

# Spektroskopia oscylacyjna związków makrocyklicznych z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym NH...N

Sylwester Gawinkowski

## Streszczenie

Celem niniejszej pracy było zrozumienie relacji pomiędzy strukturą geometryczną a oscylacyjną w elektronowym stanie podstawowym wybranych porfiryнопodobnych związków makrocyklicznych z podwójnym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym technikami spektroskopii oscylacyjnych i obliczeniowymi metodami chemii kwantowej. Jako obiekty badań wybrałem pochodne porfiryny, porficenu (konstytucyjnego izomeru porfiryny), oraz dibenzo[*b,h*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulenu. W takich układach molekularnych wiązania wodorowe stanowią centralną część makrocyklu - czworokątną wnękę z atomami azotu w jej narożach. Atomy wodoru wiązań wodorowych mogą być w konfiguracji *trans* (przy atomach azotu leżących na przekątnej czworokąta wnęki) lub w konfiguracji *cis* (przy atomach azotu stanowiących jeden bok wnęki).

Na podstawie porównania zmierzonych widm oscylacyjnych rozpraszania Ramana i absorpcji w podczerwieni z widmami symulowanymi na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych przypisałem konfigurację *trans* atomów wodoru wewnątrzcząsteczkowej wnęki dla 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-5,15-difenyloporfiryny, 2,3,7,8,12,13,17,18-oktaetylo-5,15-difenyloporfiryny, porficenu, dibenzo[*b,h*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulenu, 2,11-dimetylo-dibenzo[*b,h*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulenu oraz 1,3,10,12-tetrametylo-dibenzo[*b,h*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulenu. Dla porficenu i dibenzo[*b,h*][1,4,8,11]tetraaza[14]annulenu przypisałem niemal wszystkie drgania normalne do odpowiadających im pasm w widmach. Ponadto dla wszystkich zbadanych związków przypisałem pasma oscylacyjne odpowiadające drganiu rozciągającemu wiązania NH, będące indykatorem siły wiązania wodorowego. W przypadku porficenu, obliczenia kwantowo-chemiczne w przybliżeniu harmonicznym przewidywały położenie tego pasma przy około 2800 cm<sup>-1</sup> i wskazywały, iż pasmo to powinno być najintensywniejsze ze wszystkich w widmie absorpcji w podczerwieni, jednak nie zaobserwowano takiego pasma w tym zakresie spektralnym w zmierzonych widmach. Zainspirowany tą rozbieżnością przeprowadziłem pomiary widm nieelastycznego rozpraszania neutronów w funkcji temperatury, widm absorpcji w podczerwieni i rozpraszania Ramana w roztworach, niskotemperaturowych matrycach z gazów szlachetnych, oraz w kryształach w zależności od temperatury, dla trzech różnych izotopologów porficenu, jak również szereg obliczeń i symulacji widm oscylacyjnych metodami chemii kwantowej uwzględniających anharmoniczność. Przypisanie niemal wszystkich drgań w porficenie, łącznie z drganiem rozciągającym wiązania NH, uzyskałem poprzez zestawienie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi dotyczącymi rozdzielczych oscylacyjnie widm fluorescencji w niskotemperaturowych matrycach z gazów szlachetnych, ultrazimnych nanokropek helowych i z naddźwiękowych wiązek molekularnych, i porównanie z symulacjami numerycznymi z dynamiki molekularnej.

Jedną z użytych technik była też spektroskopia Ramana wzmocnionego na powierzchniach metali. Wzmocnienie sygnału ramanowskiego przez plazmony w nanostrukturach metalicznych okazało się na tyle duże, iż umożliwiło mi rejestrację widm z pojedynczych cząsteczek porficenu. Wykonując pomiary map przestrzennych widm na nanostrukturyzowanych powierzchniach złota dla równomolowej mieszaniny dwu izotopologów porficenu i obserwację ich czasowej ewolucji wykazałem, iż widma te pochodzą od pojedynczych cząsteczek.

Zgodnie z przewidywaniami zauważono, iż pasma odpowiadające tego typu drganiom znacznie różnią się położeniem dla różnych zbadanych związków. Zaproponowałem metodę numeryczną polegającą na obserwacji zmian strukturalnych i spektralnych, wyznaczonych kwantowo-chemicznie, spowodowanych systematyczną modyfikacją odległości między ciężkimi atomami biorącymi udział w tworzeniu wiązania wodorowego. W ten sposób przebadalem szereg pochodnych porfiryny, porficenu i tetraaza[14]annulenu, znacznie różniących się między sobą siłą wiązania wodorowego. W wyniku uzyskałem szereg zależności wiążących ze sobą parami parametry geometryczne (długości wiązań i kąty między nimi) i spektroskopowe (położenie pasm w widmach Ramana, absorpcji w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego). Poprawność przewidywań tej metody sprawdziłem na grupie kilkunastu związków porfiryńopodobnych o różnych wymiarach wnęk.