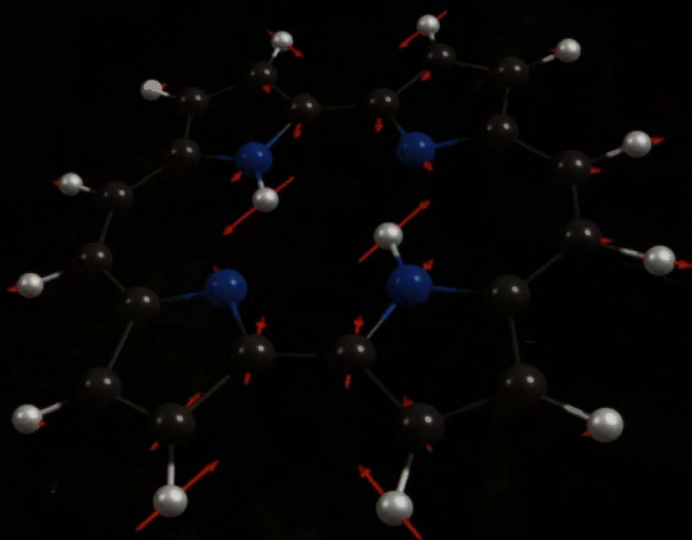


SYLWESTER GAWINKOWSKI

**Spektroskopia oscylacyjna  
związków makrocyklicznych  
z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym  
wiązaniem wodorowym  $\text{NH}\cdots\text{N}$**



A-21-15

H-66

**Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk**  
**ul. Kasprzaka 44/52**  
**01-224 Warszawa**



**Spektroskopia oscylacyjna  
związków makrocyclicznych  
z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym  
wiązaniem wodorowym NH $\cdots$ N**

**Sylwester Gawinkowski**

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.450/13**



**90000000185762**

*Rozprawa doktorska wykonana w ramach  
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich  
Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk  
w Warszawie*

*pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka Waluka*

**Warszawa, Luty 2013**

<http://rcin.org.pl>



B. 450/13

Mojej żonie, synowi i rodzicom





*Za wszechstronną pomoc oraz za wskazywanie naukowych ścieżek, mojemu promotorowi prof. dr hab. Jackowi Walukowi*

*Za okazaną pomoc, wszystkim koleżankom i kolegom z Zakładu Fotochemii i Spektroskopii IChF PAN, w szczególności: Ewelinie, Mai, Saszy, Jędrkowi i Michałowi za cenne merytoryczne dyskusje i duchowe wsparcie*

***DZIĘKUJĘ***



## Spis treści

<b>I. Wstęp.....</b>	<b>6</b>
1.1. Wiązanie wodorowe.....	6
1.1.1. Historia.....	6
1.1.2. Definicja.....	7
1.1.3. Klasyfikacja wiązań wodorowych.....	8
1.1.4. Korelacje w wiązaniach wodorowych.....	9
1.2. Makrocykliczne związki z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.....	12
1.2.1. Porfiryny.....	12
1.2.2. Porficyny.....	13
1.2.3. Dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annuleny.....	17
<b>II. Cel pracy.....</b>	<b>19</b>
<b>III. Metodyka badań.....</b>	<b>20</b>
3.1. Absorpcja w podczerwieni.....	20
3.2. Rozpraszanie Ramana.....	21
3.2.1. SERS.....	23
3.2.2. Spektroskopia SERS pojedynczych cząsteczek.....	25
3.3. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów.....	26
3.4. Niskotemperaturowe matryce z gazów szlachetnych.....	27
3.5. Metody obliczeniowe DFT.....	28
<b>IV. Eksperymenty i reagenty.....</b>	<b>30</b>
4.1. Odczynniki i przygotowanie próbek do pomiarów.....	30
4.1.1. Rozpuszczalniki i reagenty.....	30
4.1.2. Badane związki.....	30
4.1.3. Przygotowanie koloidów srebra i złota oraz podłoży do SERS .....	31
4.1.4. Przygotowanie próbek do pomiarów widm IR.....	32
4.2. Przygotowanie matryc.....	32
4.3. Pomiary absorpcji elektronowej UV/VIS.....	33
4.4. Pomiary absorpcji w zakresie podczerwieni.....	34
4.5. Pomiary widm Ramana i SERS.....	34

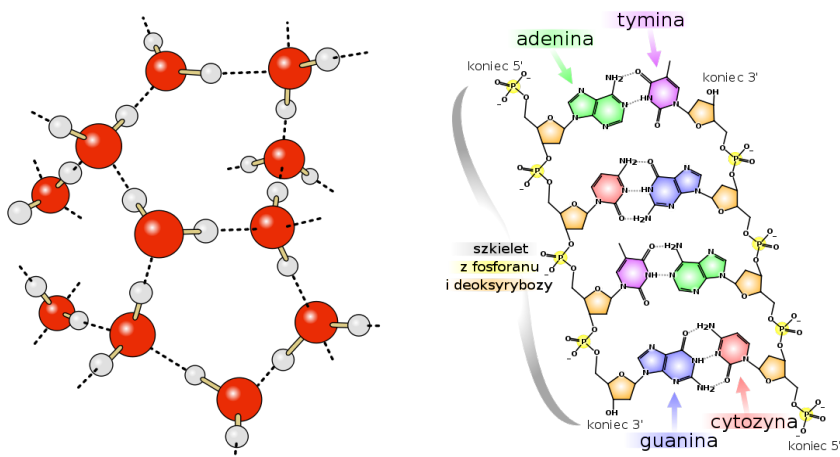
---

4.6. Pomiar nieelastycznego rozpraszania neutronów.....	35
4.7. Obliczenia DFT i ab initio.....	36
<b>V. Rezultaty badań i ich dyskusja.....</b>	<b>37</b>
5.1. Pochodne porfiryny.....	37
5.1.1. Geometria.....	37
5.1.2. Wiązanie wodorowe i tautomeryzacja.....	39
5.2. Dibenzotetraaza[14]annulen.....	41
5.2.1. Optymalizacja geometrii.....	41
5.2.2. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni.....	44
5.2.3. Spektroskopia Ramana.....	47
5.2.4. Przypisanie pasm.....	48
5.2.5. Podsumowanie i wnioski.....	52
5.3. Dimetylo- i tetrametylodibenzotetraaza[14]annuleny.....	57
5.3.1. Geometria.....	57
5.3.2. Spektroskopia IR.....	60
5.3.3. Spektroskopia Ramana.....	64
5.3.4. Wiązanie wodorowe.....	67
5.3.5. Podsumowanie i wnioski.....	71
5.4. Porficen.....	73
5.4.1. Optymalizacja geometrii.....	73
5.4.2. Struktura oscylacyjna porficenu.....	74
5.4.3. Przypisanie drgań.....	83
5.5. Spektroskopia Ramana pojedynczych cząsteczek porficenu.....	97
5.5.1. Pomiar widm SERRS i SM-SERRS porficenu.....	97
5.5.2. Pomiar widm SERRS porficenu w zależności od stężenia i mocy wiązki wzbudzenia.....	103
5.6. Badania korelacji pomiędzy parametrami geometrycznymi i spektroskopowymi w wiązaniach wodorowych.....	107
<b>VI. Zakończenie.....</b>	<b>120</b>
6.1. Podsumowanie i wnioski.....	120
6.2. Plany.....	121
<b>Literatura.....</b>	<b>123</b>

# I. Wstęp

## 1.1. Wiązanie wodorowe

Wiązanie wodorowe odgrywa kluczową rolę w wielu procesach chemicznych, fizycznych i biologicznych, np. reakcja przeniesienia protonu i kataliza enzymatyczna, odpowiada za specyficzne właściwości wielu substancji chemicznych, takich jak woda i lód oraz za strukturę cząsteczek DNA (Rys. 1).



Rysunek 1. Schemat przedstawiający wiązania wodorowe w wodzie (z lewej) i w DNA (z prawej). Grafiki pochodzą z wikipedia.org i są udostępnione na licencji Creative Commons – Uznanie autorstwa.

### 1.1.1. Historia

Chociaż termin *wiązanie wodorowe* wprowadzono znacznie później, to wiązanie takie po raz pierwszy opisane zostało w 1902 roku przez Wernera, który zasugerował że właściwości soli amonowych można wytłumaczyć przyjmując, iż atom wodoru leży pomiędzy cząsteczką amoniaku a anionem  $(\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H})\text{X}$ .<sup>1</sup> Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe jako pierwsi postulowali Oddo i Puxeddu w *o*-hydroksyazapochodnych

eugenolu.<sup>2</sup> Ostatecznie, wprowadzenie koncepcji wiązania wodorowego przypisuje się Hugginsowi oraz niezależnie Latimerowi i Rodebushowi, którzy istnieniem tego typu wiązania wytłumaczyli właściwości silnie zdysocjowanych cieczy, takich jak woda i fluorowódór, słabą zasadowość amoniaku oraz dimeryzację kwasu octowego.<sup>3,4</sup> Termin *wiązanie wodorowe* pojawia się w tej formie po raz pierwszy w publikacji Paulinga w roku 1931 w opisie struktury jonu difluorowodorowego [FHF<sup>-</sup>]<sup>5</sup> oraz w opisie przewodnictwa jonowego w wodzie przez Hugginsa.<sup>6</sup>

Kolejnymi ważnymi etapami w historii badań wiązania wodorowego było opisanie przez Paulinga i Coreya jego roli w tworzeniu drugorzędowej struktury białek<sup>7</sup> oraz opisanie struktury DNA przez Watsona i Cricka.<sup>8</sup> W drugiej połowie XX wieku nastąpił dynamiczny rozwój badań nad wiązaniem wodorowym, czego efektem było powstanie pierwszej poświęconej mu monografii,<sup>9</sup> powstanie cyklicznej konferencji dotyczącej badań wiązania wodorowego\* oraz wydanie kolejnych licznych opracowań monograficznych i książkowych.<sup>10-20</sup>

### 1.1.2. Definicja

Pomimo długiej historii badań wiązania wodorowego, jego ścisła definicja ciągle jest tematem dyskusji, a jego złożona natura utrudnia jej proste sformułowanie. Najnowsza definicja wiązania wodorowego wypracowana i rekomendowana przez IUPAC<sup>21</sup> przedstawia się następująco\*\* :

***Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem przyciągającym pomiędzy atomem wodoru cząsteczki lub jej części XH, w której X jest bardziej elektroujemne niż H, a atomem lub ich grupą w tej samej lub innej cząsteczce, dla którego istnieje dowód utworzenia wiązania.***

*Typowe wiązanie wodorowe może być przedstawione w postaci XH...YZ, gdzie trzy kropki oznaczają wiązanie wodorowe. XH reprezentuje donor wiązania wodorowego. Jego akceptorem może być atom lub anion Y lub część cząsteczki YZ, gdzie Y jest związane z Z. W niektórych przypadkach X i Y są takie same. W bardziej specyficznych przypadkach X i Y są takie same oraz odległości XH i YH są takie same, co prowadzi do*

---

\* „Horizons in Hydrogen Bond Research”, pierwsza konferencja odbyła się w 1977 roku we Wrocławiu

\*\* Tłumaczenie własne.

*symetrycznych wiązań wodorowych. W każdym przypadku akceptorem jest bogaty w elektrony obszar, na przykład (ale nie tylko) wolna para elektronowa w Y lub para elektronowa wiązania  $\pi$  w YZ. Dowód tworzenia wiązania wodorowego może być eksperymentalny, teoretyczny lub najlepiej kombinacją jednego i drugiego.*

### **1.1.3. Klasyfikacja wiązań wodorowych**

Wartość energii wiązania wodorowego jest pośrednia pomiędzy oddziaływaniem van der Waalsa a wiązaniem kowalencyjnym. Ze względu na dużą rozpiętość tych energii, przyjęto luźny, umowny podział na wiązania wodorowe słabe ( $\Delta H < 4$  kcal/mol), średnie ( $4$  kcal/mol  $< \Delta H < 15$  kcal/mol) i silne ( $\Delta H > 15$  kcal/mol).<sup>16</sup>

Kryterium energetyczne podziału wiązań wodorowych nie jest uniwersalne, gdyż w wielu przypadkach nie jest możliwe proste oszacowanie energii wiązań wewnątrzcząsteczkowych. Oprócz energii wiązania wodorowego najczęściej używane do charakteryzacji jego siły parametry fizykochemiczne to:

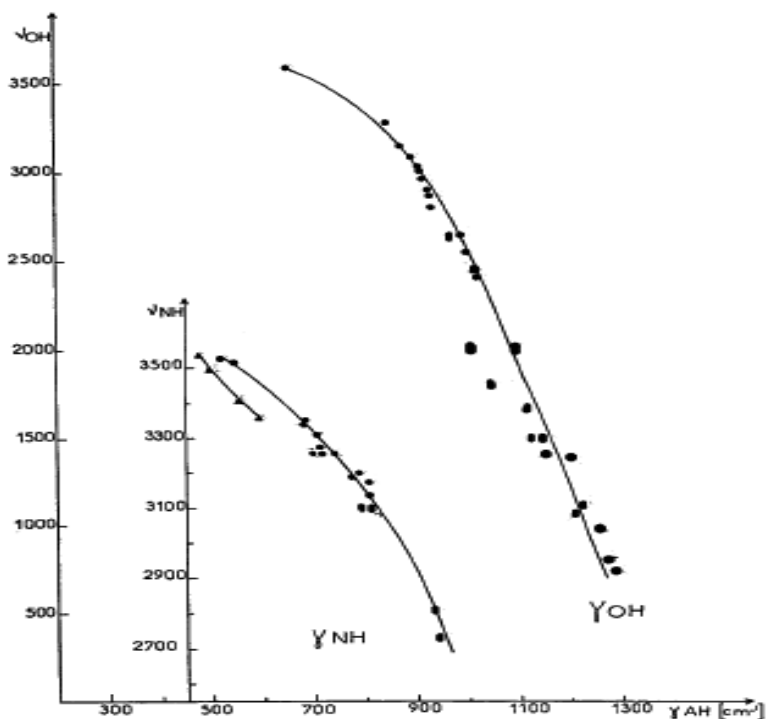
1. Geometria wiązania wodorowego. Najczęściej jest to eksperymentalnie określana metodami krystalograficznymi (dyfrakcja Röntgena i neutronów) odległość pomiędzy ciężkimi atomami uczestniczącymi w tworzeniu wiązania wodorowego  $X \cdots Y$ , rzadziej długość wiązania  $XH$  i  $H \cdots Y$ .
2. Położenie lub przesunięcie w stronę niższych energii pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu  $XH$  w widmach absorpcji w podczerwieni i rozpraszania Ramana.
3. Położenie lub zmiana przesunięcia chemicznego protonu  $^1H$  biorącego udział w wiązaniu wodorowym w widmach NMR.

Spośród wyżej wymienionych metod eksperymentalnych najmniejsze ograniczenia stosowności ma oznaczanie siły wiązania wodorowego na podstawie widm IR i Ramana, gdyż spektroskopie te mogą być zastosowane do pomiarów substancji w dowolnym stanie skupienia, jak również w roztworach i mieszaninach substancji. Wszystkie wymienione parametry mogą być również oszacowane na podstawie obliczeń metodami chemii kwantowej.

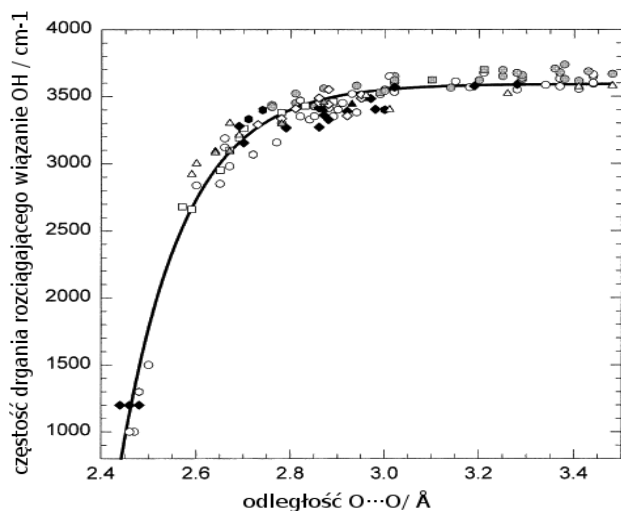


### 1.1.4. Korelacje w wiązaniach wodorowych

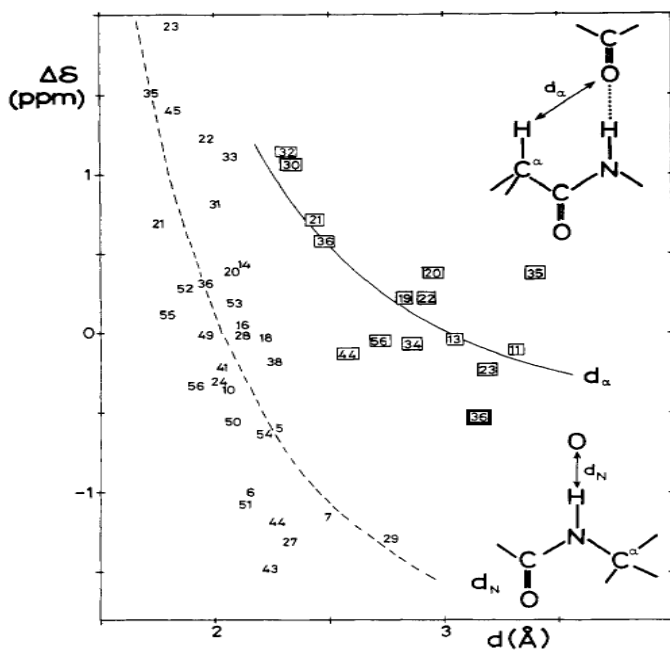
Już w latach pięćdziesiątych dwudziestego wieku zaczęto doszukiwać się korelacji pomiędzy liczbowymi parametrami uzyskanymi z różnych metod fizykochemicznych. W roku 1952 Rundle i Parasol pokazali, że dla grupy cząsteczek z wiązaniem  $\text{OH}\cdots\text{O}$  istnieje pewna zależność pomiędzy odległościami między atomami tlenu biorącymi udział w wiązaniu wodorowym uzyskanymi z krystalografii, a położeniami pasm odpowiadających drganiom rozciągającym  $\text{OH}$  w widmach absorpcji w podczerwieni.<sup>22</sup> Krzywe korelacji pomiędzy odległością ciężkich jąder a częstościami drgań rozciągających wiązania  $\text{XH}$  w kryształach związków organicznych przedstawili Pimentel i Sederholm dla wiązań wodorowych typu  $\text{OH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{NH}\cdots\text{O}$  i  $\text{NH}\cdots\text{N}$ .<sup>23</sup> Następnie w 1964 roku Krishnan pokazał podobne zależności pomiędzy położeniem pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu  $\text{NH}$  w widmach Ramana a odległością  $\text{NH}\cdots\text{O}$  dla grupy kilku kryształów aminokwasów i ich pochodnych.<sup>24</sup> Najszerszą analizę korelacji pomiędzy parametrami geometrycznymi wiązań wodorowych typu  $\text{OH}\cdots\text{O}$ ,  $\text{NH}\cdots\text{O}$  i  $\text{NH}\cdots\text{N}$



Rysunek 2. Wykres korelacji pomiędzy położeniami pasm na widmie IR odpowiadających drganiu rozciągającemu  $\text{OH}$  i zginającemu poza płaszczyznę w wiązaniach wodorowych typu  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Rysunek zaadaptowany z publikacji<sup>25</sup>.



Rysunek 3. Korelacja pomiędzy długością wiązania wodorowego  $O\cdots O$  a położeniem pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązanie OH w wiązaniach wodorowych typu  $OH\cdots O$ . Rysunek zaadoptowany z publikacji<sup>26</sup>.

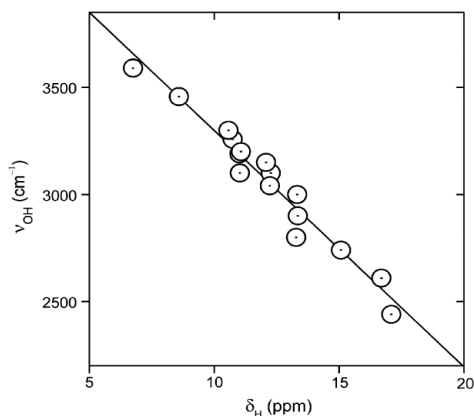


Rysunek 4. Zależność pomiędzy przesunięciem chemicznym w widmach  $^1H$  NMR a odległością pomiędzy ciężkimi atomami  $N\cdots O$  wiązania wodorowego w białkach. Rysunek zaadoptowany z publikacji<sup>27</sup>.

a częstościami pasm w widmach IR i Ramana odpowiadających drganiom rozciągającym i zginającym  $XH$  w roku 1974 przedstawił Novak (Rys. 5).<sup>25</sup> Najnowsze tego typu korelacje w postaci przeglądu i porównania

krzywych zależności otrzymanych przez różnych autorów zestawiono w roku 1999.<sup>26</sup> W pracy tej pokazano, iż istnieje zależność pomiędzy odległością między ciężkimi atomami tworzącymi wiązanie wodorowe i położeniem pasma dla drgania rozciągającego XH w widmach IR (Rys. 3). Nie jest to jednak ścisła i uniwersalna relacja, a odchylenia od krzywych wyznaczonych przez różnych autorów dla różnych zestawów cząsteczek nie są bardzo duże, ale wyraźne. Można zatem stwierdzić, iż dla krótszych odległości  $X\cdots Y$  pasma XH w widmach IR będą przesunięte w stronę niższych energii niż w przypadku związków gdzie odległość  $X\cdots Y$  jest większa. Można wyróżnić trzy zakresy takiej zależności. Pierwszy odpowiada wiązaniom bardzo słabym, gdzie odległość  $X\cdots Y$  jest bardzo duża, a częstość drgania rozciągającego NH prawie nie zależy od tej odległości. W drugim zakresie krzywa jest nachylona. Mniejsze częstości drgań odpowiadają mniejszym odległościom  $X\cdots Y$ . Trzeci zakres odpowiada prostej ostro nachylonej. W tym zakresie niewielkie zmiany odległości pomiędzy ciężkimi atomami wiązania wodorowego skutkują dużymi zmianami częstości drgania rozciągającego wiązanie NH.

Podjęmowane były również próby znalezienia zależności pomiędzy innymi parami parametrów fizykochemicznych, np. pomiędzy przesunięciem chemicznym w widmach  $^1\text{H}$  NMR a odległością pomiędzy ciężkimi atomami wiązania wodorowego<sup>27</sup> (Rys. 4) lub pomiędzy przesunięciem chemicznym w widmach  $^1\text{H}$  NMR a położeniem pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązanie XH (Rys. 5).<sup>28</sup>



Rysunek 5. Relacja pomiędzy przesunięciem chemicznym w widmach  $^1\text{H}$  NMR a położeniem pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązanie OH. Rysunek zaadoptowany z publikacji<sup>28</sup>.

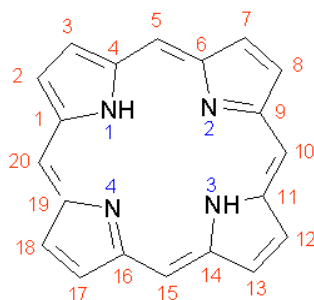
## 1.2. Makrocykliczne związki z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym

### 1.2.1. Porfiryny

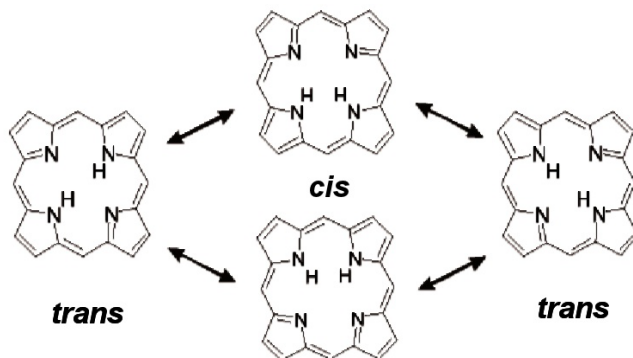
Porfiryny stanowią klasę związków makrocyklicznych. Częsteczka porfiryny (**PR**) zbudowana jest z czterech pierścieni pirolowych połączonych ze sobą mostkami metylenowymi (Rys. 6). Jej makrocykliczny pierścień jest bardzo stabilny, płaski (symetria  $D_{2h}$ ) i wykazuje charakter aromatyczny. Skierowane do wewnątrz cząsteczki **PR** cztery pirolowe atomy azotu stanowią kwadratową wnękę o boku 2,89 pm. Wewnątrz wnęki znajdują się dwa atomy wodoru. Możliwe jest ich zastąpienie dodatkowo naładowanymi jonami metali.

Kompleksy porfiryn z jonami metali przejściowych są bardzo stabilne i odgrywają ważną rolę w systemach biologicznych, np. kompleks z żelazem w hemoglobinie, kompleks z magnezem w chlorofilu, czy kompleks z kobaltem w witaminie B12. Ze względu na dosyć szerokie występowanie układów porfirynopodobnych w przyrodzie badania porfiryn pozwalają zrozumieć mechanizm wielu procesów biochemicznych, takich jak fotosynteza, transport tlenu i działanie metaloenzymów. Ze względu na wydajne tworzenie stanu trypletowego pochodne porfiryny są wykorzystywane w fotodynamicznej terapii nowotworów.<sup>29,30</sup> Nieskompleksowane porfiryny, ze względu na prostą budowę i tworzenie we wnękę podwójnego wiązania wodorowego stanowią modele do badań podstawowych procesów przeniesienia protonu w układach wielokrotnych wiązań wodorowych.<sup>31-36</sup>

Ustalono, iż atomy wodorów wnęki są rozlokowane w konfiguracji *trans*.<sup>37</sup> Przeniesienie atomu wodoru wzdłuż wiązania wodorowego w **PR**



Rysunek 6. Struktura cząsteczki porfiryny (**PR**).



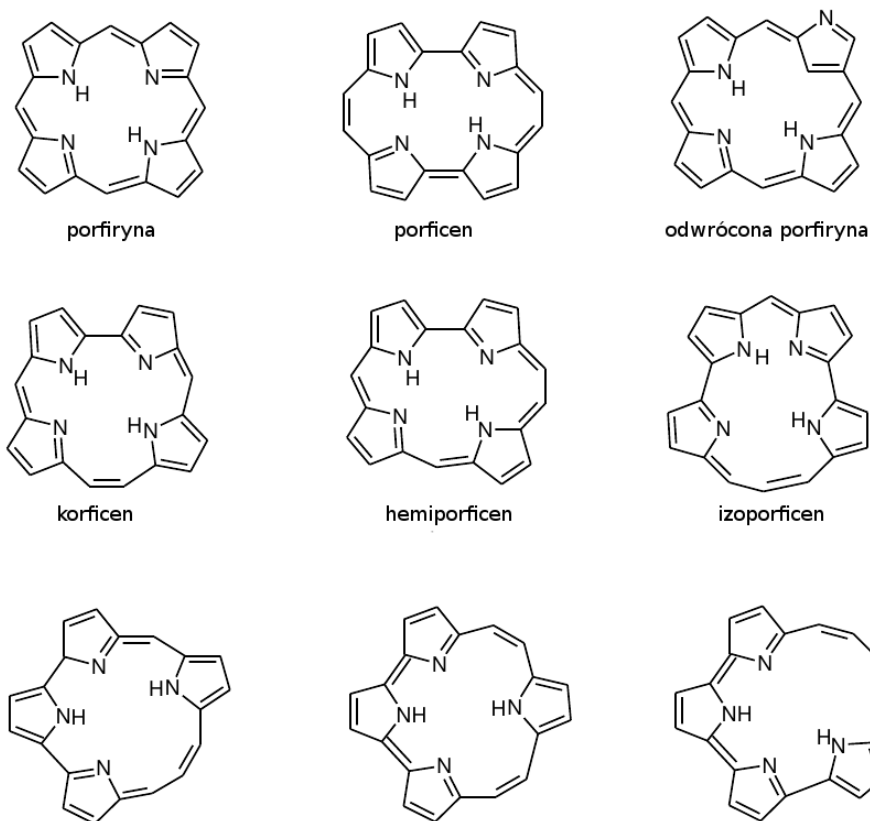
Rysunek 7. Tautomeryzacja w porfirynie.

proceeds to the formation of an identical *trans* tautomer (Rys. 7). The *cis* form has an energy about 8 kcal/mol higher.<sup>37</sup> It has not been observed experimentally, but a mechanism of *trans-trans* tautomerization is postulated, in which the *cis* form is a transition product.<sup>38-40</sup> This process occurs at room temperature with a rate of  $3 \cdot 10^4$  Hz, but it can be stopped at temperatures below 100 K.<sup>32</sup>

The rate of tautomerization depends on the hydrogen bonding parameters. It is possible to influence its geometry by choosing appropriate substituents of the macrocyclic ring.<sup>41,42</sup> It is also possible to have other than **PR** arrangements of the bridges connecting the pyrrole rings. Such a change significantly affects the symmetry of the molecule, its internal geometry and the strength of its intramolecular hydrogen bonds, but it preserves the aromatic character of the molecule. Among the possible ways to create isomers **PR**<sup>43</sup> (Rys. 8) up to now only porficen (**PC**)<sup>44,45</sup> and its derivative corficen,<sup>46-48</sup> hemiporficen,<sup>49-51</sup> izoporficen<sup>52-55</sup> and inverted porphyrin<sup>56-58</sup> have been synthesized. The remaining isomers and their derivatives have not yet been obtained.

## 1.2.2. Porficyny

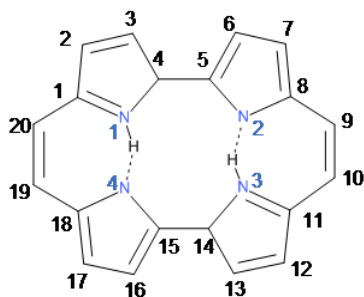
**PC** is not only the first synthetically prepared constitutional isomer of **PR**, but also the most stable one.<sup>59</sup> Structurally, the **PC** molecule consists of four pyrrole groups connected by bridges, and its systematic name [18]porphyrin-(2.0.2.0) is related to the arrangement of the bridgehead carbon atoms connecting the pyrrole groups in the macrocycle skeleton.



Rysunek 8. Konstytucyjne izomery porfiryry.

(Rys. 9). Nazwa *porficen* została zaproponowana ze względu na podobieństwo do porfiryry i acenów. Cząsteczka **PC**, podobnie do **PR**, jest aromatycznym i płaskim makrocyklem z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Posiada ona nieco mniejszą niż **PR** symetrię  $C_{2h}$ . Może ona również tworzyć kompleksy z metalami, jednak nie są one tak stabilne jak kompleksy **PR**.<sup>60–62</sup> Najważniejszą różnicą, determinującą wiele jej charakterystycznych właściwości, jest kształt wewnętrznej wnęki i odległości pomiędzy tworzącymi ją atomami azotu.

Wnęka w **PC** ma kształt prostokąta. Wzdłuż krótszych jego boków o długości 263 pm tworzą się wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Odległość pomiędzy atomami azotu tworzącymi dłuższy bok prostokątnej wnęki wynosi 283 pm.<sup>44,45</sup> Wiązanie wodorowe w **PC** jest bardziej liniowe – kąt NHN wynosi w **PC**  $152^\circ$ ,<sup>44,45,63</sup> a w **PR**  $116^\circ$ .<sup>64,65</sup> Podobnie do **PR**, najbardziej stabilnym tautomerem **PC** jest tautomer *trans*, ale obliczona różnica



Rysunek 9. Wzór strukturalny **PC**.

energetyczna pomiędzy nim a formą *cis* jest znacznie mniejsza niż w **PR** i wynosi tylko 2 kcal/mol.<sup>66</sup> Różnica ta jest jeszcze mniejsza dla niektórych pochodnych **PC**. Podstawienie w pozycjach *mezo* powoduje zmniejszenie odległości N...N i wzrost siły wiązania wodorowego. Obliczono, że energia tautomeru *cis* 9,10,19,20-tetrametyloporficenu jest, przy uwzględnieniu energii drgań zerowych, o mniej niż 1 kcal/mol wyższa od tautomeru *trans*, a eksperymentalnie zarejestrowano obok pasm formy *trans* również pasma formy *cis* w oscylacyjnie rozdzielczych widmach wzbudzenia fluorescencji.<sup>67</sup> W cząsteczce **PC** możliwy jest również drugi tautomer *cis* ale jego stabilność jest o około 30 kcal/mol mniejsza niż tautomeru *trans*. Tak duża różnica energetyczna uniemożliwia jego obserwację eksperymentalną, ale pokazano iż może on mieć swój udział jako forma pośrednia w mechanizmie bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego w 9,10,19,20-tetrametyloporficenie.<sup>68</sup>

Skrócenie długości wiązań wodorowych w **PC**, w stosunku do **PR**, silnie wpływa zarówno na mechanizm, jak i szybkość procesu tautomerizacji. Obecnie postuluje się, że w **PC** proces tautomerizacji *trans-trans* zachodzi bezpośrednio, bez udziału formy *cis*. Szybkość tego procesu w temperaturze pokojowej dla **PC** wynosi  $5.8 \cdot 10^{11}$  Hz, co jest wartością o prawie 8 rzędów większą niż w **PR**. Proces tautomerizacji w 9-acetoksy pochodnej **PC** zachodzi nawet w temperaturze 20 K.<sup>69</sup> Również w stanie wzbudzonym w **PC**, w przeciwieństwie do **PR**, zachodzi tautomerizacja.<sup>70,71</sup> Badania depolaryzacji widm fluorescencji **PC** i jej alkilowych pochodnych w niskotemperaturowych szklkach dowiodły, iż szybkość tautomerizacji zależy od odległości pomiędzy atomami azotu uczestniczącymi w tworzeniu wiązania wodorowego.

Tak znaczne różnice pomiędzy **PR** i **PC** w reakcji tautomerizacji może tłumaczyć udział tunelowania protonów przez barierę w mechanizmie przeniesienia atomów wodoru w cząsteczce **PC**. Ogromne znaczenie ma tutaj również wpływ niektórych drgań normalnych na barierę i odległość pomiędzy atomami wiązania wodorowego. Wszystkich drgań normalnych, zarówno w cząsteczce **PR** jak i **PC** jest 108. Najbardziej istotne są dwa drgania, w fazie i w przeciwfazie rozciągające wiązania NH. Dla cząsteczki **PC**, do tej pory udało się przypisać do pasm w widmach eksperymentalnych jedynie część drgań.<sup>66</sup> Najważniejsze dwa drgania rozciągające wiązania NH pozostały niezidentyfikowane. Odpowiadające im pasma nie były widoczne w okolicach 3300 cm<sup>-1</sup>, jak to ma miejsce w **PR**.<sup>72</sup> Obliczenia harmoniczne sugerowały, że drganie aktywne w podczerwieni, rozciągające wiązanie NH w przeciwfazie, powinno być najintensywniejsze w całym widmie IR i przesunięte w okolice 2800 cm<sup>-1</sup>, jednak w całym zakresie między 1650-2900 cm<sup>-1</sup> w widmach eksperymentalnych nie znaleziono żadnego silnego pasma.<sup>73</sup> Dowiedziono natomiast, że znaczący wpływ na kinetykę procesu tautomerizacji w **PC** ma drganie zbliżające parami w fazie atomy azotu wzdłuż wiązań wodorowych.<sup>74</sup>

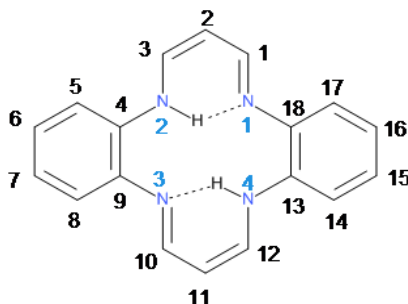
**PC** i jej pochodne mogą znaleźć zastosowanie w podobnym zakresie jak porfiryny, między innymi w katalizie,<sup>75,76</sup> przechowywaniu informacji,<sup>77,78</sup> jako przewodniki molekularne<sup>79,80</sup> i tranzystory.<sup>81</sup> Również w zakresie badań podstawowych porficyny, obok porfiryn, stanowią model do badań podwójnego przeniesienia protonów, zarówno w stanie podstawowym jak i w stanie elektronowo wzbudzonym.<sup>32,63,67,69-71,82-95</sup> Wiele cech fizykochemicznych odróżniających je od porfiryn czyni je jednocześnie lepszymi kandydatami do tych zastosowań. Porficyny mają przesunięte pasma absorpcji w stronę czerwoną widma, gdzie absorpcja skóry i tkanki organicznej jest mniejsza, co jest istotne w przypadku fotodynamicznej terapii. Wykazano, iż pochodne **PC** mogą być bardziej skuteczne w terapii fotodynamicznej niż aktualnie używane środki oparte na porfirynach.<sup>96</sup> Możliwe jest przestrzenne określenie orientacji pojedynczych cząsteczek **PC** na podstawie wzoru przestrzennego ich fluorescencji po wzbudzeniu odpowiednio spolaryzowanymi wiązkami laserowymi.<sup>83</sup>



### 1.2.3. Dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annuleny

5,14-dihydrodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradekan (dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen) (**TAA**), podobnie do porfiryn, posiada wewnętrzną wnękę zbudowaną z czterech atomów azotu, a wewnątrz niej również znajdują się dwa atomy wodoru (Rys. 10). Atomy azotu stanowią narożniki równoległoboku o długościach boków 279 pm i 268 pm i parami uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych.<sup>97,98</sup> Warto zauważyć, że w przypadku **TAA** wiązanie wodorowe tworzone jest wzdłuż dłuższej odległości N···N. Preferencja taka jest uzasadniona tworzeniem pierścienia sześciocłonowego, gdzie kąt NHN jest większy, natomiast gdyby wiązanie tworzyło się wzdłuż krótszego boku pierścienia byłby pięciocłonowy. Podobnie jak w porfirynach, podstawianie mostka etylenowego może powodować znaczne zmiany geometrii cząsteczki, takie jak zmiana stopnia wypłaszczenia makrocyklu, czy wymiarów wnęki.<sup>99</sup> Struktura wnęki cząsteczki **TAA** i tworzonych w niej dwóch wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pozwala na traktowanie jej jako analogu porfiryn. Ze względu na geometrię cząsteczki oraz właściwości spektralne i redoks, **TAA** można traktować jako model hemu,<sup>100</sup> model wielokrotnych wiązań wodorowych w DNA/RNA,<sup>101-103</sup> oraz jako naśladowcę katalazy.<sup>104</sup> Własności te pozwalają również na znalezienie wielu zastosowań **TAA**, między innymi jako materiały przewodzące,<sup>105-108</sup> receptory chiralne,<sup>109</sup> sensory gazów,<sup>110-114</sup> uniwersalne ligandy,<sup>115</sup> oraz w elektrolizie.<sup>116-118</sup>

Ponieważ cząsteczka **TAA** posiada wnękę o wymiarach pośrednich pomiędzy **PR** i **PC**, stanowi ona świetny model ułatwiający badanie i zrozumienie różnic we właściwościach wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych oraz drastycznie różnych szybkości reakcji tautomerizacji i jego



Rysunek 10. Struktura najniższej energetycznie formy tautomerycznej *trans* cząsteczki TAA.

mechanizmu pomiędzy **PC** i **PR**. Tego typu badania były już prowadzone metodą relaksometrii NMR ciała stałego dla dwóch pochodnych **TAA**, dimetylowej (**DTAA**)<sup>119,120</sup> i tetrametylowej (**TTAA**),<sup>121-123</sup> różniących się wymiarami wewnętrznej wnęki. Obie pochodne wykazały inny mechanizm tautomerizacji w fazie krystalicznej: synchroniczny dla **DTAA**, a krok po kroku dla **TTAA**. Badania spektroskopii NMR w funkcji temperatury sugerują, że w temperaturze pokojowej w fazie krystalicznej **TTAA** w około 20% występuje w formie tautomeru *cis*. Również sam **TAA** był badany tą metodą.<sup>124</sup> Wyniki wskazują szybkie niskobarieryne przeniesienie protonu.

## II. Cel pracy

Ogólnym celem pracy są badania relacji pomiędzy strukturą geometryczną a oscylacyjną w elektronowym stanie podstawowym w wybranych porfirynopodobnych związkach makrocyklicznych z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym metodami spektroskopii oscylacyjnych i obliczeniowymi metodami chemii kwantowej.

Szczegółowe cele obejmują:

1. Oznaczenie, na podstawie widm oscylacyjnych, struktur tautomerycznych wybranych związków.
2. Pełne przypisanie pasm w widmach oscylacyjnych **PC** i **TAA** do odpowiadających im drgań normalnych.
3. Przypisanie pasm do odpowiadających im drgań normalnych związanych z wiązaniem wodorowym w wybranych pochodnych **PR**, **PC** i **TAA**.
4. Zbadanie korelacji pomiędzy parametrami geometrycznymi i spektroskopowymi w wybranych porfirynopodobnych związkach makrocyklicznych z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.
5. Rejestracja widm Ramana wzmocnionego na powierzchniach z pojedynczych cząsteczek **PC**.

## III. Metodyka badań

Zbadanie wybranych układów molekularnych wymagało zastosowania szeregu technik i metod fizycznych i fizykochemicznych, głównie oscylacyjnie rozdzielczych metod spektroskopowych i metod obliczeniowych. Poniżej streszczono podstawowe informacje o tych technikach.

### 3.1. Absorpcja w podczerwieni

Promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie podczerwieni obejmuje zakres częstotliwości drgań normalnych w cząsteczkach ( $10 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Promieniowanie elektromagnetyczne z tego zakresu przechodząc przez próbkę badanego związku zostaje selektywnie absorbowane, czemu towarzyszy zmiana energii oscylacyjnej cząsteczek (zmiana oscylacyjnego poziomu kwantowego). Mierząc ilość zaabsorbowanego promieniowania w funkcji jego częstości otrzymuje się widmo z pasmami absorpcyjnymi odpowiadającymi energiom przejść między poziomami oscylacyjnymi w cząsteczkach. Warunkiem absorpcji promieniowania jest zmienność momentu dipolowego cząsteczki w trakcie drgania.

Reguły wyboru dopuszczają jedynie przejścia między sąsiednimi poziomami, z czego wynika, że obserwowane w widmie są głównie tego typu przejścia (tony podstawowe). Przejścia o więcej niż jeden poziom oscylacyjny są zabronione (nadtony, przejścia kombinacyjne i różnicowe). Pasma odpowiadające tym przejściom czasami są widoczne w widmach eksperymentalnych, ale zwykle mają znikomą intensywność.

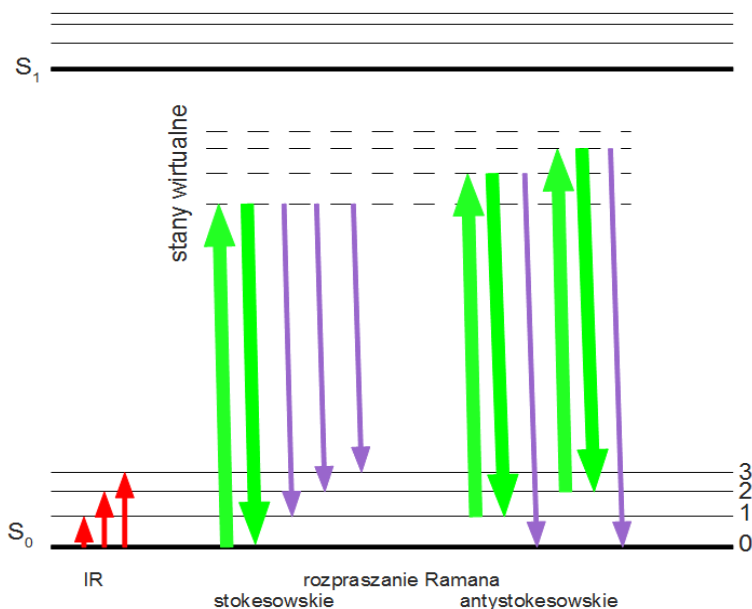
Analiza widm IR pozwala na identyfikację ilościową i jakościową związków chemicznych. Charakterystyczne rejony występowania pasm odpowiadających drganiom grup funkcyjnych umożliwiają strukturalną identyfikację cząsteczek oraz badanie wewnątrz- i międzycząsteczkowego oddziaływania między nimi. Powstanie wiązania wodorowego wpływa na częstotliwość drgań atomów zaangażowanych w tworzenie tego wiązania. Są to głównie drgania: rozciągające wiązanie XH, zginające je w płaszczyźnie wiązania i poza nią oraz drgania modyfikujące odległość i geometrię ciężkich

atomów wiązania wodorowego. Przy czym, najczulsze jest drganie rozciągające, którego pasmo znacznie przesuwają się w stronę niższych energii (nawet o kilkaset  $\text{cm}^{-1}$ ), ulega poszerzeniu, a jego integralna intensywność rośnie.

### 3.2. Rozpraszanie Ramana

Efekt Ramana jest wynikiem nieelastycznego rozpraszania światła, które w oddziaływaniu z materią wymienia z nią energię. Zjawisko to przewidział i jako pierwszy opisał teoretycznie Smékal w roku 1923,<sup>125</sup> a po raz pierwszy eksperymentalnie zademonstrował Raman w 1928 roku.<sup>126</sup> Proces rozpraszania Ramana jest bardzo mało efektywny i ulega mu jedynie znikoma część rozproszonych fotonów (poniżej  $10^{-6}$ ). Większość rozproszonego promieniowania nie zmienia w wyniku tego procesu energii. Rozpraszanie takie nosi nazwę rozpraszania Rayleigha.<sup>127,128</sup>

W wyniku rozpraszania Ramana fotony mogą zyskiwać energię lub ją tracić (rozpraszanie antystokesowskie i stokesowskie). Przy rozpraszaniu na cząsteczkach chemicznych wartości tych zmian odpowiadają kwantom energii zmieniającym stan oscylacyjny lub rotacyjny (jedynie w gazach) cząsteczki. Rozpraszanie monochromatycznego światła i rejestracja zmian energii promieniowania rozproszonego ramanowsko w postaci widma przesunięć



Rysunek 11. Schemat rozpraszania Rayleigha, Ramana i absorpcji w podczerwieni na diagramie Jabłońskiego. Strzałki oznaczają przejścia między stanami w wyniku absorpcji lub emisji fotonu.

energii fotonów rozproszonych w stosunku do pasma promieniowania wzbudzającego pozwala na próbkowanie odległości energetycznych pomiędzy oscylacyjnymi (i rotacyjnymi w przypadku gazów) poziomami energetycznymi w cząsteczkach. Sam proces rozpraszania polega na absorpcji fotonu i jednoczesnej jego emisji przez cząsteczkę. Absorpcja zachodzi do nieistniejącego w rzeczywistości, wirtualnego stanu energetycznego cząsteczki. Diagram na rysunku 11 przedstawia schematycznie proces rozpraszania Ramana i Rayleigha.

Pojawienie się pasm w widmie Ramana opisuje reguła wyboru, która głosi, że w widmie Ramana pojawiają się pasma odpowiadające tylko tym drganiom, w których zmienia się polaryzowalność w taki sposób, że nie ma ona ekstremum w położeniu równowagowym. Natomiast intensywność pasm jest proporcjonalna do natężenia wiązki wzbudzenia, odwrotności czwartej potęgi jej długości fali oraz wielkości tensora polaryzowalności odpowiadającego mu drgania.

Ponieważ energia pasm w widmach Ramana określona jest względem energii promieniowania wzbudzającego, promieniowanie wzbudzające musi być monochromatyczne, aby można było zaobserwować nawet nieznaczne przesunięcia w widmie. W interakcję z cząsteczką wchodzi tylko jeden foton na około 10 milionów, więc do wzbudzenia konieczne jest stosowanie bardzo silnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego. Wymogi te doskonale spełniają lasery. Ponieważ intensywność rozproszenia jest wprost proporcjonalna do czwartej potęgi częstotliwości promieniowania, dlatego, o ile to możliwe, warto stosować lasery o możliwie krótkich długościach fali.

W praktyce wybór optymalnej długości fali wzbudzenia wiąże się z charakterystyką spektralną badanych cząsteczek. Wzbudzenie w pasmie absorpcji może prowadzić do interferencji sygnału Ramana z fluorescencją, a także, ze względu na duże natężenie promieniowania wzbudzającego, powodować dekompozycję próbki. Z drugiej strony wzbudzenie długościami fali w rejonie pasma absorpcji lub w jego okolicach powoduje drastyczny wzrost prawdopodobieństwa rozpraszania Ramana (nawet do  $10^6$  razy) i tym samym ułatwia rejestrację widma Ramana. Efekt wzmocnienia wiąże się z pokrywaniem się poziomu wirtualnego z rzeczywistym elektronowym poziomem energetycznym w cząsteczce (rezonans z przejściem elektronowym), stąd zjawisko to nosi nazwę rezonansowego rozpraszania Ramana. Względne

intensywności pasm w widmie rezonansowego i nierezonansowego rozpraszania Ramana mogą istotnie różnić się od siebie.

Spektroskopia Ramana i spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni uzupełniają się wzajemnie. Pasma w widmach obu typów leżą w tych samych położeniach, ale charakteryzują się różnymi intensywnościami względny. Szczególnie w przypadku cząsteczek posiadających środek inwersji, w których część drgań normalnych aktywna w widmach podczerwieni jest wzbroniona w widmach Ramana i odwrotnie. W badaniach wiązania wodorowego, wiązanie XH uczestniczące w tworzeniu mostka wodorowego jest zwykle silnie spolaryzowane, z czego wynika mała zmiana polaryzowalności podczas drgania rozciągającego to wiązanie i mała intensywność odpowiadającego mu pasma w widmie Ramana.

### 3.2.1. SERS

Zjawisko powierzchniowo wzmocnionego rozpraszania Ramana (SERS, ang. *Surface-Enhanced Raman Scattering*) zostało po raz pierwszy zaobserwowane w roku 1974 przez Fleischmanna podczas rejestracji anomalnie dużego sygnału Ramana pirydyny na powierzchni srebrnej elektrody.<sup>129</sup> Dwa lata później zaproponowano, niezależnie przez dwie grupy, iż wyjaśnienia tego zjawiska może być związane z rozwinięciem powierzchni elektrody. Jeanmaire i van Duyne wskazali efekt elektromagnetyczny,<sup>130</sup> a Albrecht i Creighton zasugerowali wyjaśnienie oparte na mechanizmie chemicznym związanym z przeniesieniem ładunku pomiędzy cząsteczką i metalicznym podłożem.<sup>131</sup> Dokładny mechanizm wzmocnienia oraz jego wielkość jest ciągle kwestią dyskusyjną, jednak ogólnie przyjęto, iż efekt wzmocnienia może być powodowany poprzez dwa mechanizmy: chemiczny i elektromagnetyczny.<sup>132-134</sup>

Teoria elektromagnetyczna wskazuje, iż podczas rejestracji widm Ramana na chropowatych powierzchniach metali lub nanoobjektach metalicznych promieniowanie elektromagnetyczne może indukować oscylacje gazu elektronowego, zwane plazmonami. Ze względu na duży przekrój czynny plazmonów na oddziaływanie z promieniowaniem elektromagnetycznym, nanostruktury metaliczne zachowują się jak efektywne anteny optyczne wychytujące promieniowanie elektromagnetyczne i koncentrujące je, w zależności od wielkości obiektów metalicznych, do obszarów dziesiątków lub nawet pojedynczych nanometrów. To lokalne wzmocnienie pola

elektromagnetycznego jest odpowiedzialne za anomalne zmiany przekrojów czynnych cząsteczek organicznych znajdujących się w tak specyficznym otoczeniu na interakcję z promieniowaniem elektromagnetycznym i zjawiska takie jak SERS, wzmocnienie absorpcji i luminescencji.

Zgodnie z teorią elektromagnetyczną wielkość wzmocnienia nie powinna zależeć od rodzaju cząsteczki organicznej. Według teorii chemicznej wzmocnienie sygnału Ramana jest wynikiem oddziaływania orbitali cząsteczki chemicznej z pasmami przewodzenia metalu i z przeniesieniem ładunku pomiędzy nimi. Zjawisko takie jest możliwe tylko dla cząsteczek chemisorbowanych na powierzchni metalu, a wartość wzmocnienia według tej teorii powinna silnie zależeć od badanego związku chemicznego.

Współczynnik wzmocnienia jest zdefiniowany jako stosunek intensywności pasm w widmach SERS i Ramana, z uwzględnieniem liczby cząsteczek wnoszących wkład w rejestrowane w obu pomiarach intensywności. Jego wartość zależy od materiału, kształtu i wielkości nanostruktur metalicznych, a także od własności ich otoczenia i własności samej cząsteczki chemicznej. Maksymalna wartość współczynnika wzmocnienia jest ciągle tematem sporów, a wartości literaturowe zawierają się między  $10^{10}$  a  $10^{14}$ .<sup>135</sup> Tak duże wzmocnienia sygnału Ramana pozwalają na rejestrację widm z pojedynczej cząsteczki.<sup>136-138</sup>

Oddziaływanie cząsteczki z powierzchnią metalu i jej orientacja względem linii sił pola elektromagnetycznego mogą prowadzić, między innymi poprzez zaburzenie jej symetrii, do zmiany względnych intensywności pasm.<sup>139</sup> Pasma odpowiadające drganiom normalnym, których kierunki są zgodne z kierunkiem linii sił pola elektromagnetycznego (najczęściej prostopadłe do powierzchni metalu) mogą ulegać większym wzmocnieniom niż pasma drgań o kierunkach do nich ortogonalnych. W ekstremalnych przypadkach ujawniać mogą się pasma o zerowych intensywnościach w normalnych widmach Ramana lub wręcz zabronione ze względu na symetrię cząsteczki.

### 3.2.2. Spektroskopia SERS pojedynczych cząsteczek

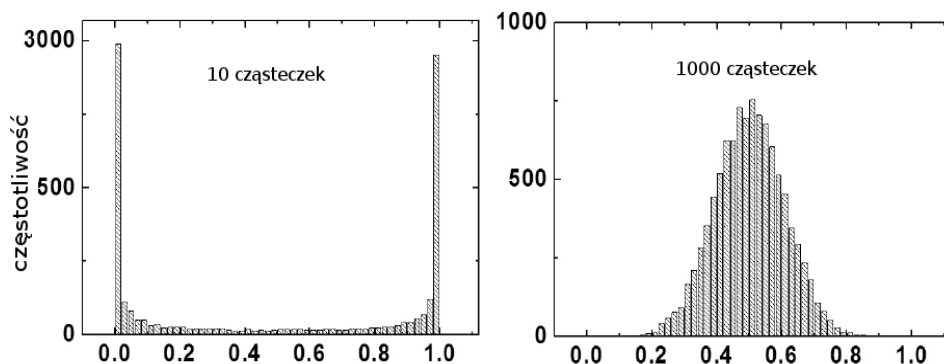
Pierwszej eksperymentalnej rejestracji widm SERS z pojedynczej cząsteczki (SM-SERS, ang. *Single-Molecule SERS*) dokonano w 1997 roku.<sup>136,137</sup> Pomimo, iż od tej pory minęło już 15 lat, ciągle jest to technika trudna i jedynie



w kilku laboratoriach na świecie jest ona wykorzystywana w badaniach fizykochemicznych. W przeciwieństwie do samej techniki SERS, gdzie ogromna ilość nowych materiałów, podłoży i nanocząstek jest badanych i sprawdzanych pod kątem optymalizacji do rutynowych pomiarów, wciąż znaczącym osiągnięciem jest już sama rejestracja widma SERS z pojedynczej cząsteczki.

Podstawowym najczęściej stosowanym w literaturze kryterium, w celu udowodnienia, że widma pochodzą rzeczywiście z jednej cząsteczki, jest kryterium stężeniowe.<sup>140</sup> Przyjmuje się zwykle wymóg, aby jednocześnie w rejestrowanym jednocześnie obszarze (powierzchni, objętości) statystycznie znajdowała się nie więcej niż jedna cząsteczka. W przypadku pomiarów próbek suchych (na powierzchniach), gdzie możliwa jest obserwacja zmian widma Ramana w czasie, zaadoptowano ze spektroskopii fluorescencyjnej pojedynczych cząsteczek kryterium, według którego dowodem na to że widmo pochodzi z pojedynczej cząsteczki jest jego „migotanie” i „wypalenie” po pewnym czasie. Jest to wypalenie nieodwracalne, w przeciwieństwie do podobnego zjawiska obserwowanego w przypadku pomiarów fluorescencji z pojedynczych cząsteczek, gdzie po wzbudzeniu cząsteczka ma możliwość przejścia do długo żyjącego stanu ciemnego, z którego po pewnym czasie może ona powrócić do stanu podstawowego. W przypadku wzbudzenia widma Ramana taka możliwość nie istnieje. Dlatego w ewolucji widm SM-SERS nie obserwuje się ponownego pojawiania się sygnału po jego wygaśnięciu. Zawsze obserwowana jest natomiast, niekiedy bardzo silna, fluktuacja intensywności całego widma, jak również względnych intensywności poszczególnych pasm w widmie.<sup>141-144</sup>

Najbardziej wiarygodną stosowaną obecnie metodą udowadniania, że zarejestrowane widma są widmami SM-SERS jest metoda dwuanalitowa.<sup>145-149</sup> Polega ona na stosowaniu, jako analizowanej substancji, równomolowej mieszaniny dwóch składników różniących się widmami. Mogą to być dwa różne związki chemiczne, najlepiej o zbliżonych właściwościach spektralnych, lub dwa izotopologi tego samego związku. Jest to metoda statystyczna. Opiera się ona na spostrzeżeniu, że dla dużych stężeń równomolowej mieszaniny dwuskładnikowej rejestrowane widma są sumą widm składników w stosunku 1:1. Zmniejszanie całkowitego stężenia mieszaniny powoduje coraz większą separację przestrzenną cząsteczek jej składników. Przy bardzo dużych rozcieńczeniach, cząsteczki obu składników są



Rysunek 12: Histogramy względnych wkładów sygnału jednego składnika binarnej mieszaniny do całkowitego rejestrowanego sygnału dla 10 (z lewej) i 1000 cząsteczek. Rysunek zaadoptowany z publikacji<sup>149</sup>.

od siebie oddalone tak bardzo, iż prawdopodobieństwo znalezienia się przynajmniej dwóch z nich (takich samych czy różnych) w rejestrowanym obszarze jest znikomo małe (Rys. 12).

W porównaniu z widmami SERS, które są uśrednionym widmem z różnymi wkładami wielu cząsteczek analitu znajdujących się w wielu różnych mikrootoczeniach, widma SM-SERS z definicji dotyczą jedynie jednej cząsteczki. Przy założeniu, że cząsteczka ta nie zmienia swego położenia i orientacji w czasie, otrzymane widmo powinno charakteryzować się węższymi szerokościami połówkowymi pasm. Natomiast widma odpowiadające różnym pojedynczym cząsteczkom mogą różnić się nieznacznie szerokością i położeniami pasm. Różnice te mogą wynikać z różnych mikrootoczeń cząsteczki (np. jej orientacji względem powierzchni)<sup>139</sup> lub z różnego składu izotopowego jej atomów.<sup>150</sup>

### 3.3. Nieelastyczne rozpraszanie neutronów

Zjawisko nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS, ang. *Inelastic Neutron Scattering*), polega na rozpraszaniu neutronów przez zderzenia z jądrami atomowymi, w wyniku których może dochodzić do wymiany energii kinetycznej między nimi.<sup>151</sup> Zmiany energii neutronów odpowiadają zmianie energii oscylacji atomu w kryształach lub cząsteczce. Spektroskopia INS polega na rejestracji natężenia strumienia neutronów w funkcji zmiany ich energii po przejściu przez badaną próbkę. W efekcie otrzymujemy informację, analogiczną

do spektroskopii Ramana i IR, o energiach przejść oscylacyjnych. W spektroskopii INS wszystkie przejścia są dozwolone i wszystkie mogą być obserwowane w postaci pasm na widmie. Intensywności pasm zależą od amplitud wychyleń atomów podczas drgania oraz przekroju czynnego jąder atomów biorących w nim udział. Szczególnie dużym przekrojem czynnym na rozpraszanie neutronów charakteryzują się protony (jądra wodoru). O około rzędu mniej efektywnie rozpraszają deuterony i inne ciężkie jądra atomowe. Oznacza to, że drgania atomów wodoru (w tym tych biorących udział w wiązaniu wodorowym) mają duże intensywności pasm w widmach INS.

### 3.4. Niskotemperaturowe matryce z gazów szlachetnych

Technika niskotemperaturowej izolacji molekuł pochodzi z pierwszej połowy dwudziestego wieku, kiedy to zaczęto eksperymentować z izolowaniem molekuł w niskotemperaturowych szklach organicznych. W tej postaci, w jakiej obecnie jest stosowana, technika izolacji matrycowej została zaproponowana przez Normana i Portera<sup>152</sup> oraz Pimentela<sup>153</sup> i rozwinięta w latach pięćdziesiątych XX wieku przez Pimentela.<sup>154</sup> Właśnie Pimentel jako pierwszy zaczął używać tej techniki w badaniach wiązań wodorowych.<sup>155,156</sup>

Izolacja matrycowa jest techniką eksperymentalną stosowaną w chemii i fizyce do pułapkowania cząsteczek, atomów, rodników lub jonów w niereaktywnej matrycy. Materiałem pułapkującym są zwykle zamrożone substancje niereagujące chemicznie i słabo oddziałujące fizycznie z substancją izolowaną. Najczęściej stosowanymi substancjami pułapkującymi są wymrożone do temperatur poniżej 10 K gazy szlachetne (argon, ksenon, krypton, neon) oraz azot. Wykorzystywane są również mniej neutralne substancje, takie jak np. woda, metan, wodór, lekkie węglowodory alifatyczne. W ogólnym przypadku możliwe jest stosowanie dowolnej substancji przezroczystej w wymaganym zakresie spektralnym. Pułapkowane cząsteczki są od siebie odizolowane. Typowy stosunek liczebności cząsteczek izolowanych do izolujących wynosi zwykle od 1:100 do 1:10000, a brak silnych oddziaływań z materiałem pułapkującym tworzy w przybliżeniu warunki zbliżone do próżni. Izolowane w matrycy substancje można badać wieloma technikami spektroskopowymi. Ze względu na możliwość kontrolowania temperatury matrycy, a przez to pośrednio mobilności izolowanych w niej cząsteczek,

wykorzystuje się ją również jako swoisty reaktor, pozwalający otrzymać i badać bardzo reaktywne substancje (np. rodniki).

Z punktu widzenia spektroskopii oscylacyjnej niskotemperaturowe matryce zapewniają wzajemną izolację cząsteczek. Pozwala to unikać i kontrolować zaburzenia widm spowodowane oddziaływaniem molekuly z innymi cząsteczkami silnie z nią oddziałującymi np. poprzez tworzenie międzycząsteczkowego wiązania wodorowego. Gazy matrycowe takie jak jednoatomowe gazy szlachetne krystalizują, tworząc proste komórki elementarne. Zatem możliwa jest niezbyt duża liczba mikrootoczeń. W połączeniu z bardzo niską temperaturą, kiedy jedynie najniższe stany elektronowe i oscylacyjne w cząsteczce są obsadzone, technika ta pozwala uzyskiwać proste widma z dobrze wykształconymi pasmami oscylacyjnymi. Struktura oscylacyjna widoczna jest zarówno w widmach absorpcji w podczerwieni i rozpraszania Ramana, jak również w widmach elektronowych (absorpcja UV/VIS, fluorescencja, fosforescencja i widma wzbudzenia).

### 3.5. Metody obliczeniowe DFT

Obliczeniowe metody oparte na teorii funkcjonału gęstości (DFT, ang. *Density Functional Theory*) pozwalają na modelowania struktury i właściwości kwantowo-mechanicznych cząsteczek chemicznych i kryształów. Metody te są alternatywą metod bazujących na funkcjach falowych. Teoria DFT opiera się na dwóch twierdzeniach Hohenberga-Kohna,<sup>157</sup> które mówią, iż: (1) dla niezdegenerowanego stanu podstawowego energia układu jest jednoznacznie określona przez jego gęstość elektronową, co znaczy że energia układu jest funkcjonałem gęstości elektronowej; (2) dla próbnych energii stanu podstawowego minimum energii występuje dla dokładnej gęstości elektronowej tego stanu. Praktyczna realizacja teorii funkcjonałów gęstości opiera się na metodzie Kohna-Shama,<sup>158</sup> polegającej na zastąpieniu oddziaływań pomiędzy elektronami koncepcją wzajemnie nieoddziałujących, ale oddziałujących z jądrami i polem zewnętrznym elektronów, poruszających się w efektywnym potencjale. Zabieg ten pozwala uniknąć problemu wielu oddziałujących ze sobą ciał. Jednocześnie taki potencjał efektywny zawiera w sobie zarówno oddziaływania dwuelektronowe (korelację kulombowską) jak i korelację wymienną (statystyczną). Kluczowy jest wybór tego potencjału w taki sposób

aby gęstość nieoddziałujących elektronów dokładnie odwzorowywała gęstość rzeczywistego układu w stanie podstawowym.

Główną zaletą metod DFT jest czas obliczeń, który porównywalny jest z czasem obliczeń metodą Hartree-Focka, tak więc ta sama moc obliczeniowa komputera pozwala na uzyskanie dokładniejszych wyników w tym samym czasie. Natomiast istotnym zagadnieniem jest dobór odpowiedniej metody do konkretnych potrzeb. Główne rodzaje metod obliczeniowych DFT to LDA (ang. *Local Density Approximation*) traktująca układ jako jednorodny gaz elektronowy, NLDA (ang. *non-Local Density Approximation*) uwzględniająca nielokalność, GC (ang. *Gradient Corrected*) czyli metody przybliżeń gradientowych oraz metody hybrydowe, które zawierają (jako składową) również metodę Hartree-Focka. Jednym z najczęściej stosowanych funkcjonałów w symulacjach cząsteczek organicznych jest funkcjonał hybrydowy B3LYP.<sup>159,160</sup>

## IV. Eksperymenty i reagenty

### 4.1. Odczynniki i przygotowanie próbek do pomiarów

#### 4.1.1. Rozpuszczalniki i reagenty

W pomiarach spektralnych (absorpcji w zakresie UV/VIS, absorpcji w zakresie podczerwieni, fluorescencji i rozpraszania Ramana) używano następujących rozpuszczalników o czystości spektroskopowej: CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, metanol, etanol, benzen, toluen. Wszystkie używane do deuterowania i krystalizacji rozpuszczalniki i odczynniki pochodziły z firmy Merck i stosowane były bez dodatkowego oczyszczania. Woda używana do syntezy nanocząstek charakteryzowała się wysoką czystością i oporem powyżej 12 MΩ/cm.

#### 4.1.2. Badane związki

PC została zsyntetyzowana przez Zakład Doświadczalny *Chemipan* metodą opracowaną przez N. Urbańską.<sup>161</sup> W razie potrzeby PC była dodatkowo oczyszczana z użyciem wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej lub przez resublimację. Wymianę protonów wewnątrz wnęki cząsteczki PC na deuterony przeprowadzono poprzez rozpuszczenie związku w deuterowanym chloroformie, a następnie dodanie do niego podobnej objętości deuterowanego alkoholu metylowego lub etylowego. Uzyskana mieszanina była podgrzewana do temperatury 50 °C przez co najmniej godzinę, po czym rozpuszczalniki odparowano pod próżnią i wysuszono. Perdeuterowany izotopolog **PC-d<sub>12</sub>** (zdeuterowane wszystkie atomy wodoru na obwodzie cząsteczki) uzyskano, rozpuszczając związek w 70 % deuterowanym kwasie siarkowym(VI). Następnie roztwór ten grzano przez 24 godziny w temperaturze 160 °C. Po wystudzeniu mieszaninę zneutralizowano deuterowanym roztworem wodorotlenku sodu i wyekstrahowano z użyciem chloroformu. Fazę organiczną odparowano, przemyto wodą, metanolem i ponownie wysuszono. Czystość produktu oraz stopień zdeuterowania sprawdzono spektrometrią masową

i NMR. Uzyskany suchy produkt w ponad 90 % zawierał izotopolog **PC-d<sub>12</sub>**. Pozostałe kilka procent stanowiła głównie mieszanina różnych izotopologów **PC-d<sub>11</sub>** i **PC-d<sub>10</sub>**.

**TAA** został zsyntetyzowany przez prof. J. Eilmes z Uniwersytetu Jagiellońskiego, natomiast jego pochodne **DMTAA** i **TMTAA** otrzymano od prof. H. H. Limbacha z Freie Universität Berlin. Deuterację wodorów wewnątrz wnęki przeprowadzono, rozpuszczając **TAA** lub jego pochodne w toluenie i dodając do tego roztworu taką samą objętość zdeuterowanego metanolu. Następnie mieszaninę wygrzewano w temperaturze 50 °C przez godzinę, odparowano i wysuszono pod próżnią.

Związki **DP1** i **DP2** pochodziły z laboratorium prof. M. Sengego ze School of Chemistry, SFI Tetrapyrrole Laboratory, Trinity College Dublin. Deuterowanie wodorów wewnątrz wnęki cząsteczki przeprowadzono metodą analogiczną jak w przypadku pochodnych **TAA**.

### **4.1.3. Przygotowanie koloidów srebra i złota oraz podłoży do SERS**

Pomiary SERS wykonywane były w roztworze z użyciem koloidów srebra lub złota oraz na suchych powierzchniach szkła i krzemu pokrytych nanocząstkami odparowanymi z tych koloidów. Kuliste nanocząstki srebra o średnicach 20 – 50 nm uzyskano poprzez redukcję azotanu srebra chlorowodorkiem hydroksyloaminy ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) w roztworze wodnym.<sup>162</sup> Zmieniając proporcje reagentów można było wpływać na średnią wielkość nanocząstek oraz dystrybucję ich rozmiarów. Reakcja przebiegała dosyć gwałtownie, z czego wynikała najprawdopodobniej jej czułość na nieznaczne zmiany warunków (np. szybkość mieszania reagentów), co w efekcie prowadziło do jej niezbyt dużej powtarzalności. Mniejsze nanocząstki o wymiarach 5 – 20 nm uzyskano metodą redukcji  $\text{NaBH}_4$  w temperaturze 0 °C (łaznia lodowo-wodna).<sup>163</sup>

Nanocząstki złota o średnicach około 5 nm uzyskano poprzez redukcję cytrynianem sodu kwasu tetrachlorozłotowego (III) ( $\text{HAuCl}_4$ ).<sup>164</sup> Otrzymany koloid wykorzystano jako źródło zarodków, które dodawano w niewielkich ilościach do mieszaniny reakcyjnej kwasu tetrachlorozłotowego (III) i chlorowodoru hydroksyloaminy. Powtarzając ten etap kolejno z użyciem jako zarodków nanocząstek z poprzedniego etapu, otrzymano koloidy o wielkościach

nanocząstek do 120 nm. Kolejną metodą otrzymywania koloidów złota było zastosowanie metody ablacji laserowej w roztworze.<sup>165</sup> Metoda ta polegała na impulsowym naświetlaniu laserem ekscymerowym (308 nm, 10 – 90 mJ w impulsie) złotej płytki (Au 99,99 %; Aldrich) zanurzonej w kuwecie z wodą. Uzyskane tą metodą nanocząstki charakteryzowały się bardzo dużą czystością chemiczną, ze względu na brak użycia jakichkolwiek substancji chemicznych. Wszystkie otrzymane koloidy scharakteryzowano poprzez pomiary widm ekstynkcji, a dla wybranych dodatkowo zmierzono wielkość nanocząstek z użyciem mikroskopu sił atomowych (Ntegra, NT-MDT), po uprzednim ich osadzeniu na powierzchni szkła lub krzemu.

Suche podłoża do pomiarów SERS oraz pomiarów widm SERS z pojedynczych cząsteczek otrzymane zostały z przygotowanych wcześniej koloidów poprzez naniesienie niewielkiej ilości koloidu na powierzchnię szkła, kwarcu lub krzemu i jej odparowanie. Powierzchnie te wcześniej zostały dokładnie oczyszczone poprzez kąpiele kolejno w chloroformie, metanolu, wodzie, świeżo przygotowanym roztworze „piranii” (mieszanka 1:1 – 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i jeszcze raz w wodzie. Na tak przygotowane podłoża naniesiono kroplę (ok. 50 mm<sup>3</sup>) etanolowego roztworu PC o stężeniach w zakresie około 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-7</sup> mol/dm<sup>3</sup> dla pomiarów SERS oraz 10<sup>-9</sup> – 10<sup>-11</sup> dla pomiarów SERS z pojedynczych cząsteczek.

#### **4.1.4. Przygotowanie próbek do pomiarów widm IR**

Pomiary widm absorpcji w podczerwieni w zakresie 400 – 4000 cm<sup>-1</sup> wykonywano dla próbek w postaci pastylek z KBr lub w postaci cienkich warstw. Pastylki uzyskiwano poprzez wymieszanie w proporcji 1:100 i sprasowanie razem z suchym KBr. Proszek KBr był wcześniej prażony przez kilka godzin w temperaturze powyżej 200 °C. Do pomiarów widm IR w zakresie 70 – 400 cm<sup>-1</sup> wykonano pastylki z polietylenu. Cienkie warstwy tworzone były poprzez odparowanie na okienku z KBr, CsI lub ZnSe kropli stężonego roztworu badanej substancji w chloroformie lub toluenie.

## **4.2. Przygotowanie matryc**

Do przygotowania matryc niskotemperaturowych używano kriostatu



CSW-202N Advanced Research Systems oraz systemu próżniowego. Matryce do pomiarów absorpcji i luminescencji w zakresie UV/VIS przygotowywano na okienku kwarcowym lub szafirowym, natomiast do pomiarów widm IR i Ramana używano okienek KBr i CsI. Przez specjalną szklaną rurkę wyposażoną w grzałkę elektryczną przepuszczano strumień gazu (Ar, Xe, Ne, metan, azot), jednocześnie podgrzewając rurkę z deponowanym związkiem. Sublimujące pary związku tworzyły mieszaninę z przepływającym gazem i resublimowały razem z nim na powierzchni zimnego okienka kriostatu tworząc stały roztwór o stosunku substancji badanej do gazu matrycowego rzędu 1/10000 lub 1/100, odpowiednio dla badań UV/VIS lub IR/Ramana. Temperatury sublimacji, temperatury depozycji, przepływu oraz oszacowane stosunki matrycowe zostały zestawione w tabeli 1. Szybkość depozycji związku była kontrolowana w trakcie napyłania poprzez cykliczne pomiary widm absorpcji UV/VIS lub IR. Na początku i na końcu depozycji matrycy deponowano cienką warstwę samego gazu, co zapobiegało pojawianiu się cząsteczek badanej substancji na granicy faz okienko-matryca i matryca-próżnia, gdzie inne otoczenie badanych molekuł mogłoby wpływać na charakterystykę ich widm.

Tabela 1. Temperatury depozycji matrycowej badanych związków chemicznych.

Gaz	Standardowe temperatury depozycji [K]
Ar	25
Xe	65
Ne	5
N <sub>2</sub>	20
CH <sub>4</sub>	100

### 4.3. Pomiary absorpcji elektronowej UV/VIS

Widma absorpcji elektronowej w zakresie UV/VIS zostały zarejestrowane na dwuwiązkowym spektrometrze Shimadzu UV 3100 z rozdzielczością spektralną 1 nm lub lepszą.

#### 4.4. Pomiary absorpcji w zakresie podczerwieni

Widma absorpcji w podczerwieni w zakresie  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  zarejestrowano na spektrometrach fourierowskich (FTIR) Nicolet Magna 560 (wyposażonym w detektor MCT/B chłodzony ciekłym azotem) i/lub Nicolet 170SX (wyposażonym w detektory MCT i InSb chłodzone ciekłym azotem). Do rejestracji widm absorpcji w zakresie  $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$  użyto fourierowskiego spektrometru Nicolet 20F wyposażonego w pracujący w temperaturze pokojowej detektor TGS. Wszystkie widma rejestrowano z rozdzielczością spektralną  $2 \text{ cm}^{-1}$  lub lepszą.

#### 4.5. Pomiary widm Ramana i SERS

Pomiary widm rozpraszania Ramana, rezonansowego rozpraszania Ramana oraz widm Ramana wzmocnionego na powierzchniach (SERS – ang. Surface-Enhanced Raman Scattering) wykonano z użyciem mikroskopowego systemu Renishaw InVia. Podstawowe parametry techniczne oraz wyposażenie mikroskopu to:

- jednostopniowy spektrograf Renishaw InVia, długość ogniskowej 250 mm, jasność  $> 30 \%$ , maksymalna rozdzielczość  $1 \text{ cm}^{-1}$ ;
- mikroskop optyczny Leica Research Grade;
- laser He-Cd 325 nm;
- laser  $\text{Ar}^+$  514 nm;
- laser He-Ne 633 nm;
- laser diodowy 785 nm;
- zestaw czterech krawędziowych filtrów dielektrycznych umożliwiających rejestrację widm Ramana z przesunięciem od  $30 \text{ cm}^{-1}$  dla linii lasera 514 nm,  $200 \text{ cm}^{-1}$  dla linii 325 nm oraz  $100 \text{ cm}^{-1}$  dla pozostałych linii laserowych;
- holograficzne siatki dyspersyjne 600, 1200, 1800 (VIS) oraz 2400 l/mm (UV);
- obiektywy dla zakresu widzialnego o powiększeniach  $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 50$ ,  $\times 100$ , obiektywy zoptymalizowane do pracy w zakresie UV  $\times 15$  i  $\times 40$  oraz obiektywy długoogniskowe (LWD – ang. *Long Working Distance*)

- o długościach ogniskowych 15, 30 i 60 mm;
- o zautomatyzowany stolik mikroskopowy XYZ o minimalnym kroku wynoszącym 100 nm w płaszczyźnie XY oraz 200 nm w osi Z;
- o detektor CCD RenCAM 1024 × 256 pikseli, chłodzony termoelektrycznie (moduł Peltiera) do temperatury -70 °C, zakres roboczy 200 – 1000 nm,
- o komora klimatyczno-temperaturowa Linkam TMS 600, o zakresie temperatur pracy od -190 °C do +600 °C, dokładność nastawu temperatury 0,1 °C;
- o zestaw soczewek optymalizujących pracę w zakresie UV i VIS;
- o oprogramowanie umożliwiające automatyczne sterowanie systemem i rejestrację widm w postaci cyfrowej.

Do pomiarów widm Ramana w wysokich i niskich temperaturach użyto komory klimatyczno-temperaturowej Linkam TMS 600 (zakres temperatur pracy od -190 °C do 600 °C, dokładność nastawu temperatury 0,1 °C) lub kriostatu CSW-202N Advanced Research Systems. Pomiarów roztworów wykonano w kuwecie kwarcowej z użyciem przystawki makro.

Część pomiarów widm rozpraszania Ramana i SERS wykonano na układzie zestawionym z podwójnego monochromatora Bentham DTc300v, fotopowielacza R636-10 Hamamatsu chłodzonego wodą oraz przystawki kolimującej rozproszone promieniowanie konstrukcji doc. Jana Jasnego. Jako źródło monochromatycznego światła używane były lasery argonowe Innova 150 i Ila 120 wyposażone w separator linii lasera konstrukcji doc. Jana Jasnego. Układ ten pozwalał uzyskać linie 467, 488 oraz 514,5 nm.

## 4.6. Pomiarów nieelastycznego rozpraszania neutronów

Pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów zostały wykonane w Instytucie Lauego-Langevina w Grenoble (Francja). Widma INS zarejestrowano na dwóch spektrometrach. Widma w zakresie niskich częstotliwości (do około 700 cm<sup>-1</sup>) wykonano na spektrometrze czasu przelotu neutronów termicznych IN4.<sup>166</sup> Do wyselekcjonowania z wiązki neutronów o odpowiadającej im długości fali 0,9 Å (E = 100 meV) użyto monochromatora Cu220. Natomiast do selekcji wiązki o długości fali 2,7 Å (E = 11 meV) użyty został monochromator z pirolitycznego grafitu pozwalający na pomiary

z rozdzielczością około 1 meV i pomiary widma antystokesowskiego rozpraszania w zakresie do około 50 meV. Pomiary widm rozpraszania wykonano w funkcji temperatury w zakresach od 10 do 300 K, w przypadku widm stokesowskich i 150 do 300 K dla widm antystokesowskich.

Widma INS w zakresie energii 30 do 500 meV zmierzono na spektrometrze IN1 z odwróconą geometrią.<sup>167</sup> Widma otrzymano poprzez skanowanie energii neutronowej wiązki przychodzącej, zmieniając kąt odbicia od kryształu monochromatora Cu220. Zarejestrowano widma w temperaturach 10 i 200 K.

Próbka około 500 mg związku w postaci proszku (**PC-d<sub>0</sub>**, **PC-d<sub>2</sub>** lub **PC-d<sub>12</sub>**) umieszczona była w kieszonce z folii aluminiowej o wymiarach 3 x 4 cm i grubości około 1 mm. Wstępną obróbkę uzyskanych widm wykonano z użyciem programu LAMP.<sup>168</sup>

## 4.7. Obliczenia DFT i *ab initio*

Obliczenia metodami chemii kwantowej wykonano z użyciem pakietów oprogramowania NWChem,<sup>169</sup> Gaussian 03,<sup>170</sup> Gaussian 09<sup>170</sup> i Gamess US.<sup>171</sup> Optymalizację geometrii stanu podstawowego cząsteczek, przesunięcia chemiczne <sup>1</sup>H, jak i obliczenie częstości drgań wykonano z użyciem metod DFT z funkcjonałem korelacji Lee, Yanga i Parra (B3LYP)<sup>158,159</sup> oraz funkcjami bazy 6-31G(d,p) lub większymi. Zoptymalizowane geometrie nie zawierały urojonych częstości. Dla znalezionych zoptymalizowanych geometrii wykonano analizę drgań normalnych.

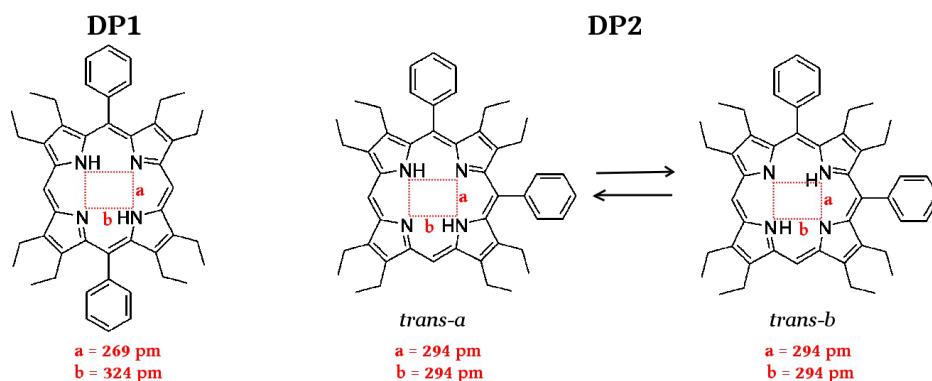
Dla wybranych układów molekularnych obliczono również częstości drgań normalnych z uwzględnieniem anharmoniczności metodą oscylacyjnego pola samouzgodnionego (VSCEF, ang. *Vibrational Self-Consistent Field*)<sup>172</sup> zaimplementowaną w pakietach oprogramowania Gamess US i NWChem oraz metodą oscylacyjnego rachunku zaburzeń drugiego rzędu (VPT2, ang. *Vibrational Second-Order Perturbation*)<sup>173,174</sup> zaimplementowaną w pakietach oprogramowania Gaussian 03 i Gaussian 09.

## V. Rezultaty badań i ich dyskusja

### 5.1. Pochodne porfiryny

#### 5.1.1. Geometria

Wykonano optymalizację geometrii cząsteczek 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-5,15-difenyloporfiryny (**DP1**) i 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-5,15-difenyloporfiryny (**DP2**) w stanie podstawowym (Rys. 13). Ze względu na możliwość występowania różnych konformacji grup etylowych, w celu sprawdzenia czy i jaki wpływ ma wielkość tych podstawników na strukturę i właściwości cząsteczek **DP1** i **DP2**, zoptymalizowano również geometrie odpowiadających im modeli cząsteczek, w których grupy etylowe zostały zastąpione grupami metylowymi.



Rysunek 13. Wzory strukturalne i wymiary wnek wewnątrzcząsteczkowych **DP1** i **DP2**.

Geometria cząsteczek **DP1** i **DP2** różni się znacznie. **DP1** jest prawie płaskie, o kształcie wnęki wewnątrz cząsteczki silnie odkształconej od kwadratowego kształtu typowego dla porfiryn. Krótszy bok tworzonego przez atomy azotu prostokąta wynosi 269 pm, a dłuższy 324 pm. Wiązanie wodorowe tworzone wzdłuż krótszej z tych odległości jest krótsze o 20 pm od długości takiego wiązania w **PR**, a kąt NHN jest bardziej liniowy i wynosi  $158^\circ$ . W **PR** wartość tego kąta wynosi  $116^\circ$ .<sup>44,45,64,65</sup> Wynika z tego, iż wiązanie wodorowe we

wnęce **DP1** powinno być znacznie silniejsze niż w **PR** i jej pochodnych, takich jak 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryna<sup>175</sup> lub 5,10,15,20-tetrafenyloporfiryna.<sup>175,176</sup> W tych trzech porfirynach wnęka ma kształt kwadratu o praktycznie tych samych wymiarach. Z drugiej strony cząsteczka 5,15-difenyloporfiryny, która ma tylko dwa podstawniki, ma wnękę w kształcie prostokąta o bokach 275 i 306 pm.<sup>177</sup> W podobny sposób zniekształconą wnękę o bokach 264 i 326 pm posiada 5,15-dibutylo-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetyloporfiryna.<sup>178</sup> Na podstawie tych danych można wyciągnąć wniosek, iż zmianę kształtu wnęki z kwadratu na prostokąt można uzyskać poprzez podwójne podstawienie cząsteczki **PR** grupami alkilowymi lub aryłowymi na mostkach leżących naprzeciw siebie.

Geometria **DP2** jest zupełnie inna. Wnęką jest bardziej kwadratowa, o wymiarach podobnych do niepodstawionej porfiryny (294 pm), natomiast cały szkielet cząsteczki jest niepłaski. Najbardziej odkształcony od płaszczyzny jest pierścień pirolowy posiadający oba podstawniki fenyłowe po swoich obu stronach.

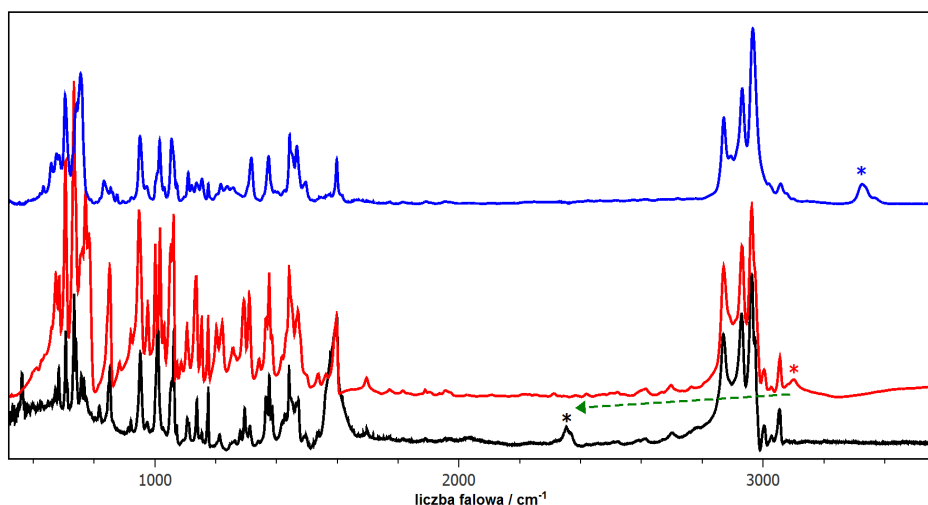
Dla obu izomerów, najbardziej korzystną energetycznie formą tautomeryczną jest struktura *trans*. Energia form *cis* jest o 4 kcal/mol większa dla **DP1** i o 8 kcal/mol większa dla **DP2** w stosunku do ich tautomerów *trans*. Należy zauważyć, iż cząsteczka **DP2** może występować w postaci dwóch różnych tautomerów *trans*: *trans-a* i *trans-b* (Rys. 13). Obliczenia przewidują niemal identyczne ich geometrie i energie. Uwzględnienie energii drgań zerowych wskazuje izomer *trans-b* jako bardziej stabilny, o około 0,5 kcal/mol.

Eksperymentalne dane krystalograficzne dostępne są tylko dla cząsteczki **DP2**.<sup>179</sup> Zgodność pomiędzy tymi danymi a teoretycznymi przewidywaniami jest bardzo duża, a różnice w długości wiązań nie przekraczają 1 pm. Nieco większą różnicę można zauważyć dla odległości między atomami azotu we wnętrzu. Obliczenia dla formy *trans-b* przewidują o 3 pm większą odległość N...N niż otrzymana z analizy krystalograficznej. Należy jednak zauważyć, że dane krystalograficzne dotyczą kompleksu **DP2** z cząsteczką dichlorometanu, który tworzy się poprzez powstawanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między atomami wodoru dichlorometanu i przeciwległymi atomami azotu wnęki **DP1**. Zdolność wiązania się **DP2** z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych potwierdzono na podstawie analizy widm fluorescencji w roztworach.<sup>180</sup>

### 5.1.2. Wiązanie wodorowe i tautomeryzacja

Różne geometrie **DP1** i **DP2** sugerują różnice w sile wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Na rysunku 14 przedstawiono porównanie widm absorpcji w podczerwieni tych cząsteczek. Dla **DP2** pasmo  $3325\text{ cm}^{-1}$  może być szybko przypisane do drgania rozciągającego NH. Dokładnie w tym samym miejscu leży to drganie w niepodstawionej cząsteczce **PR** ( $3320 - 3330\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>34</sup> Widmo **DP1** w tym rejonie jest zupełnie inne. W zakresie spektralnym  $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$  nie są widoczne żadne pasma, które można by łatwo przypisać drganiu rozciągającemu NH. Dopiero wymiana izotopowa dwóch atomów wodoru na deuterony pozwala zauważyć zniknięcie pasma  $3101\text{ cm}^{-1}$  wraz z jednoczesnym pojawieniem się pasma  $2352\text{ cm}^{-1}$ . Tak duże przesunięcie pasma rozciągającego NH w stosunku do **PR** świadczy o dużej sile wiązania wodorowego w **DP1**.

Wynik ten jest zgodny z symulacją metodami chemii kwantowej. Obliczenia przewidują, iż pasmo związane z drganiem rozciągającym NH leży przy  $3427\text{ cm}^{-1}$  w **DP2** i  $3273\text{ cm}^{-1}$  w **DP1** (czynnik skalujący 0,96). Różnica  $150\text{ cm}^{-1}$  wskazuje, że wiązanie wodorowe w **DP1** jest znacznie silniejsze. Pojawia się natomiast istotna różnica pomiędzy obliczonymi a zmierzonymi intensywnościami względnymi pasm w widmach IR. Obliczenia wskazują, iż pasmo związane z drganiem rozciągającym NH jest najsilniejszym pasmem w całym widmie IR, natomiast w widmie zarejestrowanym pasmo to jest bardzo



Rysunek 14. Widma IR kryształów **DP2** (niebieskie), **DP1** (czerwone) i podwójnie zdeuterowanego we wnętrzu **DP1** (czarne). Gwiazdkami oznaczono pasma odpowiadające drganiom rozciągającym w fazie wiązania NH i DH.

słabe. Podobna sytuacja ma jednak miejsce również w przypadku niepodstawionej **PR**, gdzie względna intensywność pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązania NH w symulowanych widmach IR jest znacznie większa niż zmierzona.

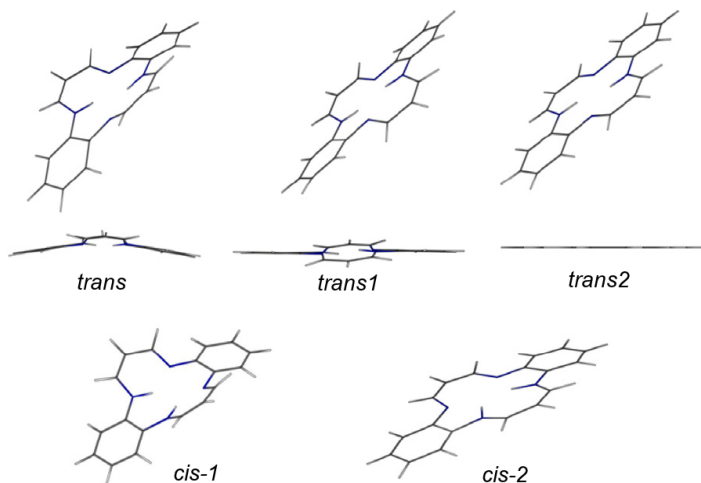


## 5.2. Dibenzotetraaza[14]annulen

### 5.2.1. Optymalizacja geometrii

Geometria cząsteczki **TAA** została zoptymalizowana dla trzech możliwych form tautomerycznych: *trans*, *cis-1* i *cis-2* (Rys. 15). Analogicznie jak w porfirynach, w strukturze *trans* cząsteczki **TAA** protony zlokalizowane są w przeciwległych rogach wnęki utworzonej przez atomy azotu, natomiast w strukturach *cis-1* i *cis-2* znajdują się przy sąsiednich atomach azotu. Najniższą energię otrzymano dla tautomeru *trans*. Formie *cis-1* odpowiada energia większa o około 5 kcal/mol, natomiast *cis-2* o około 21 kcal/mol (Tab. 2).

Z obliczeń wynika, iż wszystkie trzy tautomery są niepłaskie, wygięte w kształt siodła. Wygięcie to jest największe dla formy *cis-1*, a najmniejsze dla formy *cis-2*. Te dosyć znaczne zmiany geometrii są wynikiem zmiany położenia tylko jednego protonu wewnątrz wnęki cząsteczki. Ponieważ dane krystalograficzne wskazują, że cząsteczka **TAA** jest płaska w kryształach, zbadane zostały również dwie bardziej płaskie formy: *trans1* z wymuszonym położeniem w jednej płaszczyźnie pierścieni fenylowych oraz całkowicie płaska forma *trans2*. Energie tych tautomerów były wyższe od tautomeru *trans* tylko o 1 kcal/mol. Struktury te wykazywały jedną (*trans1*) lub dwie urojone



Rysunek 15. Możliwe geometrie form tautomerycznych **TAA**.

Tabela 2. Energie form tautomerycznych **TAA** obliczone metodą B3LYP/6-311++G(fd,2dp). Formy oznaczone \* nie są minimami energetycznymi.

konformer	E (kcal/mol)	E + ZPE (kcal/mol)
<i>trans</i>	0,00	0,00
<i>trans1*</i>	0,87	1,11
<i>trans2*</i>	1,00	1,02
<i>cis-1</i>	5,03	4,92
<i>cis-2</i>	21,84	21,03

częstości (*trans2*), co wskazywało, że takie geometrie **TAA** nie odpowiadały minimum na powierzchni energii potencjalnej. Obliczona energia tautomeru *cis-2* jest tak duża, że można ją z dużą pewnością wykluczyć jako znikomo mało prawdopodobną.

Badania krystalograficzne wskazują, iż **TAA** występuje w dwóch różnych formach krystalicznych. Jedną z nich otrzymano metodą sublimacji próżniowej,<sup>97</sup> a drugą poprzez krystalizację z roztworu ksyleny.<sup>98</sup> Obie formy krystaliczne **TAA** są płaskie. Pierwsza struktura wykazywała różne długości wiązań w mostkach 1,3-propanodiiminowych, natomiast druga nie. Zauważono pozycyjny nieporządek dla atomów wodoru we wnęce, co wskazuje na tautomeryzację imina-enamina.

Porównanie parametrów geometrycznych **TAA** (długości wiązań chemicznych i kątów pomiędzy nimi) uzyskanych na podstawie pomiarów krystalograficznych<sup>97,98</sup> z odpowiadającymi im wartościami obliczonymi wykazuje największe korelacje dla formy *trans* (Tab. 3). Przewidywania numeryczne są zgodne z parametrami wyznaczonymi krystalograficznie dla obu typów kryształów. Nieznacznie lepszą zgodność uzyskano dla kryształu otrzymanego metodą sublimacji próżniowej.

W tabeli 4 porównane są parametry geometryczne wewnętrznej wnęki **TAA** obliczone dla trzech form tautomerycznych. Najistotniejsza jest zgodność jedynie formy *trans* z danymi eksperymentalnymi. Dla tautomeru *cis-1* dłuższe i krótsze odległości N...N mają podobne wartości (277,1 i 267,9 pm) ale zamienione między sobą w stosunku do formy *trans* (279,0 i 268,4 pm). Dla formy *cis-2* wartości obliczone różnią się istotnie od danych krystalograficznych (302,3 i 252,0 pm). W oparciu o obliczone parametry geometryczne można się

Tabela 3. Obliczone i eksperymentalne odległości między atomami TAA (pm). Numeracja atomów jak na Rys. 10 (str. 17).

	Obliczone	Eksperymentalne <sup>a</sup>		
		Lit. [92]	Lit. [93] <sup>b</sup>	Lit. [93] <sup>b</sup>
N1N2	279,0	279,5	280,1	279,5
N2N3	268,4	267,0	266,5	267,5
N3N4	279,0	278,8	280,1	279,5
N4N1	268,4	267,4	266,5	267,5
N1N3	375,8	379,1	385,8	385,2
N2N4	398,1	393,6	387,3	388,5
N1C1	129,9	129,9	131,3	130,8
C1C2	142,6	140,2	138,3	139,0
C2C3	137,2	136,3	138,7	137,8
C3N2	134,3	133,1	132,0	132,2
N2C4	139,7	140,5	141,1	140,4
C4C5	139,4	138,7	138,4	139,1
C5C6	139,0	137,8	137,9	138,2
C6C7	139,1	137,7	137,0	137,3
C7C8	138,9	137,5	137,9	137,7
C8C9	140,0	140,5	139,8	139,5
C9C4	141,9	140,4	140,4	140,6
C9N3	139,9	141,1	140,1	140,4
N3C10	129,9	129,7	131,3	130,8
C10C11	142,6	139,9	138,3	139,0
C11C12	137,2	136,9	138,7	137,8
C12N4	134,3	133,8	132,0	132,2
N4C13	139,7	141,0	141,1	140,4
C13C18	141,9	139,4	140,4	140,6
C13C14	139,4	137,7	138,4	139,1
C14C15	139,0	138,0	137,9	138,2
C15C16	139,1	136,9	137,0	137,3
C16C17	138,9	136,5	137,9	137,7
C17C18	140,0	139,7	139,8	139,5
C18N1	139,9	140,8	140,1	140,4

<sup>a</sup> niepewność 1-2 pm;

<sup>b</sup> dwie cząsteczki w komórce elementarnej

spodziewać wzrostu siły wiązania wodorowego w kolejności: *trans*, *cis*-1, *cis*-2. Takie uszeregowanie potwierdzają obliczenia częstości drgań rozciągających wiązania NH. Przybiera ona wartości 3448 cm<sup>-1</sup> dla symetrycznego i 3405 cm<sup>-1</sup> dla antysymetrycznego rozciągania dwóch wiązań NH (bez czynnika

Tabela 4. Obliczone parametry geometryczne wewnętrznej wnęki **TAA**.

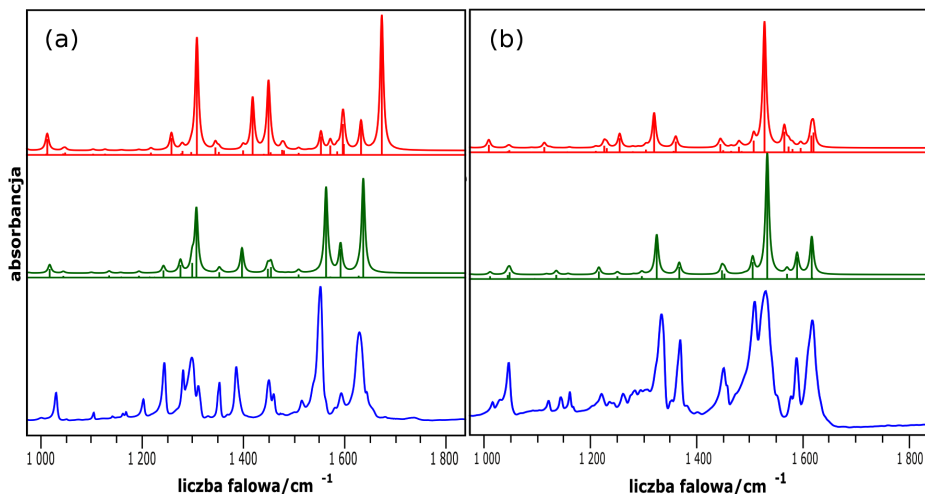
	<i>trans</i>	<i>cis-1</i>	<i>cis-2</i>
<i>Odległości (pm)</i>			
N1N2	279,0	267,9	302,3
N2N3	268,4	277,1	252,0
N3N4	279,0	267,9	316,8
N4N1	268,4	271,0	252,0
N1N3	375,8	383,2	399,0
N2N4	398,1	383,2	399,0
NH	101,8	103,0	103,7
HH	202,6	188,0	182,6
<i>Kąty (°)</i>			
N1HN2	132,5	138,7	
N2HN3	103,2	93,9	120,6
N3HN4			112,8

skalującego). W formie *cis-1* wartości te wynoszą odpowiednio 3218 i 3193 cm<sup>-1</sup>. Tak duże różnice tych częstości pomiędzy tautomerami *trans* i *cis-1* stanowią silny argument przy przypisaniu struktury.

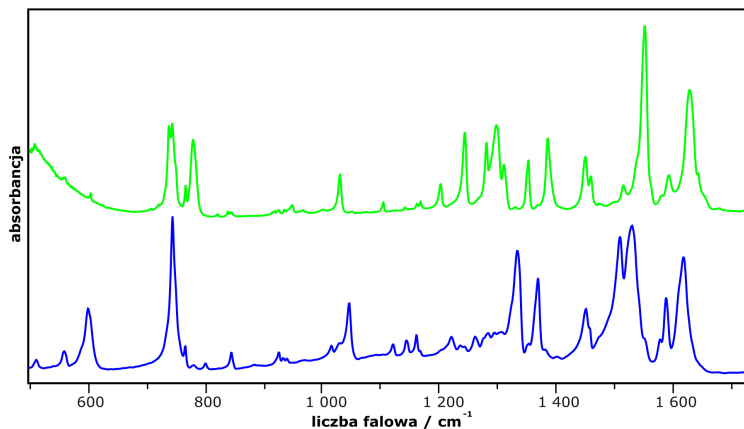
### 5.2.2. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni

Rysunki 16 i 17 przedstawiają eksperymentalne widma absorpcji w podczerwieni zarejestrowane dla **TAA** i jego podwójnie zdeuterowanego izotopomeru, **TAA-d<sub>2</sub>**, w którym protony we wnęce cząsteczki zostały zastąpione deuteronami, zestawione razem z widmami obliczonymi dla form *trans* i *cis-1*. Dokładne porównanie widm eksperymentalnych z obliczonymi wskazuje, że symulowane widmo formy *trans* zgadza się z widmem eksperymentalnym znacznie lepiej niż *cis-1*. Warto zauważyć, że różnice w symulowanych widmach IR tautomerów *trans* i *cis-1* są wyraźne dla form niezdeuterowanych, natomiast znacznie mniejsze dla form zdeuterowanych.

W literaturze,<sup>176</sup> drganie rozciągające NH przypisano do szerokiego pasma w widmie IR z maksimum przy 3420 cm<sup>-1</sup>. Przypisanie to, biorąc pod uwagę dane dotyczące położenia pasma odpowiadającego drganiu NH w **PR** przy 3320-3330 cm<sup>-1</sup>,<sup>61,67,175</sup> wydaje się mało wiarygodne. W **PR**, z powodu



Rysunek 16. Widma absorpcji w podczerwieni **TAA** dla formy niezdeuterowanej (a) i podwójnie zdeuterowanej (b) zmierzone w temperaturze 293 K w pastylkach z KBr (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla odpowiadających im tautomerów *trans* (zielone) i *cis*-1 (czerwone).

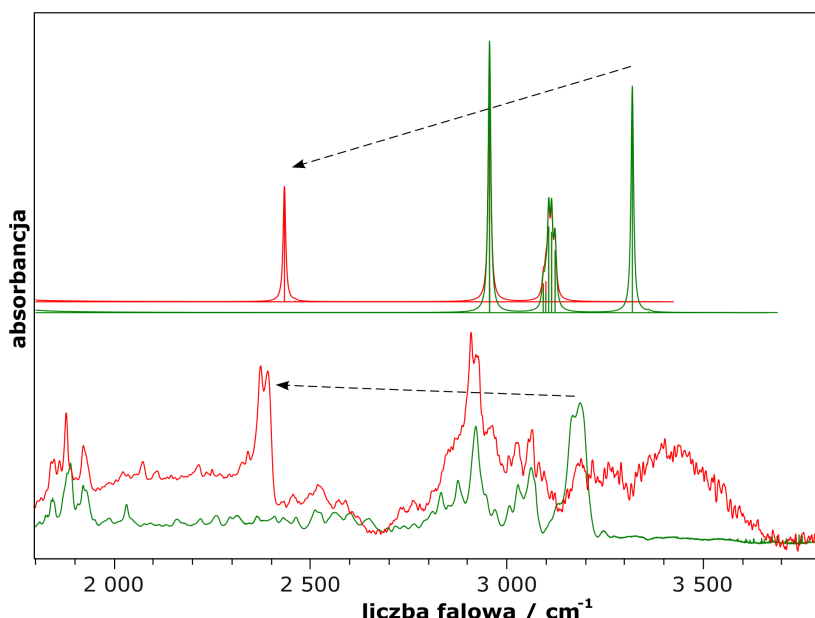


Rysunek 17. Widma absorpcji w podczerwieni, zmierzone w pastylce z KBr, w temperaturze 293 K zarejestrowane dla **TAA-d<sub>0</sub>** (niebieskie) i jego podwójnie zdeuterowanego izotopologu **TAA-d<sub>2</sub>** (zielone).

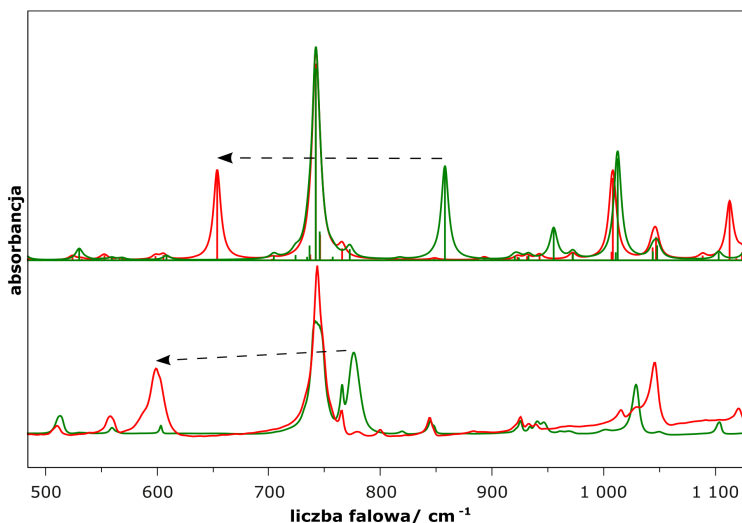
większego dystansu  $N\cdots N$  i mniejszego kąta  $NH\cdots N$ , wiązanie wodorowe powinno być słabsze niż w **TAA**, a więc odpowiadające mu pasmo w widmie IR powinno leżeć przy większych częstościach niż w **TAA**. W okolicach  $3400\text{ cm}^{-1}$  często rejestrowane jest pasmo lodu wymrożonego na okienku chłodzonego detektora lub wody związanej w pastylce KBr. Mając powyższe na uwadze, uważnie zmierzono widma absorpcji w podczerwieni **TAA**. Widma te nie

wykazały żadnego pasma w okolicach  $3400\text{ cm}^{-1}$ , natomiast zaobserwowano podwójne pasmo z maksimami przy  $3167$  i  $3187\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 18). Pasma te znikają po zdeuterowaniu atomów wodoru wewnątrz wnęki **TAA**, a pojawia się podobne podwójne pasmo z maksimami przy  $2372$  i  $2390\text{ cm}^{-1}$ . Wynika z tego, iż pasmo to odpowiada asymetrycznemu drganiu rozciągającemu wiązania NH. Takie przypisanie potwierdzają obliczenia DFT (Tab. 4). Obecność dwóch maksimów w pasmie jest związana najprawdopodobniej z obecnością dwóch typów nierównoważnych cząsteczek **TAA** w kryształach. Względne intensywności tych składowych zmieniają się w różnych próbkach i przy ich różnym sposobie przygotowania (pastylki sprasowanego proszku **TAA** zmieszanego z KBr, cienki film **TAA** odparowany z roztworu na okienku KBr). Taką tezę potwierdza obserwacja pojedynczego pasma w roztworze **TAA** w  $\text{CCl}_4$ .

W wyniku podstawienia deuteronami wodorów we wnęcie cząsteczki **TAA** zaobserwowano duże przesunięcie pasma leżącego przy  $778\text{ cm}^{-1}$  do  $599\text{ cm}^{-1}$  na widmach IR (Rys. 19). Pasma te zostały przypisane do drgania zginającego w fazie wiązania NH poza płaszczyznę wnęki. Wartość



Rysunek 18. Przesunięcie pasma absorpcji w podczerwieni odpowiadającego drganiu rozciągającemu NH/ND w wyniku zdeuterowania **TAA** w widmie zasymulowanym metodą B3LYP/6-31G(d,p) (górną) i w widmie eksperymentalnym zmierzonym w pastylkach z KBr w temperaturze pokojowej (dolną). Widma formy deuterowanej **TAA-d<sub>2</sub>** (czerwone) i formy niezdeuterowanej **TAA-d<sub>0</sub>** (zielone). Szerokie pasmo widoczne na zmierzonym widmie formy zdeuterowanej, z maksimum przy około  $3400\text{ cm}^{-1}$ , pochodzi od wody związanej z KBr.



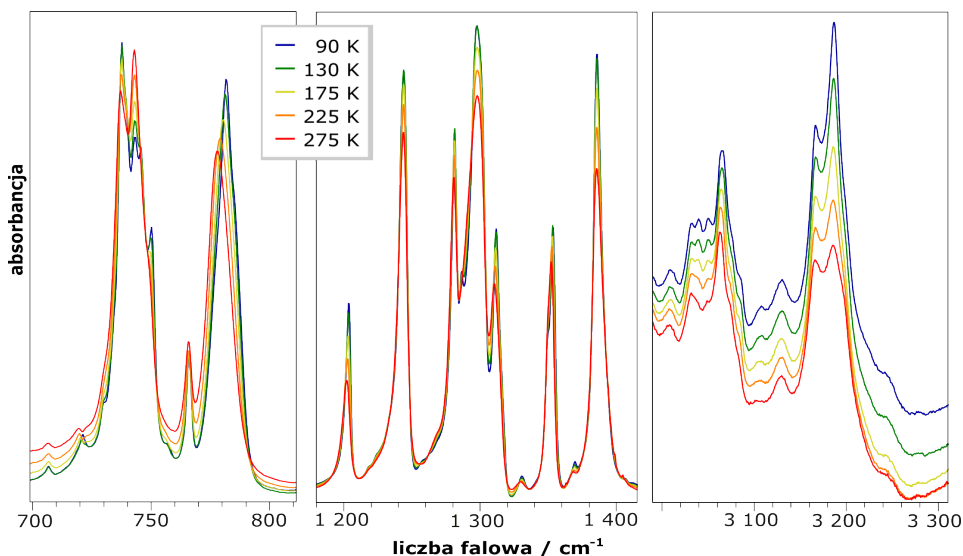
Rysunek 19. Przesunięcie pasma absorpcji w podczerwieni odpowiadającego drganiu zginającemu poza płaszczyznę NH/ND w wyniku zdeuterowania TAA w widmie symulowanym metodą B3LYP/6-31G(d,p) (góra) i w widmie eksperymentalnym (dół). Widma formy zdeuterowanej TAA- $d_2$  (czerwone) i formy niezdeuterowanej TAA- $d_0$  (zielone).

przesunięcia,  $179\text{ cm}^{-1}$  w wyniku zdeuterowania, koreluje z wartością  $177\text{ cm}^{-1}$  przewidywaną na podstawie obliczeń.

Badania zależności widm absorpcji w podczerwieni od temperatury przedstawiono na rysunku 20. Poza normalnym zjawiskiem zawężania się pasm z obniżaniem temperatury, nie zaobserwowano znaczących zmian w widmie. Największą zmianę wykazało pasmo odpowiadające drganiu zginającemu NH, przesuujące się o  $4\text{ cm}^{-1}$  w stronę wyższych energii przy schłodzeniu od temperatury pokojowej do 90 K. Zmiany względnych intensywności pasm w widmie IR z obniżaniem temperatury mogłyby wskazywać na zmianę stosunku ilościowego dwóch nierównocennych energetycznie tautomerów w próbce. Brak takiej obserwacji sugeruje, że w temperaturze pokojowej w kryształach TAA istnieje tylko w jednej formie tautomerycznej.

### 5.2.3. Spektroskopia Ramana

Eksperymentalne widma rozpraszania Ramana izotopologów TAA- $d_0$  i TAA- $d_2$  wraz z odpowiadającymi im widmami otrzymanymi na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych dla tautomerów *trans* i *cis-1* przedstawiono na rysunkach 21 i 22. Położenia maksimów pasm w widmach i ich przypisanie zestawiono w tabeli 5. Podobnie jak w przypadku widm IR, zaobserwowano



Rysunek 20. Fragmenty widma absorpcji w podczerwieni polikrystalicznego TAA zarejestrowane w funkcji temperatury w zakresie 90 – 275 K.

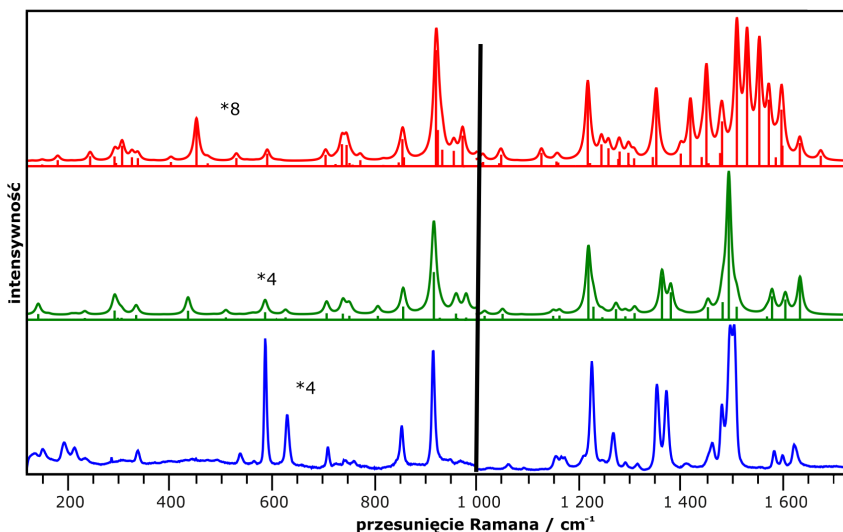
duże podobieństwo widm eksperymentalnych z widmami obliczonymi dla tautomeru *trans*, natomiast zupełnie różne widmo dla formy *cis*-1. Widma te potwierdzają, iż TAA występuje w postaci tautomeru *trans*. Zauważono również, iż pasma widoczne w widmach Ramana widoczne są też w widmach IR, chociaż z małymi intensywnościami. Wynika z tego, że zasada wykluczania, spodziewana dla płaskiej centrosymetrycznej struktury *trans* TAA, nie jest ściśle przestrzegana.

Widma Ramana zostały zarejestrowane z różnymi liniami laserowymi, odpowiadającymi stanowi nierezonansowemu, prerezonansowemu oraz dla rezonansu z przejściami elektronowymi (Rys. 23). We wszystkich widmach zaobserwowano te same pasma, różniące się jednak względnymi intensywnościami. Analogicznie do widm IR, widma Ramana zostały zarejestrowane w funkcji temperatury w zakresie 79 – 373 K. Nie zaobserwowano istotnych zmian w widmie wskazujących na istnienie więcej niż jednej formy tautomerycznej w kryształach TAA.

#### 5.2.4. Przypisanie pasm

Dokładna analiza widm IR i Ramana zmierzonych dla izotopologów TAA- $d_0$  i TAA- $d_2$  w oparciu o wyniki obliczeń pozwoliła na przypisanie pasm dla 106 ze 108 drgań normalnych cząsteczki TAA. Analiza opierała się na kilku

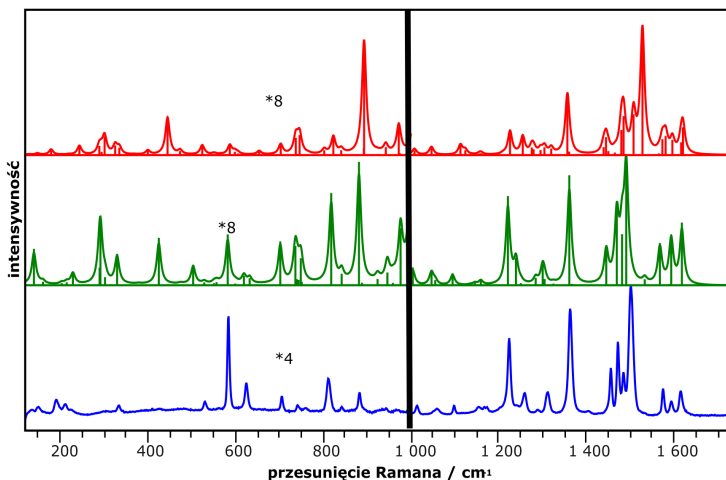




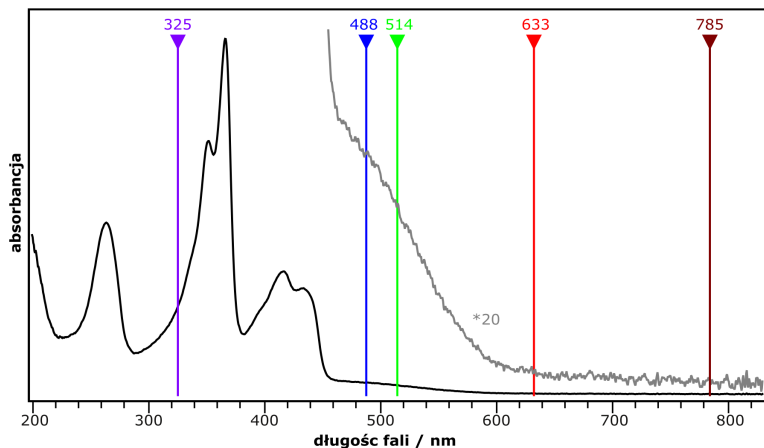
Rysunek 21. Widmo rozpraszania Ramana izotopologu **TAA-d<sub>0</sub>** w postaci krystalicznej, w temperaturze 293 K, wzbudzone linią 632,8 nm lasera HeNe (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla tautomerów *trans* (zielone) i *cis*-1 (czerwone).

kryteriach umożliwiających jednoznaczne przypisanie: a) położenie pasm eksperymentalnych i odpowiadających im obliczonych energii przejść oscylacyjnych oraz związanych z deuteracją przesunięć spektralnych; b) intensywność pasm w widmach Ramana i IR; c) względne intensywności pasm absorpcyjnych i rozpraszania Ramana; d) zmiany intensywności pasm w wyniku zdeuterowania wodorów wewnątrz wnęki cząsteczki. Rozdzielenie blisko leżących pasm i dokładna analiza pasm szerokich umożliwiły pomiary w niskich temperaturach.

Wyniki przypisania zestawiono w tabeli 5. Istnieje wyraźna korelacja pomiędzy położeniami pasm w widmach eksperymentalnych i obliczonymi energiami przejść. Jedynie symetryczne i antysymetryczne drgania rozciągające NH różnią się znacząco. O około 150 cm<sup>-1</sup> wyższą energię przejścia przewidują symulacje kwantowo-chemiczne w porównaniu z wartością zmierzoną. Rozbieżność ta maleje dla formy podwójnie zdeuterowanej **TAA-d<sub>2</sub>** do około 50 cm<sup>-1</sup>. Obserwacja ta sugeruje, iż wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe NH...N, w które zaangażowana jest grupa NH, modyfikuje w sposób anharmoniczny potencjał dla drgania  $\tilde{\nu}_{NH}$ , czego nie uwzględniają obliczenia harmoniczne. Po zdeuterowaniu wodorów wewnątrz wnęki długość wiązania



Rysunek 22. Widmo rozpraszania Ramana podwójnie zdeuterowanego izotopologu **TAA-*d*<sub>2</sub>** w postaci krystalicznej, w temperaturze 293 K, wzbudzone linią 632,8 nm lasera HeNe (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla tautomerów *trans* (zielone) i *cis*-1 (czerwone).



Rysunek 23. Widmo absorpcji elektronowej roztworu **TAA** w n-heksanie, w temperaturze 293 K wraz z zaznaczonymi pozycjami linii lasera użytych do rejestracji widm rozpraszania Ramana.

NH/ND maleje, prowadząc do zwiększenia odległości H $\cdots$ N i osłabienia siły wiązania wodorowego. Potencjał ruchu drgania rozciągającego ND staje się bardziej harmoniczny niż dla drgania NH, z czego wynika większa zgodność z wartością obliczoną (obliczenia zakładały harmoniczny potencjał dla drgań).

W obliczeniach uwzględniających anharmoniczność, metodą zaimplementowaną w pakiecie Gaussian 09 (przy użyciu mniejszej bazy

B3LYP/6-31G\*\*), częstości drgań  $\tilde{\nu}_{NH}$  uległy zmniejszeniu. Uwzględnienie anharmoniczności potencjału dla dwóch drgań normalnych, symetrycznego i antysymetrycznego drgania rozciągającego NH, przesunęło odpowiadające im częstości z 3448 i 3404  $\text{cm}^{-1}$  (wartości z obliczeń harmonicznych) do 3171 i 3137  $\text{cm}^{-1}$ . Wartości te są bardzo bliskie wartości eksperymentalnych. Uwzględnienie anharmoniczności również innych drgań nie wpływało znacząco na energię przejść, a obliczone częstości symetrycznego i antysymetrycznego drgania rozciągającego NH przybierały wartości nieznacznie różniące się od poprzednich. Sprawdzone wpływ anharmoniczności drgania 6 modyfikującego odległość azot-azot we wnęce cząsteczki. Obliczone wartości drgań rozciągających NH wyniosły 3185 i 3149  $\text{cm}^{-1}$ . Dodatkowe uwzględnienie anharmoniczności drgań 31 i 40 zmienia powyższe wartości do 3196 i 3159  $\text{cm}^{-1}$ . Ostatecznie, po uwzględnieniu anharmoniczności 11 drgań (6, 20, 31, 40, 50, 77, 78, 84, 92, 107 i 108) energia drgań rozciągających NH przyjęła wartości 3202 i 3164  $\text{cm}^{-1}$ . Wartości te są zgodne ze zmierzonymi dla krystalicznego **TAA** w pastylce KBr 3187/3167  $\text{cm}^{-1}$  i zmierzonymi dla roztworu **TAA** w  $\text{CCl}_4$  3171  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 5). Uwzględnienie anharmoniczności pozwoliło również na zwiększenie zgodności energii drgań rozciągających CH z eksperymentem, przesuwając je z 3223/3223 do 3074/3075  $\text{cm}^{-1}$ . Wartość eksperymentalna wyniosła 3112/3073  $\text{cm}^{-1}$ .

Korelacje pomiędzy przejściami obliczonymi a zmierzonymi (Rys. 24) dają błąd średni kwadratowy 22  $\text{cm}^{-1}$ , w przypadku uwzględnienia wszystkich drgań, a wartość ta maleje do 15  $\text{cm}^{-1}$ , jeśli z analizy wyłączone zostaną drgania rozciągające wiązania NH. Nieuwzględnienie również drgań rozciągających CH, powoduje zmniejszenie błędu do 8  $\text{cm}^{-1}$ . Dla takiej samej korelacji dla formy zdeuterowanej średni błąd kwadratowy przybiera wartość 13  $\text{cm}^{-1}$ , przy uwzględnieniu wszystkich drgań normalnych, a 9  $\text{cm}^{-1}$  przy zaniedbaniu drgań rozciągających CH i ND.

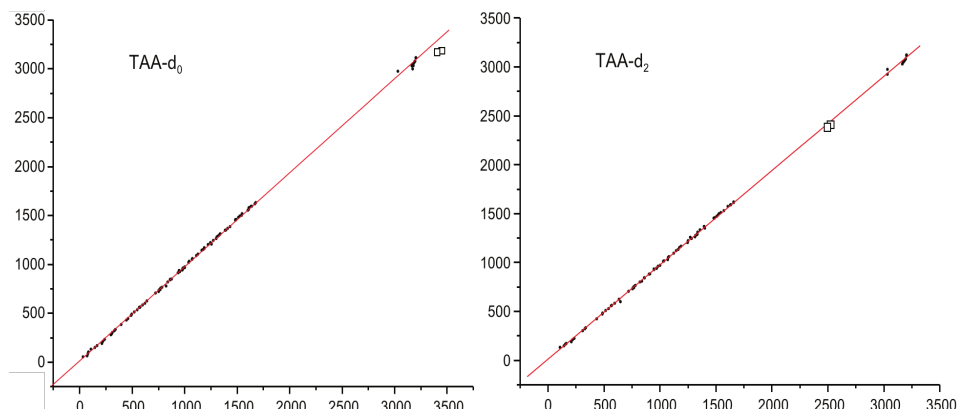
Położenia pasm w widmach Ramana, zestawione w tabeli 5 zgadzają się z danymi opublikowanymi dla **TAA** w pastylce KCl.<sup>181</sup> Natomiast w widmach IR wartości położenia maksimów pasm różnią się znacznie od wcześniej opublikowanych. Różnice przekraczają 10  $\text{cm}^{-1}$ . Wartości przedstawione w niniejszej pracy obejmują dane zmierzone na dwóch niezależnych przyrządach do pomiarów widm IR oraz dwóch przyrządach do pomiaru widm Ramana, co przekłada się na duży stopień zaufania do zmierzonych wartości.

Najmniej pewne jest przypisanie dotyczące drgań bardzo niskich częstotliwości w widmach rozpraszania Ramana, ponieważ w tym samym rejonie mogą pojawiać się pasma związane z drganiami fononowymi sieci krystalicznej. Aby uniknąć tej interferencji, podjęta została próba pomiaru widm Ramana roztworu **TAA** w  $\text{CCl}_4$ . Niestety ze względu na czułość aparatury i małą rozpuszczalność **TAA** nie udało się uzyskać odpowiednich widm.

### 5.2.5. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników eksperymentalnych i teoretycznych możliwe jest postulowanie formy tautomerycznej *trans* w podstawowym stanie elektronowym **TAA**. Wniosek ten opiera się na kilku niezależnych obserwacjach: a) zgodność danych krystalograficznych z obliczonymi parametrami długości wiązań i kątów w cząsteczce tautomeru *trans*, a znaczące różnice w porównaniu z formą *cis-1*; b) zmierzone widma rozpraszania Ramana i absorpcji w podczerwieni **TAA-d<sub>0</sub>** i **TAA-d<sub>2</sub>** są bardzo dokładnie reprodukowane przez symulacje tylko dla tautomeru *trans*; c) eksperymentalne widma nie zmieniają się znacząco wraz z temperaturą, z czego wynika istnienie tylko jednej formy.

Pojawianie się tych samych pasm w widmach zarówno Ramana, jak i IR sugeruje brak środka symetrii w cząsteczce i jej niepłaskość. Potwierdzają to obliczenia, które sugerują niepłaską formę **TAA** w stanie podstawowym. Z symulacji wynika również, że zmiana stopnia wypłaszczenia cząsteczki **TAA** może być kontrolowana położeniem protonów we wnęce cząsteczki i siłą wiązania wodorowego.



Rysunek 24. Korelacje pomiędzy obliczonymi (częstości harmoniczne) i zmierzonymi energiami przejść oscylacyjnych **TAA-d<sub>0</sub>** i **TAA-d<sub>2</sub>**. Kwadratami zaznaczono częstości drgań rozciągających NH/ND.

Tabela 5. Przypisanie pasm w widmach do drgań normalnych w cząsteczce TAA.

KBr <sup>c</sup>	Obserwowane				TAA-d <sub>0</sub>				TAA-d <sub>2</sub>				Przypisanie <sup>d</sup>
	IR		Raman <sup>b</sup>		Obliczone <sup>a</sup>		Obserwowane		Obliczone <sup>a</sup>		Obserwowane		
	Ar <sup>c</sup>	CCl <sub>4</sub>	nr	nr	Int.	Ram.	IR	Raman <sup>b</sup>	nr	nr	IR	Raman	
3245		bm											2-1631
		m	3185	108 a	3355	1	227	m	2409bm	94 a	2456	0	134 s NH roz
3187		3171m		107 b	3313	88	4	2391m		93 b	2429	51	3 as NH roz
3167								2373					
3129		bm											1631+1494, 1631+1504
								3095bm					1588+1509
3084		prz											2-1554, 1631+1450
			3110bm	106				3113m	108 a	3117	1	433	as CH roz, 1613+1499
3112		prz		105				3121bm	107 b	3117	23	42	as CH roz
3073		3073bm		104 b	3108	31	17	3081bm	106 b	3108	29	16	as CH roz
3068		bm	3077m	103 a	3108	1	550	3079m	105 a	3108	1	539	s CH roz
			3063bm	102 a	3101	1	241	3066bm	104 a	3101	1	255	s CH roz
3062	3066	bm		101 b	3100	34	18	3064bm	103 b	3101	33	19	as CH roz
3050		bm		100 b	3093	7	15	3052bm	102 b	3093	8	15	as CH roz
				99 a	3093	0	177	3056bm	101 a	3093	0	169	s CH roz
				98 a	3087	0	141	3046bm	100 a	3093	0	151	s CH roz
3041		bm		97 b	3087	10	0		99 b	3093	9	0	as CH roz
3029	3033	bm		96 b	3080	0	3	3027bm	98 b	3080	0	3	as CH roz
3007	3008	bm											1554+1450
								3006bm					1530+1473
			3032bm	95 a	3080	0	91	3029bm	97 a	3080	0	92	s CH roz
			2974bm	94 a	2950	6	149	2974bm	96 a	2951	6	153	sClH, C10H roz
2973		bm		93 b	2950	100	24	2924m	95 b	2950	101	24	asClH, C10H roz
2993		bm											2-1494
2947	2950	bm											1592+1353
								2959bm					1588+1369, 1509+1451
								2954bm					1499+1454
								2924m					1588+1334
2921	2927	2927bm						2910bm					1631+1292
								2910m					2-1454
													1509+1402, 1458+1451
2887		bm											1592+1292
			2880bm										2-1494
2877		bm											1631+1244
								2873bm					1588+1284, 1509+1369
								2858bm					1454+1403
2855		bm											1554+1301
								2852bm					1588+1262, 1451+1402
2846		bm											1554+1292
			2840bm										1494+1350
2834		bm											1631+1202, 1592+1244
													1554+1281
								2812bm					1499+1310
2812		bm											1459+1353
			2793bm										1504+1291
								2790bm					1501+1289
			2713bm										1494+1223
								2732bm					1402+1334
								2722bm					2-1361
			2696bm										2-1350
								2693bm					1470+1222
								2670bm					1361+1310

Obserwowane				TAA-d <sub>1</sub>				TAA-d <sub>2</sub>				Przypisanie <sup>d</sup>			
IR		Raman <sup>b</sup>		Obliczone <sup>a</sup>		Obserwowane		Obliczone <sup>a</sup>							
KBr <sup>c</sup>	Ar <sup>c</sup>	CCI <sub>4</sub>	nr	IR	Ram.	KBr	nr	IR	Raman						
			2632bm									1369+1265			
							2616bm					2-1310			
			2597bm									1369+1223			
							2595m					1499+1097			
							2569bm					1470+1097			
			2530bm									2-1223			
							2509bm					1499+1012			
1680	1679		bm									1292+386, 1169+513, 922+758			
1657	1650		prz m									1145+507, 948+707, 922+734			
1644	1643		m									909+736, 909+734			
1631	1631	1632bd		92 b	1633	882	1	1618bd		91 b	614	430	2	(CN, CC) as roz im	
			1618m	91 a	1624	16	631		1613sr	92 a	614	16	625	(CN, CC) s roz im	
			1595sr	90 a	1595	1	331		1591m	90 a	590	0	508	CC s roz fen	
1592	1594	1596sr		89 b	1588	258	12	1588sr		89 b	586	242	12	CC a roz fen	
1580	1580		bm	1579m	88 a	1570	1	387		1573sr	87 a	564	2	425	CC s roz fen
1563	1562		bm		87 b	1568	8	6			88 b	1567	56	4	CC a roz fen
1554	1553	1555bd	1554bm	86 b	1560	788	54	1530bd	1531bm	86 b	1530	1406	59		CH as zg sr
1518	1515	1512m		85 b	1506	27	2	1509bd		85 b	1503	191	9		CH as zg im fen
1504	1503		prz	1501bd	84 a	1501	1	200		1499bd	84 a	1488	7	1294	CH s zg im fen
1494			prz	1494bd	83 a	1485	4	2373		1483d	83 a	1478	0	517	CC s roz im
1481	1477		bm	1477sr	82 a	1473	2	293	1473bm	1470d	82 a	1466	1	760	CH s zg im fen
1459	1458	1458sr		81 b	1451	92	2	1458m		81 b	1449	54	1		CH as zg im
1450	1451	1451sr		80 b	1445	81	3	1451sr		80 b	1445	98	4		CH as zg im fen
				1457sr	79 a	1445	0	211		1454d	79 a	1442	0	387	CH s zg im
			1406bm												2-707
								1402bm	1403m						2-704
1386	1388	1389d		78 b	1394	233	14	1350bm		78 b	1364	135	13		NH, CH(im) as zg
			1369d	77 a	1373	1	424		1310sr	75 a	1302	1	63		NH, CH(im) s zg
1353	1352		sr	1350d	76 a	1355	7	742	1369d	1361bd	77 a	1358	9	1107	CH(im) s zg
1349	1350	1351sr		75 b	1349	51	9		1202m	67 b	1213	83	11		CH(im) a s zg
1330	1332	1331bm													
1311	1311	1309d		74 b	1304	584	10	1334bd		76 b	1322	462	16		CH as zg im fen
1315		s	1312m	73 a	1302	0	107		1288m	74 a	1298	0	213		CH s zg fen
1301	1295	1294d		72 b	1296	136	1	1284bm		73 b	1294	34	1		CH as zg fen
1292		m	1289m	71 a	1284	0	58	1275bm	m	72 a	1282	0	73		CH s zg im fen
1281	1281	1280d		70 b	1273	113	2	1262		71 b	1279	7	1		CC as roz fen
1265	1266	1264prz i	1265sr	69 a	1266	2	177		1257m	69 a	1237	2	278		CH s zg im fen
1244	1245														
								1236bm							732+510
			1208m	67 a	1222	0	224		1222s	68 a	1219	0	894		CH s zg im fen
1225		prz i	1223d	66 a	1212	0	1117		1059m	60 a	1053	0	49		CH s zg im fen
1202	1200	1198m		65 b	1191	17	0			58 b	1045	67	1		CH s zg szk def fen
1169	1168		bm	1170m	64 a	1156	0	69		1166m	66 a	1157	0	50	CH s zg fen
1162	1162	1160m	1163m	63 b	1155	5	0			65 b	1155	12	0		CH as zg fen
			1151m	62 a	1144	0	65		1152m	64 a	1144	0	23		CH s zg im fen
1145	1141	1140bm		61 b	1133	19	6		1134bm	63 b	1133	47	7		CH as zg im fen
1106	1103	1103m		60 b	1097	7	1	1121m	1119bm	62 b	1115	9	0		as szk def fen
1103		bm													766+336
			1090bm	59 a	1082	0	8		1094m	61 a	1094	0	125		s szk def fen
			1060m	58 a	1045	0	97	1046sr	1050m	59 a	1045	0	149		s szk def fen
1051	1049		bm	57 b	1042	15	3	1030bm		57 b	1042	52	6		as szk def fen

Obserwowane				TAA-d <sub>0</sub>				Obserwowane				TAA-d <sub>2</sub> Przepisanie <sup>d</sup>		
IR		Raman <sup>b</sup>	nr	Obliczone <sup>a</sup>		IR	Raman <sup>b</sup>	nr	Obliczone <sup>a</sup>		IR	Raman		
KBr <sup>c</sup>	Ar <sup>c</sup>	CCl <sub>4</sub>		Int.	Ram.	KBr			IR	Raman				
1031	1030	śr	56 b	1015	78	2	1015m	56 b	1009	31	1	as szk def im		
			1020bm	55 a	1010	0	65		1012m	55 a	1002	0 179	s szk def im	
1015		bm										736+280		
1003	1003	bm										2-513		
		bm	965bm	54 a	975	0	36	969bm	971bm	54 a	97	0	36	C1H, C10H s pp
974	971	bm		53 b	974	5	0			53 b	97	4	0	C1H, C10H as pp
				52 b	958	0	2			52 b	95	0	1	CH as pp fen
962		bm		51 a	957	1	8	961bm		51 a	95	0	2	CH s pp fen
							25		941bm	50 a	94	2	8	C3H, C12H s pp
941	941	m		49 b	950	9	5	939bm		49 b	944	5	6	C3H, C12H as pp
927	926	924m		48 b	929	2	1	883bm		46 b	887	1	2	as wp szk def im fen
934	934	bm	937bm	47 a	923	6	10	933bm	933bm	47 a	922	5	4	s CH pp fen
922		918bm		46 b	922	0	0	926bm		48 b	922	0	0	as CH pp fen
909		bm	913śr	45 a	912	0	194		881m	45 a	880	0	77	s wp szk def im fen
854	854	m	851m	44 a	852	4	54		810m	42 a	817	1	58	s wp szk def im fen
850		bm											513+335	
846	845	m		43 a	840	1	1		841bm	44 a	840	0	7	s CH pp fen
843		bm		42 b	839	2	0	844m		43 b	838	2	0	as CH pp fen
820	821	bm		41 b	817	0	0	800bm		41 b	799	1	0	as wp szk def im fen
778	777	d		40 a	803	79	16	599śr		32 a	631	64	4	s NH pp
766	766	m	760bm	39 b	763	14	0	766m		40 b	761	12	0	as szk def fen, as NH pp
758		prz l	757bm	38 b	751	7	4	756prz	759bm	39 b	750	3	2	C2H, C11H as pp
	748	prz l	742bm	37 a	747	16	14	748prz	741bm	38 a	747	15	15	C3H, C12H s pp
				36 b	744	5	0			29 b	598	4	1	as NH pp
743	742	bd		35 a	742	174	2	744bd		37 a	742	168	2	s CH pp fen im
736	736	prz m		34 b	737	5	4			36 b	738	1	4	as CH pp fen im
734		prz m		33			27	732prz		35 a	735	16	27	s CH pp fen im
	722	prz l	723bm	32 b	733	2	0			34 b	734	3	0	as CH pp im
707	708	bm	707m	31 a	703	1	27		704m	33 a	701	1	28	s wp szk def fen im
			627śr	30 a	623	0	10		624m	31 a	618	0	6	as wp szk def fen, im
603	604	bm		29 b	605	3	0			30 b	602	5	0	as wp szk def fen
			585śr	28 a	583	0	31		583śr	28 a	581	0	32	s wp szk def fen, im
566		bm		27 b	562	1	0			27 b	561	0	0	as pp szk def fen
			562bm	26 a	560	0	2		561bm	26 a	556	1	2	s pp szk def fen
559	560	bm		25 b	553	4	1	558m						as wp szk def im
			535bm	24 a	534	0	1		529m	24 a	528	2	2	s wp szk def im
516		m											280+232	
513		m		23 a	507	14	9	510m		23 a	502	7	12	CH s pp im
			491bm	22 b	484	2	1		482bm	22 b	476	0	0	CH as pp im
478		bm	471bm	21 b	477	1	0	473		21 b	473	2	0	as wp szk def im
446		bm	441bm	20 b	448	1	0			20 b	429	2	0	CH as pp im
430		bm		19 a	434	0	36		425bm	19 a	424	0	29	CH s pp im
386		m		18 b	386	12	0			18 b	379	11	0	as NCC wp zg
				17 b	373	1	0			17 b	372	2	0	as wp im kol
			335m	16 a	333	1	19		333bm	16 a	329	1	19	s NCC wp zg
			322bm	15 b	323	1	0		321bm	15 b	321	1	0	as pp fen kol
			290bm	13 a	297	0	8			12 a	290	2	7	s pp fen kol
			280bm	12 a	291	6	38			13 a	291	4	42	s NCH pp kol
			232bm	11 b	233	1	7		225m	11 b	229	1	8	as im tor
			213bm	10 a	215	0	2		211m	10 a	215	0	2	s im tor
			191bm	9 b	207	0	2		190m	9 b	203	0	1	as pp im kol
			170bm	8 b	162	1	2		173bm	8 b	161	1	2	s wp fenzg
				7 a	153	0	0		165		152	0	0	s im tor
			150m	6 a	142	0	23		149m	6 a	140	0	23	wp s im zg

Obserwowane				TAA-d <sub>1</sub>			Obserwowane			TAA-d <sub>2</sub> Przepisanie <sup>d</sup>			
IR			Raman <sup>b</sup>	Obliczone <sup>a</sup>			IR			Obliczone <sup>a</sup>			
KBr <sup>c</sup>	Ar <sup>c</sup>	CCl <sub>4</sub>	nr	Int.	Ram.	IR	Raman <sup>b</sup>	nr	IR	Raman	Przepisanie <sup>d</sup>		
			132bm	5 b	105	0	1	133bm	5 b	105	0	1	as pp fen koł
			104 <sup>a</sup> m	4 a	82	5	8		4 a	81	5	8	s im pp koł
			88 <sup>b</sup> bm	3 b	77	1	1						as fen tor
			65 <sup>b</sup> bm	2 a	70	1	1		2 a	69	1	1	s fen tor
			55 <sup>a</sup> m	1 a	33	0	8		1 a	33	0	8	s fen im koł

<sup>a</sup> B3LYP/6-311++G(df,2pd), grupa symetrii C<sub>2</sub>; czynnik skalujący = 0,973.

<sup>b</sup> laser 785 nm, temp. 293 K.

<sup>c</sup> 9 K.

<sup>d</sup> Skróty: s – symetryczne, as – asymetryczne, wp – w płaszczyźnie, pp – poza płaszczyznowe, fen – fenyl, tor – torsyjne, im – diimina, koł – kołyszące, szk – szkieletowe, def – deformacyjne, m – małe, bm – bardzo małe, d – duże, bd – bardzo duże, śr – średnie, roz – rozciągające, zg – zginające.

<sup>e</sup> laser 514 nm, temp. 293 K.

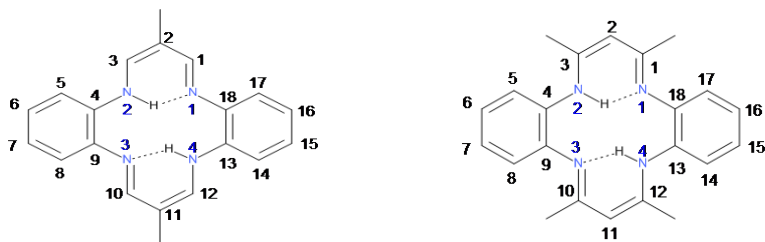
Wymiary geometryczne wewnętrznej wnęki **TAA** (odległość N...N 280 pm,<sup>97,98</sup> w stosunku do 289 pm w **PR**,<sup>64,65,182</sup> oraz kąt 133° w stosunku do 116° w **PR**) oraz położenie pasm odpowiadających drganiom rozciągającym NH (obniżenie częstości o ponad 100 cm<sup>-1</sup> w stosunku do **PR**) wskazują na większą siłę wiązania wodorowego w **TAA** niż w **PR**. Potencjał dla tych drgań jest również bardziej anharmoniczny niż w **PR**.



## 5.3. Dimetylo- i tetrametylodibenzotetraaza[14]annuleny

### 5.3.1. Geometria

2,11-dimetylo-dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen (**DTAA**) i 1,3,10,12-tetrametylo-dibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen (**TTAA**) są pochodnymi **TAA**. Częsteczka **DTAA** posiada dwa podstawniki metylowe w pozycjach 2 i 11, natomiast w częsteczce **TTAA** cztery grupy metylowe znajdują się w pozycjach 1, 3, 10 i 12 (Rys. 25). Geometrie częsteczek **DTAA** i **TTAA** zostały zoptymalizowane dla trzech możliwych tautomerów różniących się konfiguracją atomów wodoru we wnętrzu częsteczki: *trans*, *cis*-1 i *cis*-2. Porównanie względnych energii obliczonych dla tych tautomerów wskazuje, iż najbardziej stabilną formą obu pochodnych **TAA** jest forma *trans* (Tab. 6). Uwzględnienie energii drgań zerowych nie wpływa znacząco na różnice energetyczne pomiędzy izomerami obu pochodnych **TAA**. O 4,4 kcal/mol większa jest energia tautomeru *cis*-1 **DTAA**, co jest wartością zbliżoną do obliczonej dla **TAA**. Natomiast dla **TTAA** różnica energetyczna pomiędzy izomerami *cis*-1 i *trans* jest znacznie mniejsza i wynosi 2,5 kcal/mol. Izomery *cis*-2, zarówno w **DTAA** i **TTAA**, są o około 25 kcal/mol mniej stabilne od ich izomerów *trans*, co praktycznie wyklucza możliwość ich obserwacji eksperymentalnej.



Rysunek 25. Struktury geometryczne najniższych energetycznie form tautomerycznych częsteczek **DTAA** (z lewej) i **TTAA** (z prawej).

Obliczone struktury porównano z opublikowanymi literaturowymi danymi krystalograficznymi.<sup>97,183</sup> Zarówno z danych eksperymentalnych, jak i z obliczeń wynika, że częsteczka **TTAA** jest o wiele bardziej wygięta

Tabela 6. Energie form tautomerycznych **DTAA** i **TTAA** obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p).

Związek	konformer	E (kcal/mol)	E + ZPE (kcal/mol)
<b>DTAA</b>	<i>trans</i>	0,00	0,00
	<i>cis-1</i>	4,42	3,96
	<i>cis-2</i>	24,93	23,56
<b>TTAA</b>	<i>trans</i>	0,00	0,00
	<i>cis-1</i>	2,51	2,01
	<i>cis-2</i>	25,22	20,45

z płaszczyzny niż **DTAA** (Rys. 26). W **DTAA** podstawniki metylowe zajmują pozycje maksymalnie oddalone od pierścieni benzenowych. W efekcie geometria przestrzenna makrocyklicznego szkieletu cząsteczki **DTAA** pozostaje niezmienną w stosunku do **TAA**. W **TTAA** wszystkie podstawniki znajdują się w bliskim sąsiedztwie pierścieni benzenowych i najprawdopodobniej przez oddziaływanie z nimi szkielet makrocyklu ulega znacznie większemu odkształceniu cząsteczki od płaszczyzny.

Porównanie krystalograficznych parametrów geometrycznych wewnątrzcząsteczkowych wnek **DTAA** i **TTAA** z ich obliczonymi

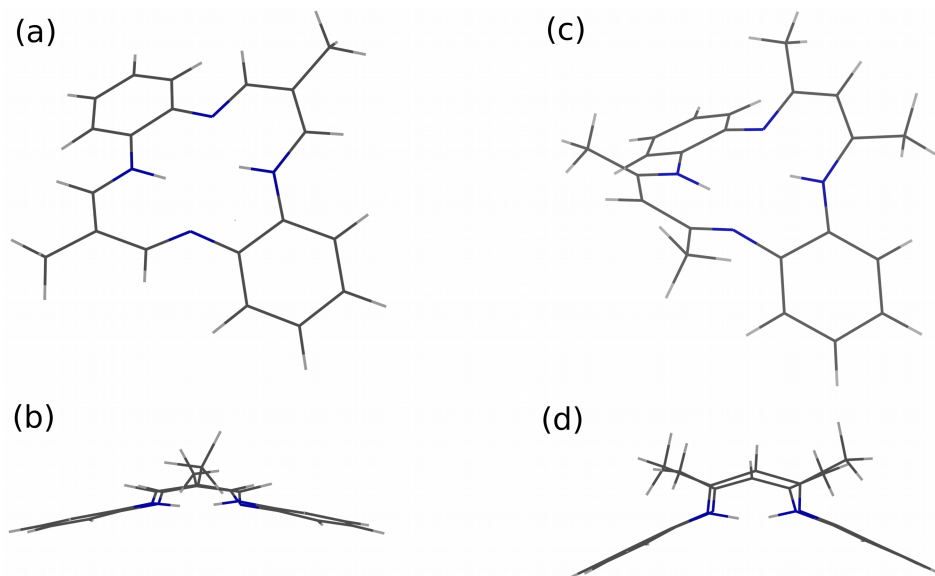
Rysunek 26. Geometrie form *trans* cząsteczki **DTAA** (a, b) i **TTAA** (c, d).

Tabela 7. Obliczone parametry geometryczne wewnętrznej wnęki **TTAA**. Numeracja atomów taka jak na rysunku 25 (str. 57).

	<i>trans</i>	<i>cis-1</i>	<i>cis-2</i>
<i>Odległości (pm)</i>			
N1N2	270,2	264,6	307,0
N2N3	271,2	270,0	251,8
N3N4	270,2	264,6	392,8
N4N1	271,2	277,4	251,8
N1N3	370,6	380,6	391,5
N2N4	394,7	380,6	391,5
NH	103,0	104,0	103,8
HH	213,6	204,0	174,5
<i>Kąty (°)</i>			
N1HN2	139,4	142,5	
N2HN3	95,0	88,6	120,8
N3HN4			111,2

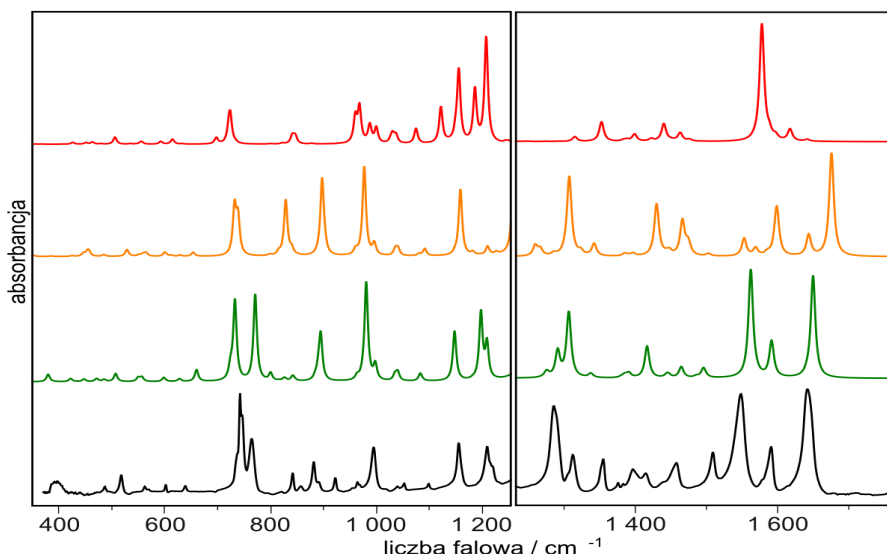
Tabela 8. Obliczone parametry geometryczne wewnętrznej wnęki **DTAA**. Numeracja atomów taka jak na rysunku 25 (str. 57).

	<i>trans</i>	<i>cis-1</i>	<i>cis-2</i>
<i>Odległości (pm)</i>			
N1N2	274,9	265,3	294,6
N2N3	269,4	277,3	251,6
N3N4	274,9	265,3	310,2
N4N1	269,4	271,2	251,6
N1N3	373,0	381,5	393,3
N2N4	396,2	381,5	393,3
NH	102,1	103,4	104,0
HH	202,3	189,6	177,5
<i>Kąty (°)</i>			
N1HN2	133,6	139,1	
N2HN3	102,2	93,3	121,3
N3HN4			111,5

odpowiednikami zestawiono w tabelach 8 i 7. Dla obu związków najbardziej zbliżone do eksperymentalnych są wartości parametrów geometrycznych obliczone dla tautomeru *trans*, a najbardziej rozbieżne z eksperymentem wartości uzyskano dla formy *cis-2*. W obu pochodnych **TAA**, podobnie jak i w cząsteczce macierzystej, obserwuje się zmniejszanie odległości N...N mierzonej wzdłuż wiązania wodorowego w szeregu *trans*, *cis-1*, *cis-2* (Tab. 8 i 7). Porównując wartości parametrów geometrycznych węgla **DTAA** (Tab. 8) i **TAA** (Tab. 4) zauważyć można, iż różnice w odległościach atomów węgla nie przekraczają 1 pm, a kąty 1°. Jedynie odległość N1N2 i N3N4 jest mniejsza w **TAA** o niemal 4 pm. Natomiast porównanie tautomerów *trans* dla **TAA** i **TTAA** wskazuje znaczną różnicę odległości pomiędzy atomami azotu w ich węgłach. Szczególnie istotne jest zmniejszenie odległości pomiędzy atomami zaangażowanymi w tworzenie wiązania wodorowego N1N2 o 5 pm, zwiększenie długości wiązania N1H o 1 pm oraz zwiększenie liniowości wiązania wodorowego (kąt N1HN2) o 6°. Takie zmiany sugerują zwiększenie siły wiązania wodorowego w **TTAA**.

### 5.3.2. Spektroskopia IR

Na rysunkach 27 i 29 zestawiono eksperymentalne i obliczone widma absorpcji w podczerwieni dla **DTAA** i **TTAA**. Rysunki 28 i 30 przedstawiają

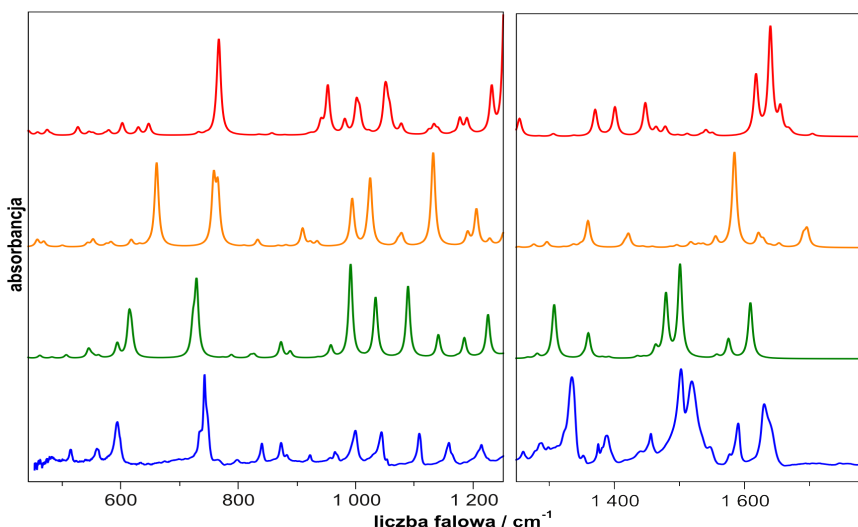


Rysunek 27. Widmo absorpcji w podczerwieni **DTAA** w kryształach, w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis-1* (pomarańczowe) i *cis-2* (czerwone).

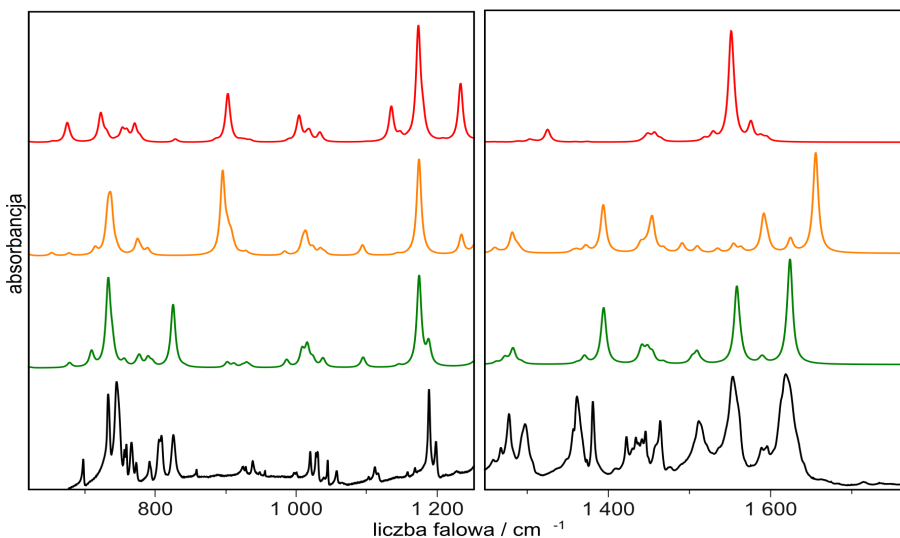
odpowiadające im widma IR form podwójnie zdeuterowanych.

Porównując widma zmierzone **DTAA** z obliczonymi (Rys. 27) łatwo zauważyć dużą zgodność, zarówno położenia pasm, jak i ich względnych intensywności, z widmem obliczonym dla izomeru *trans*. Widma symulowane na podstawie obliczeń dla izomeru *cis-1* różnią się jedynie nieznacznie od widm formy *trans* i widm eksperymentalnych. Natomiast dla formy podwójnie zdeuterowanej widma obliczone form *trans* i *cis-1* różnią się znacznie i jedynie w obliczonym widmie tautomeru *trans* wyraźnie można zauważyć korelacje pasm i ich względnych intensywności z widmem zmierzonym (Rys. 28). Kształt zdecydowanie różny od eksperymentalnych charakteryzuje widma obliczone dla izomeru *cis-2* zarówno **DTAA-d<sub>0</sub>**, jak i **DTAA-d<sub>2</sub>**.

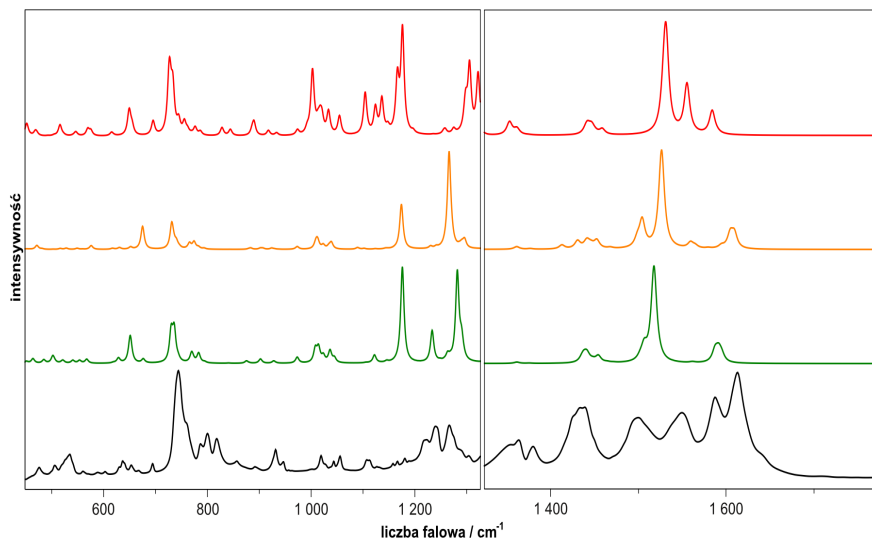
Analiza kształtu widm IR **TTAA** (Rys. 29) pozwala stwierdzić zupełny brak podobieństw pomiędzy widmem zmierzonym a widmem obliczonym dla izomeru *cis-2*. Widma obliczone dla form *trans* i *cis-1* różnią się w pewnych zakresach tylko nieznacznie od siebie i oba wykazują podobieństwa do widma eksperymentalnego. Jednak widmo zasymulowane dla formy *trans* wykazuje znacznie większe podobieństwo do widma zmierzonego w zakresach 700 – 1000 i 1500 – 1700 cm<sup>-1</sup>. Do podobnych wniosków prowadzi analogiczna analiza widm **TTAA** po zamianie wodorów węgla na deuterony (Rys. 30). Widmo eksperymentalne formy zdeuterowanej wydaje się bogatsze i podobne zarówno do widma obliczonego dla tautomeru *trans* jak i *cis-1*, gdyż różnice



Rysunek 28. Widmo absorpcji w podczerwieni proszku **DTAA-d<sub>2</sub>** na okienku KBr, w temperaturze 293 K (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis-1* (pomarańczowe) i *cis-2* (czerwone).



Rysunek 29. Widmo absorpcji w podczerwieni **TAA** w kryształach w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).

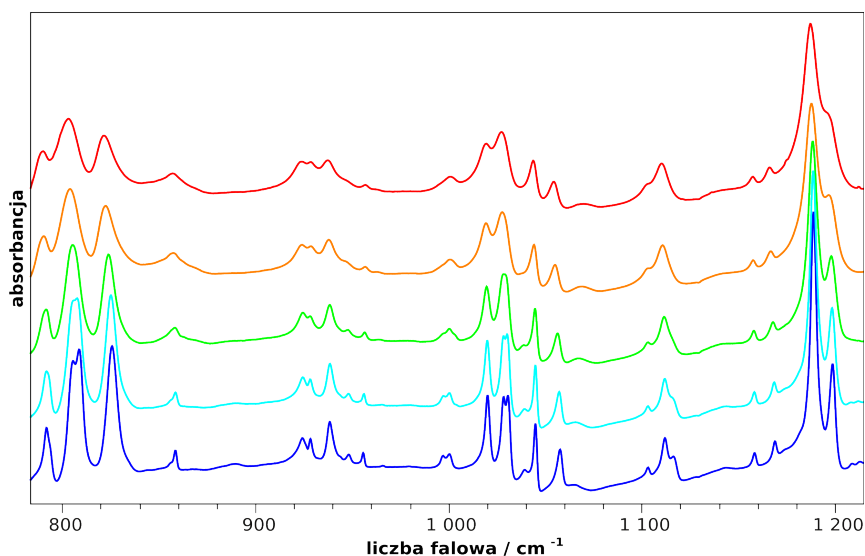


Rysunek 30. Widmo absorpcji w podczerwieni **TAA-d<sub>2</sub>** w kryształach w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).

w strukturze widm obliczonych dla tych dwóch tautomerów są niewielkie. Różnice te są dużo wyraźniejsze zarówno dla **TAA** jak i **DTAA**. Obserwacja ta sugeruje, iż w przeciwieństwie do **TAA**, zmiana położenia atomu wodoru wewnątrz **TAA** nie wiąże się ze znacznymi zmianami geometrii cząsteczki.

Trochę większy wpływ na kształt widm ma zmiana masy związana z wymianą atomów wodoru na deuterium we wnętrzu cząsteczki, co uwidacznia się szczególnie w obliczonych widmach dla tautomeru *trans* (Rys. 29 i 30). Warto zauważyć, że różnice w symulowanych widmach IR tautomerów *trans* i *cis-1* zmniejszają się w wyniku zdeuterowania cząsteczki **TTAA**. Dodatkowo w zmierzonych widmach absorpcji w podczerwieni można zaobserwować poszerzenie pasm w obszarze powyżej 1000 cm<sup>-1</sup>. Oba powyższe efekty utrudniają jednoznaczną identyfikację dominującej formy tautomerycznej, w której **TTAA-d<sub>2</sub>** występuje w kryształach w temperaturze pokojowej, na podstawie samych widm absorpcji w podczerwieni.

Badania zależności widm absorpcji w podczerwieni **TTAA** od temperatury nie wykazują istotnych zmian w stosunkach intensywności pasm (Rys. 31). Jedyne zmiany obserwowane w widmach przy obniżaniu temperatury do 10 K związane są ze zmniejszaniem szerokości pasm spektralnych. Również pomiar w podwyższonej do 350 K temperaturze nie pozwolił zaobserwować żadnych zmian w widmach. Takie zachowanie sugeruje istnienie tylko jednej formy tautomerycznej w kryształach **TTAA** w zbadanym zakresie temperatur. Podobny brak istotnych zmian w intensywnościach względnych pasm widm IR w funkcji temperatury można wytłumaczyć zakładając istnienie dwóch izoenergetycznych form tautomerycznych. W takim przypadku obie formy powinny występować w stosunku zbliżonym do 1:1, a zmiana temperatury nie



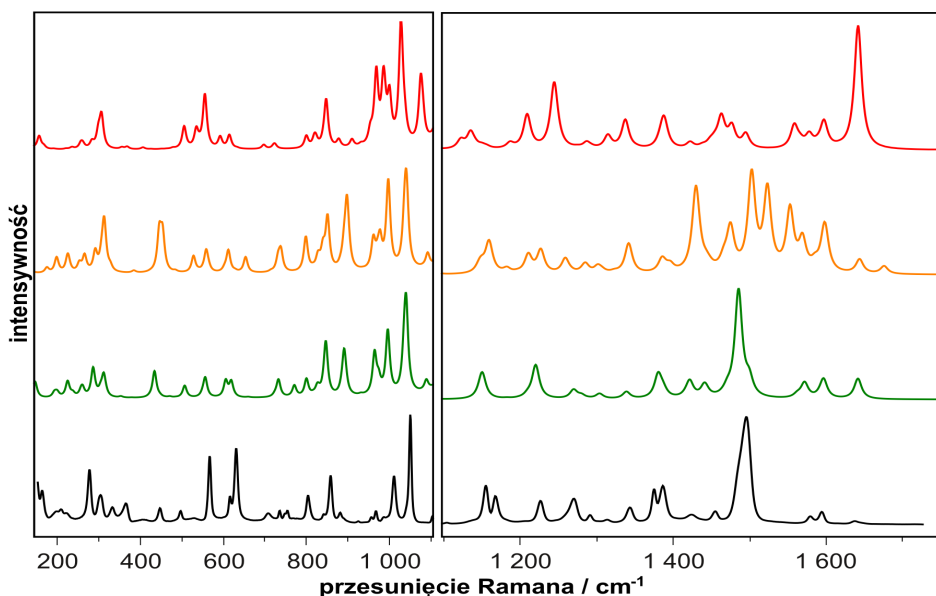
Rysunek 31. Widma IR mikrokrystalicznego **TTAA** zmierzone w różnych temperaturach: 10 K (granatowe), 100 K (niebieskie), 200 K (zielone), 300 K (pomarańczowe) i 350 K (czerwone).

wpływałyby na równowagę termodynamiczną między nimi. Występowanie **TTAA** w kryształach w postaci mieszaniny tautomerów *trans* i *cis-1* zostało zaproponowane przez Limbacha na podstawie pomiarów temperaturowych NMR ciała stałego.<sup>123</sup> Z pomiarów tych nie wynika jednak, że tautomery te są izoenergetyczne. Ich stosunek zmienia się ze zmianami temperatury i w temperaturze pokojowej krystaliczny proszek **TTAA** stanowi mieszanina tautomerów *trans* i *cis-1* w stosunku 3:1.

### 5.3.3. Spektroskopia Ramana

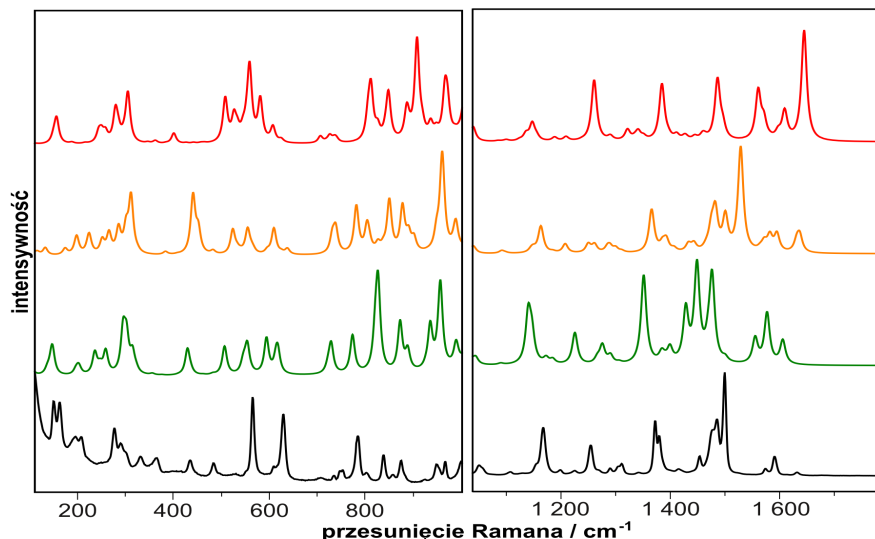
Eksperymentalne widma rozpraszania Ramana **DTAA** i **TTAA** wraz z odpowiadającymi im widmami obliczonymi dla tautomerów *trans* i *cis-1* przedstawiono na rysunkach 32 i 34 dla form niezdeuterowanych oraz na rysunkach 33 i 35 dla form podwójnie zdeuterowanych we wnętrzu. Widma Ramana zostały zarejestrowane z różnymi liniami laserowymi dla kryształów **DTAA** i **TTAA** oraz ich roztworów.

Porównanie eksperymentalnego widma Ramana **DTAA** z widmami obliczonymi dla różnych możliwych tautomerów (Rys. 32), wskazuje największe podobieństwo widma eksperymentalnego do obliczonego dla tautomeru *trans*. Obliczone widmo rozpraszania Ramana dla formy *cis-1* tylko



Rysunek 32. Widmo rozpraszania Ramana **DTAA** w kryształach w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis-1* (pomarańczowe) i *cis-2* (czerwone).

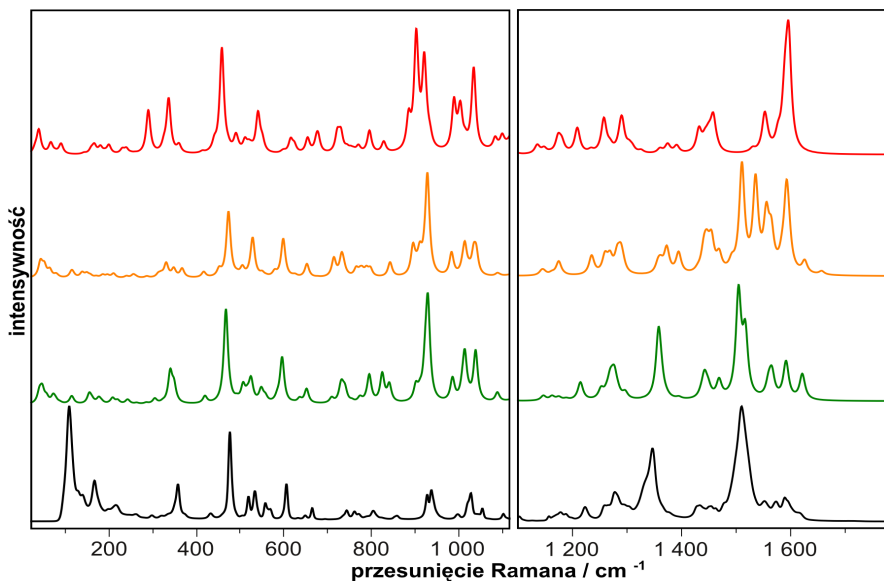




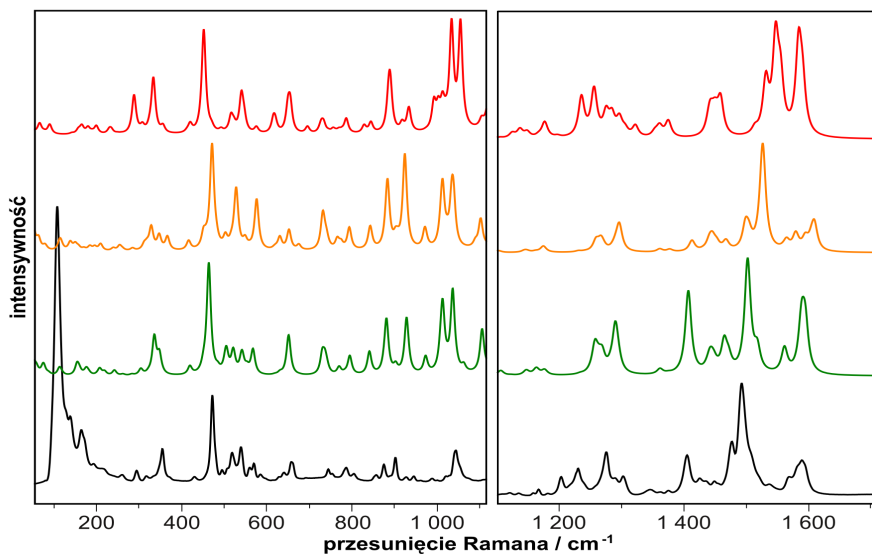
Rysunek 33. Widmo rozpraszania Ramana **DTAA-d<sub>2</sub>** w kryształach w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).

nieznacznie różni się od eksperymentalnego i obliczonego dla formy *trans* w zakresie niskich częstości, natomiast jest zupełnie inne w zakresie powyżej 1000 cm<sup>-1</sup>. Widmo obliczone dla tautomeru *cis*-2 nie wykazuje podobieństw do widma eksperymentalnego w całym zakresie spektralnym. Podobne porównanie dla formy podwójnie zdeuterowanej **DTAA** (Rys. 33) wykazuje zupełny brak podobieństwa widma obliczonego dla tautomeru *cis*-2 z widmem eksperymentalnym. Widma obliczone zarówno dla izomeru *trans* jak i *cis*-1 wykazują znaczne podobieństwo do widma eksperymentalnego, jednak niewielka liczba obserwowanych pasm w zmierzonym widmie, korelująca z liczbą pasm w widmach obliczonych sugeruje występowanie **DTAA** tylko w jednej formie tautomerycznej.

Porównanie eksperymentalnych i obliczonych widm rozpraszania Ramana dla dwóch izotopologów **TTAA** (Rys. 34 i 35) pokazuje, że zamiana atomów wodoru we wnęce cząsteczki, ułatwia wskazania dominującej formy tautomerycznej w kryształach. W zakresie 600 – 1400 cm<sup>-1</sup> widma form *trans* i *cis*-1 są dla obu izotopologów bardzo podobne. Jednak zarówno poniżej, jak i powyżej tego zakresu widma eksperymentalne **TTAA-d<sub>0</sub>** i **TTAA-d<sub>2</sub>** są wyraźnie bardziej podobne do widm obliczonych dla tautomerów *trans*. Widma eksperymentalne znacznie różnią się od widm obliczonych



Rysunek 34. Widmo rozpraszania Ramana **TAA** w kryształach w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).



Rysunek 35. Widmo rozpraszania Ramana **TAA-d<sub>2</sub>** w kryształach w temperaturze 293 K (czarne) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).

dla obu tautomerów *cis*-2.

Dla obu pochodnych **TAA** zarejestrowano widma Ramana w funkcji temperatury w zakresie 79 – 450 K. Nie udało się jednak zaobserwować jakichkolwiek istotnych zmian w widmach wskazujących na zmianę stosunku

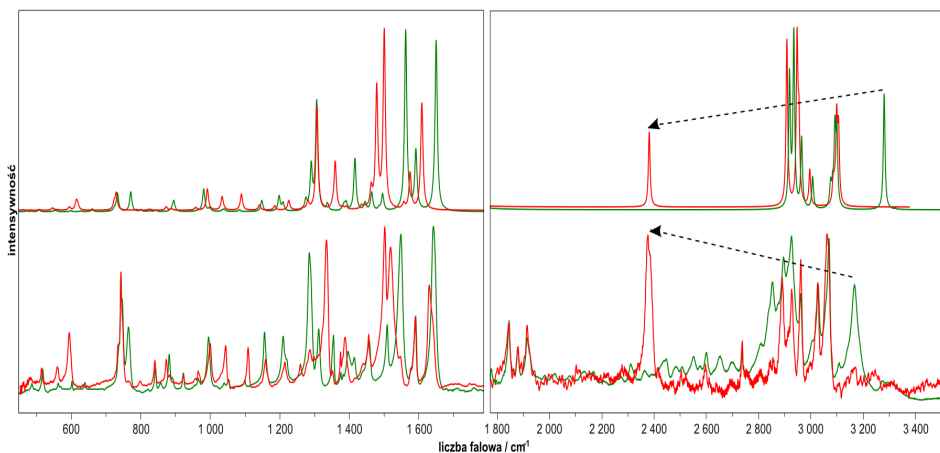
dwóch lub więcej form tautomerycznych. Nie można jednak wykluczyć, iż w temperaturach powyżej 400 K pojawia się niewielka domieszka drugiego tautomeru. Silne temperaturowe poszerzenie pasm ramanowskich w tym zakresie temperatur uniemożliwia zaobserwowanie dodatkowych pasm mogących pochodzić od drugiej formy.

### 5.3.4. Wiązanie wodorowe

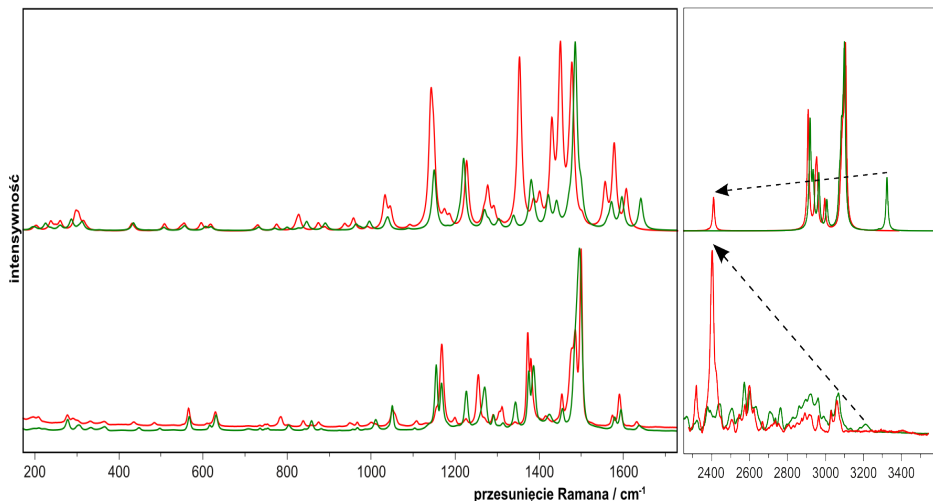
Na podstawie porównania widm absorpcji w podczerwieni i rozpraszania Ramana z widmami otrzymanymi z symulacji na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych dla izotopologów niezdeuterowanego i podwójnie zdeuterowanego we wnętrzu **DTAA** (Rys. 36 i 37) i **TTAA** (Rys. 38 i 39) możliwe było przypisanie pasm do drgań rozciągających wiązania NH.

W cząsteczce **DTAA** drganie rozciągające w fazie wiązania NH przypisano do pasma w widmach IR z maksimum przy  $3167\text{ cm}^{-1}$  dla izotopologu **DTAA-d<sub>0</sub>** oraz  $2376\text{ cm}^{-1}$  dla izotopologu **DTAA-d<sub>2</sub>**. Wartości te zbliżone są do przewidywanych na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych B3LYP/6-31G(d,p). Po przeskalowaniu przez czynnik 0,965 antysymetryczne drganie rozciągające przyjmuje wartości:  $3281$  i  $2382\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio dla niezdeuterowanej i podwójnie zdeuterowanej formy **DTAA**.

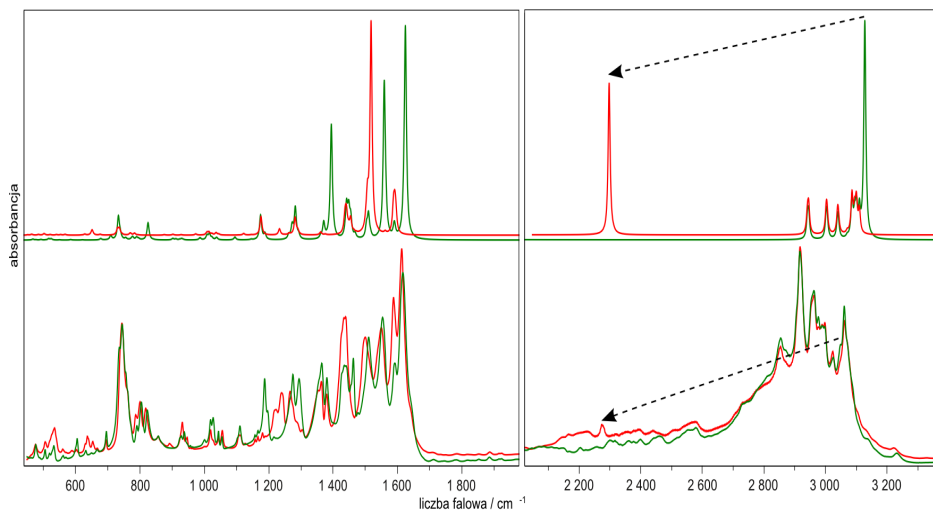
Drganie rozciągające w fazie wiązania NH przypisano pasmom w eksperymentalnych widmach rozpraszania Ramana z maksimum przy  $3211\text{ cm}^{-1}$  i  $2403\text{ cm}^{-1}$  odpowiednio dla **DTAA-d<sub>0</sub>** i **DTAA-d<sub>2</sub>**. Odpowiadające



Rysunek 36. Porównanie widm IR **DTAA-d<sub>0</sub>** (zielone) i **DTAA-d<sub>2</sub>** (czerwone). Widma eksperymentalne zmierzone dla krystalicznego proszku (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze). Strzałką oznaczono przesunięcie pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu NH/ND po zdeuterowaniu.

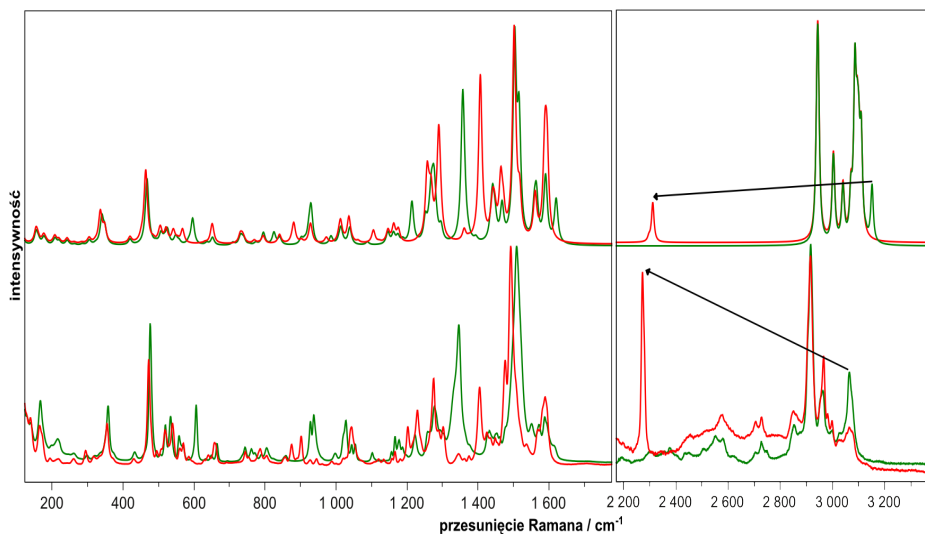


Rysunek 37. Porównanie widm Ramana **DTAA- $d_0$**  (zielone) i **DTAA- $d_2$**  (czerwone). Widma eksperymentalne zmierzone z użyciem linii lasera 785 nm w kryształach (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze). Strzałką oznaczono przesunięcie pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu NH/ND po zdeuterowaniu.



Rysunek 38. Porównanie widm IR **TAA- $d_0$**  (zielone) i **TAA- $d_2$**  (czerwone). Widma eksperymentalne zmierzone dla krystalicznego proszku (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze). Strzałką oznaczono przesunięcie pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu NH/ND po zdeuterowaniu.

tym pasmom wartości obliczone po przeskalowaniu wyniosły 3324 i 2410  $\text{cm}^{-1}$ . Położenia pasm w widmach eksperymentalnych **DTAA** i przewidywane przez teorię energie przejść dla odpowiadających im drgań nie odbiegają od wartości uzyskanych dla macierzystej cząsteczki **TAA**. Wynika z tego, że podstawienie **TAA** grupami metylowymi w pozycjach 2 i 11 nie



Rysunek 39. Porównanie widm Ramana **TTAA-d<sub>0</sub>** (zielone) i **TTAA-d<sub>2</sub>** (czerwone). Widma eksperymentalne zmierzone z użyciem linii lasera 785 nm w kryształach (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze). Strzałką oznaczono przesunięcie pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu NH/ND po zdeuterowaniu.

wpłynęło zarówno na obliczoną geometrię makrocyklicznego rdzenia, jak i na rozkład gęstości elektronowej w stanie podstawowym, przynajmniej w obrębie atomów zaangażowanych w tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

Obliczenia DFT dla formy tautomerycznej *trans* cząsteczki **TTAA-d<sub>2</sub>** przewidują energie najniższego przejścia oscylacyjnego dla antysymetrycznego i symetrycznego drgania rozciągającego na poziomie odpowiednio 3128 i 3152 cm<sup>-1</sup> (po przeskalowaniu przez czynnik 0,965). Wartości te przesunięte są w stronę niższych energii o około 130 cm<sup>-1</sup> dla antysymetrycznego i 170 cm<sup>-1</sup> dla symetrycznego drgania rozciągającego względem wartości obliczonych dla **DTAA**. Są to wartości energii charakterystyczne dla przejść podstawowych drgań rozciągających CH, więc jednoznaczna identyfikacja reprezentujących je pasm, zarówno w widmie IR jak i w widmie Ramana nie była możliwa. Dopiero wymiana atomów wodoru zaangażowanych w te drgania na deuterium pozwoliła zidentyfikować pasmo 2275 cm<sup>-1</sup> na widmie absorpcji w podczerwieni i pasmo 2272 cm<sup>-1</sup> na widmie rozpraszania Ramana odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania ND. Odpowiadające im wartości obliczone wyniosły 2297 i 2312 cm<sup>-1</sup> dla antysymetrycznego i symetrycznego drgania rozciągającego ND. Dokładna analiza porównawcza widm przed i po

zdeuterowaniu umożliwiła przypisanie również eksperymentalnych pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania NH. Zarówno w widmie IR i Ramana zidentyfikowano znikające po zdeuterowaniu pasma z maksimumami odpowiednio przy 3048 i 3064  $\text{cm}^{-1}$ .

Przesunięcie pasma w widmie IR **TTAA** wynosi ponad 110  $\text{cm}^{-1}$  w stosunku do widma **DTAA** i **TAA** oraz niemal 300  $\text{cm}^{-1}$  w stosunku do pasma w widmie **PR**. Tak duże przesunięcia pasm w stronę niższych energii świadczą o dużej sile wiązania wodorowego w cząsteczce **TTAA**. Odmienne przypisanie tego pasma w literaturze<sup>181</sup> do szerokiego pasma z maksimum przy około 3400  $\text{cm}^{-1}$  wynika, identycznie jak to miało miejsce dla **TAA**, z błędu eksperymentalnego, związanego z niedokładnym wysuszeniem proszku KCl użytego do rozproszenia w nim **DTAA**.

Warto zwrócić w tym miejscu uwagę na rozbieżność pomiędzy teorią a eksperymentem polegającą na zawyżaniu energii przejść oscylacyjnych w obliczeniach. Różnica ta dla drgań rozciągających wiązania NH w widmach IR w **TTAA** wyniosła ponad 70  $\text{cm}^{-1}$ , a w **DTAA** i **TAA** ponad 110  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast w widmach Ramana przyjęła wartości odpowiednio około 90 i 70  $\text{cm}^{-1}$ . Rozbieżność między obliczeniami i eksperymentem jest dużo mniejsza dla izotopologów podwójnie zdeuterowanych. Obliczone położenie pasma związanego z drganiami rozciągającymi ND jest zawyżone o 22  $\text{cm}^{-1}$  w widmach IR **TTAA-d<sub>2</sub>** i o około 6  $\text{cm}^{-1}$  w widmach **DTAA-d<sub>2</sub>** i **TAA-d<sub>2</sub>**. Pasma widoczne w widmach Ramana są zawyżone o 40  $\text{cm}^{-1}$  dla izotopologu **TTAA** i tylko o około 7  $\text{cm}^{-1}$  dla izotopologów **DTAA** i **TAA**. Z danych tych wynika, iż obliczone położenia pasm rozciągających NH są znacznie bardziej zawyżone niż pasm ND. Najprawdopodobniej rozbieżność ta jest związana z kształtem potencjału dla drgania. W obliczeniach DFT i *ab initio* zakłada się harmoniczny potencjał dla wszystkich drgań. Założenie to w tym przypadku ze względu na modyfikację kształtu energii potencjalnej dla tego drgania przez wiązanie wodorowe wprowadza istotny błąd oszacowania energii przejść oscylacyjnych.

Oprócz rozbieżności pomiędzy obliczeniami i eksperymentem w położeniach pasm można zaobserwować również różnice w intensywnościach pasm związanych z drganiem rozciągającym NH. W widmach Ramana, zarówno **DTAA** jak i **TTAA**, intensywności względne tych pasm, przewidywane przez obliczenia DFT zgadzają się

z intensywnościami zmierzonymi, a stosunek pasm NH i ND do pasm CH jest całkiem dobrze odtwarzany przez teorię (Rys. 36, 37 i 39). Natomiast duża rozbieżność pojawia się w widmach absorpcji w podczerwieni **TTAA** (Rys. 38). Zarówno przed, jak i po podstawieniu deuterami atomów wodoru we wnęce **TTAA**, pasma NH obserwowane w widmach eksperymentalnych mają bardzo małe intensywności. Są ponad 10 razy mniejsze niż sąsiadujące z nimi pasma CH. Odwrotna sytuacja ma miejsce w widmach uzyskanych z obliczeń, gdzie przewidywana intensywność pasm NH/ND jest kilka razy większa od pasm CH.

Bazując na obliczeniach DFT przypisano na widmie IR **DTAA** pasmo z maksimum przy  $765\text{ cm}^{-1}$  do drgania zginającego w przeciwfazie wiązania NH poza płaszczyznę wewnątrzcząsteczkowej wnęki. W wyniku zdeuterowania pasmo to znika i jednocześnie pojawia się przesunięte pasmo ND o podobnej intensywności z maksimum przy  $594\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 36). Wartości te ściśle korelują z obliczonymi położeniami pasm NH/ND przy  $771/615\text{ cm}^{-1}$ . Jednocześnie są to wartości bardzo podobne do ich odpowiedników w widmie IR **TAA** przy  $778$  i  $599\text{ cm}^{-1}$ . Nie udało się zlokalizować tego typu pasm w widmach eksperymentalnych **TTAA**. Obliczenia wskazują, iż powinno się ono znajdować przy  $825\text{ cm}^{-1}$ . Stosunkowo bogate w tym rejonie zmierzone widmo IR nie zmienia się istotnie po wymianie wodorów wnęki na deuterony, co uniemożliwia jego identyfikację (Rys. 38). Również symetryczny odpowiednik tego zginającego drgania nie został zidentyfikowany, zarówno w widmach Ramana **TTAA**, jak i **DTAA**.

### 5.3.5. Podsumowanie i wnioski

Porównanie kształtu eksperymentalnych widm IR i Ramana **DTAA** oraz jego podwójnie zdeuterowanego we wnęce izotopologu z odpowiadającymi im widmami uzyskanymi na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych dla trzech możliwych form tautomerycznych pozwala na stwierdzenie, iż **DTAA** w elektronowym stanie podstawowym występuje w postaci tautomeru *trans*. Podobna analiza porównawcza widm **TTAA** nie pozwala na całkowite wykluczenie możliwości istnienia w stanie podstawowym w temperaturze pokojowej i wyższych w więcej niż jednej formie tautomerycznej. Jednak ewentualna domieszka drugiego tautomeru nie może być tak duża jak postulowana w literaturze ( $\sim 25\%$ ).<sup>123</sup> Wytłumaczenie większego bogactwa linii w widmach eksperymentalnych **TTAA** w stosunku do liczby przewidywanej na

podstawie obliczeń można wyjaśnić brakiem środka symetrii w cząsteczce **TTAA**, a tym samym brakiem silnego zakazu występowania tych samych pasm w widmach Ramana i IR. Nieobowiązująca w tym przypadku reguła wykluczania jest częściowo spełniana w obliczeniach DFT, w których dla znacznej ilości przejść oscylacyjnych przewidywane są znikomo małe ich prawdopodobieństwa. Pełniejszy opis sytuacji wymaga przypisania wszystkich obserwowanych pasm eksperymentalnych, co jest bardzo trudne ze względu na dużą liczbę drgań normalnych (144).

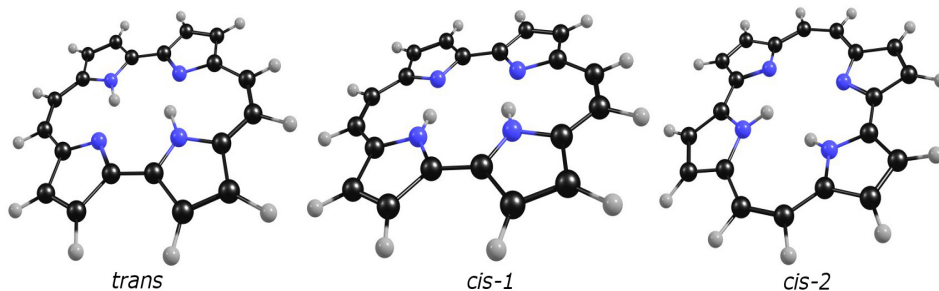
Za występowaniem **TTAA** w postaci tautomeru *trans* przemawia zgodność parametrów geometrycznych cząsteczki obliczonych dla tej formy z danymi krystalograficznymi. Na podstawie rozmiarów wnęki oraz położień i przesunięć pasm związanych z drganiami NH/ND w widmach Ramana i IR można stwierdzić brak wpływu podstawników metylowych w pozycjach 2 i 12 cząsteczki **TAA** na geometrię jej makrocyclicznego szkieletu oraz na siłę wiązania wodorowego. Na podstawie analogicznej analizy dla **TTAA** wynika, iż podstawienie grupami metylowymi mostków 1,3-propanodiiminowych w pozycjach 1, 3, 11 i 13 skutkuje drastycznym siodłowym odkształceniem makrocyclo oraz zmianami wymiarów wnęki utworzonej przez atomy azotu wewnątrz cząsteczki. Najważniejszym skutkiem tej ostatniej zmiany jest znaczny wzrost siły wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Sygnaturą zwiększenia siły wiązań wodorowych jest obserwowane przesunięcie pasma NH na widmach IR z 3167/3187  $\text{cm}^{-1}$  w **TAA** do 3048 w **TTAA**. Znaczna rozbieżność pomiędzy obliczonym metodą DFT a zmierzonym położeniem tego pasma wskazuje na niezaniebywalną anharmoniczność potencjału dla drgania rozciągającego NH.



## 5.4. Porficen

### 5.4.1. Optymalizacja geometrii

Badania krystalograficzne wskazują, iż w kryształach cząsteczka **PC** jest płaska.<sup>44,45</sup> Identyfikacja wniosku wynika z symulacji metodami chemii kwantowej. Obliczenia DFT B3LYP/6-31G(d,p) wskazują, iż w stanie podstawowym **PC** posiada symetrię  $C_{2h}$  (tautomer *trans*) (Rys. 40). Forma *cis-1* ma energię większą o 2,2 kcal/mol, a forma *cis-2* aż o 33 kcal/mol od formy *trans*. Przy uwzględnieniu energii punktu zerowego różnice te maleją odpowiednio do 1,6 i 30 kcal/mol. Różnica energetyczna pomiędzy tautomerem *trans* i *cis-1* nawet przy użyciu dużo większej bazy TZ2P nie zmienia się znacząco i wynosi 1,9 kcal/mol dla *cis-1* oraz 28,6 kcal/mol dla tautomeru *cis-2*, przy uwzględnieniu energii punktu zerowego.<sup>66</sup> Użycie innej metody (MP2/6-31G(d,p)) również nie wpływa znacząco na różnice energetyczne pomiędzy tautomerami (4,6 kcal/mol – *cis-1*; 35,9 kcal/mol – *cis-2*; przy uwzględnieniu energii punktu zerowego).



Rysunek 40. Zoptymalizowane geometrie tautomerów *trans*, *cis-1* i *cis-2* **PC**.

Parametry geometryczne wewnętrznej wnęki **PC** oraz długości wiązań obliczone dla trzech form tautomerycznych zestawiono wraz parametrami uzyskanymi z danych krystalograficznych w tabelach 9 i 10. Istnieje duża zgodność z eksperymentem wartości odległości między atomami we wnęce cząsteczki **PC** obliczonych dla tautomeru *trans*. Również obliczone parametry wnęki tautomeru *cis-1* nie odbiegają znacząco od wartości eksperymentalnych, natomiast odległości między atomami wnęki w formie *cis-2* różnią się znacznie. Należy zwrócić uwagę, iż geometria zoptymalizowana dla tautomeru *cis-2* nie jest zupełnie płaska (Rys. 40). Szczególnie atomy wodoru wnęki wychylone są

Tabela 9. Parametry geometryczne wnętrza **PC**. Numeracja atomów jak na Rys. 9.

	<i>trans</i>	<i>cis-1</i>	<i>cis-2</i>
<i>Odległości (pm)</i>			
N1N2	283,7	283,9	269,1
N2N3	265,5	261,1	290,2
N3N4	283,7	283,9	269,1
N4N1	265,5	261,1	302,3
N1N3	396,1	387,7	400,2
N2N4	381,0	387,7	400,2
NH	104,9	106,7	101,1
HH	235,1	229,9	
<i>Kąty (°)</i>			
N1HN2	152,6	154,2	

znacząco poza jej płaszczyznę. Geometria taka jest wynikiem odpychania się atomów wodoru, które w wyniku takiego usytuowania znalazły się bardzo blisko siebie.

W tabeli 10 zestawiono wartości parametrów geometrycznych cząsteczki **PC** obliczonych dla tautomeru *trans* i zmierzonych w dwóch temperaturach (293 K i 100 K). Zmierzone długości wiązań zmieniają się tylko nieznacznie w wyniku zmiany temperatury, a największe zmiany nie przekraczają 2 pm. Porównanie obliczonych dla formy *trans* długości wiązań ze zmierzonymi w kryształach w temperaturze 100 K również daje różnice nie przekraczające 2 pm.

#### 5.4.2. Struktura oscylacyjna porficenu

Opublikowane do tej pory dane dotyczące struktury oscylacyjnej<sup>66,73</sup> są niepełne i ze względu na ograniczoną liczbę danych eksperymentalnych użytych przez autorów przypisanie pasm jest mało dokładne oraz obarczone dużą niepewnością. Przypisanie to oparte było jedynie na porównaniu położenia pasm w widmach IR zarejestrowanych dla polikrystalicznego **PC-d<sub>0</sub>** w pastylkach KBr i CsI oraz w matrycy azotowej z obliczonymi metodą DFT energiami

Tabela 10. Obliczone i eksperymentalne odległości (pm) w PC. Numeracja atomów jak na Rys. 9.

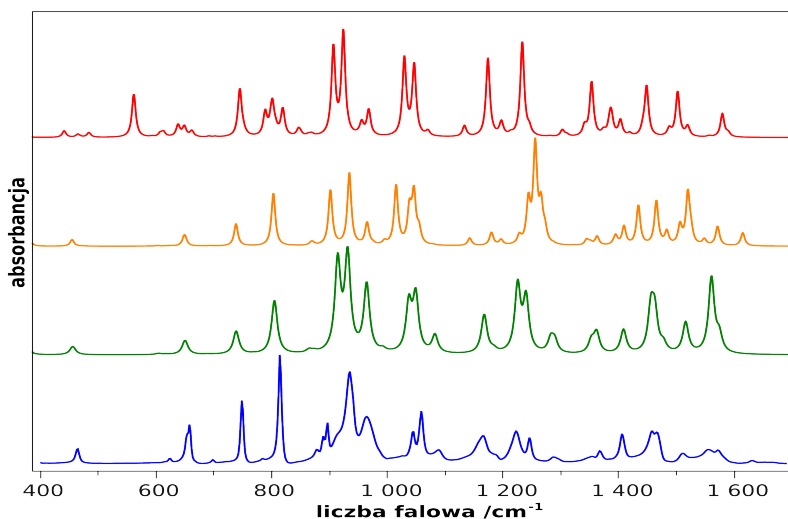
	Obliczone	Eksperymentalne	
		300 K	100 K
N1N2	283,7	282,8	281,8
N2N3	265,5	262,5	261,8
N3N4	283,7	282,8	281,8
N4N1	265,5	262,5	261,8
N1N3	396,1	385,7	385,6
N2N4	381,0	386,0	383,7
N1C1	136,7	136,0	137,4
C1C2	143,5	143,8	142,9
C2C3	137,7	135,0	136,4
C3C4	143,2	142,9	142,4
N2C4	136,3	135,5	135,6
C4C5	141,3	139,8	141,0
N3C5	135,3	135,4	135,6
C5C6	144,9	143,2	142,9
C6C7	136,5	134,6	136,3
C7C8	145,5	143,2	143,7
N2C8	136,2	136,3	136,9
C8C9	141,2	139,8	140,8
C9C10	139,4	138,7	138,3
C10C11	140,8	139,9	139,7
N3C11	136,7	136,0	137,4
C11C12	143,5	143,8	142,9
C12C13	137,7	135,0	136,4
C13C14	143,2	142,9	142,4
N3C14	136,3	135,5	135,6
C14C15	141,2	139,8	141,0
N4C15	135,3	135,4	135,6
C15C16	144,9	143,2	142,9
C16C17	136,5	134,6	136,3
C17C18	145,5	143,2	143,7
N4C18	136,2	136,3	136,9
C18C19	141,2	139,8	140,8
C19C20	139,4	138,7	138,3
C20C1	140,2	139,9	139,7

przejść oscylacyjnych. Aby wiarygodnie i w pełni powiązać eksperymentalne pasma widm oscylacyjnych z drganiami, zmierzono widma IR w pastylkach KBr i w postaci cienkiej warstwy polikrystalicznej na okienkach KBr, w funkcji temperatury w zakresie od 10 do 350 K, w niskotemperaturowej matrycy

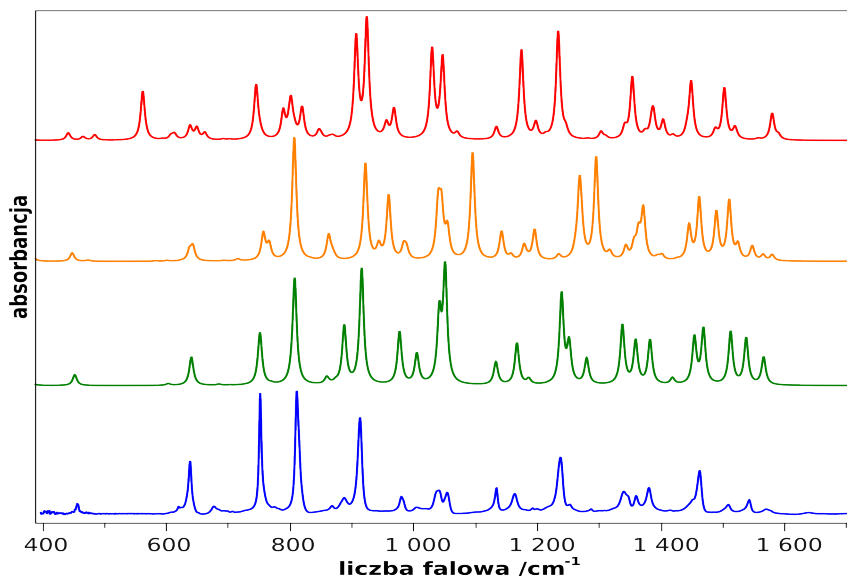
argonowej i ksenonowej oraz w roztworze w  $\text{CCl}_4$  i  $\text{CS}_2$ . W szczególności pomiary w roztworach okazały się przydatne, gdy pasmo widoczne w kryształach lub matrycy niskotemperaturowej miało strukturę, która często jest objawem różnych mikrootoczeń w matrycy i kryształach. Co najważniejsze, w przeciwieństwie do wyników opublikowanych, pomiary wykonane zostały dla trzech różnych izotopologów: **PC- $d_0$** , **PC- $d_2$**  i **PC- $d_{12}$** . Analiza widm różnych izotopologów wraz z odpowiadającymi im widmami symulowanymi na podstawie obliczeń DFT, dzięki porównaniu przesunięć izotopowych, pozwoliła na znacznie pewniejsze i dokładniejsze przypisanie drgań do pasm eksperymentalnych. Dodatkowo zmierzone zostały widma nieelastycznego rozpraszania neutronów, a analiza struktury oscylacyjnej wsparta była również wynikami z oscylacyjnie rozdzielczej fluorescencji cząsteczek **PC** izolowanych w nanokropelkach helowych.<sup>184</sup>

#### Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni

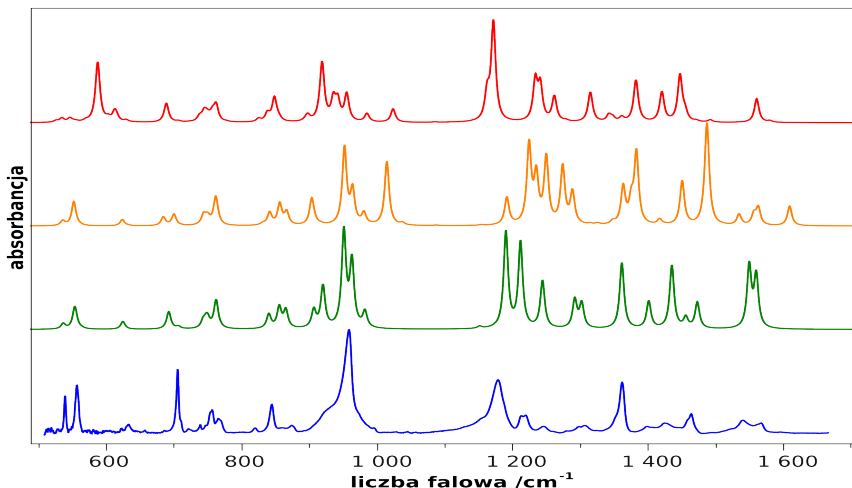
Porównano widma eksperymentalne absorpcji w podczerwieni z widmami z symulacji na podstawie obliczeń B3LYP/6-31G(d,p) dla trzech możliwych struktur tautomerycznych **PC- $d_0$**  (Rys. 41). W rejonie do  $900\text{ cm}^{-1}$  widma form *trans* i *cis-1* wyglądają bardzo podobnie do siebie i do widma eksperymentalnego. Natomiast znacznie różni się od nich, w liczbie i rozmieszczeniu pasm, widmo obliczone dla tautomeru *cis-2*. W zakresie



Rysunek 41. Widmo IR **PC- $d_0$**  w postaci krystalicznego proszku na okienku KBr, w temperaturze 293 K (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis-1* (pomarańczowe) i *cis-2* (czerwone).



Rysunek 42. Widmo IR  $PC-d_2$  w postaci krystalicznego proszku na okienku KBr, w temperaturze 293 K (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).

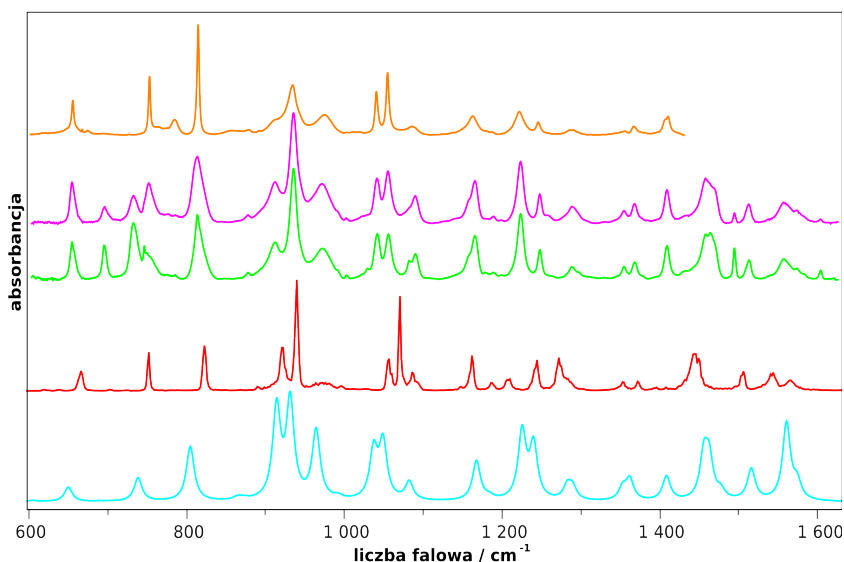


Rysunek 43. Widmo IR  $PC-d_{12}$  w postaci krystalicznego proszku na okienku KBr, w temperaturze 293 K (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).

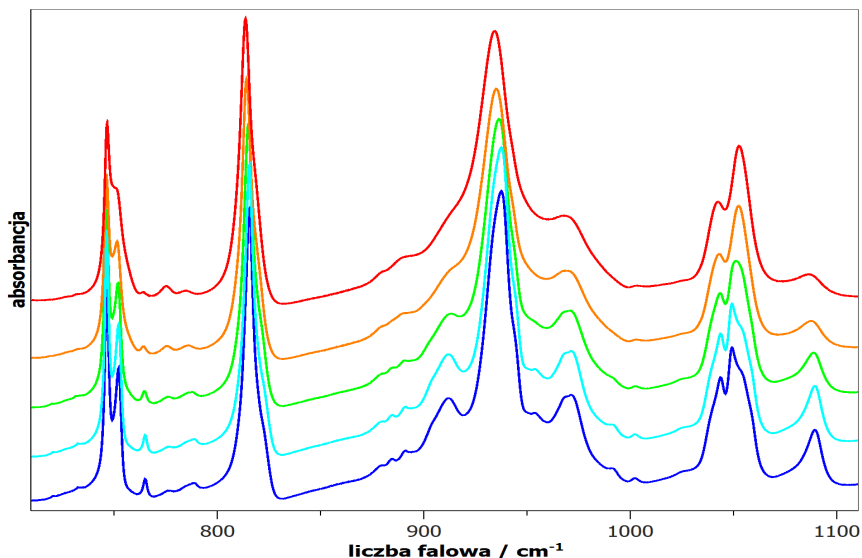
energii wyższych niż 900 cm<sup>-1</sup> widma obliczone dla form *trans* i *cis*-1 różnią się wyraźnie i można zauważyć znaczną korelację jedynie pomiędzy widmem zmierzonym i otrzymanym z symulacji dla formy *trans*. Widma obliczone dla tautomerów *cis*-1 i *cis*-2 różnią się znacznie kształtem od widma eksperymentalnego w tym zakresie. Wskazuje to, iż dominującą formą

tautomeryczną **PC** jest forma *trans*. Do identycznego wniosku prowadzi porównanie zmierzonych widm IR izotopologów **PC-d<sub>2</sub>** i **PC-d<sub>12</sub>** z widmami obliczonymi dla ich tautomerów (Rys. 42 i 43). Na obu rysunkach widoczne są wyraźne korelacje widma tautomeru *trans* w całym zmierzonym zakresie z widmem eksperymentalnym IR, natomiast ciężko jest się ich doszukać w porównaniu z widmami przewidywanymi dla form *cis*-1 i *cis*-2.

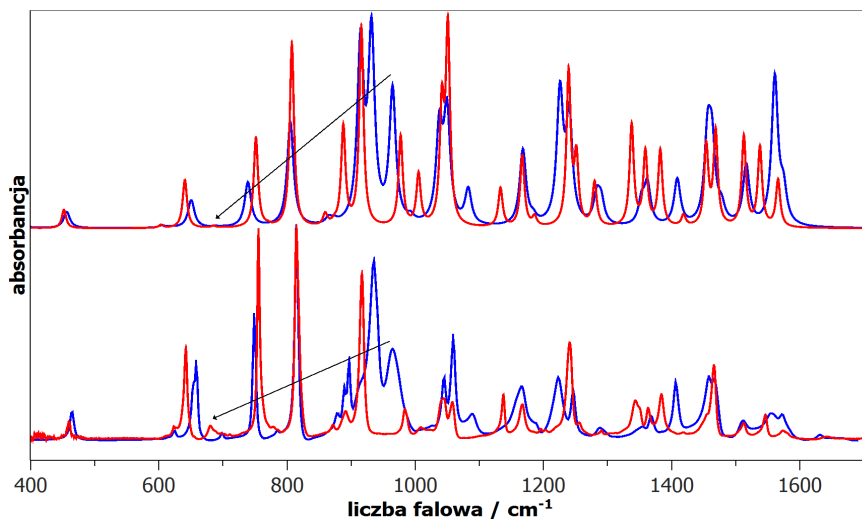
Zbadany został wpływ temperatury na morfologię widm IR **PC**. W zakresie temperatur 10 – 350 K nie zaobserwowano istotnych zmian w widmach (Rys. 45). Względne intensywności pasm i ich liczba nie zależą od temperatury, w której wykonywano pomiar, a jej zmiany wpływały jedynie na szerokość pasm absorpcyjnych. Porównanie widm IR zmierzonych dla **PC** w temperaturze pokojowej w kryształach i w roztworach (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>) oraz w temperaturze 10 K w matrycach N<sub>2</sub> i Xe wskazuje, iż w niewielkim stopniu zależą one od warunków i otoczenia cząsteczek **PC** (Rys. 44). Oprócz rozszczępienia niektórych pasm w niskich temperaturach, zaobserwowano iż jedynie pasmo leżące przy 964 cm<sup>-1</sup> wyraźnie zmienia swą względną intensywność. Pasma to przypisano drganiu 18 AU wychylającemu w fazie atomy wodorów wnętrza poza płaszczyznę cząsteczki (Rys. 46 i 47, Tab. 11).



Rysunek 44. Widma IR **PC-d<sub>0</sub>**: w roztworze w CS<sub>2</sub> w temp. 293 K (pomarańczowe); w matrycy N<sub>2</sub> w temperaturze 10 K (różowe); w matrycy Xe w temp. 9 K (zielone); dynamika molekularna *ab initio* w temperaturze 300 K z użyciem funkcjonału BLYP/PW i współczynnikiem skalującym 1,032 (czerwone); symulacja widma na podstawie obliczeń B3LYP/6-31G(d,p) z założonym gaussowskim kształtem pasm o szerokości połówkowej 4 cm<sup>-1</sup> i czynnikiem skalującym 0,967 (niebieskie).

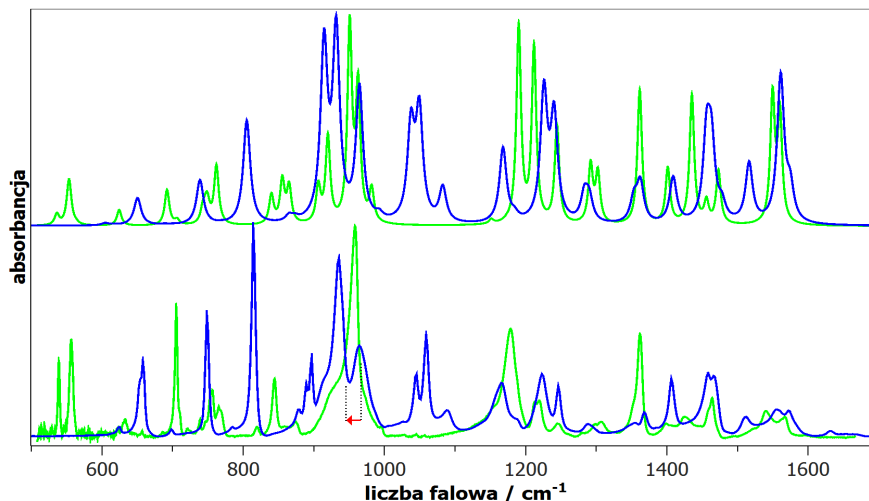


Rysunek 45. Widma IR mikrokrystalicznego PC zmierzone w różnych temperaturach: 10 K (granatowe), 100 K (niebieskie), 200 K (zielone), 300 K (pomarańczowe) i 350 K (czerwone).



Rysunek 46. Porównanie widm IR PC-d<sub>0</sub> (niebieskie) i PC-d<sub>2</sub> (czerwone). Widma eksperymentalne zmierzone dla krystalicznego proszku (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze). Strzałką oznaczono przesunięcie pasma odpowiadającego drganiu zginającemu poza płaszczyznę cząsteczki NH/ND po zdeuterowaniu.

Podobne zmniejszanie się intensywności pasm odpowiadających tego typu drganiom dla cząsteczek zaizolowanych w niskotemperaturowych matrycach z gazów szlachetnych i ich czułość na otoczenie cząsteczki obserwowano już wcześniej.<sup>185-187</sup>

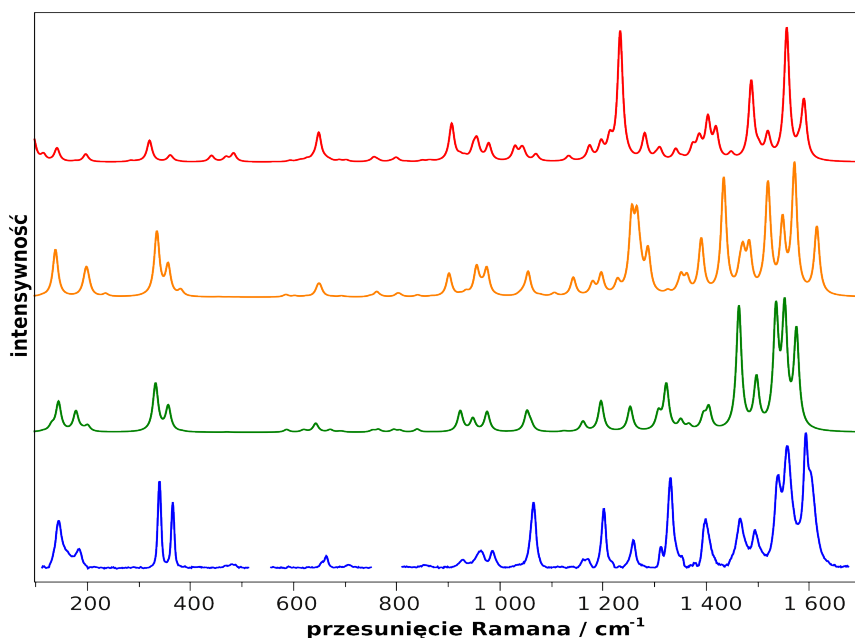


Rysunek 47. Porównanie widm IR **PC-d<sub>0</sub>** (niebieskie) i **PC-d<sub>12</sub>** (zielone). Widma eksperymentalne zmierzone dla krystalicznego proszku (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze). Strzałką oznaczono przesunięcie pasma odpowiadającego drganiu zginającemu poza płaszczyznę cząsteczki NH/ND po zdeuterowaniu.

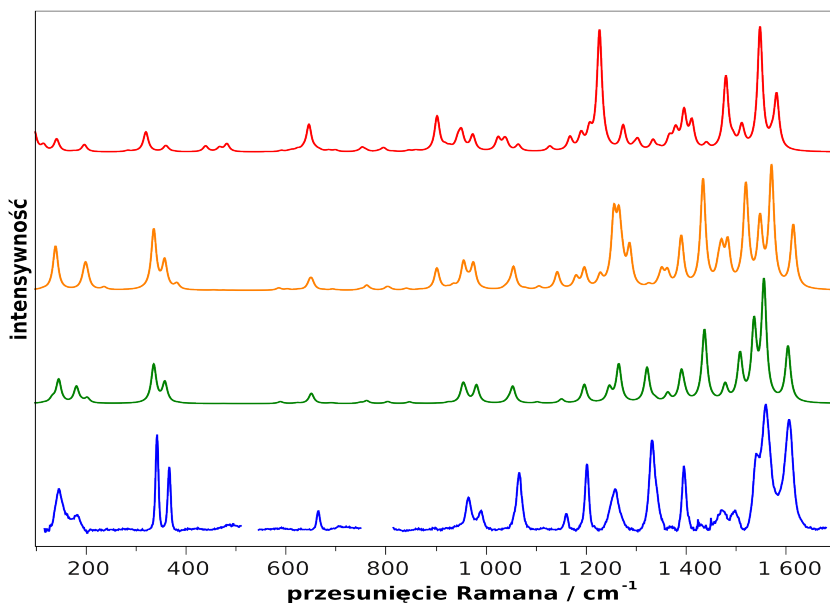
### Spektroskopia Ramana

Porównanie kształtu zmierzonego widma rozpraszania Ramana **PC-d<sub>0</sub>** z kształtem widm uzyskanych z symulacji przedstawiono na rysunku 49. Podobnie jak w przypadku widm IR zakres niskich częstotliwości widm obliczonych dla tautomerów *trans* i *cis-1* nie zawiera wyraźnych cech charakterystycznych tylko dla jednego tautomeru. Również widmo obliczone dla formy *cis-2* ma w zakresie poniżej 1100 cm<sup>-1</sup> kształt bardzo zbliżony do pozostałych izomerów. Wymiana obu wodorów we wnęce cząsteczki na deuterium, a nawet wymiana wszystkich wodorów znajdujących się na obwodzie makrocyklu, nie wpływa różnicząco na ten zakres spektralny w symulowanych widmach trzech tautomerów (Rys. 48 i 50). Natomiast analiza kształtu widm w zakresie pomiędzy 1100 a 1700 cm<sup>-1</sup>, pozwala łatwo wskazać największe podobieństwo widma tautomeru *trans* do widma eksperymentalnego. Podobieństwo to najwyraźniej widoczne jest w przypadku izotopologu **PC-d<sub>2</sub>**, gdzie obliczenia bardzo dokładnie odtworzyły położenia i względne intensywności pasm widma eksperymentalnego. Pomiarów temperaturowych zależności widm Ramana **PC**, podobnie jak analogiczne pomiary widm absorpcji w podczerwieni, nie wykazały znaczących zmian w ich kształcie.

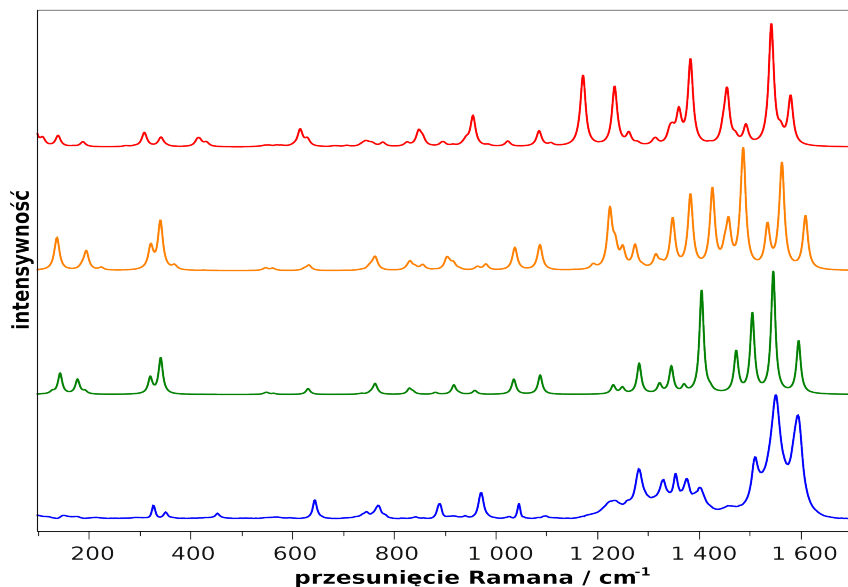




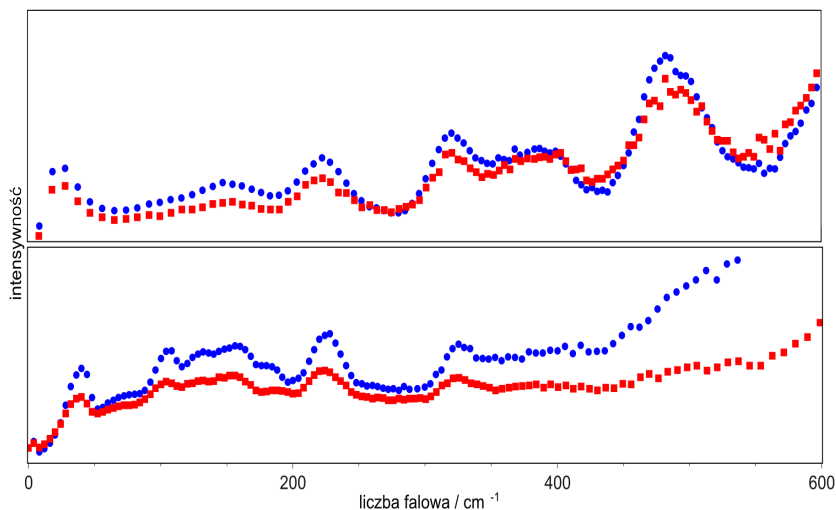
Rysunek 48. Widmo rozpraszania Ramana  $PC-d_2$  w acetonie, w temperaturze 293 K wzbudzone linią lasera 785 nm (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).



Rysunek 49. Widmo rozpraszania Ramana  $PC-d_0$  w acetonie, w temperaturze 293 K wzbudzone linią lasera 785 nm (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).



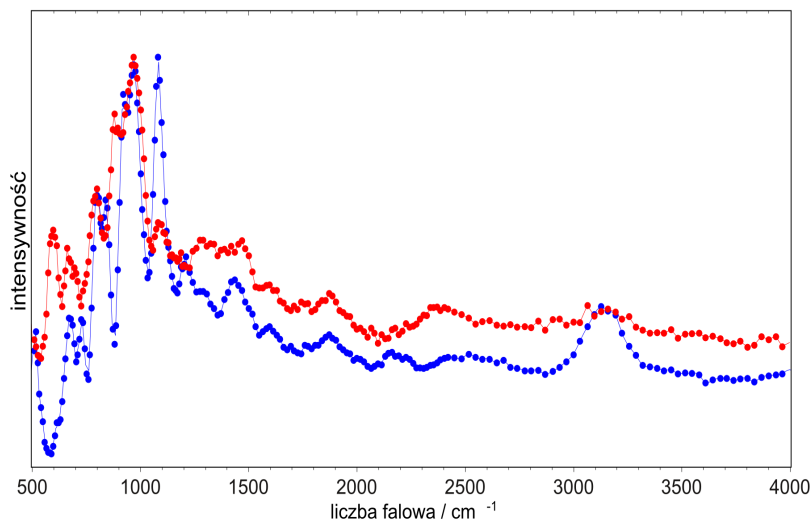
Rysunek 50. Widmo rozpraszania Ramana **PC-d<sub>12</sub>** w kryształach, w temperaturze 293 K wzbudzone linią lasera 514 nm (niebieskie) oraz widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) dla form *trans* (zielone), *cis*-1 (pomarańczowe) i *cis*-2 (czerwone).



Rysunek 51. Widma nieelastycznego rozpraszania neutronów krystalicznego proszku **PC-d<sub>0</sub>** w temperaturze 100 K (niebieskie) i 297 K (czerwone).

### Spektroskopia nieelastycznego rozpraszania neutronów

Zmierzone widma nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS) (Rys. 51 i 52) charakteryzują się znacznie gorszą rozdzielczością spektralną w stosunku do zmierzonych widm IR i rozpraszania Ramana. Uzyskana



Rysunek 52. Widmo nieelastycznego rozpraszania neutronów krystalicznego proszku **PC-*d*<sub>0</sub>** (czerwone) i **PC-*d*<sub>12</sub>** (niebieskie) w temperaturze 100 K.

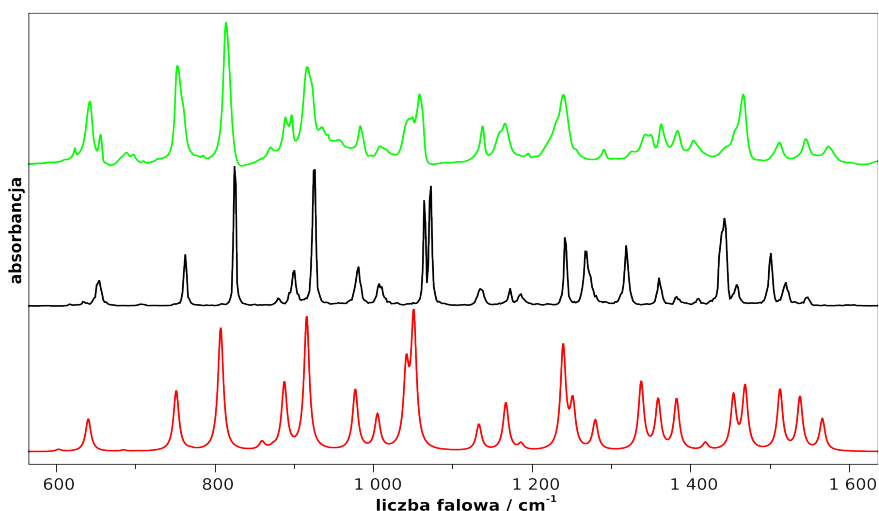
stosunkowo niska rozdzielczość wynika z rozdzielczości aparatury. Ta cecha widm INS w połączeniu z bogactwem pasm w widmach **PC** znacznie utrudnia ich interpretację. Zmierzona zależność widm **PC** INS od temperatury (Rys. 51), wskazuje na brak znaczących zmian strukturalnych w widmie jest zgodna z analogicznymi obserwacjami w widmach Ramana i IR (Rys. 45).

### 5.4.3. Przypisanie drgań

Cząsteczka **PC** ma 108 drgań normalnych. Najniższa energetycznie forma tautomeryczna *trans* posiada symetrię  $C_{2h}$ , z czego wynika istnienie 18 drgań o symetrii AU, 36 drgań BU, 37 drgań AG i 17 drgań BG. Ze względu na istnienie środka inwersji dla takiej symetrii cząsteczki **PC**, zgodnie z regułą wykluczania, część drgań może być obserwowalna tylko w widmach IR (drgania o symetrii AU i BU – drgania te powodują zmiany momentu dipolowego w czasie), natomiast pozostałe w widmach Ramana i fluorescencji (drgania o symetrii AG i BG – drgania te nie powodują zmian momentu dipolowego całej cząsteczki). Ponieważ nie zauważono w zarejestrowanych widmach łamania zasady wykluczania, możliwe jest rozpatrywanie oddzielnie drgań o symetriach *gerade* i *ungerade*. Jest to również dodatkowy wskaźnik, iż zmierzone widma pochodzą od formy *trans*, gdyż oba izomery *cis* nie posiadają środka symetrii, a więc nie obowiązuje je zasada wykluczania.

Wskazana wcześniej duża zgodność pomiędzy, zarówno położeniami pasm, jak i ich intensywnościami względnymi, między widmem eksperymentalnym a symulowanym, zapewnia dużą pewność poprawności ich przypisania (Tab. 11, Rys. 53). W przypadku obliczeń harmonicznych otrzymano praktycznie ten sam współczynnik skalujący dla formy pierwotnej i podwójnie zdeuterowanej, przy uwzględnieniu wszystkich przejść fundamentalnych leżących poniżej  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Nie zauważono istotnych zmian przy zwiększeniu wielkości funkcji bazy z 6-31G(d,p) do 6-311++G(fd,2dp), poza zmianą współczynnika skalującego z 0,975 dla **PC-d<sub>0</sub>** i 0,973 dla **PC-d<sub>2</sub>** na 0,968 i 0,966. Średni błąd kwadratowy przypisania pasm wyniósł  $8\text{ cm}^{-1}$  dla **PC-d<sub>0</sub>** i  $10\text{ cm}^{-1}$  dla **PC-d<sub>2</sub>**. Błąd ten mógłby być jeszcze mniejszy gdyby zastosowano różne czynniki skalujące dla drgań różnego typu, jak to robiono np. w przypadku porfiryny,<sup>31,33,35</sup> jednak działanie takie nie wpływa na przypisanie drgań.

Spośród 54 drgań o symetrii *ungerade*, 52 przypisano do pasm w widmach eksperymentalnych. Jedno z nieprzypisanych drgań (1 AU) ma bardzo niską częstość, która leży poza dostępnym zakresem rejestracji użytych spektrometrów. Drugie z tych drgań (30 BU) odpowiada asymetrycznemu rozciąganiu wiązań NH, a obliczenia harmoniczne wykazywały, że powinno to być najsilniejsze pasmo w widmie IR leżące około  $2800\text{ cm}^{-1}$ , jednak brak jest takiego silnego pasma w widmach eksperymentalnych w tym rejonie.



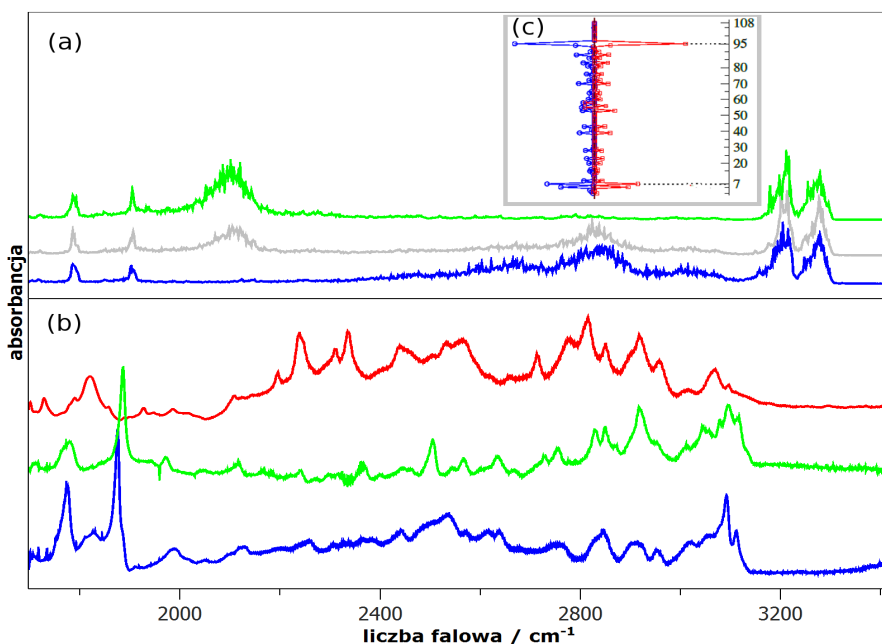
Rysunek 53. Widma absorpcji w podczerwieni **PC-d<sub>2</sub>**: proszek na okienku KBr w temperaturze 293 K (zielone); dynamika molekularna *ab initio* w temperaturze 300 K z użyciem funkcjonu BLYP/PW i współczynnikiem skalującym 1,032 (czarne); symulacja widma na podstawie obliczeń B3LYP/6-31G(d,p) z założonym gaussowskim kształtem pasm o szerokości połówkowej  $4\text{ cm}^{-1}$  i czynnikiem skalującym 0,966 (czerwone).

Ta rozbieżność pomiędzy eksperymentem a wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych sugeruje, iż zastosowane przybliżenie harmoniczne nie opisuje tego drgania w sposób prawidłowy i niezbędne jest wyjście poza to przybliżenie. Przeprowadzone obliczenia metodami VSCF<sup>172</sup> i VPT2<sup>173,174</sup> uwzględniające anharmoniczność drgań nie pozwoliły zlokalizować drgania rozciągającego NH w widmie eksperymentalnym. Z obliczeń tych wynikało jedynie jeszcze silniejsze niż w przybliżeniu harmonicznym przesunięcie odpowiadającego mu pasma w stronę niższych energii. W zależności od bazy i liczby założonych sprzężeń pomiędzy modami, pierwsze przejście oscylacyjne związane z drganiem NH lokalizowano w rejonie pomiędzy 2000 a 2500 cm<sup>-1</sup>. Obie metody wskazały na istotność sprzężenia pomiędzy drganiami, natomiast nic nie mówiły o wpływie tych sprzężeń i anharmoniczności potencjału drgania na kształt i intensywność pasma odpowiadającego temu drganiu w widmie IR.

W oparciu o obliczenia metodami dynamiki molekularnej i uzyskane na ich podstawie symulacje widm IR **PC** wykonane przez Walewskiego,<sup>188</sup> możliwe okazało się, iż drganie rozciągające w fazie wiązania NH ulega silnemu sprzężeniu z innymi drganiami cząsteczki, dając w wyniku bardzo szerokie strukturowane pasmo z maksimum w okolicach 2500 cm<sup>-1</sup> (Rys. 54). Należy zauważyć, że metodą tą otrzymano widmo, w którym zarówno położenia pasm, jak i ich względne intensywności doskonale zgadzają się z ich wartościami zmierzonymi eksperymentalnie. Przewidywane są również prawidłowe położenia i względne intensywności kilku najsilniejszych pasm odpowiadających nadtonom i kombinacjom przejść podstawowych (Rys. 54). Uwiarygadnia to inne przewidywania wynikające z tych obliczeń, czyli położenie i kształt pasma rozciągającego NH w widmie IR oraz wkłady sprzężenia tego drgania z innymi drganiami. Największy wpływ na zachowanie drgania rozciągającego wiązania NH w fazie ma oddziaływanie z drganiem rozciągającym wiązanie NH w przeciwfazie (31 AG). Oprócz niego istotnie zaburzają harmoniczną potencjału dwa drgania niskich częstości – 1 AG i 2 AG. Są to drgania, w których silnie modulowana jest odległość pomiędzy atomami azotu tworzącymi wiązania wodorowe, przy czym drganie 2 AG promuje przeniesienie atomu wodoru<sup>74</sup> oraz zwiększa siłę wiązania wodorowego poprzez skrócenie jego długości oraz zwiększenie liniowości. Drganie 1 AG powoduje efekt odwrotny, jednak ich wkłady nie znoszą się, a efekt promujący jest dominujący.<sup>74</sup>

Inne drganie bezpośrednio związane z wiązaniem wodorowym, asymetryczne drganie NH zginające poza płaszczyznę (18 AU), przypisano do pasma z maksimum leżącym pomiędzy 964 a 971  $\text{cm}^{-1}$  (w zależności od otoczenia cząsteczki **PC** – roztwór, kryształ, matryca niskotemperaturowa) (Rys. 46 i 47). Jak wykazano wcześniej, pasmo to jest wrażliwe na otoczenie cząsteczki. Po zdeuterowaniu wodorów wnętrza pasmo to przesuwają się o 282  $\text{cm}^{-1}$  w stronę niższych energii. Wartość tego przesunięcia bardzo dobrze zgadza się z wartością przewidywaną na podstawie obliczeń (279  $\text{cm}^{-1}$ ). Co więcej, obliczenia poprawnie reprodukuje również zmniejszenie intensywności tego pasma w wyniku zdeuterowania wodorów.

Nie można wyróżnić jednego drgania zginającego NH w płaszczyźnie cząsteczki **PC**. Mniejszy lub większy udział tego rodzaju ruchu atomów obserwowany jest dla aż sześciu drgań o energiach pomiędzy 1100 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Rys. 55). Podobne zachowanie zaobserwowano w porfirynie.<sup>34</sup> Widma absorpcji w podczerwieni izotopologów **PC-d<sub>0</sub>** i **PC-d<sub>2</sub>** są podobne do siebie w zakresie spektralnym poniżej 1100  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast różnią się one znacznie w rejonie



Rysunek 54. Porównanie zmierzonych widm absorpcji w podczerwieni (b) z widmami otrzymanymi z symulacji dynamiką molekularną BLYP/PW (a) dla izotopologów **PC**: **PC-d<sub>0</sub>** (niebieskie), **PC-d<sub>1</sub>** (szare), **PC-d<sub>2</sub>** (zielone), **PC-d<sub>12</sub>** (czerwone). Wstawka (c) przedstawia ilościowy wkład wszystkich drgań normalnych w zaburzenie częstości drgania rozciągającego w przeciwfazie wiązania NH (30 BU).

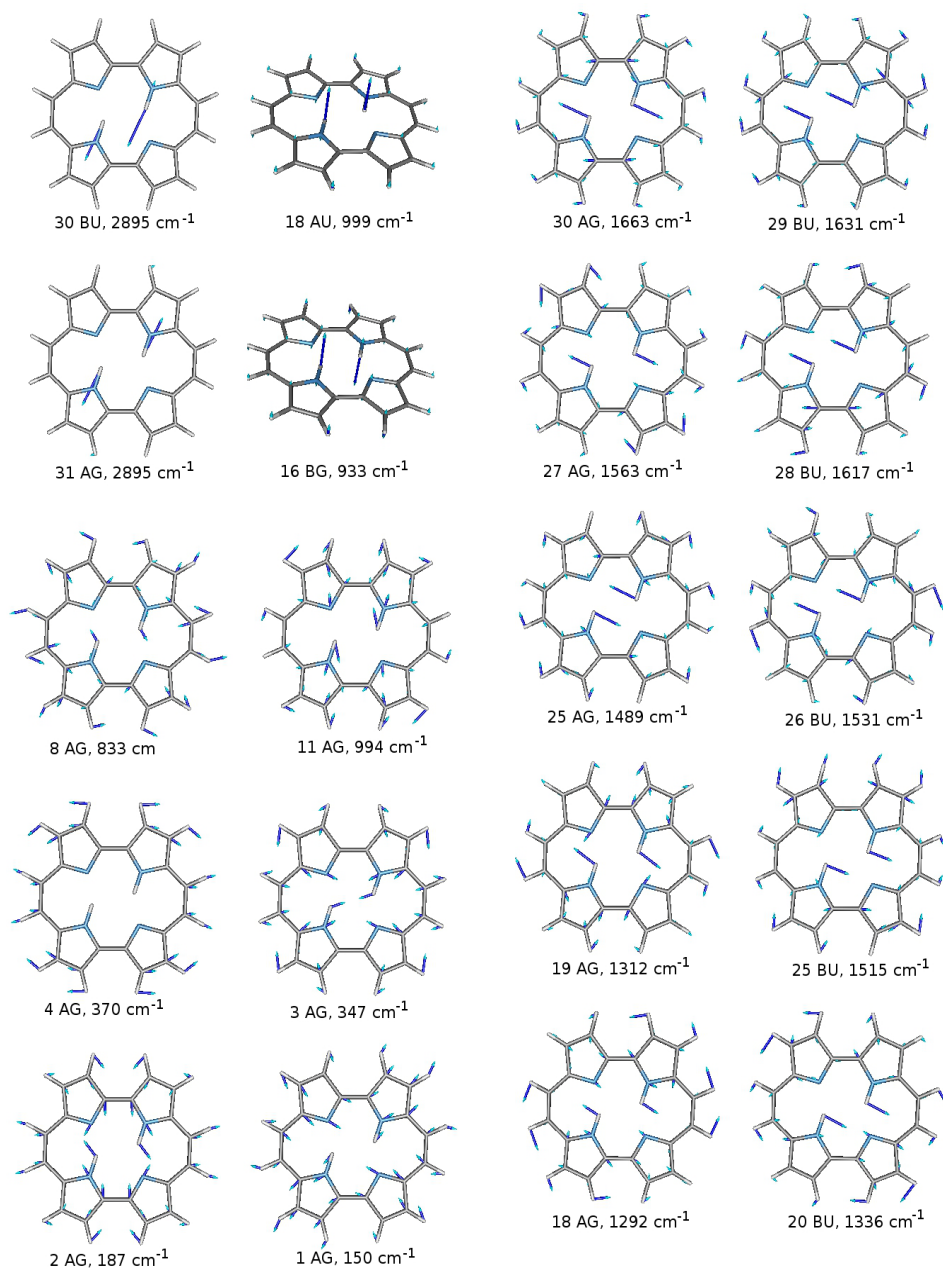
1100-1600  $\text{cm}^{-1}$ . W cząsteczce **PC-d<sub>2</sub>**, ruch zginający ND w płaszczyźnie makrocyklu ma znaczną amplitudę jedynie w dwóch drganiach normalnych (11 BU i 12 BU) o energiach przejść leżących w okolicy 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Ta różnica dystrybucji wkładów drgania zginającego NH/ND tłumaczy dlaczego formy drgań obu izotopologów nie zachowują ścisłej korelacji 1:1. Z obliczeń DFT wynika, iż większość pozostałych drgań nie zmienia się znacząco po zdeuterowaniu wodorów we wnęce cząsteczki. Najwięcej drgań zmieniających znacznie swą formę ma symetrię BU.

Przypisanie drgań o symetrii *gerade* jest jeszcze dokładniejsze i pewniejsze z powodu dostępności większej liczby różnego typu widm eksperymentalnych:

- przejścia oscylacyjne odpowiadające drganiom o symetrii AG i BG mogą być obserwowane nie tylko w widmach Ramana, ale również w widmach fluorescencji;
- używając różnych długości fali możliwe jest zarejestrowanie zarówno widm nierezonansowego rozpraszania Ramana, jak i widm w rezonansie z różnymi stanami elektronowymi cząsteczki (Rys. 56);
- identyfikację pasm odpowiadających drganiom AG i BG ułatwia pomiar współczynników depolaryzacji pasm;
- spektroskopia Ramana wzmocnionego na powierzchniach może pomóc zidentyfikować pasma o małej intensywności;
- nieelastyczne rozpraszanie neutronów, ze względu na zupełnie inne reguły wyboru, pozwala zaobserwować pasma dozwolone w widmach Ramana, ale o bardzo małej intensywności.

Oscylacyjnie rozdzielcze widma fluorescencji istnieją dla cząsteczek **PC** wbudowanych w niskotemperaturowe matryce z gazów szlachetnych (Ar, Xe, N<sub>2</sub>, Ne) i szkliva,<sup>189</sup> izolowanych w naddźwiękowych wiązkach molekularnych<sup>82</sup> oraz w ultrazimnych kropelkach helowych.<sup>93</sup> Część pasm w widmach zmierzonych w wiązkach naddźwiękowych i kropelkach helowych obserwowana jest w postaci dubletów. Podwojenie pasma jest wynikiem rozszczepienia tunelowego poziomów energetycznych, związanego z delokalizacją wodorów wnątki.

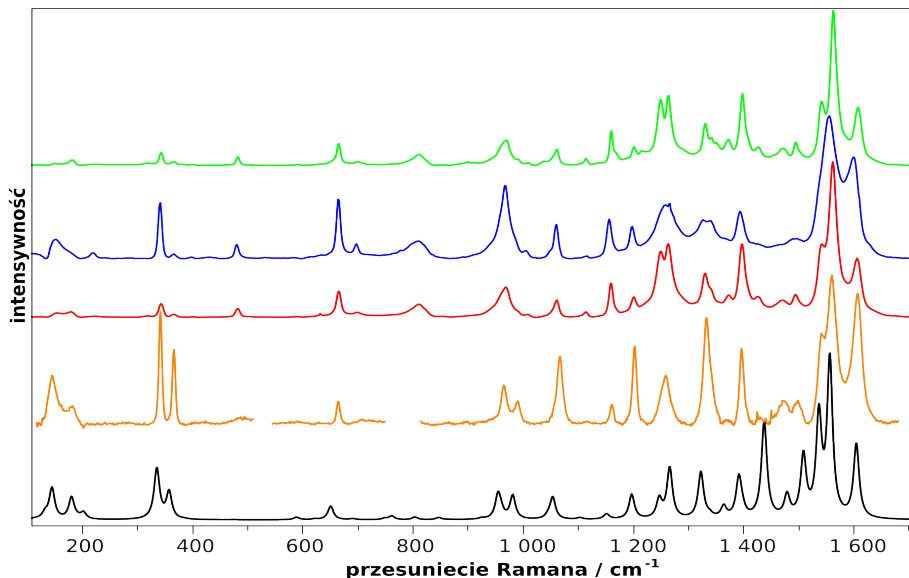
Poniżej 1700  $\text{cm}^{-1}$  obliczenia przewidują trzydzieści drgań typu AG. Wszystkie z nich oprócz jednego zostały przypisane do pasm w widmach fluorescencyjnych **PC-d<sub>0</sub>** i **PC-d<sub>2</sub>**. Brakujące drganie, 8 AG, zostało



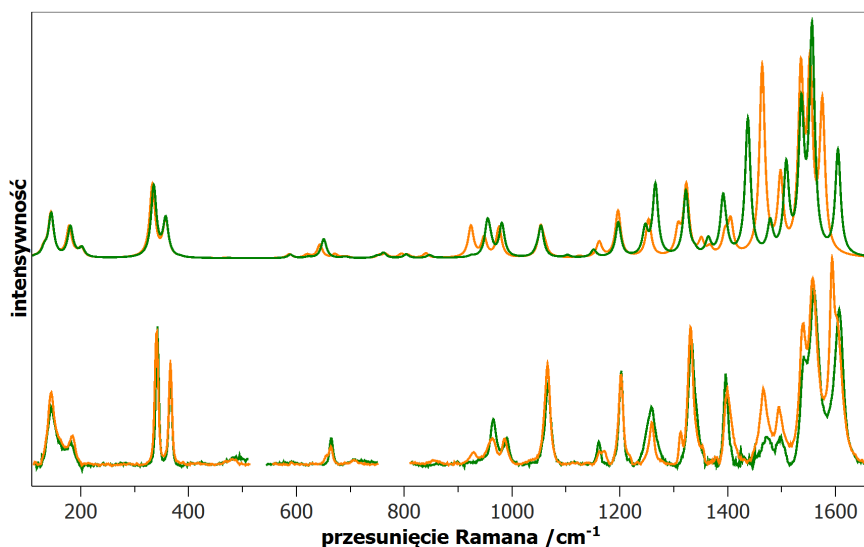
Rysunek 55. Wybrane wektory drgań normalnych **PC-d<sub>0</sub>** i ich częstości obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p).

zidentyfikowane w widmach Ramana. Ulega ono charakterystycznemu przesunięciu o 10 cm<sup>-1</sup> w wyniku zdeuterowania wodorów wewnątrz w PC. Zarówno położenia, jak i intensywności względne pasm oscylacyjnych,

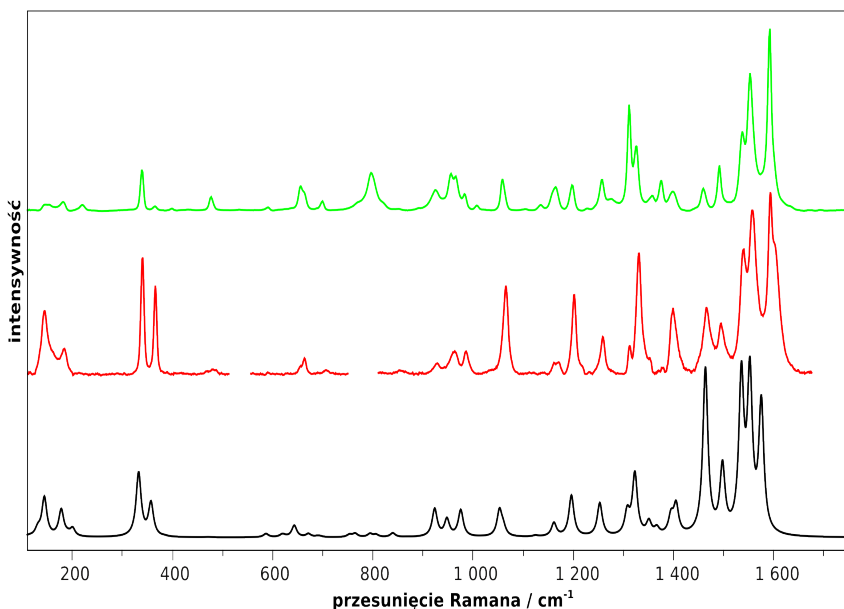




Rysunek 56. Widma rozpraszania Ramana PC-*d*<sub>0</sub>: w kryształach w temperaturze 273 K z linią lasera 514,5 nm (niebieskie); w matrycy Xe w temperaturze 10 K z linią lasera 514,5 nm (czerwone); w matrycy N<sub>2</sub> w temperaturze 10 K z linią lasera 514,5 nm (zielone); w roztworze w acetonie w temperaturze 293 K (pomarańczowe) z linią lasera 785 nm; symulacja na podstawie obliczeń B3LYP/6-31G(d,p) (czarne), założono szerokość połówkową pasm 6 cm<sup>-1</sup>, intensywności pasm skorygowano na długość fali lasera 785 nm i temperaturę 290 K, współczynnik skalujący częstości 0,966.



Rysunek 57. Porównanie widm rozpraszania Ramana PC-*d*<sub>0</sub> (zielone) i PC-*d*<sub>2</sub> (pomarańczowe). Widma eksperymentalne zmierzone w acetonie ze wzbudzeniem linią lasera 785 nm (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze).

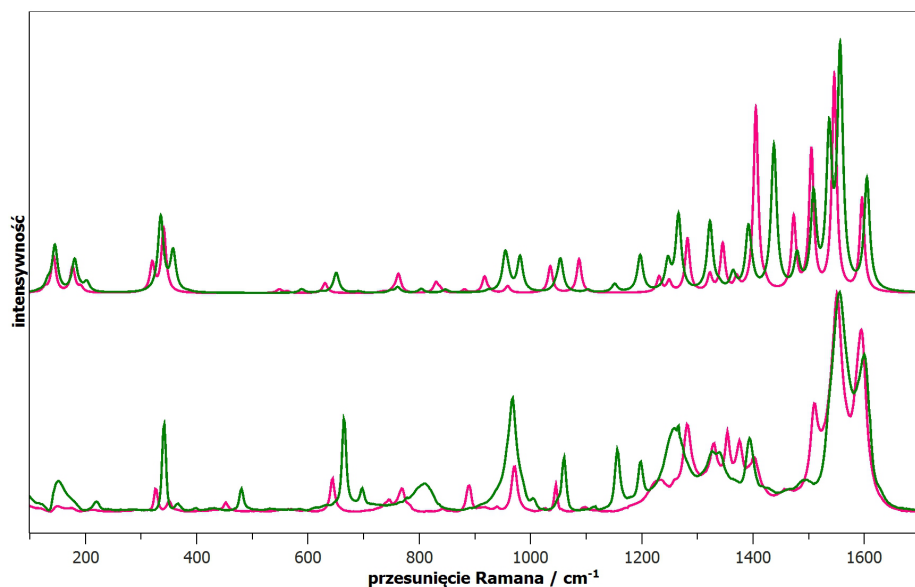


Rysunek 58. Widma rozpraszania Ramana PC-*d*<sub>2</sub> w kryształach w temperaturze 273 K z linią lasera 514,5 nm (zielone); w acetonie w temperaturze 293 K z linią lasera 785 nm; symulacja na podstawie obliczeń B3LYP/6-31G(d,p) (czarne), założono szerokość połówkową pasm 6 cm<sup>-1</sup>, skorygowane na długość fali lasera 785 nm i temperaturę 290 K, współczynnik skalujący 0,966.

włączając nadtony i kombinacje drgań, są bardzo dobrze przewidywane przez obliczenia. Jedynie dla drgania 14 AG intensywności obliczone dla obu izotopologów są wyraźnie niższe niż zmierzone. Jednak położenie na widmie jest przewidywane prawidłowo.

Widma Ramana otrzymane z użyciem różnych linii laserowych, w zakresie nierezonansowym (785 nm) i rezonansowym (633, 514 i 325 nm), charakteryzują się różnymi intensywnościami względnymi pasm. Największą intensywność mają pasma odpowiadające pełnosymetrycznym drganiom AG (Rys. 57 i 58).

Należy zauważyć, że aktywności ramanowskie drgań przewidywane przez obliczenia programami takimi jak Gaussian 03 nie powinny być porównywane z widmem eksperymentalnym. Porównanie takie jest uzasadnione jedynie po uwzględnieniu wpływu na aktywność ramanowską drgań długości fali użytego lasera, częstości drgania oraz czynnika boltzmanowskiego związanego z temperaturą.<sup>133</sup> Przedstawione w tym rozdziale porównanie widm Ramana podlegało takiej procedurze.



Rysunek 59. Porównanie widm rozpraszania Ramana **PC-d<sub>0</sub>** (zielone) i **PC-d<sub>12</sub>** (różowe). Widma eksperymentalne zmierzone dla krystalicznego proszku przy wzbudzeniu linią lasera 514 nm (na dole) i widma obliczone metodą B3LYP/6-31G(d,p) (na górze).

Na podstawie analizy pasm widm Ramana, fluorescencji, nieelastycznego rozpraszania neutronów i ich przesunięć izotopowych w połączeniu z obliczeniami przypisano 36 z 37 drgań typu AG oraz wszystkie drgania typu BG (Tab. 12). Drganie 3 BG zostało zaobserwowane tylko jako nadton lub kombinacja z drganiem 1 AG. Nie zostało przypisane żadne pasmo w widmach eksperymentalnych do drgania rozciągającego NH (31 AG). Obliczenia harmoniczne przewidują zerową intensywność odpowiadającego mu pasma w widmach Ramana. Dla pozostałych drgań związanych z wiązaniem wodorowym, drgania zginające wiązanie NH w płaszczyźnie i poza płaszczyznę (16 BG), obliczenia DFT przewidują bardzo małe intensywności. Mimo to udało się zidentyfikować drganie zginające poza płaszczyznę na podstawie jego przesunięcia izotopowego o około 280 cm<sup>-1</sup> w wyniku podwójnego zdeuterowania cząsteczki **PC** we wnące. Wielkość tego przesunięcia jest bardzo podobna do tej, jaką zaobserwowano dla odpowiednika tego drgania aktywnego w widmach IR (18 AU). Obszar spektralny widm Ramana między 1100 a 1600 cm<sup>-1</sup> zmienia się nieznacznie w wyniku zdeuterowania (Rys. 57), w przeciwieństwie do znacznych zmian kształtu widma absorpcji w podczerwieni. Zmiany położenia pasm w widmach Ramana i ich względnych

intensywności są wyraźniejsze w przypadku zdeuterowania wszystkich wodorów na obwodzie cząsteczki **PC** (Rys. 59).

Wyznaczono średnie błędy kwadratowe przypisania pasm eksperymentalnych do drgań normalnych. Wynoszą one  $7\text{ cm}^{-1}$  dla **PC-d<sub>0</sub>** i  $10\text{ cm}^{-1}$  dla jego podwójnie zdeuterowanego izotopologu **PC-d<sub>2</sub>**. Podobnie jak w przypadku drgań typu *ungerade*, zwiększenie funkcji bazy w obliczeniach DFT z 6-31G(d,p) do 6-311++G(fd,2dp) nie wpłynęło istotnie na wielkość tego błędu, a współczynniki skalujące wzrosły z 0,966 dla obu izotopologów do 0,972 i 0,973, odpowiednio dla **PC-d<sub>0</sub>** i **PC-d<sub>2</sub>**.

Tabela 11. Obserwowane i obliczone energie przejść oscylacyjnych dla drgań o symetrii *ungerade*.

KBr	PC-d <sub>2</sub>						PC-d <sub>2</sub>			Przypisanie <sup>d</sup>			
	Obserwowane <sup>a</sup>			Obs.			Obliczone						
	CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	Krys. <sup>c</sup>	N <sub>2</sub>	Xe	INS	Sym.	Int.	KBr		$\tilde{\nu}$	Int.	
							1AU	61	0	61	0	pp wach	
						93	2AU	72	2	72	2	pp wach	
						108	3AU	88	5	88	5	pp wach	
225						224	4AU	206	1	206	1	pp wach	
232							1BU	237	3	236	2	wp im fen zg	
303							5AU	311	1	311	1	pp fen C10H C20H zg	
314						315	6AU	320	2	320	2	pp im C9H C19H zg	
320							2BU	323	3	322	3	wp bp zg	
384						387	3BU	391	16	390	16	as wp im-fen s	
464	464	463					4BU	472	17	459	468	16	wp im fen zg
						509	7AU	512	0	512	0	pp mezo-CH zg	
624	618	624	625	622			5BU	626	2	623	625	2	wp szk def
				630			8AU	640	1	639	0	pp C□ 'H zg	
653		653					6BU	673	17	642	663	17	wp szk def
658	657	656	655	655	655	663	9AU	674	11	655	664	24	pp CH zg
698		694	698	698	696		10AU	714	1	695	709	2	pp CH zg
709			709		710		11AU	726	0	710	727	0	pp C□ 'H zg
		727		733	727								3BU+3AG
749		753	752	750			12AU	765	46	752	778	76	pp CH zg
			776	775	775						776		5BU+1AG
784	784	788	786				13AU	796	1	784	797	1	pp CH zg
814	815	815	814	814			14AU	834	107	814	836	155	pp mezo-CH zg
			822	818			7BU	836	1	830	2	wp mezo-CH wach	
889		892	884				15AU	895	1	895	0	pp C□ H C□ 'H zg	
878	880	879	879	878	878		8BU	896	6	872	890	10	wp szk def
896			891				16AU	905	4	905	3	pp C□ H C□ 'H zg	
913	913	912	912	913	911		9BU	947	181	891	920	84	wp NH C□ 'H def
							17AU	957	0	922	957	0	pp mezo-CH zg
935	934	934	937	936	935		10BU	965	194	917	949	169	wp szk def
944	sh										933		4BU+5AG
964	967	975	970	971	971		18AU	999	137	682	720	0	NH as pp zg
										957	1012	76	wp ND zg szk def
987		991	991	992			11BU	1028	6				wp CH zg
										984	1041	44	wp ND zg szk def
		1002	1002	1003									13AU+4BG, 5AU+9BG
1026		1026	1025	1029									6AU+10BG
1045	1041	1041	1045	1041	1042		12BU	1075	96	1041	1079	96	wp im CH zg

PC-d <sub>2</sub>										PC-d <sub>2</sub>			Przypisanie <sup>d</sup>
Obserwowane <sup>a</sup>						Obliczone <sup>b</sup>				Obs.	Obliczone		
KBr	CCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	Krys. <sup>c</sup>	N <sub>2</sub>	Xe	INS	Sym.	Int.	Int.	KBr	$\tilde{\nu}$	Int.	
1089	1087	1086	1089	1090	1090		14BU	1122	36				wp C□ H C□ 'H zg
1166	1163	1163	1166	1166	1166		15BU	1210	78	1167	1209	60	wp C10H C20H zg
1188	1189	1188	1190	1189	1189		16BU	1227	6	1195	1229	8	wp C9H C19H zg
1223	1223	1222	1224	1224	1223		17BU	1270	134				wp NH C□ H C10H C20H zg
										1204			14BU+1AG
										1230	1296	57	wp C10H C20H zg szk def
1246	1246	1246	1250	1248	1247		18BU	1285	107	1240	1284	130	wp C9H C19H fen C□ 'H zg
1288	1288	1285	1290	1288	1288	1288	19BU	1329	28	1290	1326	37	wp szk def C10H C20H zg
										1325			12BU+3AG
	1293	1291	1290	1296	1297	1296	20BU	1336	24	1137	1174	33	wp NH fen C□ H zg
1355	1356	1356	1356	1355	1354		21BU	1402	24	1343	1386	87	wp im C□ H C□ 'H zg
										1349			16BU+2AG
1368	1369	1367	1368	1368	1368		22BU	1411	41	1363	1408	63	wp mezo-CH fen C□ H C□ 'H zg
1385	1382	1382			1379								12BU+3AG
1406	1412	1407	1408	1409	1409		23BU	1460	48	1384	1432	64	wp C9H C19H zg
										1405	1470	9	wp C10H C20H zg szk def
			1432	1433	1431		24BU	1509	86		1506	67	wp C9H C19H zg szk def
1458	1460		1456	1458	1458		25BU	1516	76				wp NH zg szk def
1466	1467		1470	1469	1464		26BU	1531	16	1466	1522	80	wp NH zg szk def
1511			1512	1513	1513		27BU	1571	62	1511	1567	76	wp szk def
1555			1560	1558	1556		28BU	1617	153	1573	1623	40	wp NH zg szk def
1572			1572	1573	1574		29BU	1631	33	1546	1593	67	wp NH zg szk def
					1604					1603			18BU+4AG
1631	1633	1629	1640							1636			19BU+3AG
										1668			27BU+1AG
1653		1657											13BU+6AG, 19BU+4AG
													5BU+14AG, 14BU+6AG
	1687	1686											27BU+2AG
													14BU+7AG, 19BU+5AG
										1710			21BU+4AG
										1741			10BU+9AG
										1755			11BU+8AG, 29BU+2AG
										1778			6BU+16AG, 12BU+8AG
1778	1779	1775	1785	1772									5BU+16AG, 16BU+6AG
													4BU+25AG, 14BU+8AG
										1855			27BU+3AG
1876	1875	1873	1887	1885									9BU+10AG
										1943			11BU+12AG, 29BU+4AG
										1974			10BU+14AG
	2444	2444		2446		2422							12BU+23AG, 18BU+17AG,
													19BU+16AG, 24BU+12AG
	2543	2542		2540		2514							12BU+27AG, 28BU+12AG
													29BU+10AG
													13BU+29AG, 16BU+25AG,
													17BU+23AG, 18BU+22AG,
													21BU+19AG
													12BU+30AG, 14BU+29AG
													18BU+23AG
							30BU	2898	434		2157	252	as wp NH roz
3020	3027	3029	3020	3021	3021		31BU	3165	13	3018	3165	13	mezo-CH roz
3051	3064	3065	3056	3047			32BU	3184	53	3058	3184	54	mezo-CH roz
3076	3090	3089	3079	3080	3085		33BU	3236	8	3079	3236	8	fen C□ H C□ 'H roz
			3087				34BU	3250	3	3079	3250	3	im C□ H C□ 'H roz
3092	3110	3108	3098	3099			35BU	3256	31	3097	3256	31	fen C□ H C□ 'H roz
3113			3115	3114			36BU	3268	18	3114	3268	19	im C□ H C□ 'H roz

<sup>a</sup> cm<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> B3LYP/6-31G(d,p), intensywność w km·mol<sup>-1</sup>, bez skalowania.

<sup>c</sup> 10 K.

<sup>d</sup> Skróty: s – symetryczne, as – asymetryczne, wp – w płaszczyźnie, pp – pozapłaszczyznowe, fen – fenyl, tor – torsyjne, im – diimina, bp – bipyrydył, wach – wachlarzowe, szk – szkieletowe, def – deformacyjne, roz – rozciągające, zg – zginające.

Tabela 12. Obserwowane i obliczone energie przejść oscylacyjnych dla drgań PC o symetrii *gerade*.

		PC-d <sub>0</sub>				PC-d <sub>2</sub>				Przypisanie <sup>e</sup>							
Obszerwane <sup>a</sup>		Fluorescencja		Obszerwane <sup>b</sup>		Obszerwane		Obszerwane									
Raman	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Xe <sup>d</sup>	Ar <sup>d</sup>	N <sub>2</sub> <sup>c</sup>	wiazki <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> <sup>g</sup>	INS <sup>h</sup>	Sym.	$\bar{\nu}$	Int.	Flu.	He	$\bar{\nu}$	Int.		
Kryształ	Aceton																
120					120	119	1	120	1BG	119	1	120	119	1	pp wach		
		146	147	147	134	2BG	137	5	144	136	5	144	136	5	pp wach		
149	145	150	158		145	150	31	153	1AG	150	31	153	142	150	31	wp wach	
180	181	182	181	181	178	181	178	182	2AG	187	24	182	184	185	23	wp kot	
						3BG	198	1						198	2	pp wach	
219		220	222	221					4BG	209	7	220		208	7	pp mezo-CH zg	
		320	320		324									326		1AG+2AG	
														331		1AG+3BG	
341	342	342	342	344	344	341	343		3AG	347	75	339	340	337	345	74	wp im fen kot
365	366	367	366	370	362	364	367	370	4AG	370	41	365	366	364	370	40	wp C $\beta$ H C $\beta$ H zg
				380													3BG+3BG
397		399	399						5BG	399	1	399		398	1	pp C $\beta$ H C $\beta$ H zg	
480		482	482		487	481	483	485	5AG	491	0	477	479	476	487	0	wp im fen kot
		505	505						6BG	493	0			493	0	pp mezo-CH C $\beta$ H zg	
					524	520								521		2AG+3AG	
					535	542								549		2AG+4AG	
594		591	591				599		6AG	610	6	591	590	596	6	wp szk def	
614		625							7BG	644	2	610		645	1	pp C $\beta$ H zg	
633												635				1AG+5AG	
648		646							8BG	673	10	664		696	7	pp mezo-CH C $\beta$ H zg	
664	665	667	664	669	668	667	668	670	7AG	674	23	656	655	654	666	22	wp szk def
					683	682								675		3AG+3AG	
697		699	700		698	705			9BG	713	1	687		713	2	pp C $\beta$ H C $\beta$ H zg	
	706	712	712				732		10BG	718	1	699	708	720	2	pp C $\beta$ H C $\beta$ H zg	
					735												
		766	767						11BG	775	4	770		781	6	pp CH zg	
798		786					790		12BG	789	11			792	8	pp CH zg	
		825	823				825		13BG	832	5	821		835	6	pp mezo-CH C $\beta$ H zg	
810		811	810						8AG	833	2	797		823	8	wp szk def	
859		859	855				863		9AG	877	7	852	853	855	870	10	wp szk def
877		877							14BG	897	0			897	0	pp fen C $\beta$ H C $\beta$ H zg	
892		904	900						15BG	904	0	892		904	0	pp im C $\beta$ H C $\beta$ H zg	
		940s	936						16BG	933	0	623		641	4	pp NH zg	
									17BG	958	4			958	4	pp mezo-CH zg	

PC-d <sub>0</sub>										PC-d <sub>2</sub>					Przypisanie <sup>1</sup>				
Obszernowane <sup>a</sup>					Obszernowane <sup>b</sup>					Obszernowane									
Raman		Fluorescencja			INS <sup>b</sup>		Obliczone <sup>b</sup>			Raman		Flu.		Obliczone					
Knyształ	Aceton	CCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Xe <sup>e</sup>	Ar <sup>d</sup>	N <sub>2</sub> <sup>c</sup>	wiazki <sup>f</sup>	He <sup>g</sup>	Sym.	$\tilde{\nu}$	Int.	Knyształ	Aceton	CCl <sub>4</sub>	He	$\tilde{\nu}$	Int.		
967	965		966	963	966	961	966	964	10AG	989	81	956	928	927	928	957	47	wp szk def	
			972	970				970	11AG	994	23	925	928	927	928	957	47	wp szk def	5AG+5AG
988	990	969	993	990	996		990	995	12AG	1016	85	983	986	986	989	1011	75	wp szk def	3AG+7AG
1004	1003					1006						1007						wp szk def	
1048			1054	1050			1053	1053	13AG	1083	10	1066			1021	1055	0	wp NHC $\beta$ H C $\beta$ 'H zg	
1060	1066	1060	1062	1061	1065	1063	1060	1064	14AG	1092	85	1059	1066	1060	1061	1091	79	wp C $\beta$ H C $\beta$ 'H zg	
1116	1117	1114	1116	1115	1119	1110	1118	1118	15AG	1142	7	1135	1137	1168	1169	1203	45	wp C $\beta$ H C $\beta$ 'H zg szk def	
1160	1160	1159	1159	1159	1163	1161	1160	1161	16AG	1193	23	1165	1171	1168	1169	1203	45	wp C $\beta$ H C $\beta$ 'H zg szk def	
1198	1202	1199	1200	1199	1205	1204	1202	1206	17AG	1240	108	1198	1202	1201	1203	1240	142	wp mezo-CH zg szk def	
												1228	1231	1230				4BG+13AG	
1258	1259	1264	1264	1262	1267	1258	1260	1265	18AG	1292	87	1257	1259	1261	1261	1298	120	wp szk def	5AG+8AG
									19AG	1312	237	1275		1278				wp szk def	
1327	1339	1330	1331	1333	1336	1336	1336	1336	20AG	1370	225	1312	1312	1314	1317	1355	84	wp szk def NH zg	
1339	1343		1342	1342			1348	1348	21AG	1387	14	1326	1326	1330	1333	1371	236	wp szk def NH zg	
1367	1369	1376	1375	1372	1384		1382	1382	22AG	1413	57	1358	1358	1354	1355	1400	51	wp NH zg szk def	
1393	1396	1399	1398	1398	1395	1398	1403	1404	23AG	1442	206	1375	1375	1379	1382	1416	26	wp im C $\beta$ H C $\beta$ 'H zg szk def	
												1399	1399	1404	1408	1456	118	wp szk def C $\beta$ H C $\beta$ 'H zg	
1427	1424	1431	1428				1413	1413	24AG	1448	28	1408	1408	1404	1408	1456	118	wp szk def	
1465	1470	1478					1472	1472	25AG	1489	514	1430	1435	1430	1435	1489	514	wp NH zg szk def	
1495	1497	1495	1494	1507	1511	1506	1507	1507	26AG	1532	118	1472	1478	1472	1478	1472	118	wp NH zg szk def	
1540	1540	1543	1542	1542			1550	1550	27AG	1563	342	1492	1492	1495	1502	1552	287	wp NH zg szk def	
1555	1559	1561	1563	1562	1559	1568	1567	1567	28AG	1592	567	1538	1538	1540	1542	1591	684	wp szk def	
1606	1607	1608	1609	1608	1606	1609	1615	1620	29AG	1613	906	1553	1553	1559	1561	1609	696	wp szk def	
1632									30AG	1663	441	1592	1592	1595	1600	1632	590	wp NH zg szk def	
1874												1876	1876					7AG+10AG	
																		3AG+28AG	
3093									31AG	2895	5							wp s NH zg	
3125		3120	3126						32AG	3165	102	3092	3092					mezo-CH s	
3157									33AG	3184	745							mezo-CH s	
3176		3164							34AG	3236	267							fen C $\beta$ H C $\beta$ 'H s	
									35AG	3250	267							im C $\beta$ H C $\beta$ 'H s	
									36AG	3256	498							fen C $\beta$ H C $\beta$ 'H s	
			3209						37AG	3268	617							im C $\beta$ H C $\beta$ 'H s	

<sup>a</sup> cm<sup>-1</sup>, temp. 293 K

<sup>b</sup> B3LYP/6-31G(d,p), aktywność ramanowska w Å<sup>4</sup>·amu<sup>-1</sup>, bez skalowania.

<sup>c</sup> Izolacja matrycowa, temp. 10 K.

<sup>d</sup> Fluorescencja w matrycy azotowej.<sup>73</sup>

<sup>e</sup> Fluorescencja w matrycy argonowej.<sup>189</sup>

<sup>f</sup> Fluorescencja w wiązkach naddźwiękowych.<sup>67</sup>

<sup>G</sup> Kropelki helowe, temp. 0,37 K,

<sup>h</sup> Temp. 10 K

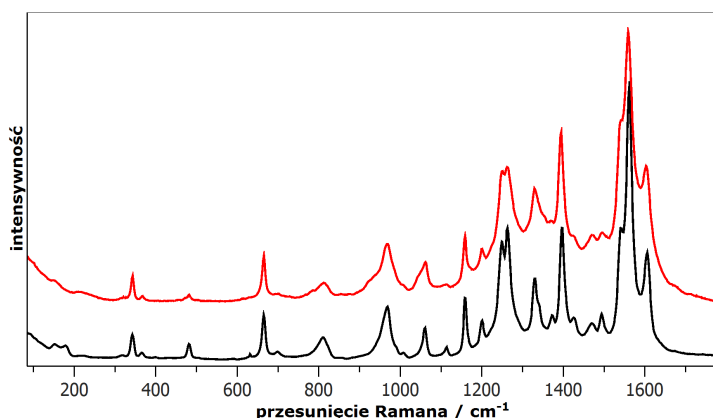
<sup>i</sup> Skróty: s – symetryczne, as – asymetryczne, wp – w płaszczyźnie, pp – pozapłaszczyznowe, fen – fenyl, tor – torsyjne, im – diimina, bp – bipyrydył, wach – wachlarzowe, szk – szkieletowe, def – deformacyjne, roz – rozciągające, zg – zginające.



## 5.5. Spektroskopia Ramana pojedynczych cząsteczek porficenu

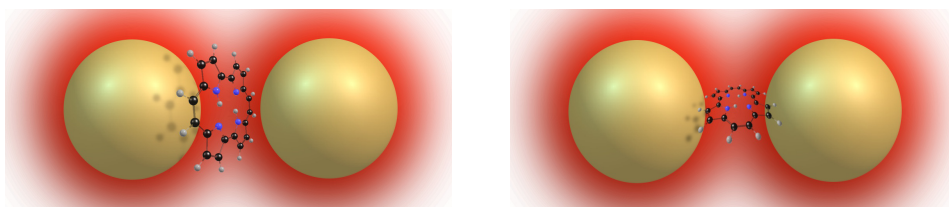
### 5.5.1. Pomiary widm SERRS i SM-SERRS porficenu

Widma SERRS PC zmierzono dla wzbudzeń różnymi liniami laserowymi (488, 514,5 i 633 nm) w koloidach Ag, Au oraz na różnych powierzchniach Ag i Au o właściwościach wzmacniających (Klarite,<sup>190</sup> Au/GaN,<sup>191</sup> nanocząstki osadzone na powierzchniach szkła i krzemu). Nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy widmami Ramana wzmacnionymi na powierzchni metalu i zmierzonymi w roztworze, w kryształach i w matrycach niskotemperaturowych, poza przesunięciami kilku pasm o nie więcej niż  $2\text{ cm}^{-1}$  oraz niewielkimi zmianami ich intensywności względnych (Rys. 60). W przypadku widm SERS spodziewać się można znacznych zaburzeń intensywności względnych pasm, związanych z orientacją cząsteczek względem powierzchni metalu i linii sił pola elektromagnetycznego (Rys. 61).<sup>139</sup> Brak znaczących różnic może wynikać z uśrednienia sygnału SERS dla dużej populacji cząsteczek – cząsteczki nie orientują się identycznie względem powierzchni. Również obserwacja oscylacji sygnału SERS w czasie może sugerować, iż w trakcie pomiaru część cząsteczek zmieniała swoje położenie i/lub orientację względem *gorącego miejsca*\*. Dokładna analiza

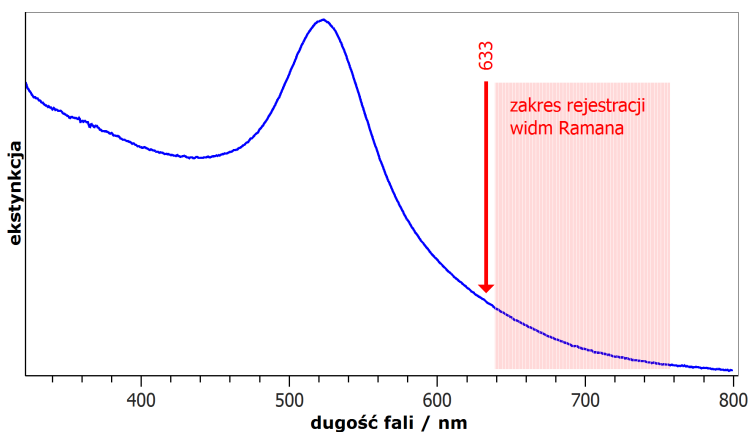


Rysunek 60. Porównanie widma PC SERRS zmierzonego w temperaturze pokojowej na podłożu z nanocząstek srebra (czerwone) z widmem rezonansowego Ramana w niskotemperaturowej matrycy  $\text{N}_2$  (czarne). Wzbudzenie 514,5 nm.

\* ang. *hot spot* – nanometryowy obszar o ekstremalnie dużym natężeniu pola elektromagnetycznego spowodowanego wzbudzeniem plazmonów



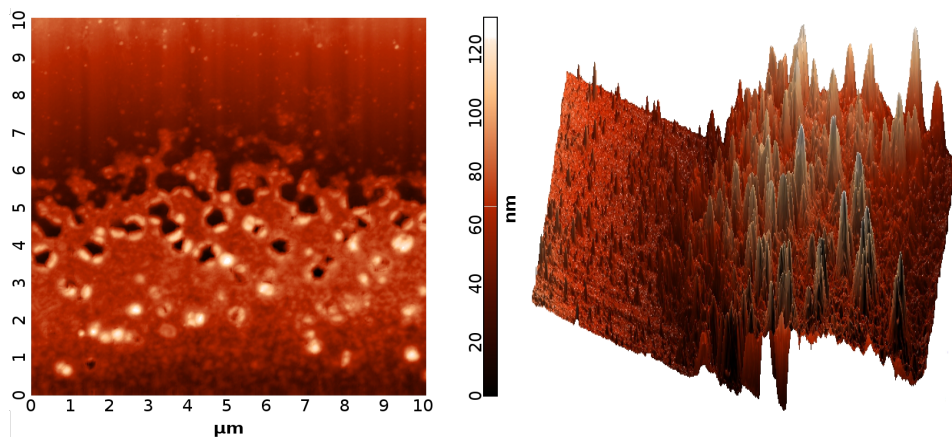
Rysunek 61. Wizualizacja dwóch z wielu możliwych orientacji cząsteczki PC względem dimeru nanocząstek złota. Płaszczyzna cząsteczki PC prostopadła (po lewej) i równoległa (po prawej) do osi łączącej dwie nanocząstki złota.



Rysunek 62. Widmo ekstynkcji koloidu złota w wodzie użytego do osadzenia nanocząstek na powierzchni krzemu (niebieskie) z zaznaczoną długością fali wzbudzenia widm SERS (czerwona strzałka) i zakresem spektralnym ich rejestracji (różowe pole).

tych procesów oraz duży rozrzut lokalnych współczynników wzmocnienia<sup>181</sup> sugerują, iż do pełnego zrozumienia tych procesów konieczne są badania widm SERS dla pojedynczych cząsteczek.

Widma SERRS pojedynczych cząsteczek (SM-SERRS) PC zarejestrowano na powierzchniach krzemu pokrytego nanocząstkami złota otrzymanymi metodą ablacji laserowej w wodzie, przy wzbudzeniu laserem o długości fali 633 nm. Takie podłoże okazało się najlepsze po przetestowaniu serii nanocząstek złota i srebra otrzymanych kilkoma metodami chemicznymi i fizycznymi (synteza nanocząstek metodą Lee-Meisela,<sup>192</sup> Creightona,<sup>193</sup> redukcja chlorowodorkiem hydroksyloaminy<sup>162</sup> oraz przygotowanie chropowatej powierzchni Au/GaN).<sup>191</sup> Widmo ekstynkcji nanocząstek Au użytych do osadzeniu na powierzchni krzemu i morfologię gotowej powierzchni z tymi nanocząstkami przedstawiono na rysunkach 62 i 63. Wielkość wzmocnienia sygnału Ramana jest proporcjonalna do wartości ekstynkcji przy długości fali wzbudzenia i w rejonie detekcji widma SERRS. Widmo ekstynkcji nanocząstek, przy długości fali wzbudzenia 633 nm



Rysunek 63. Topologia aktywnego obszaru gotowej powierzchni krzemu z naniesionymi na nią nanocząstkami złota zmierzona na mikroskopie sił atomowych w trybie bezkontaktowym.

i w zakresie spektralnym rejestracji widma SERRS (634 – 800 nm) charakteryzuje się jedynie nieznaczną jej wartością. Należy jednak zauważyć, że widma SERRS rejestrowano dla nanocząstek osadzonych na powierzchni krystalicznego krzemu, gdzie ze względu na otoczenie różniące się od wody współczynnikami załamania światła (krzem i powietrze), ich rzeczywiste widma ekstynkcji w znaczącym rejonie mogły charakteryzować się większymi wartościami.<sup>133</sup> Ponieważ rejestrowane były widma z pojedynczych cząsteczek, istotny jest jedynie lokalny, odczuwany przez nie współczynnik ekstynkcji. Lokalne widma ekstynkcji agregatów nanocząstek na powierzchni krzemu mogą znacznie różnić się od widm dla izolowanych nanocząstek. Wykazano, iż agregacja nanocząstek prowadzi do przesunięcia maksimum pasm ekstynkcji w stronę fal dłuższych o około 100 nm<sup>194,195</sup>, co może sugerować, że w punktach, w których zarejestrowano widma SM-SERRS lokalna wartość ekstynkcji podłoża wzmacniającego była znaczna.

Obserwacja pojedynczych cząsteczek **PC** została potwierdzona trzema znanymi obecnie metodami:

#### I. Stosowanie bardzo małych stężeń analitu

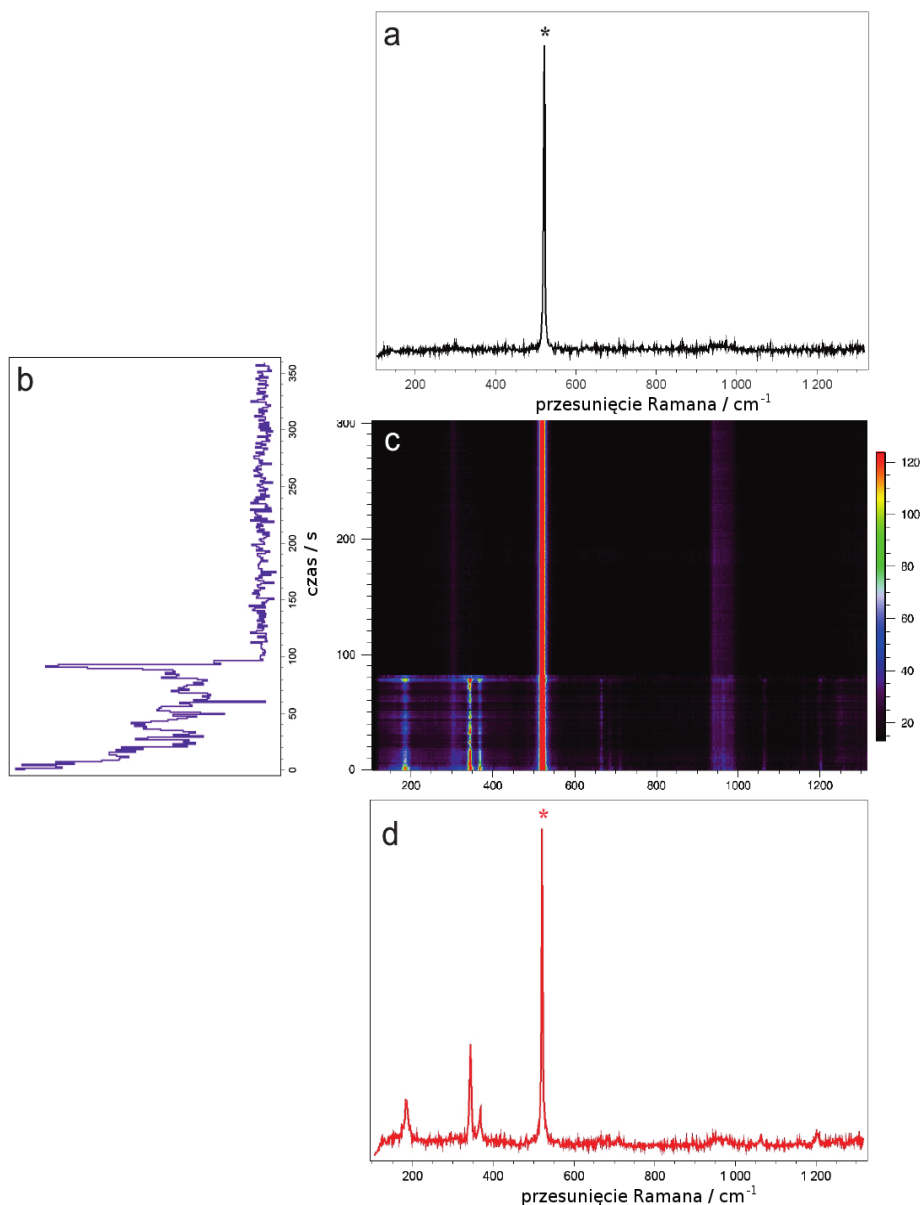
Im niższe stężenie powierzchniowe (stopień pokrycia powierzchni cząsteczkami **PC**), tym większe prawdopodobieństwo, iż rejestrowane widma pochodzą od pojedynczych cząsteczek. Argument ten obecnie nie jest uznawany za przekonujący. Zastosowane stężenie roztworu **PC**,  $10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup> po naniesieniu kropli 50 mm<sup>3</sup> na powierzchnię podłoża o powierzchni  $\sim 1$  cm<sup>2</sup>

zapewniało stopień pokrycia powierzchni wynoszący  $3 \cdot 10^{-2}$ , co odpowiada średnio 30 cząsteczkom w ognisku obiektywu. Wynik ten otrzymano przy następujących założeniach: (a) cząsteczka **PC** leży płasko na powierzchni (wtedy zajmowana przez nią powierzchnia jest maksymalna i wynosi  $\sim 1 \text{ nm}^2$ ), (b) dostępna dla analitu powierzchnia równa się całkowitej powierzchni płytki krzemowej. Zaniedbano wzrost efektywnej powierzchni spowodowany jej rozwinięciem przez nanocząstki metalu, jak również nierównomierność rozkładu cząsteczek **PC** wynikającą z metody nanoszenia roztworu na powierzchnie Au/Si metodą nakraplania. Wysychająca na powierzchni kropla nie odparowuje równomiernie z całej zajmowanej przez siebie powierzchni, co powoduje najprawdopodobniej zwiększoną koncentrację cząsteczek na obrzeżach kropli.

## II. Obserwacja ewolucji widm SERRS w czasie

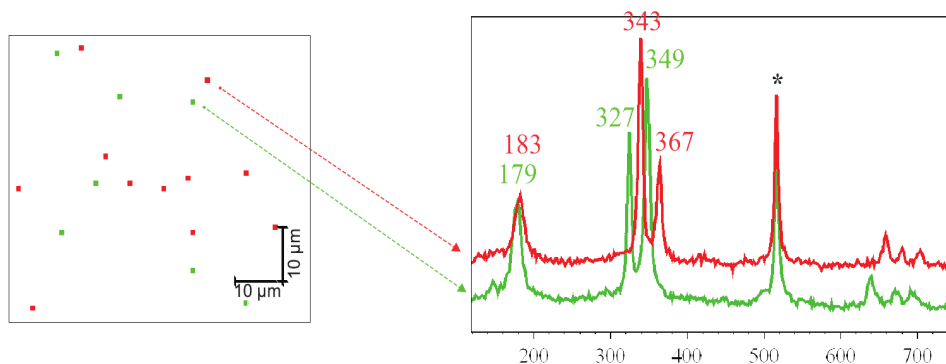
Na rysunku 64 przedstawiono typową ewolucję czasową widma SM-SERRS **PC**. Mierzone co sekundę widma wykazują znaczące fluktuacje intensywności i po czasie od kilku do kilkuset sekund drastycznie zanikają. Oba te zachowania wskazuje się jako charakterystyczne dla rejestracji widm pojedynczych cząsteczek. Nagły, stały zanik widm można wytłumaczyć jako dekompozycję chemiczną cząsteczki **PC**, jej migrację poza rejon silnego wzmocnienia (gorącego miejsca) lub przez zniszczenie samego gorącego miejsca. Najbardziej prawdopodobna jest dekompozycja cząsteczki **PC**, gdyż duże lokalne wzmocnienia pola elektromagnetycznego zwiększają nie tylko przekroje czynne na rozpraszanie fotonów ale również na ich absorpcję. Zaobserwowano, iż fluorescencja w postaci niewielkiego tła towarzysząca widmom SM-SERRS jest ściśle z nimi skorelowana i znika równocześnie z jego zanikiem. Brak obserwacji widma produktów rozpadu można tłumaczyć małym prawdopodobieństwem powstawania produktów rozpadu cząsteczek **PC**, które by absorbowwały w tym zakresie spektralnymi i ulegały wzmocnieniu rezonansowemu. Nie jest znana wielkość wzmocnienia rezonansowego Ramana **PC**. Zwykle jest ono rzędu 100 – 10000, z czego wynika, że powstający produkt rozpadu nie osiąga całkowitego współczynnika wzmocnienia wystarczająco dużego, aby był rejestrowalny.

Dezaktywacja gorącego miejsca wymagałaby reorganizacji wielu atomów złota – lokalne stopienie – i w efekcie drastyczne zmniejszenie lokalnego współczynnika wzmocnienia. Natomiast możliwość migracji cząsteczki **PC** poza obszar dużego wzmocnienia sugeruje, iż cząsteczka ta



Rysunek 64. Ewolucja czasowa widma SM-SERS PC w punkcie (c); ewolucja intensywności pasma 343 cm<sup>-1</sup> (b); pierwsze (d) i ostatnie (a) widmo ewolucji czasowej. Oznaczone gwiazdką pasmo 520 cm<sup>-1</sup> pochodzi od krzemowego podłoża.

posiada pewną swobodę ruchu w obszarze gorącego miejsca jeszcze przed ucieczką z niego. Taka swoboda translacyjna i związane z nią oscylacje położenia cząsteczki względem gorącego miejsca mogłyby tłumaczyć naturę oscylacji intensywności widm SM-SERS. Zjawisko to nie zostało do tej pory w zadowalający sposób wyjaśnione.<sup>141-144</sup> Mało prawdopodobne jest istnienie



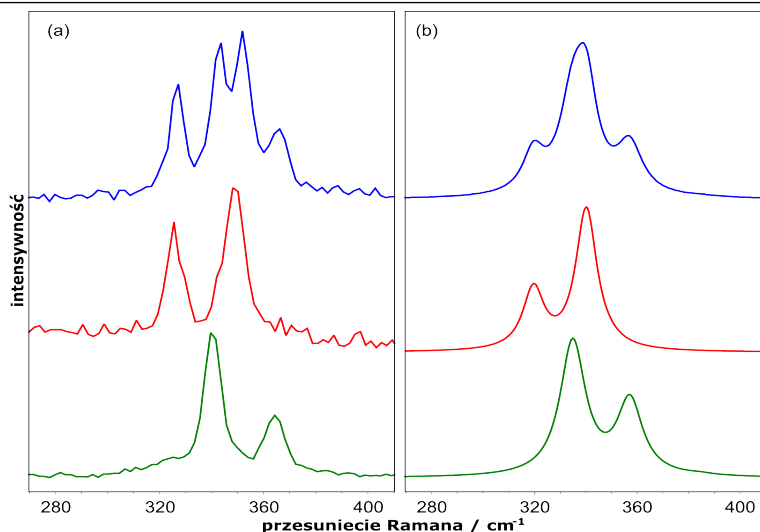
Rysunek 65. Mapa widm rozpraszania Ramana mieszanki **PC-d<sub>0</sub>** i **PC-d<sub>12</sub>** osadzonej z roztworu etanolowego o sumarycznym stężeniu  $10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup> na podłożu nanocząstek Au osadzonych na krzemie (lewa strona) oraz dwa wybrane z mapy widma SM-SERRS **PC-d<sub>0</sub>** (czerwone) i **PC-d<sub>12</sub>** (zielone) (prawa strona). Oznaczone gwiazdką pasmo  $520\text{ cm}^{-1}$  pochodzi od krzemowego podłoża.

swobody translacyjnej cząsteczki analitu względem gorącego miejsca, bez takiej samej swobody rotacyjnej. Ponieważ różne orientacje cząsteczki względem powierzchni metalu powinny wzmacniać w różnym stopniu różne drgania, obserwacja zmian względnych intensywności pasm SERRS w czasie mogłaby rozstrzygnąć tą kwestię. Niestety, ze względu na charakterystykę używanej aparatury, czas rejestracji pojedynczego widma nie mógł być krótszy niż 270 ms, co jest okresem wystarczająco długim aby zmiany względnych intensywności pasm spowodowane takim zachowaniem uległy uśrednieniu.

Zaobserwowano, że przeciętny czas po którym dochodzi do zniknięcia sygnału zależy od mocy lasera. Przy stosowaniu mocy około 5 mW czas ten był bardzo krótki, w większości przypadków dochodził do kilku sekund. Jedynie dla kilku procent obserwowanych punktów możliwa była rejestracja widm SERRS w czasie ponad 100 s. Czas ten drastycznie rośnie, nawet do 1000 s, po zmniejszeniu mocy lasera do około 0,05 mW. Wskazuje to, iż proces odpowiedzialny za zanik widm SERRS jest zależny od natężenia wiązki wzbudzenia.

### III. Metoda dwuanalitowa

Zastosowanie metody dwuanalitowej<sup>145-148</sup> pozwala obecnie na najbardziej wiarygodne udowodnienie, iż zarejestrowane widma SERS pochodzą od pojedynczej cząsteczki. W mapach widm otrzymanych dla równomolowej mieszanki dwóch izotopologów, **PC-d<sub>0</sub>** i **PC-d<sub>12</sub>** o łącznym stężeniu  $5 \cdot 10^{-10}$  mol/dm<sup>3</sup> nie występują punkty, w których zarejestrowane widma stanowiłyby sumę widm obu izotopologów (Rys. 65). Brak obserwacji takich



Rysunek 66. Widma SERRS **PC-d<sub>0</sub>** (zielone) i **PC-d<sub>12</sub>** (czerwone) i ich mieszaniny (niebieskie) zarejestrowane w pojedynczych punktach mapy zmierzonej dla podłoża Au/Si z naniesionym roztworem mieszaniny izotopologów **PC** o łącznym stężeniu składników  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> (a) oraz odpowiadające im widma uzyskane z obliczeń B3LYP/6-31G(d,p) (b).

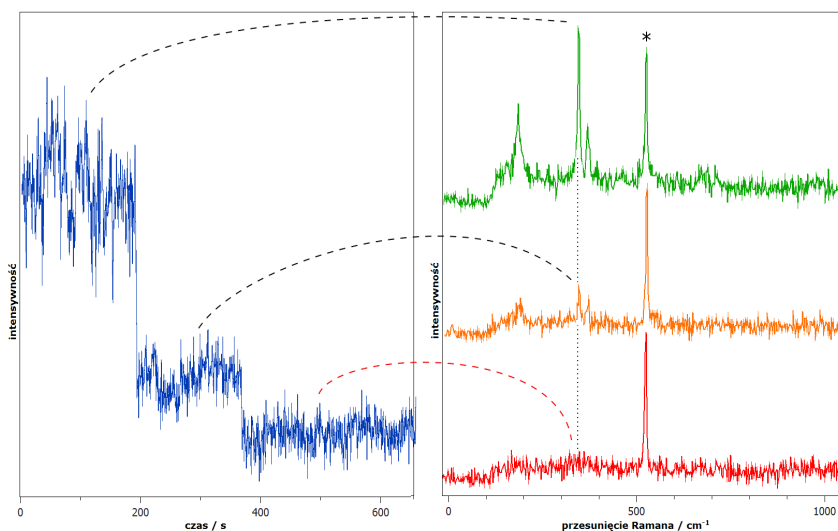
widm sugeruje, iż przy takich niskich stężeniach analitu (również w przypadku analitu jednoskładnikowego) obsadzenie jednego gorącego miejsca więcej niż jedną cząsteczką analitu oraz znalezienie się w ognisku obiektywu ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) więcej niż jednego obsadzonego gorącego miejsca jest znikomo małe, a obserwowane widma można z dużą pewnością uznać za widma pochodzące od jednej cząsteczki **PC**. Dopiero dla około sto razy bardziej stężonych próbek zaobserwowano punkty, w których zarejestrowane widma stanowiły superpozycję widm obu składników mieszaniny (Rys. 66).

### 5.5.2. Pomiary widm SERRS porfircenu w zależności od stężenia i mocy wiązki wzbudzenia

Zarejestrowano dwuwymiarowe mapy widm Ramana w funkcji pokrycia powierzchni przez cząsteczki **PC** dla roztworów o stężeniach w zakresie od  $10^{-10}$  do  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>. Następnie w punktach mapy wykazujących widma SERRS **PC** zarejestrowano ewolucję widm w czasie, oraz w funkcji mocy wiązki wzbudzającej. Przy stężeniach roztworu, używanych do nanoszenia na powierzchni Au/Si, większych niż  $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> w widmach dominuje silna fluorescencja cząsteczek **PC**, co znacznie utrudnia rejestrację i analizę widm SERRS. Sąsiedztwo nanocząstek złota i srebra powoduje efektywne wygaszanie fluorescencji do poziomu umożliwiającego rejestrację widm Ramana

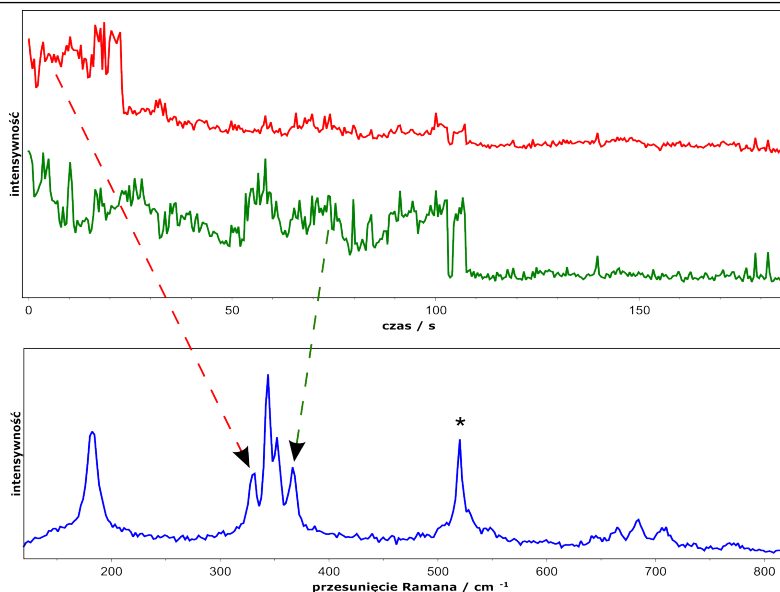
pojedynczej cząsteczki. Jednak przy tych stosunkowo dużych stężeniach nie wszystkie cząsteczki ulegają wygaszeniu.

Stosując małe moce lasera ( $\sim 0,1 \mu\text{W}$ ), nawet przy stosunkowo dużym pokryciu powierzchni cząsteczkami **PC** (roztwór o stężeniu  $\sim 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ ) możliwa była rejestracja widm z pojedynczych cząsteczek i obserwacja ich ewolucji czasowej. Po zaniku widma możliwe było stukrotne podniesienie mocy laserowej wiązki wzbudzającej i rejestracja ewolucji widma innej cząsteczki **PC** znajdującej się w tym samym obszarze ogniska obiektywu, ale w gorącym miejscu o znacznie mniejszym współczynniku wzmocnienia (Rys. 67). Kroki te można było powtarzać aż do całkowitego „wypalenia” wszystkich cząsteczek w polu obserwowanym przez obiektyw. Podobne zachowanie nie było obserwowane dla dużo mniejszych stopni pokrycia powierzchni cząsteczkami **PC** (poniżej  $10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ ), gdzie „wypalenie” widma małymi mocami lasera nie pozwalało na obserwację jakiegokolwiek sygnału SERRS **PC** przy zwiększeniu mocy wiązki wzbudzającej. Obserwacja ta wskazuje, iż źródłem przeważającej części sygnału SERRS jest znikoma liczba cząsteczek **PC** znajdujących się w ekstremalnych gorących miejscach o największych współczynnikach wzmocnienia. Pozostała większość analitu znajdująca się w punktach o znacznie mniejszych współczynnikach wzmocnienia praktycznie nie wnosi wkładu do rejestrowanego sygnału lub wkład ten jest na tyle mały, że możliwy do



Rysunek 67. Ewolucja czasowa pasma  $343 \text{ cm}^{-1}$  w widmie SERRS **PC** osadzonej z roztworu etanolowego o stężeniu  $10^{-8} \text{ mol/dm}^3$  na podłożu z nanocząstek złota osadzonych na krzemie (lewa strona) oraz wybrane widma SERRS **PC** w oznaczonych przerywana kreską punktach ewolucji czasowej (prawa strona). Oznaczone gwiazdką pasmo  $520 \text{ cm}^{-1}$  pochodzi od krzemowego podłoża.



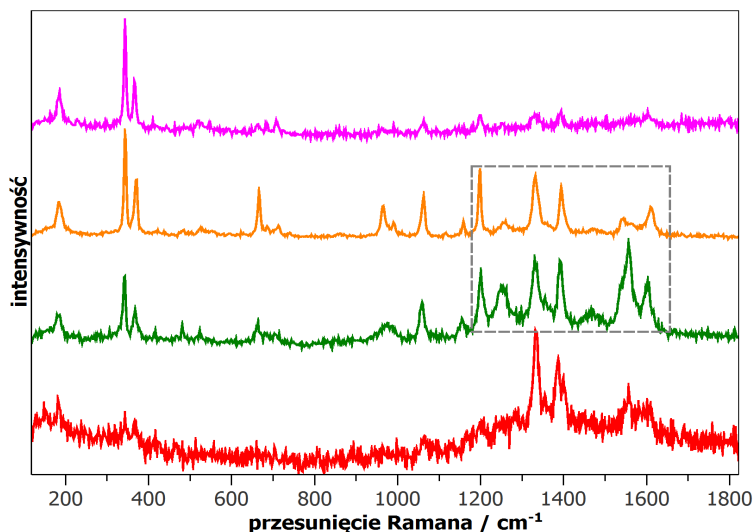


Rysunek 68: Widmo SERRS w ognisku obiektywu (niebieskie) oraz ewolucja czasowa dwóch izotopologów **PC**: **PC-d<sub>12</sub>** (czerwone) i **PC-d<sub>0</sub>** (zielone) osadzonych z roztworu etanolowego o łącznym stężeniu 10<sup>-8</sup> mol/dm<sup>3</sup> na podłożu z nanocząstek Au osadzonych na krzemie. Strzałki wskazują pasma, których intensywności monitorowano w czasie. Oznaczone gwiazdką pasmo 520 cm<sup>-1</sup> pochodzi od krzemowego podłoża.

obserwacji jedynie przy większych stężeniach analitu i większych mocach wiązki wzbudzenia. Podobny wniosek wysunięto na podstawie eksperymentów wypalania punktów w podłożu SERS krótkimi impulsami laserowymi.<sup>196</sup>

Podobne badania przeprowadzono również dla mieszanin dwóch izotopologów **PC** (Rys. 68). Obserwacja ta wskazuje, iż cząsteczki obu izotopologów znajdowały się dosyć blisko siebie, ale w różnych gorących miejscach. Nie zaobserwowano jednoczesnego zaniku widm obu izotopologów, co wskazuje, iż nawet przy stosunkowo dużych stężeniach w pojedynczym gorącym miejscu znajdowała się tylko jedna cząsteczka. Niewielka zebrana dotychczas statystyka nie pozwala jednoznacznie stwierdzić czy nie jest możliwe obsadzenie pojedynczego gorącego miejsca przez więcej niż jedną cząsteczkę analitu. Obecnie zebrane dane eksperymentalne i literaturowe sugerują, iż gorące miejsca mają rozmiary porównywalne z wymiarami cząsteczki **PC**.<sup>194,195</sup>

Na rysunku 69 zestawiono wybrane widma SERRS **PC** o wyraźnie różniących się między sobą intensywnościach względnych pasm. Różnice te są dwójakiego rodzaju: (a) różne intensywności względne dużych zakresów pasm, natomiast pasma leżące blisko siebie nie różnią się; (b) różne są intensywności



Rysunek 69. Wybrane widma SERS PC o różnych intensywnościach względnych pasm, otrzymane w różnych punktach próbki PC/Au/Si, wzbudzone laserem HeNe 633 nm. Szary prostokąt wskazuje region dużych różnic intensywności względnych pasm leżących blisko siebie.

względne pasm sąsiadujących ze sobą. W pierwszym przypadku, różnice w intensywnościach odległych od siebie regionów wytłumaczyć można różnymi lokalnymi widmami ekstynkcji nanostruktur metalicznych, które tworzą gorące miejsca. Geometria gorącego miejsca determinuje położenie maksimum pasma ekstynkcji i tym samym zakres spektralny, w którym najefektywniej wzmacniane jest widmo Ramana. Natomiast różnice w intensywnościach względnych pasm leżących blisko siebie wynikać mogą z różnych orientacji cząsteczek PC względem powierzchni metalu tworzącego gorące miejsce.<sup>139</sup> Drgania, których kierunki wektorów są prostopadłe do tej powierzchni powinny być najsilniej wzmacniane. Tak więc, różne orientacje cząsteczki względem gorącego miejsca powinny dawać inny wzór intensywności pasm.

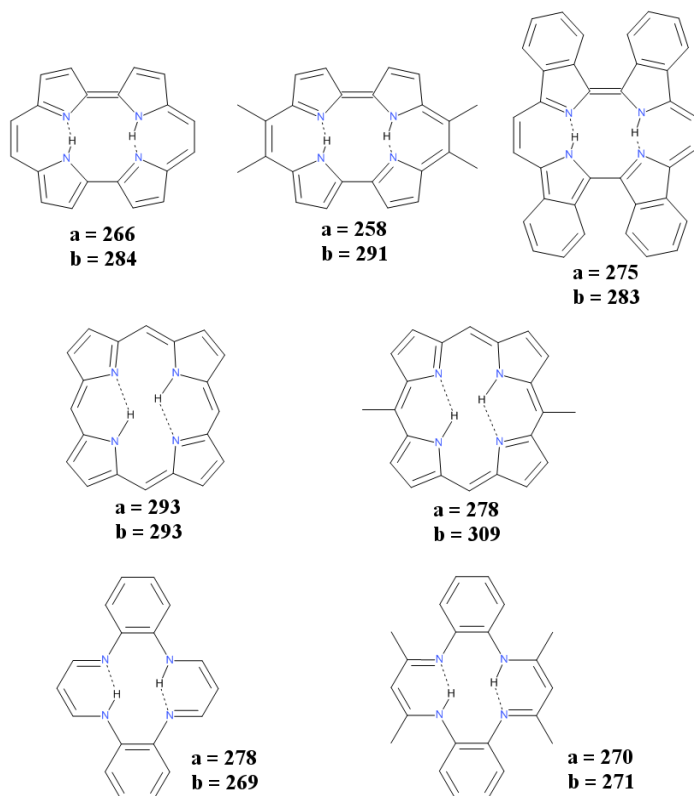
## 5.6. Badania korelacji pomiędzy parametrami geometrycznymi i spektroskopowymi w wiązaniach wodorowych

Współczesne obliczeniowe metody chemii kwantowej, takie jak np. metody oparte na teorii funkcjonałów gęstości, pozwalają z dużą dokładnością przewidywać zarówno parametry geometryczne cząsteczek (np. długości wiązań w cząsteczkach i kąty pomiędzy nimi), jak i parametry spektroskopowe (np. częstości drgań normalnych, przesunięcia chemiczne itp.). Wykorzystana w tej pracy metoda B3LYP/6-31G(d,p) stanowi optymalny wybór uwzględniający zarówno dokładność uzyskanych nią wyników, jak i potrzebną moc obliczeniową, pozwalającą na badanie cząsteczek o wielkości kilkudziesięciu atomów. Przedstawione w poprzednich rozdziałach korelacje pomiędzy krystalograficznymi parametrami geometrycznymi badanych cząsteczek i wartościami uzyskanymi tą metodą obliczeniową oraz znakomita zgodność przewidywanych częstości pasm (i w większości przypadków ich intensywności) z wartościami eksperymentalnymi w widmach oscylacyjnych pozwoliły na przypisanie pasm w widmach eksperymentalnych do odpowiadających im drgań normalnych oraz na określenie konfiguracji *cis-trans* tych cząsteczek. Opierając się na tych wynikach można spodziewać się, iż obliczone wartości parametrów geometrycznych i spektroskopowych dla podobnych cząsteczek również będą obarczone niepewnością podobnej wartości.

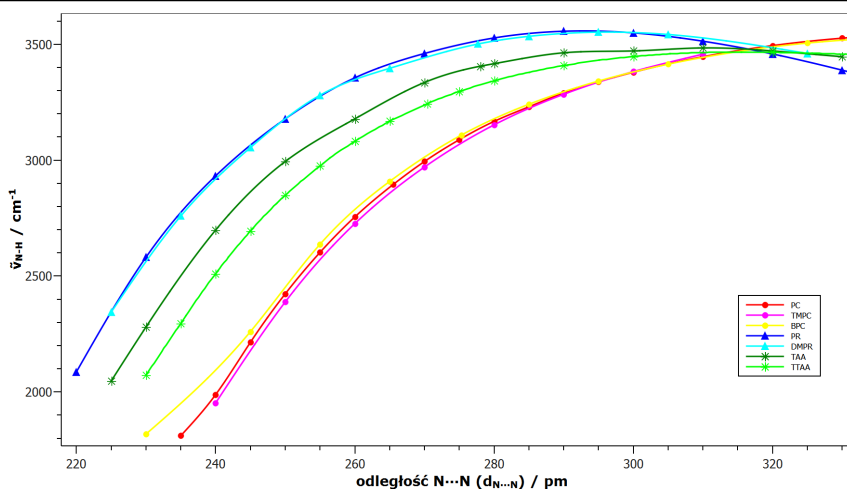
Używając metody B3LYP/6-31G(d,p) zbadano zależność parametrów geometrycznych i spektroskopowych wybranych porfirynopodobnych cząsteczek makrocyclicznych w funkcji wielkości ich wewnętrznych wnęk. Procedurę polegającą na rozciąganiu wnęki wzdłuż współrzędnej definiującej odległość pomiędzy atomami azotu uczestniczącymi w tworzeniu wiązania wodorowego, a następnie optymalizacji wszystkich pozostałych parametrów geometrycznych przeprowadzono dla cząsteczek **PC**, **PR**, **TAA** oraz ich wybranych pochodnych znacznie różniących się wymiarami wnęki od swych cząsteczek macierzystych: 9,10,19,20-tetrametyloporficenu (**TMPC**), tetrabenzobenzoporficenu (**BPC**), 5,15-dimetyloporfiryny (**DMPR**), 1,3,10,12-tetrametylodibenzo[*b,i*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulenu (**TTAA**) (Rys. 70). Dla

zoptymalizowanych geometrii obliczono przesunięcia chemiczne  $^1\text{H}$  protonów biorących bezpośredni udział w tworzeniu wiązania wodorowego oraz częstości drgań normalnych.

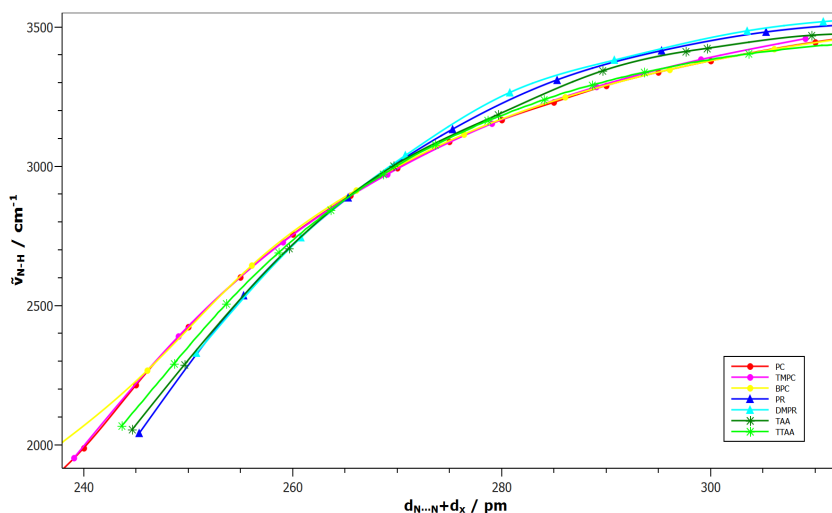
Z wykresu przedstawiającego zależność pomiędzy odległością ciężkich atomów biorących udział w tworzeniu wiązania wodorowego  $\text{N}\cdots\text{N}$  a położeniem pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązanie  $\text{NH}$  (Rys. 71) wynika, że parametry te nie wykazują identycznej zależności dla wszystkich badanych makrocykli w całym przebadanym zakresie długości wiązań wodorowych. Należy jednak zauważyć, że występują podobieństwa pomiędzy **PC** i jej pochodnymi. Również krzywe wyznaczone dla **PR** i **DMPR** pokrywają się ze sobą. Natomiast wyraźnie różny od siebie i pozostałych związków przebieg wykazują **TAA** i **TTAA**. Jednak w zakresie ograniczonym jedynie do małych odległości  $\text{N}\cdots\text{N}$  (pomiędzy 230 a 320 pm) wszystkie



Rysunek 70. Cząsteczki **PC**, **TMPC**, **BPC**, **PR**, **DMPR**, **TAA**, **TTAA** oraz odległości (w pm) pomiędzy atomami azotu tworzącymi wiązanie wodorowe (a) i pomiędzy sąsiednimi atomami tworzącymi wiązania wodorowego (b) dla geometrii zoptymalizowanej metodą B3LYP/6-31G(d,p).



Rysunek 71. Zależność pomiędzy odległością N...N a częstotliwością drgania NH.



Rysunek 72. Zależność  $\tilde{\nu}_{NH}$  od zmodyfikowanej o czynnik  $d_x$  odległości N...N. Krzywe z rysunku 72 przesunięto względem krzywej wyznaczonej dla cząsteczki PC tak aby przecięły się w jej punkcie odpowiadającym 265 pm.

wyznaczone krzywe mają niemal identyczny, zbliżony do siebie przebieg. Możliwe jest przesunięcie wszystkich krzywych względem siebie o wartość  $d_x$  charakterystyczną dla każdego związku chemicznego (Rys. 72) i przybliżenie ich wspólną funkcją postaci :

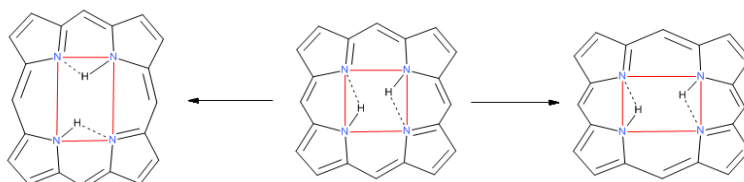
$$\tilde{\nu}_{NH} [cm^{-1}] = a + b \cdot (d_{N...N} + d_x) + c \cdot (d_{N...N} + d_x)^2 + e \cdot (d_{N...N} + d_x)^3 \quad (1)$$

Z konieczności wprowadzenia różnych wartości parametru  $d_x$  dla różnych związków wynika, że często używane w literaturze wyznaczanie prostej korelacji wiążącej częstość drgania rozciągającego wiązanie NH z odległością

$N \cdots N^{23,25,26}$  nie jest do końca prawidłowe, gdyż nie uwzględnia tego czynnika. Parametr ten dla związków chemicznie tak podobnych jak **PR** i **PC** różni się o ponad 20 pm, co jest wartością niezanedbywalną. Ponieważ nie znany jest sposób jego wyznaczenia, nie jest obecnie możliwe używanie równania (1) do oszacowywania położenia pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania NH na widmach oscylacyjnych dowolnych związków. Należy jednak zauważyć, iż wartość tego przesunięcia jest bardzo podobna dla różnych związków z tej samej klasy, np. pochodne porfiryny lub porficenu (Rys. 71). Zatem wyznaczenie wartości  $d_x$  dla jednego związku powinno pozwalać na przewidywanie częstości drgania rozciągającego wiązanie NH dla pochodnych tego związku na podstawie wielkości wnęki lub *vice versa*.

W zakresie wiązań wodorowych o odległościach  $N \cdots N$  większych niż 320 pm przebiegi zależności od odległości NN są zupełnie różne dla różnych związków. Krzywe odpowiadające cząsteczce **PR** i jej pochodnej posiadają wyraźne maksimum. Odpowiada ono geometrii niezdeformowanej cząsteczki **PR**, dla której odległość pomiędzy dowolnymi dwoma atomami azotu wnęki jest największa. W takiej geometrii wiązanie wodorowe tworzone z dowolnym z sąsiadujących atomów azotu jest identyczne i równie prawdopodobne. Jakkolwiek wymuszone rozciągnięcie wybranego wiązania wodorowego skutkuje jego zerwaniem i utworzeniem nowego z drugim sąsiednim atomem azotu (Rys. 73). Deformacja cząsteczki spowodowana zwiększaniem odległości pomiędzy parami atomów azotu wzdłuż jednego boku wnęki powoduje skracanie boków do niego prostopadłych (zbliżanie się ortogonalnych par atomów azotu) i wzrost siły drugiego, konkurencyjnego wiązania wodorowego. A więc, przy rozciąganiu cząsteczki **PR** poza optymalną odległość  $N \cdots N$  wiązania wodorowe zmieniają partnerów na takie atomy azotu, które leżą bliżej.

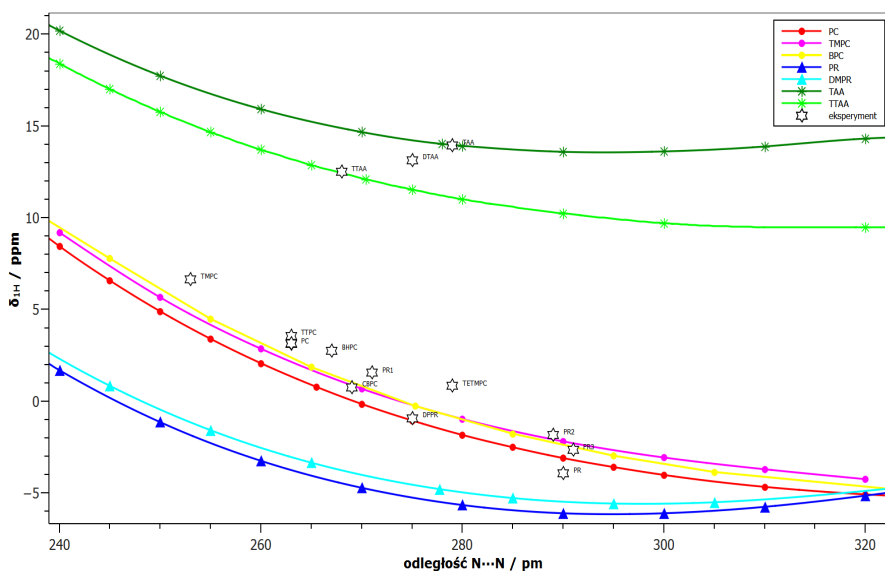
Podobnie do porfiryn zachowują się pozostałe badane związki makrocykliczne, jednak, ze względu na znacznie mniej optymalne czynniki



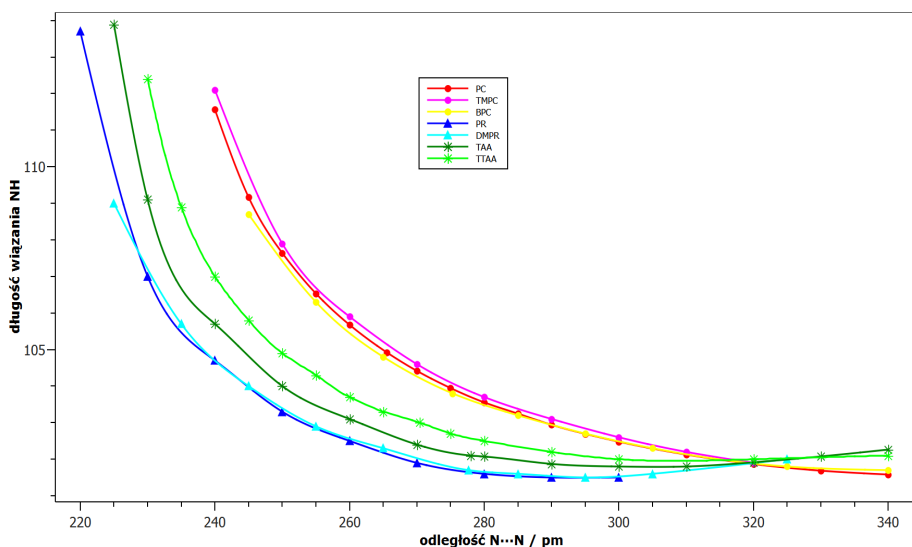
Rysunek 73. Wpływ wydłużania i skracania wiązania wodorowego na geometrię wnęki i położenie wiązania wodorowego.

geometryczne, tworzenie drugiego, konkurencyjnego wiązania wodorowego przy rozciąganiu pierwotnego jest mniej efektywne. Na przykład, w zoptymalizowanej cząsteczce **PC** pierwotne wiązanie wodorowe tworzy pierścień siedmioczłonowy z kątem  $\text{NHN} = 153^\circ$ , a po rozciągnięciu cząsteczki do odległości  $\text{N}\cdots\text{N}$  równej 400 pm tworzone drugie wiązanie wodorowe jest częścią pierścienia pięcioczłonowego z kątem  $\text{NHN} = 109^\circ$ . W przypadku gdyby utworzenie innego wiązania wodorowego nie było możliwe, to krzywe z rysunku 71 po osiągnięciu punktu maksimum miałyby wartość stałą. Wartość ta odpowiadałaby częstości drgania  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ , dla grupy NH nie uczestniczącej w tworzeniu wiązania wodorowego.

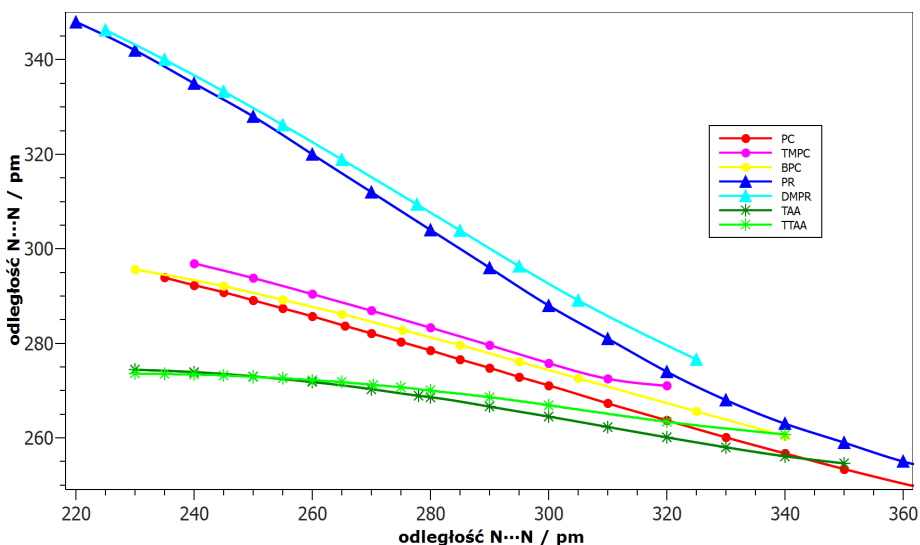
Wyznaczono również zależność przesunięcia chemicznego  $^1\text{H}$  w symulowanych widmach NMR i długości wiązania NH od odległości  $\text{N}\cdots\text{N}$  oraz zależność pomiędzy obiema prostopadłymi do siebie odległościami  $\text{N}\cdots\text{N}$  (Rys. 74, 75 i 76). Istnieją wyraźne rozbieżności pomiędzy przebiegami krzywych wyznaczonych dla różnych makrocycli, co wskazuje na brak wspólnej zależności rozpatrywanych parametrów. Można jednak zauważyć, iż pomimo tych różnic krzywe odpowiadające pochodnym **PC** i **PR** są bardzo podobne do krzywych ich cząsteczek macierzystych. Natomiast zależności wyznaczone dla **TAA** i jego pochodnej różnią się również między sobą. Pokazuje to, iż zmiany



Rysunek 74. Zależność pomiędzy odległością  $\text{N}\cdots\text{N}$  a przesunięciem chemicznym  $^1\text{H}$ . Białe gwiazdki odpowiadają wartościom zmierzonym dla wybranych pochodnych **PR**, **PC** i **TAA**.



Rysunek 75. Zależność pomiędzy odległością N...N a długością wiązania NH.



Rysunek 76. Relacje pomiędzy obiema odległościami N...N.

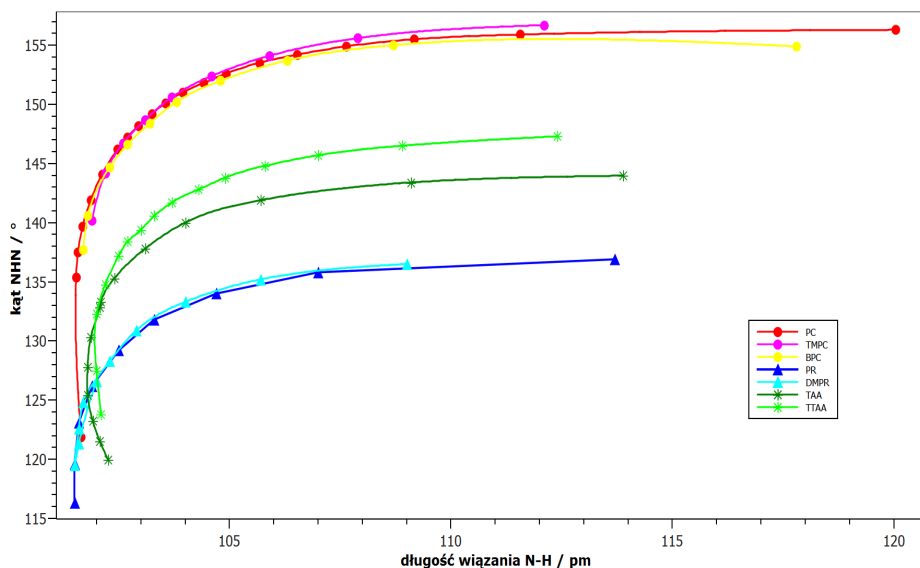
wywołane przez podstawniki w cząsteczkach **PR** jak i **PC** są identyczne z wymuszoną zmianą geometrii, a struktura i właściwości elektronowe tych makrocykli zależą w głównej mierze od geometrii ich wnęk. Zależność taka nie obejmuje **TAA** i jego pochodnej prawdopodobnie ze względu na ich antyaromatyczny charakter. W przeciwieństwie do **PR**, **PC** i ich pochodnych, w których silny charakter aromatyczny pierścienia makrocyklu powoduje jego



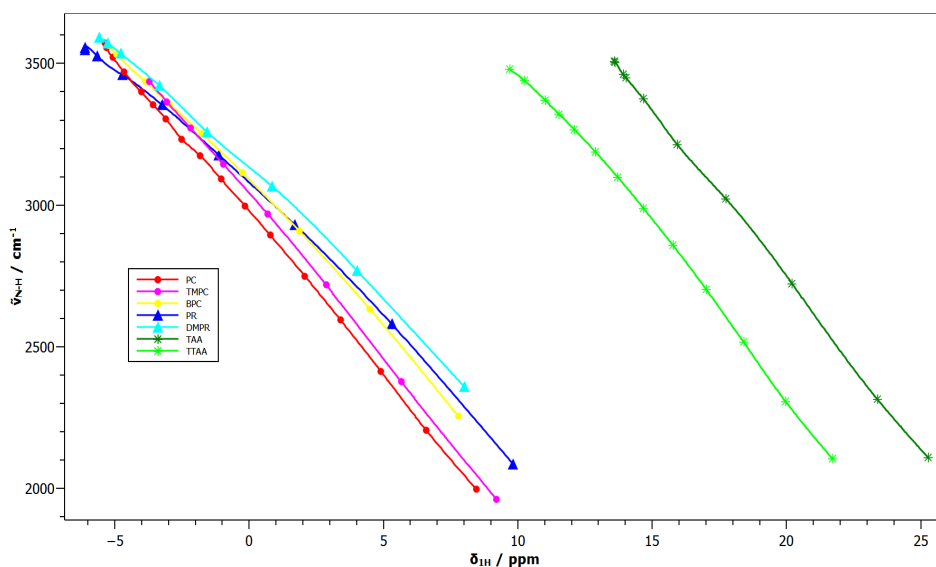
wypłaszczenie, **TAA** i jego pochodne są antyaromatyczne i niepłaskie. Zmiany wymiarów węgla w **TAA** powodują również zmiany stopnia wypłaszczenia jego makrocyklu. Podstawniki metylowe w cząsteczce **TTAA** dodatkowo zwiększają stopień odkształcenia poszczególnych części cząsteczki od płaszczyzny poprzez efekt steryczny związany z bliskością pierścieni benzenowych makrocyklu. Efekt ten praktycznie uniemożliwia wypłaszczenie się makrocyklu nawet dla znacznych odległości N...N, dla których jest ono obserwowane w cząsteczce macierzystej. Mimo, iż ze względów sterycznych odkształcona od płaszczyzny jest również cząsteczka **BPC**, to jednak jej zależności parametrów geometrycznych i spektralnych są bardzo podobne do obserwowanych dla **PC**.

Na rysunku 74 przedstawiono, oprócz obliczonych krzywych zależności przesunięcia chemicznego  $^1\text{H}$  wodorów wiązań wodorowych od odległości N...N, również punkty odpowiadające zmierzonym wartościom tych parametrów dla **PR**, **PC**, **TAA** oraz kilku ich pochodnych. Punkty te znalazły się w pobliżu wyznaczonych krzywych. Dokładnie na odpowiadających im krzywych znalazły się punkty dla **TAA** i **TTAA**, a jedynie nieznacznie wyżej od oczekiwanych na podstawie krzywych znalazły się punkty wyznaczone dla **PC** i jej pochodnych. Natomiast stosunkowo największy błąd popełniony byłby w przypadku przewidywania położenia punktów odpowiadających porfirynom. Należy jednak zauważyć, że zarówno dla porficyenów jak i porfiryn rozbieżność pomiędzy wartościami oczekiwanymi na podstawie tych zależności a wartościami eksperymentalnymi ma stałą wartość. Zatem wyznaczenie wartości tych stałych dla klas związków pozwala na stosowanie krzywych z rysunku 74 do oszacowania wartości przesunięcia chemicznego  $^1\text{H}$  na podstawie krystalograficznego pomiaru odległości N...N i *vice versa* dla nowo otrzymanych pochodnych.

Rysunki 77 – 80 przedstawiają, wynikające z modyfikacji odległości N...N, relacje wyznaczone pomiędzy dwoma geometrycznymi (innymi jednak niż odległość N...N) i/lub spektroskopowymi parametrami w rozpatrywanych związkach. Podobnie jak w przypadku wykresów w funkcji odległości N...N, wyznaczone krzywe wykazują podobieństwo jedynie do krzywych związków tej samej grupy. Jedynie zależność położenia pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu w fazie wiązania NH przedstawiona jako funkcja długości tego wiązania (Rys. 80) ma przebieg bardzo podobny dla wszystkich związków.

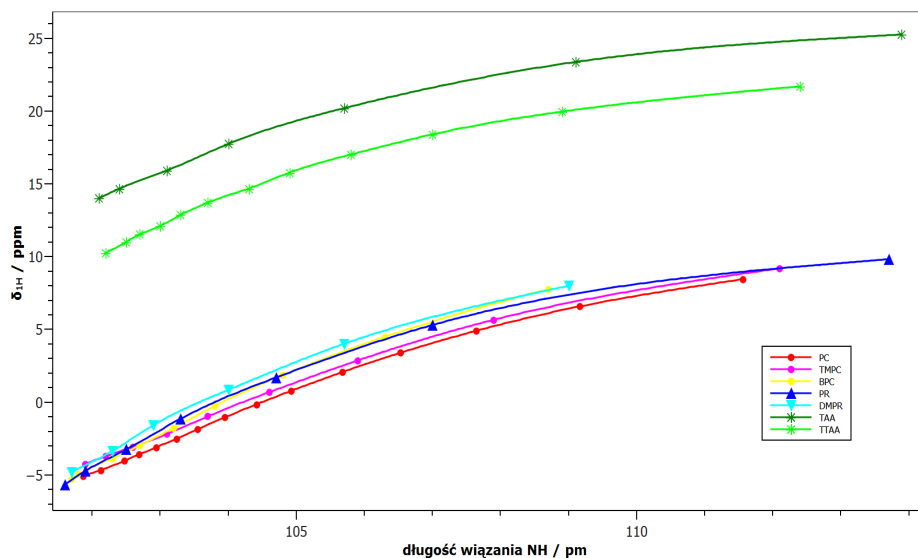


Rysunek 77. Zależność pomiędzy długością wiązania NH a kątem NHN.

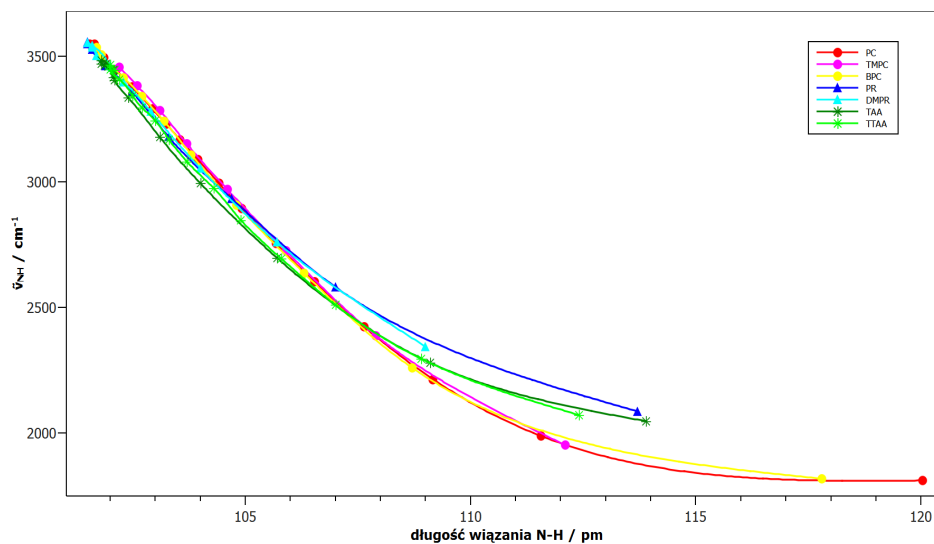


Rysunek 78. Zależność pomiędzy wartością przesunięcia chemicznego  $^1\text{H}$  NMR a położeniem pasma rozciągającego w fazie wiązania NH.

Przebieg ten ma charakter liniowy w zakresie długości wiązania NH aż do około 108 pm, gdzie poszczególne krzywe zaczynają biec w różnych kierunkach. Na podstawie dopasowania obliczonych punktów wszystkich krzywych z tego zakresu wyznaczono liniową funkcję położenia pasma odpowiadającego drganiu



Rysunek 79. Zależność pomiędzy długością wiązania NH a przesunięciem chemicznym  $^1\text{H}$  w symulowanych widmach NMR.



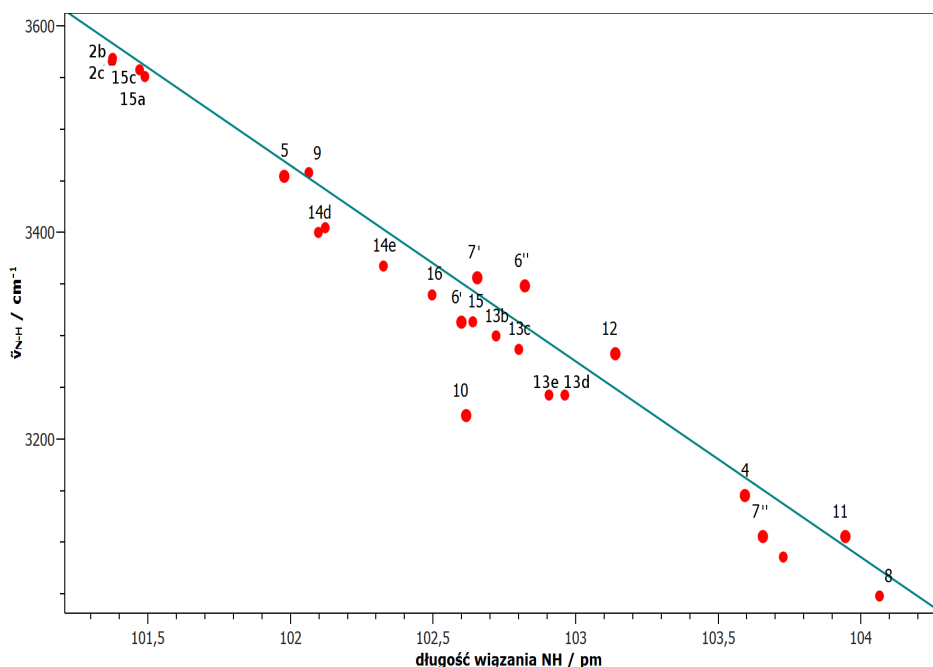
Rysunek 80. Zależność pomiędzy obliczoną długością wiązania NH a  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ .

rozciągającemu w fazie wiązania NH od długości tego wiązania:

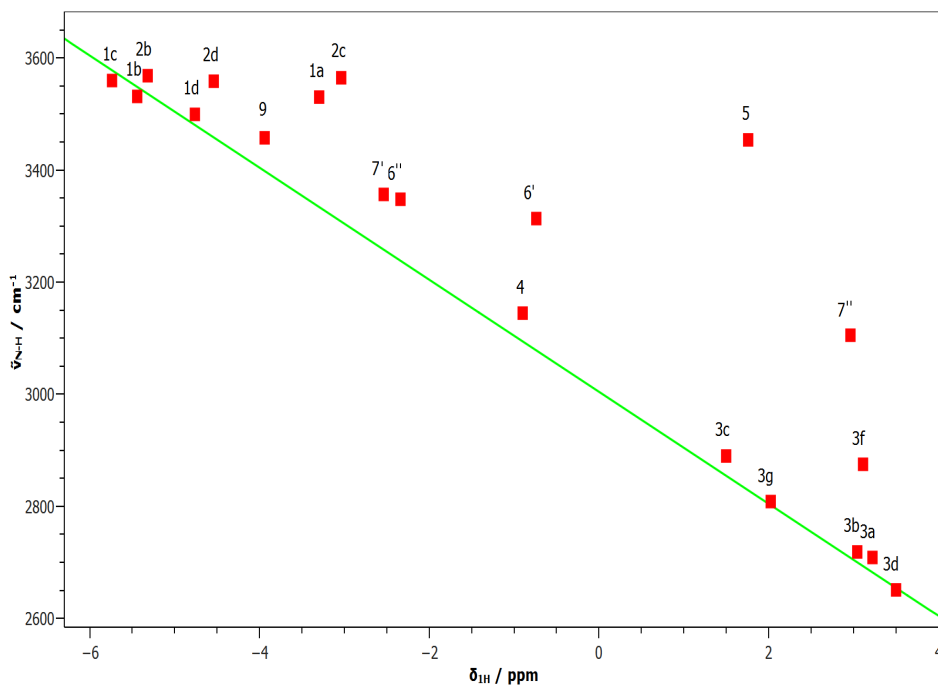
$$\tilde{\nu}_{\text{NH}} [\text{cm}^{-1}] = 22804 - 18962 \cdot d_{\text{NH}} [\text{Å}] \quad (2)$$

Uzyskana funkcja może być wykorzystana do przewidywania częstości  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  w podobnych do porfiryń układach molekularnych z podwójnym

wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Przydatność taką przetestowano dla szeregu pochodnych **PR**, **PC**, **TAA** oraz innych związków makrocyklicznych z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym, znacznie różniących się wielkością wnęki i długością wiązania NH (Rys. 83). Modyfikację wielkości wnęki oraz parametrów spektroskopowych uzyskano poprzez odpowiednie podstawienie cząsteczek macierzystych, lub modyfikację samego szkieletu makrocyklu, np. zwiększenie i zmniejszenie długości mostków. Długość wiązania NH, wartość przesunięcia chemicznego  $^1\text{H}$  i częstość  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  wyznaczono tą samą metodą i z użyciem tej samej bazy co dane uzyskane do wyznaczenia ich liniowej funkcji. Porównanie położenia punktów wyznaczonych dla zoptymalizowanych geometrii tych pochodnych z wyznaczoną wcześniej zależnością liniową wskazuje ich świetną zgodność (Rys. 81). Występujące odchylenia obliczonych częstości  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  od oszacowanych na podstawie funkcji (2) dla większości pochodnych nie przekraczają  $40\text{ cm}^{-1}$ . Jedynie dla norkorolu (**10** na Rys. 83), cząsteczki podobnej do **PC**, ale o skróconych do jednego atomu węgla mostkach łączących bipirydyłowe części makrocyklu, błąd oszacowania wyniósł  $123\text{ cm}^{-1}$ .



Rysunek 81. Wyznaczona liniowa zależność  $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$  od długości wiązania NH oraz punkty odpowiadające parametrom obliczonym dla pochodnych **PC**, **TAA** i **PR** (Rys. 83).



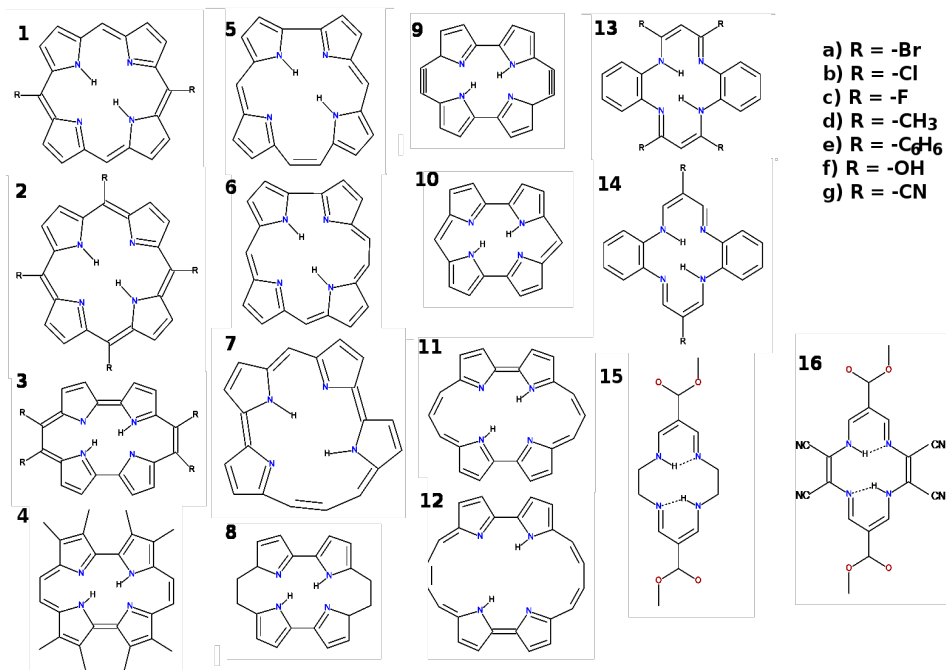
Rysunek 82. Wyznaczona liniowa zależność  $\tilde{\nu}_{NH}$  od przesunięcia chemicznego  $^1H$  oraz punkty odpowiadające parametrom obliczonym dla pochodnych **PC** i **PR** (Rys. ).

Krzywe zależności częstotliwości  $\tilde{\nu}_{NH}$  od przesunięcia chemicznego  $^1H$  protonów biorących udział w wiązaniach wodorowych (Rys. 78) oraz tego przesunięcia chemicznego od długości wiązania NH (Rys. 79) mają bardzo podobny przebieg dla wszystkich rozpatrywanych cząsteczek z wyjątkiem **TAA** i **TTAA**. Nie uwzględniając tych dwóch związków wyznaczono liniową funkcję zależności  $\tilde{\nu}_{NH}$  od przesunięcia chemicznego  $^1H$ :

$$\tilde{\nu}_{NH} [cm^{-1}] = 3004 - 100 \cdot \delta_{IH} [ppm] \quad (3)$$

i porównano z nią wyniki obliczone dla grupy zoptymalizowanych geometrii cząsteczek pochodnych rozpatrywanych makrocykli (Rys. 83). Porównanie częstotliwości drgań rozciągających wiązania NH wyznaczone na podstawie prostej (3) z obliczonymi wykazuje znaczne rozbieżności. W większości przypadków różnica ta nie przekracza  $250 \text{ cm}^{-1}$ , ale dla dwóch punktów odpowiadających korficenowi (5) i jednemu z dwóch tego typu drgań w izoporfieninie (7) wynosi odpowiednio około  $600$  i  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Z przedstawionych zależności wynika, iż parametrami najlepiej skorelowanymi ze sobą dla wszystkich rozpatrywanych makrocyklicznych



Rysunek 83. Wzory strukturalne szeregu pochodnych **PR**, **PC** i **TAA** użytych do testowania wyznaczonych zależności.

związków z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym są częstość drgania rozciągającego w fazie wiązania NH i jego długość. Wyłączając z rozpatrywanego zbioru związków chemicznych **TAA** i jego pochodne, korelację wykazują również przesunięcie chemiczne <sup>1</sup>H protonu uczestniczącego w wiązaniu wodorowym z częstością drgania rozciągającego w fazie wiązania NH oraz z długością tego wiązania. Chociaż relacje wiążące pozostałe parametry spektroskopowe i geometryczne wiązań wodorowych są mniej uniwersalne, to w zakresie danej klasy związków korelacja pomiędzy nimi istnieje.

Najważniejsze znaczenie praktyczne ma zależność pomiędzy łatwymi do eksperymentalnego wyznaczenia parametrami, jak np. odległość N···N i przesunięcie chemiczne <sup>1</sup>H, a częstością drgania rozciągającego wiązanie NH, które ze względu między innymi na małą intensywność odpowiadającego mu pasma, jest trudne do przypisania w widmach oscylacyjnych. Niestety, najbardziej uniwersalna relacja łącząca częstość drgania rozciągającego z długością wiązania jest trudna do eksperymentalnej weryfikacji

i praktycznego stosowania, gdyż precyzyjne wyznaczenie długości wiązania NH wymaga użycia drogiej i mało dostępnej techniki rozpraszania neutronów. Uzyskane wyniki wskazują, iż uzasadnione jest wyznaczenie i weryfikacja podobnych zależności w oparciu o dane eksperymentalne.

## VI. Zakończenie

### 6.1. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie porównania zmierzonych widm oscylacyjnych z ich symulacjami otrzymanymi na podstawie obliczeń:

- Ustalono, iż **PC**, **TAA**, **DTAA** i **TTAA** występują w stanie podstawowym, w temperaturze pokojowej w formie tautomerycznej *trans*. Nie zauważono żadnych zmian w ich widmach IR i Ramana mierzonych w funkcji temperatury wskazujących na istnienie równowagi termodynamicznej pomiędzy dwoma lub więcej tautomerami.
- Dla cząsteczek **DP1**, **DP2**, **TAA**, **DTAA**, **TTAA** i **PC** przypisano drgania normalne rozciągające wiązania NH do pasm w widmach eksperymentalnych IR i Ramana. Przesunięcia tych pasm w stronę niższych energii w stosunku do ich odpowiedników w cząsteczkach nietworzących wiązań wodorowych wskazuje, iż wielkość tego przesunięcia zależy od parametrów geometrycznych wiązania wodorowego.
- Przypisano prawie wszystkie drgania normalne w **PC** i **TAA** do odpowiadających im pasm w eksperymentalnych widmach oscylacyjnych. Jedynie dwa drgania normalne cząsteczki **PC** i dwa drgania normalne **TAA** nie zostały przypisane ze względu na znikomą intensywność lub niedostępny eksperymentalnie zakres spektralny bardzo niskich częstości.

Na podłożach przygotowanych z nanocząstek złota i srebra, otrzymanych metodami chemicznymi i poprzez ablację laserową w wodzie, zarejestrowano widma SERRS pojedynczych cząsteczek **PC** oraz zbadano ich ewolucję czasową. Wyznaczone przypisania drgań normalnych do pasm w widmach Ramana dwóch izotopologów **PC** (**PC-d<sub>0</sub>** i **PC-d<sub>12</sub>**) posłużyły do wykazania, iż obserwowane widma pochodzą od pojedynczych cząsteczek. Badania widm SERRS w funkcji czasu oraz w funkcji stopnia pokrycia



powierzchni cząsteczkami **PC** wskazują, iż do zarejestrowania widma SERS z pojedynczej cząsteczki nie jest konieczne bardzo niskie stężenie analitu, gdyż jedynie cząsteczki znajdujące się w punktach o ekstremalnie dużych współczynnikach wzmocnienia są rejestrowalne, a takie punkty stanowią niewielki ułamek powierzchni uzyskanych podłoży wzmacniających.

Na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych DFT wyznaczono relacje łączące parametry geometryczne wiązań wodorowych w cząsteczkach **PC**, **TMPC**, **BPC**, **PR**, **DMPR**, **TAA** i **TMTAA** z wybranymi sygnaturami spektroskopowymi w symulowanych tą samą metodą obliczeniową widmach IR i NMR. Pokazano, iż relacja łącząca częstość drgania rozciągającego wiązanie NH i jego długość jest bardzo podobna dla wszystkich badanych makrocykli. Wyznaczona funkcja łącząca te parametry doskonale sprawdza się w przewidywaniu położenia pasma  $\tilde{\nu}_{NH}$  na podstawie długości wiązania NH dla szeregu kolejnych pochodnych **PR**, **PC** i **TAA** o znacząco różnych geometriach wnęki.

## 6.2. Plany

Zebrane i zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki badań pozwoliły udzielić odpowiedzi na część z ważnych pytań dotyczących wiązań wodorowych w układach makrocyklicznych z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym typu  $NH\cdots N$ , w szczególności odnoszących się do struktury geometrycznej i oscylacyjnej tych wiązań oraz relacji pomiędzy tymi parametrami. Wyniki te nie wyczerpują tematu, ale pozwalają na sprecyzowanie kierunku dalszych badań.

Badania zależności pomiędzy geometrią wnęki makrocyklu a parametrami spektroskopowymi są kontynuowane i rozszerzane o badania podobnych korelacji w oparciu o dane eksperymentalne. Poza danymi literaturowymi i dostępnymi w bazach krystalograficznych planowane są własne badania eksperymentalne i obliczeniowe pochodnych **PC**, **PR** i **TAA** znacznie różniących się geometrią wnęki, jak również dimerów związków tworzących podobne układy podwójnych wiązań wodorowych. Innym sposobem zmiany geometrii cząsteczki niż chemiczne podstawienie grupami funkcyjnymi jest poddanie jej wysokiemu ciśnieniu. Planowane są eksperymenty badające wpływ ciśnienia na położenie pasm związanych z wiązaniem wodorowym w widmach

Ramana dla wybranych związków makrocyklicznych. Tego typu badania zostały już wykonane dla dimerów pirolochinoliny.<sup>197</sup>

Ze względu na swoje właściwości fluorescencyjne i niewielką toksyczność cząsteczki **PC**, **PR** i ich pochodne mogą być wykorzystane w fotodynamicznej terapii oraz jako znaczniki. Zarejestrowanie widm SERRS **PC** z pojedynczych cząsteczek stwarza realną perspektywę wykorzystania **PC** jako sondy w badaniach procesów wewnątrz żywych komórek. Duże podobieństwo geometryczne i chemiczne oraz duża symetria makrocykli **PR**, **PC** i **TAA** z jednej strony, a znaczne różnice w ich właściwościach spektroskopowych z drugiej, pozwalają na rozpatrywanie takiej grupy cząsteczek jako zestawu znaczników przy poszukiwaniu i testowaniu optymalnych podłoży do SERS i SERS pojedynczych cząsteczek. Takie badania są planowane we współpracy z kilkoma grupami w Instytucie Chemii Fizycznej PAN i poza nim.

Przedstawione wyniki badań spektroskopowych umożliwiły wykorzystanie przebadanych związków jako sond w realizowanym już projekcie, mającym na celu sprawdzenie przydatności metod litografii mechanicznej z użyciem mikroskopu sił atomowych do wytwarzania anten optycznych, czyli nanoskopowych obiektów silnie koncentrujących pole elektromagnetyczne z zakresu widzialnego.

## Literatura

1. Werner, A. *Justus Liebig Ann. Chem.* **1902**, 322, 261–296.
2. Oddo, G.; Puxeddu, E. *Gazz Chim. It.* **1906**, 36(II), 1–48.
3. Huggins, M. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10, 147–152.
4. Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 42, 1419–1433.
5. Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367–1400.
6. Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3190–3191.
7. Pauling, L.; Corey, R. B.; Branson, H. R. *PNAS* **1951**, 37, 205–211.
8. Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, 171, 737–738.
9. Schuster, P.; Zundel, G.; Sandorfy, C. *The Hydrogen Bond*; North-Holland Pub. Co., **1976**; Vol. I-III.
10. Hadži, D. *Theoretical treatments of hydrogen bonding*; Wiley, **1998**.
11. Schuster, P.; Beyer, A. *Hydrogen bonds*; Springer-Verlag, **1984**.
12. Bakhmutov, V. I. *Dihydrogen Bonds: Principles, Experiments, and Applications*; Wiley-Interscience, **2008**.
13. Vinogradov, S. N.; Linnell, R. H. *Hydrogen bonding*; Van Nostrand Reinhold, **1971**.
14. Han, K. L.; Zhao, G. J. *Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*; John Wiley & Sons, **2011**.
15. Pihko, P. M. *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, **2009**.
16. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press, **1997**.
17. Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*; Oxford University Press, **2001**.
18. Maréchal, Y. *The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media*; Elsevier, **2007**.
19. Scheiner, S. *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*; Oxford University Press, **1997**.
20. Gilli, G.; Gilli, P. *The Nature of the Hydrogen Bond: Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*; Oxford University Press, **2009**.
21. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. *J. Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 1637–1641.
22. Rundle, R. E.; Parasol, M. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1487–1488.
23. Pimentel, G. C.; Sederholm, C. H. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 639–641.

24. Krishnan, R.; Krishnan, K. *Proc. Math. Sci.* **60**, 11–19.
25. Novak, A. *Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data*, Springer Berlin/Heidelberg, **1974**; Vol. 18, 177–216.
26. Libowitzky, E. *Monatsh. Chem. / Chem. Month.* **1999**, 130, 1047–1059.
27. Wagner, G.; Pardi, A.; Wuethrich, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5948–5949.
28. Spanget-Larsen, J.; Hansen, B. K. V.; Hansen, P. E. *Chem. Phys.* **2011**, 389, 107–115.
29. Wormald, R.; Evans, J.; Smeeth, L.; Henshaw, K. *Cochrane database of systematic reviews (Online)* **2007**, CD002030.
30. Allison, R. R.; Downie, G. H.; Cuenca, R.; Hu, X.-H.; Childs, C. J.; Sibata, C. H. *Photodiag. Photodyn. Therapy* **2004**, 1, 27–42.
31. Verdal, N.; Kozłowski, P. M.; Hudson, B. S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5724–5733.
32. Wehrle, B.; Limbach, H.-H.; Köcher, M.; Ermer, O.; Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 934–936.
33. Kozłowski, P. M.; Jarzecki, A. A.; Pulay, P.; Li, X.-Y.; Zgierski, M. Z. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13985–13992.
34. Radziszewski, J. G.; Waluk, J.; Michl, J. *Chem. Phys.* **1989**, 136, 165–180.
35. Kozłowski, P. M.; Jarzecki, A. A.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7007–7013.
36. Smedarchina, Z.; Siebrand, W.; Zerbetto, F. *Chem. Phys.* **1989**, 136, 285–295.
37. Baker, J.; Kozłowski, P. M.; Jarzecki, A. A.; Pulay, P. *Theor. Chem. Acc.: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1997**, 97, 59–66.
38. Schlabach, M.; Wehrle, B.; Rumpel, H.; Braun, J.; Scherer, G.; Limbach, H. H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 821–833.
39. Braun, J.; Koecher, M.; Schlabach, M.; Wehrle, B.; Limbach, H.-H.; Vogel, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6593–6604.
40. Braun, J.; Limbach, H.-H.; Williams, P. G.; Morimoto, H.; Wemmer, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7231–7232.
41. Medforth, C. J.; Senge, M. O.; Forsyth, T. P.; Hobbs, J. D.; Shelnutt, J. A.; Smith, K. M. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3865–3872.
42. Senge, M. O. *The Porphyrin Handbook* Volume 1; Kadish, K.; Smith, K.; Guillard, R., Eds.; Academic Press: San Diego, **2000**; pp. 239–347.
43. Waluk, J.; Michl, J. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2729–2735.
44. Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chem.* **1986**, 98, 262–264.
45. Vogel, E.; Köcher, M.; Schmickler, H.; Lex, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 257–259.
46. Aukauloo, M. A.; Guillard, R. *New. J. Chem.* **1994**, 18, 1205–1207.
47. Sessler, J. L.; Brucker, E. A.; Weghorn, S. J.; Kisters, M.; Schäfer, M.; Lex, J.; Vogel,

- E. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2402–2406.
48. Sessler, J. L.; Brucker, E. A.; Weghorn, S. J.; Kisters, M.; Schäfer, M.; Lex, J.; Vogel, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2308–2312.
49. Callot, H. J.; Rohrer, A.; Tschamber, T.; Metz, B. *New. J. Chem.* **1995**, 19, 155–159.
50. Vogel, E.; Bröring, M.; Weghorn, S. J.; Scholz, P.; Deponte, R.; Lex, J.; Schmickler, H.; Schaffner, K.; Braslavsky, S. E.; Müller, M.; Pörting, S.; Fowler, C. J.; Sessler, J. L. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1725–1728.
51. Vogel, E.; Bröring, M.; Weghorn, S. J.; Scholz, P.; Deponte, R.; Lex, J.; Schmickler, H.; Schaffner, K.; Braslavsky, S. E.; Müller, M.; Pörting, S.; Sessler, J. L.; Fowler, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1651–1654.
52. Vogel, E.; Bröring, M.; Erben, C.; Demuth, R.; Lex, J.; Nendel, M.; Houk, K. N. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 363–367.
53. Vogel, E.; Bröring, M.; Erben, C.; Demuth, R.; Lex, J.; Nendel, M.; Houk, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 353–357.
54. Vogel, E.; Scholz, P.; Demuth, R.; Erben, C.; Bröring, M.; Schmickler, H.; Lex, J.; Hohlneicher, G.; Bremm, D.; Wu, Y.-D. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3100–3105.
55. Vogel, E.; Scholz, P.; Demuth, R.; Erben, C.; Bröring, M.; Schmickler, H.; Lex, J.; Hohlneicher, G.; Bremm, D.; Wu, Y.-D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2919–2923.
56. Chmielewski, P. J.; Latos-Grażyński, L.; Rachlewicz, K.; Głowiak, T. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805–808.
57. Chmielewski, P. J.; Latos-Grażyński, L.; Rachlewicz, K.; Głowiak, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 779–781.
58. Furuta, H.; Asano, T.; Ogawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767–768.
59. Wu, Y.-D.; Chan, K. W. K.; Yip, C.-P.; Vogel, E.; Plattner, D. A.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9240–9250.
60. Fowler, C. J.; Sessler, J. L.; Lynch, V. M.; Waluk, J.; Gebauer, A.; Lex, J.; Heger, A.; Zuniga-Y-Rivero, F.; Vogel, E. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3485–96.
61. Zhang, W.; Chang, Y.; Wu, F.; Mack, J.; Kobayashi, N.; Shen, Z. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, 15, 622–631.
62. Aoki, K.; Goshima, T.; Kozuka, Y.; Kawamori, Y.; Ono, N.; Hisaeda, Y.; Takagi, H. D.; Inamo, M. *Dalton Trans.* **2009**, 119–125.
63. Langer, U.; Hoelger, C.; Wehrle, B.; Latanowicz, L.; Vogel, E.; Limbach, H.-H. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, 13, 23–34.
64. Chen, B. M. L.; Tulinsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4144–4151.
65. Saltsman, I.; Goldberg, I.; Balasz, Y.; Gross, Z. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 239–244.
66. Kozłowski, P. M.; Zgierski, M. Z.; Baker, J. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 5905–5913.
67. Vdovin, A.; Sepiol, J.; Urbanska, N.; Pietraszkiewicz, M.; Mordzinski, A.; Waluk, J.

- J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2577–2586.
68. Sobolewski, A. L.; Gil, M.; Dobkowski, J.; Waluk, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7714–6.
69. Gil, M.; Jasny, J.; Vogel, E.; Waluk, J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 323, 534–541.
70. Waluk, J.; Muller, M.; Swiderek, P.; Kocher, M.; Vogel, E.; Hohlneicher, G.; Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5511–5527.
71. Waluk, J.; Vogel, E. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4530–4535.
72. Radziszewski, J. G.; Nepras, M.; Balaji, V.; Waluk, J.; Vogel, E.; Michl, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14254–14260.
73. Malsch, K.; Hohlneicher, G. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8409–8416.
74. Walewski, Ł.; Waluk, J.; Lesyng, B. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 2313–2318.
75. Hayashi, T.; Okazaki, K.; Urakawa, N.; Shimakoshi, H.; Sessler, J. L.; Vogel, E.; Hisaeda, Y. *Organometallics* **2001**, 20, 3074–3078.
76. Lo, W.-C.; Che, C.-M.; Cheng, K.-F.; Mak, T. C. W. *Chem. Comm.* **1997**, 1205–1206.
77. Ogiso, A.; Inoue, S.; Tsukahara, H.; Nishimoto, T.; Misawa, T.; Koike, T. *Optical recording medium and porphycene compound*, European Patent 1180765B1, (2005); US Patent 6627288B1, (2003).
78. Kondou, T.; Nagataki, Y. *Porphycene compound and optical information recording medium made by using it*, Patent abstracts of Japan, JP2002114923, (2002).
79. Barbe, J. M.; Richard, P.; Aukauloo, M. A.; Lecomte, C.; Petit, P.; Guillard, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2757–2758.
80. Miller, D. C.; Bollinger, J. C.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3354–3357.
81. Che, C.-M.; Xiang, H.-F.; Chui, S. S.-Y.; Xu, Z.-X.; Roy, V. A. L.; Yan, J. J.; Fu, W.-F.; Lai, P. T.; Williams, I. D. *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1092–103.
82. Sepioł, J.; Stepanenko, Y.; Vdovin, A.; Mordziński, A.; Vogel, E.; Waluk, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 549–556.
83. Piwoński, H.; Stupperich, C.; Hartschuh, A.; Sepioł, J.; Meixner, A.; Waluk, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5302–5303.
84. Walewski, Ł.; Krachtus, D.; Fischer, S.; Smith, J. C.; Bała, P.; Lesyng, B. *Int. J. Quant. Chem.* **2006**, 106, 636–640.
85. Waluk, J. *Acc. Chem. Research* **2006**, 39, 945–952.
86. Waluk, J. *Hydrogen-Transfer Reactions*; Hynes, J. T.; Klinman, J. P.; Limbach, H.-H.; Schowen, R. L., Eds.; Wiley-VCH, **2007**; pp. 245–271.
87. Fita, P.; Urbanska, N.; Radzewicz, C.; Waluk, J. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2008**, 222, 1165–1173.
88. Smedarchina, Z.; Siebrand, W.; Fernandez-Ramos, A.; Meana-Paneda, R. *Zeitschrift*

für *Physikalische Chemie* **2008**, 222, 1291–1309.

89. Lopez del Amo, J. M.; Langer, U.; Torres, V.; Pietrzak, M.; Buntkowsky, G.; Vieth, H.-M.; Shibl, M. F.; Kühn, O.; Bröring, M.; Limbach, H. H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 2193–206.
90. Fita, P.; Urbańska, N.; Radzewicz, C.; Waluk, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4851–4856.
91. Smedarchina, Z.; Shibl, M. F.; Ku, O.; Ferna, A. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 436, 314–321.
92. Pietrzak, M.; Shibl, M. F.; Bröring, M.; Kühn, O.; Limbach, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 296–304.
93. Vdovin, A.; Waluk, J.; Dick, B.; Slenczka, A. *Chem. Phys. Chem.* **2009**, 10, 761–765.
94. Shibl, M. F.; Pietrzak, M.; Limbach, H. H.; Kühn, O. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, 8, 315–321.
95. Gil, M.; Waluk, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1335–1341.
96. Richert, C.; Wessels, J. M.; Müller, M.; Kisters, M.; Benninghaus, T.; Goetz, A. E. *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 2797–807.
97. Sister, E.; Gottfried, V.; Kapon, M.; Kaftory, M.; Dori, Z.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 600–604.
98. Azuma, N.; Tani, H.; Ozawa, T.; Niida, H.; Tajima, K.; Sakata, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 343–348.
99. Goedken, V. L.; Pluth, J. J.; Peng, S.-M.; Bursten, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8014–8021.
100. Goedken, V. L.; Peng, S.-M.; Molin-Norris, J. A.; Park, Y.-A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 8391–8400.
101. Pawlica, D.; Radić Stojković, M.; Sieroń, L.; Piantanida, I.; Eilmes, J. *Tetrahedron* **2006**, 62, 9156–9165.
102. Pawlica, D.; Radić-Stojković, M.; Dudek, Ł.; Piantanida, I.; Sieroń, L.; Eilmes, J. *Tetrahedron* **2009**, 65, 3980–3989.
103. Stojković, M. R.; Piantanida, I.; Kralj, M.; Marjanović, M.; Zinić, M.; Pawlica, D.; Eilmes, J. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 1795–801.
104. Sustmann, R.; Korth, H.-G.; Kobus, D.; Baute, J.; Seiffert, K.-H.; Verheggen, E.; Bill, E.; Kirsch, M.; de Groot, H. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11416–30.
105. Couves, J. W.; Wright, J. D. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, 86, 109–114.
106. Honeybourne, C. L.; Ewen, R. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, 44, 215–223.
107. Hunziker, M.; Hilti, B.; Rihs, G. *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 82–89.
108. Lin, L.S.; Marks, T. J.; Kannewurf, C. R.; Lyding, J. W.; McClure, M. S.; Ratajack, M. T.; Whang, T. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 954–955.
109. Eilmes, J.; Michalski, O.; Woźniak, K. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 317, 103–113.

110. Slipchenko, N. I.; Udovitsky, V. G.; Orlov, V. D. *Funct. Mater.* **2003**, 10, 559–564.
111. Archer, P. B. M.; Chadwick, A. V.; Miasik, J. J.; Tamizi, M.; Wright, J. D. *Sens. Actuators* **1989**, 16, 379–392.
112. Honeybourne, C. L.; Ewen, R. J.; Hill, C. A. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, 80, 851–863.
113. Honeybourne, C. L.; Ewen, R. J.; Hill, C. A. S.; Collings, M. S. *Sens. Actuators* **1988**, 15, 359–373.
114. Honeybourne, C. L.; Hill, C. A. S.; Ewen, R. J.; Collings, M. S.; Clarke, W. C. *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, 49, 1003–1008.
115. Mountford, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 105–116.
116. Ohms, D.; Gupta, S.; Tryk, D. A.; Yeager, E.; Wiesener, K. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1990**, 271, 451–459.
117. Drew, M. G. B.; Jutson, N. J.; Mitchell, P. C. H.; Potter, R. J.; Thompsett, D. *J. Mat. Chem.* **1992**, 2, 817–822.
118. Gruenig, G.; Wiesener, K.; Gamburgzev, S.; Iliev, I.; Kaisheva, A. *J. El. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, 159, 155–162.
119. Limbach, H.-H.; Wehrle, B.; Zimmermann, H.; Kendrick, R. D.; Yannoni, C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 247–248.
120. Hoelger, C.-G.; Wehrle, B.; Benedict, H.; Limbach, H.-H. *J. Mater. Chem.* **1994**, 98, 843–851.
121. Limbach, H. H.; Wehrle, B.; Zimmermann, H.; Kendrick, R. D.; Yannoni, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 929–930.
122. Wehrle, B.; Zimmermann, H.; Limbach, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7014–7024.
123. Langer, U.; Latanowicz, L.; Hoelger, C.; Buntkowsky, G.; Vieth, H. M.; Limbach, H.-H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1446–1458.
124. McGregor, A. C.; Lukes, P. J.; Osman, J. R.; Crayston, J. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 809–813.
125. Smekal, A. *Die Naturwissenschaften* **1923**, 11, 873–875.
126. Raman, C. V.; Krishnan, K. S. *Nature* **1928**, 121, 501–502.
127. Strutt, J. *Philos. Mag.* **1871**, 41, 107–120.
128. Strutt, J. *Philos. Mag.* **1881**, 12, 81–101.
129. Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. *J. Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26, 163–166.
130. Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. *J. El. Chem. Interfacial Electrochem.* **1977**, 84, 1–20.
131. Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5215–5217.
132. Kneipp, K.; Moskovits, M.; Kneipp, H. *Surface-enhanced Raman Scattering:*



---

*Physics And Applications*; Springer, **2006**.

133. Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*; Elsevier, **2008**.
134. Aroca, R. *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*; John Wiley&Sons, **2006**.
135. Le Ru, E. C.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13794–13803.
136. Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, 275, 1102–1106.
137. Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667–1670.
138. Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6079–89.
139. Moskovits, M.; Suh, J. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5526–5530.
140. Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 65–87.
141. Emory, S. R.; Jensen, R. A.; Wenda, T.; Han, M.; Nie, S. *Faraday Discuss.* **2006**, 132, 249–259.
142. Delfino, I.; Bizzarri, A. R.; Cannistraro, S. *Chem. Phys.* **2006**, 326, 356–362.
143. Bizzarri, A. R.; Cannistraro, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5315–5319.
144. Bizzarri, A.; Cannistraro, S. *Top. Appl. Phys.: Surface-Enhanced Raman Scattering* **2006**, 296, 279–296.
145. Le Ru, E. C.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1944–1948.
146. Sawai, Y.; Takimoto, B.; Nabika, H.; Ajito, K.; Murakoshi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1658–1662.
147. Dieringer, J. A.; Lettan, R. B.; Scheidt, K. A.; Van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 16249–16256.
148. Blackie, E.; Le Ru, E. C.; Meyer, M.; Timmer, M.; Burkett, B.; Northcote, P.; Etchegoin, P. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4147–4153.
149. Etchegoin, P. G.; Meyer, M.; Le Ru, E. C. *PCCP* **2007**, 9, 3006–3010.
150. Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C.; Meyer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2713–2716.
151. Mitchell, P. C. H. *Vibrational Spectroscopy With Neutrons: With Applications in Chemistry, Biology, Materials Science And Catalysis*; World Scientific, **2005**.
152. Norman, I.; Porter, G. *Nature* **1954**, 174, 508–509.
153. Whittle, E.; Dows, D. A.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943.
154. Becker, E. D.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1956**, 25, 224.
155. Van Thiel, M.; Becker, E. D.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 95–99.
156. Van Thiel, M.; Becker, E. D.; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 486–490.
157. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871.
158. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138.

159. Kim, K.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10089–10094.
160. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627.
161. Urbańska, N.; Pietraszkiewicz, M.; Waluk, J. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 596–600.
162. Leopold, N.; Lendl, B. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5723–5727.
163. Shirtcliffe, N.; Nickel, U.; Schneider, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 122–129.
164. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55–75.
165. Yang, G. *Prog. Mat. Science* **2007**, 52, 648–698.
166. IN4, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in4/>.
167. IN1, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in1/>.
168. LAMP, <http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/software/all-software/lamp/the-lamp-book/>.
169. NWChem, [http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main\\_Page/](http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page/).
170. Gaussian, [http://www.gaussian.com/g\\_prod/g09.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/g09.htm).
171. Gamess US, <http://www.msg.ameslab.gov/gamess/>.
172. Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 608–610.
173. Lounila, J.; Wasser, R.; Diehl, P. *Mol. Phys.* **1987**, 62, 19–31.
174. Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 14108.
175. Lauher, J. W.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5148–5152.
176. Silvers, S. J.; Tulinsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3331–3337.
177. Bond, A. D.; Feeder, N.; Redman, J. E.; Teat, S. J.; Sanders, J. K. M. *Cryst. Growth Des.* **2002**, 2, 27–39.
178. Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Bischoff, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2721–2738.
179. Senge, M. O.; Bischoff, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2001, 1735–1751.
180. Gawinkowski, S.; Orzanowska, G.; Izdebska, K.; Senge, M. O.; Waluk, J. *Chem. Eur. J* **2011**, 17, 10039–10049.
181. Bell, S.; Crayston, J. A.; Dines, T. J.; Ellahi, S. B. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5252–5260.
182. Webb, L. E.; Fleischer, E. B. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 3100–3111.
183. Lukes, P. J.; Crayston, J. A.; Ando, D. J.; Harman, M. E.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 1845–1849.
184. Vdovin, A.; Waluk, J.; Dick, B.; Slenczka, A. *Chem. Phys. Chem.* **2009**, 10, 761–765.
185. Bieńko, D. C.; Michalska, D.; Roszak, S.; Wojciechowski, W.; Nowak, M. J.; Lapinski, L. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7834–7841.

186. Stepanenko, T.; Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Kwiatkowski, J. S.; Leszczynski, J. *Spectrochim. Acta, Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2001**, 57, 375–383.
187. Lapinski, L.; Nowak, M. J.; Bieńko, D. C.; Michalska, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1123–1128.
188. Gawinkowski, S.; Walewski, Ł.; Vdovin, A.; Slenczka, A.; Rols, S.; Johnson, M. R.; Lesyng, B.; Waluk, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 5489–5503.
189. Starukhin, A.; Vogel, E.; Waluk, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9999–10006.
190. Klarite, <http://www.renishawdiagnostics.com/en/klarite-sers-substrates-17076>.
191. Kaminska, A.; Dziecielewski, I.; Weyher, J. L.; Waluk, J.; Gawinkowski, S.; Sashuk, V.; Fialkowski, M.; Sawicka, M.; Suski, T.; Porowski, S.; Holyst, R. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8662–8669.
192. Lee, P. C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391–3395.
193. Creighton, J. A.; Eadon, D. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3881–3891.
194. Lassiter, J. B.; Aizpurua, J.; Hernandez, L. I.; Brandl, D. W.; Romero, I.; Lal, S.; Hafner, J. H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1212–1218.
195. McMahon, J.; Henry, A.-I.; Wustholz, K.; Natan, M.; Freeman, R.; Van Duyne, R.; Schatz, G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 394, 1819–1825.
196. Fang, Y.; Seong, N.-H.; Dlott, D. D. *Science* **2008**, 321, 388–392.
197. Gorski, A.; Gawinkowski, S.; Luboradzki, R.; Tkacz, M.; Thummel, R. P.; Waluk, J. *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2012**, 2012, Article ID 236793.

## Spis publikacji, których jestem autorem/współautorem\*

1. *Charakterystyka spektralna mezoporowatych węgla z nanocząstkami Ag, Au, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, Garnuszek, M.; Szczepanik, B.; Gawinkowski, S.; Słomkiewicz, P. M.; Witkiewicz, Z.; Jedynek, K. *Ochr. Środ.* **2012**, 34, 17-22.
2. *1H-Pyrrolo[3,2-h]quinoline: A Benchmark Molecule for Reliable Calculations of Vibrational Frequencies, IR Intensities, and Raman Activities*, Gorski, A.; Gawinkowski, S.; Herbich, J.; Krauss, O.; Brutschy, B.; Thummel, R. P.; Waluk, J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 11973-11986.
3. *Polymorphism, hydrogen bond properties and vibrational structure of 1H-pyrrolo[3,2-h]quinoline dimers*, Gorski, A.; Gawinkowski, S.; Luboradzki, R.; Tkacz, M.; Thummel, R. P.; Waluk J. *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2012**, 2012, Article ID 236793.
4. *Vibrations and hydrogen bonding in porphycene*, Gawinkowski, S.; Walewski, Ł.; Vdovin, A.; Slenczka, A.; Rols, S.; Johnson, M. R.; Lesyng, B.; Waluk, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 5489-5503.
5. *Bridging the gap between porphyrins and porphycenes: Substituent position-sensitive tautomerism and photophysics in meso-diphenyloctaethylporphyrins*, Gawinkowski, S.; Orzanowska, G.; Izdebska, K.; Senge, M. O.; Waluk, J. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10039-10049.
6. *Highly reproducible, stable and multiply regenerated surface-enhanced Raman scattering substrate for biomedical applications*, Kamińska, A.; Dziegielewski, I.; Weyher, J. L.; Waluk, J.; Gawinkowski, S.; Sashuk, V.; Fiałkowski, M.; Sawicka, M.; Suski, T.; Porowski, S.; Hołyst R. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8662-8669.
7. *1,4-Bis(1,3-dioxo-2-indenylidene)cyclohexane: polymorphism, gas phase oxidation and enol form mediated radical formation in the solid state*, Urbanczyk-Lipkowska, Z.; Kalicki, P.; Gawinkowski, S.; Waluk, J.; Yokoyama, M.; Tanaka K. *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, 13, 3170-3174.
8. *Structure, vibrations, and hydrogen bond parameters of dibenzotetraaza[14]annulene*, Gawinkowski, S.; Eilmes, J.; Waluk, J., *J. Mol. Struct.* **2010**, 976, 215-225.
9. *Matrix isolation spectroscopy and molecular dynamics simulations for 2,7,12,17-tetra-tert-butylporphycene in argon and xenon*, Kyrychenko, A.; Gawinkowski, S.; Urbańska, N.; Pietraszkiewicz, M.; Waluk, J. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 134501-134501.
10. *Energy relaxation paths in matrix-isolated excited molecules: Comparison of porphycene with dibenzoporphycenes*, Dobkowski, J.; Lobko, Y.; Gawinkowski, S.; Waluk, J. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 416, 128-132.

\* Wyróżniono publikacje, których treść dotyczy zagadnień przedstawionych w tej pracy.

---

## Spis prezentacji na konferencjach międzynarodowych z ostatnich 5 lat:

1. Nanoplasmonics, Rechowot, Izrael, 2012, plakat: *From macro ensemble down to a single-molecule level SERRS of porphycene*
2. Inside Raman Seminar, Didcot, Wielka Brytania, 2012, plakat: *Single-molecule SERRS of porphycene*
3. The XII International Conference on Near Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, Donostia – San Sebastian, Hiszpania, 2012, plakat: *Single-Molecule detection and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of porphycene*
4. 2nd Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids, Taormina, Włochy, 2012, plakat: *Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering from gold and silver nanoparticles obtained by laser ablation*
5. Molecules and Light, Zakopane, Polska, 2011, plakat: *SERS studies of porphycene*
6. XIX International Conference on Horizons of Hydrogen Bond Research, Getynga, Niemcy, 2011, plakat: *Vibrations and hydrogen bonding in porphycene*
7. The XXV International Conference on Photochemistry, Pekin, Chiny, 2011, plakat: *SERS studies of porphyrin isomers*
8. Tetrapyrrole Discussion Group, Berlin, Niemcy, 2010, plakat: *Vibrational structure of porphycene: INS, IR, Raman spectra and DFT calculations*
9. Third International NanoBio Conference, Zurich, Szwajcaria, 2010, plakat: *Surface-Enhanced Raman Scattering – Active Surfaces based on Au-coated GaN*
10. XVIII International Conference on Horizons of Hydrogen Bond Research, Paryż, Francja, 2009, plakat: *Vibrational structure of porphycene and dibenzotetraazaannulene*
11. XVII International Conference on Horizons of Hydrogen Bond Research, Sankt Petersburg, Rosja, 2007, plakat: *Vibrational Structure of Porphycenes*

## Skróty

PR – porfiryna, (1.1.1.1) porfiryna

DMPR – 5,15-dimetyloporfiryna

DP1 – 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-5,15-difenyloporfiryna

DP2 – 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-5,10-difenyloporfiryna

PC – porficen, porficyna\*

TMPC – 9,10,19,20-tetrametyloporficen

BPC – tetrabenzoporficen

TAA – 5,14-dihydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradekan, dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen

DTAA – 2,11-dimetylo-dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen

TTAA – 1,3,10,12-tetrametylo-dibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraaza[14]annulen

SERS – (ang. Surface-Enhanced Raman Scattering) powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie Ramana

SERRS – (ang. Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering) powierzchniowo wzmocnione rezonansowe rozpraszanie Ramana

SM-SERS – (ang. Single-Molecule SERS) powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie Ramana na pojedynczych cząsteczkach

SM-SERRS – (ang. Single-Molecule SERRS) powierzchniowo wzmocnione rezonansowe rozpraszanie Ramana na pojedynczych cząsteczkach

IR – (ang. Infrared) podczerwień

UV – (ang. Ultraviolet) nadfiolet

VIS – (ang. Visible) widzialny

NMR – (ang. Nuclear Magnetic Resonance) magnetyczny rezonans jądrowy

INS – (ang. Inelastic Neutron Scattering) nieelastyczne rozpraszanie neutronów

DFT – (ang. Density Functional Theory) teoria funkcjonałów gęstości

VSCF – (ang. Vibrational Self-Consistent Field) oscylacyjna teoria pola samouzgodnionego

VPT2 – (ang. Vibrational Second Order Perturbation Theory) oscylacyjna teoria zaburzeń drugiego rzędu

## Podziękowania dla grantów

Badania prezentowane w tej pracy wykonano dzięki wsparciu finansowemu uzyskanemu w ramach realizacji grantów badawczych:

1. Iuventus Plus 0139/IP3/2011/71\*
2. NCN 2011/01/N/ST5/02919\*\*
3. NanoBiom POIG.01.01.02-00-008/08\*\*\*
4. PL-Grid „porphycene”\*\*\*\*
5. Institut Laue-Langevin proposal 7-04-83\*\*\*\*\*
6. NCN 3550/B/H03/2011/40
7. NCN 2011/01/B/ST4/01130
8. NCN 2011/02/A/ST5/00443
9. ICM G17-14 grant obliczeniowy

---

\* Praca naukowa wykonana ze środków budżetowych na naukę w latach 2012-2014. Dotyczy rozdziału 5.6.

\*\* Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/N/ST5/02919. Dotyczy rozdziału 5.5.

\*\*\* Badania częściowo sfinansowane przez Unię Europejską przez European Regional Development Fund, w ramach grantu Innowacyjna Gospodarka (POIG.01.01.02-00-008/08). Dotyczy rozdziałów 5.2, 5.4 i 5.5.

\*\*\*\* Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid. Dotyczy rozdziału 5.6.

\*\*\*\*\* Dotyczy rozdziału 5.4.



W niniejszej pracy, w części dotyczącej przeglądu literatury, wykorzystano na prawach cytatu (art. 29 ust. 1 ustawy o prawie autorskim i prawach pokrewnych) niewielkie fragmenty dzieł w postaci rysunków: Rys. 2, Rys. 3, Rys. 4 i Rys. 12. Wymóg uznania autorstwa spełniono poprzez oznaczenie cytowanych dzieł odnośnikami do prac oryginalnych.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.450/13**



**90000000185762**