

**SILNE WIĄZANIA WODOROWE W KOMPLEKSACH
WYBRANYCH KWASÓW ORGANICZNYCH
Z TETRAMETYLOPIRAZYNĄ**

**STRONG HYDROGEN BONDS IN SELECTED
COMPLEXES OF ORGANIC ACIDS
WITH TERAMETHYLPYRAZINE**

Grażyna Bator, Lucjan Sobczyk

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: grazyna.bator@chem.uni.wroc.pl*

Abstract

1. Kwas chloranilowy (CLA) i kwas kwadratowy (H_2SQ) jako donory protonu w kompleksach organicznych
2. Struktury kompleksów tetrametylopirazyny z wybranymi protono-donorami
3. Widma oscylacyjne kompleksów
4. Dynamika grup metylowych w TMP; zastosowanie metod rozpra-szania neutronów

Piśmiennictwo cytowane



prof. dr hab. Grażyna Bator jest profesorem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Urodziła się 7 stycznia 1958 roku w Pleszewie. Studia na Wydziale Elektroniki Politechniki Wrocławskiej odbyła w latach 1976–1981. Doktorat pt. „Badanie dynamiki molekularnej alkoholi trzeciorzędowych metodami dielektrycznymi” napisała pod kierunkiem prof. Zbigniewa Malarskiego i obroniła w 1986 r. na Wydziale Chemii UWr. Po przedstawieniu w 2000 r. rozprawy habilitacyjnej „Badania przemian fazowych w halogenoantymonianach(III) alkiloamoniowych metodą relaksacji

dielektrycznej i widm w podczerwieni” uzyskała stopień doktora habilitowanego. Tytuł profesora uzyskała w 2007 roku. Odbyła staże naukowe w KULeuven w Belgii i w ZIBJ w Dubnej, FR. Jest współautorem 134 oryginalnych artykułów naukowych z dziedziny chemii materiałów, w szczególności własności elektrycznych ciał stałych i ferroelektryczności oraz mechanizmów przemian fazowych i dynamiki molekularnej w kryształach molekularno-jonowych. Wypromowała 2 doktorów. Jest kierownikiem specjalizacji „Chemia Materiałów dla Nowoczesnych Technologii” na Wydziale Chemii UWr.



prof. dr hab. Lucjan Sobczyk jest emerytowanym profesorem chemii fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego. Urodził się 4 sierpnia 1927 r. w Natalinie, studia chemiczne odbywał na Politechnice Wrocławskiej w latach 1946-1951, aspiranturę w Instytucie Precyzyjnej Technologii Chemicznej w Moskwie w latach 1951–1954. Habilitował się w 1962 r. Odbywał staże naukowe w Paryżu, Aberystwyth i Ljublanie. Jest autorem lub współautorem 24 książek i skryptów, 34 artykułów i 290 oryginalnych prac badawczych w dziedzinie struktury cząsteczek, oddziaływań międzycząsteczkowych (w szczególności

wiązania wodorowego), własności dielektrycznych cieczy i kryształów oraz przejść fazowych. Profesor Lucjan Sobczyk wypromował 22 doktorów, spośród których 12 habilitowało się a 9 uzyskało tytuł profesora nauk chemicznych. Jest współtwórcą Wrocławskiej Szkoły Chemii Fizycznej – od roku 1968 kieruje seminarium pt. „Dielektryczne i optyczne aspekty oddziaływań międzycząsteczkowych”. W 1976 r. został wybrany na członka Polskiej Akademii Nauk. Wyróżniony wieloma medalami i wysokimi odznaczeniami państwowymi. Pełnił wiele odpowiedzialnych funkcji na Uczelni i w organizacjach naukowych, w tym jako prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Został wyróżniony doktoratem *honoris causa* Uniwersytetu Leningradzkiego i Uniwersytetu Wrocławskiego a także tytułem *profesora honorowego* Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

ABSTRACT

In the present review our interest is focused on the hydrogen bonded complexes of tetramethylpyrazine (TMP) with strong proton donors, in particular with chloranilic (CLA) or squaric (H_2SQ) acid. The x-ray diffraction studies show that, depending on the proton donor, various assemblies with the acid are formed, e.g. the infinite $O-H\cdots N$ hydrogen bonded chains without proton transfer in the case of the complex with CLA. On the other hand with H_2SQ the assemblies of $[HSQ]_2^{2-}\cdot 2TMP\cdot H^+$ composition are created, in which the ionized HSQ^{-1} molecules are present in the form of dimers. These dimers are bound with the $TMP\cdot H^+$ cations on its both sides *via* the ${}^+N-H\cdots O^-$ hydrogen bonds. Picric acid forms with TMP the complex of the 2:1 composition with a double protonated TMP molecule. In the case of HI_3 acid the interesting units of the $(TMP\cdot H^+)_2\cdot TMP$ composition are formed, in which two $TMP\cdot H^+$ cations are coordinated with one TMP molecule through the ${}^+N-H\cdots N$ bridges.

In the infrared spectra of the TMP complexes, both with CLA and H_2SQ , the similar absorption continua are observed. They can be interpreted in terms of an asymmetric potential for the proton motion, with either the double minimum or the single broad minimum potential for the CLA and H_2SQ complexes, respectively.

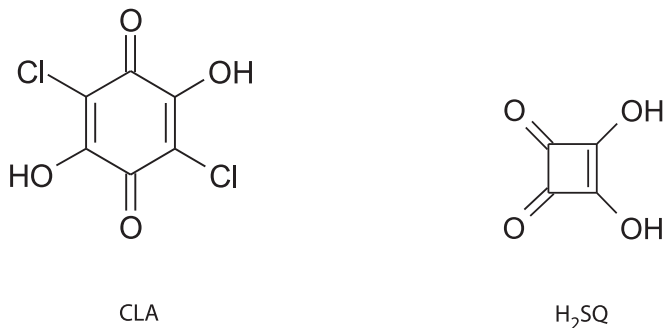
An analysis of the neutron scattering spectra concerns the phenomena of the tunneling splitting, quasielastic neutron scattering (QNS) and inelastic (INS) scattering. In the case of tunneling splitting neat TMP does not show any tunneling transitions in the μeV energy region, because they are overlapped by the elastic scattering band. In the case of the $TMP\cdot CLA$ complex four tunneling transitions are seen corresponding to the four crystallographically nonequivalent CH_3 groups in the TMP molecule. In the spectrum of the complex with squaric acid the observed two transitions are ascribed to the two different CH_3 groups. The two remaining CH_3 group tunneling transitions are overlapped by the elastic scattering. The measurements in various low temperature ranges yield information about the shape of the CH_3 group rotational potential. The shape of the potential is also reflected in the spectra of quasielastic scattering. In particular the temperature dependence of the quasielastic band allows us to find the activation energy for the CH_3 rotations. Finally the inelastic neutron scattering spectra are analyzed in the energy range of the CH_3 torsional modes (below $200\text{ cm}^{-1} = 25\text{ meV}$). The analysis shows that for the complexes the torsional vibration frequencies are markedly lower than those for neat TMP. In the case of the $TMP\cdot CLA$ complex frequencies found are particularly low. They are close to the frequencies calculated for the TMP^+ cation. A general conclusion can be drawn that in the complexes the CH_3 groups behave more loosely than in neat TMP.

Keywords: tetramethylpyrazine, chloranilic acid, squaric acid, x-ray diffraction, infrared spectra, neutron scattering spectra

Słowa kluczowe: tetrametylopirazylna, kwas chloranilowy, kwas kwadratowy, rentgenografia, widma w podczerwieni, widma rozpraszania neutronów.

1. KWAS CHLORANILOWY (CLA) I KWAS KWADRATOWY (H_2SQ) JAKO DONORY PROTONU W KOMPLEKSACH ORGANICZNYCH

Kwas chloranilowy (CLA) i kwas kwadratowy (H_2SQ) trzeba zaliczyć do atrakcyjnych składników chemii supramolekularnej i inżynierii kryształów, gdyż oba posiadają po dwie grupy protonodonorowe OH i protonoakceptorowe $>C=O$.



Schemat 1
Scheme 1

W krótkim przeglądzie [1] odnotowano szereg przykładów kompleksów CLA, na przykład z pirydyną i 1,2-diazyną [2] o składzie 1:1 i 1:2 oraz z pirazolem i imidazolem [3]. W przypadku pirymidyny i pirazyny [4] tworzą się kompleksy o składzie 1:2 z rozwidlonymi wiązaniami wodorowymi. Interesujące kompleksy CLA opisano w przypadku bipirydyli [5–7] z punktu widzenia architektury supramolekularnej. Obiektem szczególnego zainteresowania były też kompleksy CLA z dimetylobipirydydami [8].

Zwrócono uwagę na zachowanie się CLA jako składnika reakcji przeniesienia elektronu w układach biologicznych [9–11]. Na uwagę zasługuje też aspekt reakcji kompleksowania z metalami [12, 13]. Warto też odnotować możliwości wykorzystania CLA w zastosowaniach analitycznych i elektronicznych [14, 15].

W niniejszym przeglądzie ważne miejsce zajmują kompleksy CLA z metylo-pochodnymi pirazyny [1, 16–19] a zwłaszcza tetrametylopirazyny. Wzbudziły one zainteresowanie z punktu widzenia wpływu kompleksowania na dynamikę grup metyloowych. Trzeba także odnotować kompleks CLA z 4,4'-di-t-butylo-2,2'-bipirydylem [20] wykazujący właściwości antyferroelektryczne.

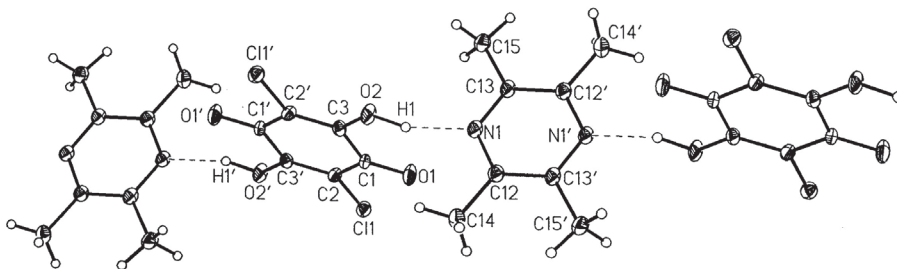
Zgodnie z danymi zawartymi w krótkim przeglądzie [21] sam kwas kwadratowy H_2SQ należy do ciekawych układów, gdyż krystalizuje tworząc dwuwymiarowe warstwy molekuł powiązanych wiązaniami wodorowymi [22–24]. Powyżej 374 K związek wykazuje nieuporządkowanie protonów (faza paraelektryczna) natomiast poniżej tej temperatury występuje pod postacią uporządkowanej fazy ferroelektrycznej.

Z akceptorami protonu H_2SQ tworzy różnorodne kompleksy o ciekawej strukturze. Krytyczny przegląd supramolekularnych przejawów tych kompleksów

wyrażonych asocjacją molekuł H_2SQ i ich zjonizowanych fragmentów opublikował Gilli i in. [25]. Ciekawe struktury kompleksów H_2SQ znaleziono z udziałem 4,4'-dipirydyloacetyleny oraz 1,2-bis(4-pirydyl)etyleny [26]. Opisano także struktury kompleksów H_2SQ wielu cyklicznych zasad azotowych [27] oraz uwodnionej soli amonowej [28]. Interesującą uwodnioną sól H_2SQ z gąbką protonową 1,8-bis(dimetyloaminometylo)naftalenem opisano w pracy [29]. Kwas H_2SQ był także wykorzystany do wytworzenia betainy 4-metoksypirydyniowej w kierunku poszukiwań układów z przemianą fazową typu porządek-nieporządek [30]. Z punktu widzenia nauki o materiałach, ciekawie przedstawia się praca poświęcona strukturze i własnościom magnetycznym kompleksu H_2SQ z tlenkiem p-pirydylonitronylowym [31]. Na uwagę zasługuje wreszcie kompleks (1:1) H_2SQ z tetrametylopirazyną [21], którego struktura i własności będą obiektem niniejszego przeglądu.

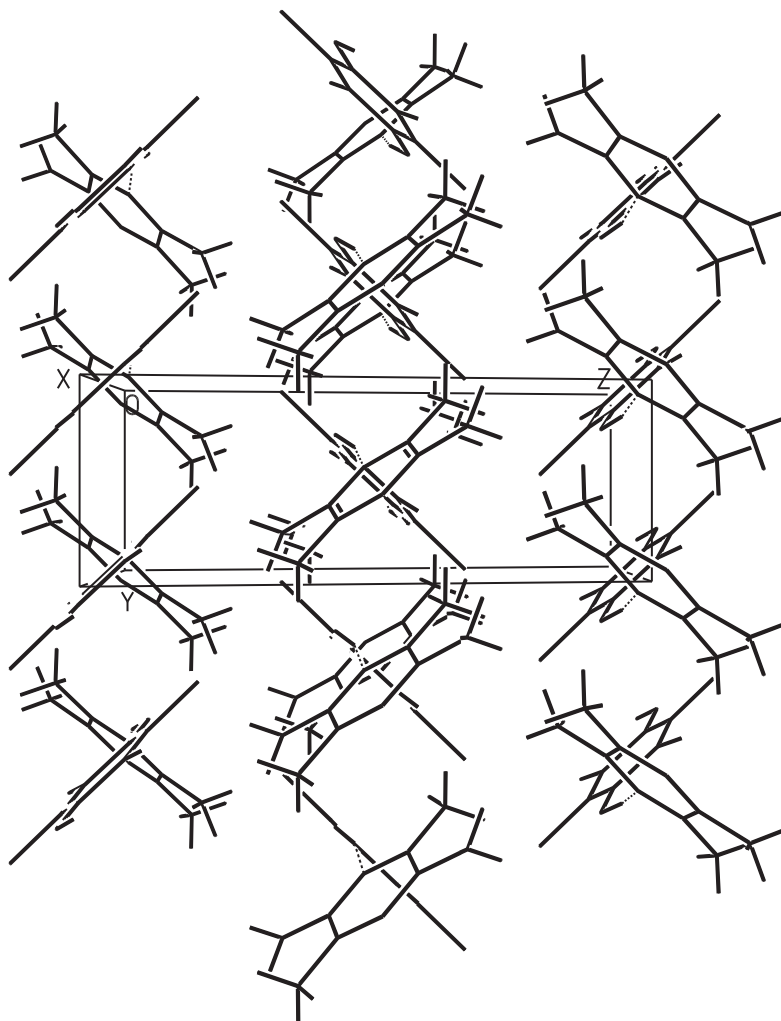
2. STRUKTURY KOMPLEKSÓW TETRAMETYLOPIRAZYNY Z WYBRANYMI PROTONODONORAMI

W niniejszym rozdziale zostaną przeanalizowane przykładowe struktury i upakowanie kompleksów tetrametylopirazyny (TMP). W przypadku kompleksu TMP-CLA (1:1) tworzą się nieskończone łańcuchy równoważnych wiązań wodorowych O-H...N o długości 2,692(2) Å (Rys. 1) wzdłuż osi **a** [1], bez przenoszenia protonu.



Rysunek 1. Nieskończony łańcuch cząsteczek CLA-TMP z wiązaniem wodorowym O-H...N. Atomy oznaczone prim (') są w pozycji $(-x+1, -y+1, -z+1)$ dla CLA i $(-x, -y+1, -z+1)$ dla TMP; według [1]

Figure 1. The infinite chain of CLA-TMP complex with O-H...N hydrogen bonds. Atoms marked with prim (') are in position $(-x+1, -y+1, -z+1)$ for CLA and $(-x, -y+1, -z+1)$ for TMP [1]

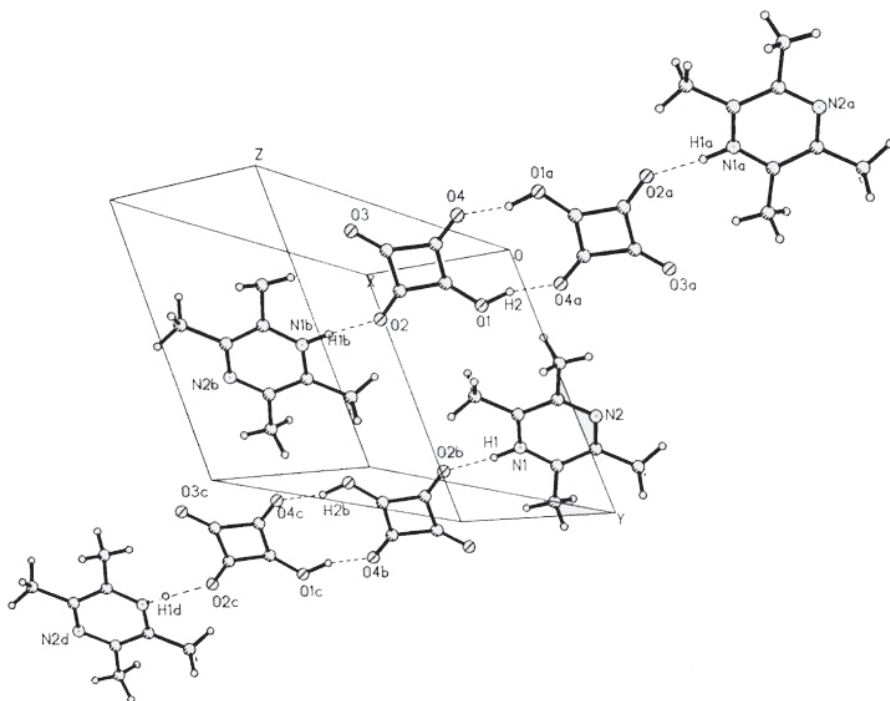


Rysunek 2. Uporządkowanie molekuł TMP-CLA widziane wzdłuż osi a ; według [1]

Figure 2. The ordering of TMP-CLA units seen along the a -axis [1]

Pierścienie TMP i CLA (niemal idealnie płaskie) są do siebie zwrócone pod kątem $84,4^\circ$, co w upakowaniu odzwierciedla się obrazem pokazanym na Rysunku 2. Były przeprowadzone dokładne badania wpływu temperatury i podstawienia izotopowego H/D na strukturę i upakowanie [17]. W temperaturze 82K dochodzi do przemiany fazowej, co przejawia się podwojeniem komórki elementarnej z alternacją sąsiednich wiązań wodorowych O-H \cdots N. W temperaturze 14K długości wiązań O-H \cdots N wynoszą 2,668 i 2,714 Å. Po zdeuterowaniu obserwuje się typowy efekt Ubbelohde'a, tzn. wydłużenie mostków wodorowych. W temperaturze pokojowej wydłużenie to wynosi 0,022 Å.

W przypadku kompleksu TMP z kwasem kwadratowym H_2SQ [21] dochodzi do sprotonowania molekuł TMP, natomiast zjonizowane po deprotonacji molekuły HSQ^- tworzą dimery $[HSQ]_2^{-2}$, jak to pokazuje Rysunek 3. Jednostkami struktury są więc zespoły $[HSQ]_2^{-2} \cdot 2TMPH^+$.

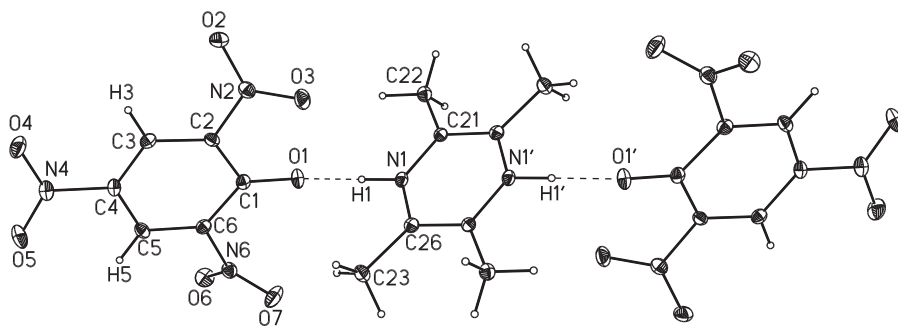


Rysunek 3. Upakowanie zespołu jednostek $[HSQ]_2^{-2} \cdot 2TMP \cdot H^+$ w sieci krystalicznej; według [21]
Figure 3. The packing of $[HSQ]_2^{-2} \cdot 2TMP \cdot H^+$ assemblies in the crystalline lattice [21]

Pierścienie kwasu kwadratowego i TMP są koplanarne, kąt między nimi wynosi zaledwie $1,4^\circ$. Kąty między wiązaniami C-C anionów HSQ^- są bliskie 90° , natomiast atomy tlenu są skierowane w przybliżeniu wzdłuż diagonali kwadratów atomów węgla w kwasie kwadratowym. Sprotonowane pierścienie TMP zachowują płaszczyznę symetrii wzdłuż osi N...N. Jednostki strukturalne $[HSQ]_2^{-2} \cdot 2TMP \cdot H^+$ w sieci krystalicznej są rozmieszczone wzdłuż osi *a*. Kontakty pomiędzy kationami $TMP \cdot H^+$ zachodzą poprzez niekonwencjonalne mostki C-H...N.

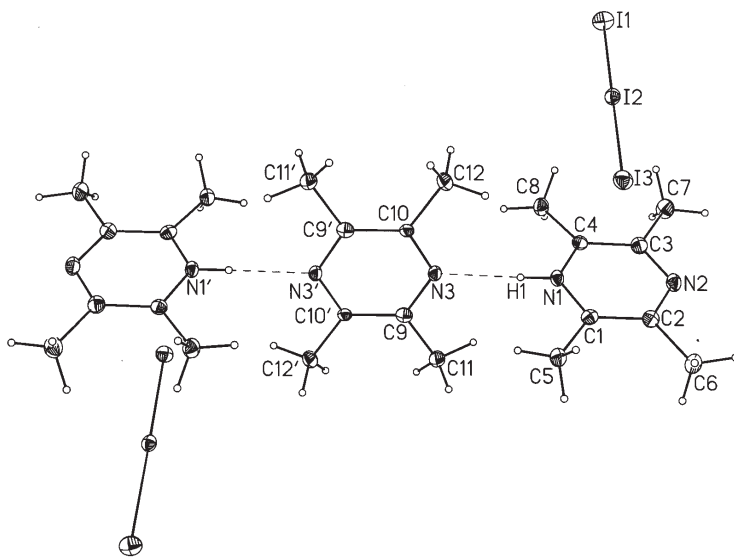
Długości mostków (O-H...O) w dimerach anionów HSQ^- wynoszą $2,524 \text{ \AA}$, natomiast długości mostków ($^+N-H \cdots O^-$) $2,619 \text{ \AA}$. W strukturze rozważanych jednostek występuje bogactwo niekonwencjonalnych mostków wodorowych C-H...O.

Dla porównania postanowiliśmy przytoczyć wyniki protonowania TMP kwasem pikrynowym i trijodowodorowym (HI_3). W przypadku kompleksu z kwasem pikrynowym występuje sprotonowanie obu atomów azotu cząsteczki TMP [32], jak to pokazuje Rysunek 4.



Rysunek 4. Struktura kationów $(\text{TMP}\cdot\text{H}_2)^{2+}$ i zdeprotonowanych molekuł kwasu pikrynowego; według [32]
 Figure 4. The structure of assemblies composed of double protonated $(\text{TMP}\cdot\text{H}_2)^{2+}$ molecules and deprotonated molecules of picric acid [32]

Kation $\text{TMP}\cdot\text{H}_2^{2+}$ powiązany jest z obu stron z równoważnymi anionami pikrynianowymi. Długości równoważnych wiązań wodorowych $^+\text{N}\cdot\text{H}\cdots\text{O}^-$ wynoszą 2,602 Å. Kąt między pierścieniami pikrynianowym i tetrametylopirazynowym wynosi 82,9°. Upakowanie składników kompleksu w sieci podyktowane jest niekonwencjonalnymi mostkami $\text{C}\cdot\text{H}\cdots\text{O}$.



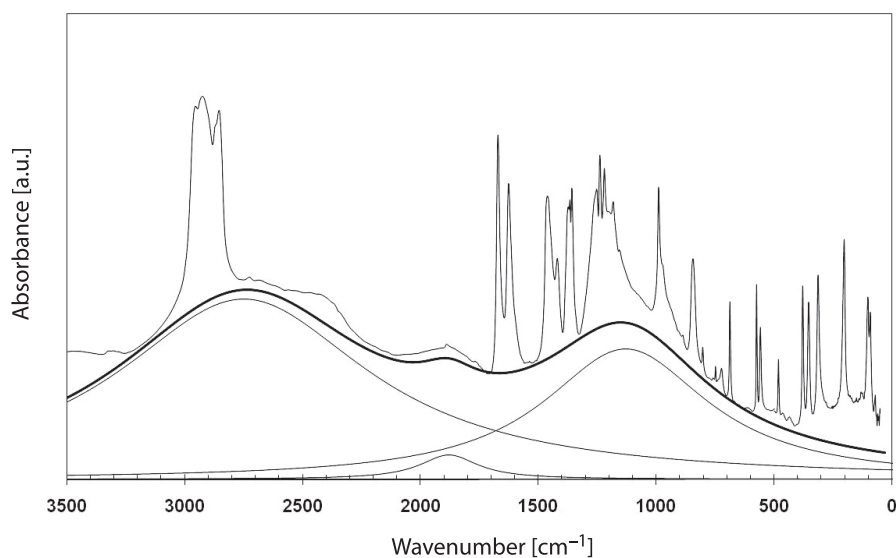
Rysunek 5. Struktura kationów $(\text{TMP}\cdot\text{H}^+)_2\cdot\text{TMP}$ z obecnymi anionami tryjodkowymi; według [33]
 Figure 5. The structure of $(\text{TMP}\cdot\text{H}^+)_2\cdot\text{TMP}$ cations with present triiodine anions [33]

W przypadku trijodku TMP obserwujemy ciekawe jednostki strukturalne złożone z kationów o składzie $(\text{TMP}\cdot\text{H}^+)_2\text{TMP}$ i dwóch anionów tryjodkowych I_3^- . Występują więc dwie pojedynczo sprotonowane molekuły $\text{TMP}\cdot\text{H}^+$ koordynujące jedną molekułę TMP powiązaną wiązaniem wodorowym $^+\text{N}\cdot\text{H}\cdots\text{N}$, jak to pokazano na Rysunku 5 [33].

Długości wiązań wodorowych $^+N-H\cdots N$ w temperaturze pokojowej wynoszą 2,874 Å. Schłodzenie do temperatury 100K prowadzi do skrócenia tego mostka do 2,828 Å. Obliczenia dla izolowanego kationu dają wartość odpowiadającą długości tego mostka równą 3,038 Å. Mamy więc do czynienia z raczej słabym oddziaływaniem.

3. WIDMA OSCYLACYJNE KOMPLEKSÓW

We wszystkich przedstawianych kompleksach występują silne wiązania wodorowe bez przeniesienia lub z przeniesieniem protonu. W widmach podczerwonych kompleksy te z reguły charakteryzują się szerokimi kontinuumami absorpcji. Dla przykładu przeanalizujmy sytuację w kompleksie TMP·CLA [1]. Widmo w podczerwieni tego kompleksu przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Widmo w podczerwieni kompleksu CLA·TMP z podziałem na trzy składowe z maksimami przy 2750, 1900 i 1150 cm^{-1} ; według [1]

Figure 6. The continuous infrared spectra of CLA·TMP complex composed of three components with maxima at 2750, 1900 and 1150 cm^{-1} [1]

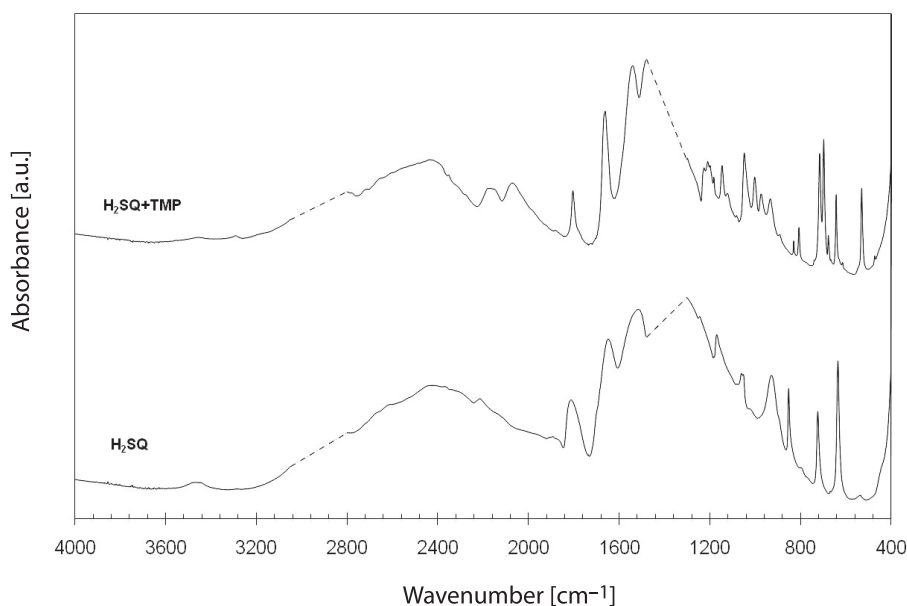
Kontinuum można rozłożyć na trzy składowe z maksimami przy około 1100, 1900 i 2750 cm^{-1} , które określa się zwykle jako trio Hadżiego [34]. Obserwowany obraz pasuje do asymetrycznego potencjału z podwójnym minimum dla ruchu protonu. Potencjał ten opisuje równanie [35],

$$V(r,R) = a_2(R)r^2 + a_3(R)r^3 + a_4(R)r^4$$

w którym r oznacza współrzędną ruchu protonu, R zaś współrzędną drgań mostka, natomiast a_2, a_3, a_4 są parametrami zależnymi od R . Profile składowych trio wynikają ze sprzężenia anharmonicznych drgań rozciągających protonu mostkowego z drganiami samego mostka, które są przytłumione wskutek oddziaływania z fononami sieci. Jeżeli zastosować model stochastyczny [36, 37] mamy do czynienia z kwazistatycznym rozkładem długości mostków wodorowych.

Obraz absorpcji w podczerwieni otrzymany dla kompleksu TMP·CLA jest bliski temu, jaki otrzymuje się z obliczeń dla asymetrycznego wiązania wodorowego $\text{OH}\cdots\text{O}$, o długości 2,60 Å [38, 39]. Niemal dokładnie odpowiada to długości wiązania $\text{O-H}\cdots\text{N}$ równej 2,65 Å, która jest bliska długości obserwowanej w fazie stałej dla kompleksu CLA·TMP. Tak więc obserwowane kontinuum w podczerwieni można zinterpretować w ten sposób, że pasmo przy 1100 cm^{-1} odpowiada przejściu $0\rightarrow 1$, pasmo przy 1900 cm^{-1} przejściu $1\rightarrow 2$ zaś pasmo przy 2750 cm^{-1} przejściu $0\rightarrow 2$. Zgodnie z przewidywaniami pasmo przy 1900 cm^{-1} charakteryzuje się bardzo małą intensywnością [39]. Analiza oparta na potencjale dla ruchu protonu z podwójnym minimum nie wyklucza dodatkowych efektów związanych z rezonansem Fermiego.

W przypadku kompleksów kwasu kwadratowego z tetrametylopirazyną, jak to pokazuje Rysunek 3, tworzą się dimery anionowe $(\text{HSQ}^-)_2$ z silnymi wiązaniami wodorowymi $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ z udziałem grup karbonylowych oraz wiązaniami $^+\text{N-H}\cdots\text{O}^-$ pomiędzy składowymi kompleksu. Na Rysunku 7 porównano widma w podczerwieni kwasu kwadratowego oraz jego kompleksu z TMP.



Rysunek 7. Porównanie widm w podczerwieni kwasu kwadratowego i jego kompleksu z TMP w Nujolu oddzielonych od absorpcji Nujolu; według [21]

Figure 7. The comparison of infrared spectra for squaric acid and its complex with TMP in Nujol suspension separated from the absorption of Nujol [21]

Widzimy dalekie podobieństwo tych widm, w których decydującą rolę odgrywają właśnie wiązania wodorowe $O-H\cdots O=C$. Ten obraz pasuje do sytuacji z asymetrycznym potencjałem dla ruchu protonu z pojedynczym minimum energii [40]. Zachodzi pytanie dotyczące położenia pasma drgań rozciągających ${}^+N-H$. W widmie kompleksu obserwujemy dublet przy 2069 i 2176 cm^{-1} , który można by przypisać właśnie drganiom $\nu(NH)$, ale nie można wykluczyć, że dublet ten pochodzi od nadtonu i modów sumacyjnych drgań deformacyjnych grup CH_3 . Być może więc nie obserwujemy pasma $\nu(NH)$ wskutek nałożenia na kontinuum przypisanego drganiom $O-H\cdots O=C$.

Warto w tym miejscu porównać pasma drgań $\nu(O=C)$ kompleksu i kwasu kwadratowego leżące przy 1660 i 1803 cm^{-1} . Nie ma różnicy w położeniu tych pasm, ale w przypadku samego kwasu kwadratowego są one znacznie szersze. Można wyciągnąć wniosek, że sieć w kwasie kwadratowym jest mniej sztywna, co pociąga za sobą zwiększenie roli modów libracyjnych.

4. DYNAMIKA GRUP METYLOWYCH W TMP; ZASTOSOWANIE METOD ROZPRASZANIA NEUTRONÓW

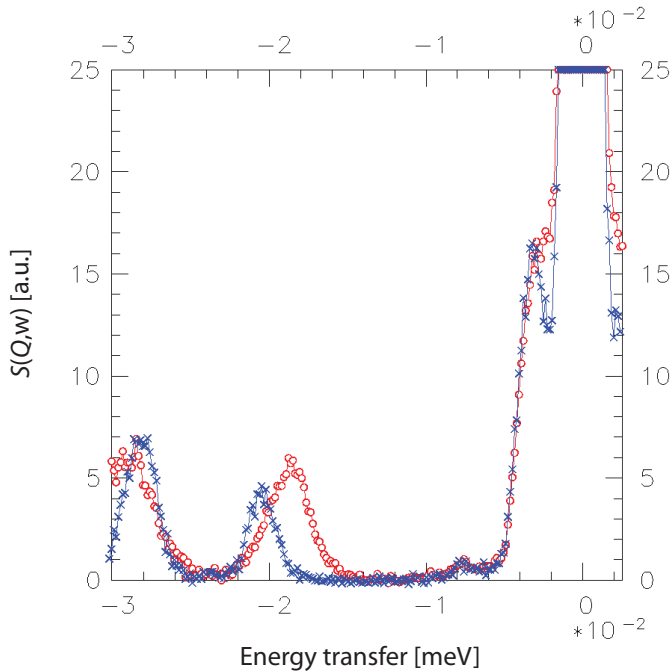
Jednym z głównych tematów podjętych w badaniach kompleksów metylo pochodnych pirazyny był wpływ oddziaływań na dynamikę grup metylowych. Najważniejszą techniką badawczą wydawało się rozpraszanie neutronów począwszy od rozszczepienia tunelowego i następnie kwazielastycznego oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów [41–43]. Zjawiska, o których mowa wiążą się z funkcją potencjału rotacji grup metylowych w postaci

$$V(\varphi) = \sum_{j=1}^J \frac{V_{aj}}{2} [1 - \cos(3j\varphi - \varphi_{aj})]$$

gdzie φ jest kątem obrotu grupy metylowej wokół wiązania C–C, natomiast j jest zwykle równe 1 lub 2. W przypadku nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS) $V(\varphi)$ dotyczy torsyjnych/libracyjnych modów. Przejścia tunelowe leżą w obszarze μeV , kwazielastyczne rozpraszanie odpowiada energii rzędu 0,5–1,0 meV, natomiast częstości drgań w nieelastycznym rozpraszaniu leżą w obszarze kilkadziesiąt do kilkuset cm^{-1} (1 meV = 8 cm^{-1}). Pomiary zależności temperaturowej przejść tunelowych (położenia i szerokości linii) i kwazielastycznego rozpraszania neutronów (średnia energia libracji) dostarczają ważnych informacji o kształcie potencjału rotacji grup metylowych i ich otoczeniu. Wielkością mierzoną w rozpraszaniu neutronów jest funkcja przekazu momentu i energii $S(Q, \omega)$.

Na Rysunku 8 przedstawiliśmy wielkości $S(Q, \omega)$ (w arbitralnych jednostkach) dla kompleksu TMP-CLA dla rozszczepienia tunelowego w temp. 4,5K. W sieci krystalicznej kompleksu występują cztery różne grupy metylowe, więc powinniśmy obserwować cztery piki. W rozważanym przypadku występuje najprawdopodobniej

nałożenie dwóch pików w obszarze *ca.* 3 μeV . Zwiększenie temperatury prowadzi do istotnych zmian położenia i szerokości linii. Dotyczy to szczególnie linii z najwyższą wartością $S(Q, \omega)$.

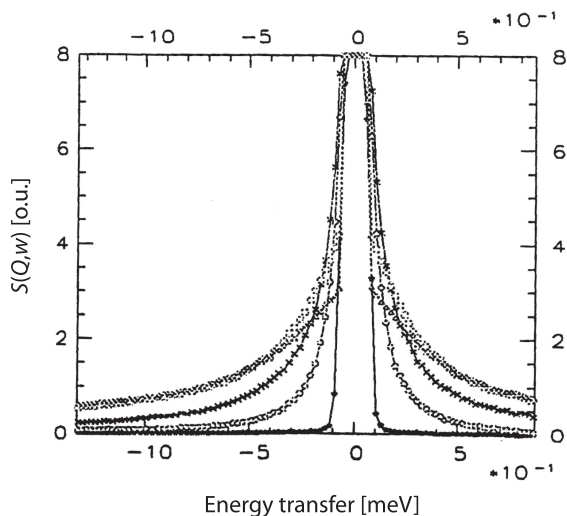


Rysunek 8. Widmo rozszczepienia tunelowego kompleksu TMP-CLA w 4,5K; dla protonowanych (x) i deuterowanych (o) wiązań wodorowych, według [17]

Figure 8. The tunneling splitting spectrum of TMP-CLA complexes at 4.5K for protonated (x) and deuterated (o) hydrogen bonds [17]

W przypadku samej tetrametylopirazyny nie obserwuje się sygnałów przejścia tunelowego. Jak zobaczymy, zgodnie z przewidywaniami, przejścia takie odpowiadają wartościom zaledwie 0,02 i 0,001 μeV . W przypadku TMP występują dwie różne grupy metylowe, jak to wynika ze struktury krystalicznej. W przypadku przejść tunelowych o znanych wartościach przekazu energii, poniżej 1 μeV , piki są przykryte przez linię elastycznego rozpraszania neutronów.

Na Rysunku 9 przedstawiliśmy wykresy kwazielastycznego rozpraszania neutronów w różnych temperaturach od 41 do 138K dla kompleksu TMP-CLA. Kwazielastyczne rozpraszanie dostarcza informacji o stochastycznych procesach reorientacji. Poszerzenie pasma w miarę wzrostu temperatury opisane jest relacją Arrheniusa, skąd można wnosić o energiach aktywacji. Ilościowo można opisać zachowanie kwazielastycznego rozpraszania przy założeniu dwu nierównoważnych grup metylowych.



Rysunek 9. Temperaturowa zależność widma rozpraszania kwazielastycznego kompleksu TMP·CLA; (Temperatury próbki T = 41,3K (O), 58,0K (x), 118K (□), 138K (▽) według [16]

Figure 9. The temperature dependence of quasielastic neutron scattering spectra for TMP·CLA complex, (Sample temperatures T = 41.3K (O), 58.0K (x), 118K (□), 138K (▽) [16]

W Tabeli 1 zestawiono wartości parametrów potencjału rotacyjnego wraz z wielkościami przejścia tunelowego $\hbar\omega_t$ i energii aktywacji rozpraszania kwazielastycznego E_{01} .

Tabela 1. Parametry potencjału rotacyjnego V_3 i V_6 , wartości przejść tunelowych i energii aktywacji rozpraszania kwazielastycznego dla TMP i kompleksu TMP·CLA

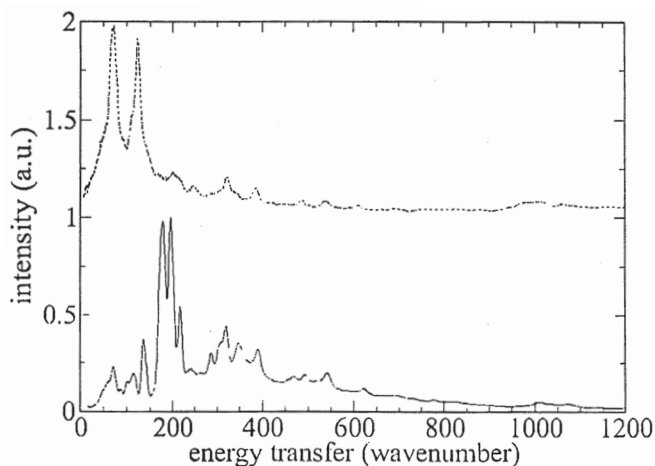
Table 1. The parameters of rotational potential V_3 and V_6 , tunneling transitions and activation energies of quasielastic scattering for TMP and TMP·CLA complex

	Potencjał		$\hbar\omega_t$ (μeV)	E_{01} (meV)
	V_3 (meV)	V_6 (meV)		
TMP	95,0		(0,02)	22,0
	108,0		(0,001)	23,6
TMP·CLA	37,0	4,0	3,3	14,6
	21,6	5,0	20,9	11,0
	21,0	2,0	28,8	9,9

Wielkości w nawiasach oceniane na podstawie dopasowania do wartości E_{01} .

The values in bracket are estimated based on the adjusting to E_{01} .

Widma INS dla TMP i TMP·CLA przedstawia Rysunek 10. Rzucają się w oczy przede wszystkim pasma przypisane przejściom torsyjnym o dużej intensywności i niskich wartościach przekazywanej energii.



Rysunek 10. Widma nieelastycznego (INS) rozpraszania neutronów TMP-CLA (górne) i TMP (dolne); według [16]

Figure 10. The spectra of inelastic neutron scattering (INS) for TMP-CLA (top) and neat TMP (bottom) [16]

Występują cztery przejścia torsyjne, których wartości zestawiono w Tabeli 2. Oprócz wartości eksperymentalnych podano częstości obliczone metodą DFT/B3LYP/6-31(d,p) dla izolowanych molekuł TMP.

Tabela 2. Zmierzone energie pasm INS dla TMP i TMP-CLA porównane z wielkościami obliczonymi dla izolowanych molekuł TMP w cm^{-1}

Table 2. Experimental energies of INS bands for TMP and TMP-CLA compared with calculated values for isolated TMP molecules

		Eksperyment INS		Wielkość obliczona
		TMP	TMP-CLA	B3LYP/6-31G(d,p)
CH ₃ tors	}	171	68	120
		171	74	122
		190	122	140
		190	124	156

Z danych przedstawionych na Rysunku 10 i w Tabeli 2 widać wyraźnie, że grupy metylowe w kompleksie zachowują się znacznie swobodniej niż w czystym związku TMP.

W przypadku kompleksu TMP z kwasem kwadratowym [44] obserwuje się dwa przejścia tunelowe o małej energii 1,55 i 1,20 μeV , natomiast dwa pozostałe piki są przykryte przez linię elastyczną. Dane dla poszczególnych przejść przedstawiono w Tabeli 3. W nawiasach podano wartości przejść tunelowych dopasowa-

nych do wartości E_{01} . Można z przytoczonych danych wyciągnąć wniosek, że grupy metylowe w czystej TMP podlegają silniejszym oddziaływaniom z otoczeniem niż w przypadku kompleksu TMP·CLA.

Tabela 3. Parametry potencjału rotacyjnego, przejścia tunelowe i energia aktywacji rozpraszania kwazielastycznego dla kompleksu TMP·H₂SQ

Table 3. The parameters of rotational potential tunneling transitions and activation energies of quasielastic scattering for TMP·H₂SQ complex

Potencjał		$\hbar\omega_t$	E_{01}
V_3 (meV)	V_6 (meV)	(μeV)	(meV)
46,5	0	1,55	15,0
37,5	0	4,20	13,2
73,5		(0,13)	19,2
84,4		(0,05)	20,7

Pomiary INS dla kompleksu TMP·H₂SQ pozwoliły na określenie modów torsyjnych/libracyjnych i z kolei na ich porównanie z częstościami modów dla czystej tetrametylopirazyiny (patrz Tabela 4).

Tabela 4. Częstości modów torsyjnych grup CH₃ w tetrametylopirazyinie i jej kompleksach z CLA i H₂SQ w cm⁻¹

Table 4. The frequencies of torsional modes of CH₃ groups for TMP and its complex with CLA and H₂SQ

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Czysta TMP	171	171	190	190
TMP·H ₂ SQ	106	121	108	161, 173*
TMP·CLA	68	74	122	124
TMP ⁺ (obliczona)	70	71	121	134

* Jeden z obserwowanych pików powinien być przypisany nadtonowi lub częstości sumarycznej.

Widać wyraźnie, że grupy metylowe w kompleksie TMP z H₂SQ zachowują się mniej swobodnie niż w kompleksie z CLA. Jednocześnie ważny wniosek można wyciągnąć z porównania częstości torsyjnych dla kompleksu TMP·CLA z obliczonymi dla swobodnego kationu TMP⁺. Porównanie to sugeruje, że na częstość torsyjną grup metylowych ma istotny wpływ zaangażowanie wolnych par elektronowych atomów azotu w tworzeniu silnych wiązań wodorowych zwłaszcza z przeniesieniem protonu grup OH do atomów azotu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, A. Pawlukojć, Struct. Chem., 2005, **16**, 287.
- [2] H. Ishida, S. Kashino, Acta Cryst., 1999, **C55**, 1149.

- [3] H. Ishida, S. Kashino, *Acta Cryst.*, 1999, **C55**, 1714.
- [4] H. Ishida, S. Kashino, *Acta Cryst.*, 2001, **C57**, 476.
- [5] Md. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, *Chem. Commun.*, 1999, 999.
- [6] Md. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 273.
- [7] Md. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, *Org. Lett.*, 2001, **66**, 5987.
- [8] W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, A. Pawlukojć, J. Wuttke, J. Baran, G. Bator, M. Owczarek, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 044509.
- [9] S. Pati, Ed., *The Chemistry of the Quinoid Compounds*, J. Wiley, Chichester, 1974
- [10] B.L. Trimpower, Ed., *Functions of Quinones in Energy Converting Systems*. Academic Press, New York, 1982.
- [11] J.P. Klinman and D. Mu, *Ann. Rev. Biochem.*, 1994, **63**, 299.
- [12] S.I. Mostata, *Transition Met. Chem.*, 1999, **24**, 306.
- [13] B.F. Abrahams, K.D. Lu, B. Moubaraki, K.S. Murray, R. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 1793.
- [14] J. Zarbski, G. Henze, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1998, **43**, 15.
- [15] T. Osaka, T. Momma, S. Komoda, N. Shiraiski, S. Nikoyama, K. Yuasan, *Electrochemistry (Tokyo)*, 1999, **67**, 238.
- [16] M. Prager, A. Pawlukojć, L. Sobczyk, E. Grech, H. Grimm, *J. Phys., Condens. Matter*, 2005, **17**, 5739.
- [17] M. Prager, A. Pietraszko, L. Sobczyk, A. Pawlukojc, E. Grech, T. Seydel, A. Wischniewski, M. Zamponi, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 194525.
- [18] M. Prager, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, A. Pawlukojc, E. Grech, A. Wischniewski, M. Zamponi, *Chem. Phys.*, 2007, **332**, 1.
- [19] A. Pawlukojc, L. Sobczyk, M. Prager, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, *J. Mol. Struct.*, 2008, **892**, 261.
- [20] G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, M. Owczarek, A. Pawlukojc, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, *Chem. Phys.*, 2011, wysłano do druku.
- [21] J. Nowicka-Scheibe, E. Grech, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, *Polish J. Chem.*, 2007, **81**, 643.
- [22] J. Feder, *The Structural Phase transition and Dielectric Properties of Squaric Acid*, [w:] R. West, ed. Oxocarbons, Academic Press, New York, 1980, 141.
- [23] Y. Wang, J. Williams, G.D. Stucky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 35.
- [24] D. Semmingsen, E.J. Hollander, T.F. Koetzle, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4405.
- [25] G. Gilli, V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferrati, *Acta Cryst.*, 2001, **B57**, 859.
- [26] M.B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, *Acta Cryst.*, 2001, **C57**, 621.
- [27] R. Mattes, J. Ebbing, A. Grüss, J. Köppe, K. Majcher, *Z. Naturforsch.*, 2003, **58b**, 27.
- [28] T. Kolev, Z. Glaucheva, R. Petrova, D. Angelova, *Acta Cryst.*, 2000, **C56**, 110.
- [29] B. Bouma, H. Koouman, J. Kroon, E. Grech, B. Brzeziński, *Acta Cryst.*, 1999, **C55**, 1824.
- [30] J. Palomar, A.N. Klymachyor, D. Panizian, N.S. Dallal, *J. Phys. Chem.* 2001, **A105**, 8926.
- [31] T. Otsuka, T. Okuno, K. Awage, T. Inable, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1157.
- [32] W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, J. Nowicka-Schaibe, A. Pawlukojć, *J. Mol. Struct.*, 2010, **975**, 298.
- [33] L. Sobczyk, G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, J. Nowicka-Scheibe, E. Grech, A. Pawlukojc, *Polish J. Chem.*, 2009, **83**, 957.
- [34] D. Hadži, S. Bratos, [w:] *The Hydrogen Bond*, P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, eds., North Holland, Amsterdam 1976, **2**, 565.
- [35] L.R. Samorjai, D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 1980.
- [36] S. Bratos, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 3499.

- [37] G.N. Robertson, J. Yarwood, *Chem. Phys.*, 1978, **32**, 267.
- [38] L. Sobczyk, *Mol. Phys. Rep.*, 1996, **14**, 19.
- [39] R. Romanowski, L. Sobczyk, *Chem. Phys.*, 1977, **19**, 36; *Acta. Phys. Polon.*, 1981, **A60**, 545.
- [40] G.S. Denisov, J. Mavri, L. Sobczyk, [w:] *Hydrogen Bonding – New Insights*, S. Grabowski ed., Springer, Dordrecht 2006, 377.
- [41] M. Prager, A. Heidemann, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2533.
- [42] A. Pawlukojć, L. Sobczyk, *Trends Appl. Spectr.*, 2004, **5**, 117.
- [43] P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Tomkinson, *Vibrational Spectroscopy with Neutrons*, World Sci., New Jersey, 2005.
- [44] M. Prager, A. Wischnewski, G. Bator, E. Grech, A. Pawlukojc, L. Sobczyk, *Chem. Phys.*, 2007, **334**, 148.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 lipca 2011

