

Załącznik 3

**Autoreferat przedstawiający dorobek i osiągnięcia naukowe w
języku polskim**

Dr inż. Jadwiga Anna Lorenc
Katedra Chemii Bioorganicznej
Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny
Uniwersytet Ekonomiczny
we Wrocławiu

Autoreferat

1. Stopnie naukowe.

- a. **magister inżynier chemii** — 1976, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemii;
- b. **doktor nauk chemicznych** — 2000, Uniwersytet Opolski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, rozprawa pt.: „Badania spektralne i dipolometryczne nitrowych pochodnych 2-alkiloaminopikolin i ich N-tlenków”, promotor dr hab.inż. Aniela Puszko.

2. Zatrudnienie w jednostkach naukowych.

- a. 1980-1988, asystent, Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego we Wrocławiu, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny, Zakład Chemii Organicznej;
- b. 1988-2000 specjalista, Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego we Wrocławiu, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny, Zakład Chemii Organicznej;
- c. od 2006, adiunkt, Uniwersytet Ekonomiczny (dawniej Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego) we Wrocławiu, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny, Katedra Chemii Bioorganicznej.

3. Osiągnięcie wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.): „*Właściwości spektroskopowe i strukturalne aminowych i nitrowych pochodnych pirydyny, ich N-tlenków i soli*”

3.1 Lista publikacji

Nr	Publikacja ^a	IF ^b
1H	Lorenc J., Kucharska E., Michalski J., Hanuza J., Mugeński E., Chojnacki H., „ <i>Excited electronic states of 2-ethylamino-(3 or 5-methyl)-4-nitropyridine</i> ”, J. Mol. Struct. 614 (2002) 257-266	1.122
2H	Lorenc J., Kucharska E., Hanuza J., Chojnacki H., „ <i>Excited electronic states of 2-ethylamino-(3 or 5)-methyl-4-nitropyridine and 2-methylamino-(3 or 5)-methyl-4-nitropyridine</i> ”, J. Mol. Struct. 707 (2004) 47-57	1.200
3H	Lorenc J., Hanuza J., Mączka M., Kucharska E., Kaminskii A.A., Kaino T., Yaima T., Yokoo A., „ <i>Vibrational spectra and chemical quantum calculations for 2-adamantylamino-5-nitropyridine crystals – a novel material for laser Raman converters</i> ”, Spectrochim. Acta A 61 (2005) 685-695	1.290
4H	Lorenc J. , „ <i>Solvent effect and quantum chemical calculations of the electron energy levels for nitro derivatives of 2-(N-methylamino)-picolines</i> ”, J. Mol. Struct. 748 (2005) 91-100	1.440
5H	Lorenc J. , Dymińska L., Mehmed Abudelrhman F.A., Hanuza J., Talik Z., Mączka M., Macalik L., „ <i>Vibrational dynamics and molecular structure of 1H- and 3H-1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridine and its methyl –derivatives based on DFT chemical quantum calculations</i> ”, Chem. Phys. 334 (2007) 90-108	1.805
6H	Lorenc J. , Bryndal I., Marchewka M., Szaśiadek W., Lis T., Hanuza J., „ <i>Crystal and molecular structure of 2-aminopyridinium-4-hydroxybenzeno-sulfonate – IR and Raman spectra, DFT calculations and physicochemical properties</i> ”, J. Raman Spectrosc. 39 (5), (2008) 569-581	3.526
7H	Lorenc J. , Bryndal I., Marchewka M., Kucharska E., Lis T., Hanuza J., „ <i>Crystal and molecular structure of 2-amino-5-chloropyridinium hydrogen selenate – its IR and Raman spectra, DFT calculations and physicochemical properties</i> ”, J. Raman Spectrosc. 39 (2008) 863-872	3.526
8H	Wandas M., Lorenc J., Kucharska E., Mączka M., Hanuza J., „ <i>Molecular structure and vibrational spectra of 3 (or 4 or 6)-methyl-5-nitro-2-pyridinethiones: FT-IR, FT-Raman and DFT quantum chemical calculations</i> ”, J. Raman Spectrosc. 39 (2008) 832-841	3.526
9H	Lorenc J. , Palasek B., Hanuza J., Mączka M., Waśkowska A., „ <i>Rotational disorder in 2-piperidyl-5-nitro-6-methylpyridine: Structural phase transition and its vibrational characteristics</i> ”, J. Raman Spectrosc., 40 (2009) 324-334	3.147
10H	Lorenc J. , Bryndal I., Syska W., Wandas M., Marchewka M., Pietraszko A., Lis T., Maczka M., Hermanowicz K., Hanuza J., „ <i>Order-disorder phase transitions and their influence on the structure and vibrational properties of new hybrid material: 2-Amino-4-methyl-3-nitropyridinium trifluoroacetate</i> ”, Chem. Phys. 374 1-3 (2010)1-14	2.017
11H	Lorenc J. , Hanuza J., Janczak J., „ <i>Structural and vibrational study of 3- or 5-methyl substituted 2-N-ethylamino-4-nitropyridine N-oxides</i> ”, Vib. Spectrosc. 59 (2012) 59-70	2.083
12H	Lorenc J. , „ <i>Dimeric structure and hydrogen bonds in 2-N-ethylamino-5-methyl-4-nitro-pyridine studied by XRD, IR and Raman methods and DFT calculations</i> ”, Vib. Spectrosc. 61 (2012) 112-123	2.083
SUMA IF		26.765

^a Nazwisko autora do korespondencji zostało wyfuszczono.

^b Impact factor (wg listy Journal Citation Reports) podany jest dla roku opublikowania artykułu. Artykułom z roku 2011 i 2012 został przypisany Impact Factor z roku 2010.

3.2 Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników.

Wstęp

Związki wchodzące w skład cyklu prac habilitacyjnych są pochodnymi pirydyny bądź jej N-tlenków. Zawierają w swojej budowie zarówno podstawniki elektrono-donorowe jak i elektrono-akceptorowe usytuowane w różnych pozycjach pierścienia pirydynowego. Tymi podstawnikami są: grupa aminowa, metylo- bądź etyloaminowa, grupa metylowa, grupa N-tlenkowa, tionowa, adamantyloaminowa, piperydylowa i inne. Ich wzajemne oddziaływanie poprzez π elektrony pierścienia pirydynowego prowadzi do różnego typu oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Szczególną rolę pełnią w nich sprzężenie podstawników z pierścieniem oraz wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku. Bardzo ważnym zjawiskiem strukturalnym tych związków jest występowanie różnego typu wiązań wodorowych. Innym powodem zainteresowania tą grupą związków, są ich potencjalne zastosowania. Mogą być stosowane jako: materiały optycznie nieliniowe [1], czujniki fotochemiczne [2-5], konwertery światła z bliskiej podczerwieni na obszar widzialny. Takie właściwości mogą wykazywać związki z niecentrosymetryczną strukturą komórki elementarnej, a jest ona często wynikiem przyłączenia dwóch masywnych grup do jednej cząsteczki wchodzącej w skład cząsteczki podstawowej.

Związki z serii 2-N-alkiloamino-3(-4 lub 5)-nitropikolin mogą stanowić komponenty materiałów optycznie nieliniowych. 2-Adamantyloamino-5-nitropirydyna charakteryzująca się bardzo dużą nieliniowością optyczną jest nowym organicznym materiałem dla konwerterów laserów Ramana [6]. N-tlenek 3-metylo-4-nitropirydyny jest jednym z najlepszych elektrooptycznych materiałów w obszarze światła widzialnego [7]. Niektóre pochodne pirydyny oraz N-tlenku pirydyny wykazują niezwykłą bioaktywność [8] i znajdują zastosowanie jako antybiotyki, kancerostatyki, cytostatyki, środki antygrzybicze lub antykonwulsyjne.

1,2,3- oraz 1,2,4-triazole mają duże zastosowanie jako farmaceutyki [9,10] lecz również mogą być stosowane przy opracowywaniu fungicydów, herbicydów i regulatorów wzrostu roślin [11,12]. Triazole są również materiałami wybuchowymi, laserami fotochemicznymi, materiałami termochemicznymi i barwnymi laserami w obszarze bliskiego

UV. Merkaptany to związki, które między innymi znalazły zastosowanie jako: pośrednie komponenty materiałów antybakteryjnych i przeciwzapalnych [13-15].

Trifluorooctan 2-amino-4-metylo-3-nitropyridyniowy, 4-hydroksybenzenosulfonian 2-aminopyridyniowy oraz wodoroselenian 2-amino-5-chloropyridyniowy należą do szczególnej grupy materiałów tzw. organiczno-organicznych i organiczno-nieorganicznych soli hybrydowych. Tego typu związki są zdolne do tworzenia jedno, dwu i trójwymiarowych sieci supramolekularnych [16]. Często wykazują właściwości ferroelektryczne, a występujące w nich przejścia fazowe najczęściej są związane ze zmianą porządku orientacyjnego podstawników [17]. Są nieliniowymi materiałami optycznymi.

Dla pełnego opisu właściwości fizykochemicznych materiałów wchodzących w skład pracy habilitacyjnej niezbędne było poznanie ich struktury, następstwa poziomów energetycznych, właściwości spektroskopowych oraz roli wiązań wodorowych w stabilizacji ich struktury krystalicznej.

W cyklu 12 publikacji przedstawione zostały wyniki badań 21 związków, pochodnych pirydyny. Większość badanych materiałów uzyskałam po raz pierwszy i po raz pierwszy opisałam metody ich syntezy.

Głównym celem naukowym prezentowanych prac było zbadanie:

- struktury związków,
- oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych,
- roli wiązań wodorowych w stabilizacji struktury krystalicznej,
- właściwości spektroskopowych.
- oraz określenie form tautomerycznych badanych związków.

Badania te wykonano z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej dyfrakcji kalorymetrycznej DSC, spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, rozproszenia Ramana oraz elektronowej spektroskopii absorpcyjnej UV/VIS i fluorescencyjnej.

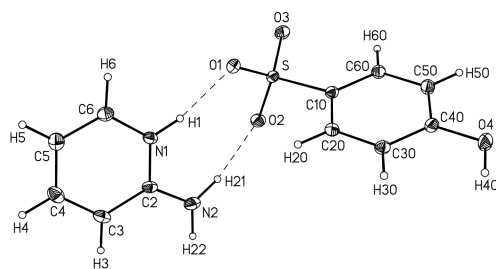
Badania eksperymentalne zostały wsparte obliczeniami kwantowo chemicznymi. Geometrie i częstości drgań własnych badanych cząsteczek obliczone zostały metodą ab initio lub metodą funkcjonałów gęstości B3LYP na poziomie 6-31G, 6-31G(d,p) lub 6-311++G(d,p). Dla związków o zbadanej strukturze krystalicznej w obliczeniach wykorzystano dane rentgenograficzne, stosując wyznaczone tą metodą położenia atomów jako dane wejściowe. Obliczenia wykonałam za pomocą programów Gaussian 98W i Gaussian 03W [18]. Rozkład energii potencjalnej (PED) drgań normalnych obliczyłam przy użyciu programu Balga [19] lub Veda 4 [20]. Mody drgań wewnętrznych zdefiniowano przy

pomocy współrzędnych wewnętrznych przedstawionych w pracy Pulay'a [21]. Teoretyczne widma IR oraz Ramana zostały wygenerowane za pomocą programu AniMol [22] z wykorzystaniem wyników obliczeń z programu GAUSSIAN 98 W i GAUSSIAN 03 W. Do przeliczenia teoretycznych intensywności Ramana (I^R) zastosowałam program komputerowy RAINIT [23].

Opis osiągnięć naukowych

A. Po raz pierwszy w literaturze światowej opisane zostały struktury krystalograficzne siedmiu związków.

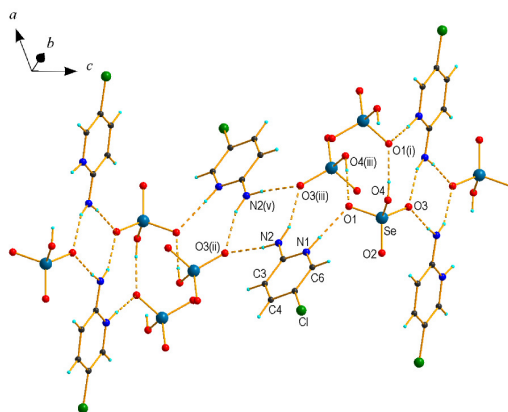
4-hydroksybenzenosulfonian 2-aminopirydyniowy (APBS), hybrydowa sól organiczno – organiczna zbudowana z anionu kwasu 4-hydroksybenzenosulfonowego i kationu 2-aminopirydyniowego jest związkiem stabilnym, nie wykazującym temperaturowych przejść fazowych. Z tego powodu badania struktury krystalicznej zostały przeprowadzone jedynie w temperaturze pokojowej [6 H]. Na podstawie tych badań ustaliłam, że kryształ zbudowany jest z jednego kationu 2-aminopirydyniowego i jednego anionu 4-hydroksybenzenosulfonianowego (Rys.1). APBS krystalizuje w układzie jednoskośnym o grupie przestrzennej $P2_1/n$ ($Z = 4$). Pierścień pirydynowy kationu jest prawie płaski, a grupa aminowa z pozycji 2 leży w przybliżeniu w jego płaszczyźnie z niewielkim odchyleniem atomu azotu i dwóch atomów wodoru (-0.054(2), -0.26(2) i 0.04(2)). Potwierdzeniem protonowania azotu pierścieniowego jest większa wartości kąta C2-N1-C6 (123.4(1)°) i mniejszy kąt N1-C2-C-3 (117.7(1)°). Podobną zmianę tych parametrów geometrycznych zaobserwowano w strukturach salicylanu 2-aminopirydyniowego [24] i benzoesanu 2-aminopirydyniowego [25]. Anion sulfonianowy ma nieznacznie zniekształconą tetraedryczną strukturę podobną do innych związków zawierających ten anion [26]. Dwa wiązania wodorowe powstałe pomiędzy wodorami azotu pierścieniowego i aminowego kationu 2-aminopirydyniowego oraz atomami tlenu anionu 4-hydroksybenzenosulfonianowego tworzą motyw 8-członowego pierścienia typu $R^2_2(8)$. Wiązania powstające pomiędzy grupą hydroksylową jednego anionu z tlenem sąsiedniego tworzą dwuwymiarową strukturę zawierającą wiązania O-H...O.



Rys. 1. Asymetryczny fragment soli APBS z ponumerowanymi atomami i wiązaniami wodorowymi zaznaczonymi przerywaną linią [6 H].

Struktura kryształu **wodoroselenianu 2-amino-5-chloropirydyniowego (ACPSe) [7H]** jest zbliżona do opisaney wyżej struktury APBS. Pierścień pirydynowy jest płaski, a podstawniki leżą prawie w płaszczyźnie pierścienia. Jedynie dla atomu azotu aminowego i atomu chloru odnotowano nieznaczne odchylenie (-0.0009(5), 0.061(4)). Wartość kąta C2-N1-C6 (123.0(2)°) jest bardzo zbliżona do odpowiedniego kąta kationu w APBS. ACPSe krystalizuje w układzie jednoskośnym podobnie jak APBS, lecz o grupie przestrzennej $P2_1/c$ ($Z = 4$). Obecność grup: OH, NH^+ i NH_2 silnie ze sobą oddziaływujących, prowadzi do powstania dwuwymiarowej sieci powiązanej wiązaniami wodorowymi $\text{NH}\cdots\text{O}$ i $\text{OH}\cdots\text{O}$ (Rys.2).

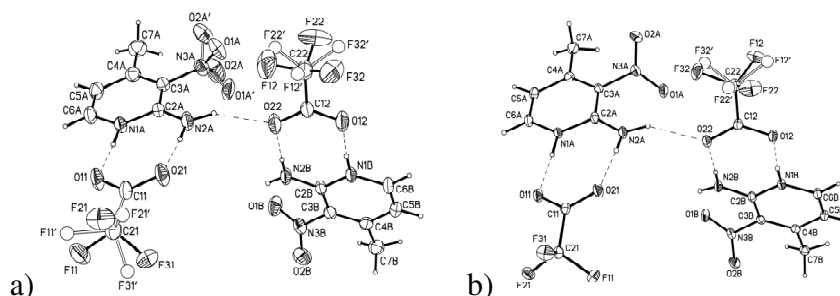
Wiązania wodorowe typu $\text{OH}\cdots\text{O}$, pomiędzy anionami powodują tworzenie długiego zygzakowego łańcucha rozciągającego się wzdłuż osi b i złożonego jedynie z anionów (HSeO_4^-)_n. Kationy są natomiast umieszczone pomiędzy tymi łańcuchami i połączone z anionami wiązaniami wodorowymi typu $\text{N}_A\text{H}\cdots\text{O}$. W wyniku wzajemnego oddziaływania anionów i kationów powstają warstwy leżące w płaszczyźnie bc, wzajemnie połączone przez słabe oddziaływania typu $\text{CH}\cdots\text{O}$, w których obserwuje się charakterystyczne motywy $R^2_4(8)$ i $R^2_3(10)$. W rezultacie tworzy się trójwymiarowa struktura [10H].



Rys. 2. Fragment sieci krystalicznej wodoroselenianu 2-amino-5-chloropirydyniowego [7H].

Trzecia z badanych soli pochodnych aminopirydyny - **trifluorooctan 2-amino-4-metylo-3-nitropirydyniowy** (PTA) [10H] krystalizuje w układzie rombowym i grupie przestrzennej Pbc_a (Z=16). Asymetryczna jednostka komórki elementarnej złożona jest z dwóch kationów 2-amino-4-metylo-3-nitropirydyniowych (oznaczonych jako A i B) oraz dwóch anionów trifluorooctanowych (1 i 2). Podobnie jak w przypadku APBS i ACPSe protonowanie atomu azotu pierścieniowego zostało potwierdzone wartością kąta C-N-C, wynoszącą 123.0(2) i 123.3(2)° odpowiednio dla kationu A i B (średni kąt dla 2-amino-3-nitropirydyny wynosi 118.6°) [27]. Długości wiązań i kąty są natomiast porównywalne z wartościami wyznaczonymi dla innych struktur zawierających kation 2-amino-3-nitropirydyniowy [28-30].

Pierścień pirydyny, tak jak dla struktur omawianych wcześniej [6H, 7H], jest w zasadzie płaski, atomy azotu pochodzącego od grupy nitrowej, jak też węgla grupy metylowej leżą prawie w płaszczyźnie pierścienia, natomiast atomy tlenu grupy nitrowej są znacznie wychylone poza jego płaszczyznę. Kąty dwuścienne pomiędzy płaszczyznami pierścienia i tlenami grupy nitrowej są bardzo duże i wynoszą 55 i 51° dla kationu A oraz 36° dla kationu B. Dla większości badanych struktur pochodnych 2-amino-3-nitropirydyny odnotowano koplanarną geometrię grupy nitrowej lub niewielkie jej skręcenie nie przekraczające 10° [27-32]. Przyczyną tak znacznego skręcenia grupy nitrowej prawdopodobnie jest międzycząsteczkowe oddziaływanie typu CH...O między wodorami grupy metylowej i atomami tlenu grupy nitrowej sąsiedniego kationu. Atomy wodoru grup NH₂ i NH⁺ dwóch kationów A i B oddziałując z dwoma anionami 1 i 2 tworzą motyw połączonych wiązaniem wodorowym dwóch dimerów z wewnętrznymi ośmioczłonowymi pierścieniami. Dodatkowo przeciwnie zorientowane grupy NH⁺ i NH₂ angażują się w międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe z atomami tlenu sąsiednich akceptorowych anionów karboksylanowych, tworząc w ten sposób motyw wstążki równoległej do osi a. W temperaturze pokojowej (293 K) obserwuje się nieuporządkowanie grupy CF₃ anionu trifluorooctanowego oraz grupy nitrowej kationu amino-metylo-nitropirydyniowego. W fazie wysokotemperaturowej również atomy tlenu grupy nitrowej kationu A wykazują nieporządek w dwóch pozycjach (Rys. 3a) [10H].



Rys. 3. Asymetryczna jednostka komórki elementarnej PTA a) w fazie wysokotemperaturowej i b) w fazie niskotemperaturowej [10H].

W temperaturze 100 K (faza niskotemperaturowa) asymetryczna jednostka jest taka sama, ale grupa nitrowa w kationie A i trifluorometylowa w anionie 1 zajmują pozycje uporządkowane. Nieporządek utrzymuje się jedynie w grupie CF₃ anionu 2 z nieznacznie tylko zmienionymi współczynnikami obsadzeń. Uporządkowanie grupy nitrowej w kationie A powoduje zmniejszenie kąta dwuściennego z płaszczyzną pierścienia pirydynowego (Rys. 3b) [10H]. Najważniejsze różnice parametrów geometrycznych badanej soli w temperaturze pokojowej (HT) i niskiej (LT) zestawiono w tabeli 1.

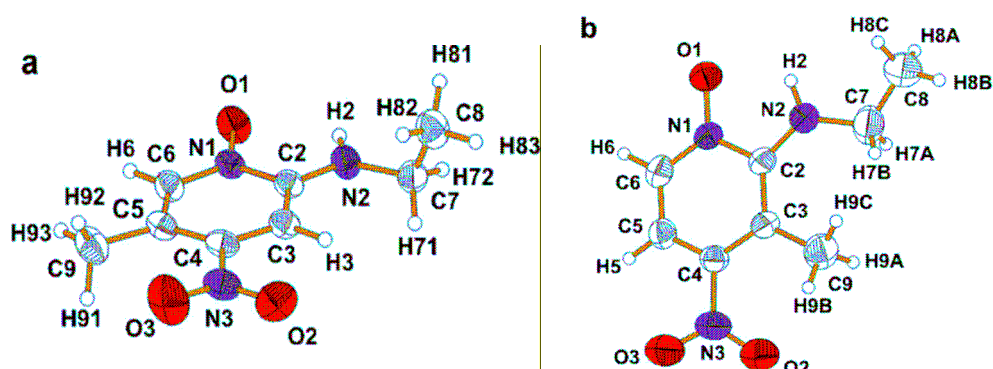
Tabela 1. Różnice wybranych długości wiązań i kątów molekuly soli w wysokotemperaturowej i niskotemperaturowej fazie.

Fragment molekuly	Kąt Wiązanie	HT [Å / deg]	LT [Å / deg]
Kation A	CNC	123.0(2)	122.8(2)
	τ C-NO ₂	55 i 51	43
Kation B	CNC	123.3(2)	123.1(2)
	τ C-NO ₂	36	35
Anion 1	C-O	1.245(2)	1.247(2)
		1.222(2)	1.243(2)
Anion 2	C-O	1.228(2)	1.241(2)
		1.238(2)	1.249(2)

Z grupy N-tlenkowych pochodnych pirydyny zbadano struktury kryształów N-tlenku 2-N-etyloamino-4-nitropirydyny (ENPO) [33] i jego metylowych pochodnych z grupą metylową w pozycji 3 lub 5, tj. N-tlenku 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny (EN3MPO) (Rys. 4b) i N-tlenku 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny (EN5MPO) (Rys. 4a) [11H]. Na podstawie dyfrakcyjnych badań rentgenowskich stwierdzono, iż związki te krystalizują w jednoskośnym układzie krystalograficznym, a ENPO i EN3MPO również w tej samej grupie przestrzennej P₂₁/c (odpowiednio Z=16 i Z=4). EN5MPO natomiast, w grupie przestrzennej P₂₁/n (Z = 4). We wszystkich trzech materiałach pierścień pirydynowy jest płaski.

Asymetryczna jednostka ENPO złożona jest z dwu krystalograficznie różnych cząsteczek, połączonych ze sobą wiązaniami wodorowymi typu $N_AH \cdots O$, tworzącymi się pomiędzy wodorem grupy aminowej jednej cząsteczki a tlenem grupy N-tlenkowej drugiej cząsteczki. Długość wiązania N-O w grupie N-tlenkowej, wynosząca $1.3153(13) \text{ \AA}$ wskazuje, iż wiązanie to ma charakter wiązania pojedynczego. Grupa nitrowa usytuowana w pozycji 4 jest koplanarna z płaszczyzną pierścienia pirydynowego, chociaż w innych nitrowych pochodnych N-tlenku pirydyny obserwuje się wyraźne jej skrócenie [11H,34,35].

Wprowadzenie grupy metylowej do pierścienia pirydynowego w pozycje 3 lub 5 powoduje odmienne zorientowanie cząsteczek w komórce elementarnej. W kryształach EN3MPO [11H] są one zorientowane równoległe wzdłuż osi a, podczas gdy w EN5MPO antyrównoległe wzdłuż tej samej osi. Upakowanie cząsteczek w obu kryształach jest głównie zdeterminowane przez oddziaływania typu van der Waals'a i w mniejszym stopniu przez wiązanie wodorowe. W odróżnieniu od ENPO [33] w obu metylowych pochodnych obserwuje się skrócenie grupy nitrowej w stosunku do pierścienia pirydynowego.

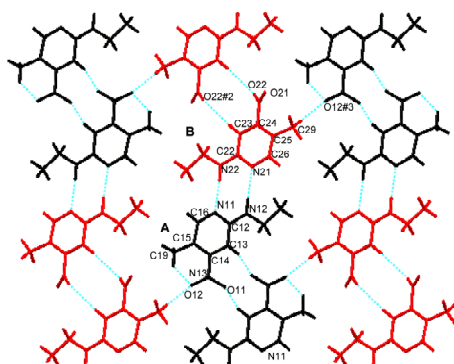


Rys. 4. Struktury krystaliczne a) N-tlenku 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydydy, b) N-tlenku 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropirydydy [11H].

Jednakże z powodu silnego efektu sterycznego podstawników w izomerze EN3MPO, występujących w pozycjach: 1, 2, 3 i 4 oraz znacznie silniejszego oddziaływania sterycznego grupy metylowej usytuowanej w pozycji 3, kąt skrócenia grupy nitrowej jest zdecydowanie większy niż w EN5MPO i wynosi $-22.0(3)^\circ$ [11H]. W kryształach obu izomerów odnotowano słabe oddziaływanie typu $N_AH \cdots O$, pomiędzy wodorem grupy etyloaminowej i atomami tlenu grupy nitrowej sąsiednich cząsteczek. Badania krystalograficzne wskazują również na istnienie dość silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych powstających na skutek oddziaływania atomu wodoru grupy etyloaminowej z atomem tlenu grupy N-tlenkowej. W wyniku tych oddziaływań tworzą się stabilne pięcioczłonowe pierścienie chelatowe.

W wyniku odtleniania EN3MPO i EN5MPO otrzymałam dwie izomeryczne pochodne: 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropyrydynę (EN3MP) i 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropyrydynę (EN5MP), jednakże tylko jedna z nich występuje w stanie krystalicznym [36].

2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropyrydyna (EN5MP) krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P\bar{1}$ ($Z = 2$) [**12H**]. Asymetryczna elementarna komórka EN5MP, podobnie jak komórka N-tleneku 2-N-etyloamino-4-nitropyrydyny, zawiera dwie symetrycznie niezależne cząsteczki A i B połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi typu $N_AH \cdots N_B$, utworzonymi pomiędzy pierścieniowym atomem azotu cząsteczki A i wodorem grupy etyloaminowej cząsteczki B oraz pomiędzy atomem azotu pierścieniowego cząsteczki B i wodorem grupy etyloaminowej cząsteczki A. Powstałe dwa wiązania wodorowe tworzą dimer AB z wewnętrznym, 8-członowym pierścieniem. Na skutek oddziaływań typu $C_{pyr}-H \cdots O$ pomiędzy atomami tlenu grupy nitrowej cząsteczki jednego rodzaju (A), z wodorem pierścienia pirydynowego drugiej cząsteczki (A), dimery układają się w długie wstążki o układzie $AB \cdots BA \cdots AB$ (Rys. 5).



Rys. 5. Obraz fragmentu struktury krystalicznej EN5MP wzdłuż osi a, pokazujący wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania typu N-H...N i C-H...O (linia przerywana). Cząsteczki A są czarne natomiast B czerwone [**12H**].

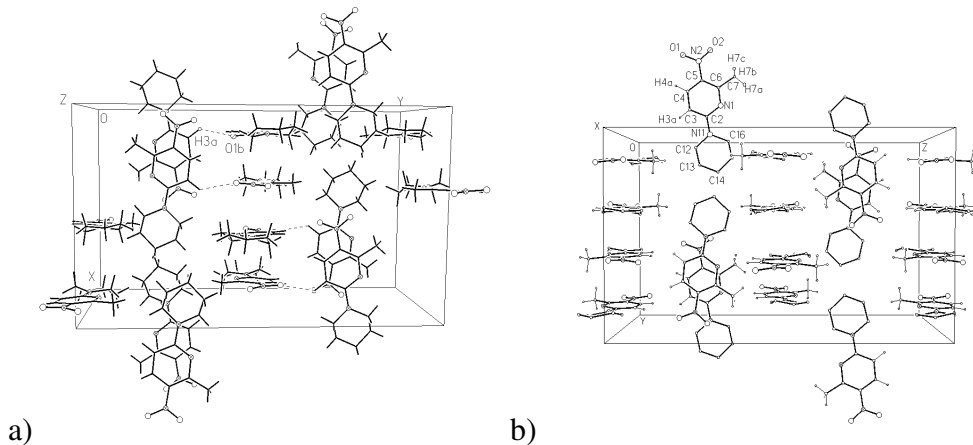
Akceptorowe atomy tlenu grupy nitrowej oddziałują również z wodorami grupy metylowej pierścienia pirydynowego z sąsiedniej „wstążki”, lecz obydwa rodzaje oddziaływań charakteryzują się bardzo małą siłą. Jednakże te oddziaływania w sieci krystalicznej powodują, że cząsteczki A i B różnią się kątem skręcenia grupy nitrowej w stosunku do płaszczyzny pierścienia pirydynowego. W cząsteczce A ten kąt wynosi 25° , a w cząsteczce B aż 43° . Na podstawie pasma CT w widmach elektronowych EN5MP, oszacowałam kąt skręcenia grupy nitrowej na około 38° [37].

W 2-piperydylo-5-nitro-6-metylopirydynie (PNMP) zaobserwowałam przemianę fazową, dlatego jej struktury krystaliczne zostały określone w obu fazach niski- i wysokotemperaturowej [9H]. W temperaturze pokojowej PNMP krystalizuje w układzie tetragonalnym z grupą przestrzenną $I4_1/a$ ($Z = 16$). Pierścień pirydyny przyjmuje konfigurację *trans* w stosunku do pierścienia piperydynowego, z którym połączony jest wiązaniem C-N. Drgania tego wiązania wpływają na zwiększoną mobilność pierścienia piperydynowego wywołując rotacyjne nieuporządkowanie w cząsteczce, które sprawia, że długości wiązań w jednostce piperydyny przyjmują wartości od 1.300(9) do 1.522(10) Å. Cząsteczki w komórce elementarnej są upakowane w dwóch prostopadłych do siebie płaszczyznach, a odległość między płaszczyznami wynosi około 3.50 Å, co sugeruje możliwość występowania w nich oddziaływań typu π - π lub $CH\cdots\pi$, mimo iż cząsteczki te ułożone są antyrównolegle, a struktura jest centrosymetryczna.

Obniżanie temperatury powoduje przejście fazowe kryształu z układu tetragonalnego do jednoskośnego, opisywanego grupą przestrzenną $I2/a$, nie powodując przy tym zmian w obrębie fragmentu pirydynowego. W obu fazach pirydyna wraz z podstawnikami NO_2 i CH_3 wykazuje strukturalne uporządkowanie, a pierścieniowe atomy węgla są tylko nieznacznie odchyłone od płaszczyzny. Średnia długość wiązań pierścienia pirydynowego w fazie wysokotemperaturowej wynosi 1.369(5) Å, a kąty między wiązaniami zmieniają się w granicach 117.3 – 123.8°. Wyznaczona długość wiązania C- NO_2 (1.399(6) Å) znacznie odbiega od długości tego wiązania w p-nitroanilinie [38]. Odnotowano również nieznaczne odchylenie od płaszczyzny pierścienia dla atomów tlenu grupy nitrowej oraz dla atomu węgla grupy metylowej [9H].

W fazie niskotemperaturowej występującej poniżej 170 K asymetryczna jednostka komórki elementarnej zbudowana jest z dwóch jednostek różniących się nieco konformacją i połączonych ze sobą za pomocą oddziaływania typu C-H \cdots O. Bi-molekularna jednostka powstaje na skutek oddziaływanie pomiędzy wodorem pierścienia pirydynowego C(3)-H(3) cząsteczki A i tlenem grupy nitrowej cząsteczki B, prostopadle ułożonych względem siebie (Rys. 6a). W temperaturze 170 K pierścień piperydyny ma konformację krzeselkową, a kąty i długości wiązań nie odbiegają od standardowych. Długość wiązania łączącego oba pierścienie C(2)-N(11) zmniejsza się w cząsteczce A, natomiast zwiększa w cząsteczce B. Zmianie ulegają również długości i kąty wiązań łączących podstawniki NO_2 i CH_3 z pierścieniem pirydynowym. Wyhamowanie rotacji w niskiej temperaturze powoduje możliwość wzajemnego zbliżenia się cząsteczek, powstawanie słabego wiązania wodorowego typu

CH...O (Rys. 6a) i kurczenie się komórki elementarnej o około 2.3%. W fazie wysokotemperaturowej duża mobilność fragmentu piperydylowego jest czynnikiem hamującym powstawanie wiązań wodorowych (Rys. 6b).



Rys. 6. Struktura krystaliczna PNMP: a) w fazie niskiej temperatury b) w fazie temperatury pokojowej [9H].

W tabeli 2 przedstawiono podstawowe informacje dotyczące omawianych wyżej struktur krystalicznych.

Tabela 2. Podstawowe dane krystalograficzne badanych pochodnych pirydyny.

Nazwa związku	Układ krystalograficzny	Parametry sieci		Grupa przestrzenna	Z
ENPNO	jednoskośny	a = 12.678(3) b = 11.591(2) c = 11.535(3)	$\beta = 99.88(3)$	P2 ₁ /c	8
EN3MPO	jednoskośny	a = 6.8340(14) b = 12.435(3) c = 11.087(2)	$\beta = 92.42(2)$	P2 ₁ /c	4
EN5MPO	jednoskośny	a = 5.707(1) b = 16.333(3) c = 10.117(2)	$\beta = 99.44(2)$	P2 ₁ /n	4
EN5MP	trójskośny	a = 8.148(2) b = 9.529(2) c = 11.941(2)	$\alpha = 85.96(3)$ $\beta = 85.50(3)$ $\gamma = 75.76(3)$	P $\bar{1}$	2
PNMP HT	tetragonalny	a = 13.968(2) b = 13.968(2) c = 23.522(5)	$\beta = 90$	I4 ₁ /a	16
LT	jednoskośny	a = 13.712(3) b = 23.446(5) c = 13.960(3)	$\beta = 92.90(3)$	I2/a	8
PTA HT	rombowy	a = 11.480(5) b = 10.713(5) c = 36.33(2)	$\alpha = \beta = \gamma$	Pbca	16
LT	rombowy	a = 11.381(5) b = 9.643(5) c = 39.34(2)	$\alpha = \beta = \gamma$	Pbca	16
ACPSe	jednoskośny	a = 11.664(4) b = 5.424(2) c = 14.142(5)	$\beta = 104.33(4)$	P2 ₁ /c (C _{2h} ⁵)	4
APBS	jednoskośny	a = 8.257(3) b = 12.578(4) c = 11.447(4)	$\beta = 104.26(4)$	P2 ₁ /n (C _{2h} ²)	4

HT –faza wysokotemperaturowa (temperatura pokojowa), LT –faza niskotemperaturowa

Wykonałam obliczenia teoretyczne wszystkich wymienionych struktur, a punktem wyjścia do tych optymalizacji były współrzędne atomów pochodzące z danych rentgenograficznych. Zastosowałam pakiety programowe Gaussian 98W i Gaussian 03W, otrzymując bardzo dobrą zgodność geometrii obliczonych cząsteczek z wyznaczoną eksperymentalnie.

B. Identyfikacja wiązań wodorowych w oparciu o badania spektroskopii oscylacyjnej - relacja do danych rentgenowskich

Wszystkie związki dyskutowane w pracach wchodzących w skład cyklu monotematycznego zbadałam metodami spektroskopii w podczerwieni i Ramana.

Jednoskośny kryształ **N-tlenku 2-N-etyloamino-4-nitropirydyny** ENPO jest stabilizowany siecią wiązań wodorowych typu N-H...O, utworzonych pomiędzy atomami wodoru grupy etyloaminowej i tlenu grupy N-tlenkowej sąsiedniej cząsteczki [33]. Długości dwu wiązań wodorowych tego samego typu występujących między cząsteczkami w temperaturze pokojowej 293 K oraz w 105 K wynoszą odpowiednio: N-H = 0.839(10) – 0.850(17) i 0.928(09) – 0.904(17); H...O = 2.171(2) – 2.125(3) i 2.103(2) – 2.045(3); N...O = 2.888(2) – 2.845 i 2.942(2) – 2.885(2) Å i kąty 143.2(12) – 142.(2) i 152.9(1) – 154.1(3)° [33]. Z danych literaturowych [39-44] wiadomo, że wiązania wodorowe typu N-H...O o długości N...O w zakresie 2.700 – 2.800 i kątami 157 – 178 ° są uważane za silne, dlatego wiązania występujące w ENPO sklasyfikowałam jako średnio silne w skali ocen wiązania wodorowego tego typu.

Porównanie widm ENPO w roztworze benzenu i CCl₄ z widmami proszków tego związku pokazuje, że rozszczepienie pewnych pasm wynikające z obecności dwóch odrębnych krystalograficznie cząsteczek w kryształach jest nieznaczne i wykazuje zmiany liczby falowej zaledwie o kilka cm⁻¹. Przykładami takiego rozszczepienia są pasma drgań grupy nitrowej $\nu_{as}NO_2$ (1541→1546+1539 cm⁻¹), ν_{C-NO_2} (801→802+806 cm⁻¹). Odmienne zachowują się drgania z udziałem grupy N-H oraz N-O. Pasma tych drgań wykazują bardzo duże rozszczepienie i znaczną zmianę liczby falowej przy porównaniu widm roztworów i proszków. Wyjątkowo duże przesunięcie i rozszczepienie pasma obserwuje się dla drgania rozciągającego wiązanie N-H grupy etyloaminowej, które dla widm ENPO w roztworach przesuwa się z 3328 cm⁻¹ do 3297 + 3224 cm⁻¹ dla fazy polikrystalicznej. Wyrażna zmiana liczby falowej jest potwierdzeniem zaangażowania atomu wodoru grupy N-etyloaminowej w wiązanie wodorowe - rozszczepienie zaś świadczy o istnieniu dwóch wiązań wodorowych o różnej mocy. Silniejsze wiązanie wodorowe przesuwa liczbę falową drgania rozciągającego ku niższym wartościom, zwiększa intensywność integralną oraz szerokość pasma [45-47]. W analizowanych widmach, pasmo charakteryzujące się niższą liczbą falową (3224 cm⁻¹), lecz większą intensywnością integralną i szerokością zostało przypisane do dłuższego wiązania N(13)-H(13a). Drugie pasmo przy 3297 cm⁻¹ odnosi się do wiązania N(3)-H(3a) [33].

Drugim bardzo charakterystycznym drganiem wiązania N-H jest jego drganie zginające poza płaszczyznę, tzw. drganie wachlarzowe. Drganie to zachowuje się w odmienny sposób niż drganie rozciągające; im większą siłę wykazuje wiązanie wodorowe tym jego liczba falowa bardziej wzrasta. W widmach ENPO pasmo drgań zginających poza

płaszczyznę $\gamma(\text{N-H})_{\text{HB}}$ pojawia się przy 689 cm^{-1} dla silniejszego i przy 639 cm^{-1} dla słabszego wiązania wodorowego. Porównując pasma powyższych drgań w widmach wykonanych w temperaturze pokojowej i w 8 K, zaobserwowałam znaczną zależność od temperatury wyłącznie silniejszego wiązania wodorowego. Z analizy wynika, iż w przypadku silniejszego z wiązań N-H, liczby falowe drgań rozciągającego i wachlarzowego znacznie przesuwają się w typowy sposób: $3224 \rightarrow 3203\text{ cm}^{-1}$ i $689 \rightarrow 704\text{ cm}^{-1}$. Z tak dużego przesunięcia pasm wysnułam wniosek, że siła wiązania wodorowego wzrasta wskutek obniżania temperatury.

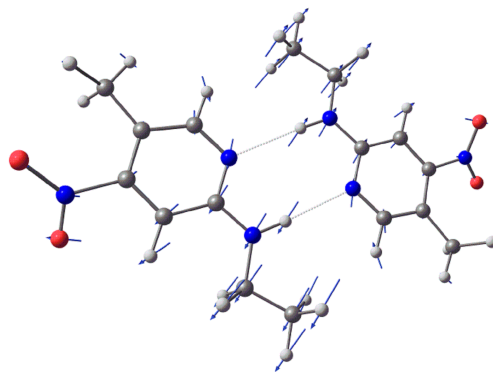
Analiza zmierzonych widm IR i Ramana potwierdza strukturę krystaliczną wyznaczoną metodą rentgenograficzną, wyraźnie wskazując obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Kolejne dwa związki: **N-tlenek 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny** (EN3MPO) i **N-tlenek 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny** (EN5MPO), zasadniczo różnią się od omawianego wcześniej [33] jedynie podstawieniem jednego z atomów wodoru pierścieniowego grupą metylową [11H]. Okazuje się jednak, że pierścieniowa grupa metylowa w istotny sposób zmienia strukturę cząsteczki oraz oddziaływania pomiędzy cząsteczkami. Badania rentgenograficzne wskazują na znacznie silniejszy efekt steryczny tej grupy w stosunku do sąsiedniej grupy nitrowej w EN3MPO niż w izomerze z grupą metylową w pozycji 5 - EN5MPO. Miarą tego efektu jest kąt skręcenia grupy nitrowej podstawionej w pozycji *orto* w stosunku do grupy metylowej w pierścieniach pirydynowych obu izomerów, który dla EN3MPO jest znacznie większy ($-22.0(3)^\circ$). Dane XRD wskazują również na obecność wiązania wodorowego, jednak to oddziaływanie ma zdecydowanie inny charakter niż w przypadku ENPO[33]. Są to wewnątrzcząsteczkowe wiązania ($\text{O}\cdots\text{H}$) o długościach $2.139(13)$, $2.071(16)\text{ \AA}$ i kątach ($\text{N}_A\text{-H}\cdots\text{O}$) 110.6 , 109.3° , odpowiednio dla 5- i 3-metylo izomeru. Choć w strukturze kryształu EN5MPO zaobserwowałam również międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu $\text{N}_A\text{H}\cdots\text{O}$ powstające pomiędzy wodorem grupy etyloaminowej i tlenem grupy nitrowej, to geometria silniejszego z tych wiązań wskazuje na jego słabą siłę ($\text{N}\cdots\text{O}_3^i$ 3.259 , $\text{N}\cdots\text{O}_2^i$ 3.389 \AA i $\text{N-H}\cdots\text{O}_3^i$ 113.4°) [11H]. W EN3MPO najkrótszy tego typu kontakt $\text{N}\cdots\text{O}_3^i$ wynosi 3.818 \AA i nie może być rozważany jako wiązanie wodorowe. Tak więc za przesunięcie drgań wiązania N-H grupy aminowej w obu przypadkach odpowiedzialne jest wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. W widmach IR i Ramana obu badanych izomerów obserwowane jest przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych i poszerzenie pasm drgań rozciągających wiązanie N-H, świadczące

o obecności wiązania wodorowego. Pasma drgania rozciągającego $\nu(\text{N-H})$ pojawia się w widmie IR EN3MPO przy 3225 cm^{-1} , natomiast dla izomeru z grupą metylową w pozycji 5, przy 3338 cm^{-1} . Pasma drgań deformacyjnych zachowują się w odmienny sposób: liczby falowe drgań zginających ulegają podwyższeniu wraz ze wzrostem siły tego oddziaływania. Szerokie pasma drgań zginających poza płaszczyznę są obserwowane w widmach IR przy 658 i 568 cm^{-1} , odpowiednio dla 3-metylo- i 5-metylopo pochodnych. Różnica pomiędzy liczbami falowymi drgań obu izomerów wynosi 113 i 90 cm^{-1} odpowiednio dla drgania rozciągającego i zginającego poza płaszczyznę. Wielkość przesunięcia pasm drgań rozciągających NH w obu izomerach potwierdzają badania XRD, które jednoznacznie wskazują na silniejsze oddziaływanie w 3-metylowym izomerze.

W reakcji odtleniania otrzymałam dwie metylowe pochodne 2-N-etyloamino-4-nitropirydyny [36]. Ponieważ 3-metylowa pochodna w temperaturze pokojowej jest ciekła, badania skoncentrowałam na **2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydynie** (EN5MP), dla której określono strukturę rentgenowską [**12H**]. Badania XRD dostarczyły informacji o występowaniu dwu rodzajów oddziaływań typu międzycząsteczkowego wiązania wodorowego w komórce elementarnej. Są one związane z oddziaływaniem atomu wodoru grupy etyloaminowej z azotem pierścienia pirydynowego ($\text{N}_\text{A}\text{H}\cdots\text{N}_\text{P}$), oraz atomów tlenu grupy nitrowej z wodorami grupy metylowej i wodorem pierścienia pirydynowego ($\text{CH}\cdots$). W tych pierwszych, odpowiadających za powstawanie dimerów AB, odległości między donorem i akceptorem protonu wynoszą odpowiednio: $\text{N}_\text{A}\cdots\text{N}_\text{P} = 3.135$ i 3.143 \AA [**12H**]. Podobnie tworzone są dimery w kryształach 2-aminopirydyny [48], 2-amino-3-nitropirydyny [27,28] i 2-amino-4-nitropirydyny [49], dla których odległości $\text{N}\cdots\text{N}$ wynoszą $2.96 - 3.07\text{ \AA}$ i są nieznacznie krótsze w porównaniu z obserwowanymi w badanym związku. Tego typu oddziaływania znajdują odbicie w widmach IR w postaci charakterystycznych, szerokich pasm obserwowanych w zakresach, w których oczekiwane są drgania NH_{HB} . Wykonane przeze mnie obliczenia DFT dla dimeru, uwzględniające oddziaływania HB, dają następujące wartości liczb falowych drgań grupy NH: $\nu(\text{NH})_{\text{HB}}$ przy $3275, 3260\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NH})_{\text{HB}}$ przy $1576, 1562, 1536, 1450\text{ cm}^{-1}$; $\gamma(\text{NH})_{\text{HB}}$ przy $617, 619, 633, 670\text{ cm}^{-1}$, a $\nu(\text{H}\cdots\text{N})$ przy 81 i 57 cm^{-1} (Rys. 7) [**12H**]. Szerokie kontury pasm HB, eksperymentalnego widma IR, obserwowane w regionach $3100-3600, 1250-1700, 450-650$ i $50-200\text{ cm}^{-1}$ rozłożyłam na kilka składowych funkcji Lorenza. Pasma przy $3490, 3263$ i 3174 cm^{-1} przypisałam odpowiednio do drgań ν_s, ν_{as} i nadtonu $2\delta_s$ grupy NH w podwójnym systemie wiązań $\text{N}_\text{A}\text{H}\cdots\text{N}_\text{P}$. Multiplet

z zakresu drgań zginających poza płaszczyznę zbudowany z typowych trzech składowych z maksimumi przy około 630, 560 i 480 cm^{-1} , odpowiada za drgania poza płaszczyznę ośmioczłonowego pierścienia utworzonego przez dwa wiązania wodorowe $\text{N}_A\text{H}\cdots\text{N}_P$ pomiędzy A i B cząsteczkami EN5MP. W obszarze 50 – 200 szerokiemu słabemu pasmu można przypisać drgania rozciągające $\nu\text{H}\cdots\text{N}$ oraz pewne drgania sieci.



Rys. 7. Wizualizacja obliczonego, rozciągającego drgania wodorowego $\text{N}_A\text{H}\cdots\text{N}_P$, łączącego dwie molekuly EN5MP ($\text{RS } \nu(\text{H}\cdots\text{N}) = 81 \text{ cm}^{-1}$) [12H].

Do oszacowania siły tych wiązań zastosowałam dwie metody: kryterium Novaka [50] oraz obliczenia NBO (Natural Bond Orbital). Analizując obliczenia NBO zaobserwowałam wyraźną zmianę gęstości elektronowej na atomach azotu monomerów A i B w utworzonym dimerze. Obniżenie wartości gęstości elektronowej zaobserwowałam również na atomach wodoru uczestniczących w wiązaniu wodorowym. Oddziaływanie pomiędzy wolną parą elektronową atomu azotu pirydynowego i niewiązącymi orbitalami $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$ jest wyrażone wielkością energii stabilizacji $E^{(2)}$ równej 10.02 i 9.78 kcal/mol dla odpowiedniego wiązania. Na skutek tworzenia się wiązania wodorowego pojawia się oddziaływanie pomiędzy wolną parą elektronową azotu pierścieniowego i niewiązącym orbitalem $\sigma^*(\text{N}_A-\text{H})$ o podobnej wartości 10.57 kcal/mol, świadczącej o powstaniu średniej mocy wiązania wodorowego. Do podobnej konkluzji prowadzi analiza algorytmem Novaka [50].

Mimo, iż badanie XRD sugeruje istnienie oddziaływań drugiego typu tj. $\text{CH}\cdots\text{O}$, to odległości ($\text{C}\cdots\text{O}$) pomiędzy atomami węgla grupy metylowej i węgla pierścieniowego z pozycji 3 oraz atomami tlenu grupy nitrowej sąsiednich cząsteczek lub sąsiednich wstążek są zdecydowanie większe i wynoszą około 3.5 Å, chociaż dla 2-amino-5-nitropirydyny [51] i 2-N,N-dietylamino-5-nitropirydyny [52] mieszczą się w przedziale 2.63 – 2.74 Å. Tak duże wartości odległości ($\text{C}\cdots\text{O}$) sugerują, że tego typu oddziaływanie nie powinno wpływać na kształt i przesunięcia pasm drgań CH w widmach. Słabe pasma obserwowane w widmach IR i

Ramana przy 3025 (3032) oraz 3098 (3107) cm^{-1} , odpowiedzialne za drgania $\nu(\text{CH})$ pierścienia pirydynowego leżą w typowym obszarze tego rodzaju drgań dla „wolnej” pirydyny [53]. Również pasma drgań grupy nitrowej leżą w typowych dla nitrowych pochodnych pirydyny zakresach [**10H**, **9H**, 54, 55]. Świadczy to o braku oddziaływań tego typu w badanym materiale.

Zbadałam wpływ rozpuszczalnika na przesunięcie pasm w widmach UV/VIS czterech izomerycznych metylo-nitro- pochodnych 2-N-metyloaminopirydyny, w których grupa nitrowa i metylowa zajmowały następujące pozycje: 4,3; 4,5; 5,3 i 3,5 [**4H**]. Spodziewałam się, że znajdujące się w różnym usytuowaniu pierścienia pirydynowego podstawniki o właściwościach elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych mogą tworzyć wewnątrz- lub międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Pomiar widm wykonałam w stanie stałym, rozproszonym w Nujolu i w roztworach trzech różniących się polarnością rozpuszczalników: n-heptanu, acetonitrylu i alkoholu etylowego. Badania eksperymentalne porównałam z obliczeniami kwantowo chemicznymi dla form *syn* i *anty* każdego z izomerów. Do obliczeń optymalizacji cząsteczek i stanów singletowych zastosowałam dwie metody: B3LYP i MPW1PW91 na poziomie 6-31 z funkcją polaryzacji G(d,p), z których ta pierwsza dała wyniki bardziej zbliżone do eksperymentalnych. Najlepsze zgodności pomiędzy eksperymentem i obliczeniami otrzymałam dla widm w roztworach n-heptanu, a najgorsze dla widm w Nujolu, w których oddziaływania międzycząsteczkowe typu HB są odpowiednio najsłabsze i najsilniejsze. Najmniej wrażliwą na zmianę polarności rozpuszczalnika okazała się 2-N-metyloamino-5-metylo-3-nitropirydyna, pochodna z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym pomiędzy protono-donorową grupą N-metyloaminową i protono-akceptorową grupą nitrową.

W przeciwieństwie do imidazolowych pochodnych pikolin [56,57], których struktury krystaliczne i oddziaływania pomiędzy molekułami zostały w większości przypadków zbadane metodą XRD i potwierdzone badaniami spektroskopowymi, występowanie podobnego typu oddziaływań w 5-, 6- i 7-metylowych pochodnych **1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyny** oparłam jedynie na obliczeniach kwantowo chemicznych, widmach IR i Ramana oraz analogii do podobnych połączeń [**5H**]. Obliczenia DFT przeprowadzone, dla izolowanych cząsteczek 7MTP, 6MTP, 5MTP w stanie gazowym, lokują wartości liczb falowych drgania rozciągającego wiązanie NH w regionie 3487 – 3526 cm^{-1} . Drugie charakterystyczne drganie $\gamma(\text{NH})$ oczekiwane jest w obszarze 698 – 707 oraz 458 – 531 cm^{-1} , przy znacznym procentowym ich udziale w funkcji PED.

W eksperymentalnych widmach IR w obszarze około 3000 cm^{-1} zaobserwowałam bardzo szerokie pasmo o małej intensywności, którego kontur rozciąga się od ok. 3200 do ok. 1600 cm^{-1} . Taki kształt widma jednoznacznie wskazuje na oddziaływania typu wiązania wodorowego. Z badań XRD imidazolowych analogów [56,57] wynika, że powstają wiązania wodorowe pomiędzy atomem wodoru grupy aminowej -NH- pierścienia imidazolowego i atomem azotu pierścienia pirydynowego ($\text{N}_T\text{-H}\cdots\text{N}_P$) o odległości między donorem i akceptorem $2.795(3) - 2.869(25)\text{ \AA}$. Szeroki kontur obserwowany w zakresie $3200 - 1600\text{ cm}^{-1}$ rozłożyłam za pomocą funkcji Lorentza na 4 komponenty przy $3035 - 3090$, $2700 - 2750$, $2450 - 2515$ i $1750 - 1830\text{ cm}^{-1}$. Trzy z nich tworzą typowy kontur ABC wynikający z rezonansu drgania rozciągającego wiązania wodorowego $\nu(\text{NH}\cdots\text{N})$ i nadtonu $2\delta(\text{NH}\cdots\text{N})$. Czwarty składnik wskazuje na istnienie 2 następujących typów wiązań HB, w których uczestniczą atomy azotu zarówno pierścienia pirydynowego jak i triazolowego: $\text{N}_T\text{H}\cdots\text{N}_T$ i $\text{N}_T\text{H}\cdots\text{N}_P$. Oczekiwany nadton $2\delta(\text{NH}\cdots\text{N})$ pojawił się w zakresie $1750 - 1850\text{ cm}^{-1}$ i jest to C-składnik rozłożonego konturu wiązania wodorowego.

Wiązania $\gamma(\text{NH})$ zazwyczaj pojawiają się jako wyraźne pasma w widmach IR i jako słabe w widmach Ramana w obszarze $500 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Dla badanych związków zaobserwowałam szerokie, o średniej intensywności pasma IR i słabe Ramana (wartości podane w nawiasie) przy $901(870)$, $936(880)$ i $900(886)\text{ cm}^{-1}$ odpowiednio dla izomerów 5, 6 i 7MTP. W obszarze niskich częstości w przedziale $70 - 150\text{ cm}^{-1}$ pewne pasma przypisałam drganiom rozciągającym wiązanie $\nu(\text{NH}\cdots\text{N})$.

Dla oszacowania siły wiązań wodorowych zastosowałam analizę Novaka [50], która opiera się na zależności: $\nu_0 - \nu/R - R_0$, gdzie ν_0 odpowiada liczbie falowej pasma rozciągającego drgania „wolnego wiązania” NH (np. z obliczeń DFT), ν - to liczba falowa pasma tego drgania, obserwowana w widmie IR, a R_0 i R odpowiednio długości wiązania N-H. Na podstawie obliczeń DFT widm IR oraz Tabeli 1 i Rys 7 z [50] oszacowałam siłę wiązań wodorowych dla niektórych badanych związków. Długości wiązań $\text{H}\cdots\text{A}$ i wartości liczb falowych drgań rozciągających $\nu(\text{NH})$ i zginających poza płaszczyznę $\gamma(\text{NH})$, dla wybranych pochodnych, zostały zebrane w tabeli 3.

Z danych krystalograficznych kryształu PNMP [**9H**] w fazie niskotemperaturowej (pomiar w 170 K) wynika, że jego struktura jest stabilizowana słabymi międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu $\text{C-H}\cdots\text{O}$, powstającymi na skutek

oddziaływania atomu wodoru pierścienia pirydynowego oraz atomu tlenu grupy nitrowej należących do dwóch cząsteczek o odmiennym konformacji.

Tabela 3. Obliczone długości wiązania N-H i liczby falowe pasm drgań rozciągających i zginających poza płaszczyznę wiązania N-H dla wybranych związków.

Związek	Obliczona długość wiązania N-H... [Å]	Liczba falowa pasma $\nu(\text{N-H}\cdots)$ [cm ⁻¹]	Liczba falowa pasma $\gamma(\text{N-H}\cdots)$ [cm ⁻¹]
5MTP ^a	1.316	- (3188)	901 (870)
6MTP ^a	1.492	3160 (-)	936 (880)
7MTP ^a	1.819	3124 (3116)	900 (886)
5MIP ^b	1.281	2850 – 2500	876 (874)
6MIP ^b	1.405	2890 – 2500	875 (874)
7MIP ^b	1.508	2850 – 2500	867 (858)
EN5MP ^c	1.135	3490	560
	1.182	3262	630

W nawiasach podano wartości liczb falowych z widm Ramana. ^a[5H], ^b[56], ^c[12H]

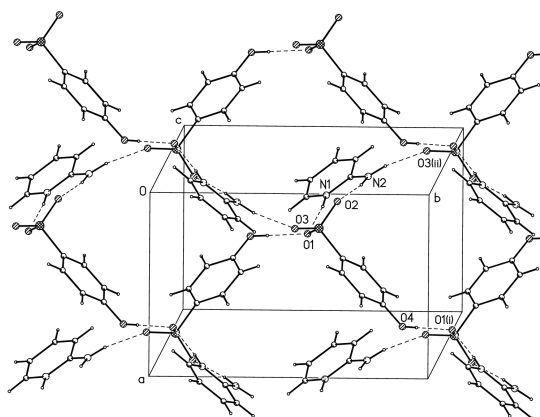
Wyznaczone długości wiązań w systemie wiązania wodorowego C(3a)-H(3a)···O(1b), wynoszą: d(D-H) 1.02; d(H···A) 2.56; d(D···A) 3.328 Å, a kąt DHA 131.6° [9H], co wskazuje, iż jest to słabe oddziaływanie. Jednakże istnienie nawet słabej interakcji tego typu, znajduje potwierdzenie w analizie zależności temperaturowych widm IR, w których zaobserwowałam rozszczepienie pasm pochodzących od drgań wiązania C-H zaangażowanego w tworzenie wiązania HB. W temperaturze około 200 K, przy przejściu od tetragonalnej do jednoskośnej struktury kryształu PNMP następują rozszczepienia pasm pochodzących od drgań wiązania C-H zaangażowanego w wiązanie wodorowe typu CH···O. Rozszczepienia tych pasm obserwowane są przy: 3010→3016+3008, 1369→1378+1370 oraz 244→254+248 cm⁻¹ i powstają w trakcie przejścia fazowego w temperaturze około 200-240 K [9H]. Niewielkie zmiany liczb falowych pasm drgań wiązania C-H, wskazują na przynależność tego wiązania do grupy słabych wiązań wodorowych.

Analiza widm serii metylowych pochodnych **5-nitro-2-pirydynionów** [8H], z grupą metylową w pozycjach: 3 – 3MPT, 4 – 4MPT oraz 6 – 6MPT, potwierdziła istnienie wiązań wodorowych w tych związkach. Szerokie pasma o charakterystycznym konturze występujące w widmach IR w regionie 3500 – 2500 cm⁻¹ sugerowały istnienie wiązań wodorowych. Dwie główne, szerokie składowe z maksimum przy około 2800 i 3050 cm⁻¹, powstałe z rozłożenia pasma, przypisałam drganiom rozciągającym dwóch typów wiązań wodorowych: NH···O i NH···S, powstających pomiędzy grupami: pirydyniową N-H oraz nitrową NO₂ i tionową C=S. Potwierdzeniem tego typu oddziaływań we wszystkich trzech izomerach są szerokie tła występujące w zakresie 1200-1300 cm⁻¹, których pochodzenie należy wiązać z drganiami

zginającymi w płaszczyźnie $\delta(\text{N-H}\cdots\text{S})$ lub $\delta(\text{N-H}\cdots\text{O})$ oraz szerokie pasma występujące w zakresie $90\text{-}130\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań wodorowych $\nu(\text{NH}\cdots\text{O})$ i $\nu(\text{NH}\cdots\text{S})$ [8H]. Pozycje tych pasm są zgodne z opisanymi w literaturze podobnymi wiązaniami wodorowymi [50, 58-61].

W obliczeniach wykonanych dla **trifluorooctanu 2-amino-4-metylo-3-nitropyridyniowego (PTA)** uwzględniłam oddziaływania pomiędzy dwiema cząsteczkami soli [10H]. W oparciu o współrzędne atomów pochodzących z badań rentgenowskich obliczyłam geometrię dimeru złożonego z dwóch kationów pirydyniowych i dwóch anionów trifluorooctanowych, połączonych ze sobą siecią wiązań typu $\text{N}_\text{P}\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{N}_\text{A}\text{H}\cdots\text{O}$. Wykonanie obliczeń dla dimeru, w którym uwzględniono oddziaływania międzycząsteczkowe, znacznie poprawiło zgodność wartości obliczonych liczb falowych drgań wiązań zaangażowanych w oddziaływania typu HB z wartościami eksperymentalnymi. Wartości teoretycznych liczb falowych drgań $\nu(\text{N}_\text{P}\text{H}\cdots\text{O})$ i $\nu(\text{N}_\text{A}\text{H}\cdots\text{O})$ równe 2441 i 2235 cm^{-1} odpowiadają szerokiemu pasmu eksperymentalnemu w zakresie $2500 - 2000\text{ cm}^{-1}$. Analiza zależności temperaturowych widm IR i Ramana wykazała istnienie efektów temperaturowych szeregu pasm. Związane są one z drganiami grup $\text{N}_\text{P}\text{-H}$ i $\text{N}_\text{A}\text{-H}$ sprzężonych z atomami tlenu anionu poprzez wiązania HB oraz z hamowaniem rotacji grupy CF_3 w pobliżu 160 K (przejście fazowe). Dla części z nich zaobserwowałam wzrost liczb falowych a dla innych rozszczepienie na dwie składowe [10H].

Badanie rentgenowskiej struktury **4-hydroksybenzenosulfonianu 2-aminopirydyniowego (APBS)** dostarczyło informacji o istnieniu sieci wiązań wodorowych łączących kationy 2-aminopirydyniowe z anionami 4-hydroksybenzenosulfonianowymi [6H].

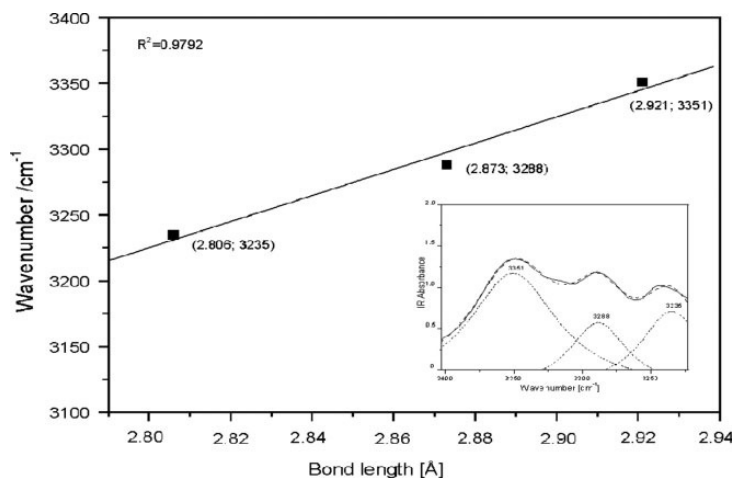


Rys. 8. Obraz oddziaływania typu wiązania wodorowego $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{O-H}\cdots\text{O}$ występującego w kryształach 4-hydroksybenzenosulfonianu 2-aminopirydyniowego [6H].

Można wyróżnić dwa typy takich oddziaływań (Rys. 8). W pierwszym, kation 2-aminopirydyniowy posiadający dwa fragmenty protono-donorowe: pirydyniowy $N_P H$ oraz aminowy $N_A H_2$, oddziałuje z grupą HSO_3^- anionu 4-hydroksybenzenosulfonianowego tworząc sieć wiązań wodorowych typu $N-H \cdots O$ o różnej długości: $N_P \cdots O1 = 2.755$, $N_A \cdots O2 = 2.911(2)$ i $N_A \cdots O3^i = 2.877(2)$ Å [6H]. Drugi typ wiązań wodorowych powstaje na skutek oddziaływania pomiędzy fragmentami dwóch cząsteczek anionu, tj. między grupą hydroksylową w pozycji 4 pierścienia benzenowego jednej cząsteczki oraz atomem tlenu sąsiedniej i jest najkrótszym wiązaniem występującym w kryształach tej soli ($O \cdots O = 2.718(2)$). W widmie IR badanego związku w obszarze drgań rozciągających grupy aminowej zaobserwowałam szerokie pasmo z wyraźnie oddzielonymi składowymi przy 3351, 3224 i 3171 cm^{-1} . Pasmom tym przypisałam drgania rozciągające następujących wiązań: $N_A-H \cdots O2$, $N_A-H \cdots O3$ oraz najsilniejszego $N_P-H \cdots O1$. Oscylacje grupy aminowej są wzajemnie przesunięte, ponieważ opisują nierównocenne wiązania wodorowe grupy aminowej z dwoma sąsiednimi anionami sulfonianowymi. Opisane powyżej wiązania mogą być rozważane jako średnio silne wiązania wodorowe. W obszarze drgań deformacyjnych w płaszczyźnie $\delta(N-H)_{HB}$ i poza płaszczyzną $\gamma(N-H)_{HB}$ zaobserwowałam szerokie tło odpowiednio w zakresie 1000-1700 cm^{-1} z maksimum przy około 1400 cm^{-1} i szeroki kontur w obszarze 1100-1300 cm^{-1} . Podobnie szerokie pasma zaobserwowałam dla drgań wiązania wodorowego drugiego typu, tj. $O-H \cdots O$. Średnio silne wiązanie wodorowe $O-H \cdots O$ zidentyfikowałam na podstawie następujących pasm: $\nu(O-H)_{HB}$ przy około 2860 cm^{-1} , $\delta(O-H)_{HB}$ w regionie 1200 – 1300 cm^{-1} , i $\gamma(O-H)_{HB}$ przy 520 – 600 cm^{-1} . Pasma drgań rozciągających wiązanie wodorowe $\nu(O \cdots HN)$ i $\nu(O \cdots HO)$ rozpoznałam w regionach 90 – 120 i 100 – 130 cm^{-1} .

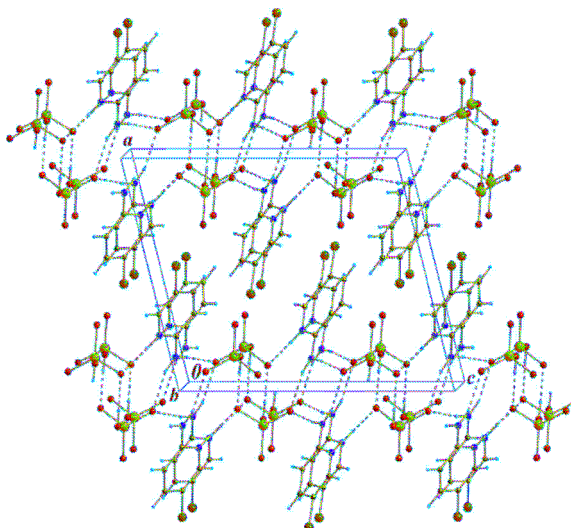
Analogiczne rodzaje międzycząsteczkowych wiązań wodorowych znaleziono w kolejnej badanej soli - **wodoroselenianie 2-amino-5-chloropirydyniowym** (ACPSe) [7H]. Podobnie jak w APBS, najkrótsze z tych wiązań powstaje pomiędzy protono-donorową grupą pirydyniową $N_P H$ i tlenem anionu wodoroselenianowego, a odległość $N \cdots O$ wynosi 2.806 Å. Trzy pasma drgań rozciągających wiązania $\nu(N-H)_{HB}$ zidentyfikowałam na podstawie rozkładu na składowe Lorenza, a przypisanie im odpowiednich wiązań dokonałam w oparciu o zależność częstości drgania od długości odpowiedniego wiązania (Rys. 9.). Najkrótszemu z nich przypisałam pasmo drgań $\nu(N_P H \cdots O)$ przy 3235 cm^{-1} , a drganiom rozciągającym wiązania $\nu(N_A H \cdots O)$, łączącym grupę aminową kationu z atomami tlenu sąsiednich anionów wodoroselenianowych, o długości 2.873 i 2.921 Å, pasma przy 3298 i 3351 cm^{-1} . Liczby

falowe drgań zginających w płaszczyźnie i poza płaszczyzną przypisałam, podobnie jak dla poprzednich soli, na podstawie klasycznej teorii wiązania wodorowego [50, 58-61], jak też w oparciu o dane uzyskane z obliczeń kwantowo chemicznych. Pasma drgań deformacyjnych w płaszczyźnie złożone z mieszanych drgań $\delta(N_P-H\cdots)$ i $\delta(N_A-H\cdots)$ leżą przy 1661, 1648, 1622 i 1487 cm^{-1} , natomiast pasma drgań poza płaszczyzną przy 1071 i 716 cm^{-1} [7H].



Rys. 9. Zależność długości wiązania wodorowego N-H \cdots O i liczb falowych pasm obserwowanych w eksperymentalnym widmie IR soli ACPSe. Rozkład Lorenza konturu pasma IR w regionie 3200 – 3400 cm^{-1} [7H].

Cząsteczki ACPSe dodatkowo połączone są drugim typem wiązań wodorowych, tj. łączących ze sobą dwa aniony poprzez oddziaływanie grupy hydroksylowej jednego fragmentu anionowego z atomem tlenu drugiego (Rys. 10).



Rys. 10. Upakowanie w kryształach wodoroselenianu 2-amino-5-chloropirydyniowego. Przerwane i kropkowane linie wskazują wiązania wodorowe i krótkie kontakty [7H].

W tabeli 4 zestawiałam podstawowe dane krystalograficzne i spektroskopowe charakteryzujące wiązania wodorowe w badanych w ramach pracy habilitacyjnej związkach.

Tabela 4. Geometria wiązania wodorowego i wartości liczb falowych drgań rozciągających i zginających poza płaszczyznę w wybranych związkach.

Związek	Typ wiązania		d(D...A) [Å]	kąt DHA[°]	ν [cm ⁻¹]	γ [cm ⁻¹]
ENPO	N-H...O	HB	2.888	142.2	3224	689
			2.942	154.1	3297	639
EN3MPO	N-H...O	IHB	2.071	109.3	3225	658
EN5MPO	N-H...O	IHB	2.139	110.6	3338	568
EN5MP	N _A -H...N _P	HB	3.135	176	3262	600 – 500
			3.143			
PTA	N _P -H...O	HB	2.658 – 2.668	175 – 178	2500 – 2000	1085
			2.851 – 2.863	140 – 178	3322	674
			2.826 – 2.856			
APBS	N _A -H...O	IHB	2.712 – 2.904	112 – 125		
			2.755(2)	167(2)	3171	1100 – 1300
	N _P -H...O	HB	2.911(2)	167(2)	3224	
			2.877(2)	167(2)	3351	
			2.718(2)	168(2)	2850	520 – 600
ACPSe	N _P -H...O	HB	2.806	171	3235	715
			2.873	159	3298	1071
	O-H...O	HB	2.921	172	3351	
			2.617	169	2468	572

HB - wiązanie międzycząsteczkowe, IHB - wiązanie wewnątrzcząsteczkowe

C. Identyfikacja form tautometrycznych

Zastosowanie spektroskopii IR, RS i obliczeń teoretycznych pozwoliło określić formy tautomeryczne metylowych pochodnych **1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyny**, zsyntezowanych wg metody opisanej w pracy [62]. Stwierdziłam, iż 5-metylo-1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyna (5MTP) i 7-metylo-1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyna (7MTP) występują w tautomerycznej 3H formie, podczas gdy 6-metylo- izomer (6MTP) istnieje w postaci mieszaniny tautomerów 1H i 3H [**5H**]. Imidazolowe analogi badanych triazolopirydyn były również badane w oparciu o metody obliczeniowe, spektroskopie IR i Ramana oraz w przypadku 5-metylo-1,2,3-imidazo[4,5-b]pirydyny (5MIP) badania rentgenograficzne. Te ostatnie pozwoliły jednoznacznie określić formę tautomeryczną dla 5MIP jako 1H-5MIP. Dla dwu pozostałych izomerów 6MIP i 7MIP określenia właściwej formy dokonano na podstawie widm i obliczeń kwantowo chemicznych. Określono 1H- tautomeryczną formę dla 5- i 6- metylo-pochodnych, natomiast 3H- formę dla izomeru z grupą metylową w pozycji 7 [56].

Stwierdziliśmy, że w **metylaimidazolopirydynach** (MIP) i **metylotriazolopirydynach** (MTP) znaczny wpływ na miejsce usytuowania wodoru w imidazolowej i triazolowej grupie –NH wywiera pozycja grupy metylowej w pierścieniu pirydynowym [56,57,**5H**]. Przy określaniu właściwej formy tautomerycznej triazolowych pochodnych,

pomocne okazało się porównanie eksperymentalnych widm IR i Ramana 1H-triazolo[4,5-b]pirydyny (1H-TP) z widmami obliczonymi dla obu tautomerów. Największe różnice zaobserwowałam między liczbami falowymi drgań rozciągających pierścieni pirydynowego (P), triazolowego (T) oraz drgania oddychającego obu pierścieni (P+T), zmierzonymi dla 1H i obliczonymi dla 3H-tautomeru. Różnice te dla tautomeru 3H wahały się od 8 do 45 cm^{-1} , podczas gdy dla tautomeru 1H nie przekraczały 10 cm^{-1} , dlatego te drgania stały się kryterium dla identyfikacji struktury nowych metylowych pochodnych, o nieznannej strukturze krystalograficznej. Porównanie obliczonych liczb falowych drgań rozciągających grupę metylową i drgań pierścienia pirydynowego, nie dostarczyło spektralnego dowodu na wpływ miejsca podstawienia grupy metylowej w pierścieniu pirydynowym na powstawanie określonej odmiany tautomerycznej. Kolejnym podejściem było porównanie widm 3H-tautomerów 5MTP i 7MTP z 1H-TP i 1H-6MTP. Zaobserwowałam, że pewne pasma drgań pojawiające się w 1H-tautomerach nie występują w 3H-formach lub są znacznie przesunięte. Dla formy 1H są to pasma $\nu(\Phi)$: 1260 – 1265; $\delta(\Phi)+\gamma(\text{CH})$: 925 – 935; $\delta(\Phi)$: 775 – 786; $\gamma(\Phi)$: 636 – 650, 458 – 463 i 268 – 272 cm^{-1} . Odpowiadające im pasma pojawiają się w widmie 3H tautomeru są zdecydowanie przesunięte i występują przy: $\nu(\Phi)$: 1277 – 1296; $\delta(\Phi)+\gamma(\text{CH})$: 841 – 845; $\delta(\Phi)$: 703 – 754; $\gamma(\Phi)$: 609 – 620, 477 – 496 i 302 – 322 cm^{-1} . Następstwo energetyczne pasm takich drgań może stanowić kryterium spektroskopowe identyfikacji struktury tautomerycznej badanego materiału z grupy triazolopirydyn.

Odrębną grupę pochodnych pirydyny stanowią zsyntezowane wg metody Talika [63] trzy metylowe izomery **5-nitro-2-pirydynotionów** z grupą metylową w pozycjach 3, 4 lub 6 [8H]. Wcześniejsze badania pochodnych merkaptopirydyny wskazywały na możliwość występowania tych połączeń w dwóch tautomerycznych formach: tiolowej lub tionowej [64-67]. Krystalograficzne badania kilku tionów azotowych heterocykli pokazywały, że uprzywilejowaną formą tautomeryczną w stanie stałym jest forma tionowa [64]. Santhayanarayana [65] słabe pasmo IR i odpowiadające mu silne pasmo w widmie Ramana leżące w regionie 2500 – 2600 cm^{-1} przypisał drganiu rozciągającemu $\nu(\text{SH})$. Kirshnakumar [66] bardzo słabe pasmo występujące przy 2517 cm^{-1} przypisał do drgań rozciągających $\nu(\text{SH})$ 2-merkaptopirymidyny, mimo iż nie zaobserwował w tym obszarze pasma w widmie Ramana. Przy zbliżonej wartości – 2580 cm^{-1} słabe pasmo w widmie IR zostało przypisane pasmu $\nu(\text{SH})$ w 2-tiolopirydynie [67]. Analiza widm absorpcyjnych w podczerwieni i Ramana wsparta obliczeniami kwantowo chemicznymi DFT obydwu form tautomerycznych

pozwołała rozstrzygnąć, która z nich dominuje w stałych 2-merkapto-5-nitropikolinach-3-, -4 lub -6 [**8H**]. Obliczone liczby falowe rozciągających drgań grupy tiolowej $\nu(\text{S-H})$ w izomerach 3-, 4- i 6-metylowych wynoszą odpowiednio: 2648, 2648, 2649 cm^{-1} , jednak bardzo słabe pasma drgań w widmach eksperymentalnych IR i Ramana, leżące w regionie 2520 – 2650 cm^{-1} , nie mogły być przypisane wyłącznie tym drganiom, ponieważ w tym obszarze są również obserwowane nadtony i drgania kombinacyjne. Również w regionach pasm drgań zginających (900, 500, 300 cm^{-1}) pojawiają się silne pasma drgań z dużym wkładem drgań pierścienia pirydynowego. Porównując widma eksperymentalne i obliczone dla formy tionowej wywnioskowałam, że to właśnie w tej formie występują badane związki. Brak czystych pasm odpowiadających drganiom $\nu(\text{S-H})$, a pojawiające się w widmach pasma przy 1070 – 1092, 730 – 750 i 208 – 231 cm^{-1} , świadczą o obecności drgań $\nu(\text{C=S})$, $\gamma(\text{C=S})$ i $\delta(\text{C=S})$ [**8H**]. Przypisanie tych pasm drganiom grupy tionowej znajduje potwierdzenie zarówno w obliczeniach teoretycznych, jak też w wynikach wcześniejszych badań eksperymentalnych [67-69]. Wyniki badań **pirydynotionów** potwierdzają, że spektroskopia IR i Ramana stanowi efektywne kryterium w określaniu form tautomerycznych.

D. Mechanizm przemian fazowych w pochodnych pirydyny

Zostały wykonane pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej dla szeregu pochodnych pirydyny. Dla **2piperydylo-5-nitro-6-metylopirydyny** (PNMP) [**9H**] badanej w zakresie 100 – 295 K zaobserwowałam wyraźne anomalie przy około -40 °C (~233 K) i -72.4 °C (~200 K) podczas ochładzania próbki w tempie 20 °C/min oraz przy -35.5 °C (~238 K) i 69.0 °C (~204 K) podczas jej ogrzewania. Charakter tych anomalii sugeruje, iż efekty te mają ciągłą i quasi ciągłą naturę. Badania zależności temperaturowych widm Ramana i IR wykonanych w zakresie 4 – 295 K pokazują wyraźne rozszczepienia pasm szeregu drgań na dwie lub trzy składowe, lub widoczne przesunięcia ich maksimów. Zmiany, które zaobserwowałam przy około 240, 200 i 100 K dotyczą pasm drgań grupy metylowej podstawionej w pozycji 6 pierścienia pirydynowego, np. rozszczepienie pasm drgań zginających w płaszczyźnie przy 1472→1472 + 1467, 1431→1434 + 1427, 1164→1176 + 1163 cm^{-1} . W temperaturze około 200 K, podczas przemiany fazowej, zaobserwowałam również rozszczepienie pasm drgań wiązań C-H pierścienia pirydynowego (3010→3016 + 3008, 1369→1378 + 1370 i 244→254 + 248 cm^{-1}), które można łączyć z oddziaływaniem typu C-H...O pomiędzy wodorem pierścieniowym i tlenem grupy nitrowej [**9H**]. W

temperaturze około 235 K pojawia się przejście z fazy tetragonalnej do jednoskośnej związane głównie z termiczną aktywacją libracji fragmentu piperydynowego zachodzącej na wiązaniu C-N, którym połączony jest z pierścieniem pirydynowym. Zjawisko to zostało potwierdzone również w badaniach XRD. Ochładzanie PNMP do ok. 200 K powoduje kontrakcję wymiarów komórki elementarnej. Zmiany w obrazie widm poniżej 100 K są związane z zahamowaniem rotacji zarówno pierścienia piperydynowego, jak też grup metylowej i nitrowej prowadzących do uporządkowania struktury cząsteczki w komórce elementarnej.

Dla przejścia fazowego PNMP zaproponowany został następujący schemat: [9H]

Room temperature phase	Low temperature phases	
Tetragonal structure	Monoclinic structure	Contraction of the unit cell
	$T_{C1} \approx 235 \text{ K}$	$T_{C2} \approx 203 \text{ K}$
$I4_1/a (C_{4h}^6) Z = 16 \text{ -----} > I2/a (C_{2h}^6) Z = 8 \text{ -----} > I2/a$		

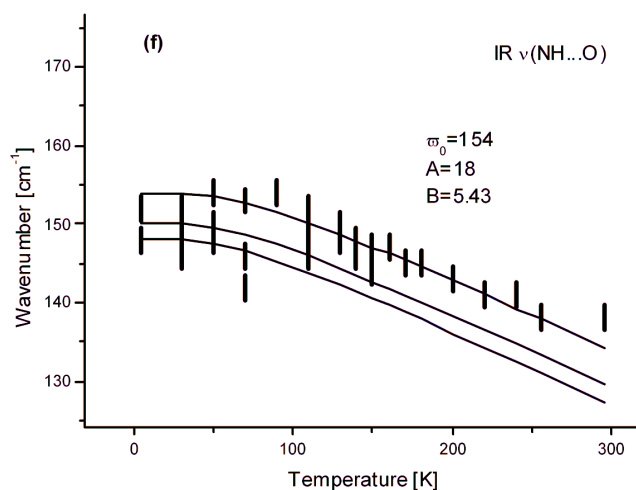
Innym badanym związkiem, w którym zaobserwowano przemianę fazową jest **trifluorooctan 2-amino-4-nitropirydyniowy (PTA)**, dla którego wykonano pomiary DSC w zakresie temperatur 80 - 293 K [10H].

Badania widm IR i Ramana w zakresie temperatur 4 – 293 K, wykazały różne zachowania szeregu pasm w zależności od zmiany temperatury pomiaru. Na przykład asymetryczne drganie rozciągające $\nu_{as}(\text{COO})$ obserwowane przy 1687 cm^{-1} wykazuje bezskokowe przesunięcie w kierunku wyższych liczb falowych wraz z obniżaniem temperatury pomiaru. W pasmach drgań związanych z pierścieniową grupą aminową $\text{N}_P\text{-H}$ zaangażowaną w wiązanie wodorowe z atomami tlenu grupy karboksylowej anionu trifluorooctanowego, występujących przy 1440, 1329, 1259, 1205 i 135 cm^{-1} , zaobserwowałam wyraźny, stopniowy wzrost liczby falowej lub rozszczepienie na dwie składowe przy około 160 K. Podobnie zachowują się pasma drgań torsyjnych grupy CF_3 . Natomiast niektóre pasma odpowiadające drganiom $\nu(\text{N-H})_{\text{HB}}$, $\omega(\text{NO}_2)$, $\delta(\text{C-NO}_2)$ i $\nu(\text{H}\cdots\text{O})_{\text{HB}}$, obserwowane odpowiednio przy 3322, 334, 318 i 76 cm^{-1} , wykazują wyraźną zmianę temperaturową przy około 90 K, co jest efektem stopniowego zwiększenia uporządkowania cząsteczki na skutek zahamowania rotacji grupy nitrowej. Wiadomo, że wpływ zmiany temperatury na fonony energii oscylacyjnej odzwierciedla się głównie przez zmianę rozszerzalności cieplnej sieci krystalicznej [70-74], dlatego do interpretacji zmian w

widmie Ramana tego związku zastosowałam formułę Cui [73,74]. Zgodnie z tą zależnością temperaturowe zmiany liczb falowych pasm RS są opisane równaniem:

$$\omega(T) = \omega_0 - A(e^{Bh\omega_0/k_B T} - 1)^{-1}$$

gdzie ω_0 jest liczbą falową fononu rozproszenia Ramana dla 0 K, k_B – stałą Boltzman'a a A, B są parametrami dopasowania. Zależność tę zastosowałam do zmierzonych pasm zarówno wykazujących jak i nie wykazujących typowej temperaturowej zależności. Obliczone parametry dopasowania A i B odpowiadające pierwszorzędowej i drugorzędowej anharmoniczności drgań oscylacyjnych różnią się od siebie zawsze o jeden rząd wielkości. Znacznie większa wartość parametru A oznacza, że drugorzędowa anharmoniczność odgrywa dominującą rolę w rozważanych drganiach (Rys. 11).

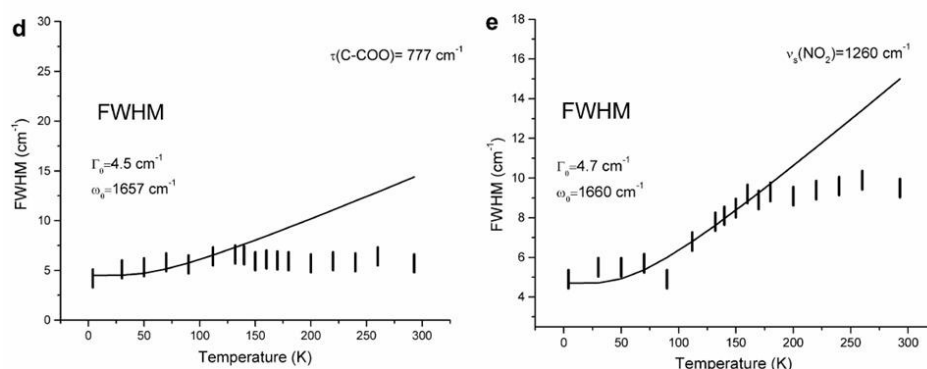


Rys. 11. Temperaturowa zależność liczby falowej drgań rozciągających wiązanie wodorowe $\nu(\text{NH}\cdots\text{O})$ w PTA [10H].

Efekt temperaturowy odzwierciedla się również w temperaturowej zależności połówkowej szerokości pasma Γ .

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 [1 + 2/e^{h\omega_0/2k_B T} - 1],$$

gdzie Γ_0 jest szerokością pasma w połowie jego wysokości (FWHM) dla 0 K, a ω_0 odpowiada częstości w tej temperaturze [74]. Zazwyczaj temperaturowo zależne pasma Ramana poszerzają się wraz ze wzrostem temperatury. Jednakże przejście fazowe prowadzi do dodatkowych anomalii, na przykład skokowej zmiany szerokości pasma. Faktycznie, taki efekt zaobserwowałam dla tych pasm, które pokazują nagłe zmiany liczb falowych. Obliczone wartości Γ_0 dla pasm 1260 i 777 cm^{-1} leżą w przedziale 4.5 – 4.75 [10H] i są porównywalne z opisującymi inne wiązania wodorowe (Rys. 12) [70-76].



Rys. 12. Temperaturowa zależność szerokości połówkowej pasma FWHM dla drgań $\tau(\text{C-OO})$ i $\nu_s(\text{NO}_2)$ [10H].

Wyjątkowe zachowanie zaobserwowałam dla drgań $\nu_s(\text{NO}_2)$, $\omega(\text{NO}_2)$ oraz $\nu(\text{NH}\cdots\text{O})$, $\nu(\text{N}_\text{A}\text{H}\cdots\text{O})$, które w widmie w niskich temperaturach pokazują wyraźne rozszczepienie na dwie składowe. Świadczy to, iż w temperaturze poniżej 90 K występuje pełne porządkowanie cząsteczek w komórce elementarnej. Obserwowaną w kryształach PTA pierwszorzędową przemianę fazową typu porządek – nieporządek tłumaczy mechanizm hamowania libracji fragmentu CF_3 wokół wiązania C-C w anionie oraz grupy NO_2 wokół wiązania C-N w kationie.

E. Zastosowanie światła spolaryzowanego w badaniach widm Ramana kryształu 2-adamantyloamino-5-nitropyridyny

Badane w ramach cyklu wybranych prac pochodne pirydyny otrzymywane były najczęściej w formie polikrystalicznej lub monokryształów, jednakże rozmiary ziaren próbek monokrystalicznych były niewielkie. Nadawały się one do badań rentgenowskich, ale były zbyt małe dla standardowych badań spektroskopowych w świetle spolaryzowanym. Wyjątkiem był kryształ 2-adamantylamino-5-nitropyridyny, który otrzymano w formie płytek o wymiarach 5 x 4 mm i grubości 0.5 mm. Przeprowadzenie badań tego kryształu w świetle spolaryzowanym było niezbędne dla wyjaśnienia mechanizmu generacji laserowej w wyniku wzbudzenia wymuszonego rozproszenia ramanowskiego [6].

Wymuszone widmo Ramana tego kryształu składało się z sekwencji pasm Stokesa i anti-Stokesa, których modem promującym był fonon o liczbie falowej 1280 cm^{-1} . Celem wykonania pomiarów spolaryzowanych widm spontanicznego rozproszenia Ramana dla tego materiału było określenie natury oraz symetrii tego drgania i na tej podstawie wyjaśnienie mechanizmu wymuszonego efektu ramanowskiego.

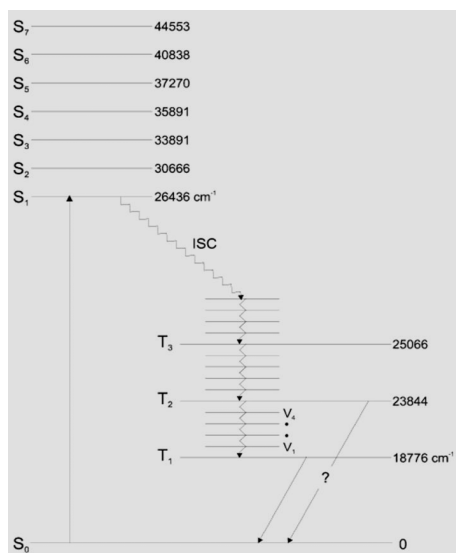
Pomiary spolaryzowanych widm ramanowskich kryształu 2-adamantyloamino-5-nitropyridyny przeprowadzono dla orientacji $y(xx)$ (A_1 -TO), $x(yy)x$ (A_1 -TO), $y(zz)y$ (A_1 -TO), $z(xx)z$ (A_1 -LO), $y(xz)y$ (B_1 -TO), $x(yz)y$ (B_2 -TO) oraz $z(xy)z$ (A_2) [3H]. Poprzez analizę intensywności pasm połączoną z obliczeniami kwantowo chemicznymi DFT wyjaśniono, iż pasmo obserwowane w widmach spontanicznego rozproszenia Ramana przy 1280 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym $\nu(C_A-N-C_P)$. Związane są one z oscylacjami pierścieni adamantylu (A) i pirydyny (P) względem siebie. Są to drgania $\phi_P - NH - \phi_A$ o symetrii A_1 , zachodzące za pośrednictwem wiązania aminowego HN między tymi pierścieniami. Tym samym modem promującym efekt wymuszonego rozproszenia Ramana tego kryształu okazał się fonon $\omega_{RS}=1280\text{ cm}^{-1}$ odpowiadający drganiom dwu masywnych pierścieni względem siebie. Badania w świetle spolaryzowanym pozwoliły również przyporządkować inne pasma symetryczne tego związku: $\delta_s(NO_2)$ 843 cm^{-1} , $\nu(CC)_A$ 865 cm^{-1} , $\delta(CCH)_P$ $1101, 1112\text{ cm}^{-1}$, $\tau(CH_2)_A$ $1190, 1264\text{ cm}^{-1}$.

F. Właściwości elektronowe wybranych pochodnych pirydyny

2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropyrydyna (EN3MP), 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropyrydyna (EN5MP) [1H] oraz ich 2-N-metyloaminowe analogi (M3MNP i M5MNP) [2H] badane były metodami spektroskopii elektronowej. Wykonano dla nich obliczenia kwantowo chemiczne wyznaczając energie singletowych i trypletowych stanów elektronowych. Struktury 2-N-etyloaminowych pochodnych zostały zoptymalizowane programem MOPAC na poziomie PM3. Energie stanów elektronowych obliczono stosując metody ZINDO, B3LYP i MPW1PW91 oraz bazy 6-31 G i Huzinagi z funkcją polaryzacji (d,p) i bez polaryzacji. Do obliczeń geometrii i elektronowych stanów pochodnych metyloaminowych (M3MNP i M5MNP) zastosowano funkcjonal MPW1PW91 oraz bazę 6-31G(d,p), dla której wyniki z poprzedniej pracy okazały się najbardziej zgodne z wynikami eksperymentalnymi [2H]. Dla metylowych pochodnych, ze względu na mniejsze rozmiary metyloaminowego podstawnika i możliwość rotacji wokół wiązania C-N, obliczenia optymalizacji i elektronowych stanów singletowych i trypletowych zostały wykonane dla konfiguracji *syn* i *anty*.

Dla wszystkich czterech alkiloaminowych pochodnych zmierzono widma UV/VIS w stanie stałym i roztworze etanolu oraz widma luminescencyjne w temperaturze pokojowej i (z wyjątkiem EN3MP) w temperaturze 15 K. Czas życia zmierzony dla EN5MP wynoszący około $25 \cdot 10^{-6}\text{ s}$ jest bardzo krótki w porównaniu z obserwowanymi dla stanów $^3\pi\pi^*$

związków aromatycznych [77-79]. Rysunek 13 przedstawia następstwo poziomów elektronowych, wyznaczonych z widm absorpcji, fluorescencji i fosforescencji EN5MP. Intensywność fluorescencji jest bardzo mała z powodu dużego przejścia interkombinacyjnego $S_1 \rightarrow T_1$ ISC (Inter System Crossing). Jednoparametryczna zależność wykładnicza zaniku fluorescencji sugeruje, że w stanie stałym E5MNP występuje tylko w formie jednego konformeru, w którym wodór grupy etyloaminowej uczestniczy w międzycząsteczkowym wiązaniu wodorowym. Wykonane później badania XRD [12H] potwierdziły tę sugestię, lecz akceptorem w powstałym wiązaniu wodorowym okazał się atom azotu pierścienia pirydynowego, a nie jak przypuszczano tlen grupy nitrowej, mimo iż w kryształach 2-amino-5-nitropirydyny [51] za najsilniejsze międzycząsteczkowe oddziaływania typu N-H...O odpowiedzialny jest atom wodoru grupy aminowej i atom tlenu grupy nitrowej drugiej cząsteczki.



Rys. 13. Następstwo poziomów elektronowych w elektronowych widmach absorpcji, fluorescencji i fosforescencji EN5MP [1H].

Widma fosforescencyjne mierzone w temperaturze 15 K dla badanych trzech związków pokazują strukturę wibronową, składającą się z pasm drgań oscylacyjnych IR przejścia 0-0. Składowe wibronowe fosforescencji odpowiadają głównie drganiom pierścienia pirydynowego i grupy nitrowej. Porównując dane eksperymentalne i teoretyczne zaobserwowałam dobrą zgodność dla etyloaminowych pochodnych. Obliczone energie dla stanów S₃ i S₆ są nieco wyższe, a dla stanów T₁, S₁ i S₇ niższe niż eksperymentalne dla obu izomerów. W przypadku metyloaminowych pochodnych zaobserwowałam odwrócenie kolejności poziomów energetycznych dla konformerów *syn* i *anty*. Zgodność kilku stanów energetycznych dla formy *syn* w powiązaniu z dobrą zgodnością kilku pozostałych poziomów

energetycznych dla formy *anty* sugeruje, że mała metyloaminowa grupa może ulegać rotacji na wiązaniu C-N dając w rezultacie strukturę pośrednią między *syn* i *anty* [2H].

G. Adekwatność metod obliczeniowych do wyników eksperymentalnych- wybór czynników skalujących

Dla porównania teoretycznych liczb falowych z wartościami eksperymentalnymi stosowałam liniową korelację [80]. Zastosowanie współczynników skalowania wyraźnie poprawiało współczynniki wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów dla teoretycznych liczb falowych IR i Ramana. Na przykład dla EN5MP zastosowanie współczynnika skalującego poprawiło współczynniki równania liniowego z nieskalowanych 18.7 i 29.1 na 1.5 i 1.8 cm⁻¹ dla skalowanych wartości liczb falowych widm Ramana i IR. Wyniki obliczeń kwantowo chemicznych liczb falowych drgań zostały liniowo skorelowane do porównania ich z wartościami eksperymentalnymi.

Grupa metylowa

Pierścieniowe grupy metylowe są dobrze znane i opisane w wielu publikacjach. Położenie pasm absorpcyjnych symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających oraz deformacyjnych w płaszczyźnie grupy metylowej należą do najbardziej stałych (jeśli grupa metylowa nie sąsiaduje z grupą karbonylową, ani z atomem innym niż węgiel).

Badania krystalograficzne EN5MP pokazują, że w cieple stałym oddziaływania pomiędzy dimerami realizowane są poprzez niekonwencjonalne wiązania wodorowe typu C-H...O pomiędzy wodorem grupy metylowej i tlenem grupy nitrowej [12H]. Wiązania wodorowe tego typu charakteryzują się zwiększeniem częstości drgań rozciągających C-H, dlatego zwane są „blue-shifting” wiązaniami wodorowymi. Przy założeniu, że drgania zginające grupy metylowej, uczestniczącej w niekonwencjonalnym wiązaniu wodorowym, powinny zachowywać się podobnie jak typowe wodorodonorowe grupy w konwencjonalnych wiązaniach wodorowych, drgania tych wiązań powinny pojawić się przy wyższych liczbach falowych.

We wszystkich badanych metylowych pochodnych pirydyny (etyloaminowych, tionowych, triazolowych, imidazolowych i innych) zaobserwowałam występowanie pasm drgań grupy metylowej w typowych dla nich regionach i bardzo dobrą zgodność z obliczonymi wartościami liczb falowych, mimo iż obliczenia nie uwzględniały występujących w cieple stałym oddziaływań typu CH...O. Asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające grupy metylowej obserwowałam w przedziale 3012 – 2930 i 2937 –

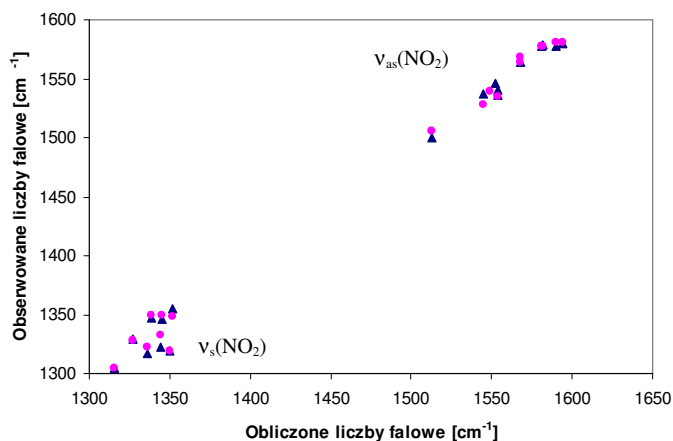
2892 cm⁻¹, a różnice między obliczonymi wartościami wynosiły zaledwie kilka do kilkunastu cm⁻¹. Należy odnotować fakt, że obliczone, asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające fragmentu CH₃ i CH₂ grupy etyloaminowej leżą generalnie w niższych regionach niż drgania pierścieniowej grupy metylowej. Zgodność pomiędzy eksperymentalnymi i obliczonymi wartościami liczb falowych odnotowałam również dla asymetrycznych i symetrycznych drgań zginających, które występują w regionach 1480 – 1420 i 1390 – 1370 cm⁻¹. Drgania wahadłowe fragmentu metylowego grupy etyloaminowej pojawiają się, podobnie jak drgania δ_{as} i δ_s w wyższych regionach (1140 – 1095 cm⁻¹) niż pierścieniowej grupy metylowej (1059 – 1011 cm⁻¹). Wyższe wartości liczb falowych drgań zginających grupy metylowej zaobserwowałam dla 7-MTP [**5H**] oraz 3MPT i 6MPT [**8H**], dla których odnotowałam również większą różnicę pomiędzy obliczeniami i eksperymentem (30 – 35 cm⁻¹). Drgania torsyjne grup metylowych pochodnych aminowych zostały zaobserwowane w przedziale 220 – 260 cm⁻¹, natomiast w widmach pochodnych tionowych, triazolowych i imidazolowych poniżej 200 cm⁻¹.

Grupa nitrowa

Jest słabym akceptorem wiązań wodorowych, można się zatem spodziewać, że obliczone wartości liczb falowych drgań grupy nitrowej zaangażowanej w wiązania wodorowe będą nieznacznie odbiegać od wartości eksperymentalnych. Drgania asymetryczne i symetryczne grupy nitrowej są zazwyczaj oczekiwane w regionach około 1540 – 1500 i 1370 – 1320 cm⁻¹, jednak gdy grupa jest wychylona poza płaszczyznę pierścienia (efekt steryczny podstawnika w pozycji *orto*), liczby falowe drgań rozciągających mogą przesunąć się w regiony 1565 – 1540, a symetrycznych nawet do 1380 cm⁻¹ [55]. Asymetryczne i symetryczne drgania prawie komplanarnej grupy nitrowej w EN5MPO pojawiają się przy około 20 – 30 cm⁻¹ niższych liczbach falowych niż drgania wychylonej grupy w EN3MPO [**11H**]. Najwyższe wartości liczb falowych $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ zaobserwowałam w AANP (1580 – 1581 cm⁻¹) [**3H**], a najniższe w EN5MPO i PNMP (1506 – 1500 cm⁻¹) [**9H**]. W metylowych pochodnych 5-nitro-2-pirydynotyonu odnotowałam nieznaczny wpływ miejsca podstawienia grupy metylowej na wartość liczby falowej drgań $\nu_s(\text{NO}_2)$. Najwyższe liczby falowe odnotowałam dla 3MPT (1354 (1354 cm⁻¹)), niższe dla 4MPT (142 (1343 cm⁻¹)) i najniższe dla 6MPT (1335 (1331 cm⁻¹)) [**8H**].

Generalnie, wszystkie badane nitrowe pochodne wykazują charakterystyczne pasma drgań w typowych obszarach: $\nu_{as}(\text{NO}_2) = 1570 - 1500 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{NO}_2) = 1350 - 1305 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NO}_2) = 850 - 795 \text{ cm}^{-1}$; $\omega(\text{NO}_2) = 769 - 689 \text{ cm}^{-1}$; $\rho(\text{NO}_2) = 586 - 545 \text{ cm}^{-1}$; $\tau(\text{NO}_2) = 80 -$

52 cm⁻¹. Drgania grupy nitrowej są zazwyczaj sprzężone z innymi tj. z drganiami pierścienia pirydynowego, wodorów pierścieniowych, grupy N-tlenkowej. Mimo iż w obliczeniach PED pojawiają się często przy kilku liczbach falowych ze zmiennymi udziałami procentowymi, to liczby falowe drgań, w których ten udział jest znaczny dobrze zgadzają się z eksperymentem. Rysunek 14 przedstawia zależność obserwowanych liczb falowych w stosunku do obliczonych drgań $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ i $\nu_s(\text{NO}_2)$.



Rys. 14 Zależność obliczonych i obserwowanych liczb falowych $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ i $\nu_s(\text{NO}_2)$ w widmach \blacklozenge - IR oraz \blacktriangledown RS w pochodnych pirydyny i jej N-tlenku.

Wartości obliczonych liczb falowych asymetrycznych drgań rozciągających grupę NO_2 wykazują znacznie lepszą zgodność z obserwowanymi niż drgania symetryczne.

Grupa tionowa

W trzech metylowych pochodnych 5-nitro-2-pirydynionu zachodziła potrzeba określenia właściwego tautomeru [8H]. Na podstawie analizy widm w podczerwieni i Ramana oraz obliczeń kwantowo chemicznych wykonanych zarówno dla tiolowego jak i tionowego tautomeru, ustaliłam iż w tej grupie związków preferowaną formą tautomeryczną jest forma tionowa. Atom siarki grupy tionowej jest zaangażowany w wiązania wodorowe typu $\text{NH}\cdots\text{S}$, natomiast obliczenia wykonaliśmy dla izolowanej cząsteczki, stąd znaczne odchylenia pomiędzy wartościami obliczonych i eksperymentalnych liczb falowych drgań. Drgania rozciągające $\nu(\text{C}=\text{S})$ pojawiają się w obliczeniach ze zmiennym udziałem (10 – 14%) przy 1213, 1164 i 1081 cm⁻¹ i znajdują swój odpowiednik w szerokich pasmach widm eksperymentalnych przy 1092 – 1070 cm⁻¹. Znaczne przesunięcie w kierunku wyższych liczb falowych zaobserwowałam dla drgań zginających poza płaszczyznę $\gamma(\text{C}=\text{S})$, występujących w formie szerokiego pasma o średniej intensywności przy 730 – 750 cm⁻¹. W obliczeniach

drgania te występują (z 13 – 22% udziałem) wraz z drganiami pierścienia pirydynowego i grupy nitrowej przy 717, 697 i 703 cm^{-1} .

Pierścień pirydynowy

Drgania pierścienia pirydynowego i atomów wodoru przyłączonych do pierścienia są dobrze udokumentowane w literaturze [53,55,81,82]. Charakterystyczne drgania pierścienia pirydyny to: rozciągające wiązanie C-H występujące przy 3100 – 3000 cm^{-1} , zginające w płaszczyźnie przy 1300 – 1000 cm^{-1} i zginające poza płaszczyznę przy 900 – 650 cm^{-1} . W 2-N-etyloaminowych pochodnych: EN5MP [**12H**], EN3MPO, EN5MPO [**11H**] i ENPO [33], w PNMP [**9H**], metylowych pochodnych 5-nitropyridynotioń [8H] i pochodnych triazolopyridyny [5H] pasma drgań wiązania C-H występują w typowych regionach: (3118 – 3046 cm^{-1}), (1294 – 1188 cm^{-1}) oraz (920 – 856 cm^{-1}) i odbiegają od wartości teoretycznych zaledwie o kilka do kilkunastu cm^{-1} . Podobną zgodność zaobserwowałam dla drgań wiązania C-H w solach pirydyniowych [**6H**, **7H**, **10H**].

Drugim rodzajem charakterystycznych drgań pierścienia pirydynowego są drgania C-C i C-N szkieletu pierścienia. Te z nich, które nie są wrażliwe na podstawniki leżą w typowych zakresach i również, jak drgania C-H, są dobrze przewidywane przez obliczenia kwantowo chemiczne. Pierwsze pasma drgań rozciągających pierścień pirydynowy, pojawiające się przy 1636 – 1633 (1642); 1631 – 1627 (1627) i 1603 – 1590 (1601) cm^{-1} , są wrażliwe na sprzężenia w pierścieniu [**11H**, **12H**]. W EN5MPO i EN5MP, gdzie te sprzężenia są większe niż w EN3MPO pojawiają się one przy wyższych liczbach falowych (1636 - 1627 cm^{-1}) a wartości obliczone, podane w nawiasach, są bardzo zbliżone.

Pasma pierścieniowych drgań rozciągających pojawiają się w widmach IR i Ramana w regionach 1640 – 1590, 1580 – 1550, 1510 – 1470 cm^{-1} i są w dobrej zgodności z obliczonymi wartościami liczb falowych. W obszarze 1450 – 1150 cm^{-1} oprócz drgań pierścieniowych pojawiają się drgania zginające $\delta(\text{C-H})$ w płaszczyźnie, tak samo dobrze przewidywane przez stosowane metody obliczeniowe. Generalnie można stwierdzić, że stosowane metody obliczeniowe doskonale określają położenie pasm drgań pierścieniowych w widmach IR i Ramana wszystkich przedstawionych w cyklu publikacji pochodnych pirydyny, jej N-tlenku i soli pirydyniowych.

Wiązanie wodorowe

Liczby falowe drgań wiązań biorących udział w wiązaniach wodorowych typu $\text{NH}\cdots\text{N}$, $\text{NH}\cdots\text{O}$ jak również $\text{NH}\cdots\text{S}$ znacznie odbiegają od wartości obliczonych, jeśli

obliczana metodami kwantowo chemicznymi cząsteczka jest izolowana, bez jakichkolwiek oddziaływań typu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Teoretyczne liczby falowe drgań rozciągających wiązanie N-H grupy aminowej w cząsteczkach 5MTP, 6MTP i 7MTP pojawiają się w regionie 3487 – 3526 cm^{-1} i znacznie różnią się od obserwowanych przy 3116 – 3188 cm^{-1} [5H]. W obliczeniach częstości drgań pojedynczej cząsteczki ACPS_e, znajdujemy dwie wartości liczb falowych drgania rozciągającego grupę aminową (3545 i 3175 cm^{-1}) [7H]. Pierwsze z nich odpowiada liczbie falowej „wolnej” grupy aminowej, drugie zaś zaangażowanej w wiązanie wodorowe. Obliczeniowe metody kwantowo chemiczne uwzględniają natomiast wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. W EN5MPO i EN3MPO wartości obliczonych i obserwowanych liczb falowych drgań rozciągających wiązanie N-H, którego atom wodoru zaangażowany jest w tworzenie wiązania wodorowego z tlenem grupy N-tlenkowej, wynoszą odpowiednio: 3367→3338 i 3305→3225 cm^{-1} [11H]. Różnice pomiędzy nimi wahają się pomiędzy 30 – 80 cm^{-1} .

W EN5MP wykonałam obliczenia optymalizacji i częstości drgań zarówno dla izolowanej jak i połączonego podwójnym wiązaniem wodorowym typu N_A-H...N_P dimeru [12H]. Do obliczeń dimerów poszerzyłam funkcję bazy o tzw. funkcję dyfuzyjną oznaczaną w bazach Pople’a symbolem „+”. Funkcje dyfuzyjne dobrze opisują funkcje falowe na większych odległościach, takich jak oddziaływania van der Waals’a lub wiązania wodorowe. Porównanie wyników obliczeń wykonanych dla monomeru i dimeru EN5MP wyraźnie wskazuje lepszą zgodność obliczeń dimeru z eksperymentem. Różnica pomiędzy wartością eksperymentalną i obliczoną liczbą falową drgania $\nu(\text{N}_A\text{-H})_{\text{HB}}$ wynosiła odpowiednio 200 i 20 cm^{-1} dla monomeru i dimeru. W obliczeniach dimeru pojawia się również liczba falowa odpowiadająca rozciągającemu drganiu wiązania wodorowego $\nu(\text{H}\cdots\text{N})$.

H. Wpływ podstawników na symetryczne drganie

Pasma symetrycznego drgania pierścienia pirydyny pojawiają się w widmie IR przy 992 i 1031 cm^{-1} [82]. Powszechnie wiadomo, że pasmo symetrycznego, rozciągającego drgania pierścienia benzenowego ulega przesunięciu, gdy do pierścienia przyłączone są podstawniki. Wartość tego przesunięcia uzależniona jest od liczby podstawników, położenia względem siebie oraz od masy tych podstawników [75]. Tabeli 5 przedstawia teoretyczne wartości liczb

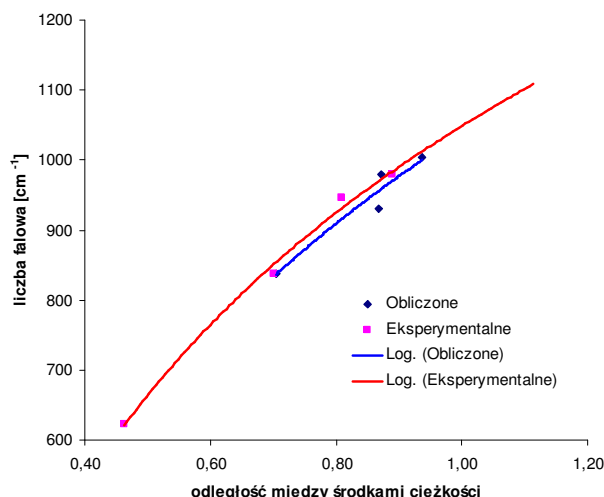
falowych drgania „breathing” pierścienia pirydynowego i odpowiadających im pasm w widmach eksperymentalnych kilku wybranych połączeń.

Tabela 5. Obliczone i eksperymentalne wartości liczb falowych oddychającego drgania pierścienia pirydynowego w wybranych pochodnych pirydyny i N-tlenku pirydyny.

Związek	obliczona liczba falowa	eksperymentalna liczba falowa
pirydyna		992 i 1031 ^a
APBS	857	857
ACPSe	845	853
ENPO	930	838
EN3MPO	1004	946
EN5MPO	838	623
EN5MP	979	979
HCNP	651	672

Na podstawie [82]

Wybrałam cztery związki: ENPO, EN3MPO, EN5MPO i EN5MP, charakteryzujące się występowaniem grupy nitrowej w pozycji 4 i grupy etyloaminowej w pozycji 2 pierścienia pirydynowego, zmiennym usytuowaniem lub brakiem grupy metylowej (pozycja 3 lub 5) oraz tlenu N-tlenkowego. W analizowanych związkach na skutek zmian struktury związanej z przesunięciami lub usuwaniem podstawników przesunięciu ulegał też ich środek ciężkości. Symetryczne, tzw. "oddychające" drganie pierścienia pirydynowego podobnie jak drganie pierścienia benzenowego, jest silnie uzależnione od występowania, wielkości i wzajemnego usytuowania w nim podstawników. W oparciu o wyniki własne i dane literaturowe, podjęłam próbę znalezienia zależności wartości liczby falowej rozciągającego drgania „breathing” pierścienia pirydynowego od położenia środka ciężkości molekuly, a dokładniej od jego przesunięcia w stosunku do niepodstawionej pirydyny. Rzeczywiste środki ciężkości wybranych cząsteczek obliczyłam na podstawie współrzędnych atomów wyznaczonych w pomiarach XRD, a do określenia środków ciężkości teoretycznych molekuł wykorzystałam dane z optymalizacji ich struktury. Wyniki przedstawiłam na Rys. 15. Odległość między środkami na osi X odnosi się do przesunięcia środka ciężkości podstawionej pochodnej w stosunku do niepodstawionej pirydyny.



Rys.15. Zależność liczby falowej drgania „breathing” w wybranych pochodnych pirydyny od przesunięcia ich środka ciężkości w stosunku do środka ciężkości pirydyny.

Zarówno dla eksperymentalnych jak i dla teoretycznie obliczonych struktur cząsteczek oraz liczb falowych drgania oddychającego pierścienia pirydynowego otrzymałam logarytmiczne zależności (Rys. 15).

Podsumowanie

Analizując wyniki badań przeprowadzonych w ramach prac poddawanych pod ocenę w procesie habilitacyjnym, za najważniejsze osiągnięcia należy uznać:

- Opracowanie unikalnych metod syntezy szeregu nowych pochodnych pirydyny i zmodyfikowanie opisanych wcześniej oraz zsyntezowanie następujących związków:
N-tlenek 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny, N-tlenek 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny i ich 2N-metyloaminowe analogi oraz odtlenione pochodne, N-tlenek 2-N-metyloamino-3-metylopirydyny i jego izomery z grupą metylową w pozycji 4, 5 lub 6, 2-N-etyloamino-3-metylo-5-nitropirydyna, 2-N-etyloamino-5-metylo-3-nitropirydyna, ich 2-N-metyloaminowe analogi.
2-Tionowe pochodne: 3-metylo-5-nitro-2-pirydynotion, 4-metylo-5-nitro-2-pirydynotion oraz 6-metylo-5-nitro-2-pirydynotion.
- Opracowanie i opisanie po raz pierwszy w literaturze światowej struktur krystalograficznych następujących pochodnych pirydyny i jej N-tlenku:
N-tlenku 2-N-etyloamino-4-nitropirydyny, N-tlenku 2-N-etyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny, N-tlenku 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny, 2-N-etyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny, 2-piperydylo-5-nitro-6-metylopirydyny, wodoroselenianu 2-

amino-5-chloropirydynioego, 4-hydroksybenzenosulfonianu 2-aminopirydynioego, trifluorooctanu 2-amino-4-metylo-3-nitropirydynioego

Struktury tych związków zostały wprowadzone do bazy danych struktur związków organicznych.

3. W oparciu o badania spektroskopowe IR i Ramana opracowano kryterium określania form tautomerycznych dla:

- Metylowych pochodnych 1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyny. Na podstawie widm IR i Ramana oraz obliczeń kwantowo chemicznych stwierdzono, że 5-metylo-1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyna i 7-metylo-1,2,3-triazolo[4,5-b]pirydyna występują w formie tautomeru 3H, natomiast izomer z grupą metylową w pozycji 6 pierścienia pirydynowego występuje w formie mieszaniny tautomerów 1H i 3H. Za kryterium przypisania odpowiednich form tautomerycznych przyjęto drgania rozciągające pierścienia pirydynowego (P), pierścienia triazolowego (T) oraz oddychającego obu pierścieni (P+T), dla których zaobserwowano największe różnice pomiędzy liczbami falowymi zmierzonymi dla 1H-triazolo[4,5-b]pirydyny i obliczonymi dla jego 3H tautomeru. Zaobserwowano również, że pewne pasma drgań pojawiające się w 1H-tautomerach nie występują w 3H-formach lub są znacznie przesunięte. Nastęstwo energetyczne pasm takich drgań, także może stanowić kryterium spektroskopowe identyfikacji struktury tautomerycznej badanego materiału z grupy triazolopirydyn.
- Metylowych pochodnych 5-nitro-2-pirydynotionów. W oparciu o porównanie obliczeń kwantowo chemicznych wykonanych dla 3-, 4-, i 6-metylowych pochodnych 5-nitro-2-tiolopirydyny i ich tautomerycznych form tionowych z eksperymentalnymi widmami IR i Ramana ustalono, że badane związki występują w formie tionów. Potwierdzeniem tionowej budowy badanych połączeń są pojawiające się w widmach pasma odpowiadające drganiom ν (C=S), δ (C=S) i γ (C=S).

4. Dla wszystkich omawianych w tym opracowaniu związków podano charakterystyki oscylacyjne wiązań wodorowych typu N-H...N, N-H...O, N-H...S i O-H...O. Oszacowano siłę tych wiązań. Stwierdzono, że oddziaływania typu C-H...O, których istnienie było potwierdzone badaniami rentgenograficznymi nie znajdują wyraźnego odzwierciedlenia w widmach IR i Ramana badanych związków, mierzonych w temperaturze pokojowej. W widmach IR i Ramana nie zaobserwowano przesunięć liczb falowych drgań

rozciągających wiązań oddziałujących ze sobą grup: metylowej i nitrowej. Zaangażowanie wodoru grupy aminowej w wiązaniu wodorowym powoduje znaczne przesunięcie liczb falowych drgań rozciągających w kierunku niższych, a drgań zginających poza płaszczyznę w kierunku wyższych liczb falowych oraz poszerzenie pasm odpowiadających za te drgania. Wiązania wodorowe typu $\text{NH}\cdots\text{N}$ i $\text{NH}\cdots\text{O}$ sklasyfikowano jako średnio silne. W widmach badanych soli pirydyniowych pojawiają się dodatkowo pasma drgania wiązania wodorowego utworzonego pomiędzy wodorem pirydyniowym i tlenem anionu odpowiedniego kwasu ($\text{N}_\text{P}\text{H}\cdots\text{O}$), leżące przy niższych liczbach falowych $3235 - 3171 \text{ cm}^{-1}$, a dla PTA nawet przy $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Na podstawie obliczeń kwantowo chemicznych przypisano liczby falowe drganiom rozciągającym wiązania wodorowe $\nu(\text{H}\cdots\text{O})$ i $\nu(\text{H}\cdots\text{N})$.

5. Po raz pierwszy, na podstawie wykonanych pomiarów DSC oraz analizy zależności temperaturowych widma IR i Ramana, opisano mechanizmy przemian fazowych w kryształach: 2-piperdylo-5-nitro-6-metylopirydyny (PNMP) i trifluorooctanu 2-amino-4-nitropirydyniowego (PTA). Stwierdzono, że w obydwu pochodnych zachodzi przemiana fazowa typu porządek - nieporządek, która w PTA związana jest w rotacją grupy CF_3 anionu trifluorooctowego i grupy nitrowej kationu 2-amino-4-nitropirydyniowego, a w PNPM z rotacją pierścienia piperdydynowego. Pojawiające się rozszczepienia i przesunięcia pasm w widmach IR i Ramana zmierzonych w pobliżu temperatury przejścia fazowego, są głównie związane z drganiami rotujących fragmentów cząsteczek.
6. Na podstawie wykonanych pomiarów spolaryzowanych widm spontanicznego rozproszenia Ramana dla kryształu adamantyloamino-5-nitropirydyny określono naturę oraz symetrię drgania rozciągającego połączonych ze sobą za pośrednictwem wiązania aminowego ($\phi_\text{P} - \text{NH} - \phi_\text{A}$) pierścieni adamantylowego i pirydynowego. Odpowiadający mu fonon $\omega_{\text{SRS}} = 1280 \text{ cm}^{-1}$ okazał się modem promującym efekt wymuszonego rozproszenia Ramana tego kryształu.
7. Zastosowanie kwantowo chemicznych metod obliczeniowych pozwoliło na kompletne przypisanie drgań normalnych w widmach IR i Ramana wszystkich opisywanych połączeń. Obliczone liczby falowe drgań były pomocne przy rozstrzygnięciu form tautomerycznych tionowych i triazolowych pochodnych.
8. Do optymalizacji struktury i obliczenia liczb falowych drgań w widmach IR i Ramana dla dimerów EN5MP oraz PTA wykorzystano dane rentgenograficzne, uzyskując znaczną

poprawę pomiędzy eksperymentalnymi i obliczonymi liczbami falowymi drgań wiązań zaangażowanych w tworzenie wiązań wodorowych. Różnica pomiędzy eksperymentalnymi i obliczonymi dla monomeru i dimeru liczbami falowymi drgania $\nu(\text{N-H})_{\text{HB}}$ zmniejszyła się z około 200 do 20 cm^{-1} .

9. Zmierzono widma UV/VIS i widma luminescencyjne oraz obliczono stany singletowe i trypletowe dla metylo- i etyloaminowych pochodnych 4-nitropikolin i ich N-tlenków. Zmierzony dla EN5MP czas życia okazał się bardzo krótki, a intensywność fluorescencji bardzo mała z powodu efektywnego przejścia interkombinacyjnego $S_1 \rightarrow T_1$. Na podstawie porównania obliczonych i eksperymentalnych stanów energetycznych metyloaminowych pochodnych wyciągnięto wniosek, że grupa metyloaminowa może ulegać rotacji na łączącym ją z pierścieniem wiązaniu C-N.
10. Na podstawie widm UV/VIS dla 3-, 4-, lub 5-nitrowych pochodnych 2-N-metyloaminopikoliny-3 i pikoliny-5, zmierzonych w stanie stałym oraz w rozpuszczalnikach o różnej polarności, analizowano wpływ efektu rozpuszczalnikowego na właściwości elektronowe. Pasma widma UV/VIS 2-N-metyloamino-5-metylo-3-nitropyridyny z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym są najmniej wrażliwe na zmianę polarności rozpuszczalnika.
11. Zastosowanie wielu metod fizykochemicznych (spektroskopia elektronowa absorpcyjna i emisyjna, spektroskopia IR i Ramana, rentgenograficzna analiza strukturalna) w połączeniu z wynikami obliczeń kwantowo chemicznych pozwoliło na uogólnienie wielu wniosków dotyczących właściwości strukturalnych i spektroskopowych dużej liczby pochodnych pirydyny z różnorodnymi chromoforami. Wykazano dużą rolę wiązań wodorowych w kształtowaniu ich właściwości fizycznych i chemicznych.

Literatura

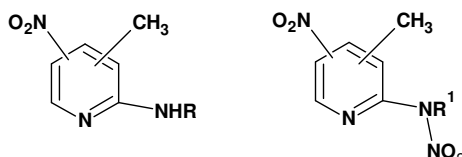
- [1] Tomaru S., Matsumoto S., Kurihara T., Suzuki H., Oobara N., Kaino T., *Appl. Phys. Lett.*, 58 (1991) 2583,
[2] Kaneko C., Yamada S., Yokoe I., Hata N., Ubata Y., *Tetrahedron Lett.*, 39 (1966) 4729,
[3] Kaneko C., Yokoe I., Yamada S., *Tetrahedron Lett.*, 40 (1967) 775,
[4] Hata N., Okutsu E., Tanaka I., *Bull. Chem. Soc. Jpn* 41 (1968) 1769,
[5] Ono I., Hata N., *Bull. Chem. Soc. Jpn* 45 (1972) 2951,
[6] Kaminskii A.A., Kaino T., Taima T., Yukoo A., Ueda K., Takaichi K., Hulliger J., Eichler H.J., Hanuza J., Fernandez J., Balda R., Mączka M., Gad G.M.A., *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L603,
[7] Zyss J., Chemla J.D.C., Nicoud J.F., *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4800,
[8] Hayes C., Katz M.A., Davane J.G., Hsieh J.T.C., Wolfe F.D.L., Potter P.J., Blight A.R., *J. Clin. Pharmacol.* 43 (2003) 379,
[9] Zhang Z.Y., Liu Y., Yang S.Y., *Pharmaceutica Sinica* 26 (1991) 809,
[10] Santana L., Teijeira M., Uriarte E., Teran C., Andrei G., Snoeck R., Balzarini J., De Clercq E., *Nucleosides Nucleotides* 18 (1999) 733,
[11] Beek J.R., *Plant Growth Regulating Triazoles*, EP 0227284A1, 1987-01-07,
[12] He H.W., Meng L.P., Hu L.M., Liu Z.J., *China J. Pest. Sci.* 4(2002) 14,
[13] Mukaiyama T., Matsuda R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 1271,
[14] Block E., Ofori-Okai G., Kang H., Wu J., Zubieta J., *Inorg. Chim. Acta* 188 (1991) 7,
[15] Wen T.B., Zheng Y., Hong S.J., Wu D.X., Liu Q.T., Kang B.S., Wu B.M., Mak T.C.W. *Polyhedron* 16 (1997) 369,
[16] Desiraju G.R., *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, vol. 54, Elsevier, New York, Amsterdam, 1989,
[17] Czarnecki P., Nawrocik W., Pająk Z., Wąsicki J. *Phys Condens. Matter* 6 (1994) 4955,
[18] GAUSSIAN 98W second ed., Gaussian Inc., Carnegie Office Park, Pittsburgh, USA, 1999 and GAUSSIAN 03W Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003,
[19] Nowak M., Łapiński L., BALGA, Komputer Program for PED Calculations, Private written,
[20] Jamróz M.H., *Vibrational Energy Distribution Analysis, VEDA 4*, computer program for PED calculations; Warszawa 2004, Poland,
[21] Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Bogus J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2550,
[22] Szczeńśniak M.M., Maślanka B., AniMol - Computer Program: Infrared and Raman spectroscopy Teaching Tool, Version 3.21, 1995-1997,
[23] Michalska D., RAIN (Raman Intensities), A Computer Program for Calculation of Raman Intensities from the Gaussian Outputs, Wrocław, University of Technology, Wrocław, 2002,
[24] Gelert R.W., Hsu I-N. *Acta Crystallogr. C* 44 (1988) 311,
[25] Odabassoğlu M., Büyükgünör O., Lönnecke P., *Acta Crystallogr. C* 59 (2003) 51,
[26] Janczak J., Perpetuom J., *Acta Crystallogr. C* 57 (2001) 873,
[27] Aakeröy C.B., Beatty A. M., Nieuwenhuyzen M., Zou M., *J. Mater. Chem.*, 8(6) (1998) 1385,
[28] Destro R., Pilati T., Simonetta M., *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2883,
[29] Nicoud J.F., Masse R., Bourgogne C., Evans C., *J. Mater. Chem.*, 7(1) (1997) 35,
[30] Le Fur Y., Masse R., Nicoud J.F., *New. J. Chem.*, (1998) 159,
[31] Koshima H., Miyamoto H., Yagi I., Uosaki K., *Cryst. Growth Des.*, 4(4) (2004) 807,
[32] Panunto T.W., Urbańczyk-Lipkowska Z., Johnson R., Etter M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7786,
[33] Lorenc E., Mączka M., Hermanowicz K., Waśkowska A., Puszko A., Hanuza J., *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 195,
[34] Ban-Oganowska H., Hanuza J., Mączka M., Waśkowska A., van der Maas J.H., Oganowski W., Talik Z., *Vib. Spectrosc.* 26 (2001) 83,
[35] Hanuza J., Michalski J., Mączka M., Waśkowska A., Talik Z., van der Maas J.H., *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 229,
[36] Lorenc J., Puszko A., *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 5 (1998) 652,
[37] Lorenc J., Puszko A., *Chem. Pap.* 52 (6) (1998) 756,
[38] Calapietro M., Dominikano A., Manciante C., Portalone G., *Z. Naturforsch. Teil B* 37 (1982) 1309,
[39] Lough A.J., Wheatley P.S., Ferguson G., Glidwell C., *Acta Crystallogr. B* 56 (2000) 261,
[40] Cowan J.A., Howard J.A.K., McIntre G.J., Lo S.M.-F., Williams I.D., *Acta Crystallogr. B* 59 (2003) 794,
[41] Xue D.F., Zhang S.Y., *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1321,
[42] Xue D.F., Ratajczak H., *Chem. Phys. Lett.* 371 (2003) 601,
[43] Allen H.F., Konnerd O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1987) 1,
[44] *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. C. Table 9.5.1.1, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1992, pp. 685-706,

- [45] Rozenberg M., Shoham G., Reva I., Fausto R., *Spectrochim. Acta* 60 (2004) 463,
[46] Pimental G.C., McClellan A.L., *The hydrogen Bond*, Freeman San Francisco, 1960,
[47] Ratajczak H., Orvill-Thomas W.J., Rao C.N.R., *Chem. Phys.* 17 (1976) 197,
[48] Chao M., Schempp E., Rosenstein R.D., *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2922,
[49] Oszust J., Talik Z., Pietraszko A., Marchewka M.K., Baran J., *J. Mol. Struct.* 415 (1997) 53,
[50] Novak A., *Structure and Bonding* 18 (1974) 177,
[51] Oszust J., Baran J., Pietraszko A., Drozd M., *Polish J. Chem.* 83 (2009) 835,
[52] Yufit D.S., Turner M.J., Howard J.A.K., *Acta Crystallogr. E* 62 (2006) 1237,
[53] Wilberg K.M., Walters V.A., Wong K.N., Colson S.D., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 6067,
[54] Michalski J., Kucharska E., Wandas M., Hanuza J., Waškowska A., Mączka M., Talik Z., Olejniczak S., Potrzebowski M.J., *J. Mol. Struct.* 744-747 (2005) 377,
[55] Sokrates G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, (3rd edn), John Wiley & Sons, Chichester, 2001 and references therein,
[56] Lorenc J., Dymińska L., Talik Z., Hanuza J., Mączka M., Waškowska A. and Macalik L. *J. Raman Spectrosc.*, 39 (2008) 1,
[57] Dymińska L., Gągor, Talik Z., Lorenc J., Hanuza J., *Vibr. Spectrosc.* 57 (2011) 229,
[58] Vinogradov S.N., Linnell R.H., *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold; New York, 1971,
[59] Jeffrey G.A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1977,
[60] Schuster P., Zundel G., Sandorfy C., *The Hydrogen Bond Recent Developments in Theory and Experiment*. North-Holland: Amsterdam, New York, Oxford, 1976,
[61] Jalviste E., Treshchalov A., *Chem. Phys.* 172 (1993) 325,
[62] Bekiesz-Lewandowska B., Talik Z., *Ann. Soc. Chim. Pol.* 44 (1970) 69,
[63] Talik T., Talik Z., *Ann. Soc. Chim. Pol.* 43 (1969) 1667,
[64] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, (3rd edn.) Academic Press, New York, 1990, 371,
[65] Santhayanarayana D.N. *Vibrational Spectroscopy, Theory and Applications*, vol. 4. New Age International Publishers, New Delhi, 2004,
[66] Kirshnakumar V., Xavier R.J., *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 454,
[67] Abdullah H.I., El-Bermani M.F., *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 2659,
[68] Shunmugam R., Sathayana D.N., *Spectrochim. Acta A* 40 (1984) 757,
[69] Rai A.K., Singh R., Singh K.N., Singh V.B., *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 2659,
[70] Hart T. R., Aggarwal R. L., Lax B., *Phys. Rev. B* (1) 52 (1970) 638,
[71] Scalabrin A., Porto S.P.S., Vargas H., Lima C.A.S., Miranda L.C.M., *Solid State Commun.* 24 (1977) 291,
[72] Balkanski M., Wallis R.F., Haro E., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1928,
[73] Cui J. B., Amtmann K., Ristein J., Ley L., *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7929,
[74] Liu M. S., Bursill L. A., Praver S., Nugent K. W., *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3125,
[75] Versanyi, G. *Assignments for Vibrational Spectra of Seven Hundred Benzene Derivatives*, vol. 1-2, Adam Hilger, 1974,
[76] Kanesaka I., Kuwano K., Ishioka T., *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 283,
[77] Ohtani H., Kobayashi T., Suzuki K., Nagakura S., *Bull. Chem. Soc. Jpn* 53(1980) 43,
[78] Khalil O.S., Bach H.G., McGlynn S.P., *J. Mol. Struct.* 35 (1970) 455,
[79] Rusakowica R., Testa A., *Spectrochim. Acta A* 27 (1971) 787,
[80] Palafox M.A., Rastogi V.K., *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 411,
[81] Partal Urena F., Fernandez Gomez M., Lopez Gonzales J.J., Martinez Torres E. *Spectrochim. Acta A* 59 (2003) 2815,
[82] Katritzky A.R. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, 2 (1963) Academic Press, New York, London

4. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

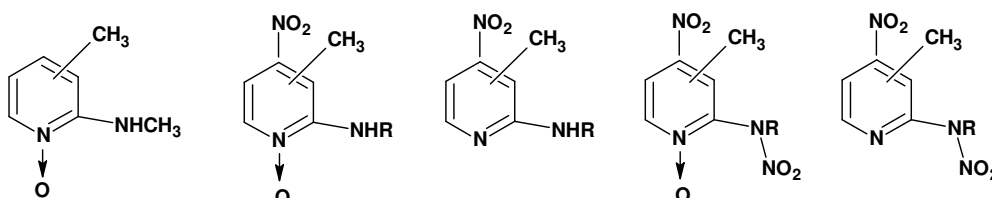
Moje zainteresowania naukowe w pierwszych latach pracy naukowej w Zakładzie Chemii Organicznej, ukierunkowane były na syntezę nowych związków - pochodnych pirydyny. Pierwsze publikacje dotyczyły głównie opisu syntezy tych związków. Po raz pierwszy została otrzymana przeze mnie dipikolinoilohydrazynę z kwasu 2-pirydynokarboksyłowego (kw. pikolinowego) i 2-chlorowco pirydyny (X = Cl, J i Br) [1].

W sferze moich zainteresowań znalazły się nitrowe pochodne 2-alkiloamino- i 2-fenylaminopikoliny oraz ich nitraminowe pochodne. Opracowałam i opisałam syntezę nieopublikowanych dotąd w literaturze fenyl-, metylo- i etyloaminowych pochodnych 3-metylo-5-nitropyridyny i 5-metylo-3-nitropyridyny. W reakcji nitrowania uzyskałam cztery kolejne produkty ze znitrowaną grupą 2-N-alkiloaminową. Fenylaminowe pochodne reagowały w odmienny sposób dając w wyniku 2-hydrazo pochodne [2].



gdzie $-\text{CH}_3 = [3 \text{ lub } 5]$, $-\text{NO}_2 = [5 \text{ lub } 3]$, $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5 \text{ lub } -\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1 = -\text{CH}_3 \text{ lub } -\text{C}_2\text{H}_5$

Otrzymane w reakcji nitrowania w niskiej temperaturze nitraminowe pochodne okazały się związkami wyjątkowo mało reaktywnymi, dlatego zsyntezowałam wg opracowanych przez siebie metod N-alkiloaminowe pochodne N-tlenku 3-metylo- i 5-metylopirydyny z grupą nitrową w pozycji 4 pierścienia pirydynowego lub bez grupy nitrowej. N-tlenki 2-N-alkiloamino-4-nitropikoliny-3 i pikoliny-5 stały się substratami do kolejnych przekształceń, w wyniku których otrzymałam 2-alkilonitraminowe pochodne N-tlenku 4-nitropikolin, a po reakcji odtlenienia odpowiednie 2-N-alkiloamino-4-nitro-3-metylo- i -5metylopirydyny [3].



gdzie $-\text{CH}_3 = [3 \text{ lub } 5]$, $\text{R} = -\text{CH}_3 \text{ lub } -\text{C}_2\text{H}_5$

Nitraminowe pochodne posłużyły do kolejnych syntez. W pracy doktorskiej przedstawiłam syntezę 32 nowych, nieopisanych dotąd w literaturze związków. Potwierdzeniem budowy otrzymanych połączeń były wyniki analiz elementarnych oraz widma IR i ^1H NMR. Zanalizowano wpływ właściwości i miejsca podstawników w pierścieniu pirydynowym na wartość przesunięcia chemicznego [4].

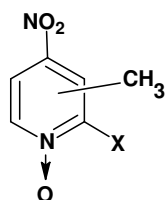
Zbadałam widma UV/VIS 2-N-alkiloamino-4-nitro-3-metylo- i -5-metylopirydyny, ich nitraminowych pochodnych oraz analogów N-tlenkowych [5,6]. Zaobserwowałam większą intensywność pasm w widmach N-tlenkowych pochodnych w stosunku do ich macierzystych zasad, związaną z wyższym efektem sprzężenia pomiędzy grupą nitrową w pozycji 4 i grupą

N-tlenkową niż w pochodnych pirydyny pomiędzy grupą nitrową i pierścieniowym atomem azotu. Znaczny steryczny efekt *orto* w N-tlenkach 2-N-alkilonitramino-4-nitropirydyny wpływa na zmniejszenie intensywności pasm widma UV na skutek zmniejszenia sprzężenia pomiędzy grupą alkilonitraminową i metylową. Zastąpienie silnie elektrono-donorowego podstawnika 2-N-alkiloaminowego podstawnikiem 2-N-alkilonitraminowym skutkuje zmianą kształtu widma UV, wzrostem intensywności i przesunięciem pasma CT w kierunku fioletu, co wynika z konkurencyjnego akceptorowego oddziaływania obu grup: nitrowej i alkilonitraminowej.

Wykonano obliczenia stanów elektronowych metodą INDO a wyniki porównano z eksperymentem. Na podstawie obliczeń wyciągnięto wniosek, że forma *syn* grupy alkiloaminowej dla wszystkich badanych związków jest energetycznie bardziej stabilna niż formy *anty* [6].

Różne usytuowanie i charakter podstawników powoduje różne oddziaływania między nimi. Te z kolei wywołują zmianę momentu dipolowego w izomerycznych połączeniach. Dlatego momenty dipolowe wybranych 2-N-metyloaminowych i 2-N-metylonitraminowych pochodnych pirydyny i ich N-tlenków zmierzono i obliczono stosując metody sumowania wektorów momentów grup i *ab initio*. Celem tych badań było oznaczenie nieaddytywności momentów dipolowych tych związków. Miarą tej nieaddytywności jest moment oddziaływania, stanowiący różnicę pomiędzy wartością eksperymentalną i obliczoną., że w obliczonych konformerach *cis* alkiloaminowych pochodnych obliczone momenty dipolowe są niższe niż w *trans*, co może wskazywać na tworzenie się wiązań wodorowych wewnątrz- lub międzycząsteczkowych [7].

Nieznacznie odbiegające tematyką były dwie pozostałe prace. Były one oparte na dziewięciu N-tlenkach 2-halogeno(Cl, Br lub I)-4-nitropikoliny-3(-5 i -6), które zsyntezowałam.



gdzie CH₃ = [3, 5 lub 6], X = [Cl, Br lub I]

Otrzymane wskutek protonowania kationy miareczkowano potencjometrycznie w celu wyznaczenia stałych dysocjacji kwasowej tych kationów [8]. Podjęto również próbę wyznaczenia stałych homokoniugacji kationowej tych kwasów kationowych ze sprzężonymi N-tlenkami w środowisku acetonitrylu, jednak w badanych układach N-tlenku 2-halo-4-

nitropikolin równowagi kationowe homokoniugacji albo nie występują, albo są tak małe, że nie można ich określić metodą potencjometryczną.

Dla tych związków wykonano również pomiary i obliczenia kwantowo chemiczne momentów dipolowych i molarnych stałych Kerna [9].

Prace po uzyskaniu stopnia doktora nie wchodzące do osiągnięcia.

Na ten okres działalności naukowej składają się trzy grupy tematyczne dotyczące:

- (I) poszukiwania nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach laserowych,
- (II) badania struktury pochodnych pirydyny i jej N-tlenków metodami spektroskopii NMR oraz,
- (III) badania struktury za pomocą spektroskopii IR i Ramana.

I

Bardzo ważnym kierunkiem badawczym ostatnich lat są poszukiwania nowych materiałów, które generują wymuszone rozpraszanie Ramana. Mogą one być wykorzystywane jako lasery Ramana, a ich zadaniem jest wytworzenie i wzmocnienie antystokesowskiego i stokesowskiego rozpraszania Ramana. Badania w tym zakresie prowadzone były przez międzynarodowe konsorcjum naukowe w ramach projektu „Lasery ramanowskie – nowe materiały optyki nieliniowej”. Uczestniczyłam w pracach tej grupy badawczej, a efektem tej współpracy zostało opublikowanych 6 prac z moim współautorstwem [10-15].

W zakresie tej tematyki badawczej uzyskano i zbadano szereg nowych materiałów przydatnych jako lasery Ramana: salol, 2-adamantyloamino-5-nitro-pirydynę, PbB_4O_7 , $Na_3Li(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_3Li(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O$ oraz serię pirogermanianów o wzorze $M'M'Ge_2O_7$, gdzie $M' = Sr, Ba$, a $M'' = Mg, Zn$. Za szczególnie ważne z grupy materiałów o potencjalnych zastosowaniach laserowych należy uznać szereg nowych połączeń z grupy pirogermanianów: $Sr_2MgGe_2O_7$, $Ba_2ZnGe_2O_7$ i $Sr_2ZnGe_2O_7$. Zmierzono ich spolaryzowane widma Ramana i wymuszonego efektu Ramana oraz opisano ich właściwości fononowe. Przeprowadzono eksperymenty generacji laserowej dla wszystkich wymienionych wyżej kryształów oraz wykazano przydatność ich i możliwość zastosowań technicznych jako przestrajalnych laserów ramanowskich. Na podkreślenie zasługuje fakt iż różnorodność badanych materiałów wynikała z faktu, iż efekty wymuszonego rozproszenia Ramana zachodzą z udziałem różnych modów promujących. Liczby falowe odpowiadających im

oscylacji pochodzą z różnych zakresów energii, co sprawia iż pozwala to przestrajać promieniowanie lasera pompującego o różne wartości liczb falowych. Dla wszystkich badanych kryształów modami promującymi wymuszone rozproszenie Ramana były mody symetrycznych drgań o wysokiej symetrii A_1 . Dla przykładu, mody promujące wymuszony efekt Ramana obserwuje się dla kryształu:

- Salolu: $\omega_{\text{SRS}} = 3097 \text{ cm}^{-1}$. Fonon ten odpowiada pełno-symetrycznym drganiom A_1 atomów wodoru pierścienia benzenowego: $\nu(\text{CH})$ [10].
- PbB_4O_7 : $\omega_{\text{SRS}} = 148 \text{ cm}^{-1}$, odpowiada translacjom $T'(\text{Pb}^{2+})$ jonów ołowiu o symetrii A_1 [11].
- 2-adamantylamino-5-nitropyridyny: $\omega_{\text{SRS}} = 1280 \text{ cm}^{-1}$, co odpowiada drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}_A\text{-N-C}_P)$. Związane są one z oscylacjami pierścieni adamantylu (A) i pirydyny (P) względem siebie. Są to drgania $\phi_P - \text{NH} - \phi_A$ o symetrii A_1 [12].
- $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\omega_{\text{SRS}} = 820 \text{ cm}^{-1}$, co odpowiada rozciągającym oscylacjom $\nu_1 = \nu_s(\text{SeO}_4)$ symetrycznych drgań rozciągających o symetrii A_1 tetraedru selenianowego [13].
- $\text{Na}_3\text{Li}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\omega_{\text{SRS}} = 868, 928, 1796, 286-$ i 3174 cm^{-1} . Pasma te odpowiadają symetrycznym drganiom $\nu_1 = \nu_s(\text{MoO}_4)$ i asymetrycznym $\nu_3 = \nu_{\text{as}}(\text{MoO}_4)$ oraz modom kombinacyjnych z ich udziałem [14].
- $\text{M}'\text{M}'\text{Ge}_2\text{O}_7$: $\omega_{\text{SRS}} = 770 - 780 \text{ cm}^{-1}$. W efekcie wymuszonego rozproszenia Ramana aktywne są fonony odpowiadające drganiom $\nu_s(\text{GeO}_3)$ o symetrii A_1 , w których biorą udział tetraedry dimeru Ge_2O_7 [15].

Liczby falowe modów uczestniczących w wymuszonym rozproszeniu Ramana w wymienionych wyżej materiałach obejmują cały zakres podczerwieni, od 148 cm^{-1} do 3097 cm^{-1} . Pozwala to na wykorzystanie tych kryształów do konwersji promieniowania pompującego o niezbędny dla danego eksperymentu interwał liczb falowych (Raman shifter) [10-15].

II

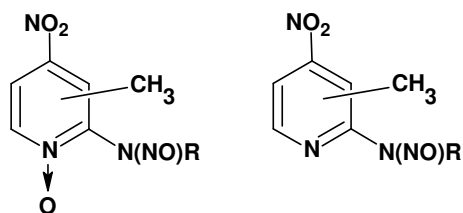
Z uwagi na zastosowania i biologiczną aktywność wielu pochodnych N-tlenku 4-nitropyridyny 2-N-akliloamino-4-nitro-3- lub 5-metylopyridyny i ich N-tlenki oraz ich nitraminowe i nitrozowa pochodne (28 nowych związków) zostały zbadane metodą spektroskopii ^1H , ^{13}C , i ^{15}N NMR [16-18].

Głównym celem tych badań było określenie przesunięć chemicznych, elektronowego oddziaływania grup N-O i NO₂, jak też wpływu pozostałych podstawników na to oddziaływanie.

W widmach ¹H NMR 2-N-metyloaminowych i 2-N-metylonitraminowych pochodnych 4-nitropikolin 3 i 5 oraz ich N-tlenków zaobserwowano, że przy N-utlenianiu pochodnych pirydynowych do odpowiednich N-tlenków zmiana przesunięcia chemicznego protonu aminowego jest mniejsza (0.48 ppm) dla 5-metylowej pochodnej niż dla 3-metylowej (0.71 ppm). Jest to spowodowane steryczną bliskością tlenu grupy N-tlenkowej i wodoru grupy aminowej i możliwością tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. To osłabia bowiem ekranowanie protonu i azotu aminowego. Obserwuje się również wzrost stałych sprzężenia ³J(H_α, H_β) od 4.5 – 5,4 do 7.1 – 7.7 Hz, co tłumaczy się większym sprzężeniem pomiędzy grupą N→O i 4-NO₂ w porównaniu do oddziaływania 4-NO₂ z azotem pierścienia pirydynowego [16].

Spektroskopia ¹⁵N NMR najwyraźniej pokazuje wpływ podstawników na komunikację pomiędzy grupą N→O i 4-NO₂. Wprowadzenie podstawnika w pozycję 2 jest czynnikiem znacznie bardziej wpływającym na przesunięcie chemiczne azotu pierścienia pirydynowego niż jego utlenienie. Zmiana przesunięcia chemicznego po znitrowaniu grupy etyloaminowej w 2-metyloamino-5-metylo-4-nitropirydynie wyniosła 36.8 ppm, podczas gdy N-utlenienie spowodowało zmianę zaledwie o 7.4 ppm. Oznacza to, że α-podstawnik jest bardziej znaczącym czynnikiem dla przesunięcia chemicznego azotu pierścieniowego (δ_N) niż jego N-utlenienie. Wprowadzenie do pierścienia pirydynowego podstawnika w pozycji *orto* do grupy N*O₂ powoduje zmniejszenie jej ekranowania. Ten efekt najczęściej tłumaczy się skręceniem tej grupy w stosunku do pierścienia pirydynowego. Najmniejsze przesunięcie chemiczne (δ(¹⁵N_{nitro})) zaobserwowano w widmie 2-N-metyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny [16].

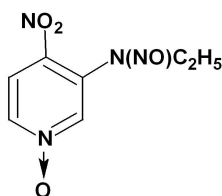
Do kolejnego projektu zsyntezowano 14 pochodnych: 2-N-alkilonitrozoamino-4-nitropikoliny-3, 5 lub 6 oraz ich N-tlenków [17]. W widmach ¹⁵N MNR, w trzech z nich: N-tlenkach 2-N-etylonitrozamino-4-nitropikoliny-3, -5 i -6 wykryto po dwie wartości przesunięć chemicznych azotu pierścieniowego i azotu grupy nitrozowej (δ(¹⁵N_{ring}) and (δ(¹⁵N_{nitroso}))). Uznano, że duże różnice w przesunięciach chemicznych tych atomów azotu pochodzą od dwóch konformerów badanych molekuł. Dla N-tlenku 2-N-etylonitrozoamino-3-metylo-4-nitropirydyny (2ENA3M4NPO) różnica przesunięć chemicznych Δδ(¹⁵N_{nitroso}) wynosi 7.6 ppm, a wzajemny stosunek obu konformerów 50:50.



gdzie R = [-CH₃, -C₂H₅]; CH₃ = [3, 5 lub 6]

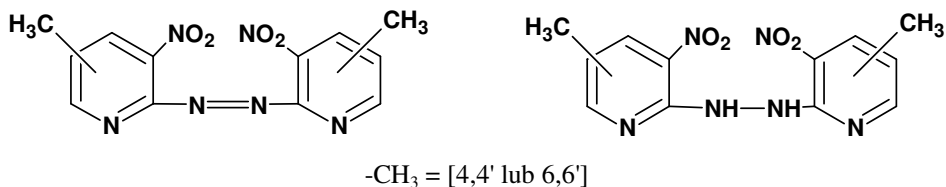
W widmie ¹H NMR w 2-N-etylonitrozoaminowych pochodnych również wykryto po dwa zestawy przesunięć chemicznych protonów grupy etylowej. Różnica przesunięć chemicznych protonów grupy -CH₂- w 2ENA3M4NPO była największa i wynosiła Δδ = 0.36 ppm. Ponieważ molekula jest sterycznie gęsto upakowana, inwersja azotu aminowego sp³ jest ograniczona, co czyni atom azotu chiralnym. W konsekwencji geminalne protony grupy -CH₂- są diastereotopowymi, wykazują różne przesunięcia chemiczne. Próba określenia energii bariery inwersji azotu, i temperatury koalescencji nie powiodła się z powodu rozkładu związku poniżej tej temperatur (~100 °C) [17].

Kontynuując temat inwersji atomu azotu grupy etylnitrozoaminowej zsyntezowano siedem kolejnych pochodnych z grupą N-alkiloaminową, N-alkilonitraminową i N-alkilonitrozoaminową w pozycji 3. N-tlenek 3-N-etylonitrozoamino-4-nitropyridyny (3ENA4NPO) w odróżnieniu od badanego wcześniej 2ENA3M4NPO, miał jedną pozycję *orto* wolną [18].



W N-tlenku 3-N-etylonitrozoamino-4-nitropyridyny (3ENA4NPO) również zaobserwowano ograniczoną inwersję azotu aminowego sp³, lecz tym razem próba określenia jej bariery energetycznej powiodła się. Zmierzona temperatura koalescencji dla 3ENA4NPO wynosiła 334 K, a bariera energetyczna inwersji 68.4 kJ/mol. W tych trzech projektach po raz pierwszy przypisano przesunięcia chemiczne 23 nowym związkom, zbadano elektronowe oddziaływania grup N-O i NO₂, oraz wpływ pozostałych podstawników na to oddziaływanie. Odkryto zjawisko ograniczonej inwersji atomu azotu aminowego i dla jednej z pochodnych określono jej barierę energetyczną [16-18].

Badaniami spektroskopowymi ¹H i ¹³C NMR objęte zostały izomeryczne 4,4'-dimetylo- (4M-a) i 6,6'-dimetylo-3,3'-dinitro-2,2'-azopirydyny (6M-a) oraz 4,4'-dimetylo- (4M-h) i 6,6'-dimetylo-3,3'-dinitro-2,2'-hydrazopirydyny (6M-h) [19].

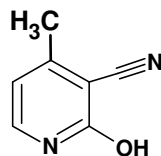


Projekt był kontynuacją wcześniejszych badań tych związków za pomocą spektroskopii w podczerwieni i Ramana. Wykonane zostały obliczenia metodą GIAO/B3LYP w bazach 6-311G, 6-311++G i 6-311G** dla obu odmian izomerycznych *cis* i *trans* oraz dla iminowej formy tautomerycznej hydrazo pochodnych. Obliczenia te sugerują planarne struktury *trans* konformerów badanych związków. Szczególnie duże rozbieżności pomiędzy obliczonymi i wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami przesunięć chemicznych zaobserwowano dla węgli połączonych z podstawnikami nitrowym, metylowym i z grupą azową. Elektrony tych grup są silnie sprzężone z pierścieniem pirydynowym tworząc zdelokalizowany, rezonansowy układ, w którym elektrono-donorowy efekt grupy azowej jest kompensowany przez elektrono-akceptorowy efekt grypy nitrowej i azotu pierścienia pirydynowego [19].

W hydrazo pochodnych odnotowano 7 sygnałów NMR dla 6M-h i 12 sygnałów dla 4M-h. Powodem tej różnicy może być *ortho* położenie grupy metylowej w stosunku do grupy nitrowej, która jak w wyżej omawianych związkach, może blokować rotację grupy nitrowej, wpływając jednocześnie na zdolność tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego pomiędzy tlenami grup nitrowych i wodorami mostka hydrazowego obu fragmentów cząsteczki. Występowanie nieznacznej zmiany przesunięć chemicznych δ_H protonów mostka hydrazowego w 6M-h, zmierzonych w rozpuszczalnikach o różnej polarności sugeruje, że tworzy się silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie. Znacznie większe zmiany przesunięcia chemicznego przy zmianie polarności rozpuszczalnika w 4M-h, związane są z tworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy rozpuszczalnikiem i rozpuszczoną substancją. Rzeczywista struktura obu pierścieni w związkach nie jest ekwiwalentna, mimo iż symetria i organizacja w obu fragmentach związków wskazywałaby na ich równoważność. Potwierdzeniem tej nieekwiwalentności są rozszczepienia i różnice przesunięć chemicznych, obserwowane dla prawie wszystkich atomów węgla (z wyjątkiem C-2 i C-2') [19].

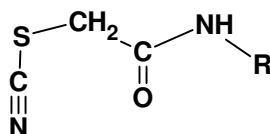
III

Struktura zsyntezowanej po raz pierwszy 2-hydroksy-3-cyjano-4-nitropirydyny (HCNP) została zbadana metodami XRD oraz spektroskopii IR i Ramana [20].



Oczekuje się, że otrzymany związek może stanowić aktywny fragment w konstrukcji hybrydowych materiałów, które często wykazują nieliniowe właściwości optyczne (NLO). HCNP krystalizuje w rombowym układzie z grupą przestrzenną $Pca2_1$. Strukturę kryształu tworzą dimery zbudowane z 2 nierównoważnych cząsteczek połączonych dwoma wiązaniami wodorowymi typu $\text{OH}\cdots\text{N}_p$, powstałymi wskutek oddziaływania wodorów grup hydroksylowych podstawionych w pozycji 2 pierścienia pirydynowego i pierścieniowych atomów azotu. W wyniku tworzą się wewnętrzne 8-członowe pierścienie. Obliczenia kwantowo chemiczne wykonano metodą B3LYP na poziomie 6-311G(d,p) wykorzystując dane z rentgenowskich pomiarów kryształu HCNP. Przeanalizowana została zależność temperaturowa widm zmierzonych w kilku temperaturach z zakresu od 290 do 8 K. Odmienność struktur cząsteczek tworzących dimery znajduje odzwierciedlenie w analizowanych widmach IR i Ramana, dla których obserwuje się pojawienie kilku nowych pasm, zwiększenie intensywności lub rozszczepienie na dwie składowe a w przypadku innych pasm wyraźne ich przesunięcie w temperaturze 8 K. Obliczenia dla dimeru, uwzględniające wiązania wodorowe, zdecydowanie zbliżają wartości liczb falowych drgań wiązań zaangażowanych w to oddziaływanie. Silne i bardzo szerokie kontury obserwowane są w widmie IR w charakterystycznych dla wiązania wodorowego zakresach: 2250 – 3400, 1250 – 1750 i 750 – 1250 cm^{-1} , a znaczne czerwone przesunięcie wskazuje na silny jego charakter. Teoretyczne wartości liczb falowych drgań wiązania OH wynoszą $\nu(\text{OH})_{\text{HB}} = 2875$ i 2754 ; $\delta(\text{OH})_{\text{HB}} = 1540, 1494$ i $1380 - 1415$; $\gamma(\text{OH})_{\text{HB}} = 910 - 965$ oraz $\nu(\text{OH}\cdots\text{N}_p) = 90 - 120 \text{ cm}^{-1}$. Zdolność HCNP do tworzenia silnie asymetrycznego kationu czyni go bardzo obiecującym związkiem w technologii materiałów hybrydowych [20].

N-alkiloamidy kwasu tiocyjanooctowego występują w wielu biologicznie czynnych związkach, dlatego na drodze zmodyfikowanej metody otrzymano cztery N-alkiloamidy kwasu tiocyjanooctowego różniące się długością łańcucha alkilowego [21].



O-TCA ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$), N-TCA ($\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$), D-TCA ($\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) i T-TCA ($\text{R} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$)

Obliczono teoretyczne struktury związków uwzględniając konformery *cis* i *trans*. Różnice energii pomiędzy tymi izomerami są rzędu 70 – 119 cm⁻¹, co może wskazywać na istnienie obu form w temperaturze pokojowej. Przesunięcie pasm drgań rozciągających $\nu(\text{NH})$ sugeruje występowanie wiązań wodorowych. Pasma tych drgań pojawiają się przy 3308 i 3341 cm⁻¹ dla N-TCA i T-TCA, natomiast w widmach O-TCA i D-TCA obserwuje się dublety przy 3303 + 3310 cm⁻¹ i 3304 + 3331 cm⁻¹. Podobne zachowanie zaobserwowano dla nadtonów pasma drgań $\delta(\text{CNH})$ i $\nu(\text{N} - \text{C})$ występującego w zakresie 3110 – 3070 cm⁻¹. Na podstawie przesunięcia II pasma amidowego w kierunku wyższych liczb falowych przy przejściu ze stanu stałego do roztworu, zaproponowano istnienie wiązań wodorowych pomiędzy wodorem grupy amidowej oraz atomami azotu i siarki grupy tiocyjanowej ($\text{NH}\cdots\text{N}_{\text{TC}}$ i $\text{NH}\cdots\text{S}_{\text{TC}}$) [21].

Pozostałe prace ze względu na podobieństwo tematyczne zostały omówione w autoreferacie.

Literatura

- [1] Talik T., Lorenc J., Pupin M., Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Technologia 255 (1984) 131,
- [2] Lorenc J., Talik Z., Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Technologia, 313 (1985) 133,
- [3] Lorenc J., Puszko A., Khim.Geterotsikl.Soedin. 5 (1998) 652,
- [4] Lorenc J., Puszko A., Talik Z., Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Technologia 3, 735 (1997) 35,
- [5] Lorenc J., Puszko A., Khim.Geterotsikl.Soedin. 6 (1998) 774,
- [6] Lorenc J., Puszko A., Chem. Papers 52(6) (1998) 756,
- [7] Pawełka Z., Lorenc J., Puszko A., J. Struct. Chem. 11(5) (2000) 307,
- [8] Kaczmarczyk E., Puszko A., Lorenc J., Chmurzyński L., Molecules, 4 (1999) 94,
- [9] Prezhdo V.V., Vaschenko E.V., Prezhdo O.V., Puszko A., Lorenc J., Zh. Obshch. Khim. 67(6) (1997) 1009,
- [10] Hanuza J., Szaśiadek W., Michalski J., Lorenc J., Mączka M., Kamiński A.A., Butashin A.V., Klapper H., Hulliger J., Mohamed Abudelrhman F.A., Vib. Spectrosc. 34 (2004) 253],
- [11] Lorenc J., Hanuza J., Mączka M., Kucharska E., Kamiński A., Kaino T., Kaima T., Yokoo A., Spectrochim. Acta A 61 (2005) 685,
- [12] Hanuza J., Mączka M., Lorenc J., Kaminski A.A., Becker P., Bohaty L., J. Raman Spectrosc. 39(3) (2008) 409,
- [13] Hanuza J., Mączka M., Lorenc J., Kaminski A.A., Bohaty L., Becker P., Spectrochim. Acta A 71 (2008) 68,
- [14] Hanuza J., Mączka M., Lorenc J., Kaminski A.A., Bohaty L. and Becker P., J. Raman Spectrosc. 41(4) (2010) 424.
- [15] Hanuza J., Mączka M., Ptak M. Lorenc J., Hermanowicz K., Becker P., Bohaty L. and Kaminski A.A, J. Raman Spectrosc. 42(6) (2011) 782,
- [16] Laihia K., Kolehmainen E., Kauppinen R., Lorenc J., Puszko A., Spectrochim. Acta A 58 (2002) 1425,
- [17] Laihia K., Puszko A., Kolehmainen E., Lorenc J., J. Mol. Struct. 831 (2007) 203,
- [18] Laihia K., Puszko A., Kolehmainen E., Lorenc J., J. Mol. Struct. 29 (2008) 371,
- [19] Wandas M., Kucharska E., Michalski J., Talik Z., Lorenc J., Hanuza J., J. Mol. Struct. 1004 (2011) 156,
- [20] Kucharska E., Szaśiadek W., Janczak J., Ban-Oganowska H., Lorenc J., Węgliński Z., Talik Z., Vib. Spectrosc. 53 (2) (2010) 189,
- [21] Kucharska E., Lorenc J., Szaśiadek W., Ban-Oganowska H., Talik Z., Hanuza J., Mączka M., J. Raman Spectrosc., 40 (2009) 2123,

02.07.2012 r.

Jadwiga Lorenc