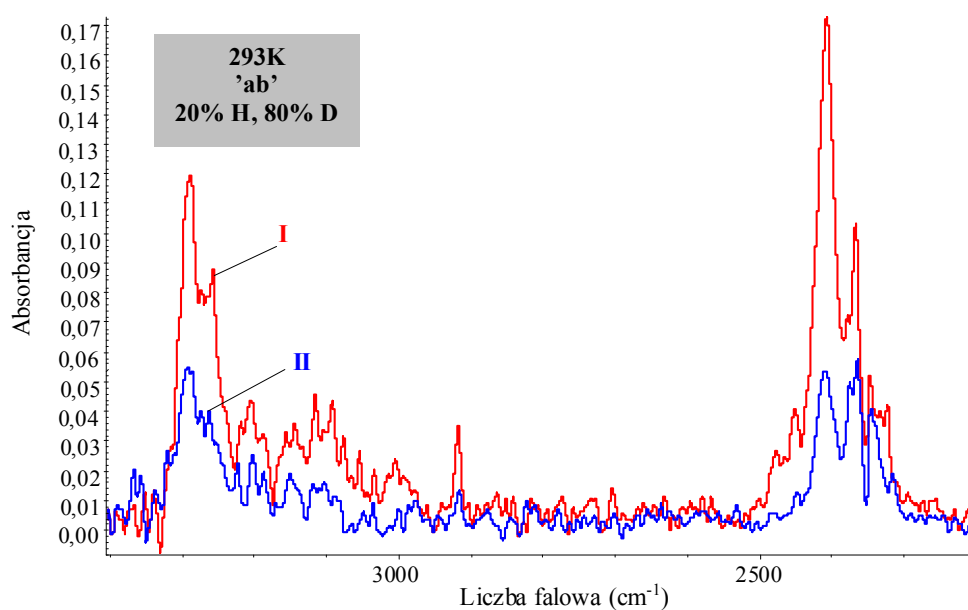
Rys. 11.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 3'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel b$; *II.* $E \parallel a$.



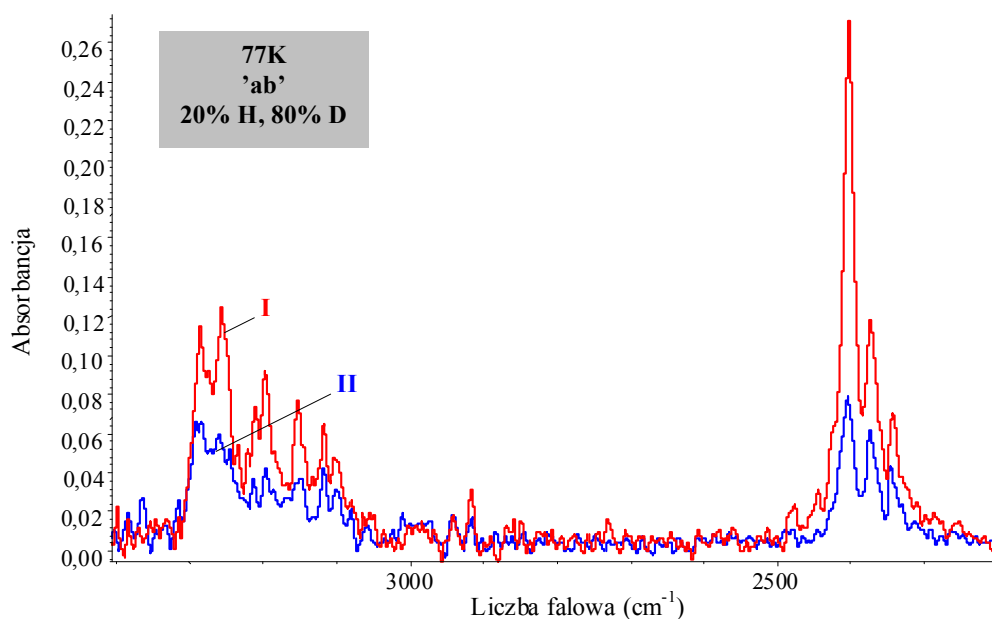
Rys. 11.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3'-metyloacetanilidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I. E || b; II. E || c.



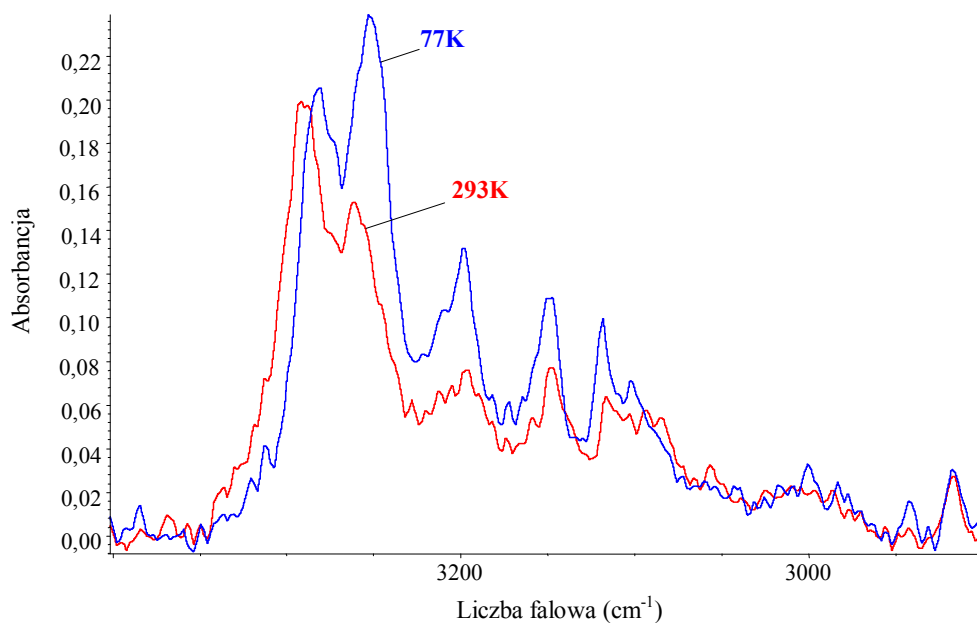
Rys. 11.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3'-metyloacetanilidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "bc", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; I. E || b; II. E || c.



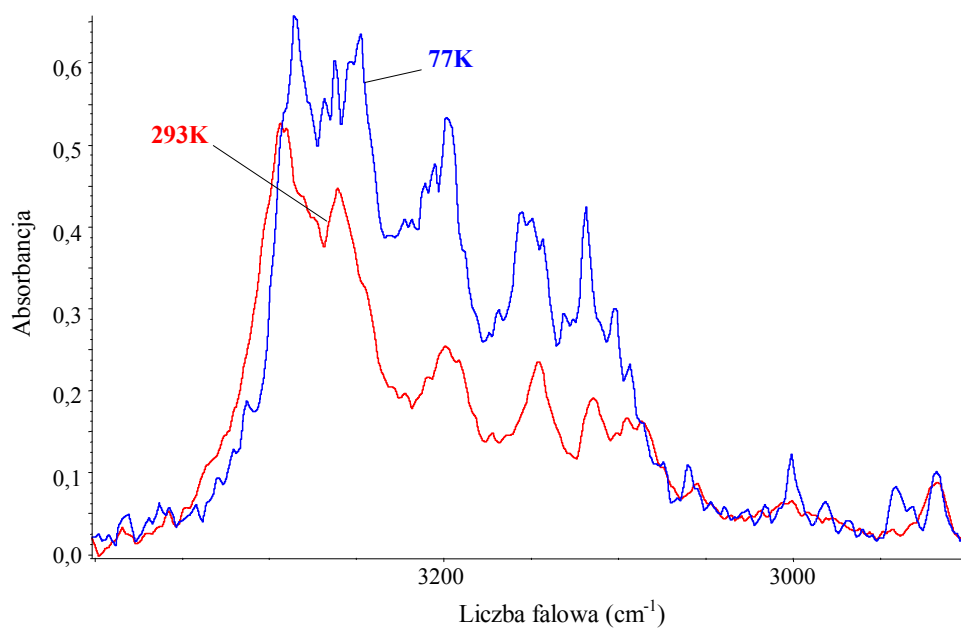
Rys. 11.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3'-metyloacetanilidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel b$; *II.* $E \parallel a$.



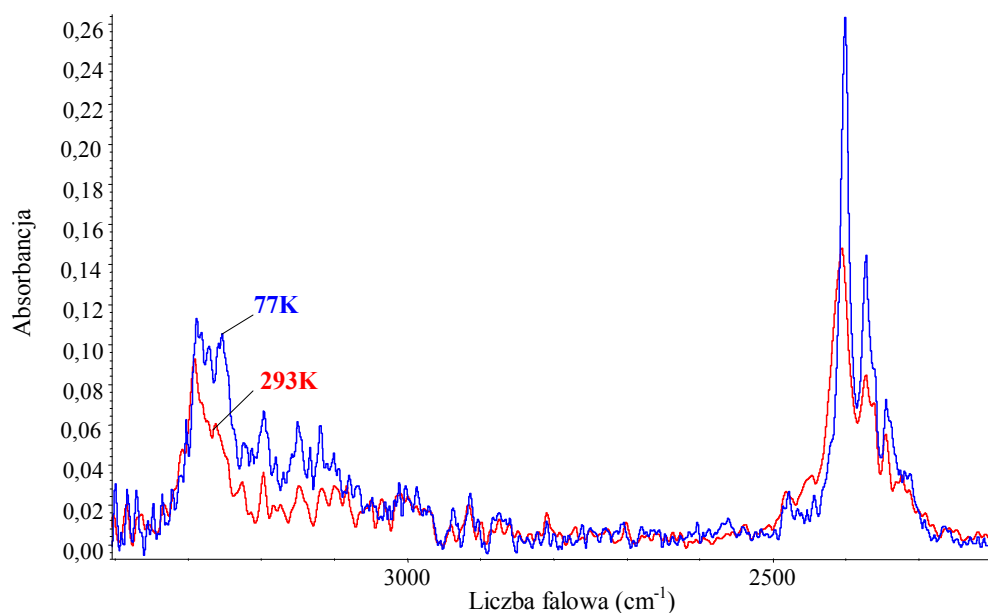
Rys. 11.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-3'-metyloacetanilidu (20% H, 80% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel b$; *II.* $E \parallel a$.



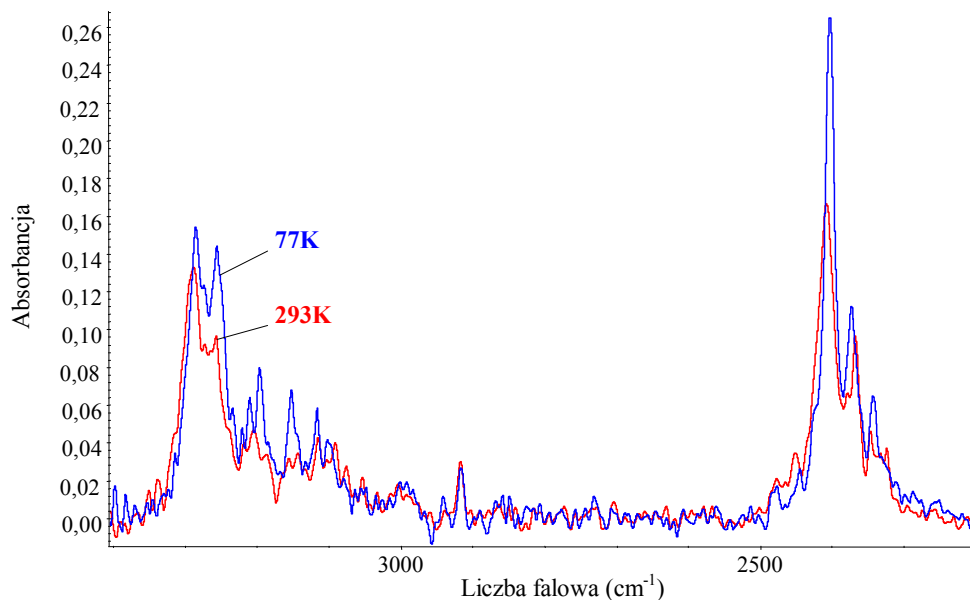
Rys. 11.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



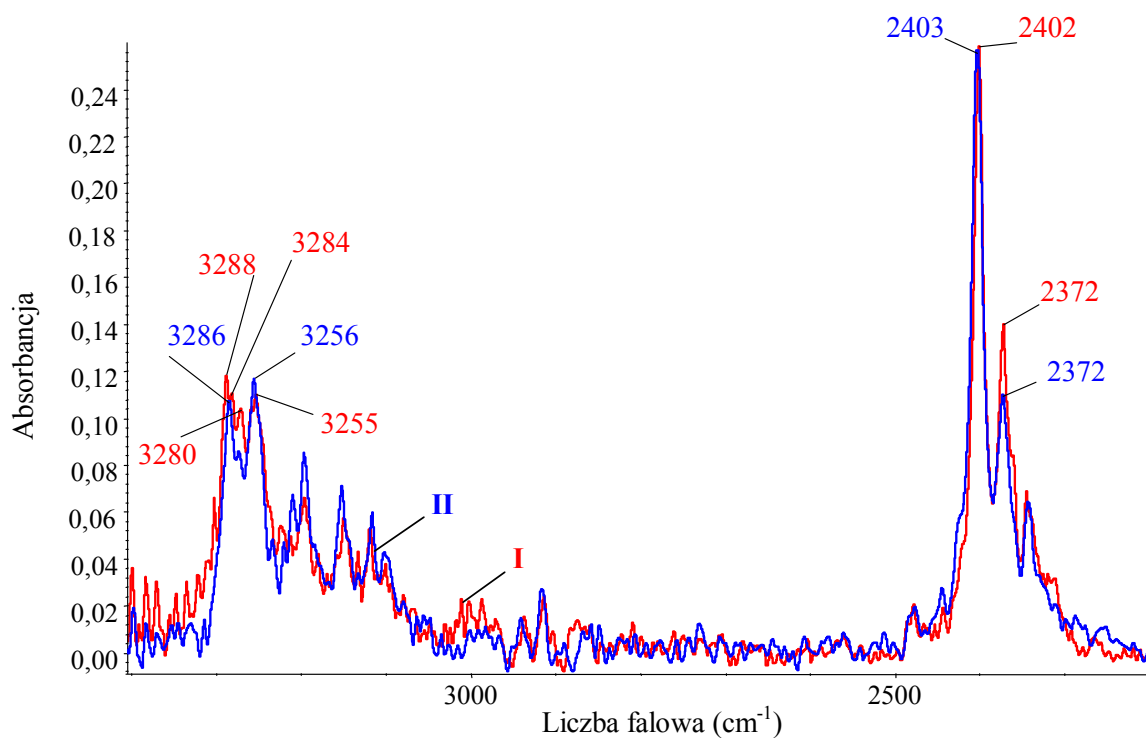
Rys. 11.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 3'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



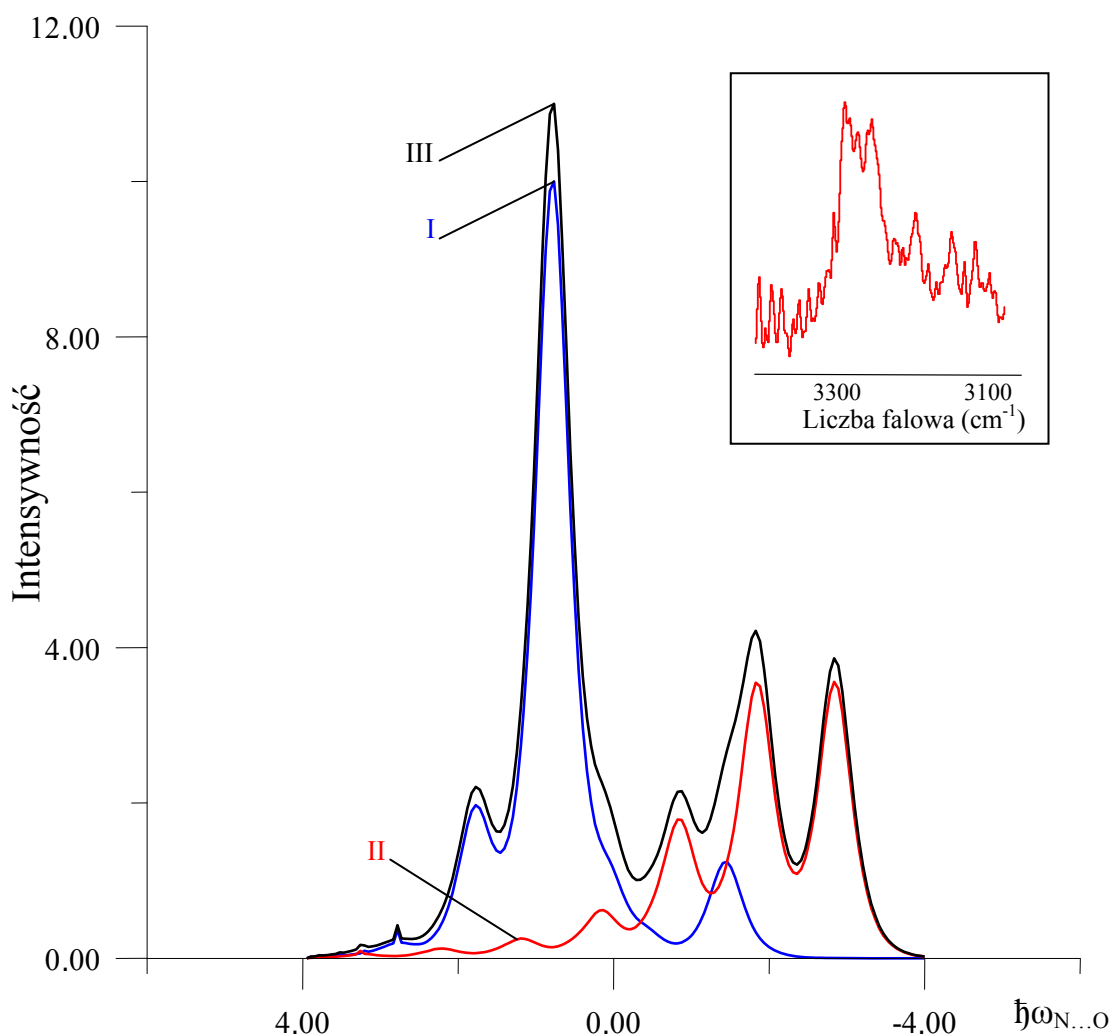
Rys. 11.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "bc".



Rys. 11.12. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-3'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



Rys. 11.13. Efekt rozszczepienia Davydowa w szczątkowym paśmie ν_{N-H} i ν_{N-D} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali. *I* i *II* – składowe polaryzacyjne o największej intensywności, mierzone odpowiednio dla ścian *bc* i *ab*.



Rys. 11.14. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-H} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające za przejścia dozwolone przez symetrię;

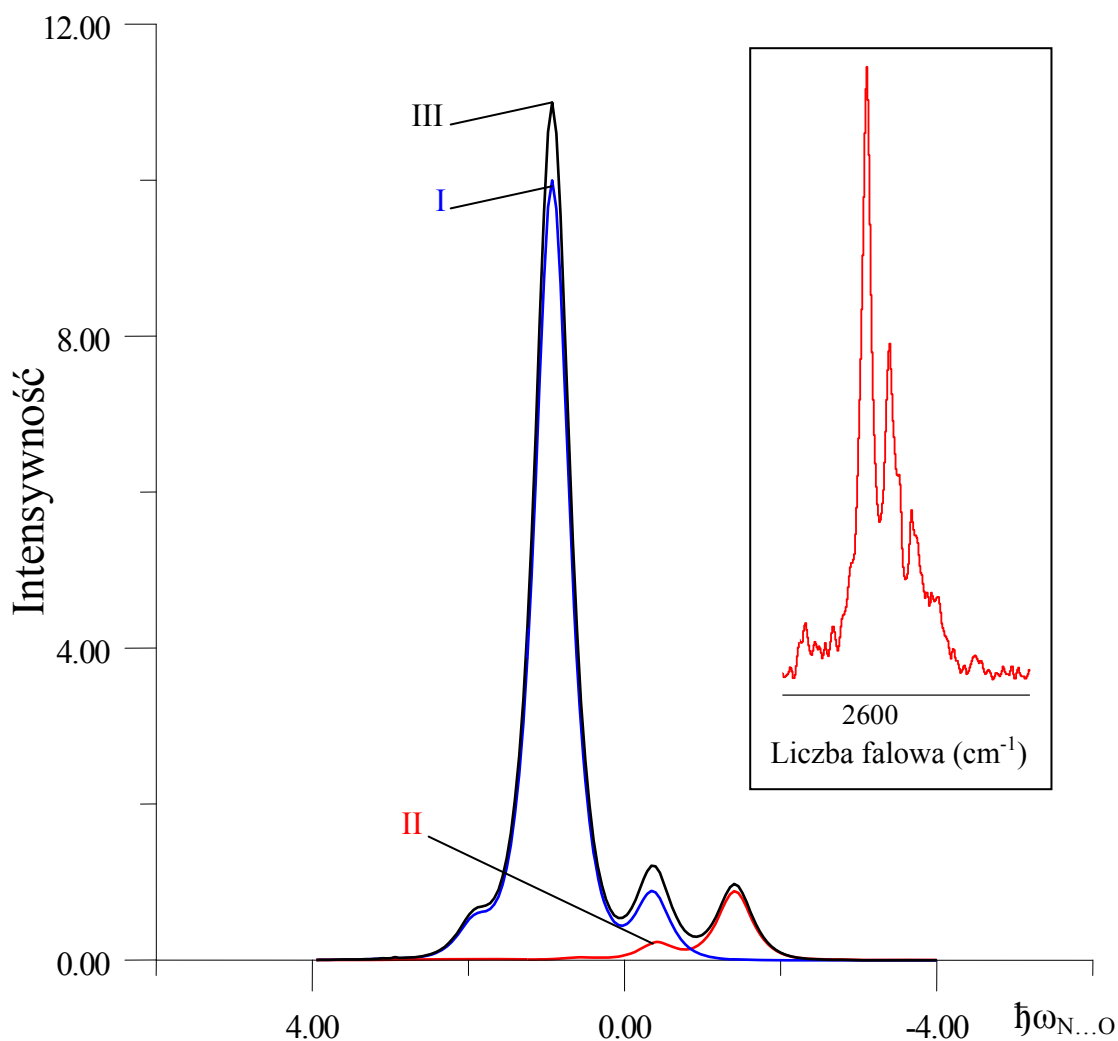
II – pasmo „minus”, odpowiadające za przejścia zabronione przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_H=1.0$; $C_0=1.2$; $C_I=-0.4$; $F^+=1.0$; $F^-=0.7$; $\Omega_{N...O}=65\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-H} widma eksperymentalnego.



Rys. 11.15. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-D} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające za przejścia dozwolone przez symetrię;

II – pasmo „minus”, odpowiadające za przejścia zabronione przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_D=0.5$; $C_0=1.0$; $C_I=-0.2$; $F^+=1.0$; $F^-=0.1$; $\Omega_{N...O}=65\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

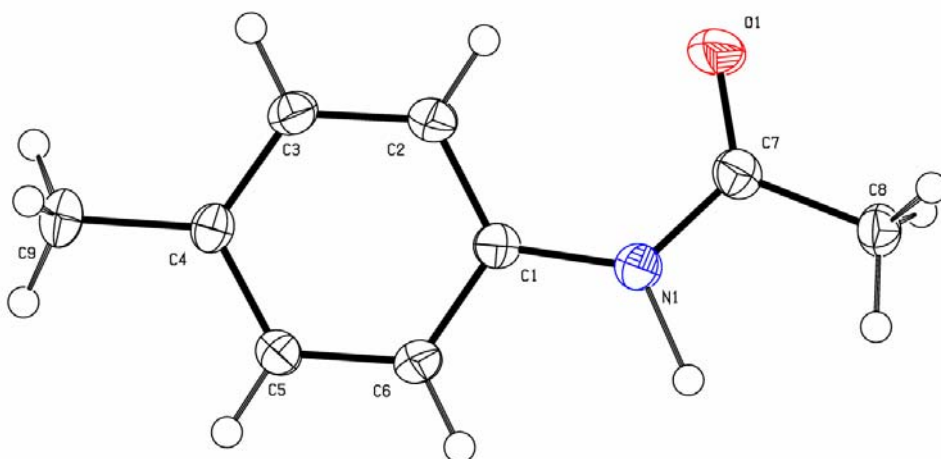
W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-D} widma eksperymentalnego.

12. 4'-Metyloacetanilid

12.1. Struktura krystaliczna 4'-metyloacetanilidu

Struktura krystalograficzna 4'-metyloacetanilidu, związku dostępnego komercyjnie (Sigma-Aldrich), została określona w roku 1977 przez M. Haisa i jego współpracowników [173]. Aczkolwiek ze względu na zbyt ubogie informacje zawarte w publikacji, dotyczące geometrii mostka wodorowego, w 2007 roku ponownie wykonano dyfraktograficzną analizę struktury 4'-metyloacetanilidu. Analizę poprzedzono hodowlą monokryształów z mieszaniny rozpuszczalników acetonu i eteru naftowego (1:2 v/v). Struktura krystalograficzna została wyznaczona w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego przez dr hab. Joachima Kusza, na użytek niniejszej dysertacji.

Strukturę 4'-metyloacetanilidu prezentuje Rys. 12.1.



Rys. 12.1. Cząsteczka kryształu 4'-metyloacetanilidu.

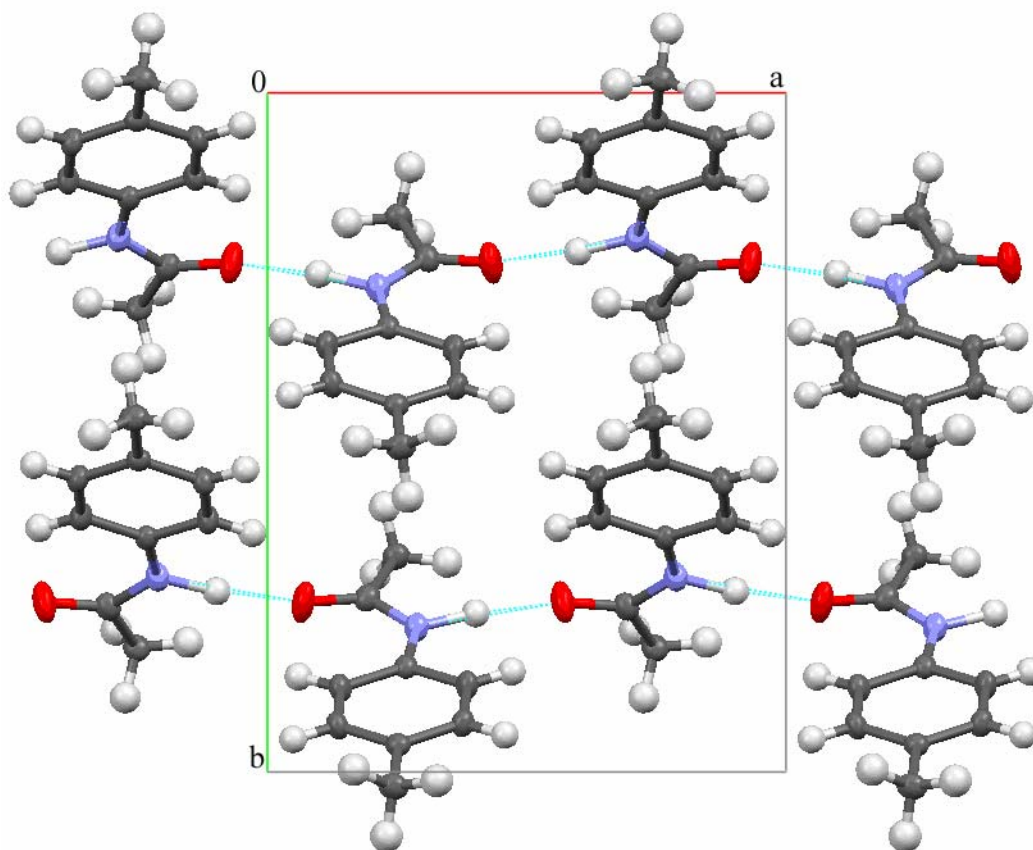
Badany amid należy do krystalograficznego układu ortorombowego o grupie symetrii przestrzennej $Pna2_1 \equiv C_{2v}^9$, a zatem do klasy krystalograficznej mmm , będącej holodrią układu rombowego. *Factor - grupa* jest izomorficzna z grupą punktową C_{2v} . Parametry komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 100K, mają następujące wartości: $a = 9.899 (5) \text{ \AA}$, $b = 12.956 (6) \text{ \AA}$, $c = 6.541 (4) \text{ \AA}$, a kąty, określające

komórkę elementarną sieci wynoszą: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ oraz $\gamma = 90^\circ$. Objętość komórki elementarnej jest równa 838.9 (8) Å³.

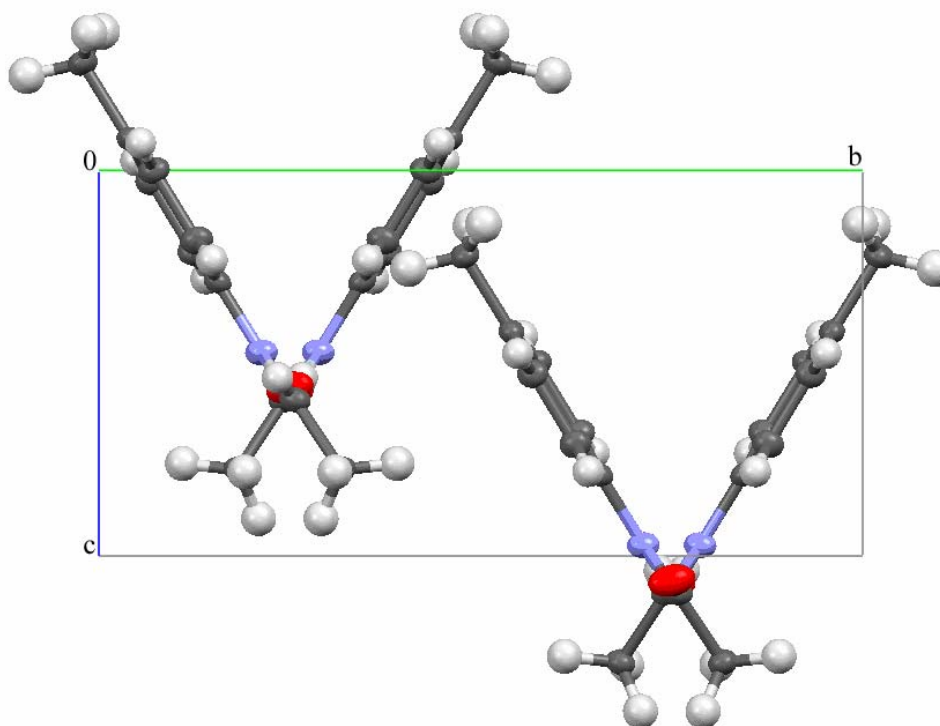
Molekuły analizowanego związku w kryształach 4'-metyloacetanilidu połączone są poprzez mostki wodorowe typu N-H...O, tworząc nieskończenie długie łańcuchy, biegnące równolegle wzdłuż osi krystalicznej *a*. Parametry geometrii wiązań wodorowych wynoszą: $r_{\text{N-H}} = 1.239$ (7) Å, $R_{\text{H...S}} = 1.682$ (6) Å, $R_{\text{N...S}} = 2.8933$ (15) Å oraz $\angle \text{N-H...O} = 164.1^\circ$.

Na jedną elementarną komórkę sieci krystalicznej przypadają 4 translacyjnie nierównocenne cząsteczki 4'-metyloacetanilidu (*Z*=4).

Upakowanie molekuł 4'-metyloacetanilidu w komórce elementarnej przedstawiono na Rys. 12.2 i Rys. 12.3.



Rys. 12.2. Łańcuchy wiązań wodorowych, przechodzące przez komórkę elementarną kryształu 4'-metyloacetanilidu. Rzut na płaszczyznę *ab*.



Rys. 12.3. Projektcja sieci krystalicznej 4'-metyloacetanilidu na ścianę bc .

12.2. Wyniki pomiarów widm monokryształów 4'-metyloacetanilidu

12.2.1. Badania wstępne

Badania wstępne obejmowały pomiary widm polikrystalicznej próbki 4'-metyloacetanilidu w pastylce KBr, w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu. Otrzymane widma, zmierzone w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , ilustruje Rys. 12.4. Ponadto na ten sam rysunek naniesiono widmo Ramana, pozwalające zidentyfikować częstości drgań rozciągających wiązania C-H w molekułach badanego układu. Na podstawie analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych można stwierdzić, iż pasmo ν_{N-H} w widmie podczerwonym wiązania wodorowego praktycznie nie jest zniekształcone przez linie, pochodzące od drgań grup C-H.

Pasmo ν_{N-H} charakteryzuje się dwugłęziową strukturą, gałęzią krótko- i długofalową, które odmiennie ewoluują wraz z obniżeniem temperatury. Obserwowany jest wzrost intensywności całego pasma protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , przy czym wzrost ten nie jest idealnie proporcjonalny. Intensywność gałęzi długofalowej

silnie wzrasta, w przeciwieństwie do intensywności gałęzi krótkofalowej, która charakteryzuje się praktycznie, jedynie nieznacznym wzrostem. Ponadto należy zaznaczyć, iż obie gałęzie spektralne różnią się strukturą subtelną. Mianowicie, gałąź długofalowa składa się z kilku dobrze wykształconych linii widmowych, przypominających progresję *Francka-Conzona*, natomiast gałąź krótkofalowa jest znacznie bardziej zwarta i rozmyta.

12.2.2. Spolaryzowane widma monokryształów 4'-metyloacetanilidu

Dalsze badania własności spektralnych 4'-metyloacetanilidu polegały na zarejestrowaniu szeregu spolaryzowanych widm w zakresie podczerwieni monokryształów związku czystego izotopowo oraz po poddaniu ich częściowemu rozcieńczeniu izotopowemu deuterem w mostkach wodorowych. Pomiar widm krystalicznych prowadzono w szerokim zakresie temperatur, z wykorzystaniem światła spolaryzowanego. Kryształy 4'-metyloacetanilidu w warunkach krystalizacji ze stopu, rozwijały dwie odmienne ściany krystalograficzne, ścianę *ab* lub *ac*.

Na *Rys. 12.5a* (ściana *ab*) oraz *Rys. 12.6a* (ściana *ac*) przedstawiono widma zmierzone w temperaturze pokojowej, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} , dla związku czystego izotopowo, dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora elektrycznego promieniowania podczerwonego. Natomiast analogiczne spolaryzowane widma 4'-metyloacetanilidu, uzyskane w temperaturze ciekłego azotu, zmierzone także w zakresie protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , zamieszczono odpowiednio na *Rys. 12.5b* (ściana *ab*) i na *Rys. 12.6b* (ściana *ac*).

Spolaryzowane widma rozcieńczonego izotopowo 4'-metyloacetanilidu, których pomiaru dokonano w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} , ilustrują kolejno *Rys. 12.7a* (ściana *ab*) i *Rys. 12.8a* (ściana *ac*). Z kolei widma zmierzone w temperaturze ciekłego azotu, w tym samym zakresie częstości, przedstawiono na *Rys. 12.7b* (ściana *ab*) i *Rys. 12.8b* (ściana *ac*).

Wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasma ν_{N-H} , dla próbki nie poddanej deuterowaniu, przedstawiono na *Rys. 12.9* (ściana *ab*) i *Rys. 12.10* (ściana *ac*). Natomiast dla próbki rozcieńczonej izotopowo deuterem w obrębie mostków wodorowych, wpływ zmian temperatury na strukturę subtelną pasm *szczątkowych* ν_{N-H} i pasm ν_{N-D} obrazują *Rys. 12.11* (ściana *ab*) i *Rys. 12.12* (ściana *ac*).

12.3. Dyskusja efektów spektralnych w widmach podczerwonych 4'-metyloacetanilidu

12.3.1. Efekty dichroizmu liniowego

Analiza spolaryzowanych widm podczerwonych monokryształów związku czystego izotopowo oraz próbki rozcieńczonej izotopowo H/D, które zmierzono w temperaturze 293K i 77K, dowiodła iż efekty dichroizmu liniowego związane są głównie z efektem orientacyjnym wektora pola elektrycznego promieniowania podczerwonego, względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów mostków wodorowych w sieci krystalicznej 4'-metyloacetanilidu. W przypadku obydwu zidentyfikowanych ścian, przy orientacji wektora elektrycznego E równoległej do kierunku łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej, tak więc równoległe do osi krystalograficznej a , zarejestrowano składową widma podczerwonego, charakteryzującą się największą intensywnością integralną. Dla orientacji prostopadłej do tego kierunku zmierzono znacznie słabszą komponentę widma podczerwonego, odpowiednio dla ściany krystalicznej ab wzdłuż osi b oraz ściany ac wzdłuż osi c . Porównując względne intensywności gałęzi spektralnych, tworzących pasmo ν_{N-H} , gałęzi długo- i krótkofalowej, stwierdzono, iż obie gałęzie nieproporcjonalnie zmieniają intensywność przy zmianie orientacji wektora elektrycznego wiązki światła spolaryzowanego względem sieci krystalicznej.

Niewielkie zróżnicowanie kształtów pasm ν_{N-H} bądź ν_{N-D} , w zależności od rozwiniętej ściany krystalograficznej (ab lub ac), krystalicznych próbek 4'-metyloacetanilidu, wskazuje na relatywnie niewielki wpływ na widma podczerwone wiązania wodorowego efektów rozszczepienia Davydowa, Rys. 12.13.

12.3.2. Efekty temperaturowe w pasmach ν_{N-H} i ν_{N-D}

Efekty temperaturowe wyrażają się zróżnicowanym wzrostem intensywności poszczególnych komponent pasma ν_{N-H} . Dowodzi to niejednorodności natury mechanizmów generowania analizowanego pasma. Intensywność części długofalowej pasma ν_{N-H} , podczas chłodzenia kryształu w warunkach eksperymentu wyraźnie wzrasta, podczas gdy intensywność części krótkofalowej cechuje się tylko nieznacznym

wzrostem. Podobne efekty wpływu zmian temperatury obserwowane są w widmach podczerwonych wiązania wodorowego w zakresie *szczątkowego* pasma $\nu_{\text{N-H}}$, uzyskanego po częściowej wymianie izotopowej H/D w próbkach krystalicznych.

Wpływ obniżenia temperatury na kształt widm kryształów 4'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-D}}$, wyraża się, nie tylko wzrostem intensywności całego pasma, ale i również wyostreniem struktury dubletowej wąskiego pasma deuteronowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-D}}$.

12.3.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego

Analiza widm podczerwonych kryształów 4'-metyloacetanilidu, poddanych deuterowaniu, dowodzi występowania w nich efektów izotopowych H/D [11, 74, 127, 156]. Częstość pasma deuteronowych drgań rozciągających $\nu_{\text{N-D}}$ powiązana jest relacją $\sqrt{2}$ z częstością gałęzi krótkofalowej pasma $\nu_{\text{N-H}}$, leżącą przy częstości 3300 cm^{-1} . Ponadto pasmo $\nu_{\text{N-D}}$ charakteryzuje się znacznie mniejszą szerokością, w stosunku do szerokości pasma $\nu_{\text{N-H}}$ (Rys. 12.7b i Rys. 12.8b) oraz wykazuje jakościowo podobne efekty temperaturowe i polaryzacyjne, co pasmo $\nu_{\text{N-H}}$ kryształów związku izotopowo czystego, tzn. nie poddanego wymianie izotopowej H/D.

Wprowadzenie do próbki 4'-metyloacetanilidu deuteru w obrębie mostków wodorowych (40% H, 60% D, Rys. 12.7a i Rys. 12.7b; 30% H, 70% D, Rys. 12.8a i Rys. 12.8b) prowadzi do relatywnie bardzo niewielkich zmian obserwowanych w kształcie pasm $\nu_{\text{N-H}}$. Pasma *szczątkowe* $\nu_{\text{N-H}}$, dla obydwu zidentyfikowanych ścian krystalograficznych, w dalszym ciągu charakteryzuje się dwugałęziową strukturą subtelną, dalece zbliżoną kształtem do odpowiednich pasm $\nu_{\text{N-H}}$ w widmach monokryształów 4'-metyloacetanilidu czystego izotopowo. Ponadto należy podkreślić, iż pomimo rosnącej zawartości deuteronów w próbkach substancji, zostają zachowane główne efekty polaryzacyjne i temperaturowe, charakteryzujące własności pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$, w porównaniu z obserwowanymi w widmach próbek nie poddanych wymianie izotopowej H/D.

Jedynie zmiany, generowane przez rozcieńczenie izotopowe, polegają na zaniku niewielkich efektów rozszczepień dubletowych najbardziej intensywnej linii przy częstości około 3300 cm^{-1} . Rozszczepienia te spowodowane są sprzężeniem ekscytonowym wibracyjnym pomiędzy mostkami wodorowymi $\text{N-H}\cdots\text{O}$, w obrębie

każdego łańcucha wiązań wodorowych w sieci. Świadczą o tym subtelne efekty polaryzacyjne, zauważalne w rozszczepionych strukturach, różnicujące własności spektralne komponent dubletu.

Rozcieńczenie izotopowe próbki deuterem nie prowadzi do zaniku efektów *rozszczepienia Davydowa* (Rys. 12.13), co najprawdopodobniej jest przyczyną zbyt dużego stężenia protonów w próbce 4'-metyloacetanilidu.

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

Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} , w widmach kryształów 4'-metyloacetanilidu, przeprowadzono w ramach teorii *silnego sprzężenia*, zakładając iż nośnikiem własności spektralnych badanego związku jest dimer wiązań wodorowych, utworzony pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami w sieci krystalicznej. W celu ilościowego odtworzenia kształtów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} wykorzystano podobną procedurę, jak w przypadku 3'-metyloacetanilidu.

Gałąź krótkofalowa pasma ν_{N-H} i ν_{N-D} reprodukowana jest jako pasmo *minus*, związane ze wzbudzeniem drgań pełnosymetrycznych w dimerze o symetrii C_{2v} . Natomiast gałąź długofalowa, każdego z rozważanych pasm, jest reprodukowana przez pasmo dimerowe *plus*, które w ramach modelu *silnego sprzężenia* związane jest z wzbudzeniem niepełnosymetrycznych drgań protonowych w dimerze mostków wodorowych.

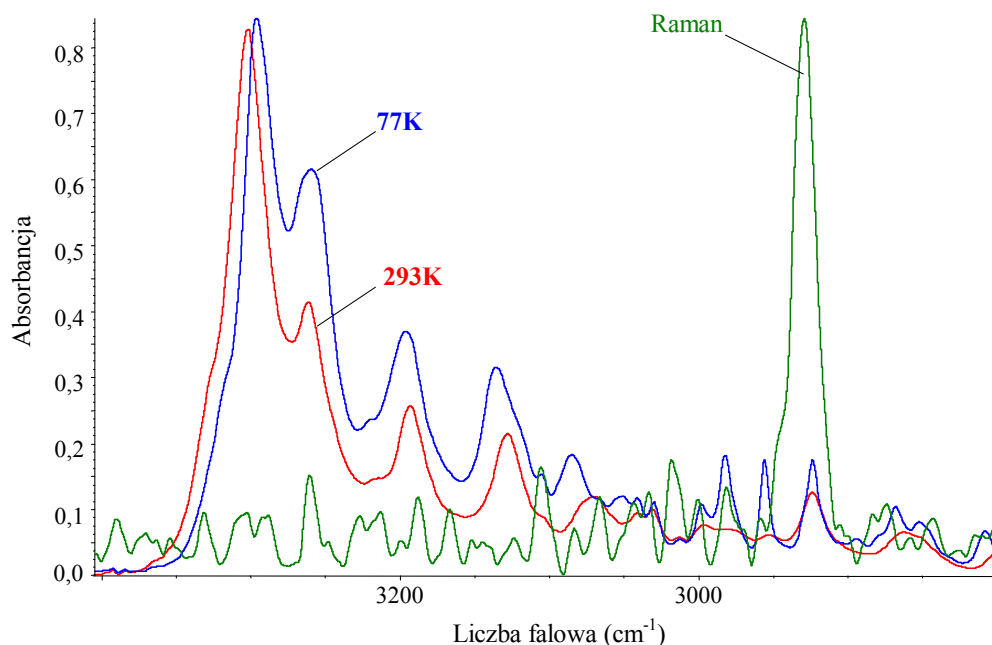
Uzyskane wyniki modelowych obliczeń kształtów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} zilustrowano na Rys. 12.14 i 12.15.

12.3.5. Efekty *samoorganizacji izotopowej H/D* w widmach krystalicznych 4'-metyloacetanilidu

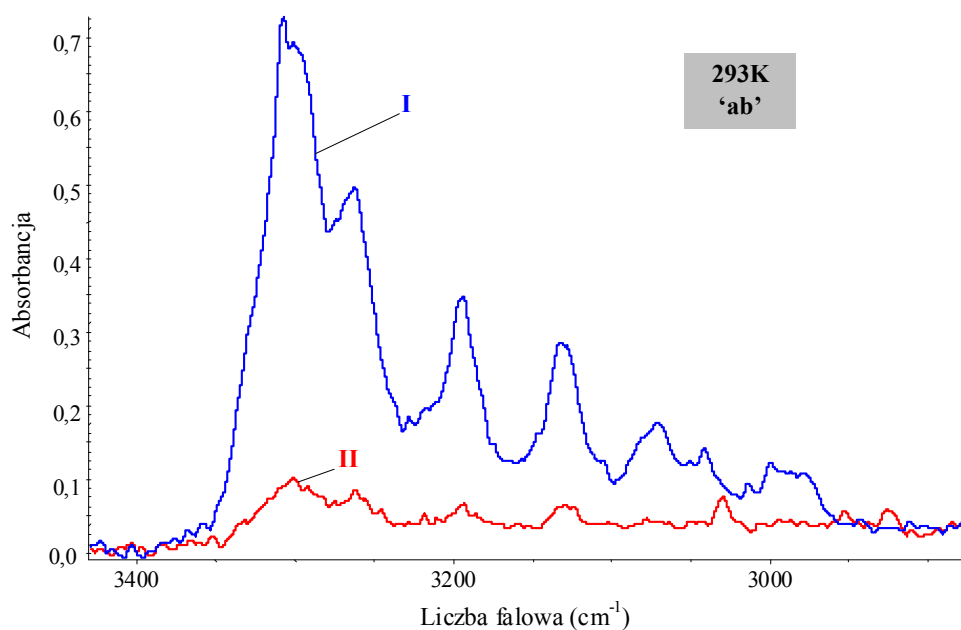
Struktura subtelna pasma *szczątkowego* ν_{N-H} , niezależnie od rosnącego stopnia koncentracji deuteronów w mostkach wodorowych, nie ulega zmianie. W dalszym ciągu struktura pasma jest rozbudowana, zarówno w przypadku ściany *ab*, jak i ściany *ac*, zbliżona kształtem do pasm ν_{N-H} , obserwowanych w widmach podczerwonych związku

czystego izotopowo. Ponadto porównanie efektów wpływu zmian temperatury i kierunku polaryzacji światła podczerwonego na strukturę subtelą omawianego pasma, z widmami kryształów 4'-metyloacetanilidu, nie poddanych wymianie izotopowej H/D, dowodzi ich niezmienności. Przedstawione fakty świadczą o grupowaniu się jednakowych izotopów wodoru w dimerach mostków wodorowych, zlokalizowanych między translacyjnie nierównocennymi łańcuchami wiązań wodorowych, w komórce elementarnej kryształu. Wobec tego, najsilniejsze wibracyjne oddziaływania ekscytonowe oraz najsilniejsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* zachodzą *bocznie*, angażując blisko położone wiązania wodorowe, należące do dwóch sąsiadujących łańcuchów. Z kolei słabsze *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, przekazywane przez elektrony wzdłuż łańcuchów zasocjowanych cząsteczek 4'-metyloacetanilidu, nie rozprzęgają się po rozcieńczeniu izotopowym deuterem, Rys. 12.7b i Rys. 12.8b. Widmo kryształu badanego amidu jest widmem dimerów mostków wodorowych.

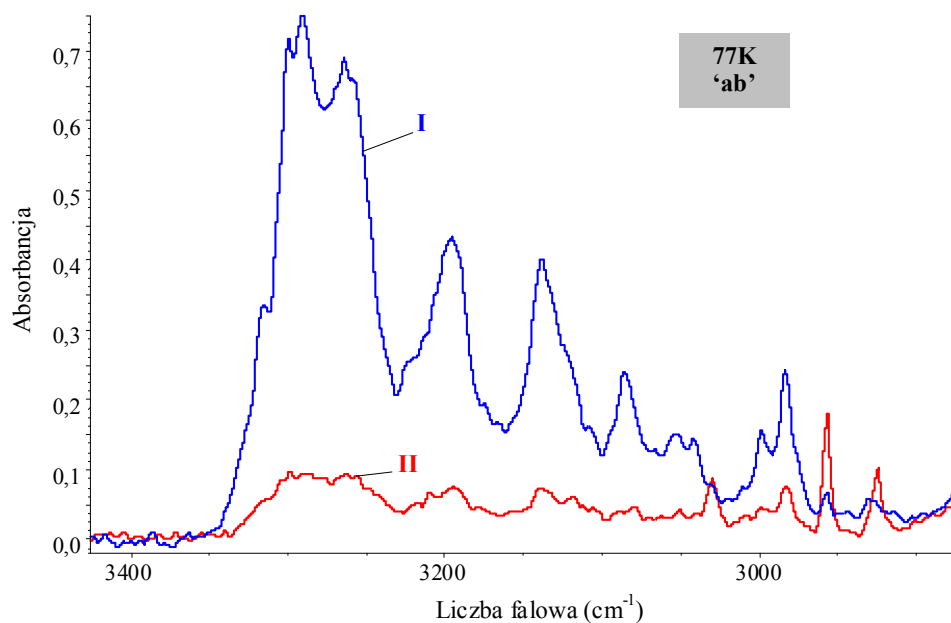
12.4. Widma podczerwone 4'-metyloacetanilidu



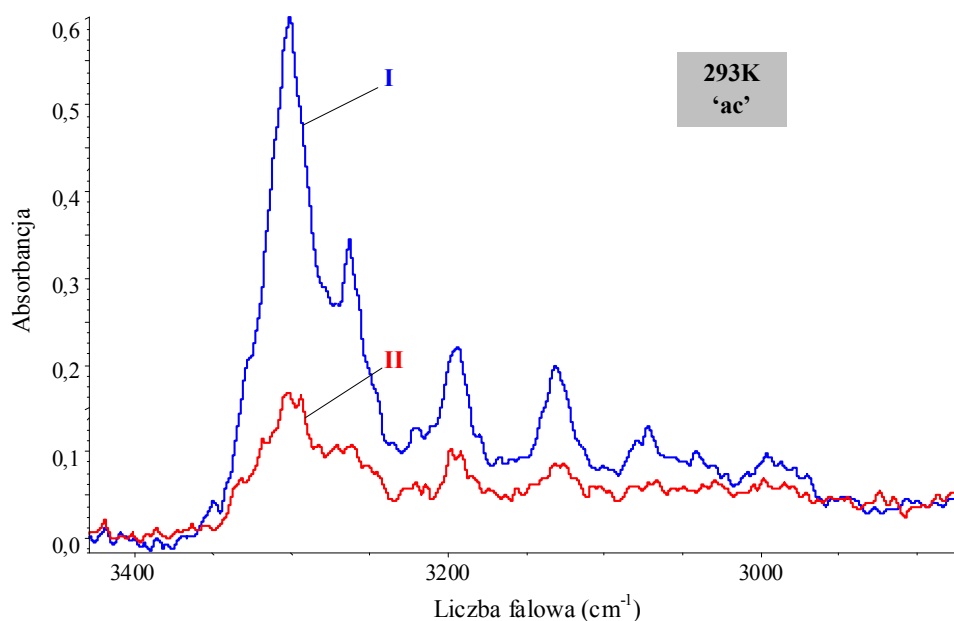
Rys. 12.4. Widmo w podczerwieni 4'-metyloacetanilidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



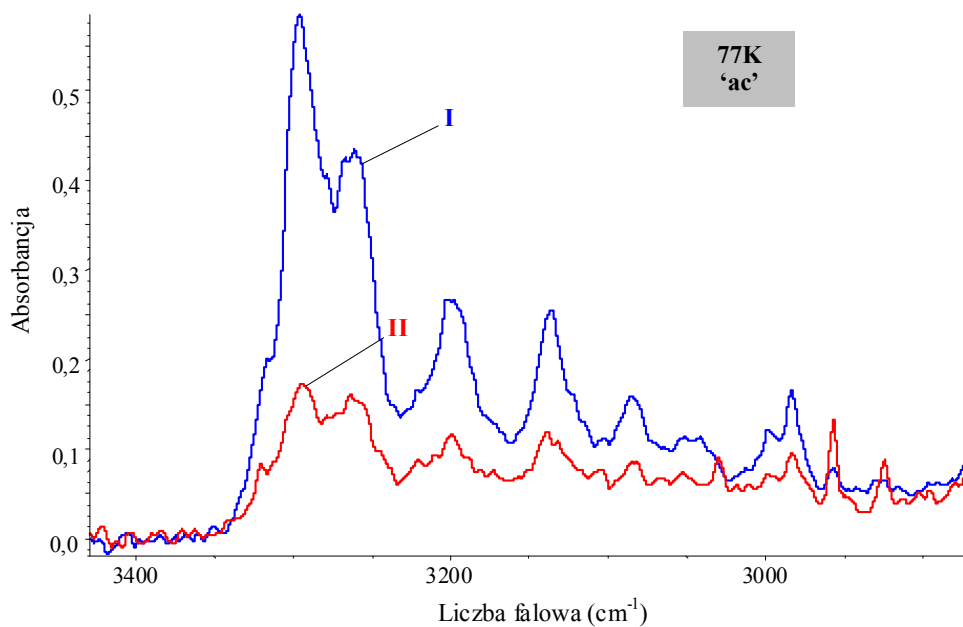
Rys. 12.5a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 4'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel b$.



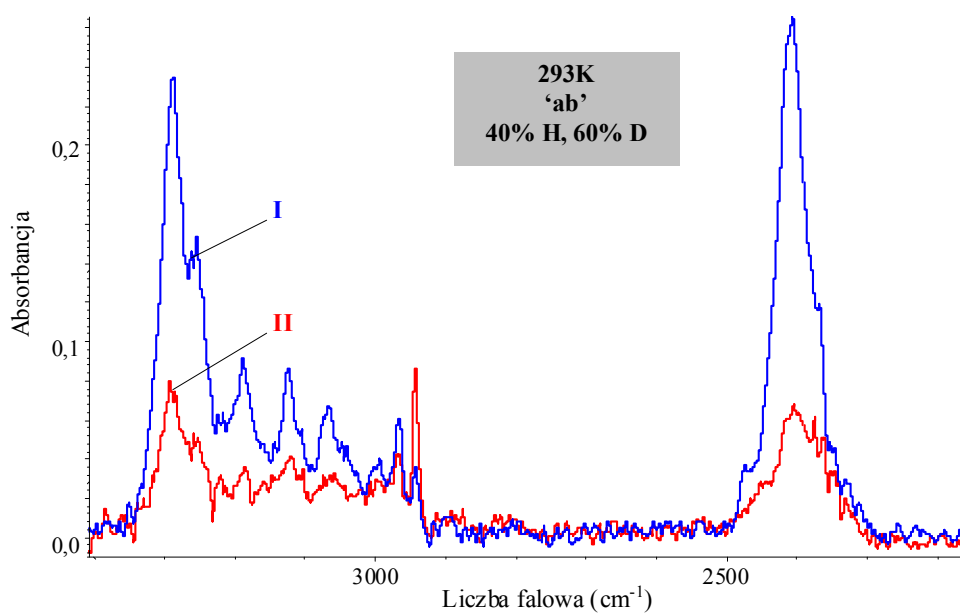
Rys. 12.5b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 4'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel b$.



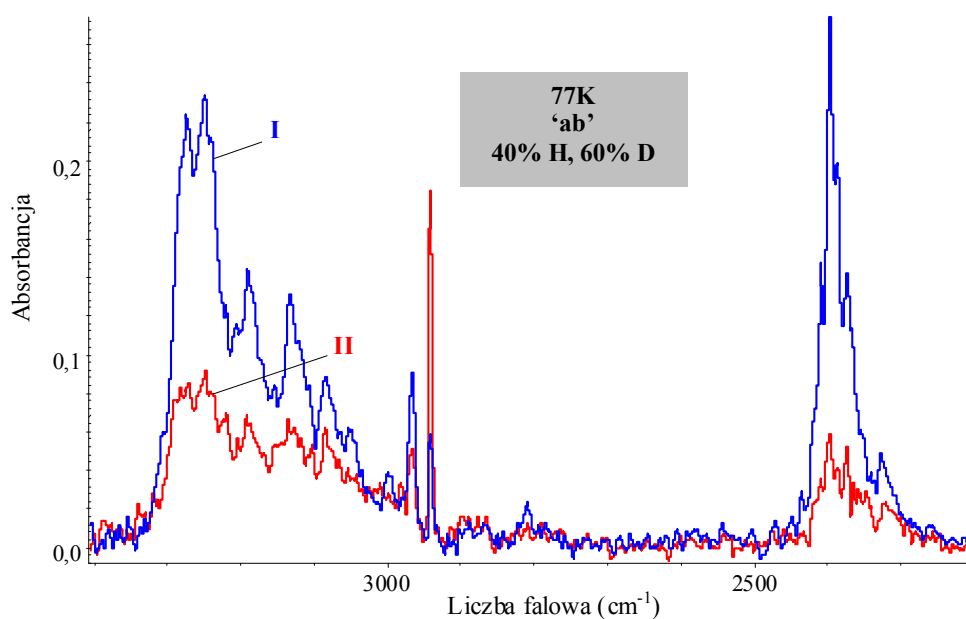
Rys. 12.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 4'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I. $E \parallel a$; II. $E \parallel c$.



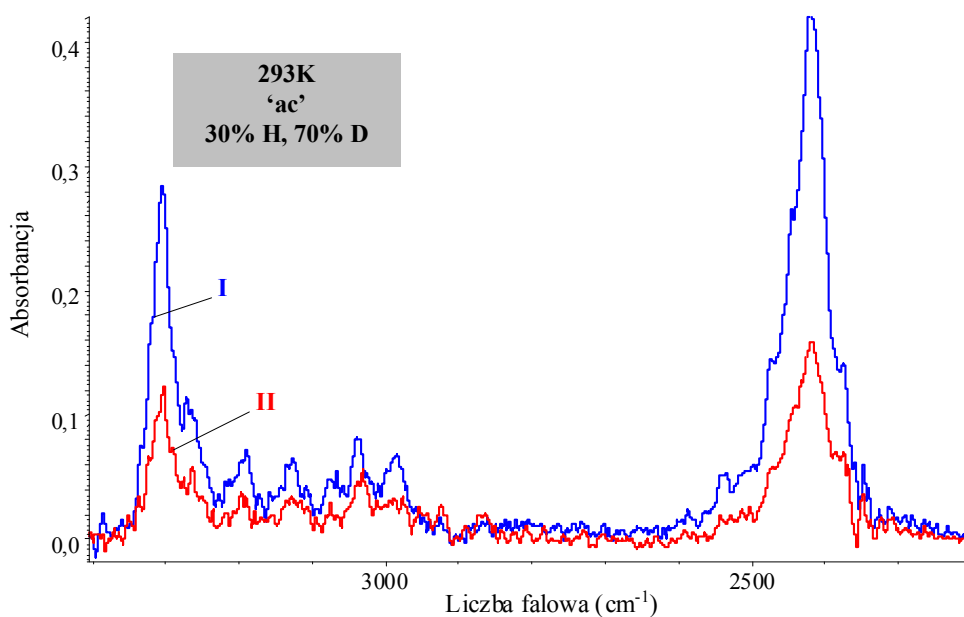
Rys. 12.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu 4'-metyloacetanilidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; I. $E \parallel a$; II. $E \parallel c$.



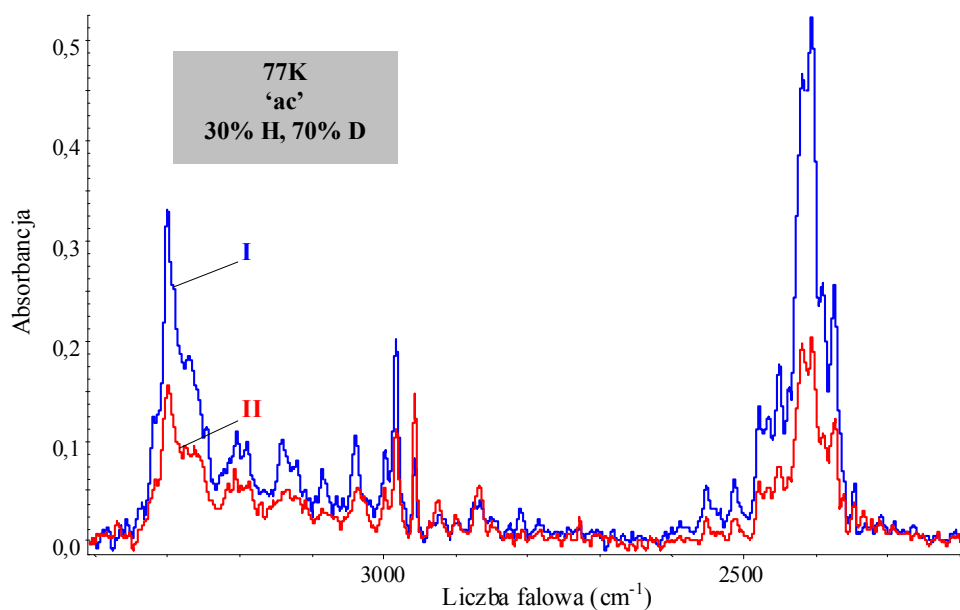
Rys. 12.7a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-4'-metyloacetanilidu (40% H, 60% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel b$.



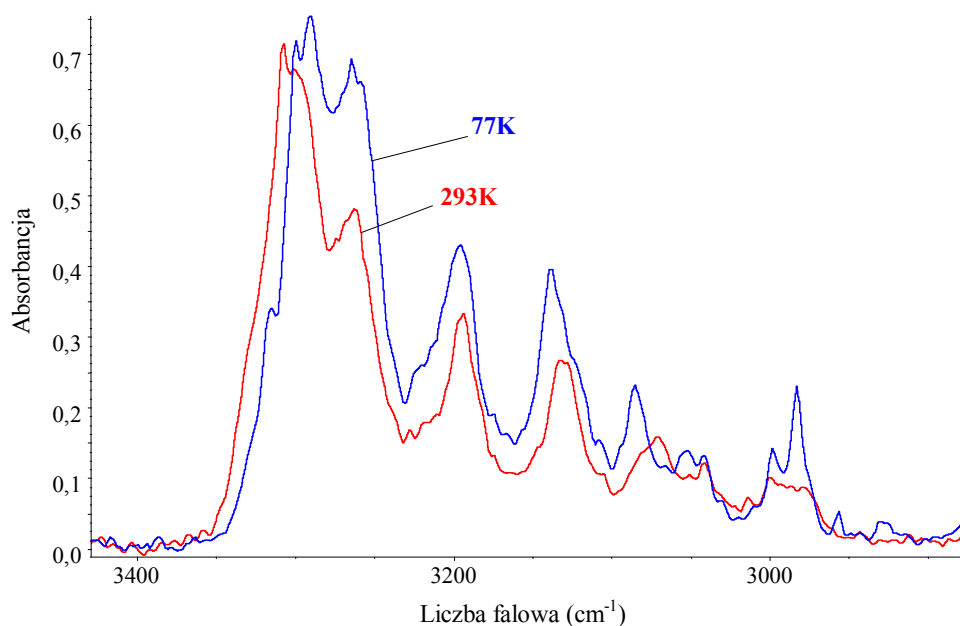
Rys. 12.7b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-4'-metyloacetanilidu (40% H, 60% D) o rozwiniętej ścianie "ab", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel b$.



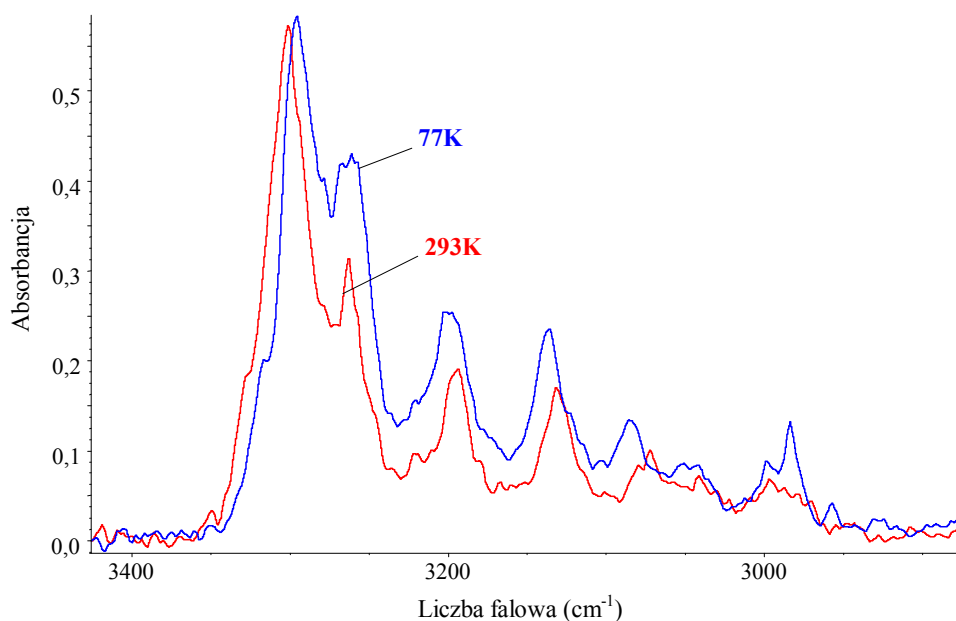
Rys. 12.8a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-4'-metyloacetanilidu (30% H, 70% D) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel c$.



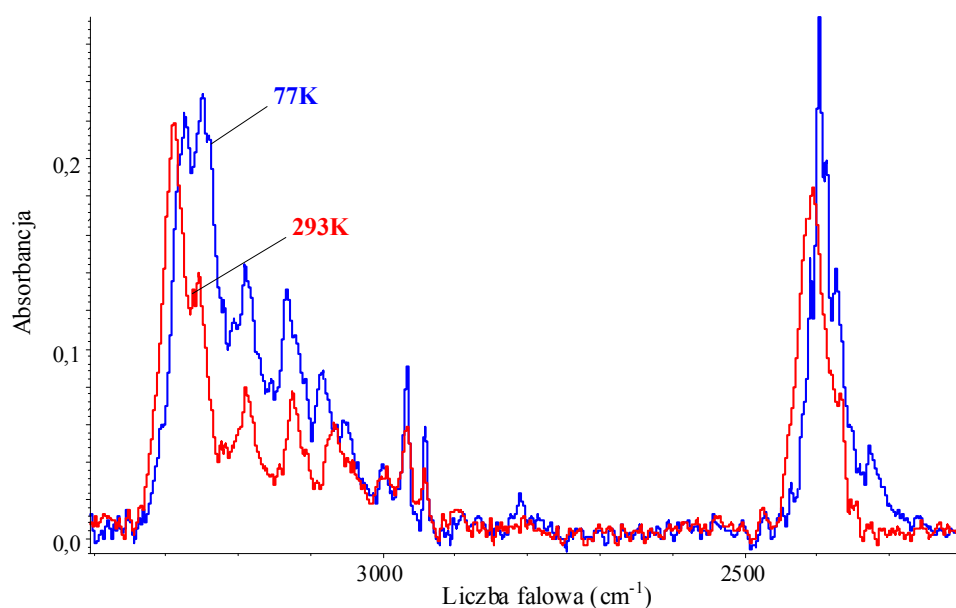
Rys. 12.8b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu D-4'-metyloacetanilidu (30% H, 70% D) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel c$.



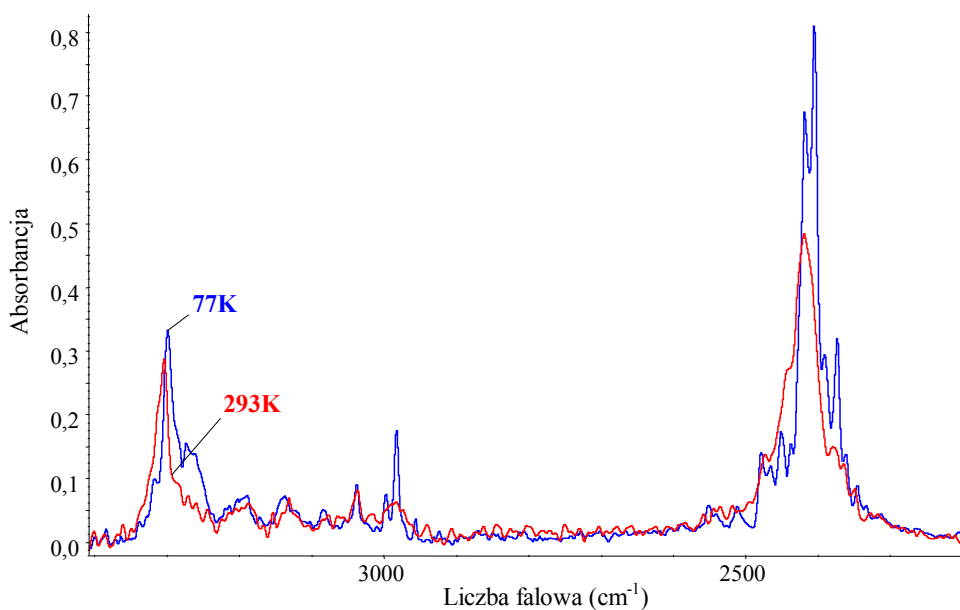
Rys. 12.9. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 4'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



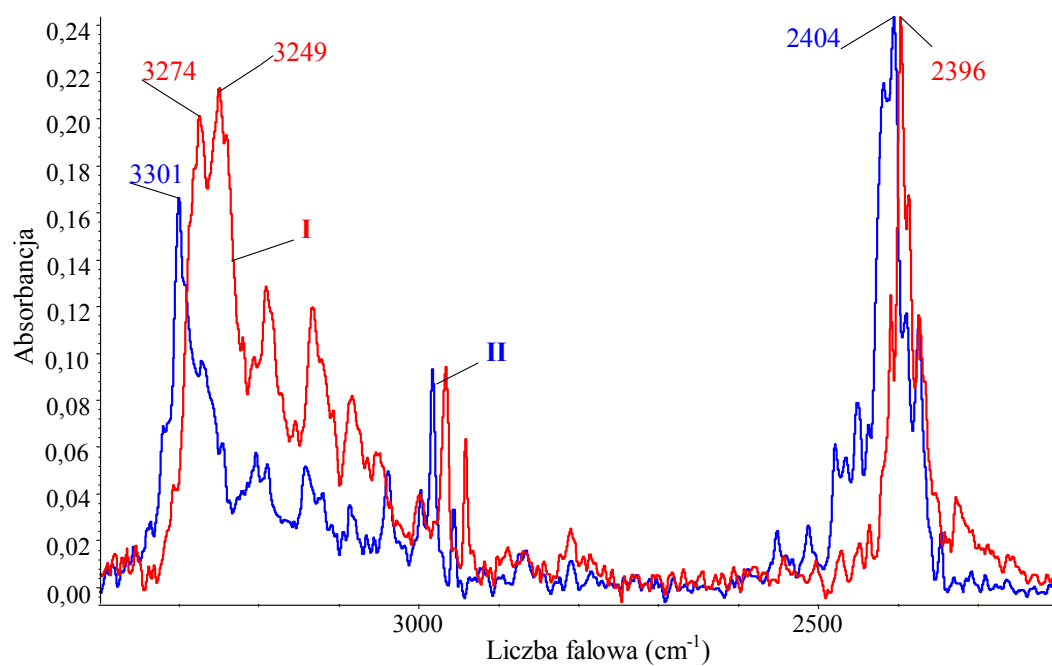
Rys. 12.10. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu 4'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ac".



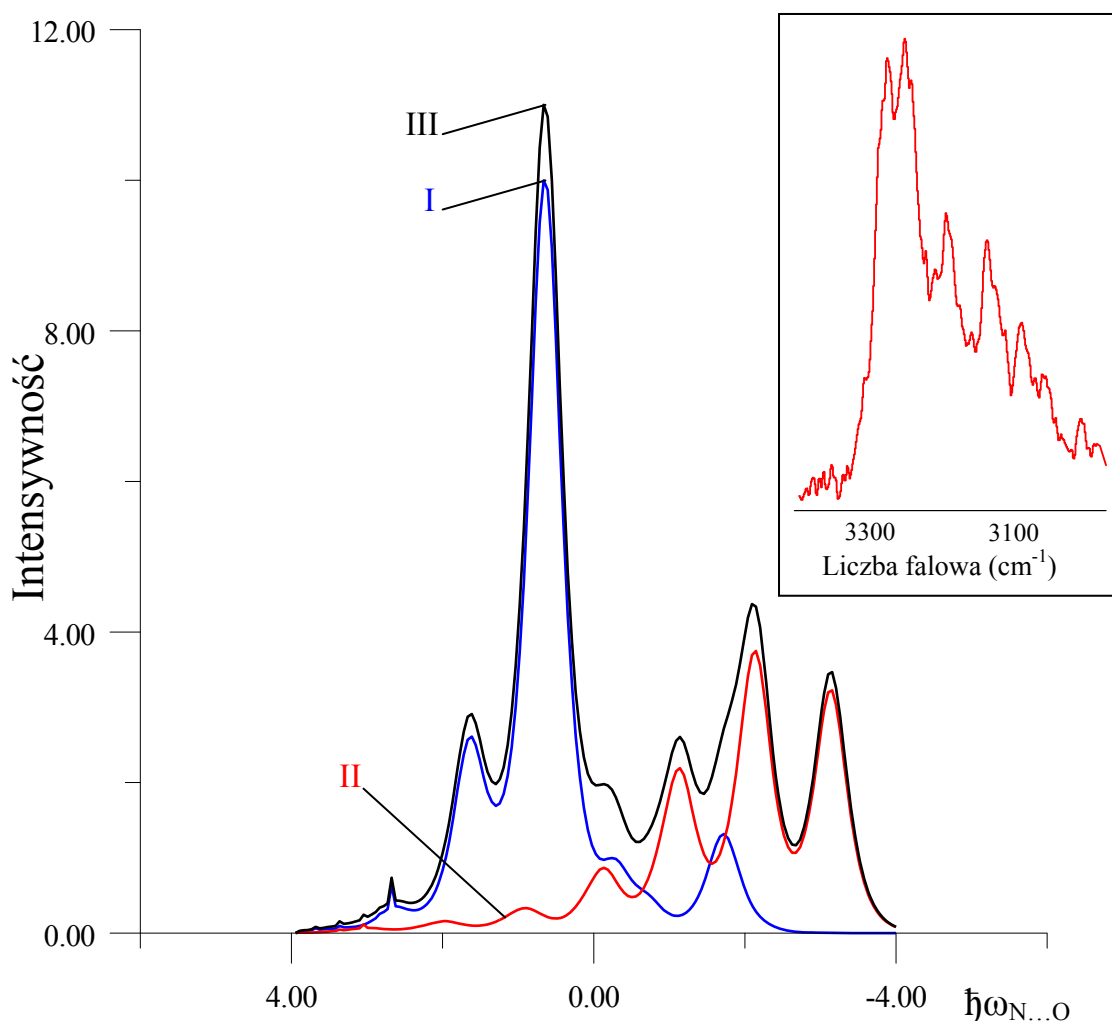
Rys. 12.11. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-4'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ab".



Rys. 12.12. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu D-4'-metyloacetanilidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} . Widma zmierzone dla rozwiniętej ściany "ac".



Rys. 12.13. Efekt rozszczepienia Davydowa w szczątkowym paśmie ν_{N-H} i ν_{N-D} . Niskotemperaturowe widma rozciągnięto do pełnej skali. *I* i *II* – składowe polaryzacyjne o największej intensywności, mierzone odpowiednio dla ściany *ab* i *ac*.



Rys. 12.14. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-H} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające za przejścia dozwolone przez symetrię;

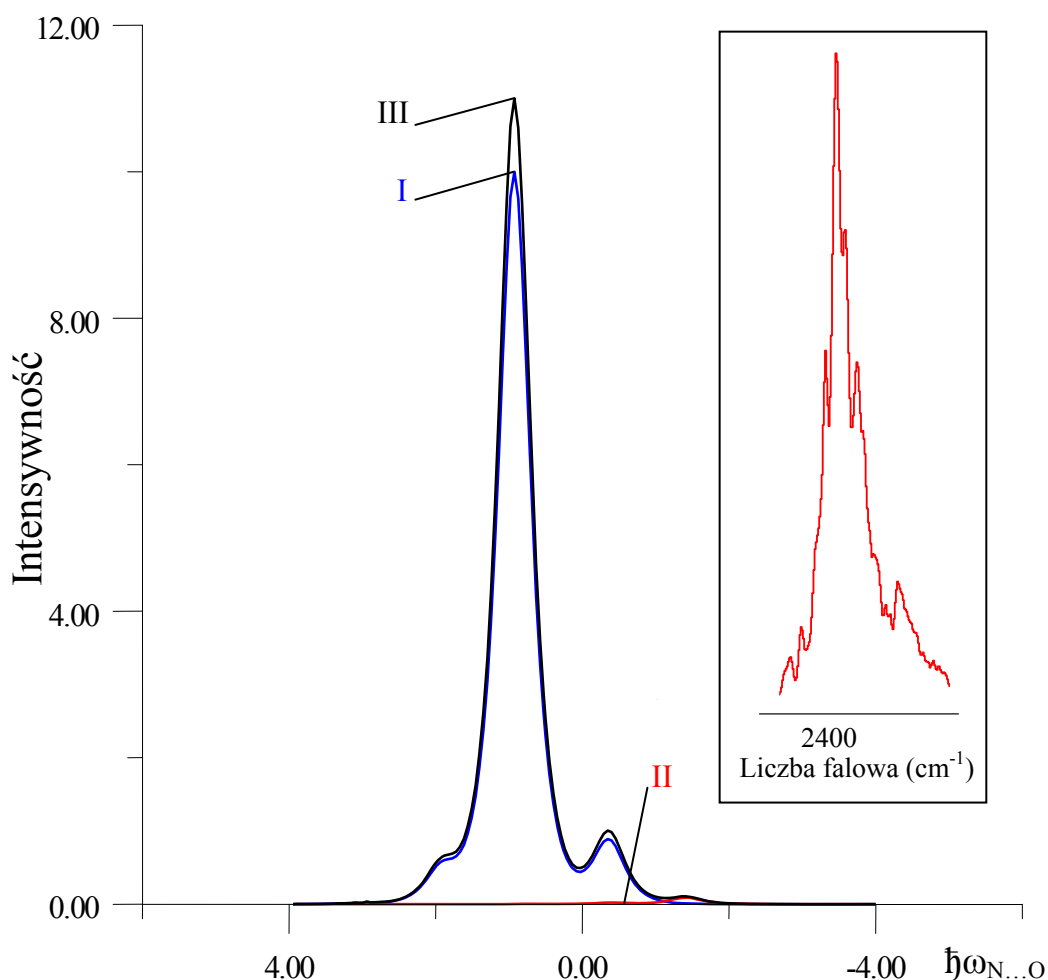
II – pasmo „minus”, odpowiadające za przejścia zabronione przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_H=1.1$; $C_0=1.2$; $C_I=-0.4$; $F^+=1.0$; $F^-=0.7$; $\Omega_{N...O}=65\text{cm}^{-1}$.

Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-H} widma eksperymentalnego.



Rys. 12.15. Teoretyczne odtworzenie niskotemperaturowego szczątkowego pasma ν_{N-D} w ujęciu teorii „silnego sprzężenia”.

I – pasmo „plus”, odpowiadające za przejścia dozwolone przez symetrię;

II – pasmo „minus”, odpowiadające za przejścia zabronione przez symetrię;

III – superpozycja pasm *I* i *II*.

Parametry sprzężenia: $b_D=0.5$; $C_0=1.0$; $C_I=-0.2$; $F^+=1.0$; $F^-=0.0$; $\Omega_{N...O}=65\text{cm}^{-1}$.

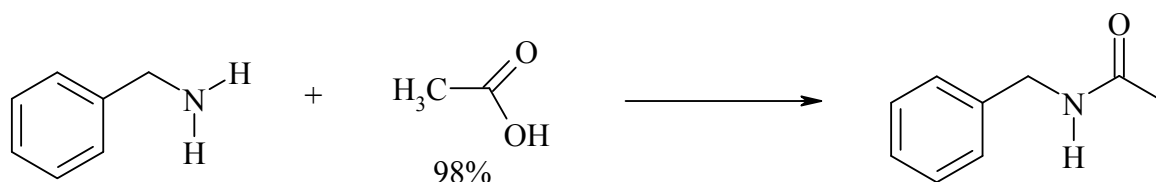
Energie przejść podane są w kwantach wzbudzenia drgań $\nu_{N...O}$ mostka wodorowego. Intensywność podana w jednostkach arbitralnych.

W prawym górnym rogu umieszczono kontur pasma ν_{N-D} widma eksperymentalnego.

13. N-Benzylacetamid

13.1. Synteza N-benzylacetamidu [150]

N-Benzylacetamid uzyskany został w reakcji, przebiegającej wg schematu:



Schemat 13.1.

W kolbie kulistej o pojemności 500 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, umieszczono 30 g (0.28 mola) benzyloaminy i 170 g (2.83 mola) lodowatego kwasu octowego. Całość ogrzewano na łaźni olejowej przez 6 godzin, w temperaturze 125 - 130°C, a następnie nadmiar kwasu octowego oddestylowano. Uzyskaną mieszaninę reakcyjną pozostawiono do ostygnięcia i krystalizowano dwukrotnie z eteru naftowego. Wytrącony osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W reakcji powstało 34 g białego produktu o temperaturze topnienia 57°C (literaturowa temperatura topnienia 58 - 59°C [174]). Wydajność procesu wyniosła 80%.

Do badań rentgenograficznych kryształy N-benzylacetamidu otrzymano w postaci długich, białych igieł po około dwutygodniowej hodowli.

13.2. Struktura krystalograficzna N-benzylacetamidu

Strukturę monokryształów N-benzylacetamidu określono, metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej, w roku 2007 w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego, przez dr hab. Joachima Kusza [175].

N-Benzylacetamid należy do krystalograficznego układu jednoskośnego o grupie symetrii przestrzennej $P2_1/c$, oznaczonej w symbolice *Schoenfliesa* jako C_{2h}^5 [93]. Parametry geometryczne komórki elementarnej, wyznaczone w temperaturze 298K, zdefiniowane są następującymi wartościami:

$$a = 4.8383 (10) \text{ \AA}$$

$$b = 14.906 (3) \text{ \AA}$$

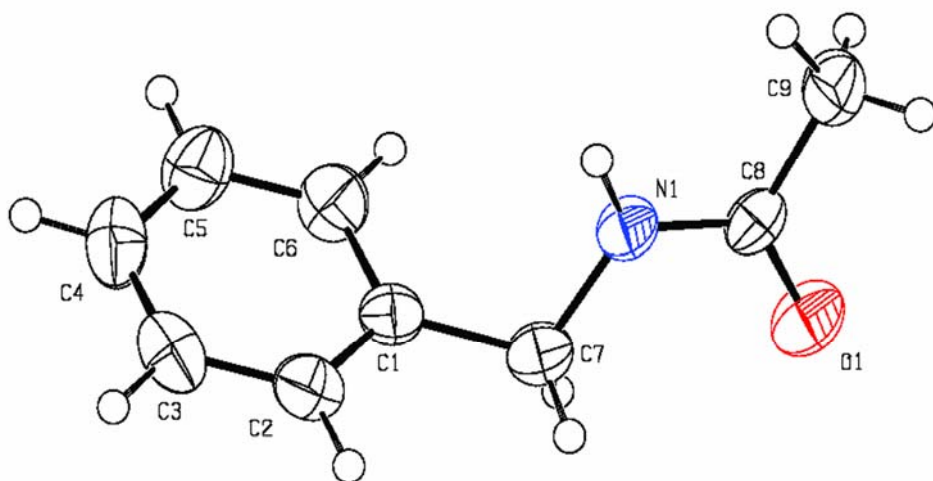
$$c = 11.663 (2) \text{ \AA}$$

$$V = 828.3 (3) \text{ \AA}^3$$

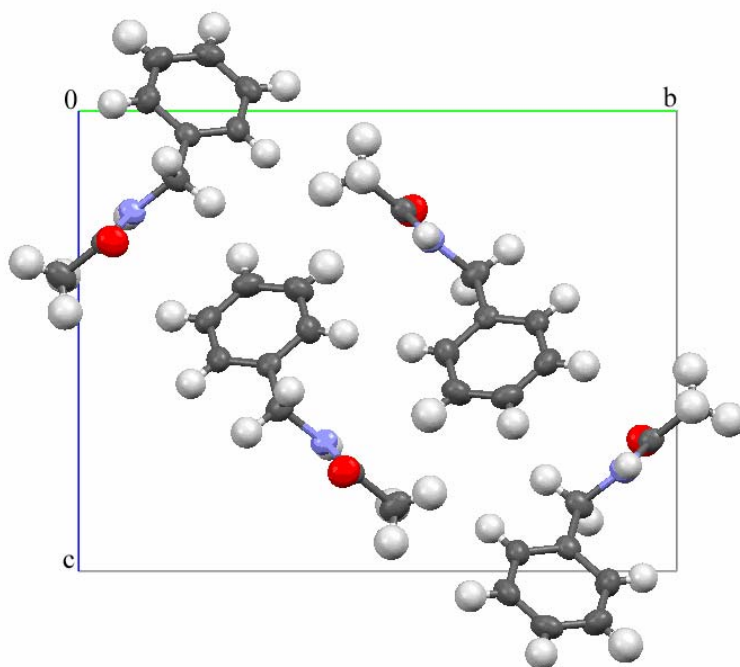
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 100.04 (3)^\circ$$

Strukturę *N*-benzyloacetamidu ilustruje *Rys. 13.1*, z kolei ułożenie molekuł amidu w komórce elementarnej przedstawia *Rys. 13.2*.

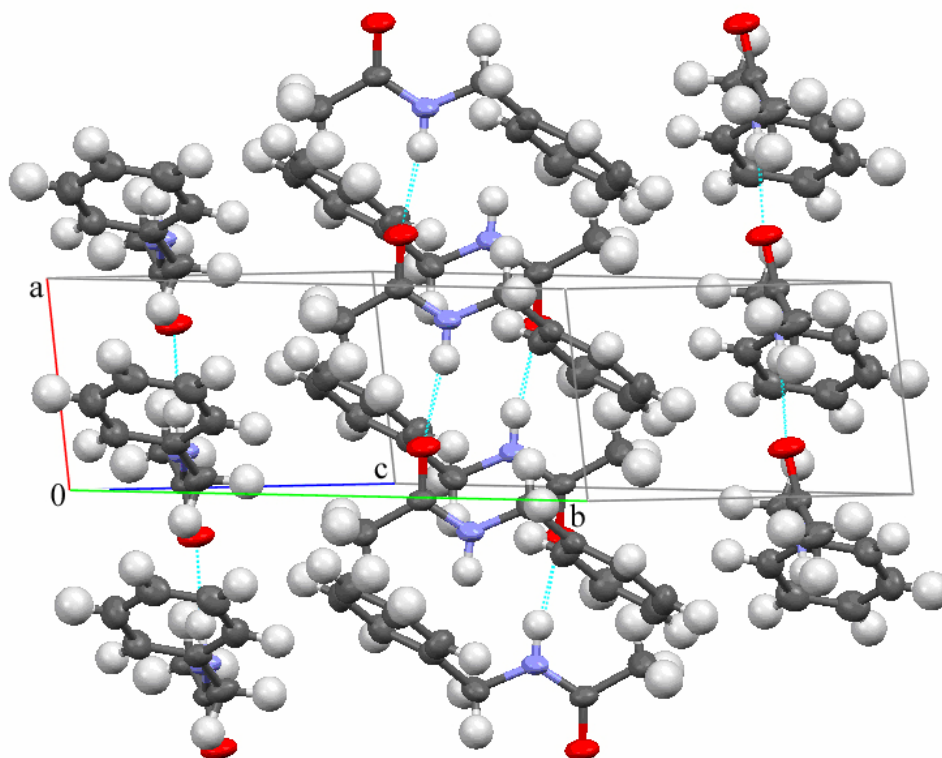


Rys. 13.1. Cząsteczka *N*-benzyloacetamidu w kryształach.



Rys. 13.2. Ułożenie molekuł w komórce elementarnej kryształu. Widok wzdłuż kierunku $[100]$.

Na jedną komórkę krystalograficzną przypadają 4 translacyjnie nierównocenne cząsteczki *N*-benzyloacetamidu ($Z = 4$). Molekuły badanego amidu zasocjowane są w nieskończenie długie łańcuchy wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ (Rys. 13.3). Długość mostka wodorowego $N-H\cdots O$ jest równa 2.906 (1) Å, wiązania $H\cdots O$ 2.02 (1) Å a wiązania $N-H$ 0.90 (1) Å. Natomiast kąt zgięcia mostka wodorowego wynosi 168.7 (9)° [175].



Rys. 13.3. Struktura sieci kryształu *N*-benzyloacetamidu.

13.3. Widma w podczerwieni kryształów *N*-benzyloacetamidu

13.3.1. Badania wstępne

Wstępny eksperyment polegał na rejestracji widm podczerwonych polikrystalicznej próbki *N*-benzyloacetamidu w pastylce KBr. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej (293K) i temperaturze ciekłego azotu (77K). W zakresie badań wstępnych wykonano również pomiar widm Ramana. Uzyskane wyniki zestawiono na Rys. 13.4.

Widmo wiązania wodorowego w N-benzylacetamidzie złożone jest z dwóch gałęzi spektralnych: gałęzi długofalowej, położonej w granicach częstości 2950 – 3160 cm^{-1} i gałęzi krótkofalowej, leżącej odpowiednio w zakresie częstości 3160 – 3400 cm^{-1} . Naniesione na Rys. 13.4 widmo Ramana wskazuje położenie linii spektralnych, pochodzących od drgań rozciągających C-H. Linie te identyfikowalne są przy następujących częstościach: 3299 cm^{-1} , 3067 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} oraz 2878 cm^{-1} .

13.3.2. Spolaryzowane widma monokryształów N-benzylacetamidu

Spolaryzowane widma monokryształu N-benzylacetamidu, zarejestrowane dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych polaryzacji wektora elektrycznego światła podczerwonego, w zakresie częstości drgań rozciągających mostek wodorowy $\nu_{\text{N-H}}$, obrazują Rys. 13.5a (293K) i Rys. 13.5b (77K).

Na Rys. 13.6a i Rys. 13.6b zademonstrowano widma wysokotemperaturowe (293K) i niskotemperaturowe (77K), w zakresie częstości pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i pasm $\nu_{\text{N-D}}$, dla związku po częściowej wymianie izotopowej protonów na deuterony w obrębie mostków wodorowych, które zmierzono dla wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków polaryzacji światła podczerwonego.

Wpływ zmian temperatury na kształt pasma $\nu_{\text{N-H}}$ N-benzylacetamidu czystego izotopowo oraz pasm *szczątkowych* $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$, dla próbek poddanych procesowi deuteryzacji, ilustruje kolejno Rys. 13.7 i 13.8.

13.4. Dyskusja efektów obserwowanych w widmach N-benzylacetamidu

13.4.1. Efekty dichroizmu liniowego

Efekty polaryzacyjne dostrzegane w widmach podczerwonych wiązania wodorowego, w zakresie częstości pasma $\nu_{\text{N-H}}$, związane są przede wszystkim z orientacją wibracyjnego momentu przejścia pomiędzy długo- i krótkofalową częścią widma. Intensywność składowego pasma spolaryzowanego, rejestrowanego dla wektora natężenia pola elektrycznego E równoległego do osi a kryształu, jest wyraźnie większa,

aniżeli intensywność drugiego pasma składowego, zmierzonego tym razem dla wektora E równoległego do osi c . Aczkolwiek wzajemny stosunek intensywności integralnych, obydwu pasm składowych, jest stały w całym zakresie częstotliwości.

Gałęzie spektralne pasma protonowych drgań rozciągających cechuje odmienna struktura subtelna. Część krótkofalowa, zidentyfikowana w granicach częstotliwości około $3145 - 3350 \text{ cm}^{-1}$, ma postać wąskiej intensywnej linii, podczas gdy zakres $2800 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ utożsamiany z gałęzią długofalową pasma $\nu_{\text{N-H}}$, składa się z kilku linii spektralnych.

Własności polaryzacyjne widm monokryształów N-benzylacetamidu, w zakresie częstotliwości pasma deuteronowych drgań rozciągających, wykazują analogiczne zachowanie, obserwowane w widmach amidu czystego izotopowo.

W paśmie położonym przy wyższych częstotliwościach, tj. około 3300 cm^{-1} , identyfikowalny jest słaby efekt *rozszerzenia Davydowa*, Rys. 13.5a.

13.4.2. Efekty temperaturowe

Rezultaty wpływu temperatury na widmo N-benzylacetamidu oraz jego deuterowanej pochodnej zademonstrowano na Rys. 13.7 i Rys. 13.8.

Konfrontacja widm zarejestrowanych w temperaturze 293K i 77K, w zakresie pasma $\nu_{\text{N-H}}$, dostarczyła dowodu odmiennej ewolucji obydwu gałęzi, tj. gałęzi długo- i krótkofalowej wraz z obniżeniem temperatury. Jedna, z dwóch komponent analizowanego pasma, leżąca przy niższych częstotliwościach jest znacznie czulsza na zmiany temperatury, niż gałąź krótkofalowa.

Pasmo $\nu_{\text{N-D}}$, podobnie jak pasmo $\nu_{\text{N-H}}$ N-benzylacetamidu niepoddanego wymianie protonów na deuterony w mostkach wodorowych, posiada strukturę dwugałęziową, którą eksponuje i wyostrza zmiana temperatury z 293K do 77K.

Ponadto w widmach podczerwonych zaobserwowano wyostwienie linii spektralnych w całym zakresie widmowym oraz nieznaczne przesunięcie pasma $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{N-D}}$ w stronę niższych częstotliwości.

13.4.3. Efekty rozcieńczenia izotopowego

Efekt izotopowy H/D w widmach kryształów N-benzylacetamidu, będący wynikiem wymiany izotopowej w mostkach wodorowych, polega na pojawieniu się nowego pasma ν_{N-D} , położonego przy częstościach średnio $\sqrt{2}$ razy niższych. Pasma ν_{N-D} charakteryzuje się dwugłęziową strukturą dubletową, której część krótkofalowa pasma ν_{N-D} powiązana jest powyższą relacją z gałęzią krótkofalową *szczątkowego* pasma ν_{N-H} . Aczkolwiek na uwagę zasługuje fakt, iż w paśmie *szczątkowym* ν_{N-H} nie ma odpowiednika długofalowej gałęzi pasma deuteronowych drgań rozciągających, gdyż rozcieńczenie izotopowe deuterem kryształu N-benzylacetamidu prowadzi do zaniku części długofalowej *szczątkowego* pasma ν_{N-H} . Ponadto obserwowany jest efekt zaniku *rozszczepienia Davydowa* w najbardziej intensywnej linii spektralnej, położonej przy częstości około 3300 cm^{-1} , Rys. 13.6b.

Dostrzeganie w widmach własności polaryzacyjne pasma ν_{N-D} są jakościowo zbliżone do efektów, obserwowanych w paśmie ν_{N-H} czystych izotopowo monokryształów N-benzylacetamidu.

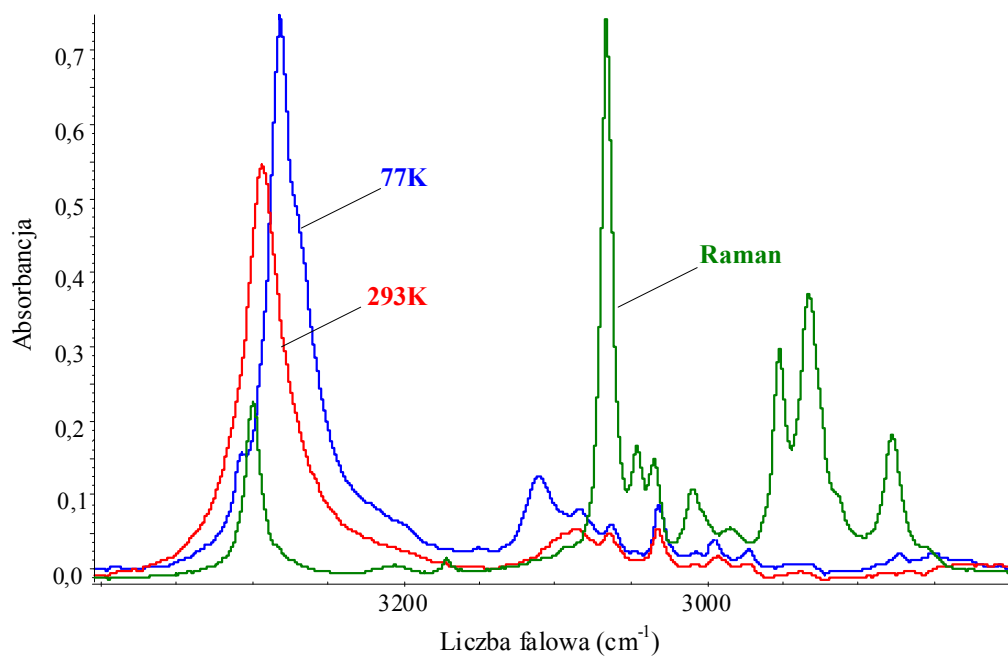
13.4.4. Czy w widmach podczerwonych kryształów N-benzylacetamidu dostrzegane są efekty samoorganizacji izotopowej H/D ?

Kształt pasma *szczątkowego* ν_{N-H} , będącego atrybutem protonów nie wymienionych na deuterony w mostkach $N-H\cdots O$, wykazuje znaczące różnice w porównaniu z kształtem pasma ν_{N-H} kryształów N-benzylacetamidu nie rozcieńczonego izotopowo H/D. Obserwowany jest zanik struktury dwugłęziowej pasma *szczątkowego* ν_{N-H} , objawiający się brakiem linii widmowych w części długofalowej tegoż pasma, Rys. 13.6b. Zanik ten tłumaczony jest analogicznie do przedstawionego w niniejszej dysertacji N-metylotiobenzamidu.

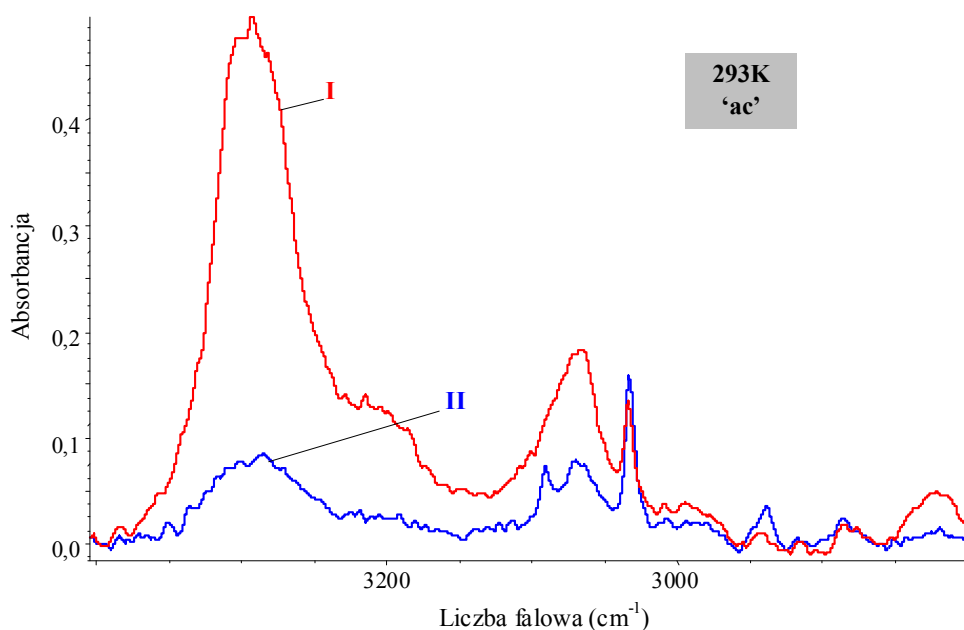
Efekty spektralne dostrzegane w widmach monokryształów N-benzylacetamidu są charakterystyczne dla układów dimerowych wiązań wodorowych, występujących pomiędzy dwoma translacyjnie nierównocennymi łańcuchami mostków wodorowych. A uzyskane wyniki, w postaci widm podczerwonych próbek zdeuterowanych, potwierdziły w pełni losowy rozkład izotopów wodoru między mostki wodorowe. Efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D nie stwierdzono, zarówno między mostkami

wodorowymi sąsiadujących ze sobą dwóch różnych łańcuchów, jak i mostków wodorowych, pozostających w bliskim sąsiedztwie w ramach pojedynczego łańcucha.

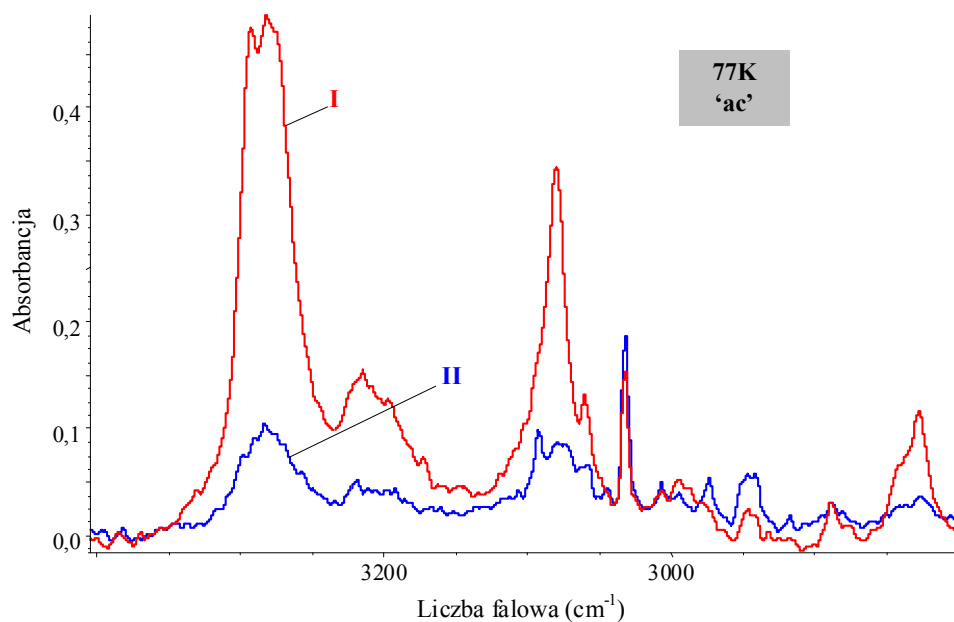
13.5. Widma podczerwone *N*-benzyloacetamidu



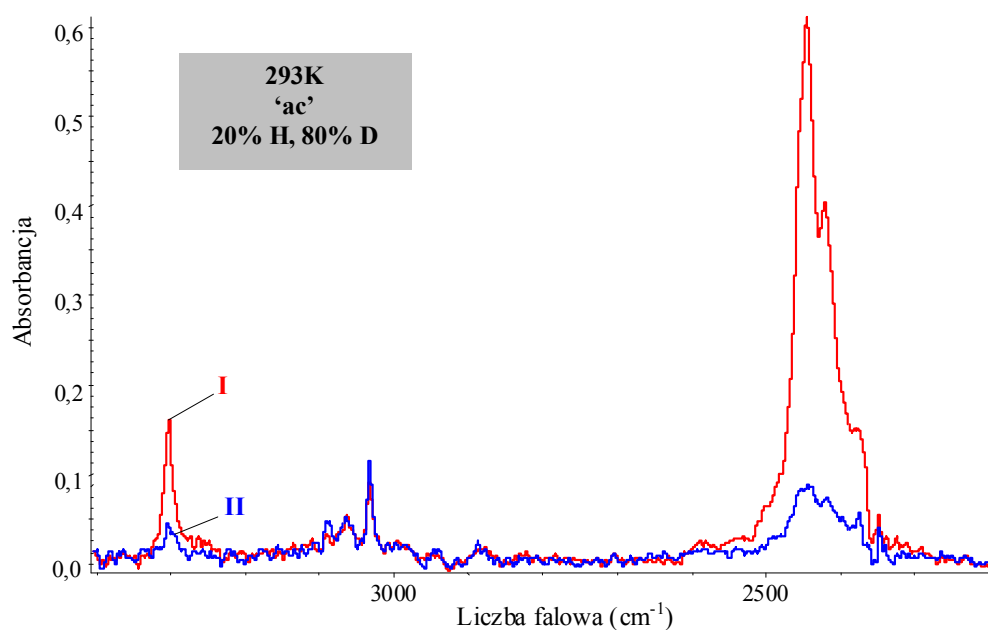
Rys. 13.4. Widmo w podczerwieni *N*-benzyloacetamidu w pastylce KBr, zmierzone w temperaturach 77K i 293K oraz widmo Ramana w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



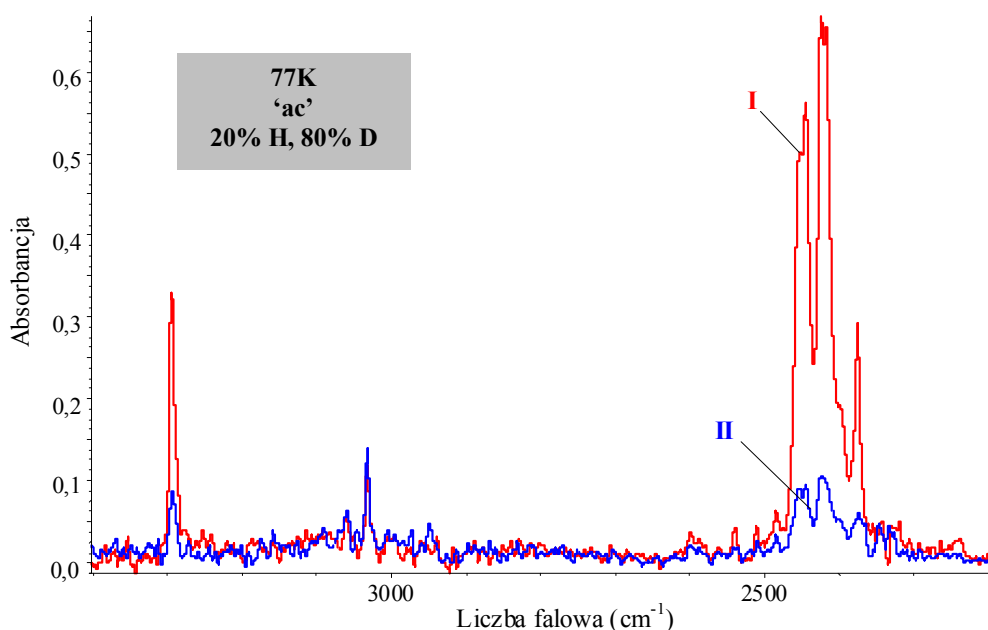
Rys. 13.5a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzyloacetamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel c$.



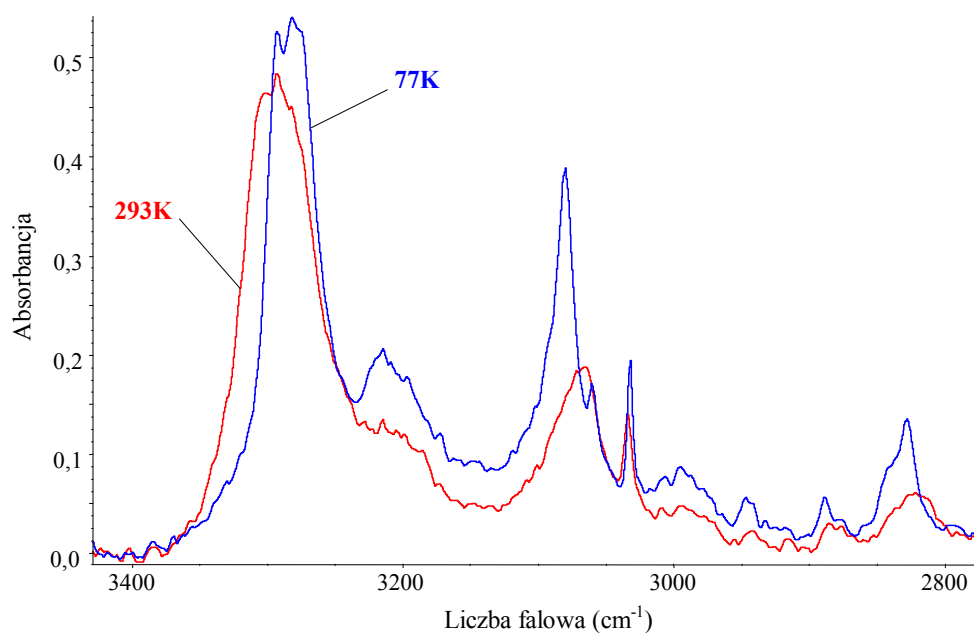
Rys. 13.5b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *N*-benzyloacetamidu o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} ; *I.* $E \parallel a$; *II.* $E \parallel c$.



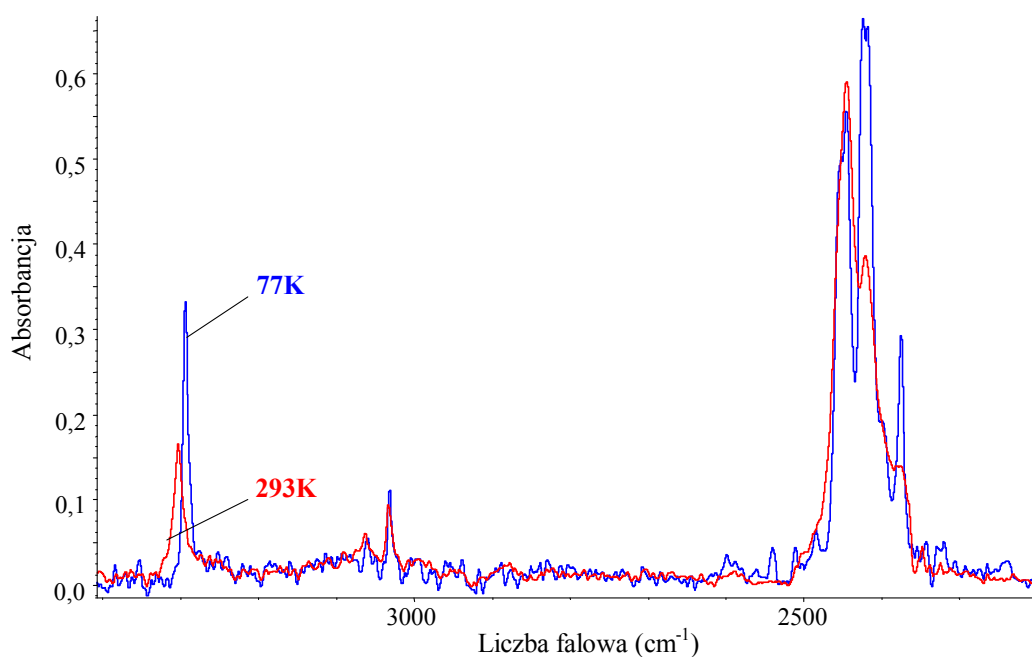
Rys. 13.6a. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzyloacetamidu (20% *H*, 80% *D*) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel a$; *II*. $E \parallel c$.



Rys. 13.6b. Spolaryzowane widma w podczerwieni monokryształu *D*-*N*-benzyloacetamidu (20% *H*, 80% *D*) o rozwiniętej ścianie "ac", zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} ; *I*. $E \parallel a$; *II*. $E \parallel c$.



Rys. 13.7. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *N*-benzyloacetamidu, w zakresie częstości pasma ν_{N-H} .



Rys. 13.8. Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma w podczerwieni kryształu *D-N*-benzyloacetamidu, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} .

WNIOSKI I PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki badań spektralnych i strukturalnych, zaprezentowane w niniejszej pracy doktorskiej, dowodzą złożoności mechanizmów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych i *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach o łańcuchowym rozkładzie mostków wodorowych w sieci krystalicznej, spotykanych w kryształach amidów i tioamidów.

Pomimo tego, że kryształy molekularne przebadanych układów amidowych i tioamidowych, w których sieciach krystalicznych zasocjowane cząsteczki, połączone odpowiednio za pośrednictwem wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$ lub $N-H\cdots S$, tworzą nieskończone łańcuchy, generują widma typowe dla cyklicznych, centrosymetrycznych układów dimerowych wiązań wodorowych. Pomiaru spolaryzowanych widm krystalicznych w podczerwieni i obliczenia modelowe, przeprowadzone w ramach teorii *silnego sprzężenia* wykazały, iż w układach łańcuchowych wiązań wodorowych, możliwe są silne oddziaływania ekscytonowe wibracyjne oraz *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, angażujące mostki wodorowe położone względem siebie *bocznie (side-to-side)* i należące do różnych łańcuchów.

Oddziaływania nowego rodzaju różnią się od wcześniej odkrytych oddziaływań ekscytonowych i *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* typu *head-to-tail*, przenoszonych wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych, stanowiąc nowy sposób realizacji tych oddziaływań w kryształach o łańcuchowej strukturze sieci wiązań wodorowych. Przed przystąpieniem do relacjonowanych badań panował pogląd, iż w układach o łańcuchowym rozkładzie wiązań wodorowych oddziaływania te mogą zachodzić na dwa przeciwstawne sposoby:

I sposób – oddziaływania są silne i dotyczą sąsiadujących wiązań wodorowych w ramach każdego pojedynczego łańcucha zasocjowanych molekuł, prowadząc do charakterystycznych efektów *samoorganizacji izotopowej* H/D w widmach rozcieńczonych izotopowo kryształów. Jest to rezultat nielosowego rozkładu izotopów wodoru w sieciach wiązań wodorowych tych kryształów, np.: kryształy pirazolu [134], imidazolu [133],

II sposób – oddziaływania są na tyle słabe, iż efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D w widmach krystalicznych nie występują, a rozkład izotopów wodoru (protonów i deuteronów) pomiędzy mostki wodorowe jest losowy, np.: kryształ n-dekanolu [145, 146].

Z dotychczasowych ustaleń wynikało, iż pierwszy wymieniony sposób realizacji oddziaływań ekscytonowych i *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* jest atrybutem asocjujących molekuł z elektronami na orbitalach π pierścieni aromatycznych. Z kolei drugi sposób zachowań wydawał się być charakterystyczny dla molekuł z wiązaniami nasyconymi σ . Prowadziło to do wniosku, iż obydwa rodzaje oddziaływań przynajmniej w części przenoszone są za pośrednictwem elektronów.

Przypadek asocjujących molekuł amidów i tioamidów jest pośredni pomiędzy dwoma opisanymi powyżej. Z ustaleń relacjonowanych badań wynika, że jeżeli w molekułach występują stosunkowo nieduże układy π -elektronowe, zlokalizowane na grupach C=O bądź C=S, w mechanizmach oddziaływań uczestniczą blisko siebie położone wiązania wodorowe różnych łańcuchów. O takim przebiegu procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D świadczy charakterystyczny rozkład intensywności w *szczątkowych* pasmach ν_{N-H} , dalece podobny pod względem rozkładu intensywności i własności polaryzacyjnych do kształtu analogicznych widm dimerowych układów wiązań wodorowych, o *bocznym* antyrównoległym ułożeniu jednostek względem siebie. Jest to nowo odkryty sposób zachodzenia omawianych oddziaływań w badanych układach, zawierających ugrupowania amidowe i tioamidowe, nie znajdujący dotychczas żadnego odzwierciedlenia w literaturze światowej.

Niekonwencjonalne efekty izotopowe, zwane efektami *samoorganizacji izotopowej* H/D, wyrażające się nielosowym rozkładem izotopów wodoru pomiędzy mostki wodorowe rozcieńczonych izotopowo kryształów amidów i tioamidów, zostały zidentyfikowane w widmach kryształów: 3'-metyloacetanilidu, 4'-metyloacetanilidu,

N-metylotioacetamidu, N-(m-tolylo)tioacetamidu, N-(p-tolylo)tioacetamidu, tioformanilidu, N-benzylotioformamidu, N-benzylotioacetamidu. Z kolei brak tych efektów zaobserwowano w widmach podczerwonych kryształów N-benzylacetamidu i N-metylotiobenzamidu.

Analiza widm podczerwonych wiązania wodorowego w kryształach przebadanych układów molekularnych dowiodła adekwatności mechanizmów wibronowych w generacji *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych. Dodatkowym dowodem na poparcie tej tezy są obserwowane efekty znacznego wpływu podstawnikowych grup atomowych, przyłączonych do ugrupowania amidowego lub tioamidowego, na widma wiązania wodorowego w analizowanych kryształach, w tym na charakterystykę wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych wpływających na te widma. Podobny wpływ grup podstawnikowych wywierany jest także na *dynamiczne oddziaływania kooperatywne*, określające sposoby realizacji mechanizmów *samoorganizacji izotopowej H/D*.

Wpływ grup podstawnikowych na własności spektralne wiązań wodorowych w kryształach amidów i tioamidów dokonuje się poprzez, indukowane przez podstawniki, zmiany w gęstości elektronowej w obrębie ugrupowania amidowego lub tioamidowego. Implikuje to zmiany w efektywności sprzężeń wibronowych typu *Herzberga- Tellera* w wiązaniach wodorowych typu $N-H\cdots O$ i $N-H\cdots S$ oraz ich bezpośrednim sąsiedztwie w strukturze molekuł. Wspomniane mechanizmy sprzężeń wibronowych odpowiedzialne są za oddziaływania ekscytonowe wibracyjne, łamanie oscylacyjnych reguł wyboru oraz za *dynamiczne oddziaływania kooperatywne* w centrosymetrycznych, dimerowych układach wiązań wodorowych.

Jeżeli pierścień aromatyczny przyłączony jest bezpośrednio do atomu azotu grupy amidowej (N-(m-tolylo)tioacetamid, N-(p-tolylo)tioacetamid), wówczas w widmach krystalicznych obserwuje się efekty wyjątkowo silnego łamania dimerowych reguł wyboru oraz efekty silnych *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, obejmujących wszystkie wiązania wodorowe w komórce elementarnej. O widmach tych decydują oddziaływania ekscytonowe, każdego z każdym, wszystkich wiązań wodorowych znajdujących się w komórce.

W widmach kryształów tlenowych analogów, omówionych powyżej związków, (3'-metyloacetanilidu i 4'-metyloacetanilidu) efekty promocji zabronionego przejścia są kilkakrotnie słabsze, a mechanizmy oddziaływań ekscytonowych oraz *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* angażują mostki wodorowe sąsiadujące boczenie, które

należą do dwóch różnych łańcuchów wiązań wodorowych translacyjnie nierównocennych. Wobec tego, w wymienionych układach amidów, *samoorganizacja izotopowa* H/D nie obejmuje całej komórki elementarnej, lecz zachodzi pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami wiązań wodorowych. Natomiast w tioamidach, *samoorganizacja izotopowa* H/D zapewnia utrzymanie się jednakowych izotopów wodoru we wszystkich mostkach wodorowych komórki elementarnej, niezależnie od rosnącego stopnia rozcieńczenia izotopowego deuterem próbek krystalicznych. Świadczy o tym całkowita niezmiennosc widm krystalicznych, pomimo rosnącego stopnia koncentracji deuterionów w mostkach wodorowych.

Z kolei oddzielenie pierścienia aromatycznego grupą metylenową od atomów azotu zmienia w zasadniczy sposób charakterystykę widm wspomnianych tioamidów i amidów. Widma podczerwone charakteryzują się niskimi intensywnościami zabronionych gałęzi pasm protonowych drgań rozciągających ν_{N-H} , w wyniku słabszego łamania oscylacyjnych reguł wyboru, a procesy *samoorganizacji izotopowej* H/D dotyczą jedynie centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych, w których każde wiązanie wodorowe należy do innego łańcucha translacyjnie nierównocennych wiązań wodorowych (kryształy N-benzyltioacetamidu i N-benzyltioformamidu).

Przyłączenie pierścienia aromatycznego do atomu węgla ugrupowań tioamidowych i amidowych generuje słabsze efekty łamania oscylacyjnych reguł wyboru w widmach dimerowych układów wiązań wodorowych typu $N-H\cdots S$ i $N-H\cdots O$, w zakresie częstości pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} , odwrotnie niż w przypadku, gdy pierścienie aromatyczne przyłączone były bezpośrednio do atomów azotu. Efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D w widmach izotopowo rozcieńczonych kryształów są wówczas znacznie słabsze, ograniczone jedynie do dimerowych układów, bądź nie są w ogóle obserwowane (N-metylotiobenzamid i N-metylobenzamid [176]). Może to świadczyć o słabszych *dynamicznych oddziaływaniach kooperatywnych* w rezultacie osłabionego mechanizmu wibronowego. Fakt ten spowodowany jest tym, iż układy aromatyczne, związane bezpośrednio z atomami węgla, „wyciągają” elektrony z ugrupowań tioamidowych i amidowych w tych połączeniach. Przy obniżonej gęstości elektronowej we fragmentach molekuł, uczestniczących w wiązaniach wodorowych, w znacznym stopniu ograniczona jest skuteczność mechanizmów wibronowych, odpowiedzialnych z kolei za niekonwencjonalne mechanizmy *samoorganizacji izotopowej* H/D i *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*.

W przypadku, gdy podstawniki alifatyczne obecne są w obrębie ugrupowania $-\text{CO}-\text{NH}-$ lub $-\text{CS}-\text{NH}-$ *samoorganizacja izotopowa* H/D obejmuje centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, występujące pomiędzy dwoma translacyjnie nierównocennymi łańcuchami mostków wodorowych (kryształy N-metylotioacetamidu i N-metyloacetamidu [177]).

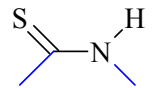
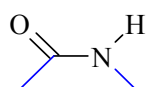
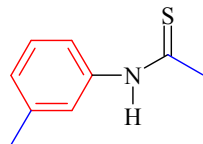
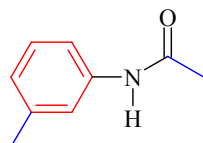
Konfrontacja własności spektralnych kryształów pokrewnych tioamidów i amidów wskazuje na większą skalę obserwowanych efektów łamania oscylacyjnych reguł wyboru w widmach centrosymetrycznych układów dimerowych wiązań wodorowych. Ma to niewątpliwie swoje źródło w szczególnych własnościach polaryzacyjnych atomów siarki w mostkach wodorowych $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$, w porównaniu z analogicznymi własnościami atomów tlenu z wiązaniami $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.

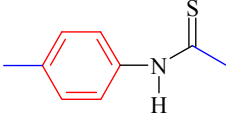
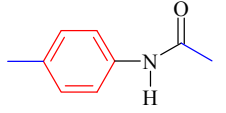
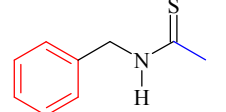
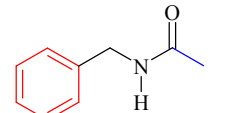
Porównując efekty *samoorganizacji izotopowej* H/D w widmach kryształów pokrewnych tioamidów i amidów można stwierdzić, iż są one bardzo podobne. Bez wątpienia jest to wynik wpływów identycznych grup podstawnikowych, znajdujących się w obrębie układu tioamidowego lub amidowego.

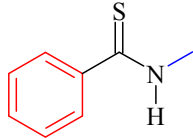
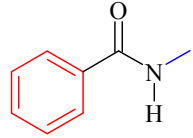
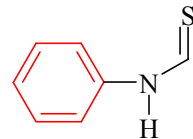
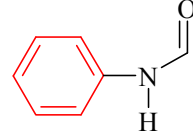
Przeprowadzone badania dowiodły znacznej skali wpływów, wywieranych przez grupy podstawnikowe, na widma podczerwone wiązania wodorowego, w tym również na efektywność łamania oscylacyjnych reguł wyboru, dla centrosymetrycznych dimerów wiązań wodorowych. Ponadto wykazano, iż podstawniki w szerokim zakresie modyfikują wielkość energii *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w sieciach wiązań wodorowych kryształów tioamidów i amidów oraz wpływają na przebieg procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D. Stwierdzono, że struktura elektronowa grup podstawnikowych wywiera istotny wpływ na przebieg omawianych procesów. Jest to kolejny dowód na przyrodnicze źródło tych niekonwencjonalnych oddziaływań.

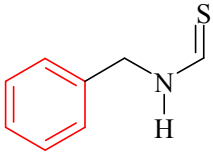
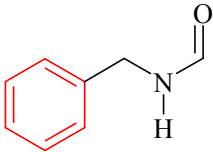
W Tabeli 14.1 zaprezentowano zestawienie, uzyskanych wyników badań nad widmami wiązania wodorowego w kryształach związków, posiadających ugrupowania amidowe i tioamidowe.

Tabela. 14.1. Zestawienie wyników badań nad widmami wiązania wodorowego w kryształach tioamidów i amidów.

Wzór związku	Nazwa związku	Ułożenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej	Grupa symetrii	Względna intensywność gałęzi zabronionej	Sposób przebiegu samoorganizacji izotopowej H/D	Przedstawienie gałęzi spektralnych
	N-metylotioacetamid	łańcuchy	$P2_1/c$	silna (3 jednostki)	dimer centrosymetryczny C_i	normalnie
	N-metyloacetamid [177]	łańcuchy	$Pnma$	słaba (1 jednostka)	dimer centrosymetryczny C_i	normalnie
	N-(m-tolylo)tioacetamid	łańcuchy	$P2_1/c$	silna (3 jednostki)	cała komórka $Z = 4$	odwrócone
	3'-metyloacetamid	łańcuchy	$P2_1/c$	słaba (1 jednostka)	dimer o symetrii C_i	normalnie

<i>Wzór związku</i>	<i>Nazwa związku</i>	<i>Ułożenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej</i>	<i>Grupa symetrii</i>	<i>Względna intensywność gałęzi zabronionej</i>	<i>Sposób przebiegu samoorganizacji izotopowej H/D</i>	<i>Przystawienie gałęzi spektralnych</i>
	N-(p-tolyl)tioacetamid	łańcuchy	$Pbca$	silna (5 jednostek)	cała komórka $Z = 4$	odwrócone
	4'-metyloacetamid	łańcuchy	$Pna2_1$	słaba (3 jednostki)	dimer o symetrii C_{2v}	normalnie
	N-benzyltioacetamid	łańcuchy	$P2_12_12_1$	silna (4 jednostki)	dimer niecentrosymetryczny	normalnie
	N-benzylacetamid	łańcuchy	$P2_1/c$	słaba (2 jednostki)	brak samoorganizacji	normalnie

Wzór związku	Nazwa związku	Ułożenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej	Grupa symetrii	Względna intensywność gałęzi zabronionej	Sposób przebiegu samoorganizacji izotopowej H/D	Przystawienie gałęzi spektralnych
	N-metylotiobenzamid	łańcuchy	$P2_1/c$	—	brak samoorganizacji	normalnie
	N-metylobenzamid [178]	łańcuchy	$Pbca$	—	brak samoorganizacji	normalnie
	Tioformanilid	cykliczny dimer	$Pca2_1$	silna (4 jednostki)	dimer centrosymetryczny C_i	odwrócone
	Formanilid [168]	cykliczny tetramer	$C2/c$	słaba (1 jednostka)	tetramer	normalnie

<i>Wzór związku</i>	<i>Nazwa związku</i>	<i>Ułożenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej</i>	<i>Grupa symetrii</i>	<i>Względna intensywność gałęzi zabronionej</i>	<i>Sposób przebiegu samoorganizacji izotopowej H/D</i>	<i>Przystawienie gałęzi spektralnych</i>
	N-benzyltioformamid	łańcuchy	$Pccn$	silna (3 jednostki)	dimer centrosymetryczny C_i	odwrócone
	N-benzylformamid [179]	łańcuchy	$P2_1/n$	słaba (1 jednostka)	brak samoorganizacji	normalnie

OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE UZYSKANE W RAMACH PRACY DOKTORSKIEJ

Według mnie, najbardziej istotnymi osiągnięciami, uzyskanymi w badaniach nad widmami podczerwonymi kryształów amidów i tioamidów są:

1. Poszerzenie wiedzy o mechanizmach *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych w sieciach kryształów molekularnych.
2. Odkrycie nowego sposobu zachodzenia procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D w izotopowo rozcieńczonych kryształach molekularnych o łańcuchowym ułożeniu wiązań wodorowych w sieciach.
3. Udowodnienie istotnych wpływów wywieranych przez podstawnikowe grupy atomów, przyłączone do ugrupowania –CS–NH– lub –CO–NH–, na wielkość energii *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych* w układach wiązań wodorowych kryształów tioamidów i amidów oraz ich wpływu na sposób zachodzenia procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D.
4. Wykrycie relacji pomiędzy strukturą elektronową grup podstawnikowych oraz miejscem ich przyłączenia do ugrupowania tioamidowego lub amidowego, na wielkość energii *dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*, a w konsekwencji na sposób zachodzenia procesów *samoorganizacji izotopowej* H/D.
5. Pomiary spolaryzowanych widm podczerwonych wiązania wodorowego dla monokryształów dziesięciu układów molekularnych, w tym trzech amidów i siedmiu tioamidów: 3'-metyloacetanilidu, 4'-metyloacetanilidu,

N-benzyloacetamidu, N-metylotiobenzamidu, N-metylotioacetamidu, N-(m-tolylo)tioacetamidu, N-(p-tolylo)tioacetamidu, tioformanilidu, N-benzylotioformamidu, N-benzylotioacetamidu.

6. Rejestracja spolaryzowanych widm w podczerwieni dla wszystkich wymienionych w punkcie 5 układów krystalicznych deuterowo związanych.
7. Modyfikacja metody syntezy tioamidów (N-metylotiobenzamidu, N-metylotioacetamidu, N-(m-tolylo)tioacetamidu, N-(p-tolylo)tioacetamidu, tioformanilidu, N-benzylotioformamidu, N-benzylotioacetamidu).
8. Przeprowadzenie syntezy N-benzyloacetamidu.
9. Wyhodowanie monokryształów wszystkich układów molekularnych do badań rentgenostrukturalnych oraz wyznaczenie ich struktury krystalograficznej (3'-metyloacetanilidu, 4'-metyloacetanilidu, N-benzyloacetamidu, N-metylotiobenzamidu, N-metylotioacetamidu, N-(m-tolylo)tioacetamidu, N-(p-tolylo)tioacetamidu, tioformanilidu, N-benzylotioformamidu, N-benzylotioacetamidu). Napisanie publikacji z wynikami tych badań.
10. Ponadto w ramach teorii *silnego sprzężenia* przeprowadzono obliczenia modelowe kształtów konturów pasm ν_{N-H} i ν_{N-D} w widmach wodorowo i deuteronowo związanych kryształów badanych układów molekularnych.

LITERATURA

- [1] G. A. Jeffrey, W. Saenger, „*Hydrogen Bonding in biological structures*”, Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [2] E. Grech, „*Wiązanie wodorowe NHN*”, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1992.
- [3] G. R. Desiraju, T. Steiner, „*The Weak Hydrogen Bond*”, Oxford University Press, Oxford 1999.
- [4] J. M. Connor, M. A. Ferguson-Smith, „*Podstawy genetyki medycznej*”, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1991.
- [5] M. Harper, „*Biochemia*”, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1996.
- [6] J. McMurry, „*Chemia organiczna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- [7] L. Jones, P. Atkins, „*Chemia ogólna, Cząsteczki, materia, reakcje*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- [8] K. Brant, M. Siwy, D. Lach, *Wiad. Chem.* 54, 5-6 (2000) 389.
- [9] G. A. Jeffrey, „*An introduction to hydrogen bonding*”, Oxford University Press, New York 1997.
- [10] H. T. Flakus, A. Bryk, *J. Mol. Struct.* 372 (1995) 229.
- [11] L. Sobczyk, „*Wiązanie wodorowe*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1969.
- [12] P. Schuster, W. Mikenda (Eds), „*Hydrogen Bond Research*“, Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly, 130/No. 8, Springer, Wien, New York 1999.
- [13] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, „*The Hydrogen Bond*”, San Francisco, 1960.
- [14] S. Scheiner, „*Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*”, Oxford University Press, New York 1997.

- [15] D. Hadži, „*Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*”, Wiley, New York 1997.
- [16] M. Boczar, K. Szczeponek, M. J. Wójcik, Cz. Paluszkiewicz, *J. Mol. Struct.* 2004, 700, 39.
- [17] P. J. Durrant, B. Durrant, „*Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1965.
- [18] R. McWeeny, „*Coulsona wiązania chemiczne*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1987.
- [19] L. Kolditz, „*Chemia nieorganiczna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
- [20] Y. Maréchal, „*The Hydrogen Bond and the Water Molecule*”, Elsevier, Amsterdam 2007.
- [21] B. Brycki, „*Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*”, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1997.
- [22] L. Sobczyk, *Wiad. Chem.* 55, 7-8 (2001) 593.
- [23] L. Sobczyk, „*Metody spektroskopii oscylacyjnej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1979.
- [24] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, „*Modern Physical Organic Chemistry*”, University Science Books, Sausalito 2006.
- [25] N. Sheppard, *Infrared spectroscopy and hydrogen bonding – band-widths and frequency shifts*; w D. Hadži, H. W. Thompson, „*Hydrogen bonding*”, London, New York, Paris, Los Angeles 1959.
- [26] J. W. Rohleder, „*Fizyka chemiczna kryształów molekularnych*” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1989.
- [27] A. Kohen, H. H. Limbach, „*Isotope Effects in Chemistry and Biology*”, CRC Press Taylor & Francis Group 2006.
- [28] K. Pigoń, Z. Ruziewicz, „*Chemia fizyczna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [29] M. Jabłoński, *Wiad. Chem.* 58, 7-8 (2004) 511.
- [30] M. Jabłoński, *Wiad. Chem.* 58, 11-12 (2004) 791.
- [31] K. Morokuma, K. Kitaura, *Variational approach (SCF ab-initio calculations) to the study of molecular interactions*; w: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas, „*Molecular interactions*”, Wiley, New York 1980.

- [32] K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 325.
- [33] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236.
- [34] H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1316.
- [35] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.* 10, (1977) 294.
- [36] C. A. Coulson, *Research*, 10 (1957) 149.
- [37] R. F. Frey, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 90, (1989) 5555.
- [38] P. C. Turner, A. G. McLennan, A. D. Bates, M. R. H. White, „*Biologia molekularna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.
- [39] W. Gałasiński, „*Chemia Medyczna*”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2004.
- [40] C. R. Calladine, H. R. Drew, „*Understanding DNA: The Molecule and How It Works*”, Academic Press, San Diego 1997.
- [41] D. A. Micklos, G. A. Freyer, „*DNA Science: A First Course*”, Cold Spring Harbor Laboratory Press, New York 2003.
- [42] R. T. Morrison, R. N. Boyd, „*Chemia organiczna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
- [43] M. Connor, M. Ferguson-Smith, „*Podstawy genetyki medycznej*”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 1998.
- [44] S. Doonan, „*Białka i peptydy*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
- [45] Z. Lassota, „*Biologia molekularna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1989.
- [46] R. Tatewaki, K. Furuse, J. Udagawa, O. Tanaka, *Teratology* 48 (5) (1993) 526.
- [47] E. Borek, D. Rittenberg, *Biochemistry* 46 (1960) 779.
- [48] M. Oklejewicz, R. A. Hut, S. Daan, *Physiology & Behavior* 71 (2000) 69.
- [49] K. C. Kanwar, R. Verma, *Exp. Pathol.* 13 (4-5) (1977) 255.
- [50] P. R. Gross, C. V. Harding, *Science* 133 (1961) 1131.
- [51] T. Hatta, R. Hashimoto, H. Otani, O. Tanaka, *Teratology* 44 (6) (1991) 37.
- [52] J. F. Thomson „*Biological Effects of deuterium*”, The MacMillan Company, New York 1963.
- [53] V. G. Bruce, C. S. Pittendrigh, *J. Cell. Comp. Physiol* 56 (1960) 25.
- [54] J. T. Enright, Z. Vergl., *Physiol* 72 (1971) 1.
- [55] M. Hughes, L. E. Glass, *Nature* 5015 (1965) 1119.

- [56] R. Tatewaki, O. Tanaka, R. Hashimoto, H. Naora, J. Furuse, *Teratology* 46 (6), (1992) 25B.
- [57] W. Trzebiatowski, „*Chemia nieorganiczna*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1977.
- [58] A. Bielański, „*Podstawy chemii nieorganicznej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [59] E. Józefowicz, „*Chemia nieorganiczna*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1962.
- [60] E. Ollard, *Nature* 192 (1961) 177.
- [61] A. Cygański, „*Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*“, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
- [62] Z. Kęcki „*Podstawy spektroskopii molekularnej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [63] W. Zieliński, A. Rajcy „*Metody spektroskopowe i ich zastosowania do identyfikacji związków organicznych*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [64] L. A. Kazicyna i N. B. Kupletska „*Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1976.
- [65] P. Borowski „*Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2005.
- [66] J. Twardowski, P. Anzenbacher, „*Raman and IR Spectroscopy in Biology and Biochemistry*” Polish Scientific Publishers PWN, Warsaw 1994.
- [67] A. Z. Hryniewicz, E. Rokita, „*Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [68] J. C. Decius, R. M. Hexter, „*Molecular vibrations in crystals*”, McGraw-Hill Book Co., New York 1977.
- [69] C. A. Davydow, „*Teorya Molekularnykh Ekscitonov*”, (in Russian) Nauka, Moscow 1968.
- [70] H. Haken, H. Ch. Wolf, „*Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [71] J. M. Janik, „*Fizyka chemiczna: dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1989.

- [72] M. Szafran, „*Wybrane problemy spektroskopii oscylacyjnej*”, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 1984.
- [73] R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 8.
- [74] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), „*The Hydrogen Bond: Recent Developments in the Theory and Experiment*”, Parts I, II and III, North-Holland, Amsterdam 1976.
- [75] A. Grodzicki, „*Symetria cząsteczek a ich widma oscylacyjne*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1988.
- [76] M. Szostak, *Wiad. Chem.* 27 (1973) 535.
- [77] P. W. Atkins, „*Chemia fizyczna*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- [78] K. Woźniak, *Wiad. Chem.* 48, 11-12 (1994) 775.
- [79] A. Gryff-Keller, *Wiad. Chem.* 48, 11-12 (1994) 741.
- [80] L. Czuchajowski, J. Śliwiok, „*Spektroskopowe metody badań związków organicznych NMR, IR, UV*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1974.
- [81] W. Robien, *Wiad. Chem.* 48, 11-12 (1994) 761.
- [82] J. W. Hennel, J. Klinowski, „*Podstawy magnetycznego rezonansu jądrowego*”, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 2000.
- [83] B. Nogaj, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 5863.
- [84] R. A. Scott, Ch. M. Lukehart, „*Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry*”, EIC Books, Wiley 2007.
- [85] J. P. Hawranek, L. Sobczyk, „*Zjawiska relaksacji molekularnej*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1999.
- [86] C. N. R. Rao, „*Spektroskopia elektronowa związków organicznych: widma w nadfiolecie i zakresie widzialnym*”, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1982.
- [87] M. Szostak, „*Sprzężenia wibronowe w widmach oscylacyjnych a nieliniowe własności elektrooptyczne kryształów molekularnych*”, Wrocław 1983.
- [88] B.S. Hudson, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3949.
- [89] F. Fillaux, *J. Mol. Struct.* 35 (1999) 511.
- [90] K. L. Sauer, B. H. Suits, A. N. Garroway, J. B. Miller, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 362.

- [91] Z. Bojarski, E. Łągiewka, „*Rentgenowska analiza strukturalna*“, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995.
- [92] J. Chojnacki, „*Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*“, Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa, 1971.
- [93] Z. Kosturkiewicz, „*Metody krystalografii*“, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań 2004.
- [94] P. A. Kollman, L. C. Allen, *Chem. Rev.* 72 (3) (1972) 283.
- [95] M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 10 (1976) 747.
- [96] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [97] Gaussian 94, M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. P. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995).
- [98] Gaussian 98, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- [99] M. A. Rios, J. Rodriguez, *J. Comput. Chem.* 13 (1992) 860.
- [100] J. Rodriguez, *J. Comput. Chem* 15 (1994) 183.
- [101] M. W. Jurema, G. C. Shields, *J. Comput. Chem* 14 (1993) 89.

- [102] W. A. Sokalski, S. Roszak, *J. Mol. Struct.* 234 (1991) 387.
- [103] Z. Latajka, *Wiad. Chem.* 48, 11-12 (1994) 685.
- [104] D. Hadži „*Hydrogen Bonding*”, Pergamon Press, Symposium Publications Division, London-New York-Paris-Los Angeles 1957.
- [105] C. A. Coulson, G. N. Robertson, *Proc. R. Soc. Lond. A* 337 (1974) 167.
- [106] S. Bratož, D. Hadži, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 991.
- [107] S. Bratož, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 3499.
- [108] A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 3645.
- [109] Y. Marechal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 3697.
- [110] S. F. Fischer, G. L. Hofacker, M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1934.
- [111] Gad Fischer, „*Vibronic Coupling*”, Academic Press, London 1984.
- [112] A. Witkowski, M. Wójcik, *Chem. Phys.* 1 (1973) 9.
- [113] M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 12 (1978) 219.
- [114] H. T. Flakus, *J. Mol. Struct.* 102 (1983) 55.
- [115] O. Henri-Rousseau, D. Chamma, *Chem. Phys.* 229 (1998) 37.
- [116] D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 53.
- [117] D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 71.
- [118] D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 91.
- [119] O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *The infrared spectral density of weak hydrogen bonds within the linear response theory*, w: I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics*, vol. 103, John Wiley & Sons Inc. 1998.
- [120] P. Blaise, M.J. Wójcik, O. Henri-Rousseau, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 064306.
- [121] O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Infrared lineshapes of weak hydrogen bonds: centrosymmetric cyclic dimers of carboxylic acids*, w: *Advances in Chemical Physics*, [Eds. Prigogine I., Rice S. A., Wiley], vol. 139 (2008) 245-496.
- [122] M. El-Amine Benmalti, P. Blaise, H. T. Flakus, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 320 (2006) 267.
- [123] H. Romanowski, L. Sobczyk, *Chem. Phys.* 19 (1977) 361.
- [124] H. Romanowski, L. Sobczyk, *Acta Phys. Pol.* 32 (1978) 545.
- [125] H. Ratajczak, A. M. Yaremko, *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 122.
- [126] A. M. Yaremko, H. Ratajczak, J. Baran, A. J. Barnes, E. V. Mozdor, B. Sylvi, *Chem. Phys.* 306 (2004) 57.
- [127] A. Karpfen, *Adv. Chem. Phys.* 123 (2002) 469.

- [128] H. T. Flakus, *J. Mol. Struct.*, (Theochem) 187 (1989) 35.
- [129] H. T. Flakus, *Polish J. Chem.* 77 (2003) 489.
- [130] H. T. Flakus, M. Jabłońska, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 97.
- [131] H. T. Flakus, *J. Mol. Struct.* 646 (2003) 15.
- [132] H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A* 58/2 (2001) 299.
- [133] H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 17.
- [134] H. T. Flakus, A. Machelska, *Spectrochim. Acta A* 58/3 (2002) 555.
- [135] H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 19.
- [136] H. T. Flakus, A. Pyzik, *Vibrational Spectroscopy* 41 (2006) 28.
- [137] H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chem. Phys.* 323 (2006) 479.
- [138] H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 29.
- [139] H. T. Flakus, A. Miros, *J. Mol. Struct.* 484 (1999) 103.
- [140] H. T. Flakus, M. Chełmecki, *Spectrochimica Acta A* 58/1 (2001) 179.
- [141] H. T. Flakus, M. Chełmecki, *Spectrochimica Acta A* 58/9 (2002) 1867.
- [142] H. T. Flakus, M. Chełmecki, *J. Mol. Struct.* 659 (2003) 103.
- [143] H. T. Flakus, A. Bańczyk, *J. Mol. Struct.* 476 (1999) 57.
- [144] H. T. Flakus, A. Michta, *Vib. Spectroscopy* 33 (2003) 177.
- [145] R. J. Jakobsen, J. W. Brachs, Y. Mikawa, *J. Mol. Struct.* 1 (1967) 309.
- [146] I. D. Mikhailov, V. A. Savelev, N. D. Sokolov, N. G. Bokh, *Phys. Status Solid.* 57 (1973) 719.
- [147] J. C. Wilson, J. S. Dinning, *Biochim. Biophys. Acta* 53 (1961) 223.
- [148] H. Laser, *Radiat. Res* 9 (1958) 142.
- [149] H. T. Flakus, A. Machelska, *J. Mol. Struct.* 447 (1998) 97.
- [150] I. L. Knunjanz, L. W. Raswadovskaja, *Zh. Obshch. Khim.* 9 (1939) 564.
- [151] H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, *Chem. Phys.* 335 (2007) 221.
- [152] G. L. Hofacker, Y. Marechal, M. A. Ratner, The dynamical aspects of hydrogen bonds w P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy „*The Hydrogen Bond*”, Parts I, North-Holland, Amsterdam 1976.
- [153] H. T. Flakus, *Chem. Phys.* 62 (1981) 103.
- [154] G. Hopkins, L. Hunter, *J. Chem. Soc.* 133 (1942) 638.
- [155] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section E* 63 (2007) 4161.
- [156] T. Steiner, *Angew. Chem. In. Ed.* 41 (2002) 48.
- [157] I. Tabakovic, M. Trkovnik, M. Batusic, K. Tabakovic, *Synthesis* (1979) 590.

- [158] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section E* 63 (2007) 3917.
- [159] M. J. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 2722.
- [160] W. Śmiszek-Lindert, O. Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section C* 64 (2008) 599.
- [161] K. Mathiak, P. Stingl, „*Teoria grup dla chemików*“, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1978.
- [162] C. Imrie, T. A. Modro, E. R. Rohwer, C. Wagener, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 5643.
- [163] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section E* 63 (2007) 4587.
- [164] W. J. Orville-Thomas, „*Molecular interactions*“, Part I, Wiley, New York 1980.
- [165] J. Perregaard, I. Thomsen, S. O. Lawesson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 29 (1975) 538.
- [166] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section E* 63 (2007) 4030.
- [167] A. Reissert, *Chem. Ber.* 37 (1904) 3730.
- [168] Omondi, B., Fernandes, M. A., Layh, M. & Levendis, D. C., *Acta Cryst. Section C* 64 (2008) 137.
- [169] H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *Spectrochimica Acta A* 58 (2002) 225.
- [170] H. T. Flakus, M. Jabłońska, *Spectrochimica Acta A* 65 (2006) 481.
- [171] H. T. Flakus, A. Miros, *Spectrochimica Acta A* 57 (2001) 2391.
- [172] H. T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta and J. Kusz, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 108.
- [173] M. Haisa, S. Kashino, Y. Matsuzaki, R. Kawai, K. Kunitomi, *Acta Cryst. Section B* 33 (1977) 2449.
- [174] K. Kotera, T. Okada, S. Miyazaki, *Tetrahedron* 24 (1968) 5677.
- [175] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section E* 63 (2007) 3713.
- [176] H. T. Flakus, A. Michta, publikacja w przygotowaniu.
- [177] H. T. Flakus, A. Michta, *Vib. Spectrosc.* 49 (2009) 142.
- [178] L. Leiserowitz, M. Tuval, *Acta Cryst. Section B* 34 (1978) 1230.
- [179] A. Michta, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. Section C* 64 (2008) 633.
- [180] T. Penkala, „*Zarys krystalografii*“, Wydanie III, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983.