

Badanie steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym z wykorzystaniem metod spektroskopowych i obliczeniowych

Karolina Olszewska

Promotor: dr hab. Tomasz Runka, prof. PP



Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska

12 maja 2025

Streszczenie

Praca przedstawia badania steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym, który wprowadzono w różnych pozycjach satorów steroidowych (C3-C3', C12-C12', C17-C17'). W pracy analizowane są: wpływ połączenia satorów, ich konformacja, oraz wpływ podstawników wprowadzonych w różnych pozycjach pierścienia rotatora (deuter, fluor) na dynamikę molekularną i właściwości oscylacyjne cząsteczek żyroskopowych. Szczególną uwagę poświęcono analizie widm Ramana, ECD i pomiarów dielektrycznych, co pozwoliło określić wpływ strukturalnych modyfikacji na rotację rotatora. Wyniki sugerują istnienie uporządkowanych struktur i potencjał badanych związków do zastosowań w kryształach amfidynamicznych.

Abstract

This study examines steroidal molecular gyroscopes with a 1,4-diethynyl-phenylene rotator anchored at various locations to the steroidal stators (C3-C3', C12-C12', C17-C17'). The research investigates the effects of stator bridging, conformational changes, and rotator substituents (deuterium, fluorine) on molecular dynamics and vibrational properties. Raman, ECD, and dielectric spectroscopy analyses were conducted to assess the structural modifications' impact on rotational motion. The findings indicate the presence of ordered structures and suggest the potential applicability of the studied compounds in amphidynamic crystal development.

Spis treści

1	Wprowadzenie	6
1.1	Czym jest żyroskop?	6
1.2	Czym są żyroskopy molekularne?	8
1.3	Maszyny molekularne	11
1.4	Rotory molekularne	15
1.5	Kryształy amfidynamiczne	18
2	Żyroskopy molekularne - przegląd literatury	20
2.1	Żyroskopowe kompleksy metali przejściowych	21
2.2	Bączki molekularne	34
2.3	Żyroskopy molekularne o otwartej topologii	51
2.4	Steroidowe żyroskopy molekularne	57
3	Metody pomiarowe	79
3.1	Spektroskopia Ramana	79
3.1.1	Zjawisko ramanowskiego rozpraszania światła	81
3.1.2	Techniki pomiarowe	86
3.2	Spektroskopia w podczerwieni	88
3.2.1	Podstawy teoretyczne zjawiska absorpcji promieniowania podczerwonego	89
3.2.2	Techniki pomiarowe	90
3.3	Drgania oscylacyjne pierścienia benzenowego	91
3.4	Metody spektroskopowe wykorzystujące zjawisko dichroizmu kołowego	96
3.4.1	Zjawisko dichroizmu kołowego	96
3.4.2	Techniki pomiarowe wykorzystujące zjawisko elektro-nowego dichroizmu kołowego	99
3.4.3	Techniki pomiarowe wykorzystujące zjawisko wibracyjnego dichroizmu kołowego	100
3.5	Pomiary dielektryczne	100

4	Charakterystyka badanych związków	102
5	Badania	106
5.1	Dimer acykliczny 1	106
5.2	Żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym wprowadzonym w pozycji C12-C12' statorów steroidowych . .	114
5.2.1	Acykliczne izomery konformacyjne	114
5.2.2	Żyroskopy cykliczne i acykliczne	120
5.3	Badanie wpływu deuterowania na dynamikę żyroskopu molekularnego	130
5.3.1	Charakteryzacja żyroskopów molekularnych 5-7, oraz 5D-7D metodami spektroskopii oscylacyjnej	131
5.3.2	Wyznaczenie preferowanej konformacji żyroskopu molekularnego 7 w roztworze	155
5.4	Analiza wpływu statorów na dynamikę molekularną żyroskopu molekularnego z osią rotacji wprowadzoną w pozycji C17-C17' statorów steroidowych	160
5.5	Analiza wpływu wprowadzenia fluoru jako podstawnika rotatora w żyroskopach molekularnych z osią wprowadzoną w pozycji C3-C3' statorów	170
5.5.1	Obliczenia elektrycznego momentu dipolowego i energii aktywacji	170
5.5.2	Analiza z wykorzystaniem spektroskopii oscylacyjnej .	173
5.5.3	Analiza z wykorzystaniem spektroskopii ECD	194
5.5.4	Badanie właściwości dielektrycznych rotorów 10-12 . .	200
6	Podsumowanie i wnioski	204
	Suplement	243

Spis skrótów

Nazwy metod badawczych:

- CD – spektroskopia dichroizmu kołowego (ang. *Circular Dichroism*)
- ECD – elektronowy dichroizm kołowy
 - VCD – wibracyjny dichroizm kołowy
- DFT – teoria funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*) – metody kwantowo-mechaniczne, służące m.in. do modelowania budowy cząsteczek chemicznych
- 6-31G(d)/6-31G** – bazy funkcyjne wykorzystywane w obliczeniach DFT
 - B3LYP – potencjał hybrydowy wykorzystywany w obliczeniach DFT m.in. cząsteczek organicznych
 - PCM – metoda służąca do modelowania efektów solwatacyjnych (ang. *Polarizable Continuum Model*)
 - TDDFT – (ang. *Time Dependent Density Functional Theory*)
- IR – spektroskopia w podczerwieni (ang. *Infrared Spectroscopy*)
- ATR – technika całkowitego wewnętrznego odbicia (ang. *Attenuated Total Reflection*)
 - FT-IR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *Nuclear Magnetic Resonance*)
- UV-VIS – spektroskopia wykorzystująca promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu światła widzialnego (VIS) oraz ultrafioletu (UV)

Oznaczenia steroidów:

- DAA – 17 α -etynylo-5 α -androstan-3 β -17 β -dioctan
- DNA – 17 α -etynylo-17 β -hydroksy-androst-5-en-3 β ,19-dinitroester
- EE – 17 α -etynylo-5 α ,10 α -estran-17 β -ol
- ETE – etynyloestradiol
- ETT – etysteron
- HEC – hekogenina

LEV – lewonorgestrel
MES – mestranol
NET – noretysteron
OHEC – octan hekogeniny
ONET – octan noretysteronu
OXH – 3-oksohekogenina

Oznaczenia drgań oscylacyjnych:

ν - rozciąganie,
 δ - zginanie w płaszczyźnie wiązania / drganie deformacyjne
 γ - zginanie poza płaszczyznę wiązania
 ζ - drgania wachlarzowe
 τ - drgania skręcające

Intensywność pasm ramanowskich:

vs – bardzo silna
s – silna
m – średnia
w – słaba
vw – bardzo słaba
vi – zmienna

Inne:

ATP – adenozy-5'-trifosforan, nośnik energii w metabolizmie komórki
BCO – bicyklo[2,2,2]oktan
CCD – półprzewodnikowy detektor promieniowania IR/VIS (ang. *Charge-Coupled Device*)
CE - efekt Cottona (ang. *Cotton Effect*)
DMF – dimetyloformamid, C_3H_7NO , polarny rozpuszczalnik z grupy amidów
DTGS – deuterowany siarczan triglicyny (ang. *Deuterated Triglycine Sulphate*), kryształ używany w detektorach promieniowania podczerwonego
HPLC – wysokosprawna chromatografia ciekłowa (ang. *High-Performance Liquid Chromatography*)
LWD – obiektyw o dużej odległości roboczej (ang. *Long Working Distance*)
NA – apertura numeryczna (ang. *Numerical Aperture*)
PEM – modulator fotoelastyczny (ang. *photoelastic modulator*)
SŻM – steroidowy żyroskop molekularny

THF – tetrahydrofuran, rozpuszczalnik organiczny

Rozdział 1

Wprowadzenie

1.1 Czym jest żyroskop?

Pisząc pracę dotyczącą żyroskopów molekularnych nie sposób jest rozpocząć inaczej niż przypominając czytelnikowi czym jest makroskopowy żyroskop. Zgodnie z informacją zamieszczoną w książce „Żyroskop - teoria i zastosowania” autorstwa Jamesa B. Scarborough [128] jest to ciało stałe zdolne do obracania się z dużą prędkością kątową wokół chwilowej osi, która zawsze przechodzi przez stały punkt. Termin „żyroskop” wywodzi się ze starożytnej greki i oznacza „fizykę ruchu precesyjnego”. Starożytni Grecy używali tego określenia w kontekście ruchu wykonywanego przez naszą planetę — czyli zjawiska, które obecnie określamy jako precesję planetarną lub ziemską [111].

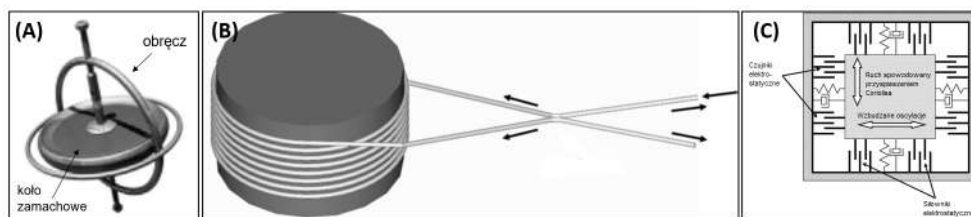
Mechaniczne żyroskopy są zwykle skonstruowane z wirującej części zasadniczej — koła zamachowego, i masywnej obręczy [128]. Przykład takiego mechanicznego żyroskopu, wraz z opisanymi elementami jego budowy przedstawiono na rysunku 1.1(A). Raz wprowadzony w ruch żyroskop ma tendencję do utrzymywania pierwotnego położenia swojej osi obrotu. Jeżeli spróbujemy wychylić go o pewien kąt, po chwili powróci on do swojej oryginalnej orientacji, co opisuje zasada zachowania momentu pędu. Zgodnie z II zasadą dynamiki ruchu obrotowego działanie na układ fizyczny zewnętrznym momentem siły ($\vec{M}$) będzie powodować zmianę jego momentu pędu ($\vec{L}$) w czasie (t).

$$\vec{M} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (1.1)$$

Obserwowanym efektem zmiany momentu pędu może być zmiana prędkości obrotowej ($\vec{\omega}$) badanego układu fizycznego, zmiana jego momentu bezwładności (I) lub też zmiana obu tych czynników równocześnie.

$$\vec{L} = I\vec{\omega} \quad (1.2)$$

Jeżeli więc zadziałamy na żyroskop siłą przyłożoną do dowolnego punktu na jego powierzchni (i prostopadłą do niego) spowodujemy zmianę jego momentu pędu. W przypadku żyroskopu makroskopowego zmiana momentu bezwładności wymagałaby zmiany masy lub wymiarów żyroskopu — co nie jest możliwe. Również zmiana wartości prędkości rotacji samego żyroskopu nie jest możliwa ze względu na kierunek działania siły. W takim układzie konieczne jest więc pojawienie się dodatkowego kierunku ruchu z dodatkową składową prędkości kątowej. Gdy na wirującą masę zadziałamy stałym zewnętrznym momentem siły, jej oś obrotu rozpocznie dodatkowy ruch precesyjny, ze stałą prędkością kątową i kierunkiem prostopadłym do kierunku działania momentu siły [52]. Mechanizm ten został odkryty w 1852 r. przez fizyka Jeana Bernarda Léona Foucaulta podczas badań nad ruchem obrotowym Ziemi [111]. Ma on swoje zastosowanie w mierzeniu pozycji kątowej poruszających się pojazdów (np. samochodów), w żyrokompasach, urządzeniach wskazujących, zabawkach dla dzieci, okularach wirtualnej rzeczywistości, dronach, robotyce, telefonach komórkowych, lotnictwie, astronautyce, i wielu innych. [9, 111, 128].



Rysunek 1.1: Różne rodzaje żyroskopów: (A) żyroskop mechaniczny, (B) żyroskop optyczny, (C) żyroskop wibracyjny; na podstawie: [28, 107, 129]

W czasach gdy James Scarborough pisał swoją książkę, pomysły na wykorzystanie żyroskopów w różnych dziedzinach przemysłu dopiero kielkowały. W młodszych publikacjach, poza szerokim opisem tradycyjnych żyroskopów mechanicznych (określanych również jako wirujące żyroskopy masowe) odnajdujemy również opis sposobu działania i zastosowania innych grup żyroskopów: optycznych (rysunek 1.1(B)), wibracyjnych (rysunek 1.1(C)) i molekularnych. Żyroskopy optyczne wykorzystują w swojej zasadzie działania efekt Sagnacka. Bezpośrednio mierzoną wielkością jest tu różnica w czasie propagacji pomiędzy dwoma przeciwbieżnymi wiązkami światła, które przemieszczają się w przeciwnych kierunkach. Obrót wywołuje zmianę długości drogi optycznej, co indukuje różnicę faz obu wiązek [9, 87, 111, 129]. Działanie żyroskopów wibracyjnych oparte jest na efekcie Coriolisa, który indukuje sprzężenie między dwoma modami rezonansowymi rezonatora mechanicznego

[9, 88, 107, 111]. Żyroskopy molekularne stanowią przedmiot tej rozprawy i zostaną dokładnie opisane w kolejnych rozdziałach pracy.

1.2 Czym są żyroskopy molekularne?

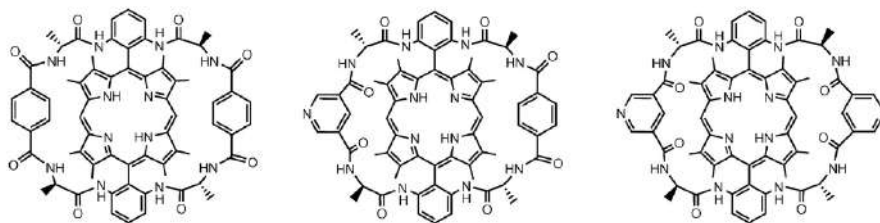
Od czasu gdy Gordon E. Moore sformułował swoje prawo, mówiące o tym, że liczba tranzystorów w układach scalonych podwaja się w jednakowych odcinkach czasu [98] minęło już ponad pół wieku. Trend zmniejszania rozmiarów urządzeń mechanicznych, optycznych i elektronicznych jest jednak nadal kontynuowany i dotyczy on również takich urządzeń jak żyroskopy. Ideą naukowców pracujących nad stworzeniem żyroskopów molekularnych jest wytworzenie funkcjonalnego urządzenia o rozmiarze nano- bądź mikrometrycznym, potrafiącego orientować się w przestrzeni pod wpływem zewnętrznego bodźca.

W 2007 roku Katrin Skopek, Mark Hershberger oraz John Gladysz opublikowali pracę, w której dokonali analizy występowania określenia „żyroskop” w stosunku do różnych konstrukcji molekularnych w latach 1852 (czyli, od roku, w którym Foucault skonstruował makroskopowy żyroskop) - 2002 [145]. Poszukiwali oni cząsteczek, które spełnią trzy podstawowe warunki:

1. Cząsteczka posiada oś, dookoła której rotować może wewnętrzna część molekuly, niezależnie od statycznej części zewnętrznej.
2. Zewnętrzna część molekuly sterycznie osłania część rotującą. Konstrukcyjnie przejawia się to poprzez otoczenie elementu rotującego, grupami funkcyjnymi przypominającymi szprychy (ang. *spokes*), analogicznie tak, jak wygląda to w zabawkowym żyroskopie.
3. Cząsteczka powinna też odzwierciedlać sposób, w jaki połączone są elementy w makroskopowym żyroskopie, oraz jego symetrię¹.

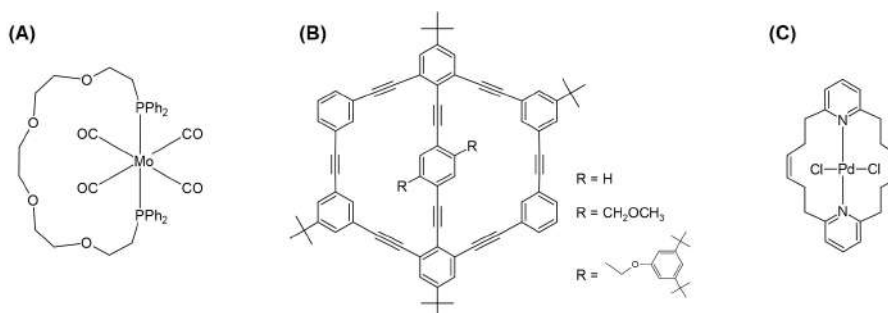
Pierwsze literaturowe odniesienie do molekuly jako żyroskopopodobnej pojawiło się w 1985 roku w odniesieniu do porfiryń zsyntetyzowanych przez Erica Rose [17] pokazanych na rysunku 1.2. Obserwując budowę zaproponowanych związków, zauważyć możemy rdzeń (który może spełniać funkcję części rotującej), wyraźnie zaznaczoną oś, oraz część zewnętrzną — otaczającą wewnętrzny rdzeń. Jak wskazują Skopek, Hershberg i Gladysz [145], mimo tego, że rdzeń rzeczonych porfiryń nie mógłby wykonywać ruchu rotacyjnego ze względu na efekty steryczne (odległości pomiędzy grupami metylowymi

¹Aby zrealizować ten warunek autorzy pracy proponowali dwie konkretne grupy punktowe: D_{2h} oraz D_{3h} .



Rysunek 1.2: Wzory strukturalne żyroskopopodobnych porfiryn zsyntetyzowanych przez Rose; na podstawie: [145]

rdzenia a grupami funkcyjnymi zewnętrznych pierścieni są niewielkie), to jest to pierwszy model, stanowiący pewnego rodzaju punkt odniesienia w dalszych badaniach możliwych struktur żyroskopopodobnych. Odpowiednie zmiany w konstrukcji molekuly powinny doprowadzić do umożliwienia występowania rotacji, i co za tym idzie do stworzenia funkcjonalnego żyroskoku molekularnego.



Rysunek 1.3: Częsteczki żyroskopopodobne: kompleks difosfinowy Graya (A), kołowroty molekularne Moore'a (B), bispirydynowy kompleks Lamberta (C); na podstawie: [50, 13, 104]

W kolejnych latach pojawiały się następne konstrukty, które można uznać za żyroskopopodobne. Wśród wczesnych struktur wyróżnić warto kompleksy difosfinowe Garego M. Graya [50] przedstawione w roku 1994, kołowroty molekularne Jeffreya S. Moore'a [13] z roku 1995, oraz bispirydynowy kompleks Jhonego M. Lamberta [104] opublikowany w roku 1999.

W kompleksach difosfinowych Graya, przedstawionych na rysunku 1.3 (A), wyróżniamy oś rotacji (wiązania P-Mo-P), część rotującą (ugrupowanie $\text{Mo}(\text{CO})_4$), oraz pojedynczą „szprychę” odpowiadającą części zewnętrznej makroskopowego żyroskoku (ligand chelatujący o 14-atomowym szkielecie). Całość tworzy 17-członowy makrocycl, spełniający warunki określone przez Skopek, Hershberga i Gladysza. Dla próbki tej częsteczki

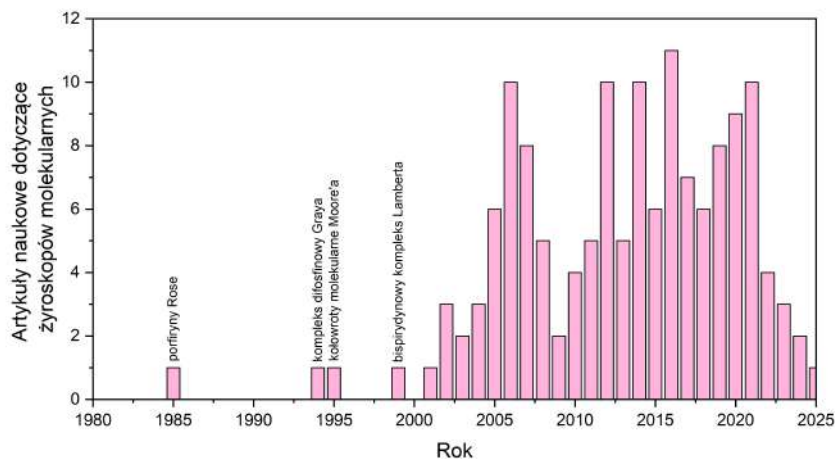
wykonano badania NMR w roztworze, w zakresie temperatur od 21°C do -80°C . Na podstawie zarejestrowanych widm określono, występowanie rotacji grupy $\text{Mo}(\text{CO})_4$ w całym zakresie badanych temperatur, co świadczy o niskiej barierze rotacji ligandu karbonylowego przez makrocykl.

Kołowroty molekularne zaproponowane w 1995 roku przez Thomasa C. Bedarda i Jeffreya S. Moore'a (rysunek 1.3 (B)) również spełniają wszystkie trzy kryteria zaproponowane przez Skopek, Hershberga i Gladysza. Mają funkcjonalną oś obrotu, na której „osadzona” jest wirująca część molekuly. Rolę tę pełni grupa 1,4-dietynylofenylenowa, lub jej pochodne, podstawione w pozycjach, 2 oraz 5. Posiada też zewnętrzną makrocycliczną ramę opartą na ugrupowaniu heksa(fenyloacetyleny), osłaniającą wewnętrzny rotator. Symetria i wygląd tej molekuly są zbliżone do symetrii i wyglądu zabawkowego żyroskopu. Podobnie jak w przypadku kompleksów zaproponowanych przez Greya, tak i tu wykonano badania NMR w roztworze, celem potwierdzenia występowania rotacji w roztworze. Wykazano, że kiedy podstawniki w wewnętrznym ugrupowaniu fenylenowym są relatywnie niewielkie ($-\text{H}$, lub $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$) ugrupowanie rotuje. Jeżeli jednak podstawnik jest zbyt duży, rotacja zostaje zahamowana.

Bispirydynowy kompleks Lamberta przedstawiono na rysunku 1.3 (C). Jest on przykładem konstruktów, który Gladysz później określił jako żyroskopowe kompleksy metali przejściowych. Zawiera on ugrupowanie PdCl_2 , będące potencjalnym rotatorem, oraz dwie zewnętrzne „szprychy” w postaci 8-atomowych łańcuchów węglowych przyłączonych do pierścieni pirydynowych, które wieńczą oś rotacji. Na podstawie późniejszych badań grupy Gladysza z podobnymi ugrupowaniami (opisanych w rozdziale 2.1), można stwierdzić, że rotacja wewnętrznego ugrupowania będzie w takiej molekule zablokowana ze względu na oddziaływania steryczne. Występowanie rotacji wewnętrznego ugrupowania wymaga makrocyclu zbudowanego z co najmniej 14 atomów.

Analizując wykres 1.1, przedstawiający liczbę artykułów naukowych dotyczących żyroskopów molekularnych w latach 1985-2024, możemy zauważyć, że prawdziwy wzrost zainteresowania tym tematem obserwujemy po roku 2000. Z tego powodu w dalszej analizie autorka skupiła się głównie na pracach grup publikujących w tym okresie.

Na rysunku 1.4 przedstawiono uproszczoną klasyfikację, która pokazuje, że w podziale molekuł ze względu na wykonywany ruch, żyroskopy molekularne stanowią podklasę silników rotacyjnych, które są podgrupą maszyn molekularnych. Równocześnie żyroskopy molekularne są przedstawicielami rotorów molekularnych. W kolejnych rozdziałach autorka postara się wyjaśnić te trzy pojęcia. W podrozdziale 1.3 przybliżone zostanie pojęcie maszyny molekularnej. Przedstawiony zostanie podział tej grupy związków oraz krótki

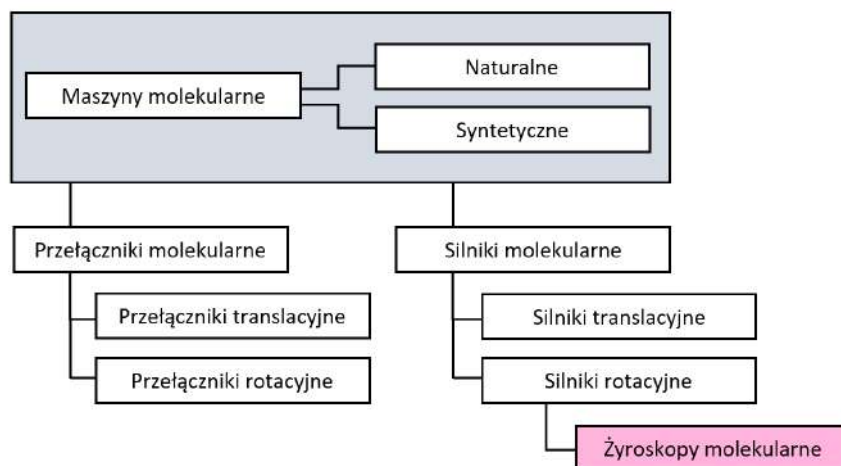


Wykres 1.1: Liczba artykułów naukowych dotyczących żyroskopów molekularnych w latach 1985-2025; wg bazy Web of Science, dane za rok 2025 uwzględniają jedynie pierwszy kwartał roku

rys historyczny badań prowadzonych nad nimi. Wprowadzona zostanie również nomenklatura — pomocna w dalszej lekturze pracy. Dodatkowo opisane zostaną struktury, występowanie oraz zastosowanie różnych maszyn molekularnych — tak, aby czytelnikowi łatwiej było później wskazać co odróżnia żyroskopy molekularne na tle różnych innych maszyn molekularnych. W podrozdziale, 1.4, wprowadzony zostanie termin „rotor molekularny”. Równocześnie wyjaśniona zostanie subtelna różnica między terminem „rotor molekularny” a „silnik rotacyjny”. W podrozdziale, 2, dokonamy kolejnego zawężenia — tym razem do właściwego tematu pracy — czyli do żyroskopów molekularnych. W tym segmencie pracy przeprowadzona zostanie analiza literatury naukowej w kontekście badań prowadzonych nad różnymi strukturami żyroskopów molekularnych, sposobów ich badania, oraz determinacji występowania ruchu rotacyjnego. Na koniec rozdziału, w podrozdziale 1.5, opisane zostanie potencjalne wykorzystanie żyroskopów molekularnych — w postaci kryształów amfidynamicznych.

1.3 Maszyny molekularne

Jak zauważyli Euan R. Kay, David A. Leigh i Francesco Zerbertto, w pracy opublikowanej w 2007 roku [71], terminologia używana do opisu maszyn molekularnych miała swoje początki w obserwacjach fizyków i biologów.



Rysunek 1.4: Klasyfikacja maszyn molekularnych

Niestety, przez wzgląd na brak ujednoliconego nazewnictwa — znanego naukowcom różnych dziedzin, ich odkrycia często były niedoceniane przez chemików. Podobnie, odkrycia dotyczące chemii układów molekularnych często pomijane były przez naukowców dyscyplin innych niż chemia. Aby więc możliwy był właściwy rozwój nauki związanej z maszynami molekularnymi, potrzebna była jednolita terminologia. Cytując autorów wyżej wzmiankowanej pracy „język — zwłaszcza język naukowy — musi być odpowiednio zdefiniowany i poprawnie wykorzystywany do dokładnego przekazywania pojęć”.

W powszechnym rozumieniu słowo maszyna oznacza urządzenie zawierające ruchome części, które mogą zostać pobudzone do działania przez źródło energii celem wykonania określonego zadania. Przez analogię, zdefiniować można maszynę molekularną.

Maszyna molekularna to urządzenie, spełniające trzy podstawowe warunki [25]:

1. Do wykonania pracy zużywa energię.
2. Posiada ruchome elementy.
3. Wykonuje określone zadanie.

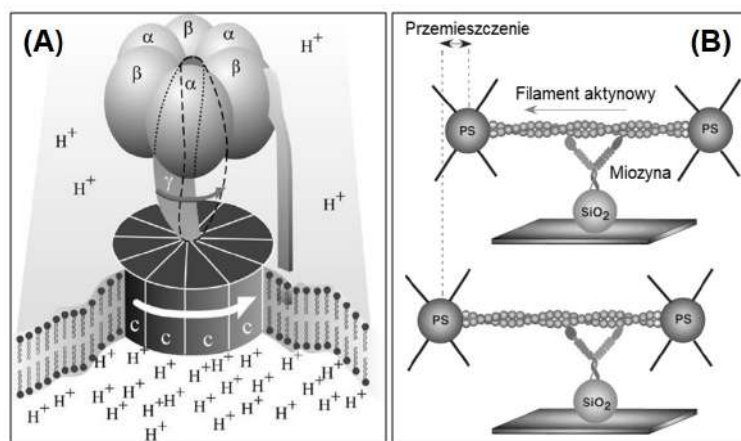
Aby jednak takie urządzenie można było nazwać maszyną molekularną musi ono spełnić dodatkowy, czwarty warunek dotyczący rozmiaru.

4. Maszyny molekularne są to cząsteczki bądź układy cząsteczek.

W zależności od zasady działania maszyny molekularne możemy podzielić na kilka podtypów. W tej pracy chciałabym skupić się na dwóch z nich: przełącznikach molekularnych i silnikach molekularnych (rysunek 1.4).

Przełącznik molekularny (ang. *molecular switch*) - to maszyna molekularna, która ma określony wpływ na dany układ w zależności od stanu, w którym się znajduje. Przełączniki wykazują zdolność do „przełączania się” pomiędzy dwoma lub więcej stanami, często równowagowymi. Przywrócenie przełącznika molekularnego do jego pierwotnej pozycji unieważnia jakikolwiek mechaniczny wpływ, jaki wywierał on na system zewnętrzny. W zależności od rodzaju wykonywanego ruchu przełączniki molekularne możemy podzielić na przełączniki rotacyjne i translacyjne. [71]

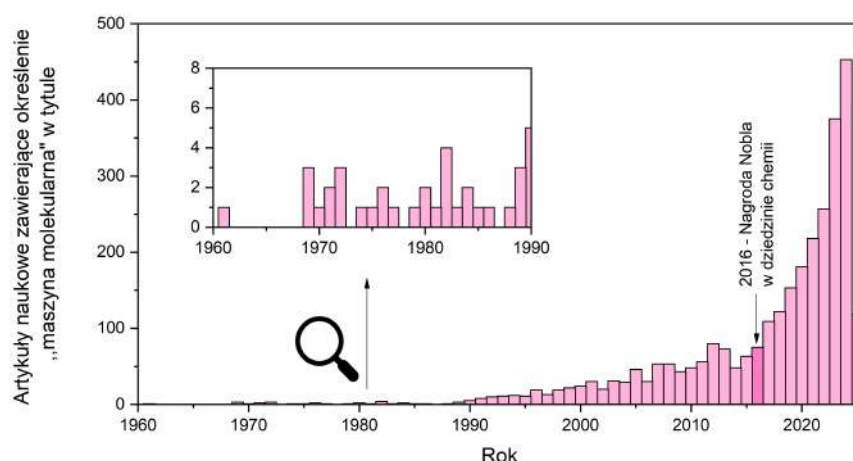
Silnik molekularny (in. motor molekularny; ang. *molecular motor*) - to maszyna molekularna, której wpływ na dany układ zależy od trajektorii ruchu jego składników. Silniki działają powtarzalnie i progresywnie. Przywrócenie silnika molekularnego do jego pierwotnej pozycji, po innym torze niż ten, którym opuścił on pozycję wyjściową, nie unieważnia mechanicznego wpływu, jaki wywarł on na swoje otoczenie. Przykładem może być zwijanie łańcucha polimerowego — jeżeli wykorzystamy do tego silnik molekularny, to, dopóki silnik ten nie wykona akcji dokładnie przeciwnej niż ta, której użył on do zwijania łańcucha, jego powrót do pozycji startowej nie spowoduje odwinienia polimeru. W zależności od rodzaju wykonywanego ruchu silniki molekularne możemy podzielić na silniki rotacyjne i translacyjne. Silniki translacyjne są często określane mianem pomp molekularnych. [71]



Rysunek 1.5: Przykłady maszyn molekularnych występujących w przyrodzie: (A) syntaza ATP, (B) ukierunkowany ruch miozyny wzdłuż filamentu aktynowego - umożliwiający transport wewnątrzkomórkowy; zaadaptowano z: [1, 75]

W przyrodzie występuje ogrom układów biologicznych spełniających te warunki. Maszyny molekularne są odpowiedzialne za prawie każdy proces biologiczny zachodzący w ludzkim organizmie. W komórkach fotosyntetyzujących umożliwiają pobieranie energii słonecznej i jej przemianę w energię chemiczną [19, 151]. Warunkują magazynowanie energii we wszystkich komórkach organizmów żywych. Są podstawowym czynnikiem transportu wewnątrzkomórkowego oraz ruchu komórek, i co za tym idzie, całych organizmów [24, 75, 130]. Odpowiadają za replikację, transkrypcję, translację, syntezę oraz przewodzenie sygnałów chemicznych [70].

Oprócz naturalnie występujących maszyn molekularnych możemy też wyróżnić maszyny syntetyczne — wytworzone przez człowieka. Występują tutaj dwa przeciwne podejścia konstrukcyjne. Pierwszym z nich jest tworzenie maszyn molekularnych na podobieństwo opisanych wyżej układów biologicznych. Druga grupa materiałów, do której zaliczane są również żyroskopy molekularne, to maszyny molekularne stworzone na wzór makroskopowych urządzeń znanych nam z życia codziennego.



Wykres 1.2: Liczba artykułów naukowych zawierających określenie „maszyna molekularna” w tytule pracy, w latach 1960-2025; wg bazy Web of Science, dane za rok 2025 uwzględniają jedynie pierwszy kwartał roku

Zanim jednak przejdziemy do opisu przedstawicieli poszczególnych grup, chciałabym zwrócić uwagę czytelnika na kilka faktów, które ukazują jak ważnym tematem są maszyny molekularne w obecnej nauce. Według danych pozyskanych z bazy Web of Science, w samym 2024 roku ukazało się 8027 recenzowanych artykułów naukowych odnoszących się do tematu maszyn molekularnych, z czego w 453 określenie „maszyna molekularna” pojawiło się w

tytule pracy. Na wykresie 1.2 pokazano, jak zwiększała się liczba publikowanych artykułów naukowych dotyczących tego tematu od 1960 roku. Przełomowy był tu na pewno rok 2016, w którym trzech naukowcy: Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart oraz Bernard L. Feringa, otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za projektowanie i syntezę maszyn molekularnych: katenanów² [6, 11, 31], rotaksanów³ [21, 16, 10], i rotujących silników molekularnych [78, 37, 82, 159].

Maszyny molekularne, zarówno te syntetyczne jak i naturalnie występujące, stanowią bardzo szeroki i interesujący temat badawczy. W kolejnym rozdziale autorka postara się przybliżyć jedną z najciekawszych klas tych mikroskopowych urządzeń, jaką są rotory molekularne.

1.4 Rotory molekularne

W 2005 roku Gregg S. Kottas i in. [77] zaprezentowali środowisku akademickiemu dużą pracę przeglądową zatytułowaną „Sztuczne Rotory Molekularne” (eng. *Artificial Molecular Rotors*). W pracy tej została opisana bardzo precyzyjna nomenklatura dotycząca rotorów molekularnych. Poniżej autorka pozwoliła sobie opisać jej najważniejsze elementy, które używane będą w dalszej części pracy. Definicje zebrane zostały w tabeli 1.1.

Podstawowym pojęciem wymagającym zdefiniowania jest sam rotor molekularny. Zgodnie z opisem zaproponowanym przez Gregga S. Kottasa i jego grupę jest to cząsteczka składająca się z dwóch części zdolnych do wykonywania obrotów względem siebie. Część molekuly o większym momencie bezwładności określa się mianem statora, a część molekuly o mniejszym momencie bezwładności to rotator. Ich rozróżnienie jest możliwe tylko wtedy gdy stator zostanie usztywniony — poprzez przymocowanie go do powierzchni lub wbudowanie w większą strukturę krystaliczną. W przeciwnym wypadku — nieumocowana molekula będzie wykonywać obroty jako całość — dookoła wspólnej osi rotacji. Tego typu swobodnie rotujące molekuly są bardzo powszechne. Dla przykładu każda molekula posiadająca grupę metylową wykazuje taki rodzaj rotacji. Jako, że żyroskopy molekularne, stanowiące przedmiot tej pracy, mają statory usztywnione, poprzez wbudowanie całej mole-

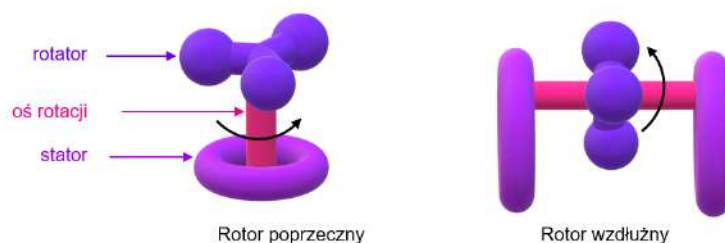
²Katenany są to cząsteczki składające się z co najmniej dwóch zamkniętych łańcuchów. Łańcuchy te nie są ze sobą związane żadnym wiązaniem chemicznym, a jedynie połączone mechanicznie, niczym ogniwa w łańcuchu.

³Rotaksany są to cząsteczki chemiczne złożone z dwóch, niezwiązanych chemicznie elementów, z których jeden, podobnie jak w katananach jest elementem cyklicznym, a drugi elementem liniowym. Liniowa część molekuly zakończona jest stoperami, które uniemożliwiają części cyklicznej odłączenie się od molekuly. Część cykliczna, pod wpływem zewnętrznego wzbudzenia, może przesuwać się wzdłuż części liniowej.

Tabela 1.1: Definicje dotyczące rotorów molekularnych; na podstawie: [77]

Określenie	Definicja
Rotor molekularny	Układ cząsteczkowy, w którym cząsteczka lub część cząsteczki obraca się względem innej części cząsteczki lub względem jednostki makroskopowej, takiej jak powierzchnia lub ciało stałe.
Rotator	Część cząsteczki, która obraca się w stosunku do reszty (część molekuly która ma mniejszy moment bezwładności).
Stator	Nieruchoma część cząsteczki, względem której obraca się rotator (część molekuly, która ma większy moment bezwładności).
Oś rotacji	Część cząsteczki, na której osadzony jest rotator i wokół której się obraca (niektóre rodzaje rotorów molekularnych nie zawierają osi rotacji).
Rotor poprzeczny	Rotor, który obraca się wokół osi prostopadłej do powierzchni, do której jest przymocowany.
Rotor wzdłużny	Rotor, który obraca się wokół osi równoległej do powierzchni, do której jest przymocowany.
R rotor	Układ, w którym brak zdefiniowanej osi obrotu, w którym funkcję statora pełni powierzchnia lub struktura objętościowa, do której przymocowany jest rotator.
RS rotor	Układ, w którym cząsteczka lub cząsteczki rotora zostały kowalencyjnie przymocowane do powierzchni lub umieszczone w strukturze objętościowej. W tym układzie stator stanowi część szkieletu molekularnego, oraz istnieje jasno określona oś, wokół której obraca się rotator.

kuły w strukturę krystaliczną — wyróżnienie statora, rotatora i osi rotacji jest w ich przypadku możliwe.



Rysunek 1.6: Rodzaje rotorów molekularnych umocowanych do podłoża; na podstawie: [77]

Na rysunku 1.6 przedstawiono typy rotorów umocowanych do podłoża w zależności od tego jak względem niego ustawiona jest oś rotacji. Kiedy oś ustawiona jest prostopadle do podłoża to taki rotor nazywamy rotorem poprzecznym (ang. *azimuthal rotor*). Kiedy oś rotacji ustawiona jest równolegle do podłoża, to taki rotor określamy jako wzdłużny (ang. *altitudinal rotor*). Dodatkowo możemy wskazać molekuly, które nie posiadają statora, a jedynie rotujący element. Taka molekula zostaje rotorem po osadzeniu jej na powierzchni, i wtedy to powierzchnia pełni rolę statora. Taki konstrukt określamy mianem R rotora — przy czym nazwa ta może dotyczyć zarówno struktur powierzchniowych jak i objętościowych (np. w przypadku materiałów warstwowych). Jeszcze innym przypadkiem jest sytuacja kiedy stator jest w sztywny sposób przymocowany do powierzchni, tak, że kolejne łańcuchy statorów tworzą strukturę molekularną. Takie rotory mają wyraźnie zaznaczoną oś, wokół której obraca się rotator i są określane jako RS rotory.

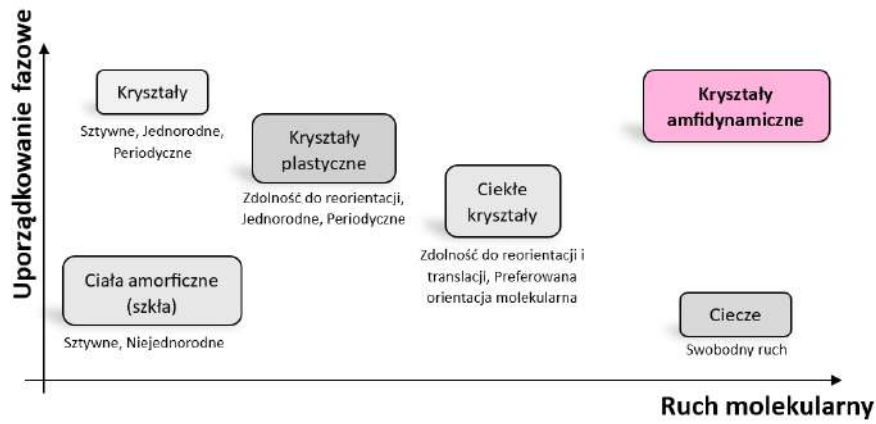
Cechą charakterystyczną rotorów molekularnych, jest wykonywany przez nie ruch obrotowy. Jest to równocześnie cecha wspólna definicji rotora molekularnego i rotacyjnego silnika molekularnego. Należy jednak podkreślić, że te dwa pojęcia nie są jednoznaczne. Rotor molekularny może, ale nie musi, wykonywać użytecznej pracy. Jeżeli jego działanie będzie celowe, to taki rotor będzie równocześnie silnikiem molekularnym. Aby rotor molekularny mógł wykonywać użyteczną pracę musi być zdolny do kierunkowego, ciągłego ruchu. W przypadku makroskopowych rotorów do opisu tego ruchu wykorzystujemy newtonowskie równania ruchu, przedstawione na początku pracy. Pozwalają one zapisać zależność pomiędzy współrzędnymi położenia i prędkości poszczególnych elementów składowych rotora a siłą przyłożoną do układu. Rozmiary rotora molekularnego uniemożliwiają jednak wykorzysta-

nie do jego opisu zasad mechaniki klasycznej. Sama jego rotacja różni się od znanych nam obrotów makroskopowego bączka. Do opisu ruchu obiektów o rozmiarach nanometrycznych wykorzystujemy równania mechaniki kwantowej. Jak przedstawili Christian Joachim oraz James K. Gimzewski w swojej pracy z 2001 roku [66], ruch pojedynczego rotora molekularnego możemy opisać za pomocą równania Schrödingera, przedstawiającego zależność stanu własnego badanego przez nas układu od przyłożonych do niego sił. Jeżeli stan początkowy naszego rotora, w chwili $t = 0$, dla kąta obrotu rotora wynoszącego θ , będzie opisywać funkcja $\chi(\theta, 0)$, to równanie Schrödingera opisujące stan własny rozważanego przez nas rotora możemy zapisać w formie:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\delta^2}{\delta\theta^2} \chi(\theta, t) + V(\theta) \chi(\theta, t) = i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \chi(\theta, t) \quad (1.3)$$

Zmienna I , analogicznie do równania klasycznego, opisuje moment bezwładności rotora, natomiast funkcja $V(\theta)$ wprowadza dodatkowy zewnętrzny potencjał, który periodycznie dostarcza energię rotorowi, tak by mógł on wykonywać płynną rotację. Rotacja rotora molekularnego polega na przeskakiwaniu pomiędzy kolejnymi stanami równowagowymi (minimami energetycznymi), dla uproszczenia często nazywanymi stacjami.

1.5 Kryształy amfidynamiczne



Rysunek 1.7: Diagram porządkowania fazowego i ruchu molekularnego ilustrujący możliwe formy skondensowanej materii, na podstawie: [68, 69]

Pisząc pracę o żyroskopach molekularnych nie sposób jest pominąć pojęcie kryształu amfidynamicznego — to właśnie rotory molekularne postulowane

są jako kandydat do ich utworzenia. Jak zdefiniowali to John M. Abendroth i in. [3]:

„Kryształ amfidynamiczny jest to uporządkowane ciało stałe, które jednocześnie posiada sztywną ramę charakterystyczną dla sieci krystalicznej, oraz wysoce ruchliwe składniki.”

Na rysunku 1.7 pokazano diagram klasyfikujący znane nam formy materii według wykazywanego przez nie porządku fazowego i ruchu molekularnego. Kryształy amfidynamiczne wypełniają tu lukę diagramu, w prawym górnym narożniku — przypadającą na materiały o dużym uporządkowaniu, charakterystycznym dla kryształów, i dużej mobilności, charakterystycznej dla cieczy. Te dwie, pozornie sprzeczne właściwości możemy spełnić wyobrażając sobie trójwymiarową sieć krystaliczną zbudowaną z żyroskopów molekularnych o równoległych osiach rotatorów. Stworzenie takiego materiału może być również możliwe z wykorzystaniem wspomnianych już wcześniej sieci polimerowych zbudowanych z żyroskopów molekularnych [165]. Jeżeli dodatkowo rotory obdarzamy momentem dipolowym, na przykład poprzez podstawienie rotatora fluorem, amfidynamiczne kryształy stworzone z żyroskopów molekularnych mogą również stanowić drogę do tworzenia np. dielektryków o przestrajalnych właściwościach [170].

Rozdział 2

Żyroskopy molekularne - przegląd literatury

W rozdziale 1.3 wymienione zostały warunki konstrukcyjne, które musi spełniać molekula żyroskopopodobna. Należy do nich odpowiednia budowa, zawierająca: oś rotacji, element mogący pełnić funkcję rotatora, oraz element zewnętrzny pełniący funkcję ochronną, nazywany statorem. Dodatkowo molekula powinna spełniać warunek posiadania odpowiedniej symetrii. Jak zauważają Katrin Skopek, Mark C. Hershberger i John A. Gladysz [145] cząsteczka spełniająca wszystkie te kryteria nie mogłaby jeszcze zostać nazwana funkcjonalnym żyroskopem molekularnym, jako że nie posiadałaby jednej podstawowej cechy swojego makroskopowego odpowiednika — zdolności do wykonywania ukierunkowanej rotacji. Jak przedstawiono w poprzednich rozdziałach, rotacja molekularna jest rotacją przypadkową, zachodzącą zarówno w kierunku zgodnym jak i przeciwnym do kierunku ruchu wskazówek zegara. Aby rotor mógł wykonywać ciągłą, ukierunkowaną rotację konieczny jest zewnętrzny potencjał, periodycznie dostarczający rotorowi energię. Wymaga to wprowadzenia do samej molekuly żyroskopu molekularnego elementów nadających mu moment dipolowy, który umożliwiłby jej oddziaływanie z polem elektrycznym. Stałe pole elektryczne umożliwiłoby wstępne zorientowanie rotatorów w przestrzeni, a modulacja zmiennym polem elektrycznym pozwalałaby napędzać wspólną rotację molekuł. Jak zauważają Skopek i in. wprowadzenie elementów, które będą nadawać molekułom moment dipolowy, spowoduje jednak złamanie jej symetrii, tak, że grupa punktowa D_{nh} , do której nadania dążyliśmy w poprzednio sformułowanych warunkach konstrukcyjnych, może okazać się niemożliwa do zrealizowania. We wzmiankowanej pracy zaproponowano dwa rozwiązania będące formą kompromisu pomiędzy koniecznością nadania momentu dipolowego a zachowaniem pożądanej symetrii cząsteczki. Pierwszym z nich jest podstawienie symetrycznego

rotatora grupami, które zmieniają nieznacznie jego symetrię. Dążymy tu do takiego podstawienia, w którym cała molekula ma symetrię bardzo zbliżoną do grupy D_{nh} . Drugim rozwiązaniem jest zaproponowanie konstruktu, w którym symetrie rotatora i statora różnią się, priorytetem jest funkcjonalność, a nie symetria.

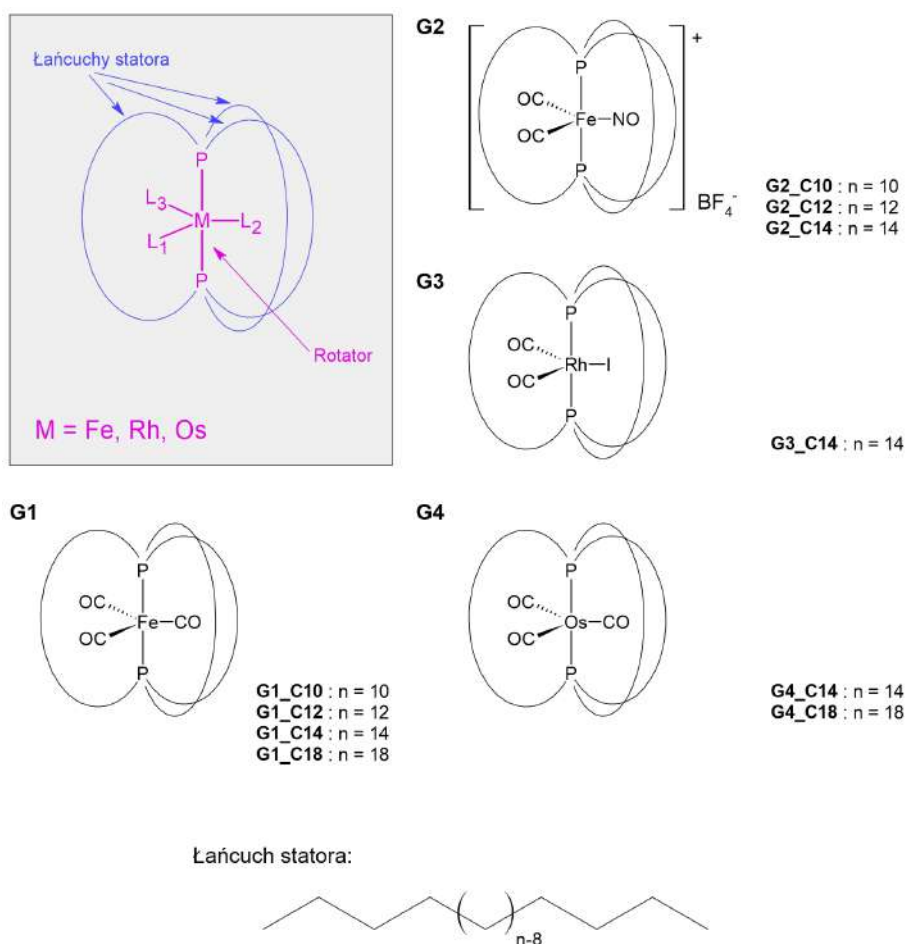
W dalszej części rozdziału opisane zostaną próby stworzenia funkcjonalnego żyroskopu molekularnego podjęte przez trzy grupy badawcze: Johna A. Gladysza, Wataru Setaki oraz Miguela García-Garibaya. Dwie pierwsze grupy skupiły swoje wysiłki przede wszystkim na związkach wykazujących rotację w stanie ciekłym, traktując rotację w ciele stałym jako dodatkowy walor, który miałyby spełniać dany żyroskop molekularny. Grupa García-Garibaya skupia swoje wysiłki na stworzeniu struktury krystalicznej wykazującej zdolność do skorelowanej rotacji, tzw. kryształu amfidynamicznego. W osobnym podrozdziale (2.4) opisane zostaną wysiłki różnych grup badawczych podejmowane celem stworzenia żyroskopu molekularnego ze statorami steroidowymi.

2.1 Żyroskopowe kompleksy metali przejściowych

Grupa Gladysza wywodzi się z Teksasu, w swojej pracy badawczej zajmują się tematyką katalizy enancjoselektywnej, drutów molekularnych, żyroskopów molekularnych oraz szeroko rozumianych związków fluorowych. Mają na swoim koncie 26 publikacji w recenzowanych czasopismach naukowych odnoszących się do syntezy i charakteryzacji cząsteczek, które sami określają jako żyroskopowe kompleksy metali przejściowych.

Po raz pierwszy termin „żyroskop molekularny” pojawia się w publikacji tej grupy w roku 2004 [143]. W rzeczonym komunikacie opisano próbę stworzenia cząsteczki o budowie możliwie przypominającej makroskopowy żyroskop. Proponowana cząsteczka żyroskopopodobna posiada rotator zbudowany z ugrupowania $\text{Fe}(\text{CO})_3$, oś rotacji, oraz trójramienny stator (żyroskop molekularny **G1**, rysunek 2.1). Ramiona statora, zbudowane są z łańcuchów węglowych. W przypadku molekuly o tym rotatorze zbadano, 10-, 12-, 14- i 18-węglowe łańcuchy¹. Ramiona statora wraz z rdzeniem molekuly tworzą odpowiednio 13-, 15-, 17- i 21-atomowy makrocycl. Różne długości pierścieni statora zaproponowano celem modulacji bariery rotacyjnej wewnętrznego rotatora ze względu na obszar dostępny do rotacji wewnątrz statorów. Dodatkowo rotator zmodyfikowano, podstawiając jedną z grup CO, jonem NO^+ (żyroskop molekularny **G2**). Pozwoliło to uzyskać związki o niższej syme-

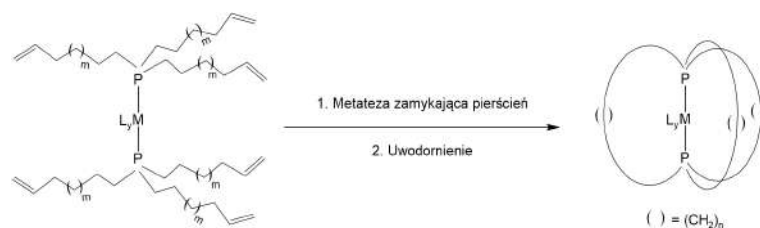
¹Łańcuchy 18-węglowe zostały zaproponowane w późniejszych pracach [83, 84].



Rysunek 2.1: Wybrane cząsteczki żyroskopowe z rotatorem o kształcie bipi-ramidy trygonalnej zaproponowane przez grupę Gładysza

trii rotatora, które w badaniu NMR pozwoliłyby na określenie występowania rotacji ugrupowania. Równocześnie związki te obdarzone były również niezerowym momentem dipolowym — czyli spełniały założenie funkcjonalności żyroskopu molekularnego. Badania ^{13}C NMR przeprowadzone na uzyskanych roztworach kationów nitrozylowych o różnej długości pierścieni statorów pokazały, że w przypadku pierścieni o mniejszej liczbie atomów rotacja jest zahamowana, natomiast w przypadku związku o 17-członowych makrocyklach występuje szybki obrót wewnętrznego rotatora.

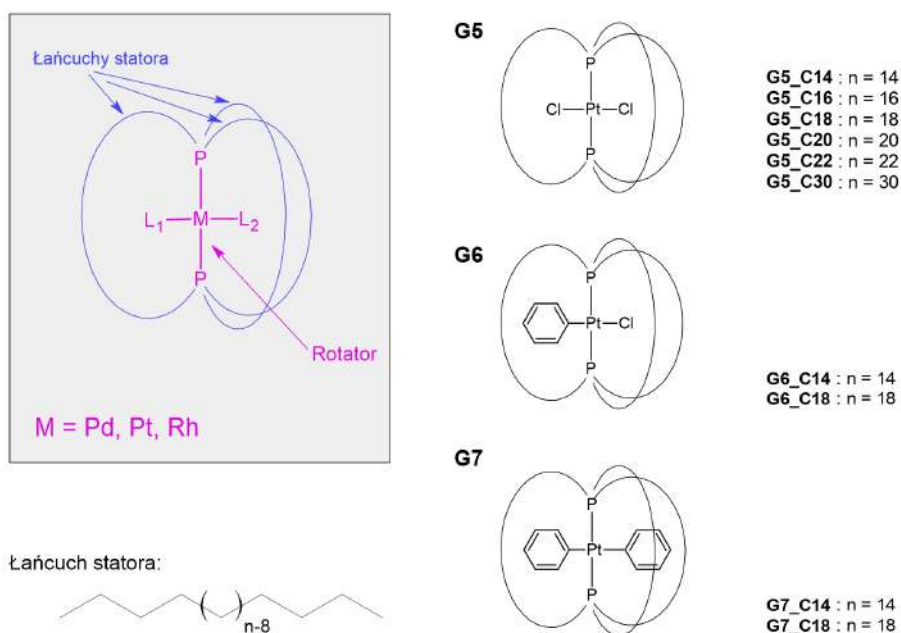
Pierwsza praca opublikowana w roku 2004 dała początek serii kolejnych syntez podobnych związków, których celem było stworzenie modelu funkcjonalnego żyroskopu molekularnego. Cechą łączącą wszystkie prace była ścieżka syntezy, której skrócony zapis przedstawia rysunek 2.2. Pierwszym



Rysunek 2.2: Modelowa synteza żyroskopowych kompleksów metali przejściowych, na podstawie: [57, 143]

krokiem syntezy jest reakcja cząsteczki będącej prekursorem rotatora z ligandem fosfinowym zawierającym podstawnik $(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$. W przypadku rotorów zaproponowanych w 2004 roku, gdzie rotatorem była grupa $\text{Fe}(\text{CO})_3$, w wyniku reakcji uzyskiwana była cząsteczka $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CO})_3\{\text{P}((\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2)_3\}_2]$. Kolejnym krokiem reakcji jest przeprowadzenie metatezy zamykającej pierścień. Możliwym efektem metatezy są dwie konformacje molekuly. Pierwszą z nich jest pożądana molekula żyroskopopodobna, w której połączeniu ulegają łańcuchy węglowe przyłączone do przeciwległych atomów fosforu — tworząc w ten sposób trzy makrocykliczne pierścienie statora. Drugą, będącą produktem ubocznym, stanowi cząsteczka, w której zamknięciu uległy również pierścienie łączące łańcuchy węglowe przyłączone do jednego tylko fosforu. Ostatnim krokiem syntezy jest uwodornienie cząsteczki, celem usunięcia wiązań podwójnych znajdujących się w pierścieniach statorów. Tak uzyskana cząsteczka żyroskopopodobna może stanowić podstawę dalszych modyfikacji np. wewnętrznego rotatora, celem nadania cząsteczce momentu dipolowego umożliwiającego kontrolowanie rotacji.

W swoich pracach grupa Gladysza zajęła się również analizą wpływu symetrii rotatora względem pierścieni statora na wydajność opisanej wyżej reakcji metatezy. Zaproponowano trzy potencjalne symetrie rotatora. W pierwszej z nich rotator odpowiada kształtem bipiramidzie trygonalnej (ang. *trigonal bipyramidal*, rysunek 2.1, grupa punktowa D_{3h}). Przykładem struktur o tego rodzaju symetrii są molekuly żyroskopopodobne **G1** z rotatorem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [143, 84, 83] oraz pochodne tego rotatora np. w postaci kationu $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}^+$ (**G2**). W 2006 roku przedstawiono również analogiczne struktury, w których centralnym metalem był atom rodu (**G3**) [163], a w roku 2016, struktury z atomem osmu, (**G4**) [41]. Kolejnym rodzajem zaproponowanego rotatora, jest ten o geometrii kwadratowej płaskiej (ang. *square planar*). Geometria ta odpowiada grupie punktowej D_{4h} . Na rysunku 2.3 przedstawiono przykład struktury spełniającej zadany warunek. Jak można zauważyć, realizacja takiej struktury wymaga zastosowania centralnego atomu

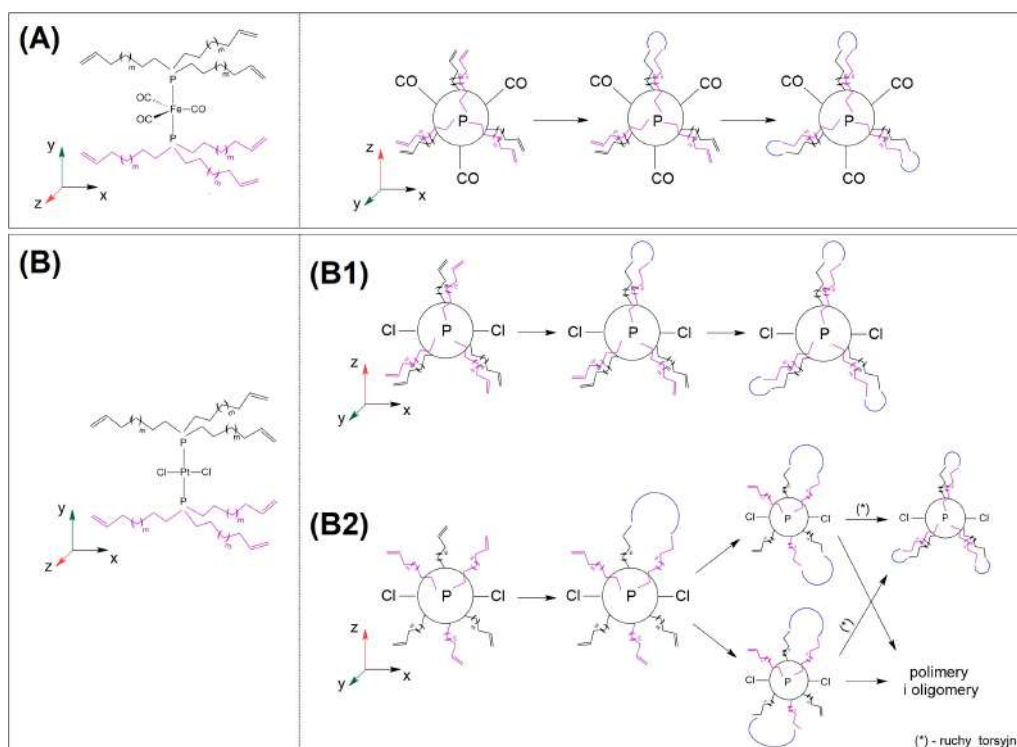


Rysunek 2.3: Wybrane cząsteczki żyroskopowe z rotatorem o symetrii kwadratowej płaskiej zaproponowane przez grupę Gładysza

umożliwiającego, poza przyłączeniem do osi, przyłączenie jeszcze dwóch podstawników. Warunek ten spełnia szereg różnych metali w tym: platyna [102, 103, 153, 72], pallad [103] oraz rod [38, 39, 40]. Mając do dyspozycji rotatory z dwoma i trzema podstawnikami, logiczną kontynuacją są takie, w których centralny atom, oprócz wiązania z osią rotacji, posiada jeszcze 4 inne podstawniki. Rysunek 2.4 przedstawia przykłady takich cząsteczek żyroskopopodobnych. Ich geometrię możemy określić jako oktaedryczną (ang. *octahedral*). Odpowiada ona grupie punktowej O_h . W zaproponowanych konstrukcjach zastosowano centralny atom renu [57, 56] oraz osmu [41].

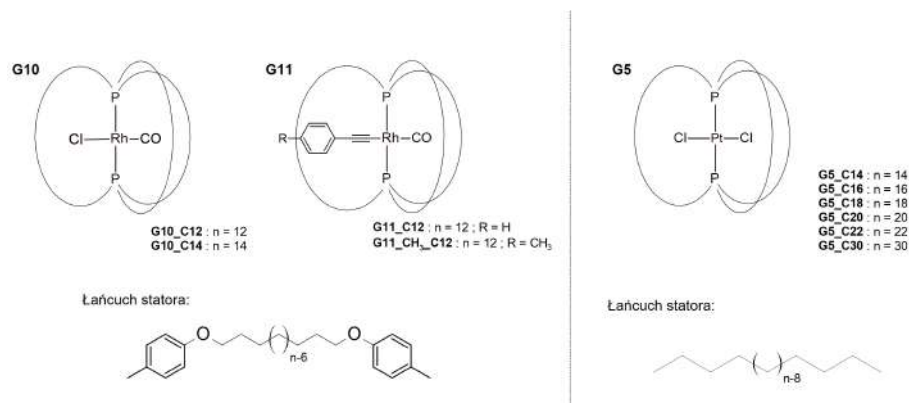
Porównując ze sobą wydajność reakcji metatezy struktur o różnej symetrii rotatora, można zauważyć, że wydajność reakcji, rozumiana jako stosunek otrzymanej masy pożądanego produktu reakcji, do masy substratów, jest największa w przypadku struktur o rotatorze w kształcie bipiramidy trygonalnej. Równocześnie, w przypadku metatezy struktur żyroskopopodobnych posiadających rotator o tej właśnie symetrii bardzo rzadko powstają produkty uboczne syntezy w postaci molekuł, w których w wyniku metatezy zamknięty został pierścień składający się z łańcuchów węglowych przyłączonych do tego samego atomu wieńczącego oś rotacji². Efekt ten został wyja-

²W przypadku większości syntetyzowanych struktur oś rotacji była zwieńczona atomem fosforu, ale stosowany był również atom arsenu — co miało na celu dodatkowe wydłużenie



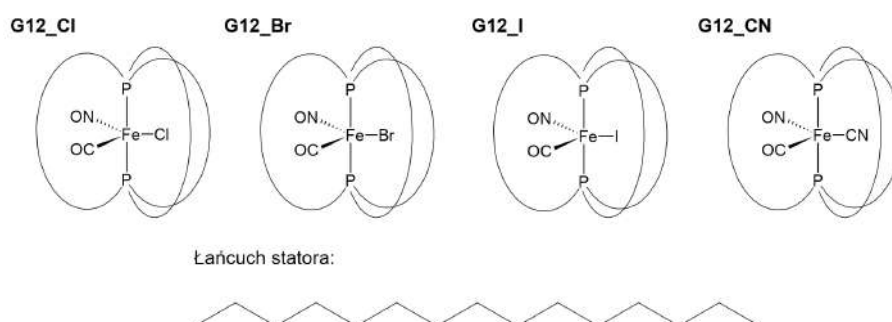
Rysunek 2.5: Ułożenie ligandów względem podstawników rotatora i sposób tworzenia wiązań (A) dla rotatorów o kształcie bipiramidy trygonalnej, (B) dla rotatorów o symetrii kwadratowej płaskiej; na podstawie: [103]

tyczne żyroskopopodobne molekuły z roku 2006 oparte były na dipolarnym rotatorze Cl-Rh-CO, który został zamknięty wewnątrz trójramiennego statora, zbudowanego z 25-27 częściowych makrocykli [162] (molekuła żyroskopopodobna **G10**, rysunek 2.6). W pracy z roku 2018 zastosowano rotator PtCl₂ o podobnej symetrii (molekuła żyroskopopodobna **G5**). Statory molekuł stanowiły łańcuchy alkanowe zawierające 20/22/30 atomów węgla pozwalające na osiągnięcie odpowiednio 23/25/33 częściowych makrocykli. Dzięki wydłużeniu statarów osiągnięto więcej przestrzeni wewnątrz rotora, potencjalnie umożliwiając rotacje rotatora o większych podstawnikach. Niestety, metoda ta nie okazała się skutecznym sposobem wytworzenia funkcjonalnego żyroskopu molekularnego, gdyż większe statory okazały się być „porowate” - umożliwiały interkalacje, i o ile rotator danej molekuły nie oddziaływał z własnymi statarami, to mógł on oddziaływać z rotatorem, lub łańcuchami statarów, molekuły sąsiadującej. Badania prowadzono w roztworze, więc rotacja nie była całkowicie zahamowana — przeplatanie się molekuł powinno jednak znacznie wpływać na rotację w ciele stałym. Skuteczność metatezy



Rysunek 2.6: Gigantyczne molekuly żyroskopopodobne zaproponowane przez grupę Gładysza

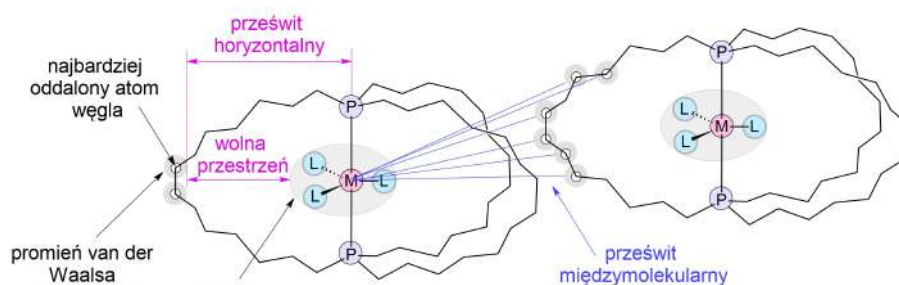
zamykającej pierścień w funkcji wielkości makrocyklu, została opisana w pracach z 2014 [103] i 2016 roku [41]. Przeprowadzone badania pokazały, że mniejsze ligandy są korzystniejsze dla potrójnej metatezy alkenów statorów, pozwalając na osiągnięcie większej wydajności reakcji.



Rysunek 2.7: Częsteczki żyroskopopodobne z rotatorem $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{X})$ zaproponowane przez Lang w 2016 roku

Ważnym aspektem z punktu widzenia potencjalnych modyfikacji struktur badanych molekuł żyroskopopodobnych jest możliwość wykonania podstawienia wewnętrznego rotatora. Dobranie odpowiednich rozmiarów podstawników rotatora umożliwi również precyzyjne dostrojenie bariery rotacyjnej. Dodatkowo ciekawym aspektem jest monopodstawienie, prowadzące do wytworzenia kompleksów posiadających niesymetrycznie podstawione lub „dipolarne” rotatory. W pracy z 2016 roku Georgette M. Lang wraz ze współpracownikami [85] przeanalizowali potencjalne ścieżki podstawienia rotatora celem uzyskania cząsteczki o niezerowym momencie dipolowym. Postawili

sobie pytanie — czy metatezę z zamknięciem pierścienia, stosowaną w celu uzyskania dwumostkowych ligandów difosfinowych, najlepiej przeprowadzić przed, w trakcie, czy po sekwencjach podstawienia rotatora? Badania prowadzono nad molekułami żyroskopopodobnymi z rotatorem $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{X})$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ (rysunek 2.7). Wykonana analiza jasno pokazała, że reakcje, w których metatezę przeprowadzono przed podstawieniem rotatora, wykazywały się większą wydajnością zarówno na etapie samej metatezy, jak i późniejszego uwodornienia łańcuchów statorów.



Rysunek 2.8: Metoda określania przestrzeni dostępnej do rotacji uwzględniająca wymiary wewnętrzne rotora oraz oddziaływanie między cząsteczkami; na podstawie: [83]

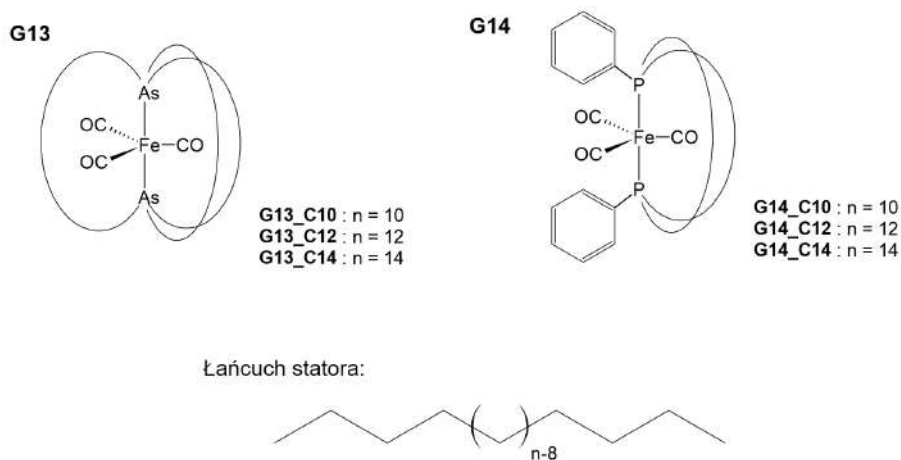
Grupa Gladysza zajmuje się nie tylko syntezą nowych struktur żyroskopopodobnych, ale również charakteryzacją próbek otrzymanych związków. Podczas swoich badań opracowali metodę analizy wymiarów zsyntetyzowanych molekuł żyroskopopodobnych pozwalającą przewidzieć czy rotacja wewnętrznego rotatora badanej molekuły możliwa będzie w roztworze oraz w formie krystalicznej (rysunek 2.8) [42, 83, 84, 85, 103]. Analiza ta bazuje na danych z pomiarów rentgenowskich. Aby możliwe było przewidzenie czy w danej strukturze molekuły możliwa będzie płynna rotacja wewnętrznego rotatora konieczne jest określenie wielkości przestrzeni wewnątrz „klatki” utworzonej przez łańcuchy statora, i następnie porównanie jej z wielkością rotatora. Wymiary rotatora określa się, sumując: odległość pomiędzy atomem centralnym a najbardziej wysuniętym atomem podstawnika rotatora, oraz promień van der Waalsa tego atomu. W przypadku rotora **G1** gdzie rotatorem jest ugrupowanie $\text{Fe}(\text{CO})_3$ promień rotatora oblicza się więc, dodając do siebie średnią odległość żelazo-tlen oraz promień van der Waalsa tlenu. Kolejnym krokiem jest wyznaczenie tak zwanego prześwitu horyzontalnego (na rysunku 2.8 oznaczonego kolorem różowym) - czyli maksymalnej przestrzeni poziomej, w której rotator może się swobodnie poruszać. W tym celu wyznaczane są odległości pomiędzy atomem centralnym rotatora a najbar-

dziej wysuniętymi na zewnątrz atomami węgla poszczególnych makrocykli statorów. Następnie od zmierzonych wartości odejmowany jest promień van der Waalsa atomu węgla. Jako prześwit horyzontalny zwykle przyjmowana jest najmniejsza wartość spośród wyznaczonych.

Opisana powyżej metoda określania prawdopodobnej rotacji wewnątrz molekuly dobrze sprawdza się w przypadku analizy molekuł w roztworze. W przypadku ciasno upakowanej struktury krystalicznej równie ważnym aspektem jak przestrzeń dostępna wewnątrz klatki statorów może się okazać przestrzeń międzymolekularna. Aby ją określić, analizuje się odległości pomiędzy rotatorem jednej cząsteczki a najbliższymi, niewodorowymi atomami sąsiednich cząsteczek. W tym celu wyznacza się prześwit międzymolekularny (na rysunku 2.8 oznaczony kolorem niebieskim), czyli odległość pomiędzy atomem centralnym rotatora a najbliższymi atomami cząsteczki sąsiadującej (zwykle są to atomy węgla pochodzące z łańcuchów sąsiedniego statora), od której odległości odejmuje się promień van der Waalsa rzeczonoego atomu. Jeżeli prześwit międzymolekularny będzie większy niż promień rotatora, rotacja wewnątrz struktury krystalicznej jest prawdopodobna.

Podstawową zaletą przedstawionej metody określania prawdopodobieństwa wystąpienia rotacji wewnątrz molekularnej jest jej prostota — wymaga ona wykonania stosunkowo prostych pomiarów rentgenowskich. Jak zauważają sami autorzy — metoda ta jest jednak obciążona pewnym błędem, gdyż bariera rotacyjna nie jest ściśle funkcją promienia rotatora. W pracy z 2016 roku przedstawiono dwie struktury żyroskopopodobne: *trans* — $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{P}((\text{CH}_2)_{14})_3\text{P})$ **G6_C14** oraz *trans* — $\text{Pt}(\text{Ph})_2(\text{P}((\text{CH}_2)_{14})_3\text{P})$ **G7_C14**. Wzory strukturalne obu badanych molekuł przedstawia rysunek 2.3. Obie molekuly żyroskopopodobne mają identyczne statory, zbudowane z potrójnych ligandów difosfinowych. W przypadku molekuly żyroskopopodobnej **G6_C14** rotator stanowi ugrupowanie Ph-Pt-Cl, a w przypadku **G7_C14**, Ph-Pt-Ph. W obu przypadkach efektywny rozmiar rotatora jest więc determinowany przez wymiary grupy fenyłowej. Zgodnie z pomiarami rentgenowskimi prześwit poziomy w przypadku obu badanych struktur jest podobny, i mniejszy od rozmiarów rotatora. W przypadku struktury **G7_C14**, tak jak można się tego spodziewać, rotacja jest więc zahamowana, co potwierdzają badania NMR. Jednak w przypadku związku **G6_C14** badania NMR, przeprowadzone w temperaturze pokojowej, wskazują na szybką rotację ugrupowania Ph-Pt-Cl przez 17-członowe makrocykle utworzone przez statory i oś rotacji [153].

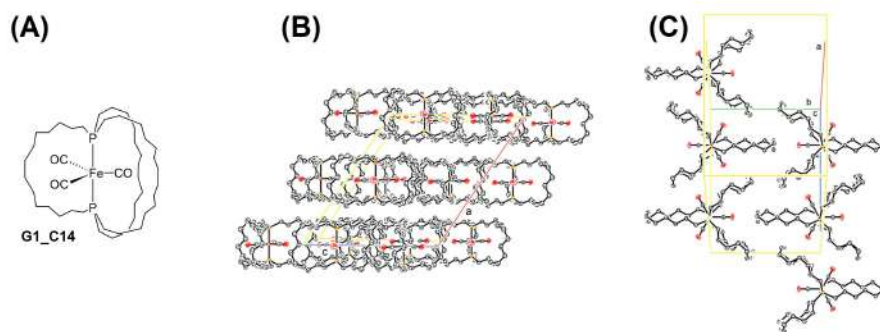
Mimo zaskakujących wyników związanych z rotacją związku **G6_C14** odpowiednie dobranie rozmiaru prześwitu poziomego i międzymolekularnego jest ważnym czynnikiem determinującym to czy uzyskana struktura będzie



Rysunek 2.9: Konstrukcje cząsteczek żyroskopopodobnych, w których zastosowano elementy zapobiegające zapadaniu się łańcuchów statorów do wnętrza molekuly

funkcjonalnym żyroskopem molekularnym. W pracy z 2016 roku zaproponowano dodatkowe rozwiązanie mogące pozwolić poszerzyć wielkość przeswitu poziomego. Jak wykazuje Georgette M. Lang i współautorzy [83] wolna przestrzeń dostępna dla rotacji jest zmniejszana ze względu na zapadanie się do wewnątrz makrocycli statorów. Zaproponowano dwa rozwiązania tego problemu. Pierwsze z nich polegało na zastąpieniu części łańcuchów metylenowych sztywniejszymi grupami. W drugim, fosfor, który wcześniej stosowano jako miejsce przyłączenia łańcuchów statorów do osi obrotu, zastąpiono arsenem (rysunek 2.9 rotor **G13**). Jako, że arsen tworzy dłuższe wiązania niż fosfor, oraz charakteryzuje się większym promieniem, uzyskano w ten sposób dodatkowe wydłużenie cząsteczki w osi, w której znajduje się rotator, co w efekcie pozwoliło zniwelować zapadanie się łańcuchów węglowych do wnętrza molekuly.

Kolejnym rozwiązaniem problemu braku dostatecznej ilości przestrzeni umożliwiającej podtrzymanie ciągłej rotacji zostało zaproponowane w pracy z 2017 roku przez Esther Steigleder i współpracowników [149]. Polegało ono na redukcji liczby łańcuchów statorów do dwóch (rysunek 2.9 rotor **G14**). Niestety, w przypadku cząsteczek żyroskopopodobnych z rotatorem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ prowadziło to do zniesienia kompatybilności symetrii pierścieni statora i podstawników rotatora, która zapewniała dużą skuteczność metatezy. Jak wskazują jednak autorzy pracy, po związkach tych można oczekiwać obniżonej bariery rotacyjnej — chociażby ze względu na to, że rotator w trakcie swojego obrotu musi oddziaływać jedynie z dwoma łańcuchami statorów.



Rysunek 2.10: Żyroskop molekularny **G1_C14**: wzór strukturalny (A) oraz struktura krystaliczna (B) - widok wzdłuż osi b i (C) - rzut prostopadły do osi b; na podstawie: [84]

W przeprowadzonych badaniach grupa Gładysza analizuje również rozmieszczenie molekuł w strukturze krystalicznej. Ze szczególnym zainteresowaniem badane jest przez nich to, jak w wykrystalizowanych strukturach ułożone są względem siebie osie rotatorów. Preferowane są struktury o osiach ułożonych równolegle. Mimo ogromu zsyntetyzowanych i opisanych struktur tylko pojedyncze z nich spełniają warunki konieczne do tego, aby można je było nazwać funkcjonalnymi żyroskopami molekularnymi, i równocześnie potencjalnymi kryształami amfidynamicznymi. Trzema najbardziej obiecującymi strukturami są: $trans - \text{Fe}(\text{CO})_3(\text{P}((\text{CH}_2)_{14})_3\text{P})$ (**G1_C14**), $trans - \text{Fe}(\text{CO})_3(\text{As}((\text{CH}_2)_{14})_3\text{As})$ (**G13_C14**), $trans - \text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{X})(\text{P}((\text{CH}_2)_{14})_3\text{P})$ (**G12_X**, X = Cl, Br, I, CN). Zostały one wybrane do bardziej szczegółowego opisu, gdyż dla tych struktur udało się wyhodować monokryształy, dla których możliwe było przeprowadzanie badań rentgenowskich. Badania te potwierdzają, że prześwit horyzontalny, oraz odległości międzymolekularne są na tyle duże, aby rotator mógł rotować wewnątrz struktury krystalicznej.

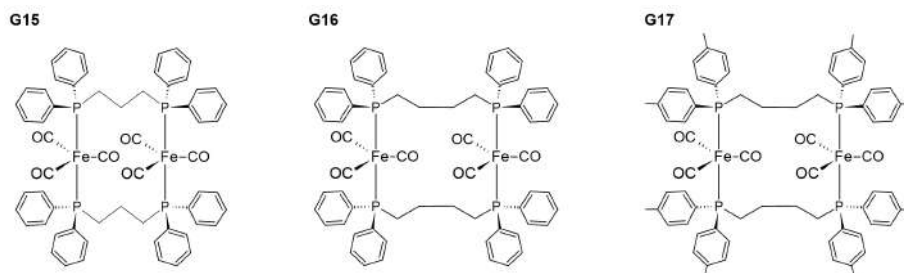
Struktura pierwszego żyroskopu molekularnego (**G1**) została przedstawiona na rysunku 2.10 [84, 143]. W przypadku tej konstrukcji najmniejsza odległość międzymolekularna wynosi 4,34 Å i jest nieznacznie mniejsza od rozmiaru rotatora wynoszącego 4,45 Å. Atom węgla użyty do wyznaczenia odległości międzymolekularnej jest znacznie oddalony od płaszczyzny, w której może się obracać rotator. Użycie sąsiedniego atomu, który znajduje się bliżej rzeczonej płaszczyzny, pozwala na uzyskanie większego prześwitu, wynoszącego 4,53 Å. Rotacja w strukturze krystalicznej jest tu więc prawdopodobna. Analizując ułożenie molekuł (układ jednoskośny, C2/c) przedstawione

w dwóch rzutach na rysunku 2.10 (B,C) można zauważyć, że cząsteczki układają się w dobrze zdefiniowane warstwy z równoległymi osiami P-Fe-P. Podobny trend będziemy zauważać również dla pozostałych struktur, w których rotacja jest możliwa w ciele stałym. Osie P-Fe-P są względem siebie przesunięte w kolejnych warstwach. W obrębie jednej warstwy cząsteczki przyjmują dwie orientacje.

Kolejny związek mogący potencjalnie stanowić kryształ amfidynamiczny to żyroskop molekularny **G13_C14** [83], którego wzór strukturalny przedstawiono na rysunku 2.9. W tej cząsteczce oś rotacji zwieńczona jest arsenem. Jak opisano we wcześniejszej części rozdziału, ma to na celu wydłużenie wiązań, co powinno równocześnie zwiększać przestrzeń dostępną do rotacji (prześwit horyzontalny ulega zwiększeniu z 4,94 Å do 5,01 Å). Podobnie jak w przypadku analogu difosfinowego najmniejsza odległość międzymolekularna (4,31 Å) jest nieznacznie mniejsza od wymiarów rotatora (4,45 Å), jednak najbliższy rotatorowi atom sąsiedniej cząsteczki nie znajduje się w płaszczyźnie rotacji. Użycie do obliczeń kolejnego atomu pozwala na uzyskanie prześwitu międzymolekularnego umożliwiającego rotację. Obie omówione struktury charakteryzują się tą samą grupą przestrzenną. Mają również analogiczny motyw upakowania.

Ostatni z opisywanych związków to żyroskop molekularny **G12_X** [85], gdzie X = Cl/Br/I/CN. W porównaniu z powyżej analizowanymi strukturami ma on zmodyfikowany rotator, z trzema różnymi podstawnikami. Na rysunku 2.7 pokazano wzór strukturalny cząsteczki. Monokryształy udało się wyhodować dla związków z podstawnikami -Cl, -Br oraz -CN. Analiza wymiarów geometrycznych i wzajemnego ułożenia cząsteczek potwierdza możliwość występowania rotacji w ciele stałym. W przypadku struktur, z ligandem -Cl oraz -I udało się również wykonać badania NMR w funkcji temperatury. W przypadku struktury z rotatorem Fe(CO)(NO)Cl rotacja występuje w temperaturze pokojowej, i zostaje zahamowana dopiero w temperaturze poniżej -50°C . Dla próbki związku, w którego rotatorze występuje atom jodu rotacja była rejestrowana dopiero w temperaturach powyżej 55°C . Dla obu związków wykonano obliczenia pozwalające wyznaczyć barierę rotacyjną, która wynosiła odpowiednio 5,9 i 7,6 kcal mol⁻¹. Sposób upakowania cząsteczek opisywanych związków jest analogiczny do dwóch wcześniej opisanych rotorów. We wszystkich trzech strukturach tego związku, dla których udało się wyhodować monokryształy, ligandy CO/NO/X są nieuporządkowane w trzech pozycjach. We wszystkich kompleksach podstawniki wzdłuż osi P-Fe-P przyjmują naprzemienne konformacje.

Ciekawym rozszerzeniem badań tej grupy jest opublikowana w 2021 roku praca, w której opisano pomyślnie próby wytworzenia struktur posiadających dwa rotujące wspólnie rotatory [168]. Zaproponowane w niej kompleksy bi-



Rysunek 2.11: Kompleksy bimetaliczne ze sterycznie sprzężonymi rotatorami $\text{Fe}(\text{CO})_3$ zaproponowane przez Samuel R. Zarccone i współpracowników [168]

metaliczne **G15-17** ze sterycznie sprzężonymi rotatorami $\text{Fe}(\text{CO})_3$ pokazano na rysunku 2.11. Dla wszystkich trzech pokazanych struktur udało się wyhodować kryształy solwatów. Związki **G15** i **G16** krystalizują w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna $P\bar{1}$), w komórce elementarnej znaleziono dwie niezależne cząsteczki, każda z centrum inwersji. Związek **G17** krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $P2_1/c$). W przypadku wszystkich trzech badanych kompleksów kąt płaszczyzna/płaszczyzna był równy 0° , co wskazywało na ściśle równoległe osie rotatorów. W przypadku związku **G15** badania NMR sugerują występowanie wysokiej bariery rotacyjnej. Niższe bariery, prawdopodobnie obejmujące skorelowaną rotację obu rotatorów, występują w przypadku związków **G16** i **G17**.

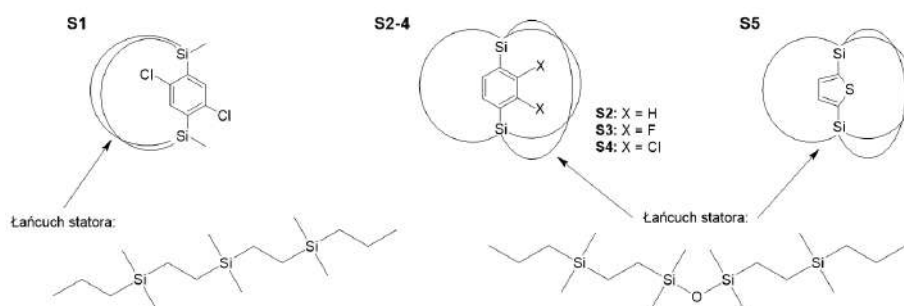
Podsumowując wyniki uzyskane przez grupę Gładysza, można zapisać kilka podstawowych wskazówek, którymi powinna się kierować osoba chcąc stworzyć funkcjonalny żyroskop molekularny o rotatorze opartym o kompleks metalu przejściowego. Po pierwsze, w przypadku syntezy z wykorzystaniem metatezy zamykającej pierścień wskazane jest, aby symetria rotatora odpowiadała symetrii statora, gdyż prowadzi to do preorganizacji molekuly do metatezy i zwiększa końcową wydajność reakcji. Pod tym kątem najlepiej zapowiadającą się strukturą żyroskopopodobną jest ta bazująca na wewnętrznym rotatorze $\text{Fe}(\text{CO})_3$ i odpowiadającym mu symetrią trójkrotnym statorze. Aby uzyskać podstawienie rotatora, metatezę najlepiej przeprowadzić przed podstawieniem rotatora. Ważne jest również zachowanie odpowiedniej długości pierścieni statorów — pierścienie zbyt krótkie zmniejszają prześwit horyzontalny, tworząc zawadę steryczną uniemożliwiającą płynny obrót rotatora. Pierścienie zbyt długie mają z kolei tendencję do zapadania się, co również ogranicza prześwit horyzontalny. Spośród zsyntetyzowanych związków najbardziej obiecujące były te o 17-członowych makrocyclach. Jak podkreślają sami autorzy, wydaje się, że – przynajmniej dla związków o siedemnastoczłonowych makrocyclach – wszystkie obojętne addukty żelaza z rotatorami zło-

żonymi z trzech małych ligandów (np. H, F, CS, CuCH, CH₃, itd.) powinny krystalizować podobnie [85], czyli w strukturę warstwową z cząsteczkami o równoległych osiach rotacji, które są przesunięte względem siebie w kolejnych warstwach.

2.2 Bączki molekularne

Grupa badawcza, której przewodzi profesor Wataru Setaka, wywodzi się z Tokyo Metropolitan University. W swoich badaniach koncentrują się na badaniu związku między strukturą molekularną a funkcjonalnościami cząsteczkowymi, a w szczególności na strukturach podlegających określonemu ruchowi molekularnemu. W momencie pisania tego rozdziału opublikowali 26 prac dotyczących tematyki żyroskopów molekularnych, oraz 2 patenty dotyczące ich wytwarzania.

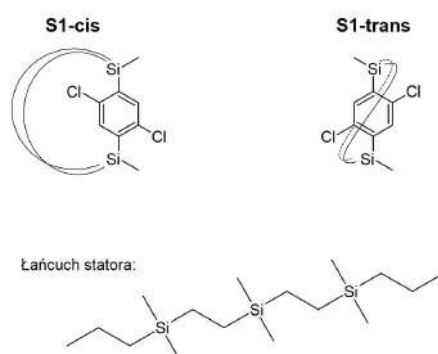
W swoich pracach często odnoszą się do syntetyzowanych przez siebie cząsteczek jako do żyrotopów (ang. *gyrotops* - zabawkowe żyroskopy, bączki). Statory ich konstruktów składają się zwykle z trzech łańcuchów węglowych, lub węglowo-krzemowych, które okalają wewnętrzny rotator, zapewniając mu osłonę i wolną przestrzeń do rotacji. Łańcuchy statorów są najczęściej przyłączone do osi rotacji poprzez atom krzemu. Rotator znacznie różni się tutaj od tego zaproponowanego przez grupę Gładysza. Zamiast kompleksu metali przejściowych grupa Setaki stosuje różne pochodne węglowodorów aromatycznych.



Rysunek 2.12: Żyroskopy molekularne zaproponowane przez grupę Setaki, ze statorem zbudowanym z łańcuchów karbosilanowych [138, 136]

W swoich pierwszych pracach grupa Setaki skupiła się na wytworzeniu i charakteryzacji bączków molekularnych, w których statory stanowiły łańcuchy węglowo-krzemowe. Na rysunku 2.12 przedstawiono żyroskop molekularny **S1**, którego synteza została opublikowana w 2006 roku [138]. Jak

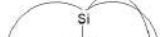
podkreślają autorzy pracy, długie łańcuchy węglowo-krzemowe zostały zastosowane, gdyż są łatwe w syntezie, stabilne termicznie, przezroczyste dla promieniowania UV-VIS i dają możliwość funkcjonalizacji. Ponadto często ułatwiają krystalizację układów. Żyroskop molekularny **S1** został uzyskany w wyniku reakcji hydrosilowania z zamknięciem pierścienia. W wyniku reakcji uzyskano mieszaninę dwóch izomerów (rysunek 2.13), w stosunku 1:1 - pożądany izomer cis, oraz izomer trans. Wydajność reakcji była niewielka (6%), co będzie cechą wielu syntez przeprowadzonych przez grupę Setaki.



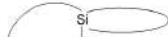
Rysunek 2.13: Dwie postacie izomeryczne uzyskiwane w procesie syntezy żyroskopu molekularnego **S1**

Jak już wspomniano, pożądanym, z punktu widzenia wytworzenia żyroskopu molekularnego, izomerem jest izomer cis, gdyż statory wbudowane w jego strukturę okalają rotator, zapewniając mu osłonę i zabezpieczając przed kontaktami sterycznymi. Aby potwierdzić występowanie rotacji wewnętrznego rotatora przeprowadzono badania ^1H NMR, dla próbek obu izomerów w roztworze toluenu- d_8 . W przypadku izomeru trans otoczenie obu atomów chloru, którym podstawiony jest rotator, jest identyczne. W przypadku izomeru cis połowa pierścienia fenyłowego jest osłonięta łańcuchami karbosilanowymi statorów. Zachowanie obu rotatorów nie powinno być więc identyczne. Zgodnie z przewidywaniami pomiary widm ^1H NMR wykonane w temperaturze 203 K, wskazują na szybką rotację w przypadku izomeru cis, i powolną rotację, w przypadku izomeru trans. Badania zostały powtórzone z wykorzystaniem niepolarnego rozpuszczalnika (CDCl_3), dla którego nie zaobserwowano podobnych różnic w rotacji obu izomerów. Na tej podstawie stwierdzono, że efekt modulacji rotacji jest związany z solwatacją wolnego protonu. Podobnego efektu nie obserwujemy w ciele stałym, gdzie rotacja nie występuje ze względu na zawadę steryczną w przypadku obu badanych izomerów. Podsumowując, rotor molekularny **S1** można zakwalifikować jako żyroskop molekularny, wykazujący zdolność wykonywania ruchów rotacyjnych

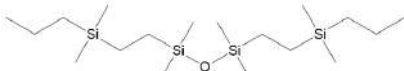
S2



S2-i



Łańcuch statora:



Łańcuch rotora:



Łańcuch łożyskowy:

Łańcuch uszczelniający:

Łańcuch smarowy:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Łańcuch napędowy:

Łańcuch sterujący:

Łańcuch zabezpieczający:

Kolejną strukturą zaproponowaną przez grupę Setaki był żyroskop molekularny **S2**, pokazany na rysunku 2.14 [136]. Funkcję rotatora pełni tu pierścień fenyleneowy, który przyłączony jest do statora przy pomocy atomów krzemu. Stator składa się z trzech łańcuchów siloksyalkanowych (ang. *siloxaalkane*). Synteza związku **S2** była analogiczna do tej wykorzystywanej przez grupę Gladysza zawierającą w swoim przebiegu metatezę zamykającą pierścień. W wyniku reakcji uzyskano dwie postacie izomeryczne związku, **S2**, czyli pożądaną molekułę o budowie żyroskopowej, oraz **S2-i** molekułę, w której połączeniu uległy również łańcuchy wywodzące się z tego samego atomu krzemu. Badania NMR potwierdziły występowanie szybkiej rotacji w roztworze (CDCl_3), w zakresie 300-173 K. Badania rentgenowskie wykonano dla próbek utrzymywanych w temperaturach 173 oraz 223 K. W obu temperaturach osie molekuł są ułożone równolegle. Dodatkowo pierścień fenyleneowy zaobserwowano w trzech położeniach, różniących się względem siebie kątem obrotu. Stwierdzono więc, że pierścień wykonuje obrót także wtedy, gdy próbka znajduje się w postaci krystalicznej. Zarejestrowane położenia pierścienia różnią się od siebie w obu badanych temperaturach. W temperaturze 173 K statory ulegają deformacji, co wiąże się z nieznaczną redukcją wymiarów komórki elementarnej. Oba te czynniki prowadzą do znacznej zmiany nieuporządkowania grup fenyleneowych, przez wzgląd na wystąpienie kontaktów sterycznych pomiędzy statorem a rotatorem. Ta zmiana fazy jest procesem odwracalnym. Porównując pozycje, w których obserwujemy występowanie grupy fenyleneowej w obu badanych temperaturach można zauważyć, że w temperaturze 173 K znajdują się one bliżej siebie. Sugeruje to, że pierścień fenyleneowy obraca się w ograniczonym zakresie w tej temperaturze,

podczas gdy w 223 K wykonuje płynną rotację. Rotacja tego żyroskopu molekularnego (w postaci krystalicznej) może więc być sterowana temperaturowo. Bariera rotacyjna została wyznaczona przy pomocy obliczeń teoretycznych, wynosi 1,2 kcal/mol, i jest porównywalna z energią dostępną w temperaturze pokojowej³ [93].

Tabela 2.1: Wydajność syntezy żyroskopów molekularnych z podstawionym halogenem rotatorem p-fenylenowym [137]

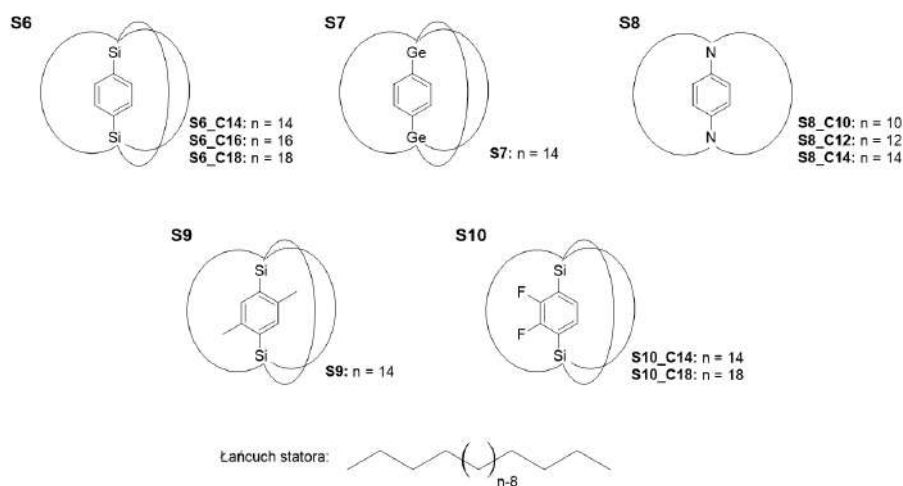
Podstawnik	Wydajność syntezy żyroskopu molekularnego	Wydajność syntezy postaci izomerycznej
H	38%	54%
F	8%	24%
Cl	6%	19%
Br	0%	11%

Jako, że optyczna kontrola rotacji możliwa jest po wprowadzeniu polarnych podstawników, kolejnym logicznym etapem badań jest funkcjonalizacja rotatora poprzez jego podstawienie. W 2010 roku opublikowana została praca, w której zaproponowano żyroskop molekularny z rotatorem p-fenylenowym podstawionym halogenem [137]. Konstrukcja żyroskopu była tożsama z żyroskopem **S2**, przy czym pierścień rotatora podstawiono w pozycjach 2 i 3 odpowiednio fluorem (**S3**) i chlorem (**S4**). Mimo prób nie udało się uzyskać rotatora podstawionego bromem. Wydajność poszczególnych syntez przedstawiono w tabeli 2.1. Stosunek pożądanego izomeru do tego, w którym zamknięciu uległy łańcuchy przyłączone do tego samego atomu krzemu wynosi około 1:3 – produkty uboczne stanowią więc przeważającą część miesztury poreakcyjnej. Dodatkowo wydajność syntezy żyroskopu molekularnego maleje wraz z rosnącym rozmiarem halogenu. Dla żyroskopów molekularnych **S3** i **S4** przeprowadzono badania rentgenowskie oraz badania NMR w roztworze. Badania rentgenowskie pokazują, że klatka zbudowana ze satorów ulega deformacji (w porównaniu z tą zaobserwowaną dla żyroskopu **S2**), tak, by uniknąć kontaktu pomiędzy halogenkami a łańcuchami statora. Struktura statora żyroskopu **S4** jest bardziej zdeformowana, pierścienie satorów są mocno rozseparowane, a sam rotator obserwowany jest tylko w jednym położeniu. W przypadku żyroskopu **S3** rotator zarejestrowano w dwóch różnych pozycjach, na podstawie czego można przewidywać występowanie ograniczonej rotacji w formie krystalicznej. Badania NMR przeprowadzone w roztworze wskazują na szybką rotację w temperaturze pokojowej obu związków.

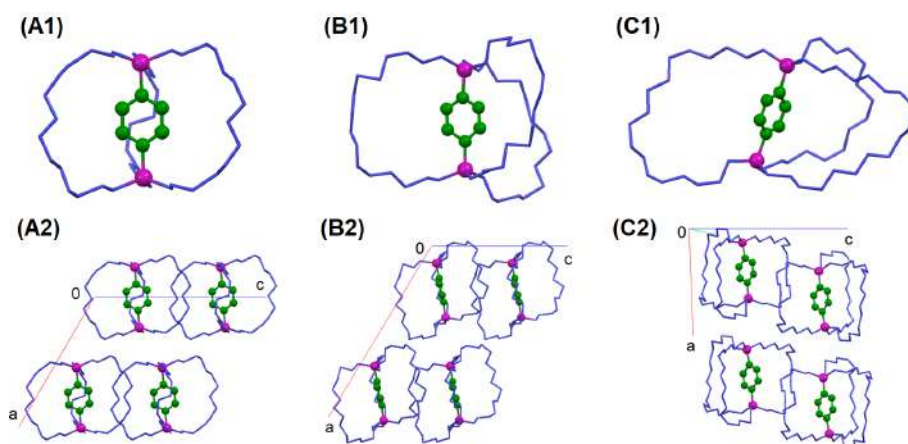
³ $T = 293K$ $k_bTN_A = 0,6 \text{ kcal/mol}$

Kolejną strukturą zaproponowaną przez grupę Setaki, w której statory stanowiły łańcuchy karbosilanowe, był żyroskop molekularny **S5** z rotatorem tiofenowym [132]. Dla próbki tego żyroskopu molekularnego udało się uzyskać monokryształ z cząsteczką rozpuszczalnika (tetrahydrofuranu) wbudowaną w strukturę krystaliczną. W badaniach nad tym związkiem skupiono się przede wszystkim na możliwej oksydacji rotatora. Przeprowadzono próby podstawienia siarki występującej w rotatorze dwoma atomami tlenu. Zaobserwowano niezwykle stabilizację kinetyczną przeciwko utlenianiu ugrupowania tiofenowego przez szkielet klatki molekularnej. Na tej podstawie stwierdzono, iż klatka utworzona przez stator żyroskopu molekularnego może służyć jako pojemnik do izolowania reaktywnych produktów.

W dalszych pracach grupa Setaki odeszła od modelu żyroskopu molekularnego o statorach opartych na łańcuchach karbosilanowych na rzecz łańcuchów alkanowych o różnej długości. Zaproponowane przez nich konstrukcje żyroskopów molekularnych można podzielić na cztery kategorie względem rodzaju zastosowanego w nich rotatora. Pierwszą z nich, przedstawioną na rysunku 2.15, są żyroskopy molekularne z rotatorem fenylenowym, bądź jego pochodnymi. Kolejną grupą, pokazaną na rysunku 2.17, są żyroskopy molekularne z rotatorem opartym o pięcioczłonowy pierścień aromatyczny. W trzeciej grupie występują układy aromatyczne zawierające dwa pierścienie, w różnych konfiguracjach (rysunek 2.18). Ostatnią grupę wyróżniono ze względu na zastosowanie znajdujących się w niej związków. Występujące w niej cząsteczki badano ze względu na potencjalne właściwości fluorescencyjne (rysunek 2.19).



Rysunek 2.15: Żyroskopy molekularne z rotatorem fenylenowym i statorami alkanowymi



Rysunek 2.16: Struktura molekularna związków **S6_C14/16/18** wyznaczona na podstawie badań krystalograficznych: (A1-C1) model cząsteczki, (A2-C2) upakowanie; zaadaptowano z: [132]

Kolejnym opisywanym związkiem jest żyrotop molekularny **S6**, który zawiera rotator fenylenowy przyłączony do statorów alkanowych przy pomocy atomów krzemu [139, 132, 133]. Jego synteza wykorzystuje metatezę zamykającą pierścienie alkanowe. Ten sposób syntezy związków, wykorzystany będzie przy każdej kolejnej konstrukcji żyrotopu molekularnego zaproponowanej przez grupę Setaki. Proces można kontrolować termodynamicznie, wydajność produkcji żyroskopolu molekularnego **S6_C18** oraz nieżyroskopowego izomeru rośnie wraz z temperaturą, a ograniczane jest wytwarzanie polimerów [132]. Przeprowadzono również badanie wpływu długości statora na barierę rotacyjną i formowanie się klatki statora dla próbek w postaci krystalicznej [133]. Do badania użyto łańcuchów statorów o trzech różnych długościach, składających się z 14, 16 i 18 segmentów węglowych. Wykonano również próby syntezy z łańcuchami dwunastowęglowymi, jednak bez powodzenia. W przypadku związku **S6_C14** w mieszaninie poreakcyjnej nie zaobserwowano występowania niepożądanego postaci izomerycznej, a wydajność syntezy wyniosła 24%. Stosunek wydajności syntezy żyroskopolu molekularnego do wydajności syntezy niepożądanego postaci izomerycznej wynosił 0,23 i 0,59, odpowiednio dla związków **S6_C16** i **S6_C18**, przy wydajności syntezy wynoszącej 10% i 23%.

W przypadku wszystkich trzech związków udało się wykrystalizować monokryształy odpowiednie do analizy rentgenowskiej, a badania pokazują, że osie rotacji są ułożone równolegle w kryształach. Związek **S6_C14** krystalizuje w układzie jednoskośnym ($C2/c$; rysunek 2.16 (A1-2)). Cząsteczki związku **S6_C16** również krystalizują w układzie jednoskośnym. Brak tu

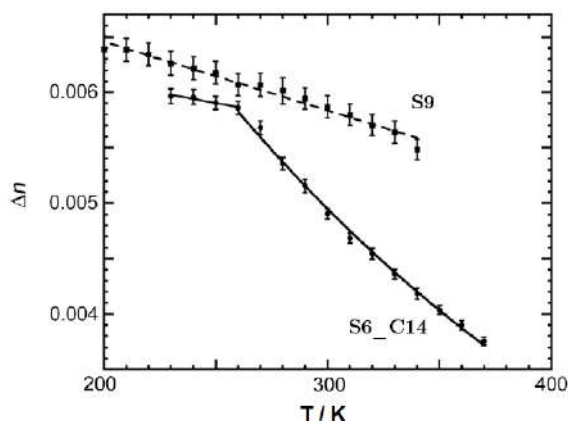
Tabela 2.2: Wartość energii aktywacji rotacji dla żyroskopu molekularnego **S6** w zależności od długości łańcuchów statorów [139, 132]

Długość łańcuchów statora	Wartość energii aktywacji [kcal/mol]
S6_C14	9,0
S6_C16	7,4
S6_C18	6,6

jednak elementów symetrii wewnątrz molekuly, w związku z czym przypisano im grupę punktową C_c (rysunek 2.16 (B1-2)). W przypadku obu tych związków klatka utworzona przez pierścienie statora dookoła wirującej części molekuly przyjmuje sferyczny kształt, równomiernie osłaniając rotator. W przypadku związku **S6_C18** widzimy znaczną różnicę zarówno w kształcie klatki utworzonej przez statory, jak i struktury krystalicznej (rysunek 2.16 (C1-2)). Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że łańcuchy statorów mają znacznie dłuższy wymiar niż odległość Si-Si, którą możemy potraktować jako wymiar podłużny rotatora i osi rotacji. W przypadku tego związku cząsteczki krystalizują w układzie trójskośnym, a 2 z 3 pierścieni statora są odseparowane. Dla próbek wszystkich trzech opisywanych związków przeprowadzono badania NMR, które pozwoliły na wyznaczenie energii aktywacji. Wartości przedstawiono w tabeli 2.2. Jak można zauważyć, maleją one wraz ze zwiększaniem długości łańcuchów statorów.

W 2012 roku ukazała się praca, w której opisano bardzo ciekawą właściwość kryształów zbudowanych z molekul żyroskopu molekularnego **S6_C14** jakim jest termiczna modulacja dwójłomności kryształu [140]. W badaniu porównano zmiany w dwójłomności kryształu zbudowanego z cząsteczek żyroskopu molekularnego **S6_C14**, oraz kryształu zbudowanego z cząsteczek żyroskopu molekularnego **S9** (rysunek 2.15), gdzie, poprzez zastosowanie większych podstawników w rotatorze (grup metylowych) uzyskano wyhamowanie rotacji, otrzymując w ten sposób kryształ niewykazujący ruchu rotacyjnego wewnętrznej części molekul. Badania ^2H NMR próbek w formie krystalicznej, przeprowadzone w funkcji temperatury, wskazują na występowanie płynnej rotacji żyroskopu molekularnego **S6_C14** w temperaturze powyżej 270 K, oraz na brak rotacji rotatora związku **S9**. Dla próbek obu związków wykonano również pomiary rentgenowskie w trzech temperaturach: 260, 300 i 320 K. Dla próbki związku **S9** struktura krystaliczna pozostała niezmienna, niezależnie od temperatury próbki. W przypadku kryształów zbudowanych z molekul żyroskopowych **S6_C14** zauważono znaczne różnice w strukturze krystalicznej dla wszystkich trzech badanych temperatur. W 260 K, pierścienie fenylene są jednakowo zorientowane w sieci krystalicznej. Równocześnie

łańcuchy statorów odkształcają się, aby akomodować powolny obrót pierścienia. W temperaturze 300 K zaobserwowano nieuporządkowanie pierścienia fenyleneowego, które pogłębiło się w 320 K, gdzie obserwujemy strukturalnie nieuporządkowany fenylene w trzech pozycjach wokół osi obrotu. Zmiany w dynamice rotatora związku **S6_C14** w funkcji temperatury mają też wpływ na wymiary komórki elementarnej, powodując deformację struktury krystalicznej. W wysokich temperaturach sieć krystaliczna zmieniała się w sposób ciągły zgodnie ze stopniem przesunięcia kąтового ugrupowania fenyleneowego obserwowanym podczas analizy ^2H NMR i dyfrakcji rentgenowskiej monokryształu. Wraz ze wzrostem temperatury długość osi *b* nieznacznie się zmniejsza, a ze względu na rozszerzalność cieplną długości pozostałych osi i objętość komórki wzrastają. Nie obserwujemy podobnego efektu w przypadku związku **S9** gdzie wraz ze wzrostem temperatury wszystkie osie rotora wydłużają się, co powoduje zwiększenie objętości komórki elementarnej. Takie zachowanie wynika tylko i wyłącznie z rozszerzalności cieplnej. Możemy więc stwierdzić, że ruch rotacyjny wewnętrznego rotatora warunkuje anizotropową deformację kryształu.



Wykres 2.1: Zmiana dwójłomności kryształów próbek **S6_C14** i **S9**; zaadaptowano z: [140]

Pytanie, które zadali sobie autorzy pracy, to jak te anizotropowe zmiany w strukturze kryształu odbijać się będą na jego dwójłomności. Na wykresie 2.1 przedstawiono zależność wartości dwójłomności dla kryształów związków **S6_C14** oraz **S9**. Pomiar wykonano dla płaszczyzny (100) monokryształów. W przypadku kryształu związku **S9** obserwujemy liniowy spadek dwójłomności kryształu wraz ze wzrostem temperatury, czyli wraz ze zwiększaniem rozmiaru komórki elementarnej. W przypadku żyroskopu molekularnego **S6_C14** obserwujemy dwa zakresy liniowych zmian dwójłomności

— poniżej i powyżej 260 K. W temperaturach poniżej 260 K, gdzie występuje powolna rotacja pierścienia benzenowego, dwójłomność kryształu jest stosunkowo duża, a jej zmiany niewielkie. W temperaturach powyżej 260 K, gdzie występuje nieuporządkowanie pierścienia, na polaryzację światła wpływają losowo zorientowane cząsteczki benzenu, odpowiadające migawce rotacji benzenu podczas jego przechodzenia przez kryształ. Objawia się to znacznym spadkiem dwójłomności wraz ze wzrostem temperatury. Proces ten badano w zakresie temperatur od 230 do 370 K, i jak wskazują autorzy pracy, jest on całkowicie odwracalny. Można więc stwierdzić, że ten rodzaj żyroskopu molekularnego umożliwia stworzenie kryształu amfidynamicznego o przestrajalnych właściwościach optycznych, zależnych od dynamiki molekularnej (ruchu rotacyjnego) cząsteczek tworzących kryształ.

Grupa Setaki przeanalizowała również funkcję atomów stanowiących połączenie między rotatorem i osią rotacji a łańcuchami statarów. W większości zaproponowanych przez nich konstrukcji łącznikiem był atom krzemu (Si), umożliwiając połączenie z 4 innymi atomami (1 wiązanie przypada na rotator, 3 na łańcuchy statara). W połączeniu z rotatorem fenylenowym zaproponowano również dwa inne atomy: czterowartościowy german (Ge), w żyroskopie molekularnym **S7** [63], oraz trójwartościowy azot (N), w żyroskopie molekularnym **S8** [134].

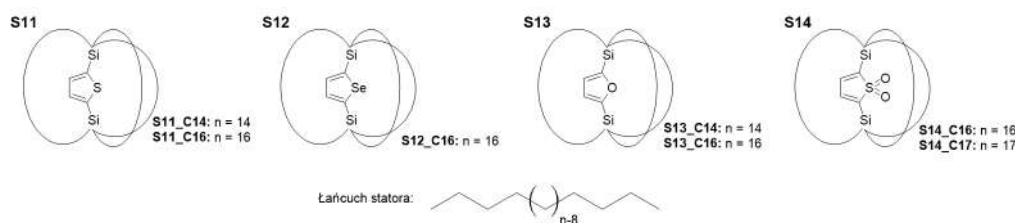
W konstrukcji żyroskopu molekularnego **S7** zastosowano statory zbudowane z 14-węglowych łańcuchów. O ile, w przypadku gdy atomem łącznika był Si, w syntezie nie powstawała niepożądana postać izomeryczna, tak w przypadku zastosowania Ge w wyniku syntezy otrzymano obie postacie izomeryczne, w stosunku 7:3, z przewagą występowania pożądanego izomeru żyroskopowego. Wynika to prawdopodobnie z różnic w długościach wiązań Si-C (1.885(2) Å) oraz Ge-C (1.958(4) Å). Dla monokryształów tego związku możliwe było przeprowadzenie badań rentgenowskich. Uzyskana struktura jest analogiczna do poprzednio syntetyzowanego gyrotopu z krzemem. Badania NMR umożliwiły wyznaczenie energii aktywacji, która w przypadku związku **S7** była niższa, i wynosiła 8 kcal/mol. Badania przeprowadzone w funkcji temperatury wskazywały na występowanie szybkiej rotacji w temperaturze powyżej 240 K. Badania dwójłomności próbek, przeprowadzone w funkcji temperatury potwierdziły występowanie przejścia fazowego około temperatury 240 K. Przebieg zmian dwójłomności był analogiczny do tego obserwowanego dla żyroskopu molekularnego **S6**.

Azot, który zastosowano w żyroskopie molekularnym **S8**, wybrano ze względu na właściwości oksydacyjne pochodnych fenyldiaminowych [134]. W pracy opisującej ten żyroskop molekularny skupiono się więc na wpływie długości łańcuchów statara na strukturę i właściwości oksydacyjne związku. Zsyntetyzowano trzy żyroskopy molekularne, w których statory składały się

z odpowiednio 10, 12 i 14 jednostek węglowych. Badania rentgenowskie ujawniły, że struktura, jaką przyjmują statory dookoła atomu azotu, jest zależna od długości łańcucha. Dodatkowo, w zależności od długości łańcuchów zmienia się względne ułożenie płaszczyzny rotatora i płaszczyzny statora. W przypadku związku **S8_C10** są one do siebie prostopadłe, natomiast w przypadku związku **S8_C14** współpłaszczyznowe.

Jak już wspomniano w pierwszej części pracy, z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w dziedzinie materiałów dielektrycznych, istotnym jest stworzenie żyroskopu molekularnego, który obdarzony byłby momentem dipolowym. Z tego powodu grupa Setaki w swoich badaniach uwzględniła również prace nad żyroskopami molekularnymi z rotatorem difluorofenylenowym [156]. W swojej analizie wzięli pod uwagę dwie długości statarów — wcześniej uznany za optymalny w przypadku rotatora fenylenowego łańcuch 14-węglowy (**S10_C14**), oraz dłuższy łańcuch 18-węglowy (**S10_C18**). Już na etapie syntezy zauważalna była przewaga związku z krótszymi łańcuchami statora, który charakteryzował się wyższą wartością stosunku wydajności syntezy postaci żyroskopowej do wydajności syntezy niepożądanego izomeru (1,1 w przypadku **S10_C14** ; 0,5 dla **S10_C18**). W przypadku związku **S10_C14** badania rentgenowskie wykazały, że stator efektywnie osłania rotator. Zaobserwowano również nieuporządkowanie pierścienia fenylenowego, w dwóch, równo obsadzonych pozycjach, obróconych względem siebie o kąt $144,5^\circ$. W przypadku związku **S10_C18** 2 z 3 łańcuchów statora były oddalone od siebie, prawdopodobnie, aby uniknąć kontaktów sterycznych z rotatorem. Nie zaobserwowano nieuporządkowania rotatora, a struktura związku była identyczna, z tą zarejestrowaną dla wcześniej badanego **S6_C18**. Dla obu związków zauważono również przeplatanie się sąsiadujących molekuł. Wyniki badań rentgenowskich zostały potwierdzone przy użyciu temperaturowej analizy ^2H NMR oraz spektroskopii dielektrycznej. Obie metody potwierdziły brak rotacji związku **S10_C18**. Próbką związku **S10_C14** wykazywała ruch w postaci przeskoku pomiędzy dwoma równoważnymi położeniami w temperaturze powyżej 290 K. Wyznaczona dla niej energia aktywacji rotacji wynosiła $19,84 \pm 0,13$ kcal/mol, w przypadku metody ^2H NMR, oraz $19,78 \pm 0,34$ kcal/mol, w przypadku spektroskopii dielektrycznej. Bariera była znacznie wyższa od tej wyznaczonej dla żyroskopu molekularnego **S6_C14**.

Kolejną grupą żyroskopów molekularnych zaproponowanych przez grupę Setaki są związki, w których rotator stanowi pięcioczłonowy pierścień aromatyczny. Czterech przedstawicieli tej grupy przedstawiono na rysunku 2.17. Swoją budowę nawiązują one do wcześniej opisanego żyroskopu **S5** (rysunek 2.12), w przeciwieństwie do niego, mają one jednak stator zbudowany z łańcuchów alkanowych.



Rysunek 2.17: Żyroskopy molekularne ze statorem zbudowanym z trzech łańcuchów alkanowych, oraz rotatorem w postaci pięciocłonowego pierścienia aromatycznego

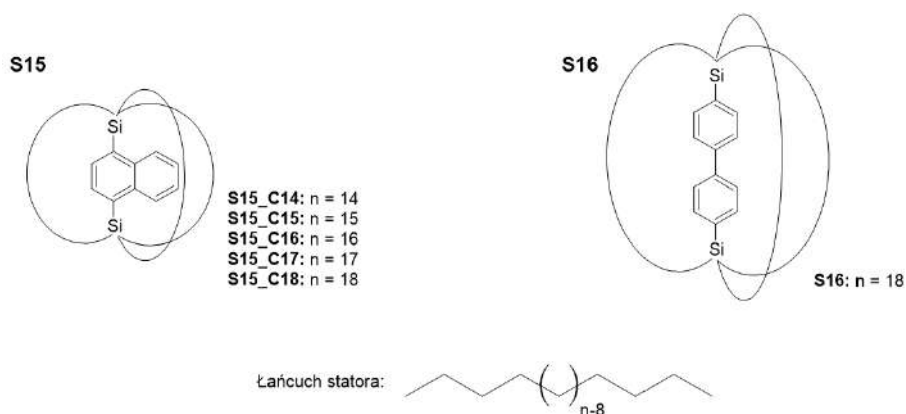
Pierwszym z tej grupy związków jest żyroskop molekularny **S11_C14** z rotatorem tiofenowym. Dla kryształów tej cząsteczki zaobserwowano indukowaną termicznie zmianę orientacji dipolarnych rotatorów, tj. przejście porządek-nieporządek, oraz związane z nim zmiany właściwości optycznych [141]. Dla próbki tego związku udało się wykrystalizować monokryształy umożliwiające przeprowadzenie analizy rentgenowskiej. Badania przeprowadzone w funkcji temperatury pozwoliły na wyróżnienie 3 faz krystalicznych, odnotowanych w temperaturach: 200, 270 i 300 K. We wszystkich trzech fazach osie poszczególnych molekuł w kryształach były ułożone równolegle do siebie. W 200 K pierścienie tiofenowe sąsiednich molekuł ustawiały się przeciwnie do siebie, co skutkowało zerową polaryzacją całego układu. Badania ^2H NMR potwierdziły, że pierścień w tej temperaturze jest statyczny. W 300 K pierścień tiofenowy wykonuje szybką rotację pomiędzy dwoma równowagowymi położeniami. W 270 K pierścień tiofenowy ułożony jest prostopadłe, w stosunku do pozostałych dwóch opisanych jego orientacji. Ruch pierścienia w tej fazie krystalicznej określono jako powolne przejście pomiędzy trzema stanami równowagowymi. Zmiany ustawienia rotatora obserwowane w kolejnych temperaturach można przypisać międzycząsteczkowym oddziaływaniom dipol-dipol. Analizę dwójłomności kryształu w funkcji temperatury przeprowadzono dla płaszczyzny (011) monokryształu. Dla każdej zaobserwowanej fazy krystalicznej obserwujemy inny przebieg zmian dwójłomności próbki. Dodatkowo w fazie krystalicznej opisanej dla temperatury wynoszącej 270 K stwierdzono odwrócenie osi szybkiej z wolną – możemy więc wnioskować, że współczynnik załamania kryształu zależy od położenia rotatora.

Do badań nad żyroskopem molekularnym z rotatorem tiofenowym **S11_C16** powrócono przy okazji syntezy dwóch kolejnych związków **S12_C16**, z rotatorem w postaci pierścienia furanu, oraz **S13_C16**, z rotatorem w postaci pierścienia selenofenu [94]. Z trzech wzmiankowanych tu związków monokryształy do analizy rentgenowskiej udało się wykrystalizować, dla związków z rotatorem tiofenowym i selenofenowym. Badania prze-

prowadzono w temperaturze 200 K. Dla obu związków stwierdzono wygięcie osi rotatora, wynikające z geometrii pierścienia pięcioczołowego. W przypadku cząsteczki żyroskopowej z rotatorem tiofenowym kąt uzyskany po przedłużeniu obu wiązań Si-C, tworzących oś rotacji, wynosił 155° . W przypadku cząsteczki żyroskopowej z rotatorem selenofenowym analogicznie wyznaczony kąt miał wartość 158° . Autorzy pracy sugerują, że większy kąt powinien skutkować łatwiejszą rotacją rotatora. Ze względu na zgięcie osi, struktury klatki satorów obu związków są „wgniecione”, w porównaniu z wcześniej opisywanymi rotorami z rotatorem fenylenowym. Mimo tego, łańcuchy statora równomiernie otaczają oba rotatory. Dla obu badanych związków przeprowadzono analogiczne badania w funkcji temperatury jak wcześniej dla żyroskopu molekularnego **S11_C14**, poszerzone dodatkowo o kalorymetrię różnicową. Dla obu próbek znaleziono trzy analogiczne fazy krystaliczne. Wykazano również różnice w przebiegu zmian dwójłomności próbek dla każdej z wyznaczonych faz krystalicznych.

W związku z niepowodzeniem krystalizacji próbki związku **S12_C16** postanowiono kontynuować badania nad żyroskopem molekularnym z rotatorem w postaci pierścienia furanu, skracając długości łańcuchów statorów do 14 jednostek węglowych [62]. Próby zakończyły się sukcesem, a otrzymane monokryształy poddano analizie rentgenowskiej, w temperaturze 200 K oraz badaniom ^2H NMR. Niestety, rotator furanowy, nie wykazywał rotacji w stanie krystalicznym (rotacja w roztworze została potwierdzona). Przyczyną braku rotacji może być znaczna deformacja statora, będąca efektem bardzo małego kąta utworzonego przez przedłużenia wiązań Si-C (131°).

Ostatnim z żyroskopów molekularnych z rotatorem w postaci pięcioczołowego pierścienia aromatycznego jest związek **S14**, przedstawiony na rysunku 2.17. Zaproponowano dwie formy żyroskopu, o statorach składających się z łańcuchów o 16 i 17 cząsteczkach węgla. Materiały te badano pod kątem ich właściwości dielektrycznych [157]. W przypadku związku **S14_C16** udało się uzyskać monokryształy do badań rentgenowskich. W komórce elementarnej stwierdzono występowanie dwóch niezależnych cząsteczek żyroskopowych. W przypadku związku **S14_C17** w procesie rekrystalizacji do struktury krystalicznej wbudowuje się cząsteczka rozpuszczalnika (etanol). W próbach rekrystalizacji z użyciem innych rozpuszczalników nie udało się uzyskać monokryształów. Badania ^2H NMR potwierdziły występowanie rotacji w stanie krystalicznym. Rotacja jest zahamowana w temperaturze 200 K. Dla związku **S14_C16** wyznaczono wartość energii aktywacji wynoszącą 9.0 kcal/mol. Dla próbek badanych związków przeprowadzono również badanie kalorymetryczne, które wykazało występowanie zmiany fazy krystalicznej związku **S14_C17** zachodzące około 242 K. Ze względu na obecność cząsteczki rozpuszczalnika w strukturze krystalicznej związku **S14_C17**, wła-



Rysunek 2.18: Żyroskopy molekularne z rotatorem w postaci cząsteczki naphthalenu (**S15**) oraz z dirotorem bifenylenowym (**S16**)

ściwości dielektryczne obu badanych próbek znacznie się różnią. Kryształy bez cząsteczki rozpuszczalnika wykazują zwykle widma relaksacji dielektrycznej z powodu polaryzacji orientacyjnej rotatora. Kryształ zawierający wbudowany etanol wykazywał zależne od temperatury przełączanie relaksacji dielektrycznej przez przejście fazowe.

Grupa Setaki zaproponowała również konstrukcje żyroskopów molekularnych, w których funkcję rotatora pełniło większe ugrupowanie aromatyczne. Dwa takie żyroskopy molekularne przedstawiono na rysunku 2.18. Pierwszym z nich jest związek **S15**, w którym rotator stanowi ugrupowanie naphthalenu, przyłączone poprzez atom krzemu do trzech ramion statora (łańcuchów alkanowych). W pracy opublikowanej w 2013 roku przeanalizowano wpływ wydłużania łańcuchów statora na dynamikę rotatora związku **S15** [135]. Zaproponowano trzy różne długości łańcuchów statorów, wynoszące 14, 16 i 18 atomów węgla. W 2015 roku badanie zostało poszerzone dzięki syntezie cząsteczek o statorach z łańcuchami alkanowymi składającymi się z nieparzystej ($n = 15$ i $n = 17$) liczby atomów węgla [105]. Dla roztworów wszystkich pięciu związków przeprowadzono analizę ^{13}C NMR. Jako rozpuszczalnika użyto toluenu- d_8 . Badania prowadzono w temperaturze 300 K. Na ich podstawie określono rodzaj ruchu wykonywanego przez rotatory cząsteczek. Widmo zarejestrowane dla związku o najkrótszych łańcuchach statorów zawierało 14 sygnałów od grup metylenowych, z czego połowa o dwukrotnie większej intensywności. Stwierdzono więc, że w skali czasowej NMR, dwa z trzech łańcuchów statorów są identyczne. Rotator związku **S15_C14** uznano za statyczny. Analogiczne wnioski wysunięto na podstawie analizy widm próbki roztworu **S15_C15**. Dla roztworu **S15_C16** zaobserwowano poszerzenie pasm, co przypisano występowaniu ograniczonej rotacji. W przypadku roz-

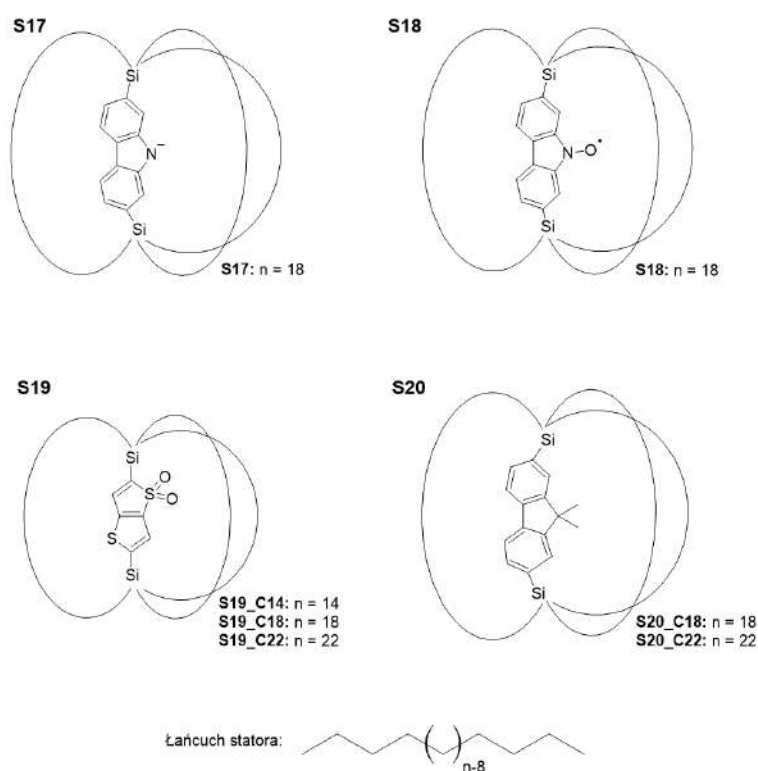
Tabela 2.3: Wartość bariery rotacji dla żyroskopu molekularnego **S15** w zależności od długości łańcuchów statorów [135, 105]

Długość łańcuchów statora	Wartość bariery rotacyjnej [kcal/mol]
n = 14	> 14,6
n = 15	14,6 ± 2,78
n = 16	9,42 ± 0,08
n = 17	7,46 ± 0,10
n = 18	< 7,46

tworu związku **S15_C18** zaobserwowano 9 pasm, których pochodzenie przypisano grupom metylowym. Wszystkie 3 łańcuchy statora są równoważne, co powiązано z występowaniem szybkiej rotacji ugrupowania naftalenowego. Podobne wnioski wysunięto na podstawie analizy widm ^{13}C NMR zarejestrowanych dla próbki **S15_C17**. W tabeli 2.3 zestawiono wartości bariery rotacyjnej wyznaczonej dla żyroskopu molekularnego **S15** w zależności od długości łańcuchów statora cząsteczki. Dla cząsteczek o najkrótszym i najdłuższym łańcuchu wyznaczenie dokładnej wartości bariery rotacyjnej nie było możliwe. Jak możemy zauważyć wraz ze wzrostem długości statora, wartość bariery rotacyjnej maleje, trend ten pokrywa się z wcześniej obserwowanym w przypadku żyroskopu molekularnego **S6**.

Kolejnym zaproponowanym konstruktem grupy Setaki jest żyroskop molekularny **S16**, przedstawiony na rysunku 2.18 [44]. Cząsteczka ta ze względu na wbudowany łańcuch bifenylenowy jest dirotorem. Ze względu na znaczną długość ugrupowania bifenylenowego zdecydowano się na zastosowanie dłuższych, 18-węglowych, łańcuchów statora. Synteza dirotora charakteryzowała się niską wydajnością procesu metatezy (3,3%). Dla tego żyroskopu molekularnego przeprowadzono podobne badanie jak wcześniej dla żyroskopów **S6** i **S11**, czyli analizę temperaturową zachowania struktury krystalicznej i dynamiki molekularnej oraz jej wpływu na właściwości optyczne kryształu. Przy pomocy kalorymetrii różnicowej wyznaczono dwa przejścia fazowe, odpowiadające występowaniu trzech faz krystalicznych (α , β , γ , w kolejności od występującej w najniższej temperaturze). Następnie wykonano badania rentgenowskie i pomiary ^2H NMR, celem określenia dynamiki molekularnej dirotora w poszczególnych fazach. W fazie α rama klatki utworzonej przez pierścienie statora jest zdeformowana, prawdopodobnie celem zmniejszenia naprężeń łańcuchów. Kąt dwuścienny utworzony przez płaszczyzny pierścieni fenylenowych dirotora wynosi 42° . Ze względu na skręcone pierścienie związek ma właściwości antypoizomerów. Pierścienie fenylenowe są ułożone prostopadle do osi c kryształu. Dirotor w fazie α jest statyczny. W fazie β oraz γ

pierścienie fenylenowe ułożone są w osi c, a kąt dwuścienny utworzony przez ich płaszczyzny wynosi 66° . Klatka statorów jest sferyczna, a objętość komórki elementarnej ulega zwiększeniu. W fazie β jeden z pierścieni dirotora wykonuje ruch w postaci powolnych przeskoków o 180° . W fazie γ obserwujemy szybką rotację dirotora. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można jednak określić czy rotacja obu pierścieni dirotora jest zsynchronizowana, czy niezależna. Każdej z opisanych faz odpowiada inny przebieg zmian dwójłomności kryształu, ze skokową jej zmianą w momencie przejścia fazowego.



Rysunek 2.19: Żyroskopy molekularne o potencjalnych zastosowaniach jako materiały fluorescencyjne **S17**, **S19**, **S20** i źródła spinu **S18**

Ostatnią analizowaną grupą, żyroskopów molekularnych zaproponowanych przez grupę Setaki, są te badane ze względu na potencjalne zastosowanie jako materiały fluorescencyjne oraz źródła spinu. Za prekursora tego trendu badań, można uznać opisany już wcześniej żyroskop molekularny **S15**⁴

⁴Naftalen jest fluoroforem. W badaniach opublikowanych w 2015 roku [105] analizowano również wpływ długości łańcuchów statorów na właściwości fluorescencyjne związku **S15**, zmian nie zaobserwowano.

z rotatorem w postaci pierścienia naftalenu. Kolejnym fluoroforem, który postanowiono wbudować w strukturę żyroskopu molekularnego, był karbazol. Ze względu na znaczne rozmiary karbazolu, ponownie zdecydowano się na zastosowanie 18-członowych łańcuchów satorów. Uzyskaną w wyniku metatezy zamykającej pierścień cząsteczkę żyroskopową **S17** przedstawiono na rysunku 2.19. Autorzy pracy, w której przedstawiono konstrukcję tego żyroskopu, podkreślają, że motywacją do badań była próba stworzenia kryształu, w którym układy elektronów π wykazują orientację jednokierunkową [54]. Synteza związku była reakcją bardzo mało wydajną (3%). Monokryształy uzyskano z roztworu tetrahydrofuranu/metanolu (4:1). Badania rentgenowskie potwierdziły otoczenie ugrupowania karbazolowego przez łańcuchy satora. Niestety, statory sąsiadujących molekuł przeplatały się, co efektywnie hamowało rotację ugrupowania karbazolowego. Sąsiadujące ze sobą molekuly utworzyły układy w kształcie klina, które z kolei układały się w dwuwymiarowe arkusze, które dalej organizowały się w warstwy, tworząc strukturę kryształu. W ten sposób główny cel pracy został zrealizowany, uzyskano strukturę krystaliczną z uporządkowanymi molekułami fluorescencyjnymi. W dalszych badaniach skupiono się na fluorescencji wykazywanej przez cząsteczkę żyroskopową. Jako materiału porównawczego użyto wyizolowanego rotatora. Badania przeprowadzone w roztworze nie wykazały, żadnych istotnych różnic we fluorescencji obu związków. Badania przeprowadzone dla sproszkowanych próbek dały jednak ciekawsze wyniki. Dla molekuly żyroskopowej obserwujemy polaryzację fluorescencji, której nie obserwujemy dla wyizolowanego rotatora.

Interesującym przedłużeniem badań nad związkami żyroskopowymi z ugrupowaniem karbazolowym była praca opublikowana w 2019 roku, gdzie analizowana była pochodna karbazolowa zawierająca rodnik nitroksylowy **S18** [53]. Rodniki nitroksylowe, są związkami powszechnie stosowanymi jako źródła spinu [96], które mogą być wykorzystane jako sondy spinowe. Opisany tu rodnik wytworzony na bazie cząsteczki karbazolu charakteryzuje się małą stabilnością, stąd pomysł otoczenia go sztywną klatką satora. Ponownie wykorzystano tu 18-węglowe łańcuchy satorów. Zgodnie z oczekiwaniami, w badaniach rozkładu kinetycznego cząsteczki otoczone klatką satora wykazywały wolniejszy rozkład.

Kolejnym zaproponowanym związkiem o właściwościach fluorescencyjnych był żyroskop molekularny **S19**, gdzie funkcję rotatora pełnił dwutlenek tieno[3,2-b]tiofenu [55]. Dla tego rotatora zaproponowano łańcuchy satora o trzech długościach, **S19_C14**, **S19_C18** i **S19_C22**. Dla wszystkich trzech badanych struktur udało się uzyskać monokryształy do badań rentgenowskich. W przypadku związków o dłuższych łańcuchach satorów w strukturę kryształu wbudowała się cząsteczka rozpuszczalnika. Dla rotora

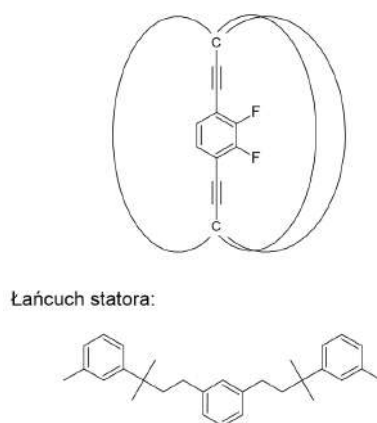
S19_C18 była to cząsteczka tetrahydrofuranu, a dla **S19_C22** cząsteczka toluenu. W przypadku monokryształów wszystkich trzech związków, łańcuchy statora równomiernie otaczają rotator. W przypadku związków o krótszych łańcuchach statora zaobserwowano przypadkową orientację rotatorów poszczególnych molekuł tworzących kryształ. Obliczenia geometryczne przeprowadzone na podstawie pomiarów rentgenowskich pokazują, że dla struktury **S19_C14** prześwit horyzontalny jest mniejszy niż wymiar poprzeczny rotatora. Do dalszych badań fluorescencji oraz pomiarów dielektrycznych przygotowano sproszkowane próbki, które poddano ogrzaniu celem odparowania rozpuszczalnika. Na podstawie wykonanych pomiarów ustalono, że wydajność oraz czas zaniku fluorescencji maleją wraz ze wzrostem długości łańcuchów statorów. Wgląd w dynamikę rotatora umożliwiły badania spektroskopii dielektrycznej. W przypadku związku **S19_C14** rotator jest statyczny. Rotator związku **S19_C18** wykazuje ograniczoną rotację, przy czym wartość bariery rotacyjnej dla tego związku wynosi $33,90 \pm 0,19$ kcal/mol. Bariera rotacyjna w przypadku żyroskopu molekularnego **S19_C22** jest zdecydowanie niższa i wynosi $10,90 \pm 0,68$ kcal/mol, rotator ten wykazuje zdolność do szybkiej rotacji. Porównując wyniki badań fluorescencyjnych z rezultatami pomiarów spektroskopii dielektrycznej, można zauważyć związek między niską wydajnością fluorescencji a szybką rotacją rotatora. Jak wskazują autorzy pracy, jest to związane z nieradiacyjną relaksacją związaną z rotacją cząsteczki.

Podobną zależność wykazano również w przypadku żyroskopu molekularnego **S20**, z rotatorem w postaci 9,9-dimetylofluorenu, zsyntetyzowanego w dwóch konfiguracjach: **S20_C18** i **S20_C22** [166]. Fluorescencje próbek związku badano zarówno w roztworze jak i ciele stałym. W roztworze wydajność fluorescencji jest podobna w przypadku próbek o obu długościach łańcuchów statora oraz próby kontrolnej. W ciele stałym wydajność fluorescencji związku **S20_C18** jest wyższa niż **S20_C22**, co ponownie powiązano z różnicą w dynamice rotatora.

Podsumowując wyniki badań opublikowanych przez grupę Setaki można zauważyć, że udało im się uzyskać kilka konstrukcji żyroskopów molekularnych nadających się do stworzenia kryształów amfidynamicznych. Obiecujące są szczególnie żyroskopy molekularne z rotatorem fenylenowym, dla których zarejestrowano zmiany dwójłomności kryształu w funkcji temperatury, związane ze zmianą struktury krystalicznej i dynamiki molekularnej cząsteczek. Nierozwiązanym problemem pozostaje jednak niska wydajność syntezy tej grupy związków, na którą istotny wpływ ma odpowiednie dobranie długości statorów do wymiarów rotatora, oraz odpowiedniej temperatury reakcji.

2.3 Żyroskopy molekularne o otwartej topologii

Grupa García-Garibaya wywodzi się z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Los Angeles, gdzie zajmuje się badaniem oddziaływania światła z cząsteczkami w kryształach. Opublikowali oni około 60 prac w recenzowanych czasopismach naukowych dotyczących badań nad żyroskopami molekularnymi. W pracach tych opisano ponad 70 różnych konstruktów, które można zaklasyfikować jako żyroskopy molekularne lub cząsteczki żyroskopopodobne. Ze względu na ich mnogość w niniejszej pracy przedstawiono jedynie wybranych przedstawicieli, ze szczególnym uwzględnieniem wyników badań dotyczących cząsteczek z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i cząsteczek, w których rotator podstawiony został fluorem. W osobnym rozdziale opisane zostaną struktury ze statorami zbudowanymi z jednostek steroidowych (rozdział 2.4).

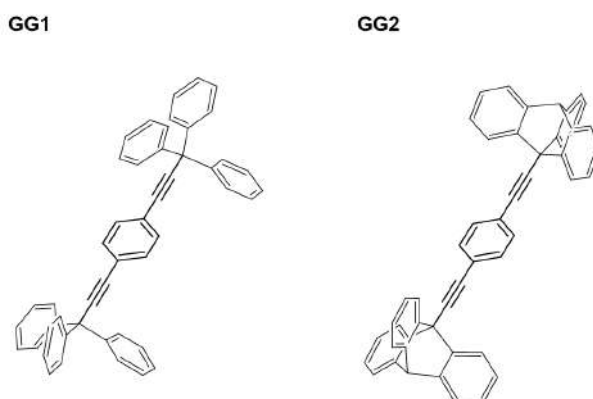


Rysunek 2.20: 1,4-bis[3,3,3-triarylopropynylo]-2,3-difluorobenzen

Pierwsza praca dotycząca tematyki żyroskopów molekularnych opublikowana przez grupę García-Garibaya ukazała się w 2002 roku pod tytułem „Molekularne «Kompasy» i «Żyroskopy». Szybka Synteza i Dynamika Molekularna Otwartego Rotora z Ramą Bis(triarylometylową).”⁵ W pracy zaproponowano cząsteczkę o strukturze mającej jak najbardziej przypominać żyroskop molekularny (rysunek 2.20). Użyto rotatora 1,4-dietynylofenylenowego, który będzie charakterystyczny dla większości struktur zaproponowanych przez grupę García-Garibaya. Rotator miał być dodatkowo podstawiony atomami fluoru — polarny rotator miałby więc możliwość oddziaływania z

⁵ang. *Molecular “Compasses” and “Gyroscopes”. Expedient Synthesis and Solid State Dynamics of an Open Rotor with a Bis(triarylmethyl) Frame* [33].

zewnątrznym polem elektrycznym bądź magnetycznym. Stator zaproponowanej struktury miał składać się z trzech masywnych łańcuchów, jego zadaniem było szczelne osłonięcie wirującej części molekuly. Przyglądając się strukturze całej cząsteczki, można zauważyć, że jej symetria bardzo przypomina opisane już wcześniej konstrukty zaproponowane przez grupę Gladysza i grupę Setaki⁶. Mimo tego, że praca ta dała początek serii publikacji naukowych mających na celu doprowadzenie do syntezy właśnie tej konstrukcji [33, 47, 34, 35, 73, 48] to jednak nigdy nie została ona zrealizowana. Szybko okazało się bowiem, że cząsteczki o otwartej topologii, w których statory nie są ze sobą połączone dodatkowymi łańcuchami, mogą również wykazywać zdolność do szybkiej rotacji, równocześnie będąc znacznie prostszymi w syntezie.

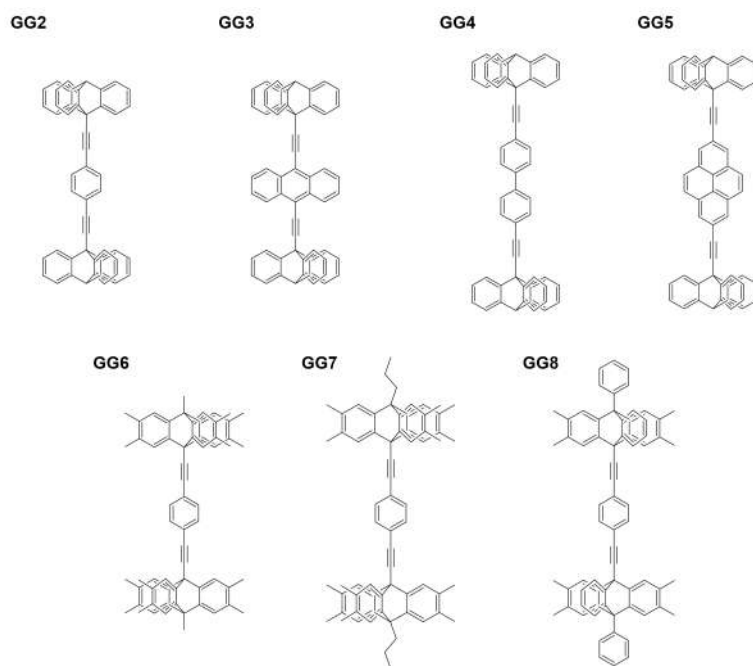


Rysunek 2.21: Żyroskop molekularny z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i: statorem trytylowym - **GG1**, statorem tryptycylowym - **GG2**

Dwoma takimi strukturami zaproponowanymi przez grupę García-Garibaya były żyroskopy molekularne ze statorami trytylowymi (**GG1**) i tryptycyłowymi (**GG2**) przedstawione na rysunku 2.21. Żyroskop molekularny ze statorem trytylowym został zaproponowany niejako przy okazji, jako pierwszy krok syntezy związku przedstawionego na rysunku 2.20 [33]. Badania rentgenowskie pozwoliły ustalić, że **GG1** krystalizuje w trójskośnym układzie krystalograficznym z grupą przestrzenną $P\bar{1}$. W sieć krystaliczną wbudowane były również cząsteczki rozpuszczalnika — benzeny (na jedną cząsteczkę rotora przypadało pół cząsteczki benzeny). Podgrzewając kryształ, możliwe było usunięcie benzeny, bez znacznych zmian w strukturze krystalicznej. Dla próbek badanego związku wyznaczono barierę rotacyjną, która

⁶Wspominana tu praca grupy García-Garibaya opublikowana została wcześniej niż prace pozostałych grup badawczych.

wynosiła 12.8 kcal/mol oraz 14.6 kcal/mol odpowiednio przed i po odparowaniu benzenu. Częstotliwość rotacji rotatora wynosiła $1,5 \times 10^4 - 3,8 \times 10^6$ Hz, w zakresie od 297 do 385 K.



Rysunek 2.22: Żyroskopy molekularne ze statorem opartym na cząsteczce tryptycyłu zaproponowane przez grupę García-Garibaya

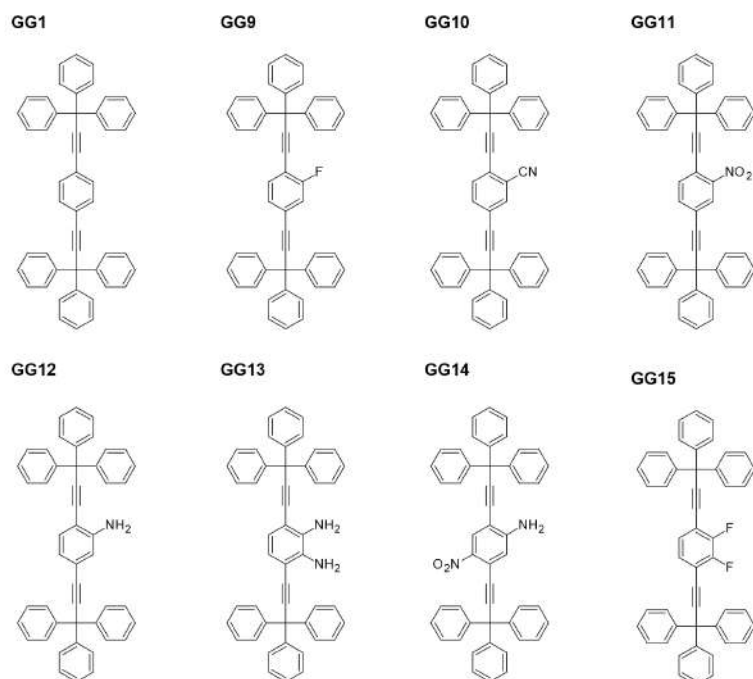
Stator tryptycyłowy został zaproponowany ze względu na swój znaczny rozmiar — zakładano, że pozwoli to na lepsze rozseparowanie sąsiadujących ze sobą molekuł, dzięki czemu wolna przestrzeń dookoła rotatora ulegnie zwiększeniu, umożliwiając jego płynną rotację [47]. Dodatkowo, dla tego rodzaju statora postanowiono przetestować również inne rodzaje rotatorów (rysunek 2.22 struktury **GG2-5**). Badania ^1H NMR oraz ^{13}C NMR przeprowadzone dla próbek wszystkich 4 związków w roztworze wykazały występowanie rotacji rotatora. Monokryształy umożliwiające przeprowadzenie badań rentgenowskich udało się wyhodować jedynie w przypadku struktury **GG2**, uzyskując tę samą grupę przestrzenną co w przypadku związku **GG1** ($P\bar{1}$, ze wbudowaną cząsteczką rozpuszczalnika - m-ksylenem). W kryształach, ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowe cząsteczek ułożone są równoległe do siebie. Niestety są one względem siebie przesunięte co doprowadza do interkalacji cząsteczek. W wyniku oddziaływania rotatora z sąsiadującymi statarami oraz z cząsteczkami rozpuszczalnika rotacja jest zahamowana.

Celem poprawienia dynamiki molekularnej rotatora zaproponowano wy-

konanie podstawienia grup tryptycylowych dodatkowymi masywnymi podstawnikami, co miało zapobiec przeplataniu się cząsteczek. Pomysł ten został zrealizowany i opisany w pracach z 2004 [48] i 2009 roku [45]. Trzy zaproponowane wtedy struktury **GG6-8** przedstawiono na dolnym panelu rysunku 2.22. Szczególnie ciekawym okazał się żyroskop molekularny **GG7**. W strukturze krystalicznej tego związku molekuly tworzą warstwy rozdzielone grupami propylowymi. Każdy rotator otoczony jest 6-cioma cząsteczkami rozpuszczalnika (bromobenzenu). Dla próbek związków **GG2** oraz **GG7** wyznaczono współczynnik upakowania kryształów, czyli ułamek struktury krystalicznej (komórki elementarnej), który jest zajęty przez cząsteczki tworzące strukturę. Porównanie współczynnika upakowania dwóch kryształów pozwala stwierdzić, w którym z nich występuje więcej wolnej przestrzeni. W przypadku próbek związku **GG2** wyznaczona wartość współczynnika to 0,85. Dla związku **GG7** współczynnik wynosił 0,65. Można więc potwierdzić, że zastosowanie dodatkowych podstawników rzeczywiście zwiększa ilość dostępnej przestrzeni wewnątrz struktury. Aby potwierdzić występowanie rotacji ugrupowania fenylenowego wykonano badania ^2H NMR. Wskazały one na występowanie przeskoaku rotatora o 180° w zakresie temperatur 150-183 K. Częstotliwość rotacji w tym przedziale temperaturowym była znacznie wyższa niż wyznaczona we wcześniejszych badaniach żyroskopów molekularnych ze statorem trytylowym, i znajdowała się w zakresie MHz. W wyższych temperaturach zarejestrowane widma NMR sugerowały występowanie płynnej rotacji. Na podstawie przeprowadzonych badań możliwe było wyznaczenie bariery rotacyjnej, wynoszącej zaledwie 4.4 kcal/mol. Ten bardzo niski wynik stoi niejako w sprzeczności z obserwowanym otoczeniem rotatora. Autorzy pracy sugerują więc, że możliwe jest, iż obrotowi rotatora towarzyszy skorelowany ruch cząsteczek bromobenzenu.

Równocześnie z badaniami dotyczącymi wpływu zastosowanych statorów na strukturę krystaliczną i rotację rotatora grupa García-Garibaya prowadziła również próby uzyskania rotorów z polarnym rotatorem. Celem badań było uzyskanie żyroskopu molekularnego, którego rotator mógłby się reorientować pod wpływem bodźców elektrycznych, magnetycznych lub optycznych. Badania nad wpływem modyfikacji rotatora w żyroskopach molekularnych ze statorem trytylowym (pochodnych związku **GG1**) zapoczątkowała praca z 2003 roku [35], gdzie przedstawiono cząsteczki z rotatorem podstawionym: fluorem (**GG9**), grupą nitrylową (**GG10**), nitrową (**GG11**), oraz aminową (**GG12**). Łącznie opublikowano 5 artykułów naukowych dotyczących tego tematu [35, 58, 59, 127, 121], poszerzając grupę opisywanych związków o rotatory z pierścieniem podstawionym w pozycjach 2 i 3 (**GG13**, **GG15**) oraz 2 i 5 (**GG14**). Wszystkie związki przedstawiono na rysunku 2.23.

W pierwszej kolejności porównano upakowanie cząsteczek w monokrysz-



Rysunek 2.23: Żyroskopy molekularne ze statorem opartym na cząsteczce trytylu, w których wykonano podstawienie rotatora 1,4-dietynylofenylenowego, zaproponowane przez grupę García-Garibaya

tałach związków **GG9-12** z danymi krystalograficznymi uzyskanymi dla monokryształu związku o niepodstawionym rotatorze (**GG1**). W przypadku związków **GG9**, **GG11** oraz **GG12** zaobserwowano identyczny układ krystalograficzny i grupę przestrzenną (układ trójskośny, grupa $P\bar{1}$). Kiedy krystalizację przeprowadzano z wykorzystaniem analogicznego rozpuszczalnika jak tego użytego w przypadku krystalizacji związku **GG1** (benzeniu), rozpuszczalnik ulegał wbudowaniu w strukturę krystaliczną. W próbach krystalizacji z użyciem dichlorometanu uzyskiwano tę samą strukturę, bez obecności cząsteczek rozpuszczalnika. Zaobserwowano również nieuporządkowanie pierścienia rotatora, w dwóch pozycjach. Na tej podstawie wysnuto przypuszczenie o występowaniu rotacji w postaci przeskoków o 180° lub płynnego obrotu.

W przypadku związku **GG9**, z rotatorem podstawionym pojedynczym atomem fluoru, kontynuowano badania, wykorzystując spektroskopię dielektryczną oraz pomiary ^2H NMR, w których wyznaczono barierę rotacyjną wynoszącą: $13,7 \pm 0,9$ kcal/mol oraz 13 ± 2 kcal/mol, odpowiednio dla pierwszej i drugiej metody [58]. W badaniu wykazano oddziaływanie pomiędzy dipolarnym rotatorem a statorem sąsiadujących rotorów, powodujące zawadę steryczną [58]. W 2006 roku opublikowano pracę opisującą kontynuację ba-

dań dielektrycznych [59], gdzie porównano bariery rotacyjne wyznaczone dla polikrystalicznych próbek związków **GG1**, **GG9** (1F) oraz **GG15** (2F). Wykazano wzrost bariery rotacyjnej wraz ze wzrostem liczby atomów fluoru w rotatorze, 8,2 kcal/mol, 13,6 kcal/mol oraz 14,1 kcal/mol. Związek **GG15** wykazywał analogiczną strukturę krystaliczną do dwóch pozostałych.

W przypadku związków ze statorem trytylowym grupa García-Garibaya ponownie postawiła sobie za cel zmniejszenie bariery rotacyjnej. Aby zwiększyć przestrzeń dostępną do rotacji zaproponowano rozwiązania analogiczne do tych wcześniej już opisanych — z jednej strony zwiększenie rozmiarów statora [73], a z drugiej wprowadzenie pomiędzy statorami dodatkowych połączeń mających na celu rozseparowanie przestrzenne cząsteczek [106]. W przypadku pierwszego rozwiązania zaproponowano podstawienie statora cząsteczki związku **GG1** dodatkowymi grupami tetrbutylowymi — uzyskując w ten sposób 1,4-bis[3,3,3-tri(3,4-ditetrbuty)fenylenopropynylo]benzen. Dla otrzymanego związku udało się wyhodować monokryształy poprzez powolne odparowywanie z dichlorometanu (układ jednoskośny, $P2_1/m$). W strukturę molekularną wbudowywał się rozpuszczalnik. Wiązania potrójne CC w osi cząsteczki były bliskie współliniowości, a osie sąsiednich cząsteczek były względem siebie obrócone o kąt $46,9^\circ$. Badania ^2H NMR wykazały występowanie rotacji w postaci przeskoków o 180° , z częstotliwością wyższą niż 10^8 Hz, w temperaturze pokojowej. Analiza odległości międzymolekularnych ujawniła jednak występowanie dwóch bliskich kontaktów międzymolekularnych: 2,23 Å w przypadku jednego z atomów wodoru rotatora i atomu wodoru pochodzącego ze statora sąsiadującej cząsteczki, oraz 2,34 Å pomiędzy atomem wodoru rotatora a atomem wodoru cząsteczki rozpuszczalnika⁷. Zwiększenie rozmiaru statora nie zapobiega więc przeplataniu się cząsteczek, jednak nie uniemożliwia to szybkiej rotacji. Autorzy postulują, że rotator nie jest sztywny, a sama rotacja fenylenu może wymagać periodycznego ruchu oscylacyjnego, który zmienia rozmiary wnęki dookoła rotatora. Oscylacje te mogą być sprzężone z drganiami sieci krystalicznej.

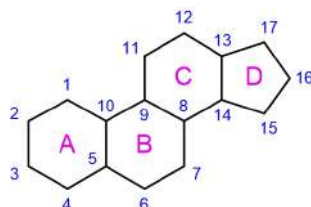
Mniejszą efektywnością charakteryzowało się drugie zaproponowane rozwiązanie. O ile dodatkowe połączenia między statorami rzeczywiście umożliwiły utworzenie dookoła rotatora osłaniającej klatki, o tyle nie zabezpieczyło to przed kontaktem z sąsiednimi cząsteczkami, efektywnie uniemożliwiając rotację.

W 2007 roku ukazała się praca, w której głębszej analizie poddano wpływ wbudowywania się cząsteczek rozpuszczalnika na dynamikę rotatora żyroskopu molekularnego [64]. Jako materiał badawczy wybrano związek **GG1**,

⁷Obie odległości są mniejsze niż 2,4 Å, co stanowi dwukrotność promienia Van der Waalsa atomu wodoru.

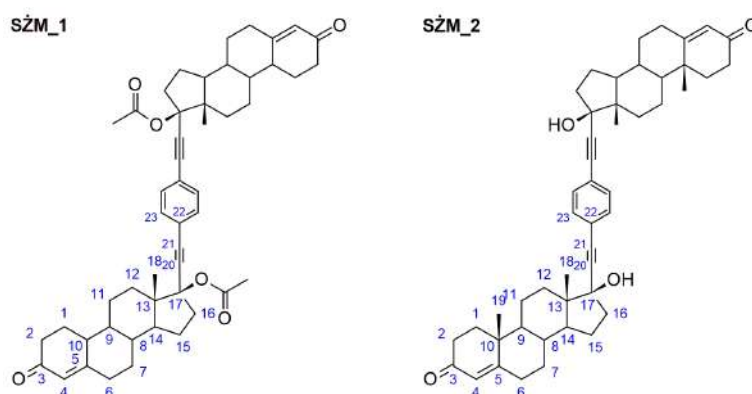
w którego strukturę wbudowana jest cząsteczka benzenu. Dla tej samej substancji otrzymano formę bez rozpuszczalnika poprzez rekrytalizację z dichlorometanu, a następnie wygrzanie próbki w temperaturze 120°C. W obu formach związek wykazywał tę samą strukturę (układ trójskośny, grupa $P\bar{1}$), różniły się jednak wymiarami komórki elementarnej. W przypadku związku bez rozpuszczalnika oś c ulega skróceniu (o 27,4%), równocześnie wydłużają się osie a i b (odpowiednio o 7,4% i 8,0%). Przestrzeń wcześniej wypełniana przez cząsteczki rozpuszczalnika zostaje wypełniona przez grupy trytylowe sąsiadujących cząsteczek. Przy użyciu zmiennotemperaturowych pomiarów ^{13}C CPMAS oraz ^2H NMR wyznaczono bariery rotacyjne w temperaturze pokojowej, odpowiednio 12,8 i 14,6 kcal/mol, dla związku z rozpuszczalnikiem i bez rozpuszczalnika (wartości są identyczne z tymi opublikowanymi we wcześniejszej pracy, gdzie rozpuszczalnik usunięto przez odparowanie w wyniku ogrzania próbki [33]). W przypadku obu związków rotacja zachodzi z częstotliwościami w zakresie MHz. Korelując te wyniki ze stosunkowo niewielką ilością wolnego miejsca dookoła rotatora, w przypadku obu badanych związków, autorzy ponownie wskazują, że obrotowi rotatora powinien towarzyszyć skorelowany ruch molekularny, który zmienia kształt lokalnego środowiska w trakcie obrotu.

2.4 Steroidowe żyroskopy molekularne



Rysunek 2.24: Szkielet węglowy steroidu z opisem literowym pierścieni i numeracją atomów

Ważnym, z punktu widzenia stworzenia potencjalnego materiału funkcjonalnego wykorzystującego skorelowany ruch żyroskopów molekularnych, krokiem było zastosowanie struktur steroidowych w miejsce statora cząsteczki. Steroidy to organiczne związki chemiczne o charakterystycznym szkielecie węglowym w postaci czterech sprężonych pierścieni (rysunek 2.24). Wcześniejsze badania pokazały już, że wykorzystanie dużych podstawników w miejsce statorów może zwiększać przestrzeń dostępną do rotacji. Równocześnie nie znaleziono struktur, które całkowicie eliminowałyby kontakty międzymole-



Rysunek 2.25: Żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i statorami steroidowymi zaproponowane przez Braulio Rodríguez-Molina i innych w 2010 roku [119]

kularne, choć poczyniono obserwacje, że w przypadku skorelowania ruchu rotatora z ruchem sieci krystalicznej eliminacja kontaktów może nie być konieczna. Zastosowanie cząsteczek steroidowych, do których można przyłączyć oś rotacji w różnych pozycjach steroidu, pozwala na uzyskanie nowych struktur o geometrii innej niż ta obserwowana dla wcześniej opisanych związków. Dodatkowo, ze względu na liczne zastosowania biologiczne, steroidy są grupą szeroko przebadaną, i łatwą w funkcjonalizacji. Wiele z nich jest również polimorficzna. Są one powszechnie stosowane w nowoczesnych materiałach hybrydowych, takich jak domieszkowane steroidami polimery ciekłokrystaliczne [36], funkcjonalizowane nanorurki [155] czy żele [23].

Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i statorami zbudowanymi w oparciu o cząsteczki 17α -etynylosteroidów

Po raz pierwszy cząsteczki steroidowe zostały zaproponowane jako stator żyroskopu molekularnego w pracy opublikowanej w 2010 roku [119] autorstwa Braulio Rodríguez-Molina i innych. Jak zauważają autorzy pracy, cząsteczki o budowie w kształcie hantla, z wąskim środkiem (rotator i oś rotacji), oraz masywnymi końcami (statory), pozwalają na uzyskanie kryształów o małej gęstości, co ułatwia wystąpienie szybkiej rotacji. Związki steroidowe są cząsteczkami masywnymi, których budowa oparta jest na szkieletie węglowym w postaci czterech sprzężonych pierścieni. Taka konstrukcja, oprócz znacznych wymiarów przestrzennych statora, zapewnia również jego sztywność. Dodatkowo możliwe jest osiągnięcie różnych konformacji cząsteczek, gdyż

Tabela 2.4: **SŻM_1** i **SŻM_2** - przejścia fazowe i temperatura topnienia; na podstawie: [119]

Rodzaj przejścia fazowego	SŻM_1	SŻM_2
Przejście endotermiczne	26-90°C	33-88° oraz 140-180°C
Topnienie	ok. 140°C	234-238°C

pierścienie steroidu mogą być ułożone w jednej płaszczyźnie, lub zgięte.

W wyżej wzmiankowanej pracy zaproponowano dwie konstrukcje cząsteczek żyroskopowych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym, które zostały przedstawione na rysunku 2.25. Cząsteczka żyroskopowa **SŻM_1**⁸ miała statory zbudowane z cząsteczek octanu noretysteronu, który jest wykorzystywany jako składnik tabletek antykoncepcyjnych [99]. Druga zaproponowana konstrukcja, **SŻM_2**, posiada statory zbudowane z cząsteczki etysteronu. Etysteron, jest pochodną testosteronu, i stanowi krok pośredni w syntezie leków układu moczowego i krążenia [99]. Statory obu cząsteczek różnią się podstawnikiem przy węglu C17, oraz obecnością grupy metylowej przy węglu C10.

Dla próbek obu badanych związków wykonano badania rentgenowskie, analizę kalorymetryczną, oraz pomiary ¹H NMR oraz ¹³C NMR. Dla próbki cząsteczki żyroskopowej **SŻM_1** uzyskano jedną postać krystaliczną, poprzez powolne odparowanie z nasyconego roztworu chloroformu (układ jednoskośny, grupa C2). Odległość pomiędzy węglem C17 a C17', którą możemy traktować, jako długość rotatora i osi rotacji, w tej strukturze wynosi 10,975 Å. Dla porównania w strukturze **GG1**, czyli rotorze ze statarami trytyłowymi, odległość ta wynosi 11,027 Å. Cząsteczki w kryształach upakowane są w jednowymiarowe warstwy, ułożone w płaszczyźnie utworzonej przez osie a oraz c. W ramach jednej cząsteczki statory steroidowe przyjmują konformację w kształcie litery S. Cząsteczki żyroskopowe mogą więc układać się w ramach danej warstwy blisko siebie, co prawdopodobnie ogranicza przestrzeń dostępną do rotacji. Dodatkowo w strukturę wbudowuje się również cząsteczka rozpuszczalnika. Na podstawie odległości pomiędzy atomami i zarejestrowanych kątów torsyjnych, można stwierdzić występowanie licznych oddziaływań wodorowych: pomiędzy cząsteczką rozpuszczalnika a statorem, oraz pomiędzy sąsiadującymi statarami. Monokryształów o jakości wystarczającej do przeprowadzenia analizy rentgenowskiej nie udało się uzyskać dla próbek związku **SŻM_2**.

Dla obu związków wykonano badania kalorymetryczne, celem wyznaczenia przejść fazowych i temperatury topnienia, które podsumowano w ta-

⁸SŻM — steroidowy żyroskop molekularny

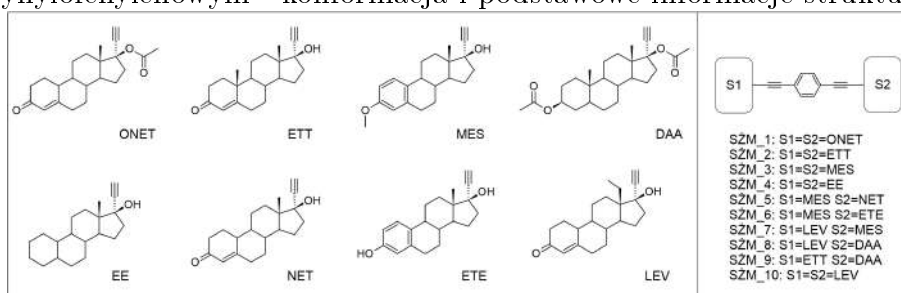
beli 2.4. Próbką związku **SŻM_1** topi się w temperaturze ok. 140°C, ale jej mięknięcie rozpoczyna się już w temperaturze ok. 40°C. Wyznaczono dla niej również szerokie przejście endotermiczne odpowiadające odparowywaniu rozpuszczalnika. Temperatura topnienia próbki związku **SŻM_2** jest znacznie wyższa i wynosi 236,7°C. W przypadku związku **SŻM_2** również zarejestrowano przejścia endotermiczne, prawdopodobnie odpowiadające procesowi odparowywania rozpuszczalnika (octanu etylu). Przeprowadzone badania CPMAS ¹³C NMR oraz zmiennotemperaturowe ¹H NMR potwierdziły statyczność pierścienia fenylenowego związku **SŻM_1** w temperaturze pokojowej, co jest zgodne z wcześniej opisanym ciasnym upakowaniem cząsteczek. W temperaturze 350 K związek ten wykazuje tempo rotacji poniżej 10 kHz. W przypadku związku **SŻM_2** w temperaturze pokojowej obserwujemy statyczny rotator o niższej symetrii molekularnej.

Badania nad steroidowymi żyroskopami molekularnymi były kontynuowane w kolejnych latach przez różne grupy badawcze, prowadząc do opublikowania łącznie 25 prac w recenzowanych czasopismach naukowych. Jednym z analizowanych nurtów było to jak różne rodzaje statorów, których prekursorami były cząsteczki: mestranolu [120, 122, 114] oraz etynyloestradiolu, lewonorgestrelu, etysteronu, noretysteronu i innych 17 α -etynylosteroidów, [4, 108, 118] wpływają na upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej i dynamikę molekularną. W tabeli 2.5 zestawiono podstawowe informacje dotyczące konformacji przyjmowanej przez poszczególne badane rotory molekularne o statorach steroidowych. Do przedstawianej tu analizy wybrano wyłącznie cząsteczki z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym. We wszystkich przypadkach ugrupowanie 1,4-dietynylofenylenowe przyłączane było w pozycji C17 steroidu. Uwzględniono zarówno dimery zbudowane z identycznych cząsteczek steroidowych (**SŻM_1-4** oraz **SŻM_10**) jak i te, w których statory zbudowane są z dwóch różnych steroidów (**SŻM_5-9**). W tabeli 2.6 uwzględniono informacje dotyczące ich sposobu upakowania, dominujących oddziaływań oraz dynamiki rotacyjnej (jeżeli była badana).

Na pierwszy rzut oka trudno doszukać się jasnych trendów zarówno jeśli chodzi o tendencję do wbudowywania cząsteczek rozpuszczalnika w strukturę krystaliczną (w połowie badanych przypadków w strukturze krystalicznej dochodzi do wbudowania rozpuszczalnika, lub do inkluzji wody), jak i przyjmowanej konformacji statorów⁹. Motywem charakterystycznym dla wszystkich badanych związków jest niewielkie odchylenie od liniowości osi rotatora, określanej przy pomocy kąta C17-centroid-C17' (lub kąta C17-centroid-C21')

⁹W przypadku gdy statory zajmują płaszczyznę prostopadłą do płaszczyzny osi i rotatora rozróżniamy dwa graniczne przypadki ułożenia statorów: konformacje, w których statory ułożone są antyrównolegle, w kształcie litery S, oraz konformację, w której statory ułożone są jeden nad drugim, w kształcie litery C.

Tabela 2.5: Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym - konformacja i podstawowe informacje strukturalne



Nazwa*	Konformacja statorów	Układ krystalograficzny (grupa punktowa)	Odchylenie od linio- wości grupy dietyny- lofenylenowej	Odległość rotator- rotator
SŻM_1 (CHCl ₃)	S	Jednoskośny (C2)	C17-centroid-C21' = 2,1°	-
SŻM_2 (octan etylu/heksan)	-	-	-	-
SŻM_3 (I)	C	Trygonalny (P3 ₂)	C17-centroid-C21' = 2,9-6,45°	4,91 Å
SŻM_3 (II) (CH ₂ Cl ₂ / DMF)	S	Rombowy (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	C17-centroid-C21' = 0,32-1,31°	-
SŻM_4	S	Jednoskośny (P2 ₁)	-	-
SŻM_5	C	Jednoskośny (I2)	C17-centroid-C17' = 3,60°	-
SŻM_6 (H ₂ O)	C	Trygonalny (P3 ₂)	-	4,95 Å
SŻM_7	C	Rombowy (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	C17-centroid-C17' = 1,80°	5,41 Å
SŻM_8 (CHCl ₃)	S	Rombowy (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	C17-centroid-C17' = 178°	-
SŻM_9 (CHCl ₃)	S	Rombowy (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	C17-centroid-C17' = 177,7°	-
SŻM_10 (C ₂ H ₃ N)	C	Jednoskośny (P2 ₁)	-	-
* w przypadku gdy w strukturę krystaliczną wbudowuje się cząsteczka rozpuszczalnika lub gdy dochodzi do inkluzji wody w nawiasie podano odpowiednią adnotację				

w przypadku związków **SŻM_1-2**). Poszczególne struktury krystalizują w różnych układach krystalograficznych (choć dominuje struktura rombową, z grupą punktową $P2_12_12_1$) oraz przyjmują różne sposoby upakowania. W przeważającej liczbie przypadków gęste upakowanie cząsteczek wiąże się z zahamowaną rotacją rotatora. Wyjątkiem jest tu jedna z zarejestrowanych form krystalicznych związku **SŻM_3**, o statorach zbudowanych z cząsteczki mestranolu, gdzie wykazano występowanie powolnej wymiany pomiędzy dwoma trajektoriami szybkiej rotacji (1,5 MHz w temp. pokojowej) w postaci przeskoków o 180° [120].

Wartym wzmiankowania jest powiązanie występujących oddziaływań międzymolekularnych oraz przyjmowanej konformacji statorów z przyjmowaną formą upakowania cząsteczek. Konformację w kształcie litery C obserwujemy w przypadku cząsteczek, gdzie co najmniej jednym ze statorów jest cząsteczka mestranolu. Możemy tu wyróżnić dwa różne motywy upakowania. Opisujący już związek **SŻM_3** (I) [120] oraz **SŻM_6** [108], o statorach zbudowanych z cząsteczek mestranolu i etynyloestradiolu przyjmują strukturę jednowymiarowych skrzyżowanych kolumn, propagujących się wzdłuż osi śrubowej 3_2 , która przechodzi przez środki pierścieni rotatorów (rysunek 2.26 (C1), (C2) oraz (B2)). W przypadku związku **SŻM_3** (I) kolumny są utrzymywane dzięki występowaniu wiązań wodorowych pomiędzy grupą hydroksylową jednego statora a grupą $-\text{COCH}_3$ sąsiada. W przypadku związku **SŻM_6** cząsteczka wody pełni rolę akceptora wiązania wodorowego w miejsce grupy $-\text{COCH}_3$. Dla obu rotorów taka forma upakowania skutkuje relatywnie dużą odległością rotator-rotator (4,95 Å i 4,91 Å dla odpowiednio **SŻM_3** i **SŻM_6**). Wydaje się więc, że taka struktura sprzyjać będzie występowaniu szybkiej rotacji, co obserwujemy w przypadku rotora **SŻM_3**. Niestety w przypadku związku **SŻM_6** rotacja w temperaturze pokojowej jest wyhamowana ($f < 10$ kHz). Przyczyna spowolnionej rotacji nie jest do końca jasna. Być może ma to związek z inkluzją wody wewnątrz struktury krystalicznej.

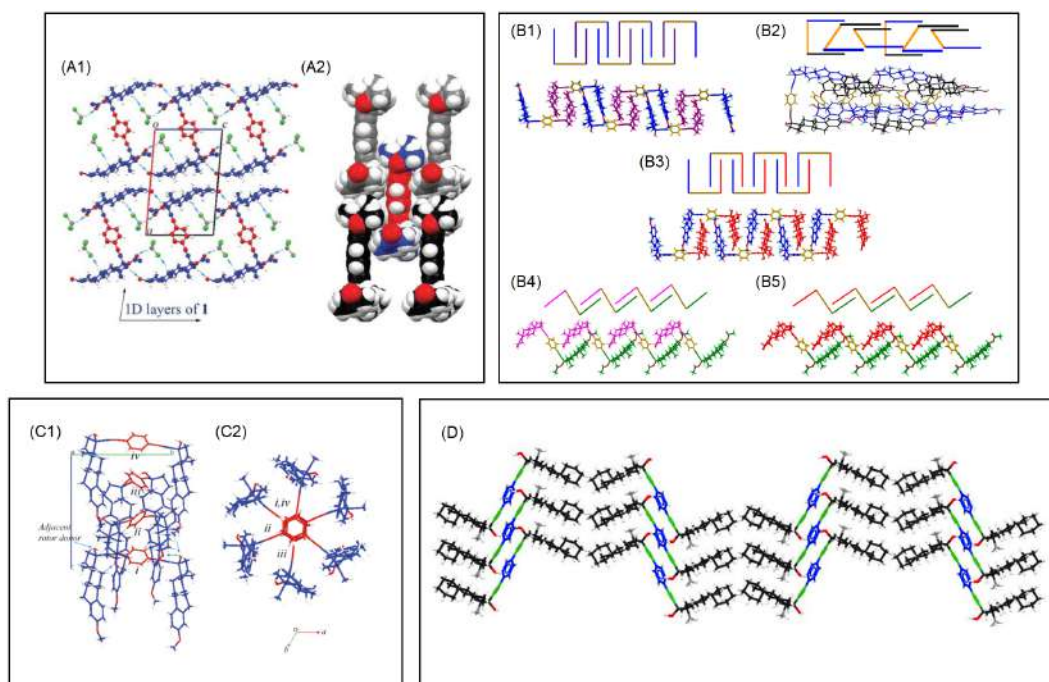
Kolejny rodzaj upakowania wykazują cząsteczki związków **SŻM_5** i **SŻM_7** [108]. W obu przypadkach mamy do czynienia z jednowymiarowymi kolumnami, gdzie przestrzeń pomiędzy statorami danego rotora jest wypełniona przez 2 statory cząsteczek sąsiadujących. Na tym kończą się jednak podobieństwa między tymi strukturami. W przypadku cząsteczek związku **SŻM_5**, o statorach zbudowanych z cząsteczek mestranolu i noretysteronu, statory tego samego typu znajdują się obok siebie (MES-MES-NET-NET), jak pokazano na rysunku 2.26 (B1). Takie ich ułożenie związane jest z oddziaływaniami dyspersyjnymi zachodzącymi między odpowiednimi powierzchniami sąsiadujących statorów ($\alpha_{\text{MES}} \cdots \alpha_{\text{MES}}$ oraz $\beta_{\text{NET}} \cdots \beta_{\text{NET}}$). W przypadku struktury związku **SŻM_7** obserwujemy naprzemienne ułożenie

Tabela 2.6: Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym - upakowanie, dominujące oddziaływania i dynamika rotacyjna

Nazwa	Upakowanie	Dominujące oddziaływania	Dynamika rotacyjna
SŻM_1	1-wymiarowe warstwy układające się w płaszczyźnie utworzonej przez osie krystalograficzne a i c.	Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczką rotora i rozpuszczalnikiem oraz wiązania wodorowe pomiędzy sąsiadującymi statorami.	Brak rotacji w temp. pokojowej. W T=350 K $f < 10$ kHz.
SŻM_2	-	-	Statyczny rotator
SŻM_3 (I)	1-wymiarowe skrócone kolumny rotorów propagujące się wzdłuż osi śrubowej 3_2 , która przechodzi przez środki pierścieni fenylowych rotatorów.	Wiązania wodorowe pomiędzy sąsiednimi statorami.	Stosunkowo powolne przełączanie między dwoma odrębnymi trajektoriami podwójnego przeskoku w szybkim reżimie wymiany. W T=296 K $f = 1.5$ MHz.
SŻM_3 (II)	3-wymiarowe, silnie przenikające się warstwy, których główne osie molekularne są ułożone prostopadle.	Wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczką rotora i rozpuszczalnika.	-
SŻM_4	Gęsty i zwarty układ warstwowy, który sprzyja maksymalnej interakcji między powierzchniami α i β steroidów.	Oddziaływanie dyspersyjne pomiędzy sąsiednimi statorami.	Przewiduje się ograniczoną rotację ze względu na gęste upakowanie.
SŻM_5	1-wymiarowe kolumny, przestrzeń między statorami danego rotora jest wypełniona statorami dwóch sąsiednich rotorów. Statory tego samego typu znajdują się obok siebie (MES-MES-NET-NET).	Oddziaływania dyspersyjne ($\alpha_{MES} \cdots \alpha_{MES}$ oraz $\beta_{NET} \cdots \beta_{NET}$) oraz wodorowe między sąsiadującymi statorami.	Przewiduje się ograniczoną rotację ze względu na gęste upakowanie.

Tabela 2.6: (c.d.) Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym - upakowanie, dominujące oddziaływania i dynamika rotacyjna

Nazwa	Upakowanie	Dominujące oddziaływania	Dynamika rotacyjna
SŻM_6	1-wymiarowe skręcone kolumny rotorów układające się wzdłuż osi śrubowej 3_2 , która przechodzi przez środki pierścieni fenylowych rotatorów.	Oddziaływania wodorowe pomiędzy sąsiadującymi statarami oraz pomiędzy statarami a wbudowaną cząsteczką wody.	$f < 10$ kHz w temp. pokojowej
SŻM_7	1-wymiarowe kolumny, przestrzeń między statarami danego rotora jest wypełniona statarami dwóch sąsiednich rotorów. Statory ułożone są naprzemiennie (LEV-MES-LEV-MES). Sąsiednie rotatory są względem siebie skręcone o $67,71^\circ$	Wiązania wodorowe pomiędzy sąsiednimi statarami.	-
SŻM_8	2-wymiarowe warstwy rozłożone wzdłuż osi b.	Wiązania wodorowe pomiędzy sąsiednimi statarami i oddziaływania z dipolarnym rozpuszczalnikiem.	-
SŻM_9	2-wymiarowe warstwy rozłożone wzdłuż osi b.	Wiązania wodorowe pomiędzy sąsiednimi statarami.	-
SŻM_10	Ciasno upakowane warstwy, naprzemiennie ułożone płaszczyzny hydrofilowe i hydrofobowe statorów.	Wiązania wodorowe pomiędzy sąsiednimi statarami oraz pomiędzy statorem a cząsteczką rozpuszczalnika.	-



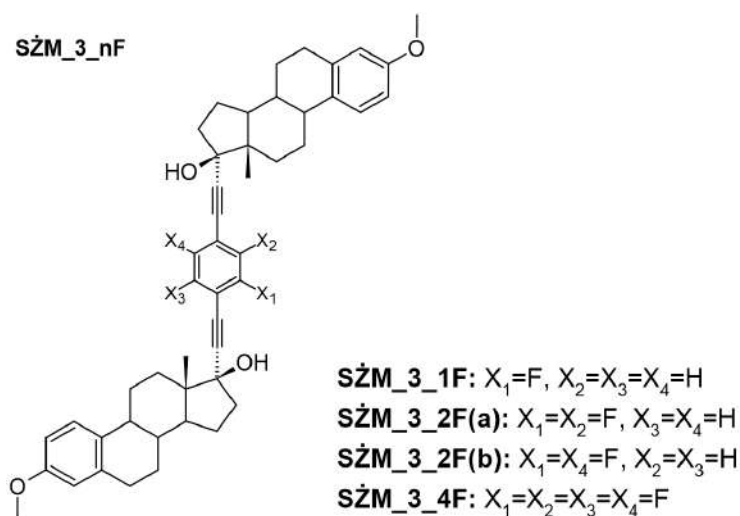
Rysunek 2.26: (A1) Upakowanie przestrzenne cząsteczek **SŻM_1** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *b*, (A2) upakowanie cząsteczek **SŻM_1** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *c* [119], (B1) upakowanie cząsteczek **SŻM_5** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *a*, (B2) upakowanie cząsteczek **SŻM_6** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *a*, (B3) upakowanie cząsteczek **SŻM_7** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *b*, (B4) upakowanie cząsteczek **SŻM_8** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *a*, (B5) upakowanie cząsteczek **SŻM_9** obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *a* [108], (C1) upakowanie cząsteczek **SŻM_3** (I) obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej *a* oraz (C2) *c* [120], (D) supramolekularne warstwowe ułożenie cząsteczek związku **SŻM_4** [4]

statorów (LEV-MES-LEV-MES) co związane jest z występowaniem wiązań wodorowych pomiędzy statorami różnych typów ($O - H_{LEV} \cdots O - H_{MES}$, [2,03 Å; 166,7°]). Upakowanie supramolekularne tej cząsteczki przedstawiono na rysunku 2.26 (B3). Dodatkowo sąsiednie rotatory są względem siebie skręcone o 67,71°. Struktura przestrzenna tego związku charakteryzuje się również znaczną odległością rotator-rotator (5,41 Å), niestety bliski kontakt pomiędzy rotatorem i statorami prawdopodobnie wyhamowuje jego rotację.

W przypadku cząsteczek, których statory przyjmują konformację w kształcie litery S, obserwujemy różnego typu upakowanie warstwowe. Związek **SŻM_1**, o statorach zbudowanych z cząsteczek octanu noretysteronu układa się w jednowymiarowe warstwy, jak przedstawiono to na rysunku 2.26 (A1-2). Takie ułożenie cząsteczek możliwe jest dzięki oddziaływaniom wodorowym pomiędzy statorem a cząsteczką rozpuszczalnika ($O_{keto} \cdots H_{rozp.} - Cl_{rozp.}$, [3,13 Å; 167,2°], $C9' - H9' \cdots Cl_{rozp.}$, [3,82 Å; 161,4°]), oraz pomiędzy sąsiadującymi statorami ($C16 - H16 \cdots O3'$, [3,51 Å; 163,5°]). Krystalizy związków **SŻM_8** i **SŻM_9**, których statory zbudowane są odpowiednio z cząsteczek lewonorgestrelu i 17 α -etynylo-5 α -androstanu-3 β -17 β -dioctanu oraz etysteronu i 17 α -etynylo-5 α -androstanu-3 β -17 β -dioctanu, wykazują bardzo podobną budowę, gdzie cząsteczki również układają się w dwuwymiarowe warstwy (rysunek 2.26 (B4-5)). W przypadku związku **SŻM_8** zarejestrowano występowanie licznej grupy oddziaływań międzymolekularnych: oddziaływania wodorowe pomiędzy sąsiadującymi statorami ($O - H_{LEV} \cdots O_{DAA(carbonyl.)}$, [2,06 Å; 170,7°]), oddziaływania z dipolarnym rozpuszczalnikiem ($C = O \cdots Cl$, [3,03 Å], $C - H \cdots Cl$, [2,91 Å]) oraz rozwidlone oddziaływania niekowalencyjne ($C - H \cdots O = C$, [2,68 Å i 2,43 Å]). W przypadku struktury związku **SŻM_9** cząsteczki rozpuszczalnika wypełniają kanały utworzone przez cząsteczki rotorów jedynie częściowo. Oddziaływania molekularne w tym przypadku są tylko do pewnego stopnia podobne. Występują wiązania wodorowe pomiędzy sąsiadującymi statorami ($O - H_{ETE} \cdots O_{DAA(carbonyl.)}$, [1,95 Å; 173,8°], $C_{DAA} - H \cdots O = C_{DAA}$, [2,55 Å; 163,4°]), drugorzędowe wiązania niekowalencyjne ($C_{rot.} - H \cdots O_{DAA}$, [2,62 Å; 139,2°]), oraz rozwidlone wiązania wodorowe ($C_{rot.} - H \cdots O = C_{ETE}$, [2,47 Å, 154,6°] $C_{DAA}H \cdots O = C_{ETE}$, [2,54 Å, 138,6°]).

Struktura przestrzenna drugiej postaci krystalicznej związku **SŻM_3** została przebadana w ograniczonym zakresie [120]. Cząsteczki tego związku układają się w trójwymiarowe, silnie przenikające się warstwy, których główne osie molekularne są ułożone prostopadle. Dominują tu wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczką rotora i rozpuszczalnika ($O17' - H17' \cdots O_{DMF}$, [2,702(11) Å; 164°] i $O17 - H17 \cdots O_{DMF}$, [2,519(9) Å; 142°]).

Statory związku **SŻM_4** zostały specjalnie zsyntetyzowane tak, aby pierścienie A, B oraz C steroidu nie posiadały żadnych grup funkcyjnych (17 α -

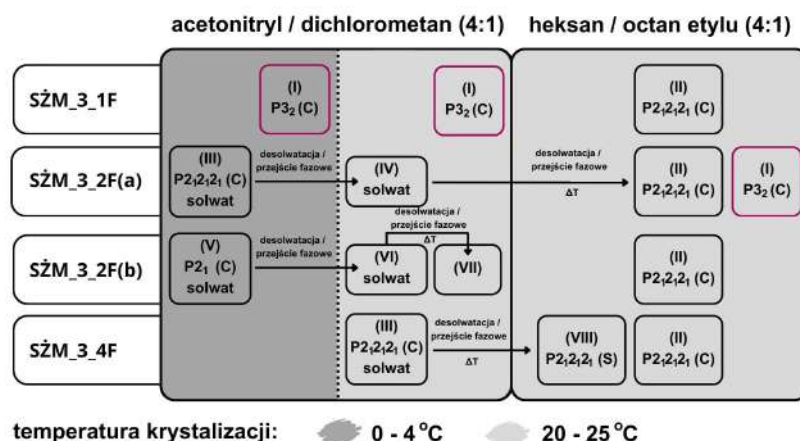


Rysunek 2.27: Wzory strukturalne żyroskopów molekularnych z fluoroaromatycznym rotatorem i mestranolowymi satorami [122]

etynylo-5 α ,10 α -estran-17 β -ol) [4]. Upakowanie supramolekularne cząsteczek tego rotora przedstawiono na rysunku 2.26 (D). W przeciwieństwie do wcześniej opisywanych struktur, gdzie dominującą interakcją były oddziaływania wodorowe pomiędzy satorami lub oddziaływania sator-rozpuszczalnik, tu dominują oddziaływania dyspersyjne. Grupa metylowa przy węglu C18, grupa hydroksylowa przy węglu C17, oraz pierścień A steroidu ułożone są ponad płaszczyznę steroidu (β), natomiast atomy wodoru i podstawniki alkinowe skierowane są pod płaszczyznę steroidu (α). To prowadzi do utworzenia obszarów o lokalnym charakterze hydrofobowym oraz miejsc o charakterze hydrofilowym, co z kolei promuje oddziaływanie pomiędzy steroidami sąsiadujących dimerów oraz tworzenie układu warstwowego, gdzie każda warstwa dimerów jest powiązana z kolejną siłami dyspersyjnymi. Należy podkreślić, że we wszystkich zbadanych tu strukturach, niezależnie od charakteru dominujących oddziaływań międzymolekularnych, konformacja antyrównoległa przyjmowana przez badane cząsteczki współwystępowała z ciasnym upakowaniem strukturalnym, co prawdopodobnie skutkowało zahamowaniem rotacji rotatora.

Jako, że statory zbudowane z cząsteczek mestranolu jako jedyne dały strukturę o wymaganej szybkiej rotacji rotatora, badania nad konstruktami związanymi z mestranolem były chętnie kontynuowane. W 2013 roku ukazała się publikacja badająca konformacyjny polimorfizm żyroskopów molekularnych z fluoroaromatycznym rotatorem i mestranolowymi satorami [122]. Autorzy publikacji (Braulio Rodríguez-Molina i in.) przeprowadzili syntezę 4

fluorowanych analogów związku **SŻM_3** (rysunek 2.27) i następnie ich krystalizację poprzez powolne odparowywanie z wykorzystaniem różnych rozpuszczalników organicznych, w różnych warunkach temperaturowych. Motywacją badań było stworzenie struktury wykazującej skorelowaną rotację rotatorów dzięki oddziaływaniom dipol-dipol. Fluor wybrano ze względu na stosunkowo małą zmianę rozmiaru samego rotatora zachodzącą przy podstawieniu ($C-H = 0,95 \text{ \AA}$; $C-F = 1,35 \text{ \AA}$). Dla wszystkich badanych żyroskopów molekularnych wyznaczono moment dipolowy rotora, który wynosi 1,5D, 3D, 0D i 0D odpowiednio dla związków **SŻM_3_1F**, **SŻM_3_2F(a)**, **SŻM_3_2F(b)**, **SŻM_3_4F**. W ramach badań wyznaczono 8 niezależnych form krystalicznych, których występowanie dla poszczególnych badanych związków zestawiono na rysunku 2.28 wraz z informacją dotyczącą warunków krystalizacji, oraz warunków tranzykcji pomiędzy poszczególnymi formami krystalicznymi.

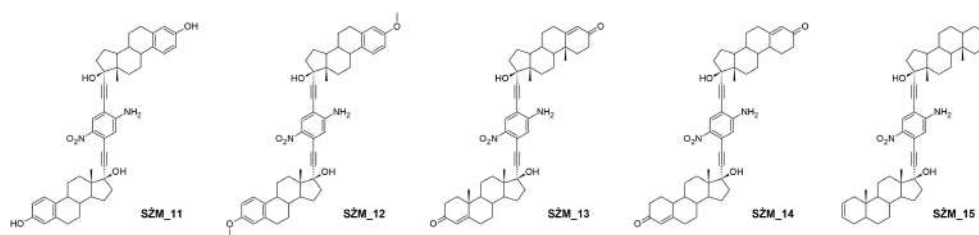


Rysunek 2.28: Formy krystaliczne wyznaczone dla żyroskopów molekularnych z fluoroaromatycznym rotatorem i mestranolowymi statorami; zaadaptowano z: [122]

W procesie krystalizacji próbek związku **SŻM_3_1F** uzyskano dwie, pozbawione rozpuszczalnika, formy krystaliczne, w których statory przyjmują konformację w kształcie litery C: poszukiwaną formę (I), izomorficzną do uzyskanej wcześniej formy (I) rotora **SŻM_3**, oraz nową formę krystaliczną (II), krystalizującą w układzie rombowym (grupa punktowa $P_{2_1}2_12_1$). Również w przypadku procesów krystalizacji związku **SŻM_3_2F(a)** udało się uzyskać pożądaną formę (I) (choć odbyło się to w procesie krystalizacji z wykorzystaniem innego rozpuszczalnika). W próbach krystalizacji przeprowadzonych dla tego związku uzyskano również formę solwatowaną (III), która

w procesie desolvatacji przechodzi przez pośrednią formę (IV) aby ostatecznie dać niesolvatowaną formę (II). W przypadku badań przeprowadzonych z próbkami żyroskopów molekularnych **SŻM_3_2F(b)** oraz **SŻM_3_4F** nie uzyskano formy (I). Przedstawione tu badania jasno pokazują, że warunki krystalizacji, a przede wszystkim wybór rozpuszczalnika i temperatura przeprowadzenia procesu, pełnią kluczową rolę w determinacji upakowania cząsteczek.

Wyżej wzmiankowane badania zostały uzupełnione w 2019 roku przez Salvador Pérez-Estrada i in. [114], którzy zaproponowali zbadanie dynamiki rotacyjnej roztworów stałych wykonanych poprzez domieszkowanie **SŻM_3** związkiem **SŻM_3_2F(a)**. Zaproponowano 4 roztwory o stężeniu domieszki wynoszącym: 1%, 5%, 20% i 40%. Do badań przygotowano odpowiedniki wskazanych rotorów z deuterowanym rotatorem, następnie wykonano pomiary ^2H NMR celem określenia wpływu domieszki na rotację rotatora. Wykazano, że mała domieszka (1% i 5%) nieznacznie ułatwia rotację (wykazano nieznaczne obniżenie wymaganej wartości parametrów aktywacji rotacji). Dalsze podnoszenie zawartości domieszki powoduje zahamowanie rotacji (20%). Badania dotyczące dynamiki molekularnej związków **SŻM_3_1F** i **SŻM_3_2F(a)** nie zostały opublikowane.



Rysunek 2.29: Wzory strukturalne **SŻM_11-15** [5]

Kolejną modyfikację rotatora zaproponowali w 2017 Nancy Aguilar-Valdez i in. [5], w pracy opisującej syntezę i strukturę rodziny 5-ciu steroidowych pochodnych p-nitryloaniliny. Opisane w tej pracy rotory miały statory zbudowane z cząsteczek: etynyloestradiolu (**SŻM_11**), mestranolu (**SŻM_12**), etysteronu (**SŻM_13**), noretysteronu (**SŻM_14**) oraz 17 α -etynylo-5 α -androst-2-en-17 β -olu (**SŻM_15**). W pracy oceniano jak funkcjonalizacja pierścienia steroidowego A, wpływa na przyjmowaną strukturę w postaci krystalicznej. Cząsteczka p-nitryloaniliny została wybrana jako prekursor rotatora z dwóch powodów. Po pierwsze, jest to element konstrukcyjny często stosowany celem uzyskania uporządkowanych supramolekularnych struktur, gdyż ma potencjał uczestniczenia w wielu niekwalencyjnych oddziaływaniach. Dodatkowo p-nitryloanilina obdarzona jest wysokim mo-

Tabela 2.7: Porównanie struktury i upakowania **SŻM_12** i **SŻM_15**

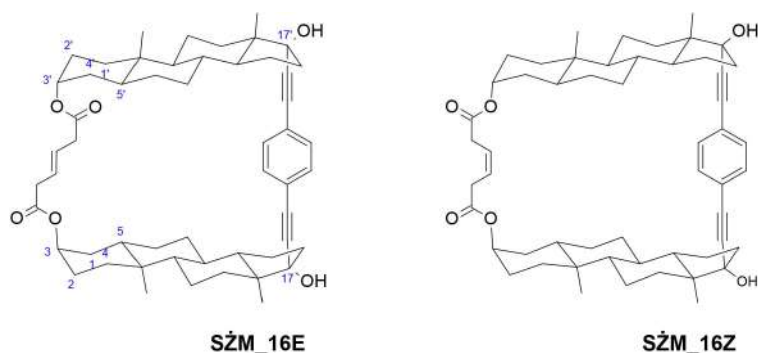
	SŻM_12	SŻM_15
układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
grupa przestrzenna	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2
odchylenie od liniowości grupy fenylenowej	C17-centroid-C21' = 3,76°	C17-centroid-C21' = 4,79°
konformacja statorów	S	C
upakowanie	wzajemnie przenikające się warstwy	równoległy układ dwuwarstwowy
dominujące oddziaływania międzymolekularne	O-H ··· O _{nitro} [2,00 Å, 171,9°] N-H ··· O _{hydroksyl} [2,03 Å, 161,4°]	O-H ··· O _{hydroksyl} [2,07 Å, 166,1°], O-H ··· O _{nitro} [2,36 Å, 158,4°], [2,20 Å, 147,2°]

mentem dipolowym, co jest zaletą pod kątem stworzenia funkcjonalnego żyroskopu molekularnego. Kryształy wymagane do analizy strukturalnej przygotowano poprzez powolne odparowywania z różnych rozpuszczalników organicznych. **SŻM_11**, **SŻM_13** oraz **SŻM_14** dały kryształy o jakości zbyt niskiej, by poddać je analizie rentgenowskiej. Najważniejsze informacje dotyczące struktury i upakowania cząsteczek związków **SŻM_12** i **SŻM_15** zebrano w tabeli 2.7.

SŻM_12 krystalizuje w strukturze przypominającej tą uzyskaną podczas krystalizacji związku **SŻM_3(II)**. Obie cząsteczki posiadają ten sam stator (mestranol), mają statory ułożone w kształcie litery S oraz podobną strukturę przestrzenną, w postaci wzajemnie przenikających się, gęsto upakowanych warstw. **SŻM_15** krystalizuje w układzie jednoskośnym, z grupą przestrzenną P2. Statory tego związku przyjmują konformację w kształcie litery C. Oś rotacji wykazuje niewielkie odchylenie od liniowości. Upakowanie przyjmowane przez cząsteczki tego związku nie pokrywa się z żadnym opisywanym wcześniej. Obserwowane są silne wiązania wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich statorów, oraz z podstawnikiem NO₂ rotatora. Te oddziaływania sprzyjają układaniu się molekuł w postaci antyrównoległych dwuwarstw. Dwuwarstwa jest utrzymywana przez silne oddziaływania hydrofobowe pomiędzy płaszczyznami β sąsiednich statorów. Jako,

że kolejne warstwy tworzą między sobą jednowymiarowe kanały o dużym powinowactwie do małych cząsteczek aromatycznych, autorzy pracy postulują ich wykorzystanie w selektywnej absorpcji w ciele stałym.

Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i satorami połączonymi mostkiem w pozycji C3-C3'



Rysunek 2.30: Wzory strukturalne **SŻM_16E/Z** [29]

Inny nurt badań dotyczących steroidowych żyroskopów molekularnych został zaproponowany w 2012 roku przez dr Czajkowską-Szczykowską i in. [29]. Zaproponowali oni steroidowy żyroskop molekularny ze satorami zbudowanymi z cząsteczki 17α -etynylo- 5α -androstan- 17β -olu, do których rotator 1,4-dietynylofenylenowy został przyłączony w pozycji C17-C17'. Innowacyjnym elementem pracy było wprowadzenie dodatkowego połączenia pomiędzy atomami C3-C3', które miało ograniczyć elastyczność konformacyjną molekuly. Na rysunku 2.30 przedstawiono wzory strukturalne dwóch izomerów opisywanych we wspomnianej pracy, które będą określane dalej jako **SŻM_16E/Z**. W przypadku próbek obu badanych izomerów udało się wyhodować monokryształy, dla których wykonano badania rentgenowskie. Najważniejsze informacje dotyczące konformacji cząsteczek żyroskopów molekularnych oraz ich upakowania w strukturze krystalicznej zestawiono w tabeli 2.8.

Z punktu widzenia dynamiki rotacyjnej badanych związków istotnym aspektem jest ułożenie mostka wprowadzonego pomiędzy atomy C3 i C3' względem pierścienia fenylenowego oraz satorów. W izomerze **SŻM_16E** mostek przyjmuje konformację w kształcie zniekształconej litery S, co skutkuje przesunięciem obu steroidów względem osi utworzonej przez grupę 1,4-dietynylofenylenową. W przypadku obu badanych izomerów mostek znaj-

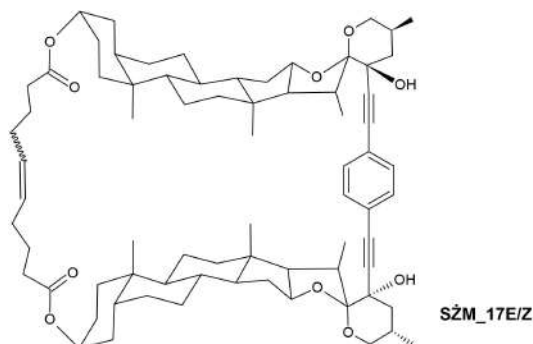
Tabela 2.8: Porównanie struktury i upakowania izomerów **SŻM_16E** i **SŻM_16Z**

	SŻM_16E	SŻM_16Z
solwat	tak (CH_2Cl_2)	tak (CH_2Cl_2)
układ krystalograficzny	jednoskośny	rombowy
grupa przestrzenna	$P2_1$	$P2_12_12_1$
odchylenie od liniowości grupy fenylenowej	$178,3^\circ$	$173,2^\circ$
C3-C3'	9,41 Å	10,09 Å
konformacja łańcucha C3-C3'	zniekształcone S	zniekształcone U
upakowanie	nachylone kolumny	wzajemnie przenikające się warstwy
dominujące oddziaływania międzymolekularne	OH...O [3,020 Å, $135,3^\circ$] CH...O [3,289 Å, $154,6^\circ$]	OH...O [2,873 Å, $172,9^\circ$]
dynamika rotacyjna	powolna rotacja, duża bariera rotacyjna	$f \approx \text{kHz}$ (temp. pokojowa) , $E_A = 7,19 \text{ kcal/mol}$

duje się w znacznej odległości od pierścienia fenylenowego, a w przestrzeni pomiędzy mostkiem a rotatorem wbudowuje się cząsteczka rozpuszczalnika. Rotory tworzą kanały wypełnione cząsteczkami rozpuszczalnika. Rotatory w sąsiadujących kolumnach zwrócone są do siebie, co umożliwia występowanie oddziaływania pomiędzy jedną z grup CH rotatora a grupą hydroksylową sąsiedniego rotora. Dodatkowo wykazano obecność oddziaływania pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich rotorów. W pracy postulowane jest, że tak zwarte oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi kolumnami rotorów może w pewnym stopniu ograniczać ich rotację, co zostało potwierdzone w badaniach ^{13}C NMR.

W izomerze **SŻM_16Z** mostek wprowadzony w pozycji C3-C3' przyjmuje konformację zniekształconej litery U, co umożliwia ułożenie steroidów prawie dokładnie nad sobą. W przypadku tego rotora obserwujemy większe odchylenie od liniowości ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowego. Cząsteczki tego związku wykazują zupełnie inny sposób upakowania, w postaci prostopadłych, wzajemnie przenikających się warstw, w których pierścień rota-

tora znajduje się naprzeciwko łańcucha wprowadzonego w pozycji C3-C3'. Taki układ, w połączeniu z postulowanym ugięciem łańcucha następującym w trakcie obrotu pierścienia może zapewniać środowisko odpowiednie do występowania rotacji pierścienia fenylenowego. Rotacja w zakresie kHz została potwierdzona poprzez wykonanie badań temperaturowych ^{13}C NMR.



Rysunek 2.31: Wzór strukturalny **SŻM_17** [28]

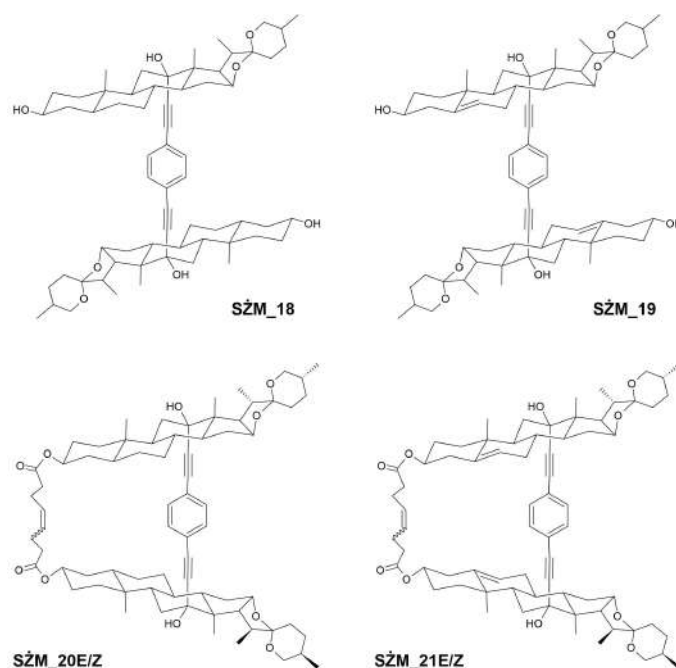
W 2014 badania nad wprowadzeniem dodatkowych połączeń pomiędzy łańcuchami statorów były kontynuowane z wykorzystaniem statorów, dla których prekursorem był octan sarsasapogeniny (uzyskane rotory **SŻM_17E/Z** przedstawiono na rysunku 2.31) [28]. Kryształy odpowiednie do badań rentgenowskich udało się uzyskać tylko w przypadku **SŻM_17E**. Podobnie jak w przypadku związku **SŻM_16E** mostek przyjmuje konformację w kształcie zniekształconej litery S. Na tym kończą się jednak podobieństwa pomiędzy analogicznymi izomerami obu rotorów. Związek ten krystalizuje podobnie do wyżej opisanego **SŻM_16Z** - przyjmując ten sam układ krystalograficzny oraz sposób upakowania złożony z wzajemnie prostopadłych, przenikających się warstw rotorów. Podobnie jak w przypadku związku **SŻM_16Z** w przestrzeni pomiędzy mostkiem i pierścieniem fenylenowym wbudowana jest cząsteczka rozpuszczalnika (CH_3Cl). W pracy postulowane jest, że ze względu na podobieństwo do struktury **SŻM_16Z** związek **SŻM_17E** będzie miał możliwość wykonywania ruchu rotacyjnego pierścienia fenylenowego. Odpowiednie badania potwierdzające rotację nie zostały jednak w późniejszym czasie opublikowane.

W roku 2016 ta sama grupa badawcza opublikowała syntezę i badania strukturalne związku **SŻM_16E/Z_2F** z rotatorem podstawionym dwoma atomami fluoru, umieszczonymi po tej samej stronie pierścienia fenylenowego [27]. Dla obu izomerów badanego związku uzyskano monokryształy poprzez powolne odparowywanie z roztworu dichlorometanu. W przypadku **SŻM_16Z_2F** zaobserwowano występowanie struktury izomorficznej do

wyżej opisanej struktury **SŻM_16Z**. Jedyne zaobserwowane różnice dotyczyły nieznacznych zmian w konformacji mostka wprowadzonego pomiędzy atomami C3 i C3' statorów. Podobnego izomorfizmu nie zaobserwowano w przypadku konformacji trans (E) analizowanych związków. **SŻM_16E_2F** krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. Mostek wprowadzony w pozycji C3-C3' przyjmuje mocno zdeformowaną postać, a w strukturę krystaliczną wbudowuje się cząsteczka rozpuszczalnika. Motywy upakowania izomerów E i Z związków o fluorowanych rotatorach są podobne (prostopadłe, przenikające się warstwy, część rotatora podstawiona fluorem skierowana jest do wewnątrz wnęki tworzonej przez rotator, mostek i statory). Struktury różnią się położeniem cząsteczki rozpuszczalnika. W przypadku izomeru Z, analogicznie do wcześniej badanych struktur, cząsteczka rozpuszczalnika znajduje się wewnątrz wnęki. W przypadku izomeru E cząsteczka rozpuszczalnika znajduje się poza wnęką. W opisywanej pracy nietypowa struktura izomeru E cząsteczki tłumaczona jest synergią pomiędzy słabymi oddziaływaniami międzymolekularnymi, polarną naturą rotatora i skreconym ułożeniem mostka wynikającym z przyjmowanej konfiguracji wiązania podwójnego. Ponownie, niewykonane zostały badania umożliwiające potwierdzenie rotacji opisywanych steroidowych żyroskopów molekularnych, choć jest ona domniemywana ze względu na podobieństwo strukturalne do wcześniej opisywanego rotującego **SŻM_16**.

Ciekawym rozwinięciem badań są zaproponowane w 2016 roku rotory ze statorami zbudowanymi z 12-oksosapogenin (botogeniny i hekogeniny) [65], które dają możliwość przyłączenia rotatora 1,4-dietynylofenylenowego w pozycji C12, co może dawać lepszą jego osłonę i umożliwiać dynamiczną rotację. W pracy przedstawiono syntezę, wyniki badań krystalograficznych oraz analizę dynamiki rotacyjnej dotyczącą 4 rotorów molekularnych przedstawionych na rysunku 2.32. Monokryształy o jakości stosownej do badań strukturalnych udało się otrzymać dla rotorów **SŻM_18** oraz **SŻM_21E** poprzez powolne odparowywanie z roztworu $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}$. Wybrane informacje dotyczące struktury monokryształów związków, ich upakowania i dominujących oddziaływań zebrano w tabeli 2.9.

W przypadku asymetrycznego **SŻM_18** ponownie obserwujemy strukturę analogiczną do tej obserwowanej dla związku **SŻM_16Z**. Statory ułożone są prostopadle do osi tworzonej przez grupę 1,4-dietynylofenylenową, w konformacji przypominającej literę S. Pojedynczy rotator otoczony jest przez 6 różnych steroidów, co może ograniczać jego rotację. Związek **SŻM_21E** również krystalizuje w układzie rombowym, ale przyjmuje inną grupę przestrzenną. Steroidy statora danego żyroskopu znajdują się blisko siebie, co skutkuje przesunięciem steroidów względem osi utworzonej przez grupę 1,4-dietynylofenylenową. Oś jest w przybliżeniu liniowa, i położona stosun-



Rysunek 2.32: Wzory strukturalne SŻM_18-21 [65]

kowo daleko od mostka wprowadzonego między atomami C3 i C3' statorów. Dominują wiązania wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową przyłączoną do węgla C12 a tlenem znajdującym się w mostku. Oddziaływania te skutkują ułożeniem cząsteczek w jednowymiarowe kolumny. Cząsteczki rozpuszczalnika wbudowują się w tak stworzone kanały. Kolumny są utrzymywane dzięki drugorzędowym oddziaływaniom, opisanym dokładniej w tabeli 2.9, i są ułożone względem siebie any równolegle.

Krystalizacja w przypadku SŻM_20E pozwoliła na uzyskanie kryształów, dla których wyniki badań rentgenowskich nie były satysfakcjonujące. Z tego powodu badania rentgenowskie zostały uzupełnione o analizę krystalograficzną NMR. Wyznaczona struktura jest podobna do tej uzyskanej dla SŻM_10E. Różnicę stanowi jednak brak wbudowywania cząsteczki rozpuszczalnika w strukturę molekularną. Zamiast tego wykazano inkluzje wody w kryształ, poza wnęką tworzoną przez rotator, mostek i statory.

Ostatnim krokiem wykonanej analizy było określenie dynamiki rotacyjnej rotorów SŻM_18, SŻM_20E i SŻM_10E. Na podstawie pomiarów ^{13}C CP/MAS NMR wykazano, że rotacja rotatora zachodzi z częstotliwością poniżej kHz. Z wykorzystaniem metod obliczeniowych DFT wyznaczono również względne wartości barier rotacyjnych, dla izolowanych cząsteczek. Najniższą barierą rotacyjną charakteryzuje się SŻM_18. W tym wypadku

Tabela 2.9: Porównanie struktury i upakowania związków **SŻM_18** i **SŻM_21E**

	SŻM_18	SŻM_21E
solwat	nie	tak (CH_2Cl_2)
układ krystalograficzny	rombowy	rombowy
grupa punktowa	$P2_12_12_1$	$C2_12_1$
odchylenie od liniowości grupy fenylenowej	172°	175°
C3-C3'	-	$7,67 \text{ \AA}$
konformacja łańcucha C3-C3'	-	zniekształcone U
upakowanie	wzajemnie przenikające się warstwy	jednowymiarowe kolumny
dominujące interakcje międzymolekularne	liczne oddziaływania wodorowe pomiędzy grupami hydroksylowymi statorów a sąsiednimi statorami	$O(12) - H(12) \cdots O_{mostek}$ $[2,12 \text{ \AA}]$, $O(21) - H(21) \cdots O_{mostek}$ $[2,64 \text{ \AA}]$, $C(4) - H(4) \cdots O(12)$ $[2,70 \text{ \AA}]$

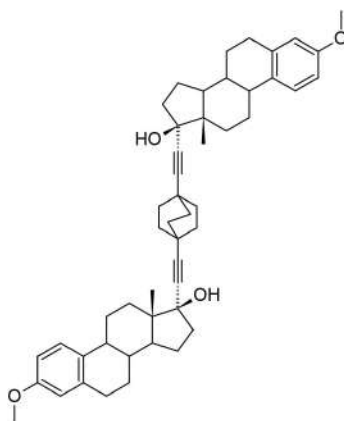
dotatkowe osłonięcie rotatora nie przekłada się więc na zwiększenie częstotliwości rotacji, co może wynikać z odmiennego upakowania cząsteczek związków acyklicznych i cyklicznych.

Badania nad steroidowymi żyroskopami molekularnymi ze statorami zbudowanymi na bazie 12-oksosapogenin były kontynuowane w ciekawym kierunku. Na początku 2024 roku opublikowano skuteczną syntezę sieci polimerowych, w których monomerem były cząsteczki acyklicznych rotorów molekularnych ze statorami, których prekursorem była cząsteczka botogeniny, a rotatorem grupa 1,4-dietynylofenylenowa- d_4 [165]. Materiał wykazywał rotację w temperaturze pokojowej w postaci przeskoków pomiędzy dwiema pozycjami, z częstotliwością wymiany ok. 5 kHz. Rotacja rotatora tego związku była zależna od temperatury.

Modyfikacje struktury steroidowych żyroskopów molekularnych celem poprawienia dynamiki rotacyjnej rotatora

Jednym z najważniejszych aspektów podnoszonych w badaniach żyroskopów molekularnych jest ich zdolność do wykonywania płynnej rotacji w

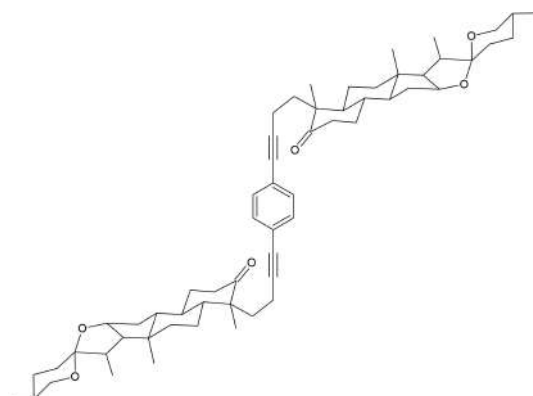
temperaturze pokojowej. Trend ten widoczny jest również w badaniach steroidowych rotorów molekularnych. Poniżej opisane zostanie kilka mniej, lub bardziej skutecznych, propozycji poprawienia dynamiki rotacyjnej cząsteczki steroidowego żyroskopu molekularnego. Wyniki przedstawianych badań nie odnoszą się bezpośrednio do struktur, których analiza jest przedmiotem tej pracy. Pokazują one jednak ciekawą drogę osiągnięcia podobnego celu, i nie należało ich w żadnym razie pomijać w opisie ogółu istniejących rozwiązań.



Rysunek 2.33: Wzór strukturalny żyroskopu o statorach steroidowych i rotatorze zbudowanym na bazie cząsteczki BCO

Pierwszym zaproponowanym rozwiązaniem jest zastosowanie innego, niż grupa 1,4-dietynylofenylenowa, rotatora. Na rysunku 2.33 przedstawiono SŻM o rotatorze w postaci bicyclo[2,2,2]oktanu (BCO), o mniejszej barierze rotacyjnej [123]. Związek ten rzeczywiście wykazał bardzo szybką rotację rotatora. Mniej skuteczne okazało się zastosowanie jako prekursora rotatora aldehydu tereftalowego, który umożliwia, wprowadzenie do struktury pierścienia fenylenowego bez wiązań potrójnych [160, 161]. W przypadku struktur o budowie chiralnej nie obserwowano występowania rotacji, w badanym zakresie temperatur (do 373 K). Powolny proces rotacyjny został zaobserwowany w przypadku związku niechiralnego, w temperaturach powyżej 330 K. Związek ten charakteryzuje się znaczną barierą rotacyjną (16,6 kcal/mol).

Innym zaproponowanym rozwiązaniem było uelastycznienie struktury z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym poprzez wprowadzenie dodatkowego połączenia, w postaci ugrupowania CH₂-CH₂, pomiędzy statorem a rotatorem [95], tak jak to pokazano na rysunku 2.34. W wyniku krystalizacji tego związku otrzymano kryształy przypisane do układu jednoskośnego, grupy przestrzennej C2. Cząsteczki przyjmowały konformację zniekształconej litery S, z dużą ilością wolnej przestrzeni dookoła rotatora (również ze względu na



Rysunek 2.34: Wzór strukturalny żyroskopu z dodatkowymi połączeniami w postaci ugrupowania $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ pomiędzy statorami a rotatorem

to, że cząsteczki organizowały się w dwuwarstwę, w której każde dwa sąsiednie pierścienie fenylenowe były do siebie prostopadłe). Badania ^2H NMR wykazały występowanie rotacji w postaci przeskoków o 180° o częstotliwościach MHz, i energii aktywacji wynoszącej 7,87 kcal/mol.

Rozdział 3

Metody pomiarowe

Ten rozdział rozprawy przybliży czytelnikowi podstawy teoretyczne oraz metodę pomiaru i analizy dla metod badawczych zastosowanych w tej pracy. Wstępna analiza próbek badanych materiałów wykonywana jest z wykorzystaniem metod spektroskopii oscylacyjnej: spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz spektroskopii Ramana. Badania statystyczne, polegające na rejestracji widm Ramana z wielu miejsc badanej próbki, pozwalają wnioskować o jej jednorodności. Porównując uzyskane widma z wynikami obliczeń wykonanych metodą DFT¹ uzyskiwana jest informacja na temat oscylacji wykonywanych przez molekułę badanego rotora. Rezultatem wstępnego etapu badań jest dokładne przypisanie drgań molekuły do poszczególnych pasm występujących w widmach Ramana i IR. Następnie wykonuje się pomiar spolaryzowanych widm Ramana w trakcie obrotu próbki w celu określenia jej krystaliczności. Dalsza analiza wykonywana jest z użyciem spektroskopii dichroizmu kołowego, która pozwala określić konformacje przyjmowane przez badane związki w roztworze i ciele stałym. Dla związków podstawionych fluorem wykonano również badania z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej, dzięki której określić można właściwości dielektryczne badanych materiałów.

3.1 Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana, tak jak każdy inny rodzaj spektroskopii, jest metodą pomiarową wykorzystującą oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią do uzyskania informacji o badanej próbce. Dostarcza ona informacji o strukturze cząsteczki, ze szczególnym uwzględnieniem

¹Metody kwantowo-mechaniczne wykorzystujące teorię funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory* - DFT), pozwalające modelować budowę i właściwości cząsteczek chemicznych.

jej drgań oscylacyjnych. Jej podstawowym zastosowaniem jest identyfikacja związków chemicznych na podstawie występujących w nich grup funkcyjnych. Jest badaniem nieniszczącym, a do przeprowadzenia badania, wymagane są niewielkie ilości materiału.

W dalszej części rozdziału opisane zostaną: podstawy teoretyczne zjawiska Ramana, na którym oparta jest ta technika pomiarowa, oraz budowa aparatury pomiarowej. W tym miejscu autorka chciałaby jednak skupić uwagę czytelnika na potencjalnych zastosowaniach tej metody pomiarowej, tak by pokazać jej powszechność, oraz wszechstronność. Pierwsze z nich nawiązywać będzie do identyfikacji związków chemicznych, w tym wypadku w fazie ciekłej — wodach powierzchniowych oraz wodach użytku codziennego. Grupa naukowców z Chin połączyła pomiary spektroskopowe widm Ramana z uczeniem maszynowym [91] - tworząc w ten sposób system aktywnego rozpoznawania stopnia i rodzaju zanieczyszczenia wody 6 podstawowymi rodzajami mikroplastiku [92]. Stworzony przez nich algorytm wykazał się 99,1% skutecznością w rozpoznawaniu rodzaju mikroplastiku na podstawie zmierzzonego widma. Inna grupa badawcza, również z Chin, zastosowała analogiczną metodę do klasyfikowania pochodzenia czerwonego wina. Korzystając z pomiarów spektroskopii Ramana, udało im się pokazać różnice w składzie poszczególnych trunków (analizowali 200 próbek Cabernet Sauvignon pochodzących z 4 różnych regionów) oraz powiązać je z klimatem i położeniem geograficznym danego regionu [90]. Spektroskopia Ramana jest też powszechnie wykorzystywana do identyfikacji farmaceutyków, zarówno w warunkach ich laboratoryjnej syntezy, gdzie umożliwia potwierdzenie składu i jego jednorodności, jak i do wykrywania pochodzenia, oraz analizy składu nielegalnych narkotyków [142]. Metoda ta jest rutynowo stosowana w badaniach kryminalistycznych. W ostatnim czasie ukazał się artykuł, w którym pokazano możliwość precyzyjnego określania wieku plam krwi na podstawie pomiaru ich widma ramanowskiego [169]. Spektroskopia Ramana znajduje również szerokie zastosowanie w dziedzinie inżynierii materiałowej. Powierzchniowo wzmocnioną spektroskopię ramanowską wykorzystuje się do analizy materiałów dwuwymiarowych [101]. Tradycyjne pomiary ramanowskie wykorzystywane są w badaniach właściwości termomechanicznych polimerów [100], oraz przewodności cieplnej nanomateriałów [154]. Na koniec listy potencjalnych zastosowań autorka chciałaby nadmienić, że w 2028 roku spektrometr laserowy Ramana wysłany zostanie na pokładzie łazika *Rosalind Franklin*, przez Europejską Agencję Kosmiczną, na Marsa, gdzie jego zadaniem będzie poszukiwanie biosygnatur i biomarkerów, w celu potwierdzenia występowania życia mikrobiologicznego na Czerwonej Planecie [124].

3.1.1 Zjawisko ramanowskiego rozpraszania światła

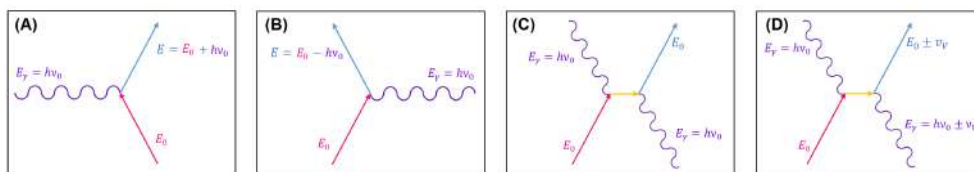
Zjawisko ramanowskiego rozproszenia światła jest przykładem rozpraszania nieelastycznego, które zostało przewidziane teoretycznie przez Léona Brillouina w pracy opublikowanej w 1922 roku [20] oraz przez Adolfa Smekala w 1923 roku [146]. Badania eksperymentalne dotyczące zjawiska rozpraszania rozpoczął w 1924 roku pracownik zespołu Chandrasekhara Venkata Ramana — S. Venkateswaran². To właśnie on zaobserwował zjawisko Ramana po raz pierwszy. Niestety Venkateswaran, nie mógł poświęcić całego czasu na badania, Raman poprosił więc innego pracownika, imieniem Kariamannam Srinivasa Krishnan, o potwierdzenie obserwacji Venkateswarana. Krishnan nie tylko potwierdził je, ale również zaobserwował efekt w innych cieczach i oparach. W 1928 roku Raman opublikował pracę, w której zakomunikował światu odkrycie nowego rodzaju promieniowania, datując odkrycie na 28 lutego 1928 roku [115]. W kolejnych latach, wraz z Krishnanem, kontynuowali oni prace nad zjawiskiem, publikując kolejne artykuły [116, 117]. W tym samym roku, w którym Raman opublikował swoje prace, nad zjawiskiem pracowały co najmniej dwie inne grupy: rosyjska [89], oraz francuska [22]. Ostatecznie jednak pierwszeństwo odkrycia zjawiska przyznano Ramanowi, który za swoje prace otrzymał Nagrodę Nobla w 1930 roku.

Zjawisko ramanowskiego rozproszenia światła jest rezultatem oddziaływania pomiędzy wibracyjnymi i rotacyjnymi drganiami cząsteczki a promieniowaniem elektromagnetycznym. Zgodnie z kwantowym opisem ruchu cząsteczek energia drgania może przybierać tylko określone, dyskretne wartości. Zmiana stanu będzie więc związana z uzyskaniem lub wyemitowaniem określonej porcji energii, którą nazywamy kwantem (od łacińskiego *quantus* - przymiotnika określającego ilość [76]). Energia kwantu światła wyrażana jest wzorem:

$$E_{\gamma} = h\nu \quad (3.1)$$

Wyróżniamy trzy podstawowe sposoby oddziaływania cząsteczki z promieniowaniem elektromagnetycznym — absorpcję promieniowania (rysunek 3.1(A)), emisję promieniowania (rysunek 3.1(B)) i rozpraszanie (rysunek 3.1(C,D)). Wszystkie te procesy możemy rozważać jako mechanizmy transferu energii [158]. W tym kontekście proces absorpcji możemy przedstawić jako zwiększenie energii cząsteczki o energię kwantu światła (fotonu), z równoczesną anihilacją tego kwantu. Analogicznie, proces spontanicznej emi-

²W pracach autorstwa S. Venkateswarana podawany był jedynie inicjał imienia autora. Mimo licznych prób autorce nie udało się dotrzeć do źródła, w którym pełne imię zostało zachowane. Chętnym poszerzenia wiedzy na temat historii zjawiska Ramana autorka może polecić publikację: Singh, Rajinder. (2018). The 90th Anniversary of the Raman Effect. [144]

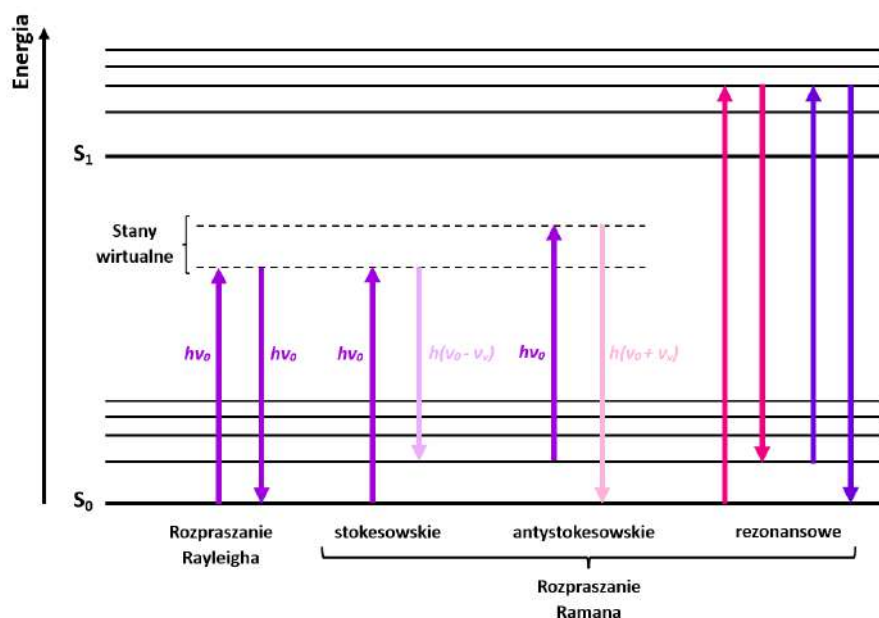


Rysunek 3.1: Schematy procesów (A) absorpcji, (B) spontanicznej emisji, (C) rozpraszania elastycznego, (D) rozpraszania nieelastycznego (kolor różowy - cząsteczka przed zajściem procesu, kolor niebieski - cząsteczka po zajściu procesu, kolor fioletowy - foton)

sji możemy opisać jako zjawisko kreacji fotonu o energii równej stracie energetycznej poniesionej przez cząsteczkę. Rozpraszanie elastyczne (bez zmiany energii promieniowania) w opisie kwantowym przedstawiane jest jako proces anihilacji fotonu, z równoczesną kreacją nowego fotonu, zachodzący w wyniku oddziaływania z cząsteczką. Zmianie ulega kierunek ruchu kwantu światła, ale jego energia pozostaje niezmienną, w wyniku czego molekula również nie zmienia swojej energii. W przypadku rozpraszania nieelastycznego, którego przykładami są zjawiska rozpraszania Ramana i Brillouina, oba fotony biorące udział w procesie nie mają już równych energii. Jeżeli foton o energii $h\nu_0$ oddziałuje z cząsteczką, co prowadzi do jego anihilacji (wirtualnej absorpcji), równocześnie tworzony jest nowy foton o energii $h(\nu_0 - \nu_v)$. Interakcji fotonu z cząsteczką towarzyszy wtedy przejście cząsteczki do wibracyjnego stanu wzbudzonego, o energii wyższej o $h\nu_v$. Takie rozpraszanie określamy mianem rozpraszania stokesowskiego. Jeżeli cząsteczka w momencie interakcji z kwantem światła znajduje się już we wzbudzonym stanie wibracyjnym, możemy zaobserwować rozpraszanie, w którym dochodzi do wytworzenia fotonu o zwiększonej energii, równej $h(\nu_0 + \nu_v)$. W tym procesie energia cząsteczki, na której doszło do rozproszenia obniża się o czynnik $h\nu_v$, a cząsteczka z wibracyjnego stanu wzbudzonego, przechodzi do stanu podstawowego. Proces rozpraszania o takim przebiegu określamy jako rozpraszanie antystokesowskie. [81]

Falę światła oddziałującą z cząsteczką możemy również rozważać jako oscylujący dipol, który rozchodząc się w przestrzeni przechodzi przez cząsteczkę i oddziałuje z chmurą elektronową znajdującą się dookoła jądra cząsteczki. Porównując długość fali światła widzialnego (400-700 nm), które zwykle używane jest w spektroskopii ramanowskiej, oraz rozmiar niewielkiej cząsteczki (ok. 10^{-1} nm), możemy zauważyć, że oscylujący dipol jest znacznie większy od molekuly, z którą oddziałuje. Przechodząc przez cząsteczkę, fala światła spowoduje polaryzację chmury elektronowej oraz przejście elektronów do wyższego stanu energetycznego. W tym momencie energia

fali światła przekazywana jest cząsteczce. To oddziaływanie pomiędzy falą światła a elektronami cząsteczki możemy rozważać jako utworzenie krótkotrwałego kompleksu. Równocześnie zauważyć należy, że taka zmiana stanu energetycznego cząsteczki nie powoduje zmiany położenia jądra, gdyż czas interakcji jest na to zbyt krótki (masa jądra jest wielokrotnie większa niż masa chmury elektronowej). Jak już zostało wspomniane, taki rodzaj kompleksu jest niestabilny, i energia zostaje szybko uwolniona w postaci promieniowania rozproszonego. Taką krótkotrwałą zmianę stanu energetycznego cząsteczki, w którym jądro cząsteczki nie ma czasu osiągnąć stanu równowagi, określamy jako stan wirtualny [147].



Rysunek 3.2: Diagram Jabłońskiego przedstawiający przejścia energetyczne występujące podczas absorpcji oraz rozpraszania: rayleighowskiego oraz stokesowskiego, antystokesowskiego, i rezonansowego Ramana; zaadaptowano z: [46]

Mając zdefiniowane pojęcie stanu wirtualnego, możemy wrócić do opisu rodzajów rozpraszania. Rysunek 3.2 przedstawia diagram Jabłońskiego, na którym zaznaczono zmianę stanu energetycznego cząsteczki zachodzącą w przypadku procesu absorpcji oraz rozpraszania elastycznego i nieelastycznego. Rozpraszanie Rayleigha, będące najbardziej intensywną formą rozpraszania, występuje wtedy gdy chmura elektronowa relaksuje, przy równoczesnym braku ruchów jądrowych. Jak już wspomniano, charakteryzuje się ono brakiem zmiany stanu energetycznego cząsteczki oraz fali światła. Przyjmuje

się, że intensywność światła rozproszonego rayleighowsko, w stosunku do intensywności światła wzbudzającego, wynosi około 10^{-3} [158]. Rozpraszanie ramanowskie, jest procesem występującym znacznie rzadziej. Szacuje się, że uczestniczy w nim jedynie jeden na $10^6 - 10^8$ fotonów światła wzbudzającego [147], co skutkuje światłem rozproszonym o intensywności co najmniej 10^3 razy słabszej w stosunku do promieniowania rozproszonego rayleighowsko [158]. Z punktu widzenia ruchów cząsteczki rozpraszanie ramanowskie występuje wtedy, gdy interakcja pomiędzy światłem a chmurą elektronową zajdzie w tym samym momencie, w którym dojdzie do ruchu jądra cząsteczki, czyli wtedy kiedy cząsteczka wykonywać będzie oscylacje (bądź rotacje). Ze względu na to, że jądro cząsteczki ma znacznie większą masę niż elektrony zaobserwujemy znaczną zmianę energii światła wyemitowanego gdy cząsteczka będzie relaksować z poziomu wirtualnego. W przypadku gdy molekula przed oddziaływaniem z falą światła znajdowała się w stanie podstawowym, energia fali światła zostanie zmniejszona o energię wykonywanego drgania (rozpraszanie stokesowskie). Jeżeli molekula znajdowała się w stanie wzbudzonym, to relaksując ze stanu wirtualnego, do stanu podstawowego obniży swoją energię i odda ją kwantowi światła, zwiększając jego energię (rozpraszanie antystokesowskie) [147]. Ze względu na to, że w temperaturze pokojowej większość cząsteczek znajduje się w stanie podstawowym, przejścia stokesowskie zachodzą z większym prawdopodobieństwem. Intensywność promieniowania rozproszonego stokesowsko jest więc wyższa niż promieniowania rozproszonego antystokesowsko. Równocześnie niosą one ze sobą analogiczną informację o poziomach wibracyjnych (i rotacyjnych) cząsteczek badanego związku. Z tego powodu w rutynowych badaniach ramanowskich rejestruje się jedynie promieniowanie rozproszone stokesowsko [164].

Na rysunku 3.2 przedstawiono jeszcze jedno dodatkowe zjawisko, które może zajść w przypadku oddziaływania światła z oscylującą cząsteczką, którym jest rezonansowe zjawisko Ramana. Występuje ono wtedy gdy energia fotonu światła wzbudzającego jest dopasowana, tak by umożliwić przejście cząsteczki na rzeczywisty, wzbudzony poziom elektronowy.

W przypadku zajścia zjawiska rezonansowego znacznemu wzmocnieniu ulega intensywność rejestrowanego sygnału (przeciętnie o mnożnik równy $10^3 - 10^4$, zaobserwowano jednak również wzmocnienia wynoszące 10^6) [147]. Efekt rezonansowy pozwala na badanie próbek o znacznie mniejszej koncentracji (w szczególnych sytuacjach nawet 10^{-8} M [60]). Umożliwia również rejestracje widm, w których dominować będzie sygnał od danej części molekuly bądź kryształu [49, 51].

Kwantowy opis zjawiska ramanowskiego jest przydatnym narzędziem w kontekście dokładnego zrozumienia procesów zachodzących w trakcie pomiaru. Jednak w przypadku codziennej analizy wyników często używane są

uproszczenia przyjmowane w opisie klasycznym. Światło przedstawiamy tu jako falę elektromagnetyczną, którą opisujemy przy pomocy wzajemnie prostopadłych wektorów pola elektrycznego i pola magnetycznego. Wektor pola elektrycznego opisujący światło o częstotliwości ν_0 w funkcji czasu (t) i położenia ($\vec{r}$) możemy wyrazić wzorem [158]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-2\pi\nu_0 \frac{\kappa \vec{r}}{c}} e^{-i2\pi\nu_0 (\frac{n\vec{r}}{c} - t)} \quad (3.2)$$

gdzie n i κ to odpowiednio rzeczywista i urojona część współczynnika załamania światła w danym ośrodku, a c jest prędkością rozchodzenia się światła w próżni. Czynniki $e^{-i2\pi\nu_0 (\frac{n\vec{r}}{c} - t)}$ występujący w równaniu 3.2, odpowiada stratom energii promieniowania elektromagnetycznego wynikającym z absorpcji promieniowania przez ośrodek. Upraszczając równanie 3.2 do jego rzeczywistej części otrzymujemy:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.3)$$

Kiedy wektor pola elektrycznego oddziałuje z cząsteczką, powoduje zmianę rozkładu elektronów w chmurze elektronowej. W efekcie indukowany jest wektorowy moment dipolowy, który można opisać równaniem:

$$\mu = \alpha \varepsilon \quad (3.4)$$

α jest wielkością tensorową, którą nazywamy polaryzowalnością molekuly. Tensor ten składa się z 9 elementów, których wartości są zależne od symetrii cząsteczki oraz od przyjętego układu odniesienia. Jako, że wektor pola elektrycznego okresowo zmienia się w czasie, wyindukowany moment dipolowy również jest wielkością okresowo zmienną, co prowadzi do emisji promieniowania. Jeżeli cząsteczka wykonuje drgania oscylacyjne o częstotliwości ν_v to odległość międzyjądrowa będzie się zmieniać periodycznie zgodnie z zależnością:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (3.5)$$

Polaryzowalność możemy rozwinąć w szereg Taylora względem q . Jeżeli pominiemy wyższe elementy szeregu, otrzymamy wyrażenie w postaci:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq_v} \right) q_v + \dots \approx \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq_v} \right) q_0 \cos (2\pi\nu_v t) \quad (3.6)$$

Podstawiając powyższe wyrażenie 3.6 do wzoru 3.4, oraz wykorzystując proste przekształcenia trygonometryczne, otrzymamy wzór na moment dipolowy wyindukowany w cząsteczce pod wpływem oddziaływania z falą światła:

$$\mu = \varepsilon_0 \alpha_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \varepsilon_0 \left(\frac{d\alpha}{dq_v} \right) q_0 \{ \cos[(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] \} \quad (3.7)$$

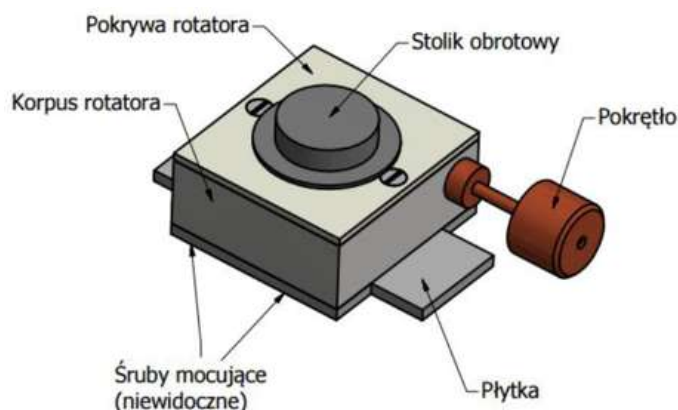
Pierwszy składnik w wyrażeniu 3.7 odpowiada oscylacji wyindukowanego dipola z częstotliwością równą częstotliwości światła wzbudzającego, co odpowiada rozpraszaniu rayleighowskiemu. W kolejnym czynniku zaobserwować możemy dwa istotne elementy. Pierwszym z nich są składniki o zmiennej, względem częstotliwości światła wzbudzającego, częstotliwości oscylacji. Składnik oscylujący z częstotliwością $\nu_0 - \nu_v$ odpowiada rozpraszaniu Stokesowskiemu, natomiast składnik oscylujący z częstotliwością $\nu_0 + \nu_v$ odpowiada rozpraszaniu antystokesowskiemu. Po drugie w równaniu 3.7 występuje czynnik $\left(\frac{d\alpha}{dq_v} \right)$, który warunkuje wystąpienie zjawiska. Jeżeli w danym drganiu polaryzowalność nie będzie ulegać zmianie, to drganie to nie będzie aktywne ramanowsko. Dodatkowo można zauważyć, że im większa będzie zmiana polaryzowalności, tym większa będzie wartość wyindukowanego momentu dipolowego.

3.1.2 Techniki pomiarowe

Do pierwszych obserwacji zjawiska ramanowskiego rozproszenia światła Raman i jego współpracownicy wykorzystywali prosty układ, w którym wiązka światła słonecznego kierowana i wzmacniana była przy użyciu heliostatu, teleskopu oraz soczewki krótkoogniskowej. Za wspomnianymi elementami optycznymi umieszczano fioletowo-niebieski filtr, pozwalający na uzyskanie światła o profilu zbliżonym do monochromatycznego. Kolejnym elementem na drodze wiązki światła była próbka. W przypadku eksperymentów wykonywanych przez Ramana w 1928 roku były to opróżnione żarówki wypełnione różnymi analizowanymi płynami. Ostatecznie za próbką umieszczono kolejny, zielony filtr, pełniący funkcję analizatora. Obraz widm ramanowskich był rejestrowany na kliszach fotograficznych.

Obecnie stosowane układy, mimo bardziej skomplikowanej konstrukcji, opierają się na analogicznej zasadzie funkcjonowania. W pomiarach badanych próbek żyroskopów molekularnych wykorzystywany był system mikro-ramanowski inVia (Rainshaw), zbudowany ze spektrometru dyspersyjnego sprzężonego z mikroskopem optycznym firmy Leica. Spektrometr wyposażony jest w laser półprzewodnikowy generujący linię wzbudzającą o długości fali 785 nm (oraz w lasery generujące linie: 488, 514,5 i 633 nm — niewykorzystywane w pomiarach badanych tu związków), oraz termoelektrycznie chłodzony detektor CCD. Mikroskop wyposażony jest w obiektywy o po-

większeniu: $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 50$ (LWD), $\times 100$, $\times 150$. Większość pomiarów wykonywana była przy powiększeniu $\times 50$. Rozdzielczość przestrzenna mikroskopu, przy uwzględnieniu wykorzystywanej linii wzbudzającej oraz użytego obiektywu, wynosi ok. $1,3 \mu\text{m}$. Widma Ramana rejestrowano w zakresie spektralnym $3200\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością spektralną lepszą niż 2 cm^{-1} . Aby uniknąć przegrzewania próbki, moc wiązki laserowej utrzymywano poniżej 10 mW . Pozycja pików ramanowskich była kalibrowana przed każdą sesją pomiarową z wykorzystaniem krystalicznej próbki krzemu.



Rysunek 3.3: Przystawka do wykonywania pomiarów kątowych

Pomiary w funkcji kąta obrotu próbki były wykonywane z wykorzystaniem przystawki do pomiarów kątowych, tzw. rotatora kątowego, przedstawionego na rysunku 3.3. Do stolika obrotowego przystawki przyczepiona została płytka ze szkła borokrzemianowego pokryta 50-nanometrową warstwą złota, na której umieszczano badane próbki. Rotator umożliwia obrót próbek z minimalnym krokiem wynoszącym 5° , w zakresie od 0° do 360° . Pomiary wykonywano z krokiem wynoszącym 15° . Po każdej zmianie kąta próbka była odpowiednio pozycjonowana, tak, by zagwarantować wykonanie pomiaru z tego samego miejsca próbki.

W pomiarach temperaturowych wykorzystywano dwa różne układy pomiarowe, w zależności od wymaganego zakresu temperaturowego. Pomiary temperaturowe próbek żyroskopów molekularnych **3D** oraz **4D** zostały wykonane z wykorzystaniem spektrometru Labram HR 800 Horiba Jobin Yvon, wyposażonego w trzy lasery: wewnętrzny laser He-Ne, emitujący wiązkę o długości fali $632,8 \text{ nm}$, laser argonowy (działający w zakresie $454,5\text{--}514,5 \text{ nm}$) oraz laser półprzewodnikowy (785 nm). W pomiarach żyroskopów molekularnych wykorzystywano laser He-Ne, umożliwiającą pomiar w zakresie $6000\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$. Spektrometr wyposażony jest w dwie siatki dyfrakcyjne

(600 rys/mm oraz 1800 rys/mm), filtry szare oraz detektor CCD o matrycy 1024x256 pikseli. Spektrometr sprzężony jest z mikroskopem wyposażonym w obiektywy o powiększeniach: $\times 10$, $\times 20$ (LWD), $\times 50$, $\times 100$. W pomiarach temperaturowych wykorzystywany był układ do badań kriogenicznych, który, dzięki zastosowaniu czynnika chłodzącego w postaci ciekłego helu, umożliwił pomiar w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 10 K. Układ składa się z diuaru połączonego z lewarem GFS 650, w którym przepływ ciekłego helu wymuszany jest przez pompę membranową. Lewar podłączony jest do kriostatu CF 2102, wewnątrz którego temperatura jest regulowana przy pomocy termoregulatora ITC 503 (dokładność $\pm 0,1$ K poniżej temp. 200 K oraz $\pm 0,01$ K powyżej temp. 200 K). Do kriostatu podłączony jest również układ odpompowujący, umożliwiający uzyskanie próżni rzędu 10^{-5} mbar, złożony z pompy rotacyjnej i turbomolekularnej.

Podczas pomiarów wykonywanych w zakresie od 20°C do -195°C wykorzystywano układ złożony z: systemu mikroramanowskiego inVia, diuaru z ciekłym azotem, pompy chłodzącej LNP95, komórki chłodząco-grzewczej THMS600, przewodów oraz regulatora T95. Komórka chłodząco-grzewcza umieszczana była na stoliku automatycznym mikroskopu. Pompa chłodząca wymusza przepływ ciekłego azotu w układzie. Regulator pozwala na zmianę temperatury w zakresie (-196 - 600)°C, z dokładnością 0,1°C.

3.2 Spektroskopia w podczerwieni

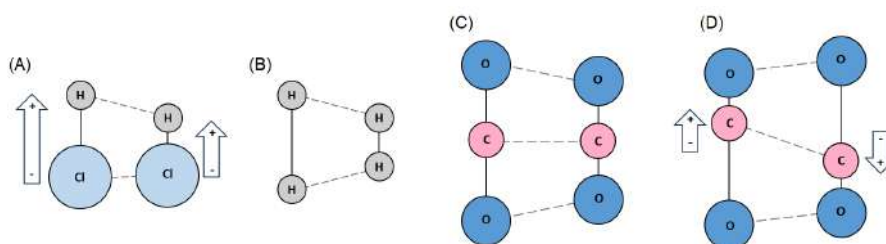
Historycznie spektroskopia w podczerwieni (IR — od ang. *infrared*, czyli podczerwony) była pierwszą analityczną techniką spektroskopową szeroko stosowaną przez chemików organicznych. Metoda ta również opiera się na interakcji światła z cząsteczką. Absorpcja określonych długości fal światła podczerwonego odpowiada różnym typom wibracji wiązań (rozciąganie, zginanie itp.). Podobnie jak w przypadku spektroskopii Ramana uzyskiwane widmo jest obrazem unikalnego „odcisku palca” badanego materiału, który można wykorzystać do identyfikacji grup funkcyjnych, a w niektórych przypadkach do określenia ogólnej struktury cząsteczki. Spektroskopia IR znajduje szerokie zastosowanie w identyfikacji materiałów [112], badaniu struktury i funkcjonowania cząsteczek biologicznych [8, 61, 80], jak również w diagnostyce nowotworowej [14, 79].

3.2.1 Podstawy teoretyczne zjawiska absorpcji promieniowania podczerwonego

Spektroskopia w podczerwieni jest przykładem techniki absorpcyjnej. Wyróżniamy tu trzy zakresy wykorzystywanych długości fali światła podczerwonego:

- bliska podczerwień ($14\ 000 - 4\ 000\text{ cm}^{-1}$),
- średnia podczerwień ($4\ 000 - 400\text{ cm}^{-1}$),
- daleka podczerwień ($400 - 10\text{ cm}^{-1}$).

Jak już przedstawiono wcześniej, każdą cząsteczkę można scharakteryzować poprzez zestaw odpowiadających jej vibracji. Gdy kwant promieniowania elektromagnetycznego pada na daną cząsteczkę, może ona zaabsorbować jego energię pod warunkiem, że częstotliwość kwantu światła odpowiada częstotliwości jej naturalnej vibracji. Intensywność absorpcji zależy od efektywności transferu energii fotonu do cząsteczki, co zależy od wielkości zmiany momentu dipolowego (μ) podczas vibracji. Ze względu na to, że długość fali promieniowania podczerwonego jest znacznie większa od rozmiaru wzbudzonej cząsteczki, pole elektryczne w jej obrębie możemy uznać za jednorodne. Takie zewnętrzne pole elektryczne będzie wywierać siły na ładunki obecne we wzbudzonej cząsteczce i z definicji, siły te będą skierowane przeciwnie w przypadku ładunków o przeciwnych znakach. W efekcie pole elektryczne fali światła będzie powodować zmianę odległości pomiędzy ładunkami dodatnimi i ujemnymi cząsteczki, wzbudzając daną oscylację, o częstotliwości odpowiadającej częstotliwości światła. W sytuacji gdy dane drganie nie będzie powodować zmiany momentu dipolowego ($\left(\frac{d\mu}{dq}\right) = 0$) nie będzie ono mogło być aktywne w widmie IR. [26]



Rysunek 3.4: Ilustracja wybranych drgań cząsteczek: HCl, H₂ i CO₂, strzałkami zaznaczono zmianę momentu dipolowego cząsteczek, a przerywanymi liniami względną zmianę położenia atomów

Wpływ, jaki ma zmiana momentu dipolowego na aktywność konkretnych drgań cząsteczek o różnych typach symetrii najlepiej pokazać na przykładzie.

Na rysunku 3.4 zestawiono wybrane drgania cząsteczek HCl, H₂ i CO₂. W przypadku asymetrycznej cząsteczki HCl elektronegatywny atom chloru będzie się charakteryzował pewnym nadmiarem elektronów, odpowiadającym niedoborowi ładunku ujemnego atomu wodoru. Tę cząsteczkę możemy więc traktować jako dipol molekularny. Podczas oddziaływania z fotonem o częstotliwości zgodnej z częstotliwością drgania rozciągającego wiązania H-Cl (rysunek 3.4 (A)), obserwować będziemy periodyczne oddalanie i przybliżanie się do siebie tych ładunków, czyli zmianę momentu dipolowego, i drganie to będzie aktywne w widmie IR. Z inną sytuacją mamy do czynienia w przypadku centrosymetrycznej cząsteczki H₂. Oba atomy cząsteczki są obdarzone tym samym ładunkiem. Samo centrum ładunku (zarówno dodatniego jak i ujemnego) pokrywa się więc z centrum cząsteczki. W drganiu rozciągającym wiązania H-H (rysunek 3.4 (B)) położenie centrum ładunku nie ulega zmianie, nie ma więc zmiany momentu dipolowego, a takie drganie nie będzie aktywne w widmie IR³.

Nie wszystkie drgania cząsteczek centrosymetrycznych będą jednak nieaktywne w widmie IR. W przypadku cząsteczki CO₂ obserwujemy dwa rodzaje drgań rozciągających wiązania C-O. Podczas drgania przedstawionego na rysunku 3.4 (C) centrum symetrii cząsteczki jest zachowane, nie dochodzi więc do zmiany momentu dipolowego cząsteczki. Podczas drgania przedstawionego na rysunku 3.4 (D) obserwujemy zniekształconą wibracyjnie cząsteczkę, pozbawioną środka symetrii. W tym wypadku moment dipolowy ulega więc zmianie, i drganie może być aktywne w widmie IR. Podsumowując, aktywność drgania w widmie w podczerwieni zależy od tego, czy wibracje powodują zmianę momentu dipolowego, a symetria cząsteczki oraz drgania odgrywa kluczową rolę w określeniu aktywności drgań.

3.2.2 Techniki pomiarowe

W początkach rozwoju technik pomiarowych widm IR pomiar widma danej próbki był bardzo czasochłonny ze względu na zastosowanie promieniowania monochromatycznego, co wymuszało skokową zmianę długości fali w trakcie wykonywanego pomiaru. Przełomowe okazało się zastosowanie transformacji Fouriera, która umożliwia oświetlenie próbki promieniowaniem zawierającym szeroki zakres częstotliwości. Rejestrowana jest absorpcja próbki w odpowiedzi na daną kombinację widmową. Następnie zmienia się rozkład częstotliwości w wiązce i dokonuje kolejnych pomiarów. Na podstawie zestawu danych komputerowo rekonstruuje się widmo absorpcyjne próbki w funkcji długości fali. Technikę tą określamy skrótem FT-IR (od ang. *Fourier*

³Drganie to jest aktywne w widmie Ramana — metody te są do siebie komplementarne.

Transform Infrared Spectroscopy), a jej zastosowanie znacznie skróciło czas pomiaru. Równocześnie uzyskano lepszy stosunek sygnału do szumu, umożliwiając pomiar słabych sygnałów. [86, 126]

Dalsza modyfikacja układu pomiarowego (poprzez zmianę jego geometrii lub zastosowanie odpowiednich przystawek) pozwoliła na rozwinięcie możliwości pomiarowych ponad pomiar w świetle przechodzącym. Obecnie wyróżniamy również inne techniki pomiaru widm w podczerwieni takie jak: technikę całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR — od ang. *attenuated total reflection*), technikę zwierciadlanego odbicia, technikę rozproszonego odbicia, technikę emisyjną, oraz technikę fotoakustyczną. [86, 126]

Spektroskopia IR została zastosowana do pomiaru próbek związków **2,3,5-12** oraz deuterowanych analogów **5D-7D**. Pomiarów wykonano we współpracy z prof. dr. hab. Andrzejem Łapińskim, oraz dr. inż. Adamem Mizera (Zakład Kryształów Molekularnych, IFM PAN, Poznań). Widma absorpcyjne, w zakresie średniej podczerwieni, rejestrowano przy pomocy spektrometru Bruker Equinox 55 FTIR. Widma próbek **2,3,5-9**, **5D-7D** rejestrowano w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem przystawki do rejestracji widm ATR firmy Gateway, dzielnika wiązki KBr oraz detektora DTGS. Widma były rejestrowane w zakresie od 600 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 2 cm^{-1} . W przypadku próbek **10-12** do pomiarów przygotowano pastylki KBr zawierające zdyspergowany związek ($c=1:1000$). Próbki, zmieszane z KBr, były ucierane w moździerz agatowy. Następnie utarty proszek był przenoszony do pastylkarki, gdzie był prasowany z użyciem prasy hydraulicznej, pod ciśnieniem 622 MPa. Do pomiaru widm referencyjnych posłużyły pastylki wykonane z czystego KBr. Widma były mierzone w zakresie od 400 do 7000 cm^{-1} , przy rozdzielczości spektralnej wynoszącej 2 cm^{-1} .

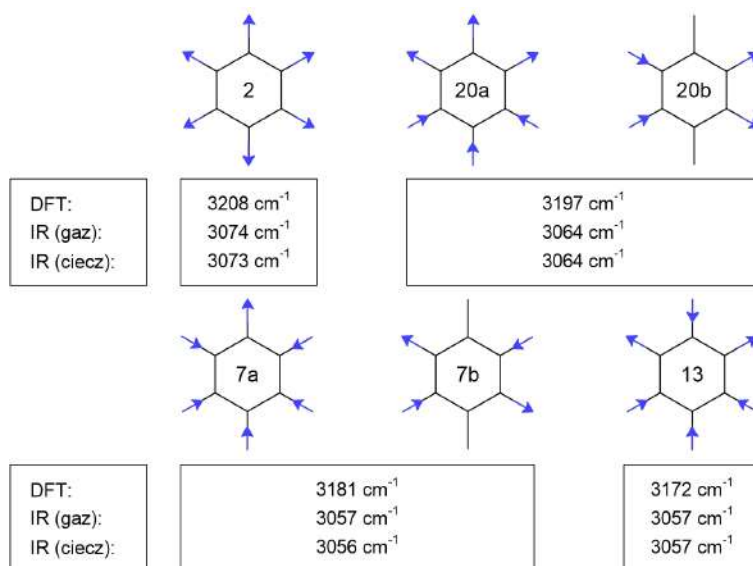
3.3 Drgania oscylacyjne pierścienia benzenowego

Rotatorem badanych żyroskopów molekularnych jest grupa 1,4-dietynylofenylenowa, lub jej odpowiedniki podstawione deuterem oraz fluorem. Centralnym elementem rotatora cząsteczki jest więc pierścień benzenowy, którego drgania są szczegółowo opisane w literaturze [7, 86, 148]. Ze względu na to, że w późniejszej interpretacji widm Ramana i IR badanych związków będę się często odwoływać do konkretnych wibracji tego ugrupowania, oraz jego pochodnych, postanowiłam opisać je dokładniej w tym rozdziale pracy.

Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi wykonanymi z użyciem metody

B3LYP/6-31G** i opublikowanymi przez Mauricio A. Palafox [7] pierścień benzenowy wykonuje 30 drgań normalnych⁴, z czego część to drgania zdegenerowane. Możemy je podzielić na 4 grupy ze względu na rodzaj wykonywanego drgania:

1. drgania rozciągające wiązań CH (ν_{C-H}),
2. drgania rozciągające pierścienia ($\nu_{C=C}$),
3. drgania deformacyjne wykonywane w płaszczyźnie pierścienia (δ_{C-H} , δ_{CCC}),
4. drgania zginające poza płaszczyznę pierścienia (γ_{C-H} , γ_{CCC}).

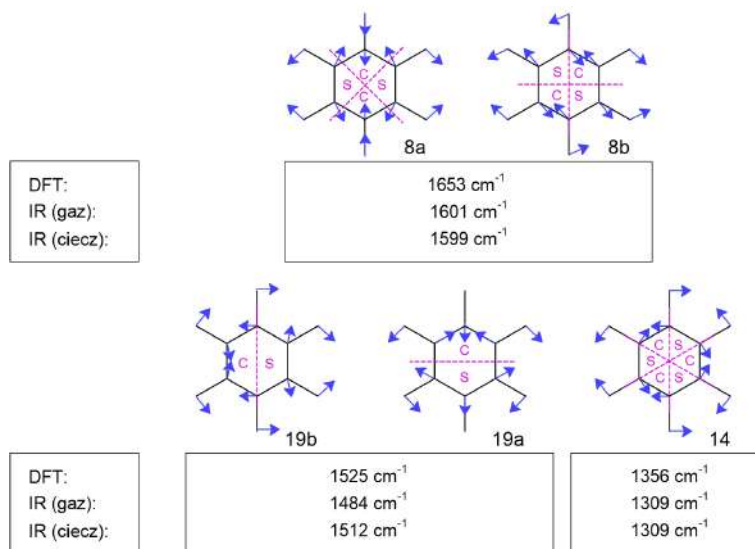


Rysunek 3.5: Wizualizacja drgań rozciągających wiązań CH występujących w cząsteczce benzenu wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]

Drgania ν_{C-H} pierścienia benzenowego przedstawiono na rysunku 3.5. Drgania te są zwykle bardzo silne (vs od ang. *very strong*) lub silne (s od ang. *strong*) w widmie IR oraz silne (s) lub średnio-silne (m od ang. *medium*) w widmie Ramana. Odpowiadające drganiom pasma w widmach eksperymentalnych występują w zakresie od 3100 do 3000 cm⁻¹ (czyli przy wyższych liczbach falowych niż drgania ν_{C-H} pochodzące od innych badanych przez nas grup obecnych np. w statorach steroidowych żyroskopów molekularnych). W widmie IR obserwujemy zwykle kilka pasm, podczas gdy w widmie Ramana

⁴Każda cząsteczka zbudowana z N atomów posiada $3N-6$ lub $3N-5$ oscylacyjnych stopni swobody. Pierścień benzenowy złożony jest z 12 atomów — czyli posiada 36 stopni swobody, z czego 30 przypada na oscylacje.

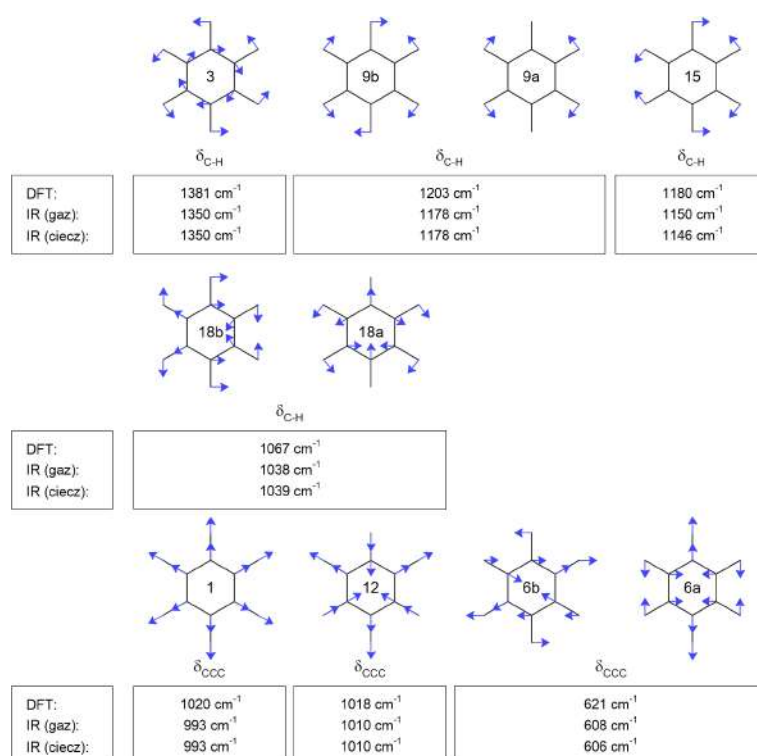
zazwyczaj tylko jedno. Dodatkowo położenie i aktywność tych drgań są w zasadzie nieczułe na występowanie podstawienia w pierścieniu benzenowym. [86, 148]



Rysunek 3.6: Wizualizacja drgań rozciągających pierścień benzenowy wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]

Drgania $\nu_{C=C}$ przedstawiono na rysunku 3.6. Jak wskazuje Peter J. Larkin [86, 26] w przypadku skomplikowanych wibracji wykorzystanie fal stojących może znacznie upraszczać opis danego drgania. Dlatego na rysunku 3.6 kolorem różowym zaznaczono linie węzłowe, oddzielające części cząsteczki oscylujące w przeciwnych fazach (S — od ang. *stretch* — rozciąganie, C — od ang. *compression* — sprężanie). Drganie ćwiartkowe pierścienia benzenowego (ang. *ring quadrant stretch vibration*) składa się z dwóch składowych (8a, 8b) obserwowanych w widmie IR i Ramana około 1600 cm^{-1} i 1580 cm^{-1} . W przypadku gdy pierścień benzenowy podstawiony jest identycznymi podstawnikami w parapozycji (tak, jak występuje to w przypadku rotatorów większości badanych przez nas związków) drganie położone około 1580 cm^{-1} nie jest obserwowane w widmie IR, gdyż jest wykluczane przez reguły wyboru. Drganie połówkowe pierścienia benzenowego (ang. *ring semicircle stretch vibration*) obserwowane jest w widmie IR w postaci dwóch pasm położonych około 1500 cm^{-1} oraz 1450 cm^{-1} . W benzenie drgania te ulegają silnemu sprzężeniu z opisywanym później drganiem deformacyjnym zachodzącym w płaszczyźnie pierścienia. W przypadku parapodstawionych pierścieni benzenowych pasma odpowiadające temu drganiu ulegają przesunięciu, i obserwowane są około 1515 cm^{-1} oraz 1415 cm^{-1} . Drgania te wykazują zmienną intensywność w

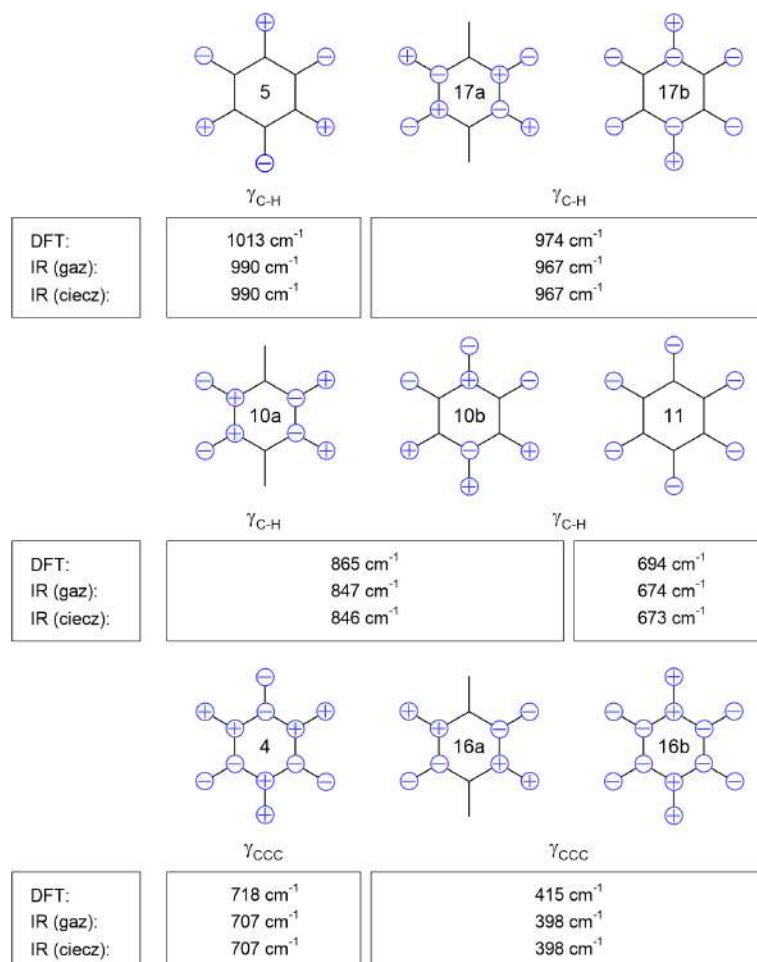
widmach IR i słabą intensywność (w — od angielskiego *weak* — słaby) w widmach Ramana (dodatkowo pasmo położone około 1415 cm^{-1} często przykrywane jest przez silniejsze drgania deformacyjne grup CH_2 i CH_3 , obecnych w statorach badanych związków). Drgania sekstantowe pierścienia (ang. *ring sextant stretch vibration*) obserwowane są zwykle jako silne w widmie mono- i meta- podstawionych analogów pierścienia benzenowego. Ze względu na to, że podczas tego drgania następuje częściowe przesunięcie ładunku elektronowego w stronę podstawnika, obniża się energia drgania, a co za tym idzie, drganie to obserwowane jest dla niższych liczb falowych [26].



Rysunek 3.7: Wizualizacja drgań deformacyjnych wykonywanych w płaszczyźnie pierścienia wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]

Na rysunku 3.7 przedstawiono drgania $\delta_{\text{C-H}}$ oraz δ_{CCC} występujące w przypadku niepodstawionego pierścienia benzenowego. Większość drgań, które przypisuje się do tej grupy, występuje w zakresie od 1300 do 1000 cm^{-1} . W przypadku widm Ramana parapodstawionych pochodnych pierścienia benzenowego obserwujemy w tym regionie silne pasmo odpowiadające symetrycznemu rozciąganiu pierścienia (odpowiadające drganiu δ_{CCC} (1)). W widmie IR pochodnych benzenowych obserwujemy w tym zakresie kilka pasm (s/m) odpowiadających drganiom zginającym grup C-H, zachodzących w

płaszczyźnie pierścienia, czasami silnie sprzężonych z wibracjami C-C. [86]



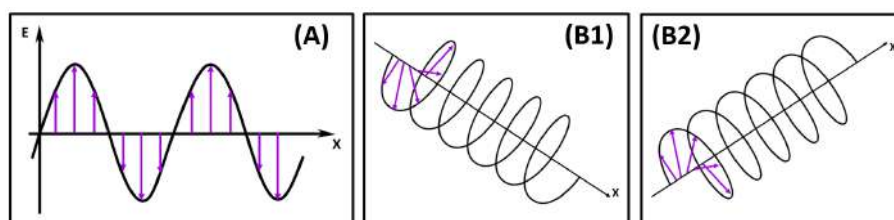
Rysunek 3.8: Wizualizacja drgań zginających poza płaszczyznę pierścienia wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]

Na rysunku 3.8 przedstawiono drgania (γ_{C-H} , γ_{CCC} występujące w przypadku niepodstawionego pierścienia benzenowego. Drgania tego typu obserwowane są poniżej 1000 cm^{-1} . W zakresie od ok. 900 do ok. 600 cm^{-1} w widmach IR obserwujemy intensywne pasma odpowiadające drganiom wachlarzowym, których położenie i aktywność są zależne od liczby atomów wodoru obecnych w pierścieniu aromatycznym. W parapodstawionych pochodnych pierścienia benzenowego obserwujemy występowanie pasma położonego w zakresie od 860-790 cm^{-1} odpowiadającego skoordynowanemu ruchowi sąsiadujących grup -CH. W przypadku podstawienia pierścienia w pozycjach 1, 2 i 4 (ten typ podstawienia obserwujemy w przypadku rotatora żyroskopu

molekularnego **11**) obserwujemy występowanie dwóch pasm, z których jedno odpowiada drganiom poza płaszczyznę grupy -CH znajdującej się w pozycji 3 ($900\text{--}870\text{ cm}^{-1}$) a drugie skoordynowanemu ruchowi grup -CH położonych po drugiej stronie pierścienia ($800\text{--}760\text{ cm}^{-1}$). Dodatkowo, ze względu na utratę symetrii pierścienia, aktywuje się sekstantowe drganie deformacyjne pierścienia (ang. *ring sextant out of plane deformation*). Odpowiadające mu pasmo obserwujemy w zakresie $720\text{--}680\text{ cm}^{-1}$. W przypadku podstawienia pierścienia w pozycjach 1, 2, 3 oraz 4 (co odpowiada żyroskopowi molekularnemu **12**) obserwujemy pojedyncze pasmo odpowiadające skoordynowanemu ruchowi grup -CH położonych po tej samej stronie pierścienia ($860\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). [26, 86]

3.4 Metody spektroskopowe wykorzystujące zjawisko dichroizmu kołowego

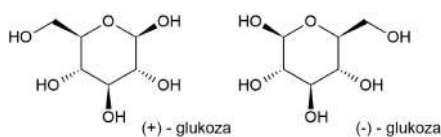
3.4.1 Zjawisko dichroizmu kołowego



Rysunek 3.9: Wybrane rodzaje polaryzacji światła: (A) liniowa, kołowa: (B1) prawoskrętna, (B2) lewoskrętna

Światło to rozchodzące się w przestrzeni zaburzenie pola elektromagnetycznego (in. fala elektromagnetyczna), które opisujemy za pomocą wektorów pola elektrycznego ($\vec{E}$) oraz pola magnetycznego ($\vec{B}$). Oba te wektory, w każdym momencie ruchu pozostają prostopadłe do siebie oraz do kierunku propagacji fali. Rozważmy zachowanie wektora pola elektrycznego w czasie i przestrzeni. Jeżeli nie występuje żaden wyróżniony kierunek oscylacji wektora ($\vec{E}$) to takie światło będziemy określać jako niespolaryzowane. Możemy je sobie wyobrazić jako superpozycję wielu fal elektromagnetycznych, poruszających się w jednym kierunku, z których każda wykonuje drgania w innej płaszczyźnie, prostopadłej do kierunku rozchodzenia się światła. Światłem spolaryzowanym nazywać będziemy falę elektromagnetyczną, dla której istnieje zależność pomiędzy kierunkiem rozchodzenia się fali a kierunkiem

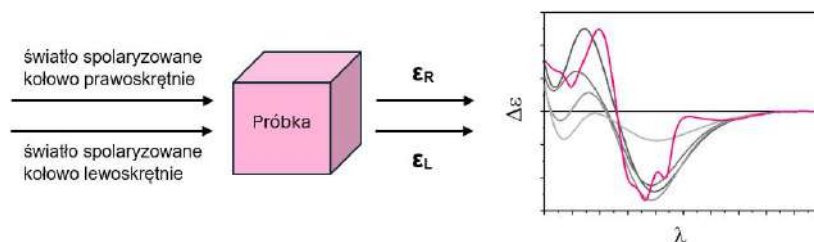
drgań wektorów pól elektrycznego i magnetycznego. Najprostszym rodzajem polaryzacji jest polaryzacja liniowa, która występuje jeżeli wektor pola elektrycznego będzie wykonywał oscylacje tylko w jednej płaszczyźnie (rysunek 3.9 (A)). Długość wektora pola elektrycznego będzie w tym wypadku zmieniać się periodycznie w czasie i przestrzeni. Innym rodzajem polaryzacji światła jest polaryzacja kołowa. Występuje ona wtedy, gdy kierunek wektora pola elektrycznego rotuje dookoła kierunku propagacji fali. Wartość wektora nie ulega wtedy zmianie w czasie. W wybranym punkcie przestrzeni wektor spolaryzowany kołowo zataczać będzie okrąg w trakcie trwania jednego okresu fali. Tor wyznaczany przez pozycję wektora pola elektrycznego w czasie będzie więc spiralą wzdłuż kierunku rozchodzenia się fali. Wyróżniamy dwa rodzaje polaryzacji kołowej. Jeżeli będziemy obserwować światło spolaryzowane kołowo propagujące się w naszą stronę, to wtedy gdy wektor pola elektrycznego rotować będzie w kierunku zgodnym z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, polaryzację określimy jako prawoskrętną (rysunek 3.9 (B1)), a gdy rotacja odbywać się będzie w kierunku przeciwnym, to polaryzację określimy jako lewoskrętną (rysunek 3.9 (B2)). W opisie mechaniki kwantowej występowanie dwóch możliwych stanów polaryzacji kołowej odpowiada dwóm możliwym stanom spinu fotonu. [18]



Rysunek 3.10: Enancjomery glukozy

W kontekście wpływu światła spolaryzowanego na otaczającą nas materię szczególnym zainteresowaniem obejmować będziemy cząsteczki chiralne. Jest to grupa cząsteczek chemicznych, które charakteryzują się tym, że dana cząsteczka i jej odbicie lustrzane nie są sobie tożsame (identyczne). Przykładem takiej cząsteczki chiralnej jest glukoza, która może występować w postaci dwóch izomerów optycznych, tzw. enancjomerów, określanых jako (+)-glukoza i (-)-glukoza. Przyglądając się wzorom półstrukturalnym obu tych enancjomerów, przedstawionym na rysunku 3.10, możemy zauważyć, że nie można ich na siebie nałożyć na drodze translacji i obrotu w przestrzeni. To jaki enancjomer przeważa w próbce danej substancji, może wpływać na jej właściwości. W przypadku enancjomerów glukozy inna jest aktywność biologiczna obu jego form. Organizm człowieka jest w stanie wchłonać (+)-glukozę i wykorzystać do produkcji użytecznej energii. (-)-glukoza, mimo że tak samo jak jej chiralny odpowiednik wykazuje słodki smak, nie jest przyswajalna przez organizm człowieka. Enancjomery mogą wykazywać zauważalną aktyw-

ność optyczną, czyli zdolność do skręcania płaszczyzny polaryzacji promieniowania elektromagnetycznego. Wykazują też zjawisko dichroizmu kołowego (ang. *circular dichroism*, CD) - w przypadku interakcji ze światłem spolaryzowanym kołowo o odpowiedniej długości fali będą pochłaniać silniej jedną ze składowych kołowych.



Rysunek 3.11: Uproszczony schemat eksperymentu CD

Zjawisko dichroizmu kołowego odkryte zostało przez Jean-Baptiste Biot, Augustin Fresnel i Aimé Cotton w pierwszej połowie XIX wieku. Kiedy spolaryzowane kołowo światło przechodzi przez ośrodek aktywny optycznie, szybkość rozchodzenia się promieniowania prawoskrętnego (c_R) i lewoskrętnego (c_L) różni się. Analogicznie różne są odpowiadające im długości fali ($\lambda_R \neq \lambda_L$). W efekcie różnić się też będzie ich stopień absorpcji ($\varepsilon_R \neq \varepsilon_L$). Dichroizm kołowy definiujemy jako różnicę:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R \quad (3.8)$$

Na rysunku 3.11 przedstawiono uproszczony schemat eksperymentu wykorzystującego zjawisko dichroizmu kołowego. Równe ilości światła spolaryzowanego kołowo prawo- i lewoskrętnie, o wybranej długości fali, przepuszczane są przez badaną próbkę. Światło obu polaryzacji jest przez próbkę absorbowane w różnym stopniu. Na podstawie różnicy współczynników absorpcji wyznaczana jest wartość dichroizmu kołowego, którą następnie wykreślamy w funkcji długości fali światła. Wartość dichroizmu kołowego danej substancji może być funkcją temperatury, stężenia, czy środowiska chemicznego (np. ilości użytego rozpuszczalnika), wszystkie te czynniki mogą wpływać na strukturę badanej molekuly.

Podstawową aparaturą do pomiaru dichroizmu kołowego jest konwencjonalny spektrofotometr. W najczęściej stosowanych układach pomiędzy monochromatorem a komorą próbki znajduje się modulator fotoelastyczny (PEM — od ang. *photoelastic modulator*), który naprzemiennie generuje światło spolaryzowane kołowo prawo- i lewoskrętnie. Budowa urządzenia jest oparta o kryształ kwarcu piezoelektrycznego, oscylujący z częstotliwością 50 kHz.

W każdym cyklu polaryzacja światła zmienia się, podczas gdy jego intensywność pozostaje stała. Po przejściu przez próbkę dwie składowe światła spolaryzowanego kołowo są absorbowane w różnym stopniu, a światło docierające do detektora jest modulowane z tą samą częstotliwością co PEM. Po wzmocnieniu sygnału otrzymujemy jednocześnie absorpcję próbki i jej dichroizm kołowy. [15]

W zależności od zakresu długości fali światła użytego w eksperymencie wyróżniamy:

- elektronowy dichroizm kołowy (ECD) - długość fali światła przypada na zakres UV lub widzialny,
- wibracyjny dichroizm kołowy (VCD) - długość fali światła przypada na zakres podczerwony.

Metody pomiarowe wykorzystujące dichroizm kołowy mogą dostarczyć informacji o strukturze i geometrii cząsteczek, w tym molekuł organicznych (VCD). Stosuje się je do badania drugorzędowej struktury białek (UV-CD), badania struktury elektronowej (near-infrared CD) oraz badania przejść z przemieszczeniem ładunku (UV/VIS CD).

3.4.2 Techniki pomiarowe wykorzystujące zjawisko elektronowego dichroizmu kołowego

Celem przeprowadzenia badań próbki związków **5-7** zostały rozpuszczone w acetonitrylu (CH_3CN ; stężenia przygotowanych roztworów wynosiły od 0,28 do 0,30 mM). Próbki związków **10-12** rozpuszczono w chloroformie (CHCl_3 ; 0,1 mM). Pomiary widm ECD i UV wykonywane były w temperaturze pokojowej z użyciem spektrometru Jasco J-815, wyposażonego w komórkę kwarcową o długości drogi optycznej wynoszącej 1 oraz 0,1 cm. Wszystkie pomiary zostały wykonane z szybkością skanowania wynoszącą 100 nm/min, z krokiem wynoszącym 0,2 nm przy szerokości spektralnej wiązki wynoszącej 2 nm. Wykonano 5 akumulacji sygnału w przypadku związków **5-7**, i 10 dla próbek związków **10-12**, celem poprawy relacji sygnału do szumu. Korektę tła wykonano z użyciem widm zarejestrowanych dla czystego rozpuszczalnika.

Pomiary ECD dla próbek w postaci ciała stałego przeprowadzono dla żyroskopu molekularnego **10**. Pomiary wykonywano dla pastylek przygotowanych poprzez zmieszanie badanego związku krystalicznego (0,3 mg) z suchym KCl (100 mg). Tak przygotowane próbki były mielone w młynie kulowym przez 15 s, a w kolejnym kroku, prasowane w atmosferze próżni, przez 5 minut pod obciążeniem wynoszącym 10 ton. Widma ECD w fazie stałej były mierzone przy szybkości skanowania wynoszącej 100 nm min⁻¹, z krokiem

wynoszącym 0,2 nm, szerokością spektralną wiązki wynoszącą 1 nm, czasem integracji wynoszącym 0,5 s, standardową czułością i akumulacją 5 skanów. Pomiarów wykonywano w temperaturze pokojowej. Korekta tła została wykonana przy pomocy widma zarejestrowanego dla tabletki wykonanej z czystego KCl, mierzonej w identycznych warunkach.

3.4.3 Techniki pomiarowe wykorzystujące zjawisko wibracyjnego dichroizmu kołowego

Dla próbek związków **7** i **7D** wykonano uzupełniające pomiary VCD. W tym celu przygotowano roztwory związków w chloroformie. Pomiary widm VCD oraz widm IR były wykonywane równocześnie, przy użyciu spektrometru Chiral/R-2X (BioTools). Rozdzielczość tego spektrometru wynosi 4 cm^{-1} . Pomiary wykonywano w zakresie od 2000 do 950 cm^{-1} , w komórce BaF_2 . Stężenia użytych roztworów wynosiły około 0,1 M, a długość drogi optycznej $100\text{ }\mu\text{m}$. Czas pomiaru dobrano, tak by możliwie poprawić stosunek sygnału do szumu (około 8h). Korektę tła wykonano poprzez odjęcie sygnału zarejestrowanego dla rozpuszczalnika.

3.5 Pomiary dielektryczne

Spektroskopia impedancyjna, będąca podtypem spektroskopii dielektrycznej, jest metodą pomiarową umożliwiającą badanie właściwości dielektrycznych materiałów w funkcji częstotliwości i amplitudy zastosowanego pola elektrycznego. Pozwala badać jak zewnętrzne pole elektryczne, oddziałuje z momentem dipolowym badanej próbki. W wyniku przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego do badanej próbki ulega ona polaryzacji. W materiałach dielektrycznych możemy zaobserwować pięć jej typów [113]:

- elektronową,
- wibracyjną (atomową),
- orientacyjną (dipolową),
- przeskakiwanie lub polaryzację jonową (np. migracja jonów na odległości znacznie większe niż normalne położenie tych jonów),
- polaryzację międzyfazową (polaryzacja ładunku przestrzennego).

W spektroskopii dielektrycznej właściwości materiału są zwykle charakteryzowane przez zespoloną przenikalność elektryczną (ϵ^*), którą można powiązać z polaryzacją przy pomocy równania Claussiussa-Mossotiego [67]. Ta zależność opisuje jedynie odpowiedzi wysokoczęstotliwościowe, takie jak polaryzacja elektronowa, wibracyjna oraz dipolowa.

Kolejnym stosowanym parametrem jest tangens strat dielektrycznych, który jest związany z procesami relaksacji dielektrycznej. Podawany jest jako stosunek urojonej części przenikalności zespolonej ϵ'' do części rzeczywistej ϵ' :

$$\tan(\sigma) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.9)$$

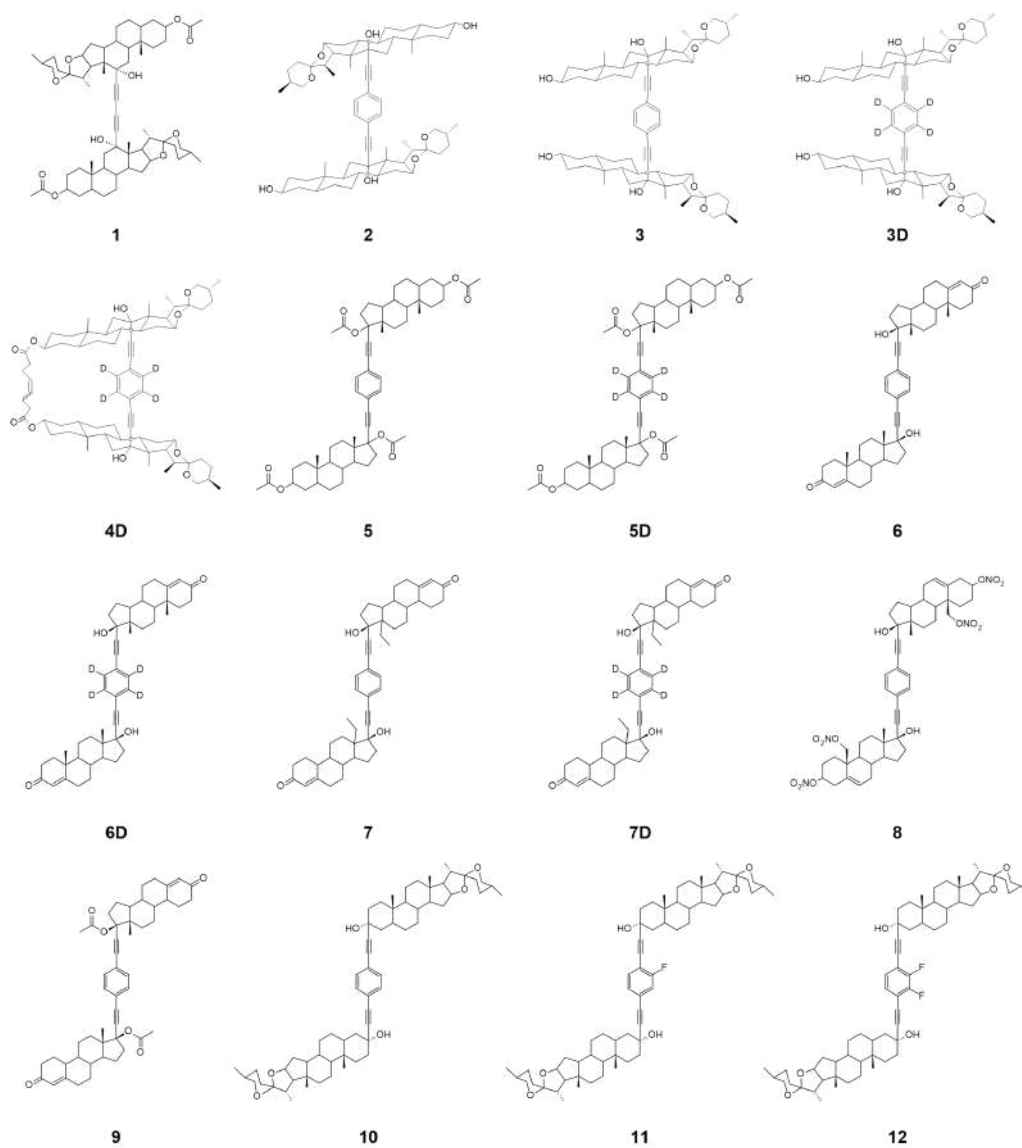
Badaniom spektroskopii impedancyjnej zostały poddane próbki żyroskopów molekularnych **10-12**. Badania prowadzone były we współpracy z dr. inż. Pawłem Ławniczakiem (Zakład Ferroelektryków, IFM PAN, Poznań). Ze względu na polikrystaliczny charakter próbek do badań przygotowane zostały pastylki, które sprasowano pod ciśnieniem 30 MPa, w temperaturze 293 K. Powierzchnia próbek pokryta została pastą srebrną (Hans Wolbring GmbH) celem uformowania elektrod. Tak przygotowane próbki poddane zostały pomiarom impedancji zespolonej z użyciem spektrometru dielektrycznego CONCEPT 80 (NOVOCONTROL GmbH) wyposażonego w niskoczęstotliwościowy analizator impedancji Alpha-A High, pracujący w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz. Właściwości elektryczne we wszystkich eksperymentach sprawdzane były w zakresie temperatur od 20°C do 80°C. Temperatura była kontrolowana z użyciem kriosystemu Quatro, o dokładności lepszej niż 0,1°C.

Rozdział 4

Charakterystyka badanych związków

Przedmiotem tej pracy jest przeprowadzenie badania grupy 15 związków (**2**, **3**, **5-12**, **3D-7D**) stanowiących kandydatów na żyroskopy molekularne, których wzory strukturalne zestawiono na rysunku 4.1 (to samo zestawienie umieszczono również na rozkładanej wkładce znajdującej się na końcu pracy, aby ułatwić czytelnikowi analizę wyników znajdujących się w kolejnym rozdziale pracy). Synteza potencjalnych żyroskopów molekularnych została przeprowadzona we współpracy z dr hab. Izabellą Jastrzębską, prof. UwB, na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Białymstoku. Badane struktury różnią się rodzajem zastosowanych statorów, miejscem wprowadzenia rotatora, oraz jego rodzajem. Analizie poddane zostaną:

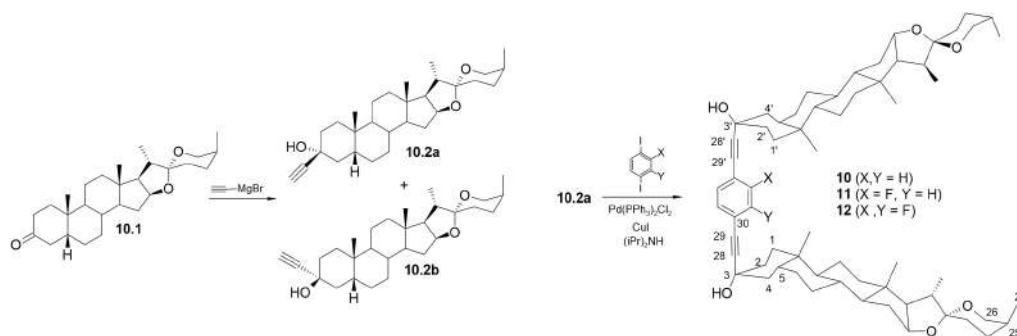
- wpływ konformacji przyjmowanej przez stator na położenia pasm w widmach oscylacyjnych (rotory **2** i **3**),
- spięcie statorów mostkiem wprowadzonym w pozycji C3-C3' (rotory **3D** i **4D**),
- wpływ wprowadzenia podstawników do pierścienia fenylowego na dynamikę molekularną cząsteczki żyroskopu molekularnego (podstawienie deuterem — rotory **3**, **5-7** i **3D**, **5D-7D**, oraz fluorem — rotory **10-12**),
- wpływ rodzaju zastosowanego statora steroidowego na dynamikę molekularną cząsteczki żyroskopu molekularnego (rotory **5-9**),
- konformacja przyjmowana przez badane rotory w roztworze (rotory **5-7** oraz **10-12**) i ciele stałym (rotory **7** i **7D**),
- właściwości dielektryczne (rotory **10-12**),
- wpływ miejsca przyłączenia osi rotacji do statorów steroidowych na położenie pasm charakterystycznych dla rotatora i osi rotacji w widmach oscylacyjnych.



Rysunek 4.1: Wzory strukturalne dimeru 1 oraz badanych rotorów molekularnych

Tabela 4.1: Budowa badanych związków

Związek	Prekursor statora	Rotator	Miejsce przyczepu osi
1	Octan hekogeniny (OHEC)	-	C12-C12'
2	Hekogenina (HEC)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C12-C12'
3	Hekogenina (HEC)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C12-C12'
3D	Hekogenina (HEC)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa-d4	C12-C12'
4D	Hekogenina (HEC)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa-d4	C12-C12'
5	17 α -etynylo-5 α -androstan-3 β -17 β -dioctan (DAA)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C17-C17'
5D	17 α -etynylo-5 α -androstan-3 β -17 β -dioctan (DAA)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa-d4	C17-C17'
6	Etysteron (ETT)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C17-C17'
6D	Etysteron (ETT)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa-d4	C17-C17'
7	Lewonorgestrel (LEV)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C17-C17'
7D	Lewonorgestrel (LEV)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa-d4	C17-C17'
8	17 α -etynylo-17 β -hydroksy-androst-5-en-3 β ,19-dinitroester (DNA)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C17-C17'
9	Octan noretysteronu (ONET)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C17-C17'
10	3-oksohekogenina (OXH)	grupa 1,4-dietynylofenylenowa	C3-C3'
11	3-oksohekogenina (OXH)	grupa 1,4-dietynylo-2-fluorofenylenowa	C3-C3'
12	3-oksohekogenina (OXH)	grupa 1,4-dietynylo-2,3-difluorofenylenowa	C3-C3'



Schemat 4.1: Synteza dimerów acyklicznych **10-12** [110]

Informacje dotyczące: pozycji, w której wprowadzony został rotator, rodzaju użytego rotatora, prekursora statora oraz rozpuszczalników użytych w procesie krystalizacji zestawiono w tabeli 4.1. W przypadku gdy dla danego związku dostępne są informacje literaturowe dotyczące struktury i/lub dynamiki rotacyjnej zostało to opisane w odpowiedniej sekcji kolejnego rozdziału pracy. Większość próbek krystalizowano z roztworu chlorku metylenu / heksanu. Wszystkie analizowane próbki miały postać białego proszku.

Dimer Glasera **1**, który również przedstawiono na rysunku 4.1, został włączony do analizy widm oscylacyjnych jako związek odniesienia. Jego struktura przypomina strukturę badanych żyroskopów molekularnych, jednak nie zawiera rotatora. Powstaje on jako produkt uboczny syntezy żyroskopu molekularnego z analogicznymi statorami poprzez sprzężenie ze sobą terminalnych wiązań potrójnych.

Sposób syntezy badanych związków przedstawiony zostanie na przykładzie syntezy związków **10-12**. Substratem do syntezy związków **10-12** była 3-oksobotogenina. Aby wprowadzić oś, stanowiącą połączenie statorów z pierścieniem rotatora przeprowadzono addycję bromku etynylomagnezowego do karbonylowego atomu węgla C-3 substratu **10.1** (schemat 4.1). Reakcję prowadzono w bezwodnym THF w atmosferze azotu. Uzyskano mieszaninę związku **10.2a** wraz ze śladowymi ilościami epimerycznego **10.2b**. W celu otrzymania dimerów acyklicznych **10-12** przeprowadzono reakcję sprzęgania Sonogashiry uzyskanego związku **10.2a**, posiadającego terminalne wiązanie potrójne w C-3, z odpowiednim halogenkiem arylowym (odpowiednio: 1,4-dijodobenzenem, 2-fluoro-1,4-dibromobenzenem lub 2,3-difluoro-1,4-dijodobenzenem). Reakcję katalizowano kompleksem palladowym i jodkiem miedzi (I). Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej w atmosferze azotu. [110]

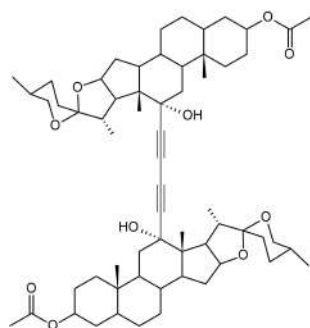
Rozdział 5

Badania

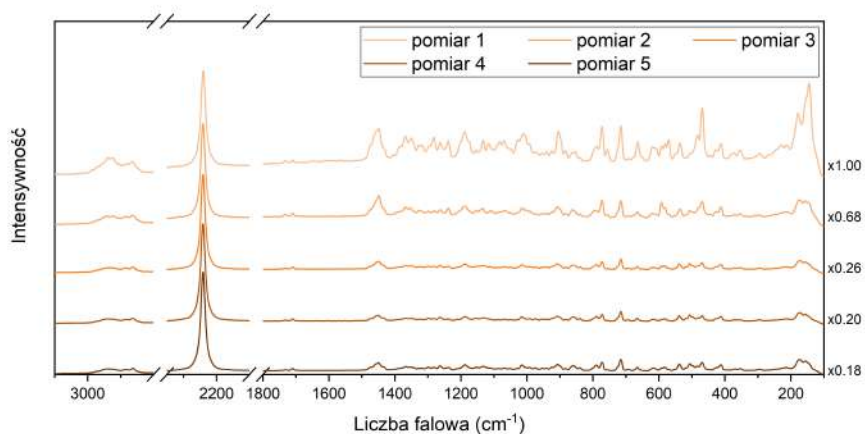
5.1 Dimer acykliczny 1

Na rysunku 5.1 przedstawiono wzór strukturalny dimeru **1**, który, w przeciwieństwie do pozostałych badanych struktur nie posiada rotatora. Ze względu na brak wbudowanego pierścienia benzenowego związek ten może stanowić punkt odniesienia dla pozostałych badanych rotorów, ułatwiając identyfikację sygnałów pochodzących od drgań pierścienia rotatora w widmach oscylacyjnych. Próbka związku była krystalizowana poprzez powolne odparowywanie z mieszaniny dichlorometanu/etanolu/heksanu.

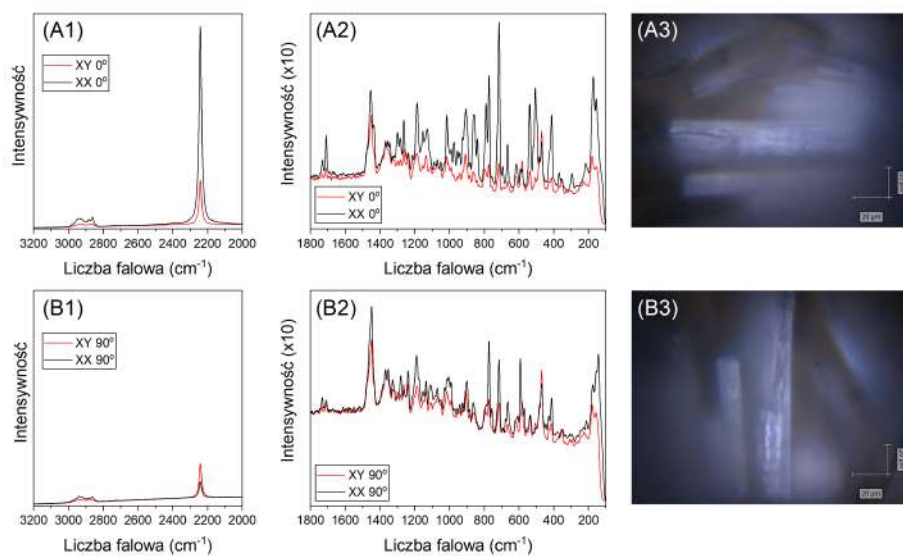
Pierwszym krokiem analizy był pomiar widm Ramana w kilku miejscach próbki. Do rejestracji widm Ramana użyto systemu mikroramanowskiego in-Via firmy Reinshaw złożonego ze spektrometru dyspersyjnego sprzężonego z mikroskopem optycznym firmy Leica. Wszystkie pomiary wykonywano z użyciem linii wzbudzającej o długości fali 785 nm. Widma były rejestrowane w zakresie od 3200 do 100 cm^{-1} , z rozdzielczością spektralną wynoszącą około 2 cm^{-1} , mocą wiązki lasera około 20 mW, i czasem ekspozycji detek-



Rysunek 5.1: Wzór strukturalny dimeru acyklicznego **1**



Wykres 5.1: Widmo Ramana zmierzone w różnych miejscach próbki związku **1**



Wykres 5.2: Spolaryzowane widma Ramana zarejestrowane dla dwóch, wzajemnie prostopadłych, orientacji krystalitu próbki związku **1**

tora wynoszącym 30 s. Pomiary wykonywano na podłożu ze złota (opisanym w rozdziale 3.1.2). Sygnał rejestrowano dla różnych krystalitów, ze szczególnym uwzględnieniem miejsc o różniącej się morfologii powierzchni. Z badanej grupy wybrano pięć widm reprezentatywnych dla całej badanej próby i zestawiono na wykresie 5.1. Aby móc porównywać ze sobą sygnały pochodzące z różnych miejsc próbki wykonano normalizację względem intensywności najsilniejszego pasma, przypadającego około 2241 cm^{-1} . Następnie porównano ze sobą położenie oraz względne intensywności poszczególnych pasm. W trakcie wykonywania opisanej analizy nie stwierdzono różnic w położeniach poszczególnych pasm, oraz występowania dodatkowych linii, co mogłoby świadczyć o występowaniu zanieczyszczeń, niejednorodności próbki lub pozostałości rozpuszczalnika wbudowanego w strukturę krystaliczną. Porównując wzajemne intensywności pasm, możemy jednak zaobserwować występowanie znaczących różnic pomiędzy pomiarami wykonanymi w różnych miejscach próbki. Prawdopodobnie świadczy to o tym, że próbka jest krystaliczna. W tym wypadku, w zależności od ułożenia krystalitu w czasie pomiaru, wzmocnieniu bądź osłabieniu mogą ulegać drgania o kierunku zgodnym lub prostopadłym do polaryzacji wiązki rozpraszanej przez próbkę. Aby potwierdzić tę hipotezę, wykonano pomiary, w których dzięki zastosowaniu dodatkowych elementów optycznych (półfalówka i polaryzator) dokonano analizy polaryzacji światła rozproszonego. W ten sposób zmierzone zostały dwie wzajemnie prostopadłe składowe światła rozproszonego, określane dalej jako polaryzacja równoległa (XX) oraz prostopadła (XY)¹. Próbka umieszczona została na stoliku obrotowym, a do pomiaru wybrano pojedynczy krystalit o wyraźnie prostokątnym kształcie. Pierwszy zestaw pomiarów wykonano dla krystalitu ułożonego wzdłuż osi X stolika (wykres 5.2 (A3)), następnie pomiary powtórzono dla krystalitu obróconego o 90 stopni (wykres 5.2 (B3)). Ze względu na znaczną intensywność pasma znajdującego się około 2241 cm^{-1} widma podzielono na dwa zakresy: $3200\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ (wykres 5.2 (A1, B1)) oraz $1800\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ (wykres 5.2 (A2, B2)). Skala osi intensywności jest identyczna w przypadku par odpowiadających sobie wykresów (5.2 (A1) i 5.2 (B1) oraz 5.2 (A2) i 5.2 (B2)). Uzyskane widma spolaryzowane podzielono na mniejsze obszary i w każdym z nich dokonano dopasowania widma zestawem krzywych², tak by możliwe było wyznaczenie położenia pasm, ich intensywności oraz szerokości połówekowych (rysunek 5.3). Podobnego dopasowania dokonano dla wybranego widma niespolaryzowanego zarejestrowanego podczas wcześniej-

¹W polaryzacji XX światło rozproszone ma polaryzację zgodną z polaryzacją wiązki światła wzbudzającego, w polaryzacji XY prostopadłą.

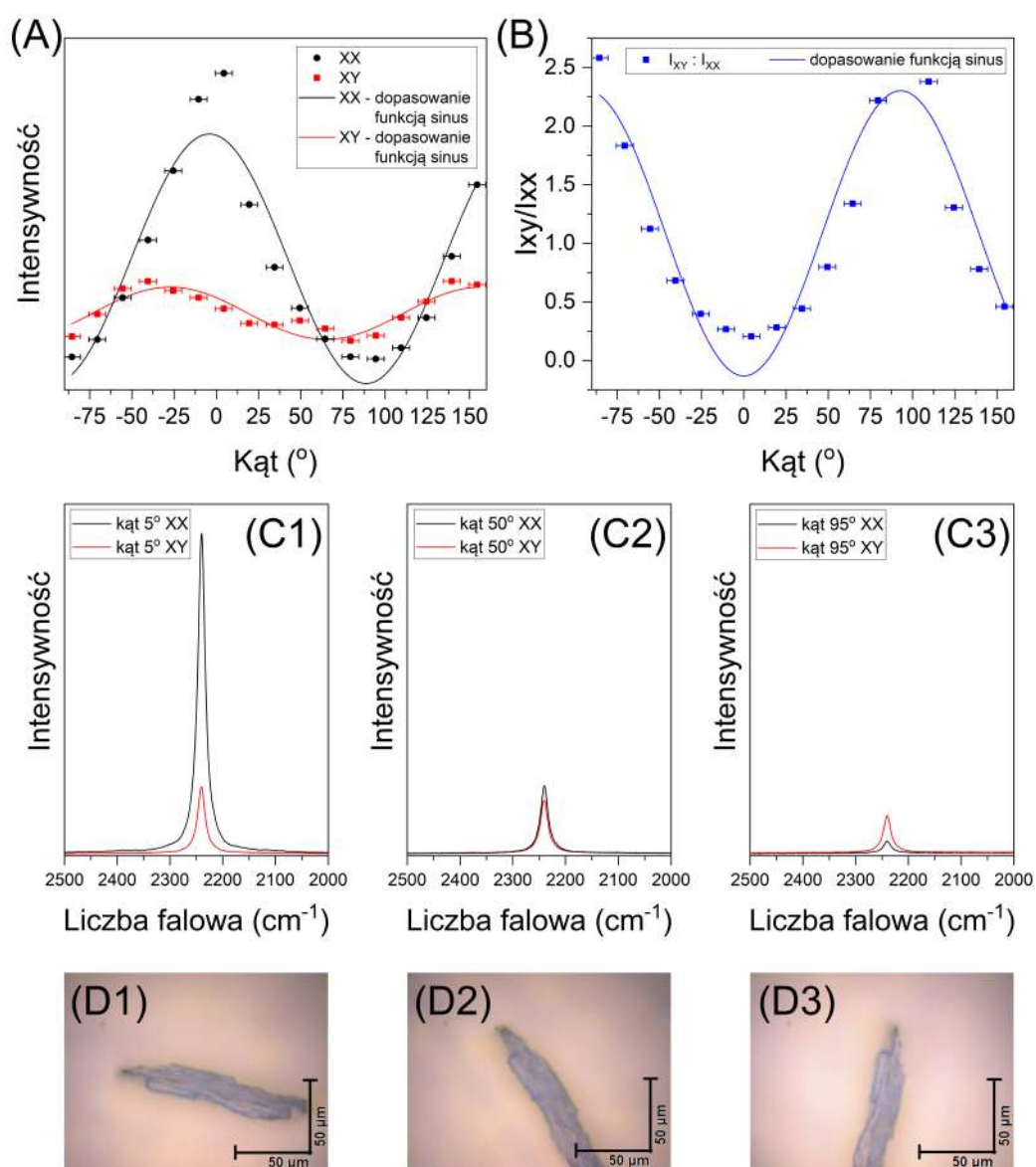
²Użyto programu Wire 3.4, dedykowanego do analizy widm Ramana. Dopasowanie wykonano z wykorzystaniem mieszanej funkcji Gaussa i Lorentza. Ten sposób analizy widm ramanowskich będzie stosowany w całej pracy.

Tabela 5.1: Przypisanie wybranych pasm odpowiadającym im drganiom w widmie Ramana dimeru **1**

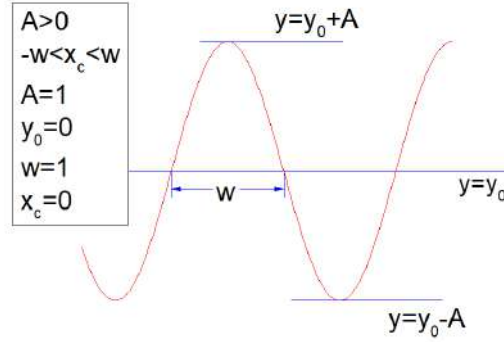
Lp.	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Przypisanie
1	715 vi	drgania deformacyjne pierścieni steroidów [148, str. 161-165]
2	724 vi	drgania deformacyjne pierścieni steroidów [148, str. 161-165]
3	772 vi	drgania deformacyjne pierścieni steroidów [148, str. 161-165]
4	789 vi	drgania deformacyjne pierścieni steroidów [148, str. 161-165]
5	1263 w/m	ζ_{CH_2} [86, str. 76]
6	1282 w/m	ν_{C-O-C} (rozdział 5.2.1, rysunek 5.5), [148, str. 133-134]
7	1433 w/m	$\delta_{(CH_2 \text{ i } CH_3)}$ [86, str. 76]
8	1710 w	$\nu_{C=O}$ [86, str. 99], [148, str. 117]
9	1732 w	$\nu_{C=O}$ [86, str. 99], [148, str. 117]
10	2241 vs	$\nu_{C\equiv C}$ [86, str. 85], [148, str. 82]
Legenda: w - słabe, m - średnie, vs - bardzo silne, vi - zmienna intensywność		

szych pomiarów. Następnie porównując uzyskane położenia pasm, stworzony został ich spis, gdzie dodatkowo przypisane zostały one odpowiednim drganiom (pełen spis zarejestrowanych pasm znajduje się w tabeli A1 zamieszczonej w suplemencie, na końcu pracy). W przypadku pasm, których intensywności znacznie różniły się w poszczególnych zarejestrowanych widmach, w tabeli dodano adnotację vi (od angielskiego: *varying intensity*). Powyżej zamieszczono skróconą wersję tabeli, z przypisaniem drgań opisywanych w dalszej części rozdziału. Drganie ν_{C-O-C} (1282 cm⁻¹) zostało zidentyfikowane na podstawie analizy opisaney w dalszej części pracy (rozdział 5.2.1, rysunek 5.5).

Aby potwierdzić krystaliczność próbki dimeru **1** badanie widm spolaryzowanych było kontynuowane w funkcji kąta obrotu próbki. Do pomiarów wybrano inny kryształit, który obracano z krokiem 15° w zakresie od 0-240°. W pierwszej kolejności analizie poddano pasmo odpowiadające rozciąganiu wiązań C≡C. Pasma to zostało wybrane ze względu na jego wyizolowane położenie, ułatwiające precyzyjne dopasowanie jego kształtu przy pomocy krzywej teoretycznej, oraz ze względu na znaczną intensywność. Na wykre-



Wykres 5.3: Spolaryzowane widmo Ramana w funkcji kąta obrotu próbki.



Rysunek 5.2: Graficzna reprezentacja wyznaczanych parametrów funkcji

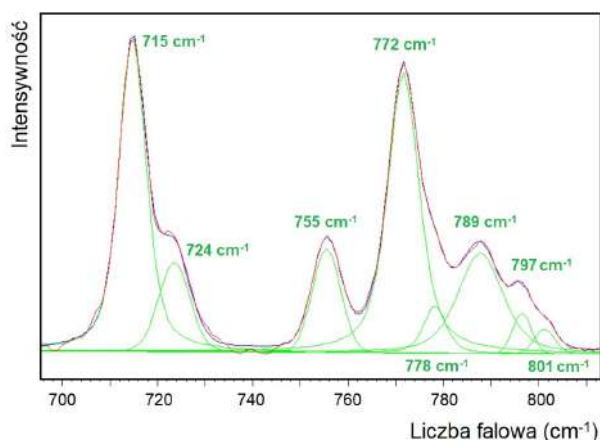
Tabela 5.2: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.3 (A,B)

parametr	w ($\frac{1}{2}$ okresu)	położenie minimum	położenie maksimum
jednostka	°	°	°
I_{XX}	$92,8 \pm 2,9$	$(89 \pm 7) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-4 \pm 7) + nw; n \in \mathbb{Z}$
I_{XY}	$92,1 \pm 4,4$	$(65 \pm 10) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-27 \pm 10) + nw; n \in \mathbb{Z}$
$I_{XY} : I_{XX}$	$92,9 \pm 3,8$	$(0 \pm 7) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(93 \pm 7) + nw; n \in \mathbb{Z}$

się 5.3 (A) przedstawiono zmianę intensywności pasma w funkcji kąta obrotu próbki w obu badanych polaryzacjach. Wykres 5.3 (B) przedstawia zmianę stosunku intensywności pasma w polaryzacji prostopadłej do intensywności pasma w polaryzacji równoległej (I_{XY}/I_{XX}). Na obu wykresach oś pozioma została wyskalowana tak, aby kąt zera stopni odpowiadał minimum stosunku intensywności pasma. Wykresy 5.3 (C1-C3) pokazują zarejestrowane widmo Ramana dla trzech wybranych kątów obrotu próbki (5° , 50° , 95°), a wykresy 5.3 (D1-D3) odpowiadające im położenie krystalitu. Skala intensywności na wykresach (C1-C3) jest identyczna. Zależności przedstawione na wykresach 5.3 (A,B) zostały dopasowane funkcją sinus. Wzór funkcji dopasowania przedstawiono poniżej, a poszczególne jej parametry zostały opisane na rysunku 5.2.

$$y = y_0 + A \sin \pi \frac{x - x_0}{w} \quad (5.1)$$

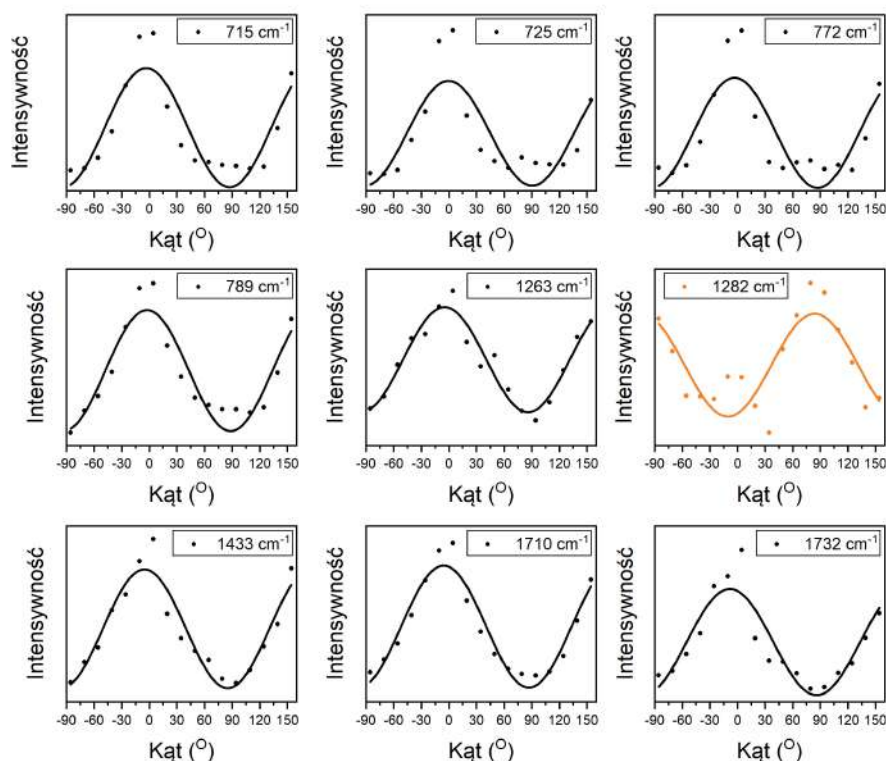
W tabeli 5.2 zestawiono wartości okresów funkcji oraz położenia ekstremów, dla wszystkich trzech badanych przebiegów. Pełen spis wartości parametrów dopasowania zamieszczono w tabeli B1, znajdującej się w suplemencie do pracy. Intensywność pasma w obu polaryzacjach zmienia się periodycznie,



Rysunek 5.3: Wieloskładnikowe dopasowanie zarejestrowanego widma Ramana przedstawione dla wybranego zakresu liczb falowych.

przy czym okres zmian funkcji wynosi około 180° . Minimum intensywności wyznaczone dla polaryzacji prostopadłej jest przesunięte w stosunku do minimum intensywności dla polaryzacji równoległej o 24° , co stanowi w przybliżeniu $\frac{1}{8}$ okresu. Na wykresie 5.3 (A) dla przebiegu odpowiadającego polaryzacji XY można zaobserwować zaburzenie przebiegu sinusoidalnego występujące około 50° . Na wykresach 5.3 (C1-C3) możemy zaobserwować znaczące wygaszanie intensywności pasma w polaryzacji XX, wraz z obrotem próbki od 5° do 95° . Również przebieg stosunku intensywności pokazany na wykresie 5.3 (B) ma charakter okresowy.

Do dalszej analizy wyselekcjonowano 9 innych pasm, których położenie oraz względną intensywność opisano w tabeli 5.1. Pasma położone około 1710 cm^{-1} oraz 1732 cm^{-1} wybrano ze względu na wyizolowane położenie. Reprezentują one drgania rozciągające wiązań podwójnych pomiędzy węglem a tlenem, które to wiązania znajdują się w końcowych grupach acetylenowych ugrupowań steroidowych. Pasma odpowiadające drganiu tej grupy charakteryzują się dużą intensywnością w widmach IR i słabą intensywnością w widmach Ramana [86, str. 99], [148, str. 117]. Pozostałe linie nie mają wyizolowanego położenia, co oznacza, że w ich wypadku przybliżenie krzywą teoretyczną było wykonywane z udziałem wieloskładnikowego dopasowania (rysunek 5.3). W tym przypadku należy szczególnie zadbać o poprawne dobranie parametrów dopasowania, gdyż intensywności poszczególnych pasm wpływają na siebie nawzajem. Dodatkowej kontroli podlegały zmiany położenia, szerokości połówkowej oraz intensywności integralnej wyznaczanych krzywych. Pasma przedstawiane w dalszej analizie charakteryzowały się najmniejszą zmiennością położenia i szerokości połówkowej, oraz przebiegiem



Wykres 5.4: Zależność $I_{XX}(\alpha)$ pasm zestawionych w tabeli 5.1

zmian intensywności integralnej analogicznym do zmian intensywności danego pasma. Równocześnie są to pasma charakterystyczne dla różnych grup funkcyjnych badanego związku. Pasma położone około 1433 cm^{-1} odpowiada zginaniu grup CH_2 i CH_3 statorów [86, str. 76]. Pasma położone około 1282 cm^{-1} przypisano drganiu ν_{C-O-C} grupy $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$ (pierścień A ugrupowań steroidowych, drgania tej grupy zostały zidentyfikowane na podstawie analizy przedstawionej w dalszej części pracy — rozdział 5.2.1, rysunek 5.5). Pasma położone około 1263 cm^{-1} odpowiada drganiu wachlarzowemu grup CH_2 (ζ_{CH_2}) [86, str. 76]. Pasma położone około 715 , 725 , 772 oraz 789 cm^{-1} leżą w zakresie liczb falowych charakterystycznym dla drgań deformacyjnych pierścieni steroidowych [148, str. 161-165].

Na rysunku 5.4 zestawiono przebieg kątowych zmian intensywności sygnału zarejestrowanego w przypadku rozpraszania ramanowskiego w polaryzacji XX dla wszystkich 9 opisanych pasm. Wszystkie zależności dopasowano przy pomocy funkcji sinus (równanie 5.1), a najważniejsze parametry dopasowania zebrano w tabeli 5.3 (pełne zestawienie parametrów dopasowania).

Tabela 5.3: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.4

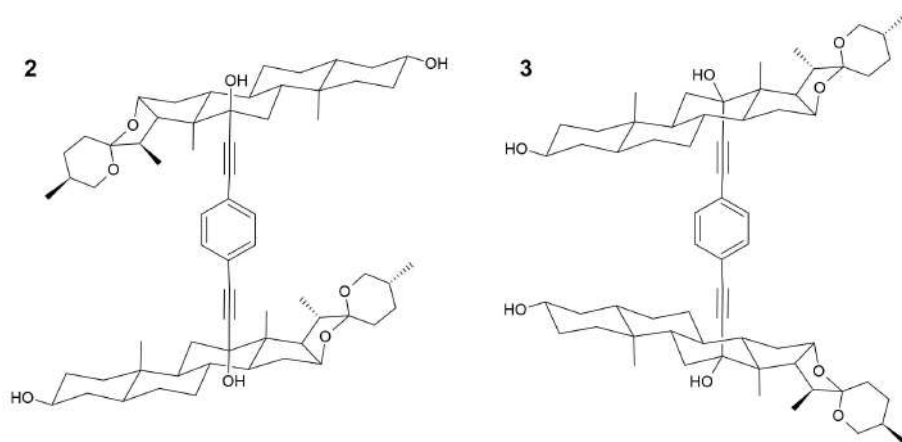
parametr	w ($\frac{1}{2}$ okresu)	położenie minimum	położenie maksimum
jednostka	°	°	°
715 cm^{-1}	$90,6 \pm 4,6$	$(87 \pm 10) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-3 \pm 10) + nw; n \in \mathbb{Z}$
725 cm^{-1}	$90,9 \pm 6,2$	$(90 \pm 16) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(0 \pm 16) + nw; n \in \mathbb{Z}$
772 cm^{-1}	$90,2 \pm 6,0$	$(87 \pm 14) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-3 \pm 14) + nw; n \in \mathbb{Z}$
789 cm^{-1}	$90,8 \pm 3,6$	$(88 \pm 8) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-2 \pm 8) + nw; n \in \mathbb{Z}$
1263 cm^{-1}	$90,7 \pm 2,8$	$(86 \pm 6) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-5 \pm 6) + nw; n \in \mathbb{Z}$
1282 cm^{-1}	$94,3 \pm 6,6$	$(-10 \pm 12) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(84 \pm 12) + nw; n \in \mathbb{Z}$
1433 cm^{-1}	$94,3 \pm 4,3$	$(86 \pm 14) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-8 \pm 14) + nw; n \in \mathbb{Z}$
1710 cm^{-1}	$92,7 \pm 2,6$	$(87 \pm 6) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-6 \pm 6) + nw; n \in \mathbb{Z}$
1732 cm^{-1}	$90,5 \pm 3,1$	$(85 \pm 7) + nw; n \in \mathbb{Z}$	$(-5 \pm 7) + nw; n \in \mathbb{Z}$

wania zamieszczono w suplemencie, tabela B2). Wszystkie badane zależności mają podobny okres, oraz przebieg podobny do opisanego wcześniej przebiegu zmian intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\text{C}\equiv\text{C}$. Wyjątkiem jest tu pasmo znajdujące się około 1282 cm^{-1} . Może to odzwierciedlać geometrię cząsteczki w obserwowanym krystalicie. Podobny przebieg zmian pasm odpowiadających drganiom pierścieni i osi rotacji sugeruje, że uczestniczące w drganiach wiązania są ułożone w jednej płaszczyźnie, której rzut na płaszczyznę obserwacji przypada w okolicy maksimum sygnału w polaryzacji XX. W przybliżeniu odpowiada to osi krótkiej obserwowanego krystalitu. Równocześnie grupy $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$ obecne w pierścieniu A statorów ułożone są prostopadle do płaszczyzny wyznaczonej przez pierścienie steroidu. Tak, że rzut wiązania C-O-C na płaszczyznę obserwacji pokrywa się w przybliżeniu z osią długą obserwowanego krystalitu.

5.2 Żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym wprowadzonym w pozycji C12-C12' statorów steroidowych

5.2.1 Acykliczne izomery konformacyjne

Badania steroidowych żyroskopów molekularnych rozpoczęto od sprawdzenia, jak konformacja przyjmowana przez statory żyroskopu molekularnego wpływa na obraz rejestrowany w widmach Ramana. Na rysunku 5.4 przedsta-



Rysunek 5.4: Wzory strukturalne żyroskopów molekularnych **2** i **3**

wiono wzory strukturalne żyroskopów molekularnych **2** i **3**. Częsteczki obu żyroskopów są swoimi izomerami geometrycznymi — różnią się ułożeniem grup metylowych przyłączonych w pozycjach C10 i C13 satorów steroidowych. W przypadku związku **2** grupy te skierowane są do wewnątrz, czyli w kierunku wnęki utworzonej przez statory i rotator. W przypadku żyroskopu molekularnego **3** grupy te skierowane są na zewnątrz cząsteczki.

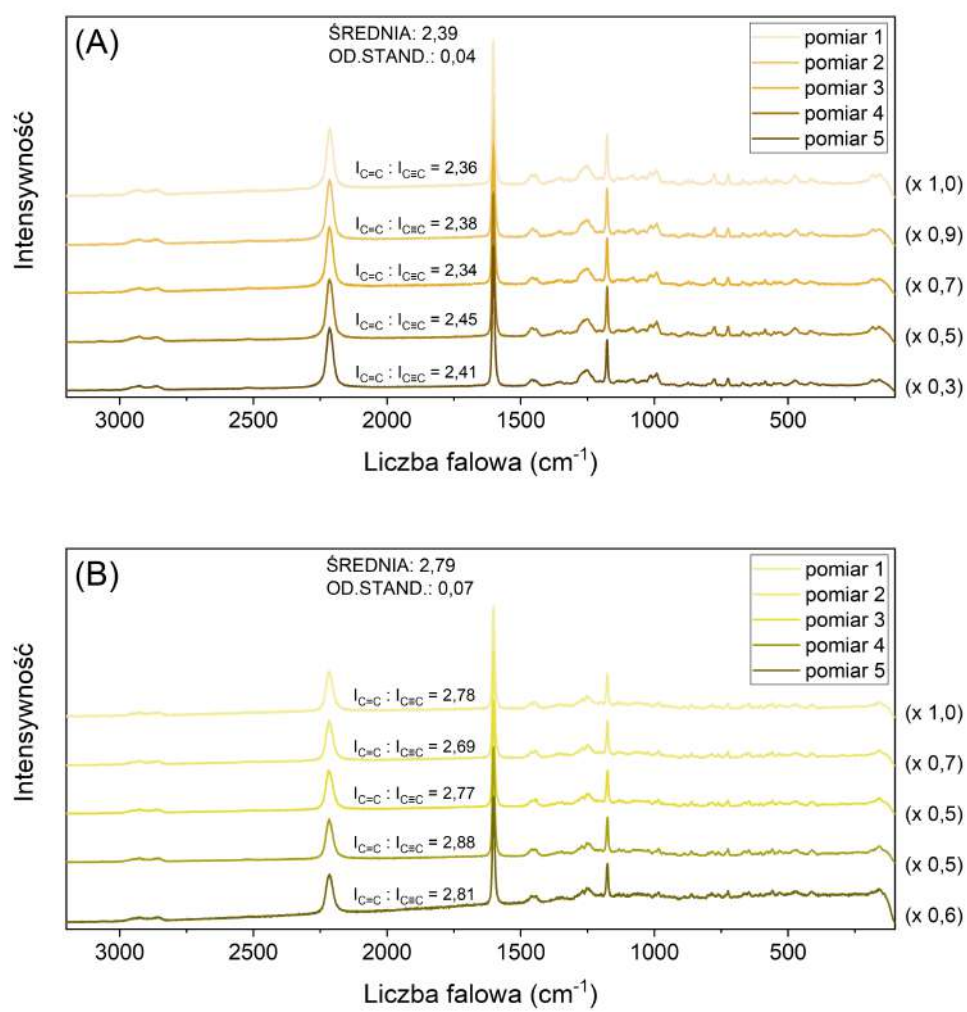
Żyroskop molekularny **2** konformacją przyjmowaną przez statory przypomina konformacje ugrupowań steroidowych dimeru **1**. Statory obu związków różnią się grupą przyłączoną w pozycji C3, w pierścieniu A steroidu. W przypadku dimeru **1** obserwujemy tam grupę -COCOCH_3 , a w satorze żyroskopu molekularnego **2** grupę hydroksylową.

Żyroskop molekularny **3** swoją budową, oraz przyjmowaną konformacją satorów odpowiada wcześniej opisywanemu **SŻM_18**³, o którym wiemy, że w strukturze krystalicznej przyjmuje ułożenie satorów w kształcie litery S. Rotory związku **SŻM_18** tworzą wzajemnie przenikające się warstwy tak, że pojedynczy rotator otoczony jest 6 satorami sąsiadujących cząsteczek.

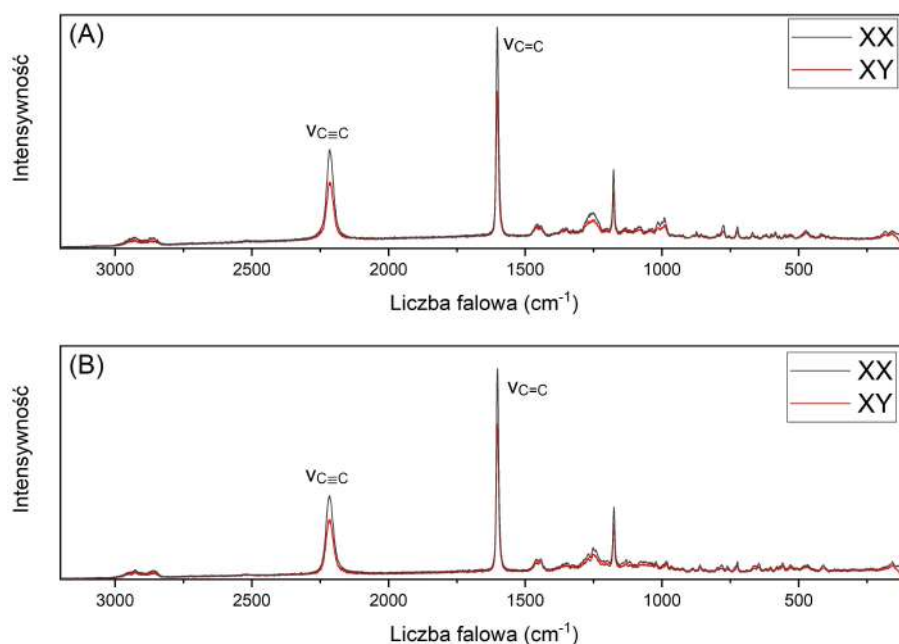
W pierwszej kolejności wykonano rejestrację widm Ramana w różnych miejscach badanych próbek, zarejestrowane widma zestawiono na wykresie 5.5. Widma zostały znormalizowane względem intensywności pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu wiązań potrójnych CC zlokalizowanych w osi rotora ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), a dla każdego widma wyznaczono stosunek intensywności pasm odpowiadających drganiom $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ oraz $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ⁴. Położenie obu pasm

³Dokładne informacje na temat struktury i upakowania **SŻM_18** podsumowane zostały w rozdziale 2.4 w tabeli 2.9.

⁴Drganie rozciągające wiązań podwójnych CC zlokalizowanych w pierścieniu rotatora, określane jako drganie ćwiartkowe (8a) w rozdziale 3.3.



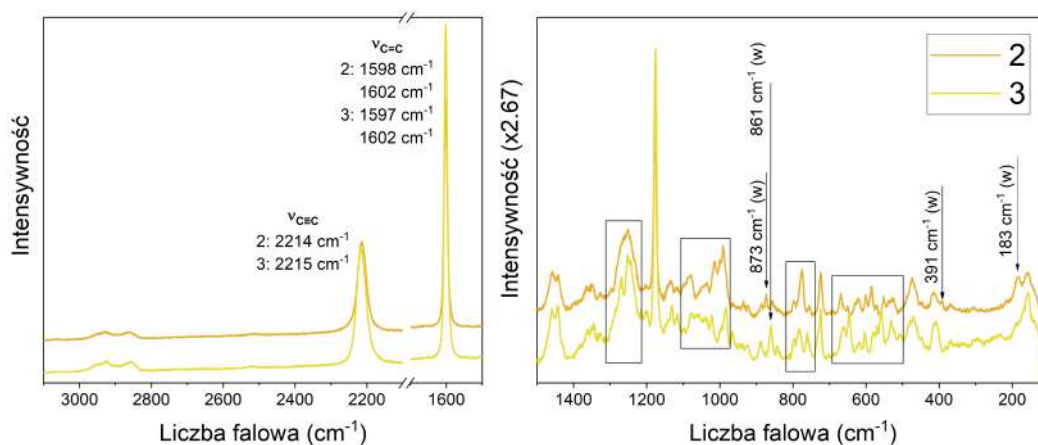
Wykres 5.5: Zestawienie pomiarów widm Ramana związków: **2** (A) i **3** (B)



Wykres 5.6: Zestawienie pomiarów spolaryzowanych widm Ramana związków: **2** (A) i **3** (B)

zostało wskazane na wykresie 5.6. Porównując otrzymane wartości oraz przebiegi widm można zauważyć znaczną jednorodność obu badanych próbek. Wspólnie z brakiem różnic we wzajemnych intensywnościach pasm obserwowanych w spolaryzowanych widmach Ramana (wykres 5.6) świadczy to o braku krystaliczności badanych próbek (lub o występowaniu krystalitów o rozmiarze submikrometrowym). Równocześnie stosunek intensywności badanych pasm różni się gdy porównamy ze sobą wartości średnie uzyskane w przypadku żyroskopu molekularnego **2** (2,39) oraz **3** (2,79). Odmierna konformacja statorów ma więc pośredni wpływ również na drgania rotatora i osi rotacji, czego kolejne przejawy będą dyskutowane w dalszej części rozdziału.

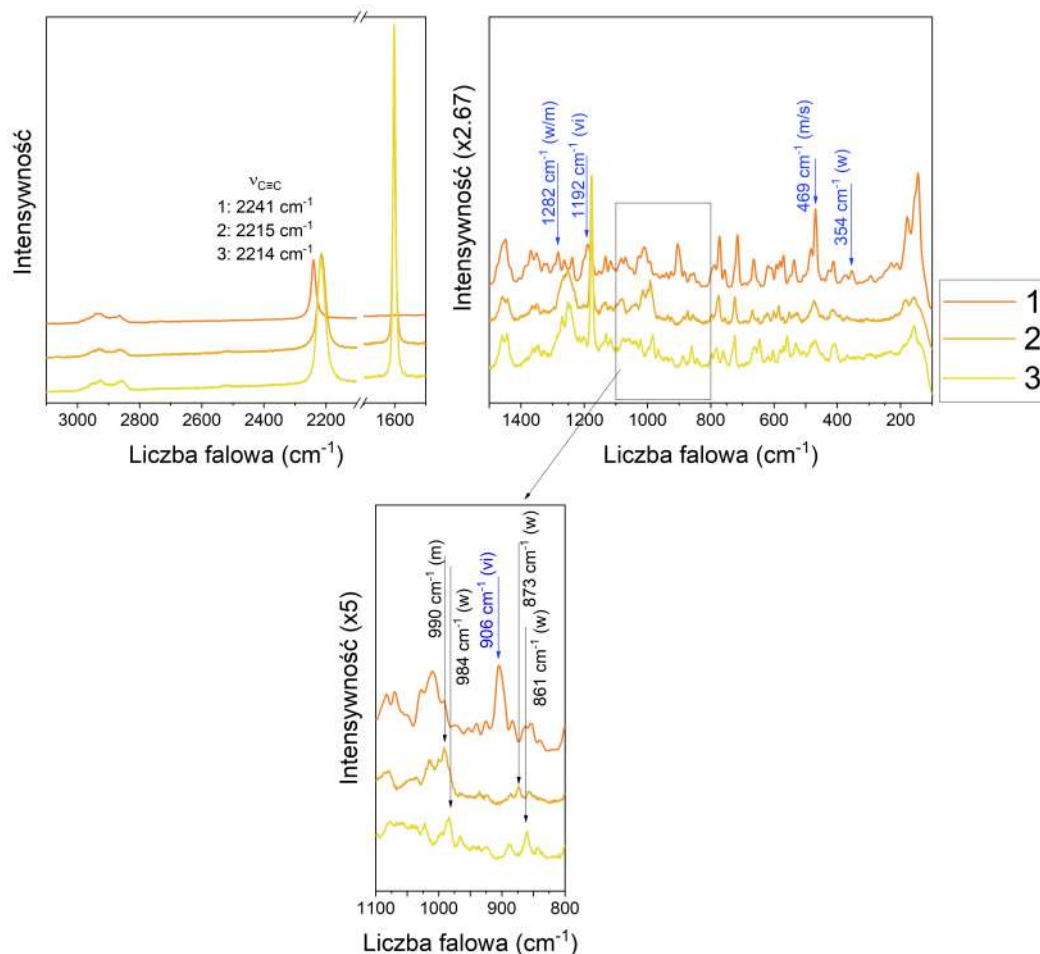
Na wykresie 5.7 zestawiono niespolaryzowane widma Ramana żyroskopów molekularnych **2** i **3**. Wykres został podzielony na dwa zakresy spektralne, aby lepiej pokazać pasma znajdujące się poniżej 1500 cm^{-1} . Na wykresie zestawiono również informacje o położeniu wybranych pasm ramanowskich. Ze względu na ten sam skład chemiczny obie próbki powinny charakteryzować się tą samą liczbą drgań, niekoniecznie jednak ich energia i aktywność w widmie Ramana będzie identyczna. Podobnie jak w przypadku widma wcześniej opisywanego dimeru **1**, w zakresie $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ obserwujemy szeroką grupę słabych pasm odpowiadającą drganiom ν_{C-H} . Położenie pasma odpo-



Wykres 5.7: Zestawienie widm Ramana związków **2** i **3**

wiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w widmach próbek związków **2** i **3** jest niemal identyczne (odpowiednio 2214 i 2215 cm^{-1}). Porównując je z położeniem analogicznego pasma w widmie związku **1** (wykres 5.8, 2241 cm^{-1}) możemy zauważyć znaczne przesunięcie w stronę niższych liczb falowych (niższej częstotliwości, a co za tym idzie niższej energii drgania). Żyroskopy molekularne **2**, **3** różnią się od dimeru **1** wprowadzeniem do struktury związku rotatora — pomiędzy wiązaniami potrójnymi CC posiadają pierścień fenylenowy, tworząc grupę 1,4-dietynylofenylenową. Obserwowane obniżenie energii drgania może świadczyć o zwiększeniu elastyczności struktury badanych cząsteczek, w porównaniu ze strukturą związku **1** i/lub o wydłużeniu wiązań w porównaniu z ich długością w przypadku dimeru **1**.

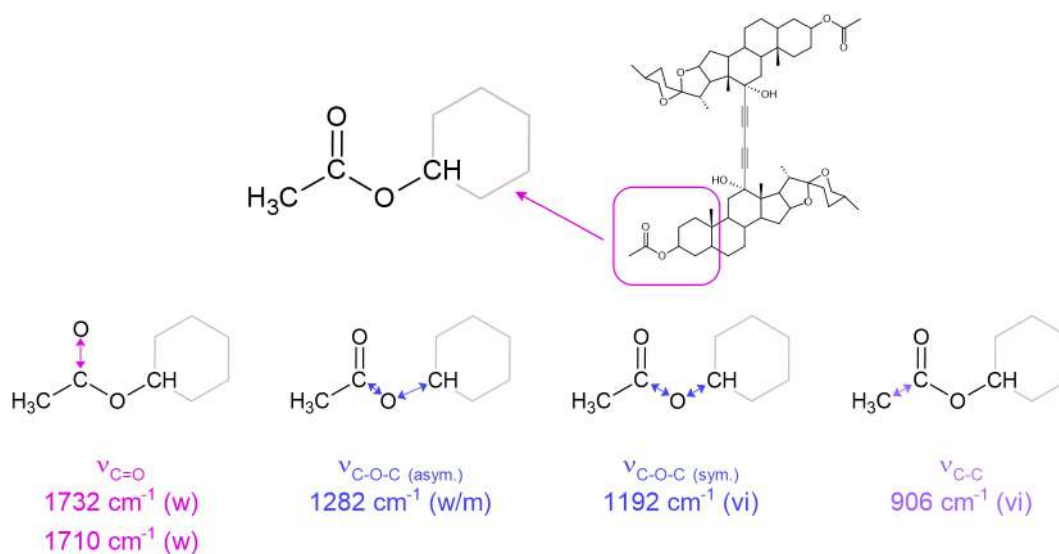
Okolo 1600 cm^{-1} w widmie Ramana obu analizowanych związków obserwujemy silne, asymetryczne pasmo złożone z dwóch składowych, odpowiadające drganiu ćwiartkowemu pierścienia rotatora. Kolejne silne pasmo przypisane do drgania pierścienia rotatora (δ_{CH}) występuje w 1177 oraz 1176 cm^{-1} odpowiednio dla **2** i **3**. Poza tym w widmach przedstawionych na wykresach 5.7, 5.8 obserwujemy analogiczne zakresy do tych opisanych wcześniej dla rotora **1** (tabela B1, suplement). Dodatkowo na wykresie 5.7 zaznaczono obszary, w których położenie i/lub wzajemne intensywności pasm różnią się w obu zarejestrowanych widmach. Obszary te, oraz wyznaczona wartość stosunku intensywności pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C\equiv C}$, oraz $\nu_{C=C}$, mogą posłużyć identyfikacji danej konformacji statora związku.



Wykres 5.8: Zestawienie widm Ramana związków **1**, **2** i **3**

Przypisanie drgań grupy $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$ w widmach Ramana dimeru **1**

Porównanie widm Ramana związków **1-3**, przedstawione na wykresie 5.8, można dodatkowo wykorzystać do dokładniejszego przypisania drgań związku **1**. Jak już wspomniano, w swojej budowie molekularnej cząsteczki żyroskopowe **2** i **3** różnią się od cząsteczki dimeru **1** w dwóch aspektach: obecnością rotatora, którego drgania są stosunkowo proste do przypisania ze względu na wyizolowane położenie i znaczną intensywność, oraz podstawnikiem statorów w pozycji C3 pierścieni steroidowych. W przypadku cząsteczki **1** obserwujemy tam grupę $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$. Jej drgania charakteryzują się mniejszą intensywnością. Dodatkowo położone są w gęsto obsadzonym

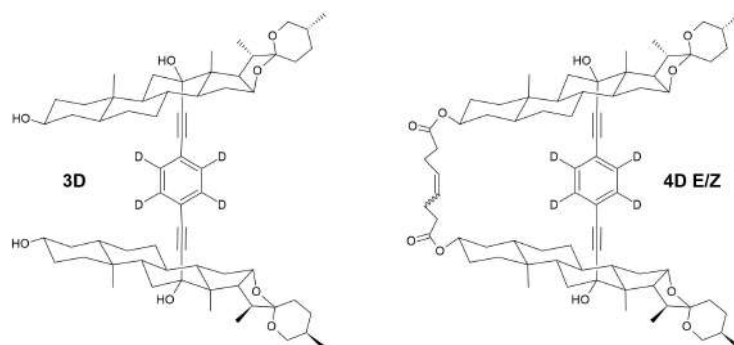


Rysunek 5.5: Wizualizacja i położenie drgań rozciągających wiązań grupy $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$ w widmie Ramana związku **1**

obszarze daktyloskopowym. Na wykresie 5.8 niebieskimi strzałkami zaznaczono pasma obserwowane w widmie Ramana dimeru **1**, które równocześnie nie występują w widmach związków **2** i **3**. Położenie tych pasm zestawiono z położeniami literaturowymi charakterystycznymi dla drgań wiązań C-C, C-O-C oraz C-O [148, str. 133-142]. Na tej podstawie udało się wykonać przypisanie odpowiednich drgań rozciągających wiązań grupy $\text{CH}_3\text{-CO-O-C-}$. Wykonane przypisanie wraz z wizualizacją konkretnych drgań przedstawiono na rysunku 5.5. Dodatkowo dwa pasma obserwowane około 469 i 354 cm^{-1} przypisano do drgań deformacyjnych CCO/COC/OCO.

5.2.2 Żyroskopy cykliczne i acykliczne

Kontynuując badania nad rotorami molekularnymi ze statorem steroidowymi, w których oś rotatora przyłączona jest w pozycji C12 ugrupowań steroidowych postanowiliśmy dokładniej przebadać wpływ spięcia mostkiem statorem w pozycji C3-C3' na dynamikę molekularną żyroskopu molekularnego. W tym celu, we współpracy z dr hab. Izabellą Jastrzębską, prof. UwB (Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku), przeprowadzono syntezę dwóch żyroskopów molekularnych określanych dalej jako **3D** oraz **4D**, które są deuterowanymi odpowiednikami acyklicznego **SŻM_18** i cyklicznego **SŻM_20**. Synteza deuterowanych analogów została opisana w: [125]. Wzory strukturalne obu cząsteczek przedstawiono na rysunku 5.6. Po roz-



Rysunek 5.6: Wzory strukturalne żyroskopów molekularnych **3D** i **4D**

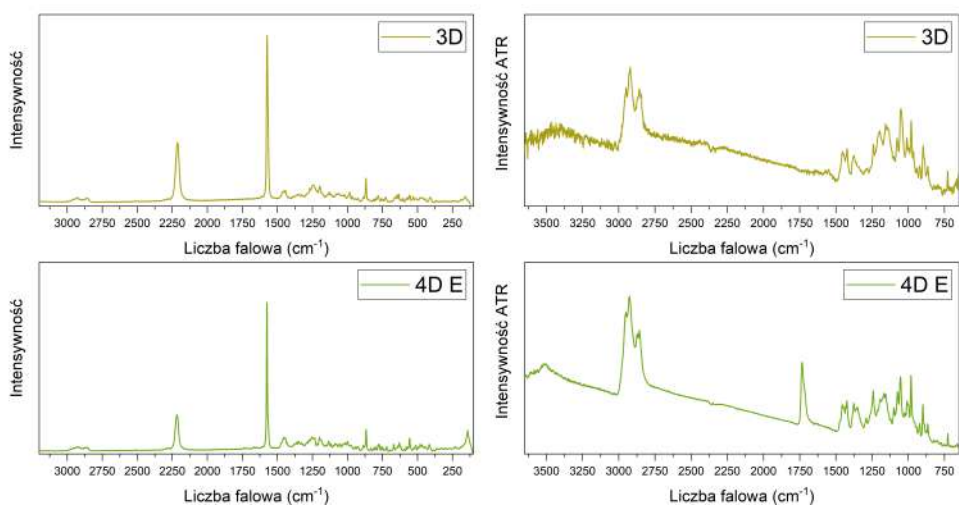
dzieleniu izomerów związku **4D** metodą HPLC otrzymano jedynie śladowe ilości izomeru *trans* (*Z*). Z tego powodu wszystkie wyniki opisywane w tym rozdziale pracy dotyczą izomeru **4D E**.

We wcześniej prowadzonych badaniach dotyczących związków **SŻM_18** i **SŻM_20** [65] wykazano, że związek **SŻM_18** charakteryzuje się niższą barierą rotacyjną (różnica wynosiła mniej niż 0,5 kcal/mol), co było wnioskiem przeciwnym do początkowo zakładanej hipotezy, mówiącej o tym, że wprowadzenie dodatkowego połączenia w pozycji C3-C3' spowoduje dodatkowe osłonięcie rotatora, ułatwiając jego rotację. Ze względu na brak pełnych informacji krystalograficznych dotyczących upakowania **SŻM_20**⁵ nie przedstawiono jednoznacznego wyjaśnienia tego zjawiska. Aby rzucić więcej światła na ten temat, postanowiliśmy kontynuować badania nad deuterowanymi analogami tych związków. Ich wyniki zostały opublikowane w 2018 roku w czasopiśmie *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [125].

W przypadku żyroskopu molekularnego **4D E** uzyskano kryształy o jakości umożliwiającej przeprowadzenie częściowych badań XRD. Struktura została rozwiązana w układzie jednoskośnym, grupie punktowej $P2_1$. Połączenie wprowadzone w pozycji C3-C3' przyjmuje konformację zniekształconej litery S. Związek ten wykazuje inną strukturę i upakowanie niż jego niedeuterowany odpowiednik (**SŻM_20**), co może być związane z użyciem innego rozpuszczalnika w procesie krystalizacji⁶, lub różnych warunków procesu krystalizacji. Cząsteczki żyroskopu molekularnego **4D E** układają się w jednowymiarowe kolumny, które ułożone są w warstwy, w ten sposób, że w obrębie jednej warstwy rotator jednej cząsteczki sąsiaduje z mostkiem kolejnej. Do-

⁵Informacje na temat struktury i upakowania **SŻM_18** podsumowane zostały w rozdziale 2.4 w tabeli 2.9.

⁶**SŻM_20** - chlorek metylenu; **4D E** - chlorek metylenu/heksan



Wykres 5.9: Zestawienie widm Ramana (po lewej) oraz IR-ATR (po prawej) zarejestrowanych dla próbek żyroskopów molekularnych **3D** (u góry) i **4D E** (na dole) [125]

datkowo każde dwie sąsiednie warstwy położone są w stosunku do siebie antyrównolegle. Tak ciasne upakowanie molekularne może skutkować sterycznie utrudnioną rotacją ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowego-d₄.

Przypisanie pasm w widmach oscylacyjnych

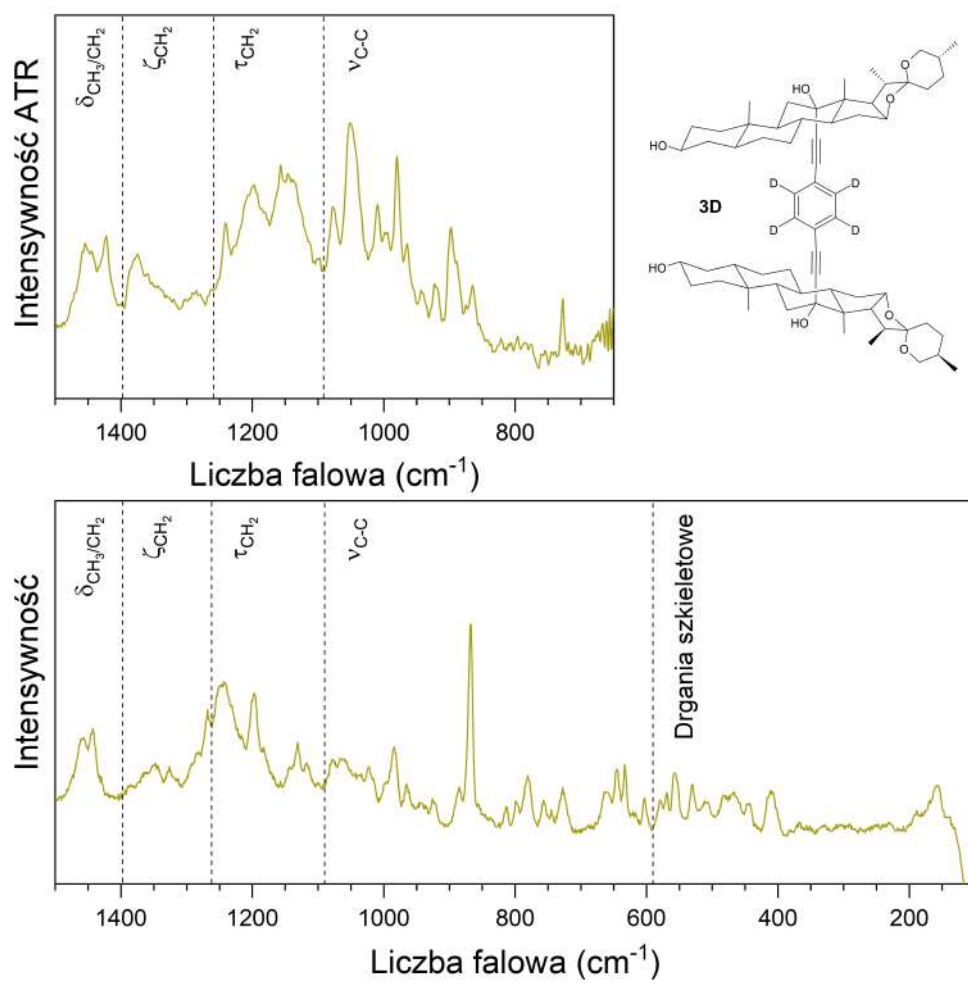
Podobnie jak w przypadku badań dotyczących związku **1**, w pierwszym kroku przeprowadzono analizę niespolaryzowanych widm Ramana, w tym wypadku uzupełnioną o analizę widm IR-ATR. Zarejestrowane widma zestawiono na wykresie 5.9. Obie pary widm (Ramana i FT-IR-ATR), są do siebie bardzo podobne. Nieznaczne różnice we względnych intensywnościach pasm obserwowanych w widmach Ramana mogą wynikać zarówno z różnej orientacji kryształitów, jak i innej orientacji cząsteczek w strukturze krystalicznej, nie będą więc brane pod uwagę we wstępnej analizie. Drugi ze wskazanych czynników może mieć również wpływ na intensywność pasm w widmach IR-ATR.

W widmie IR, około 3406 cm⁻¹ w przypadku żyroskopu molekularnego **3D** oraz 3446 i 3513 cm⁻¹ w widmie żyroskopu molekularnego **4D E**, obserwujemy szerokie pasma odpowiadające rozciąganiu wiązań O-H w grupach hydroksylowych przyłączonych do węgli C12 i C12' (obecne w strukturze zarówno związku **3D** jak i **4D**) oraz C3 i C3' (tylko dla **3D**). W obu widmach oscylacyjnych obserwujemy szereg pasm w zakresie 3000-2800 cm⁻¹ odpowiadających rozciąganiu wiązań C-H w grupach: CH₃, CH₂ oraz CH

licznie występujących w statorach. W widmie Ramana obserwujemy również bardzo słabe pasmo odpowiadające rozciąganiu wiązań C-D, położone w 2287 cm^{-1} . Kolejnym pasmem obserwowanym w widmie Ramana, cechującym się znaczną intensywnością, jest pasmo odpowiadające rozciąganiu wiązań potrójnych CC, znajdujących się w osi rotacji. Co ciekawe pasmo to ma nieznacznie różne położenie w przypadku widm obu żyroskopów molekularnych (2214 cm^{-1} i 2218 cm^{-1} , odpowiednio dla **3D** i **4D E**). Największą różnicą obserwowaną pomiędzy widmami związków **3D** i **4D E** jest obecność w widmie tego drugiego podwójnego pasma położonego około 1730 cm^{-1} , odpowiadającego symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym grup karbonylowych, obecnych w mostku wprowadzonym w położeniu C3-C3'. Pasma to jest bardzo silne w widmie IR, oraz bardzo słabe w widmie Ramana, co jest charakterystyczne dla drgań grup C=O. W widmie Ramana, około 1570 cm^{-1} występuje wyraźnie asymetryczne pasmo (**3D**: 1575 cm^{-1} vs oraz $1568\text{ cm}^{-1}\text{ m/s}$; **4D E**: 1576 cm^{-1} vs oraz $1566\text{ cm}^{-1}\text{ m}$) odpowiadające rozciąganiu wiązań podwójnych w pierścieniu rotatora (drganie ćwiartkowe pierścienia benzenowego (8a) - rozdział 3.3, rysunek 3.6). W przypadku widma związku **4D E** składowe pasma są lepiej rozseparowane i charakteryzują się mniejszą szerokością połówkową. Pozostałych drgań charakterystycznych dla pierścienia nie obserwujemy, lub obszar ich występowania pokrywa się z obszarami charakterystycznymi dla różnych drgań wykonywanych przez grupy statorów, dających pasma o znacznie większej intensywności.

Przypisanie pasm poniżej 1500 cm^{-1} jest dużo bardziej skomplikowane, ze względu na mnogość obserwowanych tam linii. Na podstawie literatury możemy jednak wyróżnić pewne zakresy, charakterystyczne dla drgań grup statorów [86, 148]. Przedstawiono je na wykresie 5.10. W zakresie ok. $1500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ występują drgania deformacyjne grup CH_3 i CH_2 statorów, często jako kolektywne drgania sprzężone (również z drganiami grup CH). Najwyższą energią w tym zakresie charakteryzują się drgania zginające ($\delta_{\text{CH}_3/\text{CH}_2}$). W zakresie od ok. 1400 do ok. 1250 cm^{-1} obecne są drgania wachlarzowe (ζ_{CH_2}). Najniższą energię wykazują drgania skręcające (τ_{CH_2}). Poniżej 1000 cm^{-1} występują liczne drgania odpowiadające rozciąganiu wiązań pojedynczych pomiędzy atomami węgla tworzącymi pierścienie statorów. Wiązania tego typu obecne są również w mostku łączącym statory, dlatego w widmach związku **4D** spodziewamy się dodatkowych pasm w tym zakresie. Rzeczywiście rejestrujemy występowanie dodatkowych linii w widmie Ramana (999 cm^{-1} , 944 cm^{-1} , 773 cm^{-1} , 720 cm^{-1}) oraz w widmie IR-ATR (1025 cm^{-1}) tego związku. Poniżej 600 cm^{-1} przeważają skomplikowane drgania szkieletowe całej cząsteczki.

Generalnym obserwowanym trendem w całym mierzonym zakresie spektralnym jest zmniejszenie szerokości połówkowej pasm obserwowanych w wid-



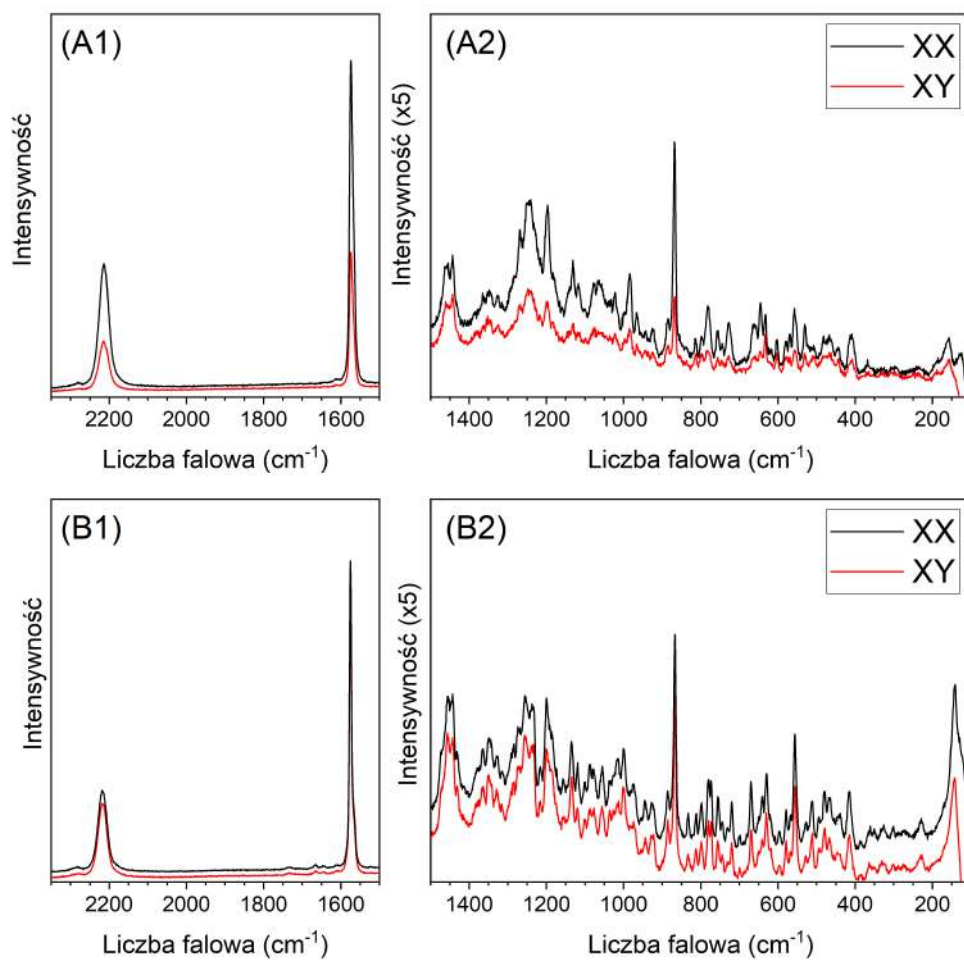
Wykres 5.10: Zakresy drgań charakterystycznych dla grup funkcyjnych satorów i całej molekuły przedstawione na podstawie widm oscylacyjnych żyroskopu molekularnego **3D**

mie Ramana i IR-ATR związku **4D E**, co można powiązać z usztywnieniem struktury wynikającej z połączenia satorów, które będzie postulowane w dalszej części rozdziału.

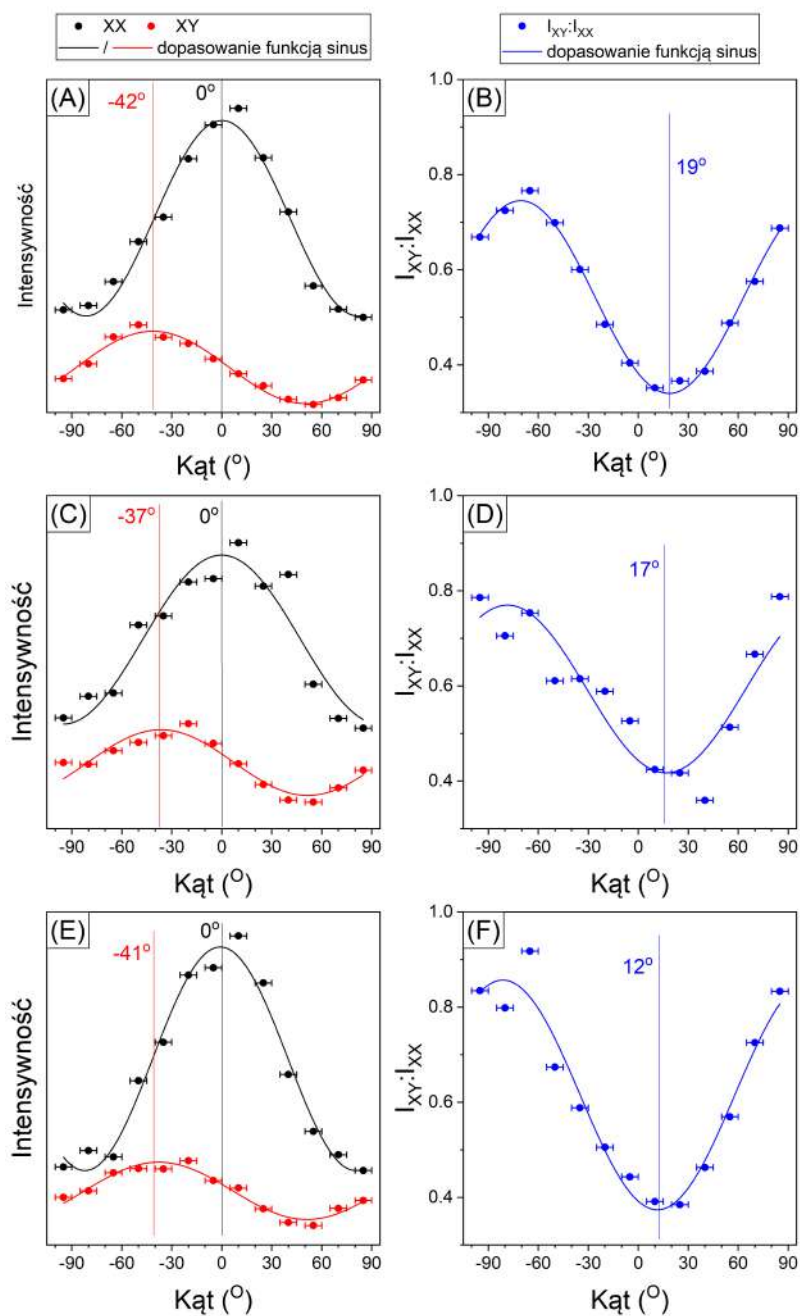
Polaryzacyjne widma Ramana

Widma polaryzacyjne zarejestrowane dla żyroskopów molekularnych **3D** i **4D E** zestawiono na wykresie 5.11. Ze względu na znaczną różnicę intensywności pasm widmo podzielono na dwa zakresy o różnych skalach intensywności. W przypadku związku **3D** gołym okiem zauważalne są różnice w intensywnościach względnych pasm, w szczególności w zakresie poniżej 1500 cm^{-1} . Obserwujemy również nieznaczną zmianę stosunku intensywności pasm $I_{C\equiv C} : I_{C=C(1)}$ (XX: 0,442 ; XY: 0,425) oraz stosunku składowych pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (XX: 0,442 ; XY: 0,454). W przypadku związku **4D E** zmiany w intensywnościach względnych pasm nie są widoczne. Obserwacja ta zgodna jest z odmienną morfologią próbek. W przypadku próbki związku **3D** krystality przyjmują rozmiary rzędu $10^2\text{ }\mu\text{m}$. Natomiast próbka związku **4D E** występuje w postaci bardzo drobnego proszku z krystalitami o wielkości wyraźnie poniżej mikrometra (znacznie mniejszymi niż rozmiar plamki wiązki lasera, która wynosi około $2\text{ }\mu\text{m}$ dla obiektywu LWD $\times 50$, NA = 0,5 i $\lambda = 785\text{ nm}$).

Aby potwierdzić krystaliczność próbki związku **3D** badania uzupełniono, wykonując pomiar widm spolaryzowanych w trakcie obrotu próbki. Na wykresie 5.12 (A) przedstawiono zmianę intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$. Oś pozioma wykresu została znormalizowana, tak, by kąt zera stopni przypadał na maksimum obserwowane w polaryzacji XX. Maksimum obserwowane w polaryzacji XY jest przesunięte o ok. $1/4$ okresu funkcji. W przypadku polaryzacji XX okres zmienności funkcji wynosi $163^\circ \pm 6^\circ$, a w przypadku polaryzacji XY $184^\circ \pm 5^\circ$. Podobnie jak w przypadku badań związku **1** zdecydowano się na uzupełnienie analizy poprzez wykreślenie przebiegu zmian stosunku intensywności pasm zarejestrowanych w obu badanych polaryzacjach ($I_{XY} : I_{XX}$). Przebieg zmian stosunku intensywności również jest sinusoidalny, jednak przesunięciu ulega obserwowane minimum/maksimum zmian (wykres 5.12 (B)). Na wykresie 5.12 (C-F) przedstawiono przebieg zmian intensywności składowych drgania $\nu_{C=C}$. Dla obu składowych obserwujemy analogiczny przebieg zmian jak w przypadku zmian intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$. Pełne zestawienie parametrów dopasowania zamieszczono w tabelach B3 oraz B4, znajdujących się w suplemencie, na końcu pracy. Obserwowany trend zmian jest podobny do tego opisanego wcześniej dla dimeru **1**, co może świadczyć o podobnym ułożeniu cząsteczek w badanych krystalitach tych związków.

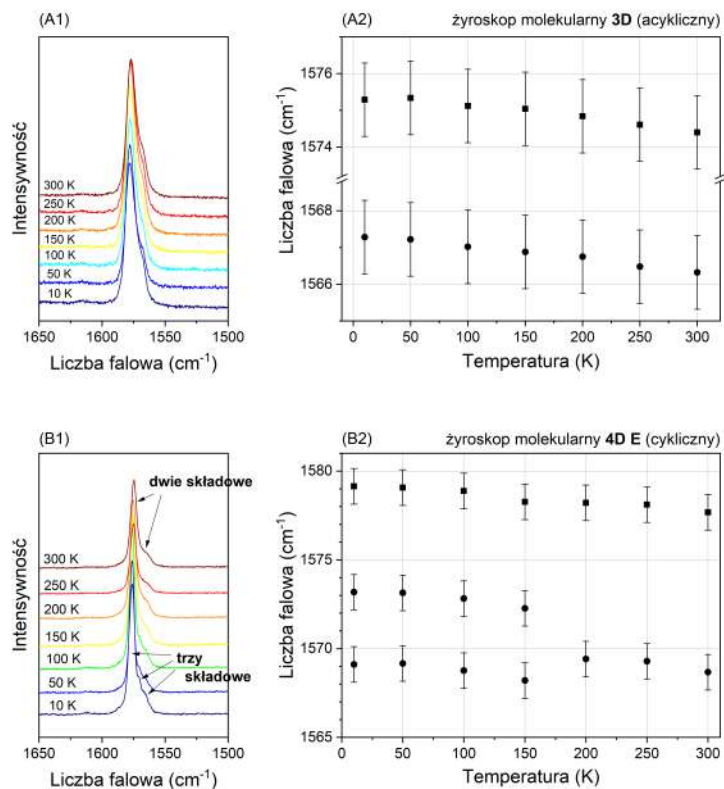


Wykres 5.11: Widma polaryzacyjne zarejestrowane dla żyroskopu molekularnego **3D** (A1, A2) i **4D E** (B1, B2)



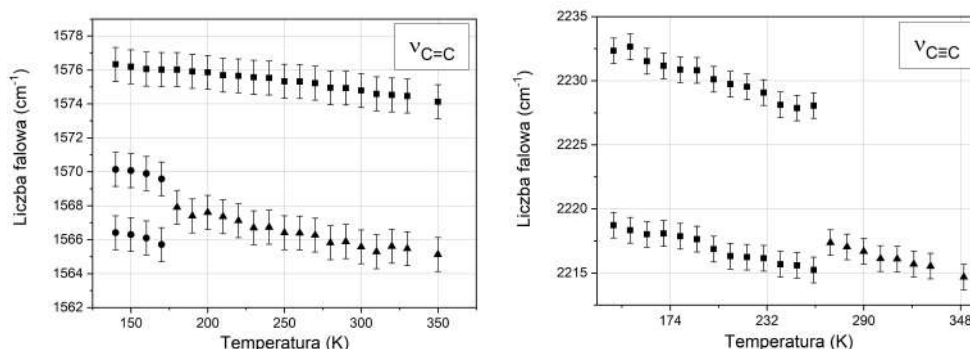
Wykres 5.12: Przebieg zmian intensywności pasm odpowiadających drganiom: $\nu_{C=C}$ (A), $\nu_{C=C}$ (1) (C), $\nu_{C=C}$ (2) (E), oraz przebieg zmian stosunku intensywności $I_{XY}:I_{XX}$ tych samych pasm (B,D,F) wraz ze zmianą kąta obrotu próbki w spolaryzowanym widmie Ramana związku **3D**

Badania temperaturowe



Wykres 5.13: Przebieg zmian temperaturowych składowych pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ w widmie Ramana związku **3D** (A1, A2) oraz **4D E** (B1, B2) [125]

W kolejnym kroku przeprowadzono rejestrację widm Ramana próbek rotorów **3D** i **4D E** w funkcji temperatury. Badanie przeprowadzono w dwóch seriach, w zakresie temperatur od 300 do 10 K, z krokiem co 50 K ($\lambda = 633$ nm), oraz w węższym zakresie temperatur między 350 a 140 K z krokiem co 10 K ($\lambda = 785$ nm). Wyniki pierwszej serii badań zestawiono na wykresie 5.13. Jak widać na panelu 5.13 (A2), dwie składowe obserwowane ok. 1566 i 1574 cm⁻¹ w widmie żyroskopu molekularnego **3D** (300 K) wykazują niewielkie przesunięcie ku wyższym wartościom liczb falowych (*blue shift*) wraz ze spadkiem temperatury. Analiza zmian temperaturowych analogicznego pasma w widmie żyroskopu molekularnego **4D E**, wskazuje na dodatkowe rozszczepienie jednej z jego składowych zachodzące w zakresie $T = (150-200)$ K. Obserwowane jest również niewielkie przesunięcie ku wyższym wartościom liczb falowych wszystkich składowych w badanym zakresie



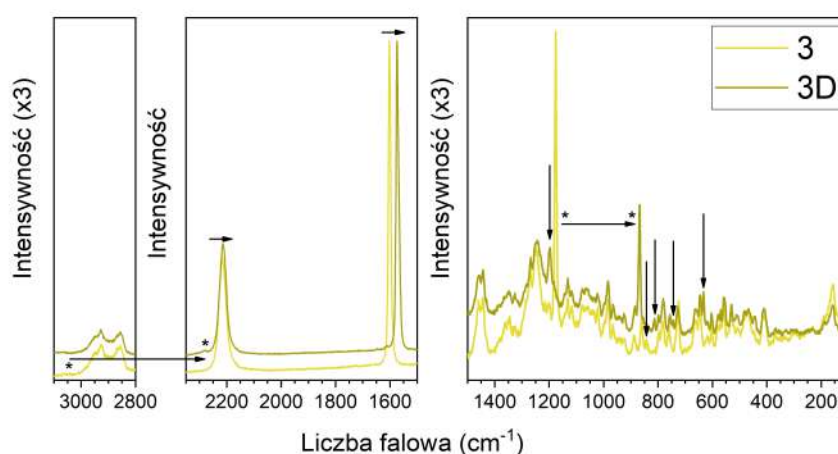
Wykres 5.14: Przebieg zmian temperaturowych składowych pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ oraz $\nu_{C\equiv C}$ w widmie Ramana związku **4D E** [125]

temperatur (rysunek 5.13 (B2)). Podobny trend obserwujemy w przypadku pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań potrójnych CC, obecnych w osi rotora. W przypadku widm związku **3D** pozycja tego pasma zmienia się o około 3 cm^{-1} w badanym zakresie temperatur. W widmach związku **4D E** również obserwujemy przesuwanie się pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ (2215 cm^{-1} w temp. pokojowej), o około 2 cm^{-1} . Nowa składowa pojawia się w pozycji 2228 cm^{-1} przy ok. 250 K, przesuwając się do 2232 cm^{-1} przy 10 K.

Druga seria badań została wykonana celem dokładniejszego wyznaczenia miejsca rozdzielania pasm. Wykres 5.14 przedstawia zależności pozycji składowych pasm przypisanych do drgań $\nu_{C=C}$ oraz $\nu_{C\equiv C}$ dla cyklicznego rotora **4D E**. Jak wcześniej zauważono, mod położony przy 1574 cm^{-1} wykazuje niewielkie przesunięcie ku wartościom wyższym liczb falowych, o około 2 cm^{-1} , wraz ze spadkiem temperatury w badanym zakresie temperatur. Mod położony ok. 1565 cm^{-1} (temp. pokojowa) przesuwa się ku wyższym liczbom falowym i rozszczepia się na dwie składowe przy około 170 K. Po rozszczepieniu wydzielone składowe, położone około 1566 i 1570 cm^{-1} kontynuują niewielkie przesunięcie ku wyższym wartościom liczb falowych wraz ze spadkiem temperatury. Pasma przypisane do rozciągania wiązań potrójnych CC wykazuje niewielkie przesunięcie ku wyższym wartościom z 2215 cm^{-1} w temperaturze pokojowej do 2217 cm^{-1} przy 270 K. Przy 260 K pojawia się asymetria tego pasma, a następnie obie składowe przesuwały się w stronę wyższych wartości liczb falowych wraz ze spadkiem temperatury. Zmiany temperaturowe położenia i liczby składowych obserwowanych w widmie Ramana mogą być związane ze skracaniem długości wiązań w badanej cząsteczce oraz z ich nierównoważnością, będącą skutkiem oddziaływania z sąsiadującymi molekułami.

Analiza pokazana w rozdziale 5.2.2 prowadzi do co najmniej dwóch wniosków. Po pierwsze, mimo że dla obu badanych związków uzyskano próbki wykazujące krystaliczność, to dla cząsteczki cyklicznej (**4D E**) uzyskano kryształity o znacznie mniejszym rozmiarze ($d < \mu\text{m}$). W kontekście potencjalnego zastosowania tego związku jako funkcjonalnego kryształu amfidynamicznego może to oznaczać problemy ze zorientowaniem próbki oraz realizacją kolektywnego ruchu rotatorów. Po drugie, wykazano, że złączenie statorów powoduje usztywnienie struktury cząsteczki.

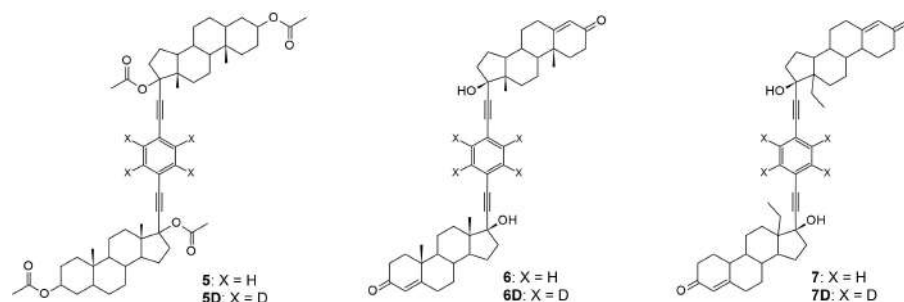
5.3 Badanie wpływu deuterowania na dynamikę żyroskopu molekularnego



Wykres 5.15: Zestawienie pomiarów widm Ramana próbek żyroskopów molekularnych **3** i **3D**

Kolejnym aspektem prowadzonych badań była próba określenia wpływu wprowadzenia podstawników do pierścienia rotatora na dynamikę molekularną cząsteczki żyroskopu molekularnego. W pierwszej kolejności zbadano wpływ podstawienia rotatora deuterem. Na wykresie 5.15 zestawiono widma Ramana zarejestrowane dla próbek żyroskopów molekularnych **3** i **3D**. Na wykresie możemy zaobserwować przesuwanie się pasm związanych z drganiami wiązań C-H/C-D (pozioma strzałka anotowana gwiazdkami). Dodatkowo obserwujemy również przesuwanie się pasm niezwiązanych bezpośrednio z drganiami wiązań, których atomy uległy zmianie podczas podstawienia deuterowego. Przesunięcia te dotyczą drgań wiązań rotatora oraz osi rotacji

(poziome czarne strzałki, bez dodatkowej anotacji). Oprócz tego obserwujemy również pojawianie się oraz zanik (pionowe strzałki) pasm w obszarze daktyloskopowym. O ile pierwszą wzmiankowaną obserwację wytłumaczyć można efektem izotopowym, wynikającym ze zwiększenia masy oscylatora po podstawieniu cięższym deuterem, o tyle przesunięcie pasm związanych z drganiami, w których wodór/deuter nie bierze bezpośredniego udziału, jest dość niespodziewane. Aby szerzej scharakteryzować obserwowany efekt, zsyntetyzowano próbki trzech cząsteczek żyroskopów molekularnych (**5-7**) oraz ich odpowiedniki, w których rotator podstawiony jest deuterem (**5D-7D**). Wzory strukturalne cząsteczek przedstawiono na rysunku 5.7. Synteza związków oraz wyniki badań opublikowane zostały w 2020 roku w Journal of Physical Chemistry B [109].

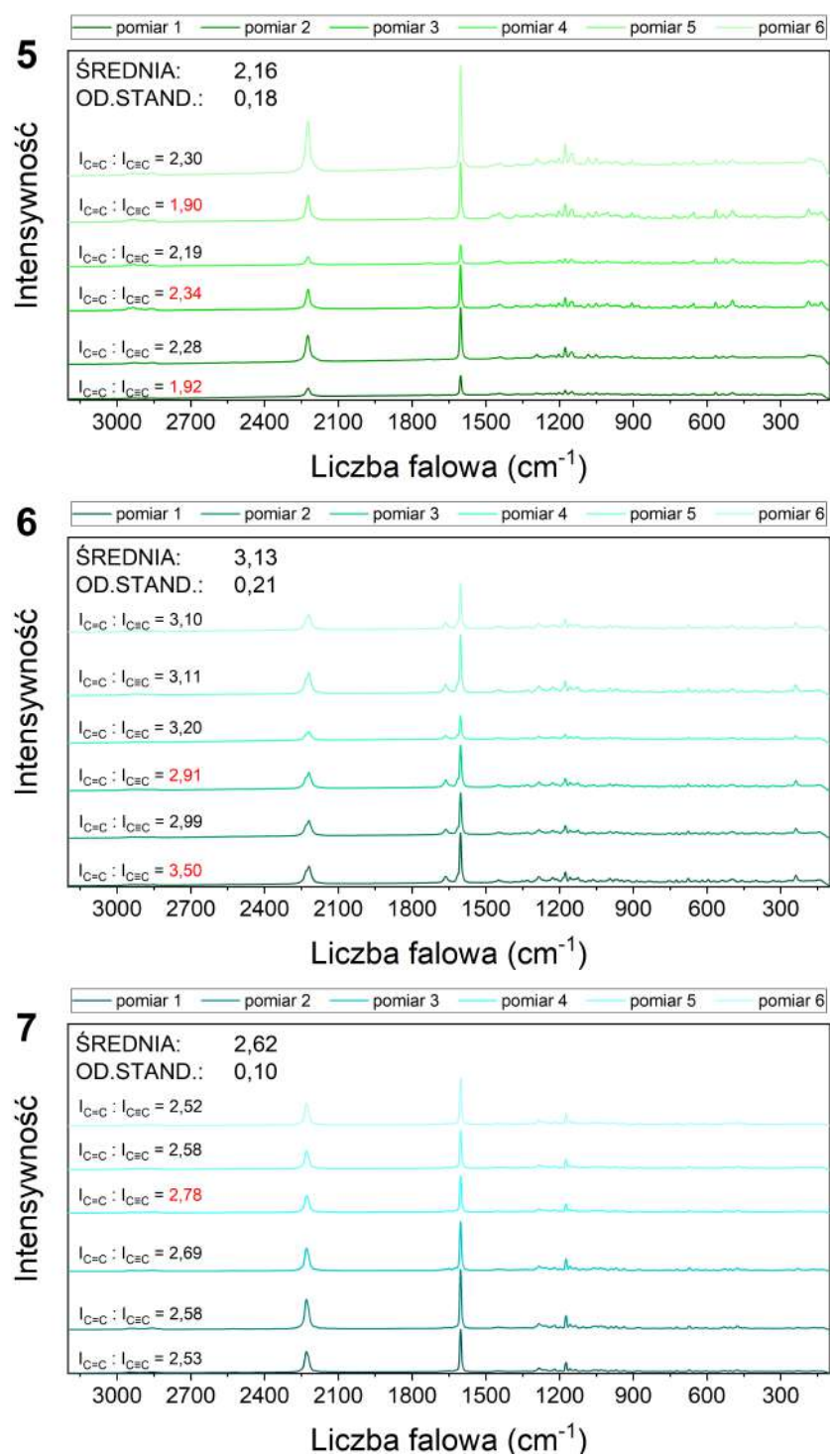


Rysunek 5.7: Wzory strukturalne cząsteczek żyroskopów molekularnych **5-7** oraz **5D-7D**

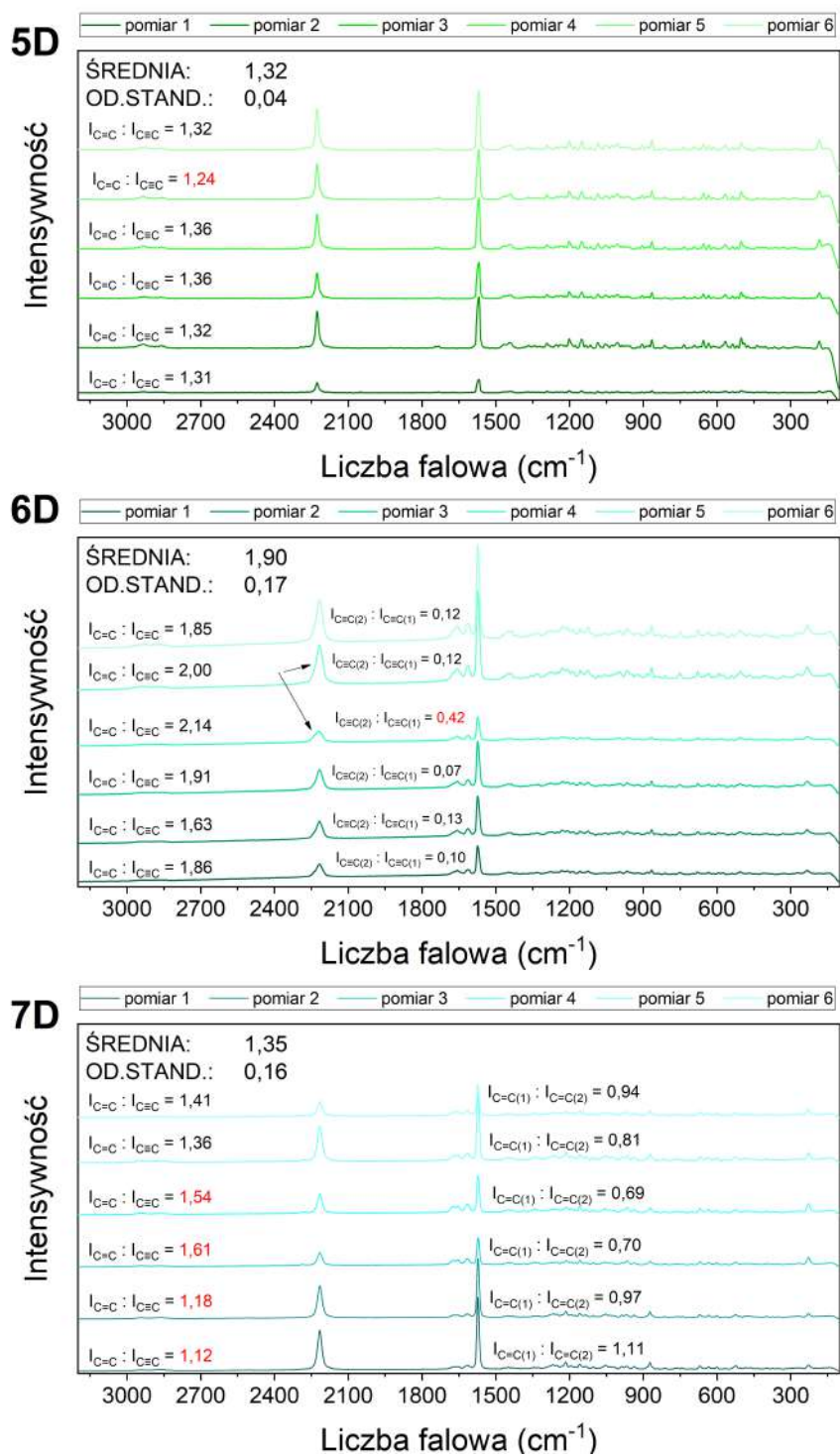
Funkcję rotatora w przypadku cząsteczek związków **5-7** stanowi ugrupowanie 1,4-dietynylofenylenowe, natomiast w przypadku cząsteczek związków **5D-7D** 1,4-dietynylofenylen- d_4 . Inaczej niż w przypadku poprzednio badanych związków, rotator i oś rotacji zostały wprowadzone w pozycji C17 statorów steroidowych. Próbkę rotorów molekularnych zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni (FT-IR-ATR) oraz spektroskopii wibracyjnego i elektronowego dichroizmu kołowego (VCD i ECD).

5.3.1 Charakteryzacja żyroskopów molekularnych **5-7**, oraz **5D-7D** metodami spektroskopii oscylacyjnej

W ramach wstępnej charakteryzacji związków wykonano pomiar widm Ramana próbek wszystkich sześciu badanych struktur w temperaturze pokojowej. Widma zbierano z kilku miejsc próbki, celem określenia jej jednorodności. Pomiary wykonano z użyciem parametrów podobnych jak w przypadku wcześniej badanych próbek (785 nm, 10 mW, 30 s, temp. pokojowa,



Wykres 5.16: Zestawienie pomiarów widm Ramana próbek żyroskopów molekularnych 5-7



Wykres 5.17: Zestawienie pomiarów widm Ramana próbek żyroskopów molekularnych **5D-7D**

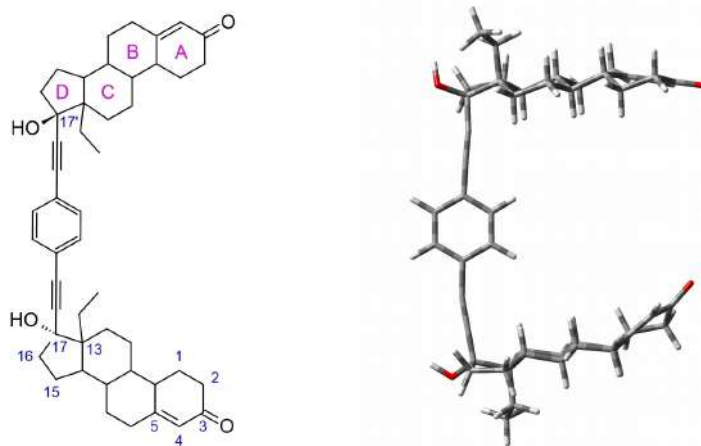
3200 - 100 cm^{-1}). Na wykresie 5.16 zestawiono widma zmierzone dla próbek **5-7**. Dla każdej próbki wykonano 6 pomiarów, wybierając miejsca o różnej morfologii powierzchni, z uwzględnieniem kilku różnych krystalitów. W każdym z widm wykonano dopasowanie funkcją mieszaną (krzywa Gaussa i Lorentza) dwóch najbardziej intensywnych pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C=C}$ (około 1600 cm^{-1}) oraz $\nu_{C\equiv C}$ (około 2220 cm^{-1}). W ten sposób wyznaczono intensywności obu pasm⁷ a następnie obliczono stosunek $I_{C=C} : I_{C\equiv C}$. Wyznaczone wartości zestawiono na wykresie. W lewym górnym narożniku każdego segmentu wykresu umieszczono również wartość średniego stosunku intensywności oraz odchylenia standardowego średniej arytmetycznej. Wartości zaznaczone na czerwono nie mieszczą się w przedziale $(\bar{x} - \sigma; \bar{x} + \sigma)$.

Na wykresie 5.17 przedstawiono widma charakterystyczne dla próbek **5D-7D**, które zostały poddane podobnej analizie. W przypadku próbki związku **6D** wykonano dodatkowo porównanie stosunku intensywności składowych pasma odpowiadającego rozciąganiu wiązań potrójnych CC — gdyż zauważono występowanie znacznych różnic w kształcie tego pasma w widmach zbieranych z różnych miejsc próbki. Podobną analizę zmian intensywności składowych, tym razem dla pasma odpowiadającego rozciąganiu wiązań podwójnych CC, wykonano w przypadku widm próbki związku **7D**. Dla obu tych próbek obserwujemy zarówno znaczną wartość odchylenia standardowego wartości stosunku $I_{C=C} : I_{C\equiv C}$, jak i wizualne różnice w kształcie pasm, co może świadczyć o krystaliczności obu próbek. W kontraście, w widmach związku **5D**, nie obserwujemy różnic w intensywnościach względnych, a wartość odchylenia jest minimalna.

Przypisanie pasm w widmach oscylacyjnych

Pomiary widm ramanowskich uzupełniono z użyciem komplementarnej techniki, jaką jest spektroskopia w podczerwieni (FT-IR-ATR). Pomiary widm IR wykonano przy pomocy spektrometru Bruker Equinox 55 FTIR wyposażonego w: przystawkę do rejestracji widm osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR) firmy Gateway, dzielnik wiązki KBr oraz detektor DTGS. Widma były rejestrowane w zakresie od 600 do 4000 cm^{-1} z rozdzielczością 2 cm^{-1} . W interpretacji widm (zarówno Ramana jak i IR-ATR) wykorzystano teoretyczne widma oscylacyjne, obliczone dla wyizolowanej cząsteczki żyroskopu molekularnego **7**, z wykorzystaniem metody DFT (B3LYP/6-31G(d)), w programie Gaussian [43]. W obliczeniach użyto modelu cząsteczki przedstawionego na rysunku 5.8 wygenerowanego na bazie danych strukturalnych wyznaczonych przez Santillan i in. [118]. W celu

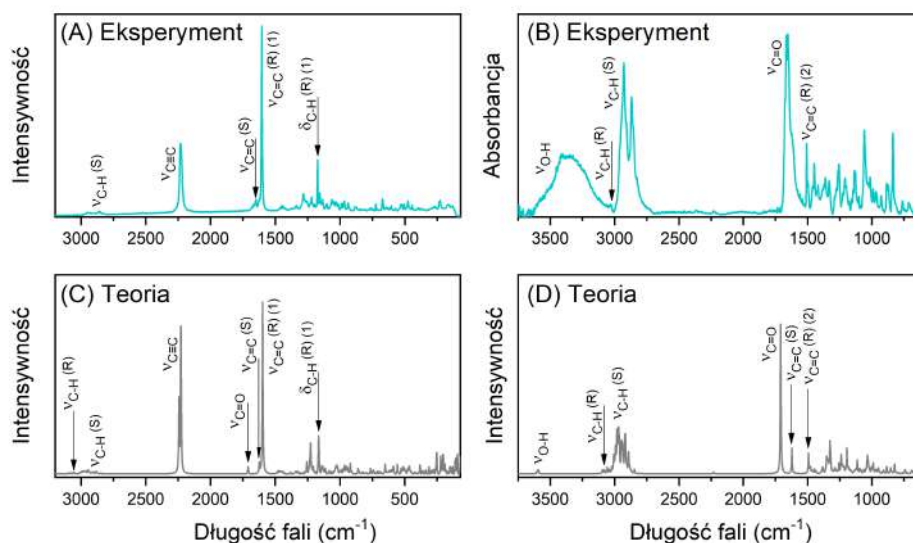
⁷ Analiza składowych pasm opisana zostanie w dalszej części pracy. W przypadku gdy pasmo miało złożoną strukturę, do obliczeń wybrano składową o najwyższej intensywności.



Rysunek 5.8: Wzór strukturalny (po lewej) oraz model cząsteczki **7** użyty w symulacji widm oscylacyjnych metodą DFT (B3LYP/6-31G(d)) (po prawej) [109]

wybrania cząsteczki do procesu optymalizacji przeprowadzono analizę danych strukturalnych przy użyciu programu krystalograficznego Olex2. Jako że częstotliwości wyznaczone z użyciem aproksymacji kwantowego oscylatora harmonicznego mają tendencję do posiadania wartości wyższych od ich eksperymentalnych odpowiedników (błąd systematyczny wynikający z tego, że rzeczywiste cząsteczki zachowują się jak oscylator anharmoniczny) wyniki zostały przemnożone przez czynnik skalujący wynoszący 0,9613 [131]. Należy zaznaczyć, że metoda ta nie jest idealna, i często niskie wartości liczb falowych nadal znacznie odbiegają od zmierzonych wartości eksperymentalnych [167]. W wyniku obliczeń wykonanych z użyciem programu Gaussian otrzymano położenia pasm w widmach oscylacyjnych oraz aktywność rozpraszania Ramana. Teoretyczna intensywność pasm ramanowskich została obliczona na ich podstawie [97, 152]. We wszystkich widmach teoretycznych przyjęto stałą szerokość połówkową pasma. Obliczenia wykonano przy założeniu temperatury wynoszącej 20°C i długości fali wzbudzającej równej 785 nm. Przypisanie pasm wykonano poprzez wizualną kontrolę poszczególnych modów przy pomocy programu GaussView 5 [30].

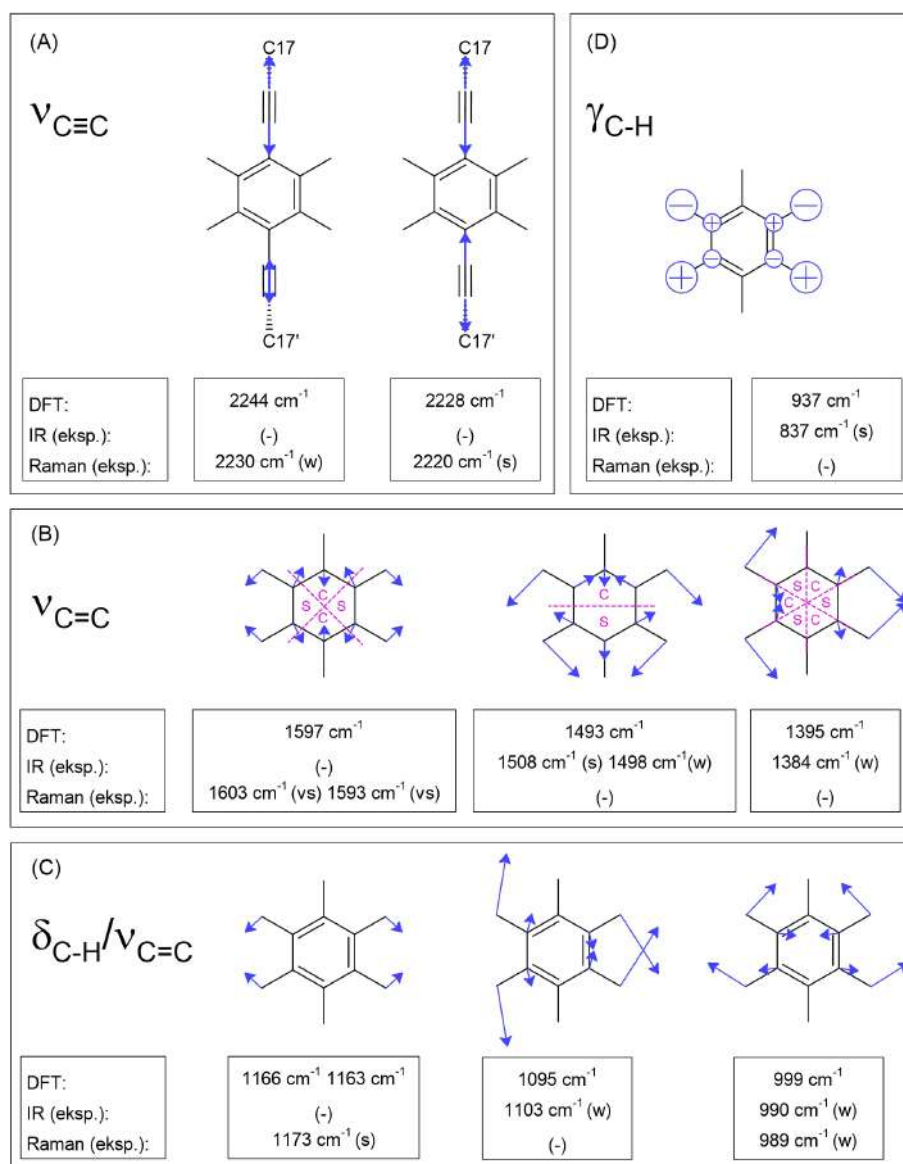
Na wykresie 5.18 zestawiono eksperymentalne i teoretyczne widma Ramana i IR związku **7**. Analiza składowych widma będzie prowadzona od najwyższych liczb falowych, w kierunku mniejszych, równocześnie w obu parach widm oscylacyjnych. Około 3300 cm^{-1} , w widmie IR obserwujemy szerokie pasmo odpowiadające rozciąganiu wiązań O-H grup hydroksylowych przyłączonych w pozycji C17 oraz C17'. W widmie teoretycznym obserwu-



Wykres 5.18: Eksperymentalne i teoretyczne widma Ramana (A,C) oraz IR (B,D) żyroskopu molekularnego **7**, (S - stator, R - rotator) [109]

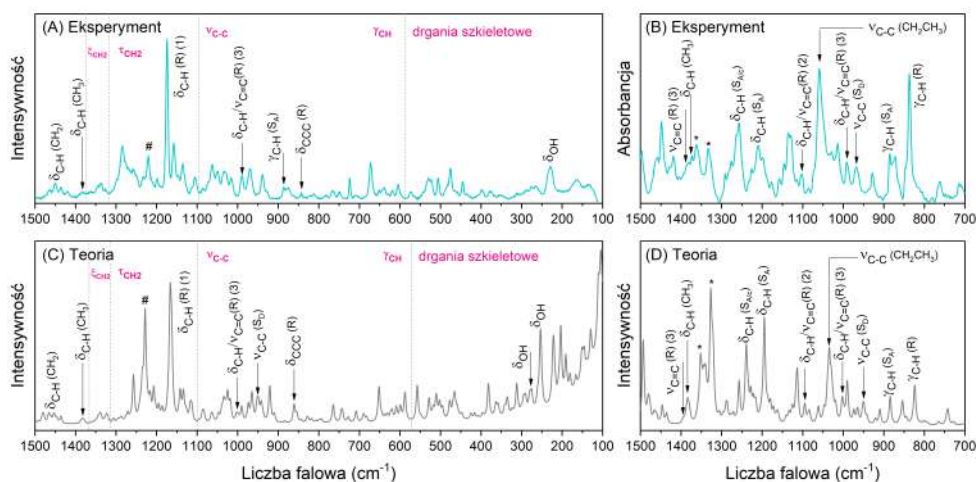
jemy w tym rejonie znacznie słabsze pasmo złożone z dwóch składowych (3603 cm^{-1} , 3592 cm^{-1}). Zarówno obniżenie liczby falowej, jak i poszerzenie pasma przy równoczesnym zwiększeniu jego intensywności świadczą o występowaniu wiązań wodorowych [86, str. 124]. Kolejną szeroką grupę pasm obserwujemy w zakresie $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Są to drgania rozciągające wiązań C-H, licznie obecnych w statorach, oraz mniej licznie (w postaci 4 wiązań) w rotatorze. Drgania grup CH rotatora powinny być obserwowane powyżej 3000 cm^{-1} . Słaby zarys pojedynczego pasma jest dostrzegalny jedynie w widmie Ramana, przekryty przez zboczne pasma odpowiadającego drganiu ν_{OH} . Jest to o tyle nietypowe, że zgodnie z analizą przeprowadzoną w rozdziale 3.3 mamy tu do czynienia z 4 niezależnymi drganiami, które zwykle dają obraz w postaci dwóch pasm aktywnych w widmie IR i pojedynczego pasma w widmie Ramana. Należy jednak podkreślić, że ze względu na małą liczbę atomów uczestniczących w oscylacji spodziewamy się tu niewielkiej intensywności pasm w porównaniu z intensywnością pasm odpowiadających drganiom ν_{CH} grup statorów. Przechodząc do tych właśnie, obserwujemy podwójne silne pasmo w widmie IR, i słabszą grupę pasm w widmie Ramana. Obliczenia są tu zgodne z literaturą, największą energią charakteryzują się drgania wiązań grup CH_3 , później CH_2 , a najniższą grup CH . Drgania symetryczne mają wyższą energię niż te zachodzące w antyfazie (naprzemiennie).

Na rysunku 5.9 (A) przedstawiono dwa drgania $\nu_{C\equiv C}$, których silną ak-



Rysunek 5.9: Drgania wykonywane przez grupę 1,4-dietynylofenylenową żyroskopu molekularnego **7**

tywność w widmie Ramana obserwujemy zarówno w widmie teoretycznym jak i eksperymentalnym. Kolejne pasmo przewidywane przez obliczenia teoretyczne odpowiada rozciąganiu wiązań podwójnych C=O (DFT: 1710 cm^{-1} , 1709 cm^{-1}), obserwujemy je w postaci silnego pasma położonego w widmie IR około 1650 cm^{-1} , złożonego z co najmniej czterech składowych (1677 cm^{-1} vs, 1666 cm^{-1} vs, 1653 cm^{-1} vs, 1622 cm^{-1} m/s). Poszerzenie pasma, obniżenie



Wykres 5.19: Eksperymentalne i teoretyczne widma Ramana (A,C) oraz IR (B,D) żyroskopu molekularnego **7** w zakresie poniżej 1500 cm^{-1} , (S - stator, R - rotator) [109]

energii i zwiększenie intensywności ponownie możemy powiązać z występowaniem wiązań wodorowych, w których uczestniczą grupy C=O statorów. W analogicznej pozycji obserwujemy również dwa bardzo słabe pasma w widmie Ramana (1666 i 1647 cm^{-1}).

Kolejnym drganiem statora przewidywanym przez obliczenia teoretyczne jest rozciąganie wiązań C(4)=C(5) (1622 cm^{-1}). Pasma to obserwujemy w eksperymentalnym widmie IR, jako wbudowane w zbocze grupy pasm odpowiadającej rozciąganiu wiązań C=O (1623 cm^{-1}), oraz w postaci słabszego pasma w widmie Ramana (1622 cm^{-1}).

Na panelu (B) rysunku 5.9 zestawiono drgania wiązań podwójnych rotatora 1,4-dietynylofenylenowego. W 1603 oraz 1593 cm^{-1} obserwujemy zbudowane z dwóch składowych pasmo odpowiadające drganiu ćwiartkowemu pierścienia (oznaczone na wykresie 5.18 $\nu_{C=C}(R)(1)$), bardzo silne w widmie Ramana. Z obliczeń wynika występowanie tylko jednej składowej drgania. Podobnie jest w przypadku drgania połówkowego pierścienia ($\nu_{C=C}(R)(2)$) zlokalizowanego w 1508 cm^{-1} (s) i 1498 cm^{-1} (w), w widmie IR. Jak pokazano w rozdziale 3.3 oba te drgania są w rzeczywistości drganiami zdegenerowanymi. Drganie sekstantowe pierścienia ($\nu_{C=C}(R)(3)$) obserwujemy w postaci słabego pasma w widmie IR, położonego ok. 1390 cm^{-1} .

Ze względu na znaczną liczbę pasm znajdujących się poniżej 1500 cm^{-1} obszar ten został powiększony i przedstawiony, wraz z symbolicznym opisem

odpowiednich drgań, na wykresie 5.19. Około 1450 cm^{-1} , w obu widmach oscylacyjnych, obserwujemy grupę pasm, w której przeważają drgania nożycowe δ_{CH_2} . W 1384 cm^{-1} obserwujemy pasmo, którego główną składową jest drganie deformacyjne „parasolowe” (ang. *umbrella mode*) grupy CH_3 znajdującej się na zakończeniu grup etylowych. Poniżej 1380 cm^{-1} dominują sprzężone drgania wachlarzowe różnych grup statorów. W tym obszarze warto zwrócić uwagę na dwa drgania, oznaczone na wykresie 5.19 symbolem (*). W drganiach tych uczestniczą zarówno atomy węgla pierścienia D statorów, jak i grupa hydroksylowa wprowadzona w pozycji C17. Poniżej 1330 cm^{-1} dominują sprzężone drgania skręcające grup CH_2 i CH statorów. Około 1220 cm^{-1} obserwujemy w widmie Ramana pasmo oznaczone symbolem (#), które odpowiada sprzężonemu drganiu pierścienia rotatora oraz pierścienia D statora, z silnym udziałem zginania wiązania O-H grupy hydroksylowej. W 1258 oraz 1211 cm^{-1} , w widmie IR obserwujemy pasma o średniej intensywności, które można przypisać do drgań deformacyjnych, w których uczestniczą grupy CH pierścienia A i C statora. Silne pasmo położone w 1173 cm^{-1} w widmie Ramana odpowiada pierwszemu drganiu deformacyjnemu pierścienia rotatora, przedstawionemu w panelu (C), na rysunku 5.9 ($\delta_{C-H}(R)(1)$). Kolejne drgania deformacyjne pierścienia obserwujemy w widmie IR, w postaci dwóch słabych pasm położonych około 1103 cm^{-1} oraz 1042 cm^{-1} . Oba te pasma położone są w obszarze zdominowanym przez rozciąganie wiązań C-C pierścieni statorów (ν_{C-C} , ν_{CCC}). W tym zakresie obserwujemy jedno pasmo w widmie IR o dużej intensywności (1059 cm^{-1}) odpowiadające rozciąganiu wiązania C-C w grupie etylowej podstawionej w pozycji C13 steroidu. Poza nim wyraźny wkład od pojedynczego drgania ma również drganie położone ok. 970 cm^{-1} (rozciąganie wiązania C(15)-C(16), w pierścieniu D statorów).

Poniżej 900 cm^{-1} obserwujemy dominację sprzężonych drgań deformacyjnych pierścieni statorów. Wśród tych drgań wyraźny wkład pochodzący od pojedynczego drgania ma położone ok. 870 cm^{-1} pasmo odpowiadające drganiu wiązania C(4)-H, zachodzące prostopadle do płaszczyzny pierścienia. W 842 cm^{-1} , w widmie Ramana, obserwujemy drganie oddychające pierścienia (ang. *breathing mode*). Ostatnim silnym pasmem zarejestrowanym w widmie IR jest położone w 837 cm^{-1} drganie deformacyjne pierścienia rotatora ($\gamma_{CH}(R)$).

Poniżej 600 cm^{-1} dominują skomplikowane drgania całej molekuly, określane jako drgania szkieletowe. W tym obszarze nie dysponujemy eksperymentalnym widmem IR, równocześnie pasma w widmie Ramana charakteryzują się tu niewielką intensywnością. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi około 275 oraz 252 cm^{-1} powinniśmy obserwować pasma odpowiadające zginaniu grupy hydroksylowej. W widmie eksperymentalnym obserwujemy stosunkowo szerokie pasmo o średniej/niskiej intensywności ok. 227 cm^{-1} . Po-

nownie, przesunięcie i poszerzenie pasma, może być związane z obecnością wiązań wodorowych.

Analiza wpływu deuterowania na położenie pasm w widmach Ramana i FT-IR-ATR

Mając wykonane przypisanie pasm, możemy przejść do analizy porównawczej widm Ramana i FT-IR-ATR związków o rotatorze w postaci ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowego oraz 1,4-dietynylofenylenowego-d4. Spodziewamy się występowania przesunięć pasm, wynikających ze zmiany masy oscylatora (tzw. efekt izotopowy). Korzystając z równania kwantowego oscylatora harmonicznego, możemy wyznaczyć energię danej oscylacji cząsteczki, przy założeniu, że znana jest stała siłowa wiązania (k) oraz masa zredukowana układu (μ):

$$E = h \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.2)$$

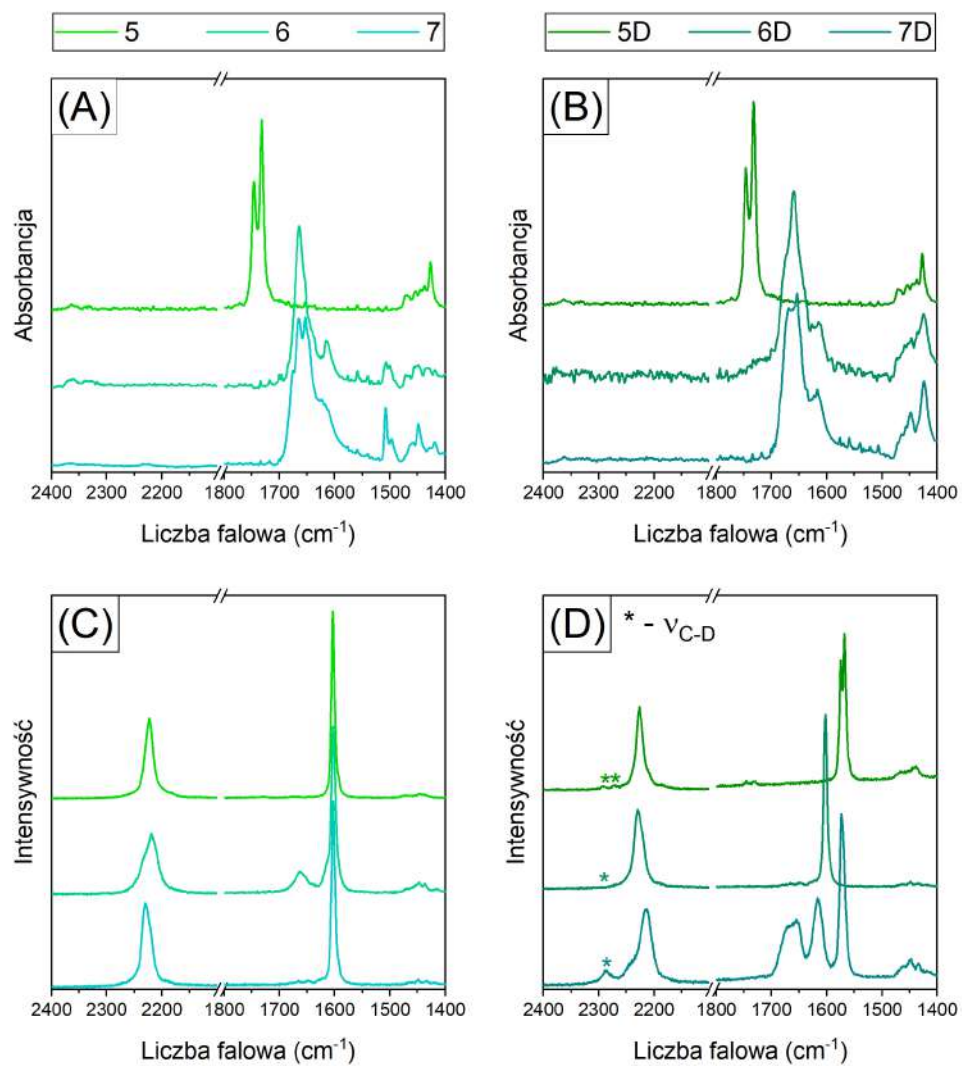
Jako że liczba falowa jest odwrotnością długości fali, jest ona proporcjonalna do częstotliwości i energii drgania. Aby więc obliczyć względne przesunięcie pasma, rozumiane jako stosunek położenia pasma w widmie związku deuterowanego do położenia pasma w widmie związku niedeuterowanego, wystarczy obliczyć stosunek energii odpowiednich oscylatorów harmonicznym. Podstawienie deuterem nie ma wpływu na stałą siłową wiązania, a jedynie na masę zredukowaną. Ostatecznie więc położenie pasma jest proporcjonalne do pierwiastka z odwrotności masy zredukowanej.

$$\frac{\nu_{CD}}{\nu_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}} = \sqrt{\frac{\frac{m_C \cdot m_H}{m_C + m_H}}{\frac{m_C \cdot m_D}{m_C + m_D}}} = 0,734 \quad (5.3)$$

Oznacza to, że jeżeli w widmie żyroskopu molekularnego rejestrowaliśmy pasmo odpowiadające drganiu ν_{CH} około 3100 cm^{-1} to w widmie deuterowanego analogu tego związku pasmo ν_{CD} powinno występować około $3100 \text{ cm}^{-1} \cdot 0,734 = 2275 \text{ cm}^{-1}$.⁸ I rzeczywiście w widmach żyroskopów molekularnych **5D-7D** obserwujemy słabe pasmo położone w 2291 cm^{-1} i 2270 cm^{-1} w widmie Ramana żyroskopu molekularnego **5D**, w 2289 cm^{-1} w widmie żyroskopu **6D**, oraz w 2287 cm^{-1} , w widmie żyroskopu **7D**.

Obserwujemy również inne przesunięcia pasm, częściowo omówione podczas porównywania widm próbek związków **3** i **3D**. W widmach związków

⁸Zgodnie z literaturą pasma odpowiadające drganiu ν_{CH} pierścienia aromatycznego występują w zakresie $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ [86, str. 89].



Wykres 5.20: Widma IR (A,B) i Ramana (C,D) zarejestrowane dla próbek związków **5-7** oraz **5D-7D**, w zakresie spektralnym od 2400 cm⁻¹ do 1400 cm⁻¹ (intensywność pasm została znormalizowana względem intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$, a absorbancja względem pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=O}$) [109]

Tabela 5.4: Przypisanie pasm występujących w widmach oscylacyjnych związków **5-7** oraz **5D-7D** w zakresie 2300-1400 cm^{-1} [109]

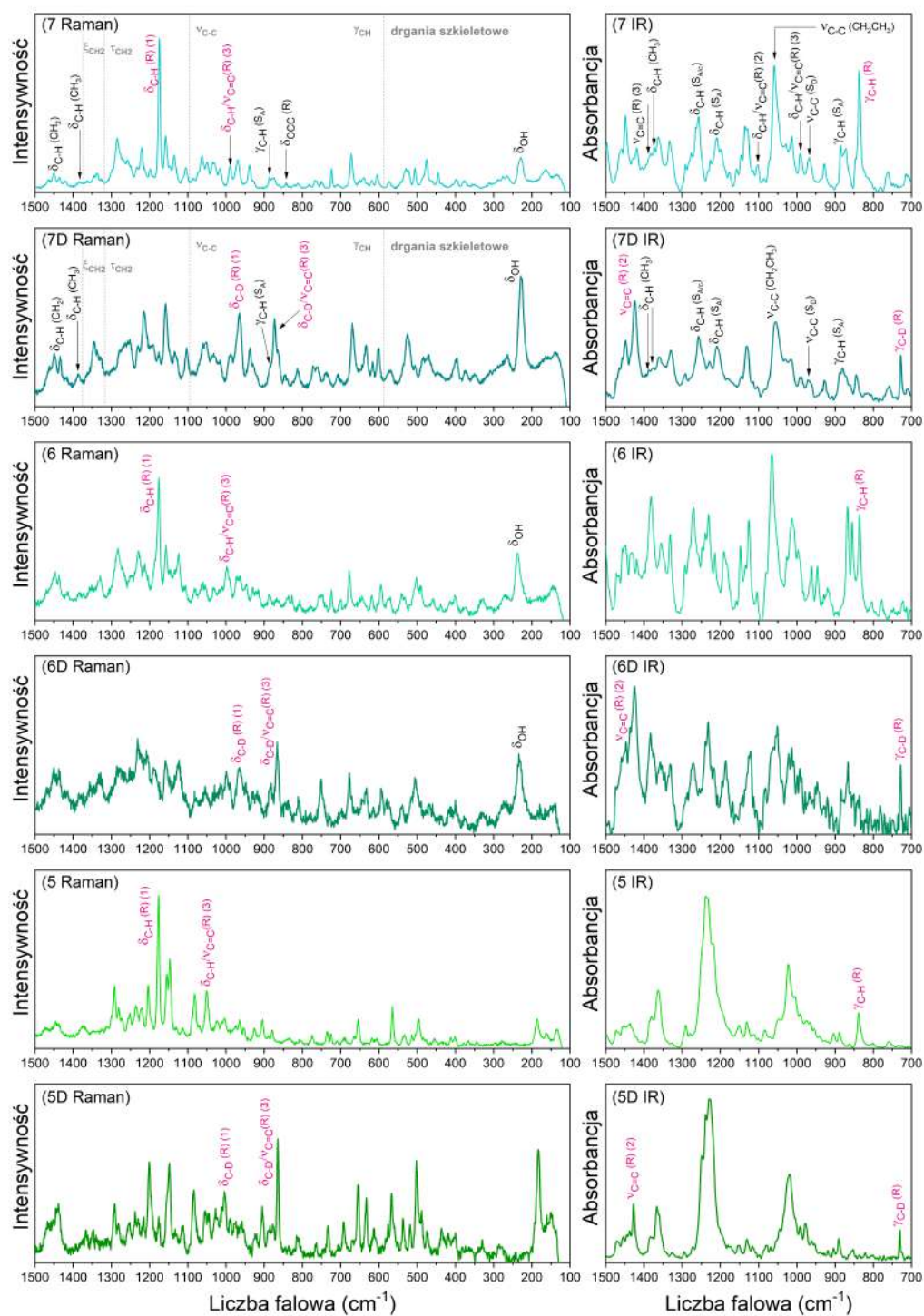
5		6		7		Przypisanie
Raman	IR-ATR	Raman	IR-ATR	Raman	IR-ATR	R - rotator ; S - stator
cm^{-1}						-
2223 s		2234 m 2219 s		2230 w 2220 s		$\nu_{C\equiv C}$
1746 w 1727 w	1746 m 1729 s					$\nu_{C=O}$ (S)
		1662 m	1684 w 1665 s 1656 s 1639 m	1683 w 1666 w 1647w	1677 s 1666 s 1653 s	$\nu_{C=O}$ (S)
		1614 m	1613 m	1623 w	1622 m	$\nu_{C=C}$ (S)
1603 s 1596 w	1507 w 1497 w	1603 s 1597 m	1508 w 1500 w	1603 s 1593 s	1508 s 1498 w	$\nu_{C=C}$ (R)
5D		6D		7D		Przypisanie
Raman	IR-ATR	Raman	IR-ATR	Raman	IR-ATR	R - rotator ; S - stator
cm^{-1}						-
2291 w 2270 w		2289 w		2287 w		ν_{CD} (R)
2226 s 2210 w		2240 w 2216 s		2243 w 2215 s		$\nu_{C\equiv C}$
1744 w 1731 w	1746 s 1732 s					$\nu_{C=O}$ (S)
		1674 w 1654 m	1673 s 1659 v 1654 m 1623 w	1672 s 1653 s	1671 s 1653 s	$\nu_{C=O}$ (S)
		1613 m	1611 m	1616 s	1617 s	$\nu_{C=C}$ (S)
1575 s 1568 s 1559 w	1426 m	1574 s 1567 s	1424 m	1574 s 1570 s	1424 s	$\nu_{C=C}$ (R)

deuterowanych przesunięciu w stronę niższych liczb falowych ulegają pasma odpowiadające drganiom pierścienia. Przesunięcie obserwujemy zarówno dla drgania ćwiartkowego (widmo Ramana, wykres 5.20 (C, D)), jak i dla drgania połówkowego, obserwowanego w widmie IR (wykres 5.20 (A, B)). Dokładne wartości zmian położenia pasm zestawiono w tabeli 5.4. Podobne przesunięcie, lecz o mniejszej amplitudzie⁹, obserwujemy w przypadku pasma odpowiadającego rozciąganiu wiązań potrójnych w osi rotora ($\nu_{C\equiv C}$). Poza związkiem **5**, pasmo to, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, złożone jest z dwóch składowych (w przypadku rotora **5**, składowe mogą być nierozdzielone, lub druga składowa może być nieaktywna w widmie Ramana). W widmie związków deuterowanych **6D** i **7D** obserwujemy silniejsze rozdzielanie składowych pasma. Główna składowa ulega przesunięciu w stronę niższych liczb falowych, a słabsza w stronę przeciwną. W widmie związku **5D** również obserwujemy separację składowych pasma, przy czym główna składowa przesuwa się w stronę wyższych liczb falowych.

Obserwowane różnice w przesunięciach mogą być rezultatem zwiększenia masy rotatora, co skutkuje zwiększeniem jego momentu bezwładności, którego efektem jest większe odkształcenie rotującego pierścienia. Pierścień ulega spłaszczeniu w kierunku osi obrotu, co z kolei prowadzi do wydłużenia wiązań $C \equiv C$ budujących oś rotatora. Obserwujemy to w postaci obniżenia stałej siłowej wiązania, co, zgodnie z równaniem 5.2, prowadzi do obniżenia energii oraz częstotliwości oscylacji. W efekcie obserwujemy pasmo położone przy względnie niższej liczbie falowej. Skoro w przypadku żyroskopu molekularnego **5D** obserwujemy przesunięcie w przeciwną stronę, musi tam zachodzić dodatkowe zjawisko nakładające się na opisany efekt inercyjny. Z powodu obecności dużych grup acetylowych w pobliżu pierścienia rotacyjnego możemy oczekiwać wystąpienia pewnej zawady sterycznej, powodującej obniżenie częstotliwości rotacji, lub jej zahamowanie. W efekcie odkształcenie pierścienia będzie mniejsze, przez co względna długość wiązania $C \equiv C$ będzie mniejsza. Przeprowadzając analogiczne rozumowanie do powyższego, powinno to skutkować zwiększeniem liczby falowej odpowiadającej położeniu maksimum pasma w widmie Ramana rotora **5D**.

Dodatkowo w widmie Ramana związków deuterowanych **6D** i **7D** obserwujemy wyraźne zwiększenie aktywności pasm, szczególnie tych odpowiadających drganiom: $\nu_{C=O}$ oraz $\nu_{C=C}$ (S). Wzrost intensywności drgań $C=O$ w widmach Ramana, może być spowodowany opisanymi zmianami w dynamice obrotowej rotatora i ich wpływem na α, β -nienasycone grupy karbonyłowe obecne w satorach.

⁹Przez amplitudę przesunięcia autorka ma na myśli stosunek bezwzględnej wartości przesunięcia do położenia pasma w widmie związku niedeuterowanego.



Wykres 5.21: Widma IR i Ramana zarejestrowane dla próbek związków **5-7** oraz **5D-7D**, w zakresie spektralnym poniżej 1500 cm⁻¹

Na wykresie 5.21 zestawiono widma Ramana i FT-IR-ATR związków **5-7** oraz **5D-7D** w zakresie spektralnym poniżej 1500 cm^{-1} . Na wykresy naniesiono wcześniej wykonane przypisanie pasm. Kolorem różowym zaznaczono pasma, których położenie ulega przesunięciu w odpowiednich parach widm żyroskopów molekularnych. Obserwujemy przesunięcia 3 pasm:

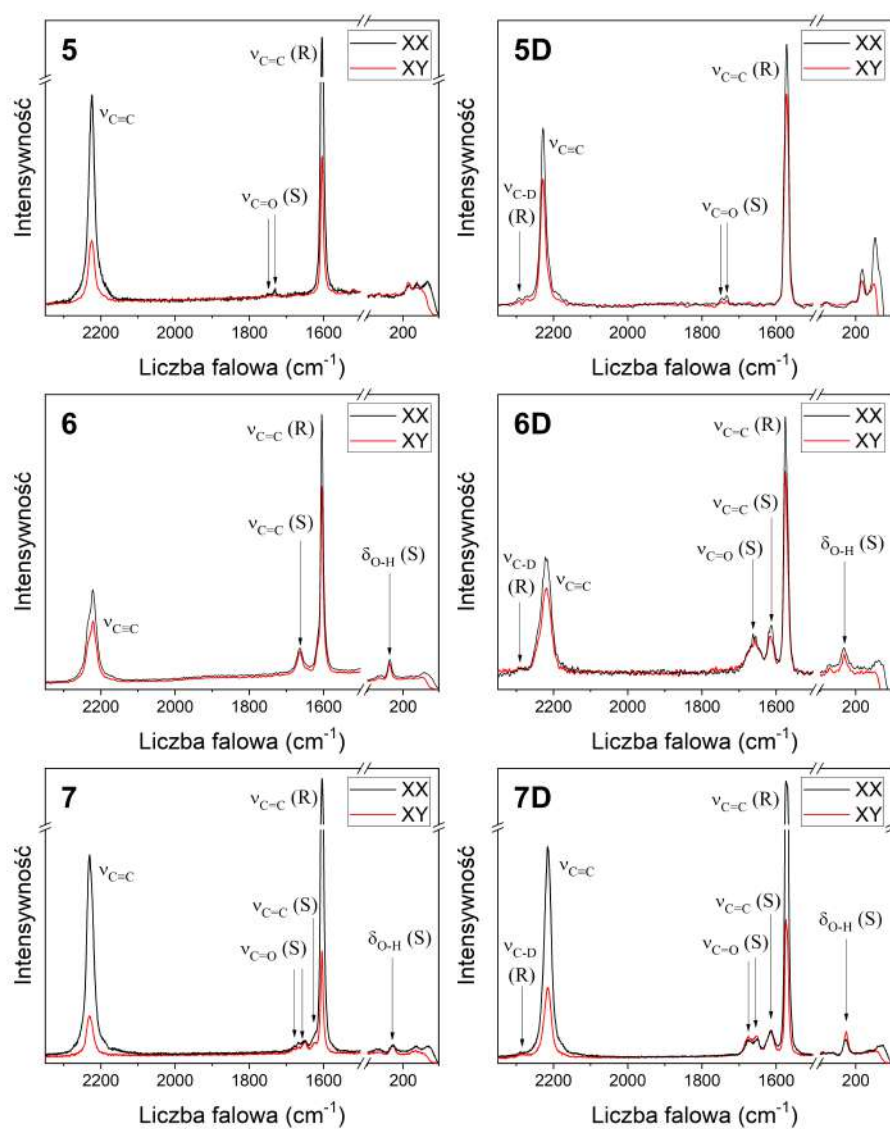
- δ_{C-H} (R) (1) $\rightarrow$ δ_{C-D} (R) (1):
 5: $1177\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 5D: 1004 cm^{-1} ,
 6: $1176\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 6D: 965 cm^{-1} ,
 7: $1173\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 7D: 965 cm^{-1} .
- $\delta_{C-H}/\nu_{C=C}$ (R) (3) $\rightarrow$ $\delta_{C-D}/\nu_{C=C}$ (R) (3):
 5: $1050\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 5D: 865 cm^{-1} ,
 6: $998\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 6D: 866 cm^{-1} ,
 7: $989\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 7D: 873 cm^{-1} .
- γ_{C-H} (R) $\rightarrow$ γ_{C-D} (R):
 5: $838\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 5D: 730 cm^{-1} ,
 6: $836\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 6D: 728 cm^{-1} ,
 7: $837\text{ cm}^{-1} \rightarrow$ 7D: 728 cm^{-1} .

Oprócz tego w widmach Ramana rotorów **5-7** obserwujemy pasmo położone około 720 cm^{-1} , które nie jest obecne w widmach Ramana związków deuterowanych. W widmach związków deuterowanych obserwujemy jedno lub dwa dodatkowe pasma położone ok. 640 cm^{-1} i 480 cm^{-1} . Porównując widma IR związków **7** i **7D** możemy również zauważyć zanik pasma położonego ok. 1150 cm^{-1} . Dodatkowo, w widmach Ramana związków deuterowanych **6D** i **7D** można zauważyć zwiększenie aktywności drgania odpowiadającego zginaniu wiązania O-H grupy hydroksylowej. W widmie Ramana związku **5D**, poniżej 200 cm^{-1} również obserwujemy pasmo o zwiększonej intensywności.

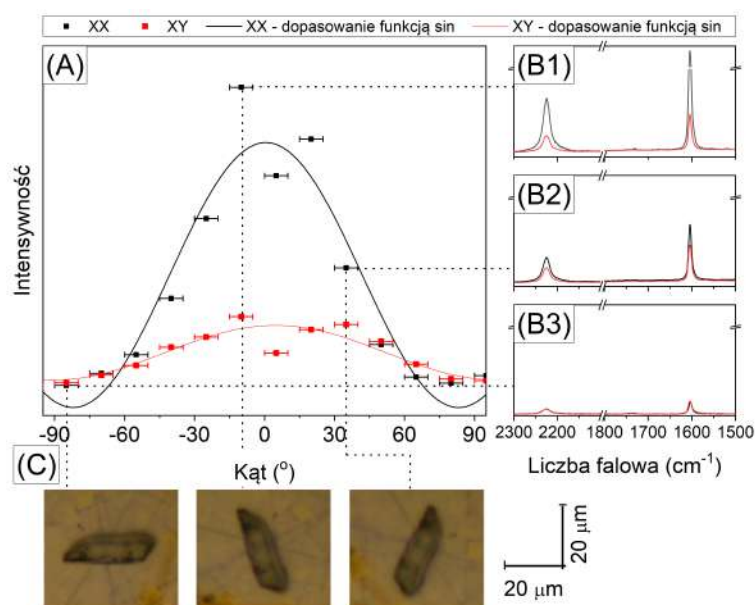
Podsumowując, w widmach oscylacyjnych związków deuterowanych obserwujemy trzy rodzaje zmian. Przesunięcia pasm związanych z drganiami grup C-H rotatora, wynikające bezpośrednio z efektu izotopowego. Przesunięcia pasm odpowiadających drganiom rotatora i osi rotacji. I w końcu, zwiększenie aktywności ramanowskiej pasm związanych z funkcjonalizacją pierścieni statorów (grupą hydroksylową, grupą karbonylową oraz wiązaniem C=C obecnym w pierścieniu A steroidów).

Analiza spolaryzowanych widm Ramana

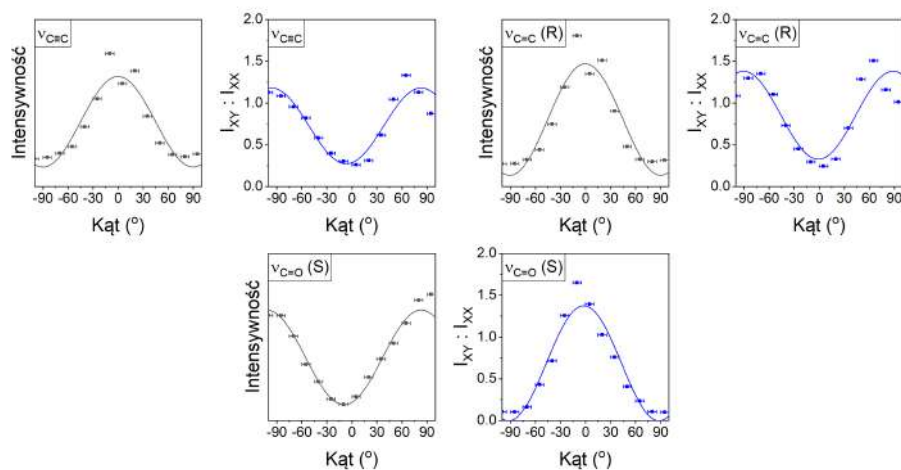
Jako że wcześniej wskazane różnice we wzajemnych intensywnościach pasm mogą świadczyć o krystaliczności próbek, pomiary uzupełniono, reje-



Wykres 5.22: Spolaryzowane widma Ramana zarejestrowane dla próbek związków **5-7** oraz **5D-7D** (S - stator, R-rotator) [109]



Wykres 5.23: Żyroskop molekularny **5** drganie $\nu_{C\equiv C}$ (A) zmiana intensywności pasma w widmach spolaryzowanych wraz z kątem obrotu próbki (B) widma spolaryzowane zarejestrowane dla różnych kątów obrotu krystalitu, (C) położenie krystalitu [109]

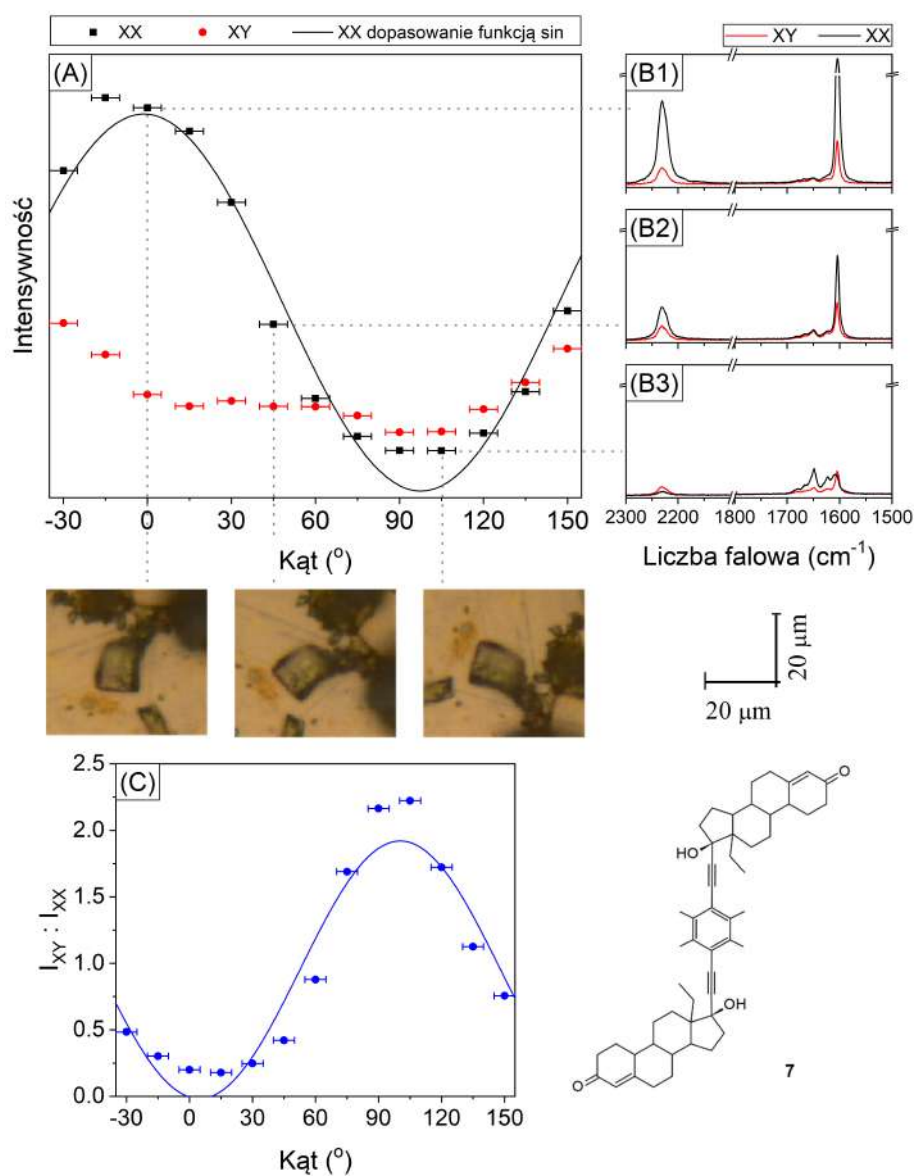


Wykres 5.24: Zmiana intensywności wybranych pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunku intensywności pasm w wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego **5**, oznaczenia: S - stator, R-rotator

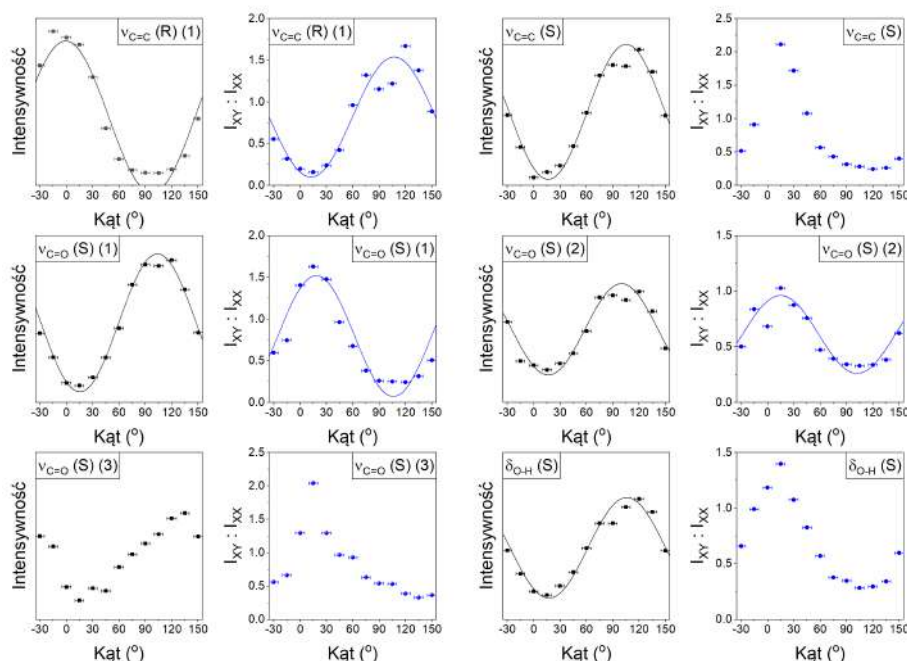
strując spolaryzowane widma Ramana, które zestawiono na wykresie 5.22. Obserwacja morfologii krystalitów wszystkich próbek pod mikroskopem optycznym pozwoliła na wybranie tych do dalszej charakterystyki spektroskopowej. Próbki rotorów **5**, **7** oraz **7D** posiadały dobrze ukształtowane krystality o rozmiarach od kilku μm , w przypadku żyroskopu molekularnego **5**, do kilkuset μm , w przypadku rotora **7D**. W przypadku rotora **5D** wykonane pomiary próbne nie wykazały występowania periodycznych zmian w intensywnościach pasm wraz ze zmianą kąta obrotu próbki, co jest zgodne z wcześniej wykonaną analizą pomiarów statystycznych. Rotory **6** i **6D** występują w postaci bardzo drobnego proszku, z cząstkami o rozmiarach wyraźnie poniżej mikrometra.

Na wykresie 5.23 zestawiono: (A) przebieg zmian intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w widmie żyroskopu molekularnego **5**, (B1-3) widma zarejestrowane dla wybranych kątów, oraz (C) odpowiadające im położenia krystalitu. Na wykresie 5.23 (A) obserwujemy sinusoidalny przebieg zmian intensywności zarówno w polaryzacji XX jak i XY. Położenie maksimum intensywności jest minimalnie przesunięte (o ok. 5°). Na prawym panelu obserwujemy spolaryzowane widma Ramana, gdzie wyraźnie widzimy wygaszanie pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań podwójnych i potrójnych CC wraz ze wzrostem kąta w zakresie od 0 do 90° . Na wykresie 5.24 widzimy przebieg zmian intensywności oraz zmianę stosunku intensywności $I_{XY} : I_{XX}$ wraz ze zmianą kąta obrotu próbki dla wybranych drgań rotora **5**. W przypadku drgania $\nu_{C\equiv C}$ maksimum intensywności w polaryzacji XX jest przesunięte o około 7° w stosunku do minimum stosunku intensywności. Przesunięcia nie obserwujemy w przypadku zależności wykreślonych dla drgania $\nu_{C=C}$. Przebieg zależności dla obu drgań jest analogiczny. Odwrotną zależność obserwujemy dla drgania $\nu_{C=O}$ statora. Różnice te wynikają z ułożenia poszczególnych wiązań w stosunku do płaszczyzny obserwacji, podobnie jak opisywano to wcześniej dla związku **1**. Uzyskane wyniki sugerują, że grupy -OAc, podstawione w pozycji: C3, C3', C17, C17' znajdują się w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny, w której znajdują się oś rotacji i rotator.

Na wykresie 5.25 (A) przedstawiono analizę zmian intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ wraz ze zmianą kąta obrotu krystalitu, w widmie żyroskopu molekularnego **7**. Oś pozioma została przeskalowana tak, by maksimum intensywności w polaryzacji równoległej (XX) przypadało na kąt 0° . Przebieg zmian w polaryzacji XX ma charakter sinusoidalny, okres zmienności funkcji dopasowania to $198 \pm 4^\circ$. Pozostałe wartości parametrów dopasowania funkcji przedstawionych na wykresie 5.25 (A) oraz (C) zestawiono w tabeli B6 zamieszczonej w dodatku do pracy. Na panelu B wykresu przedstawiono widma odpowiadające trzem kątom obrotu krystalitu: 0° , 45° oraz 105° . Wyraźnie obserwujemy tu wygaszanie pasma odpowiadają-



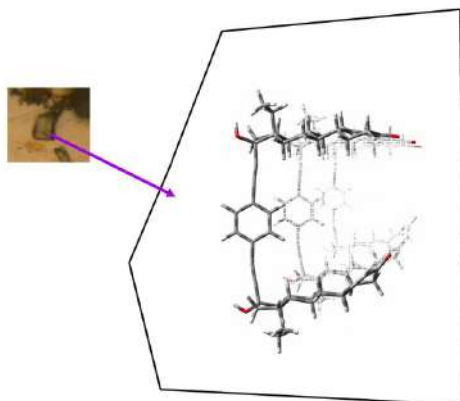
Wykres 5.25: Żyroskop molekularny **7** drganie $\nu_{C\equiv C}$ (A) zmiana intensywności pasma w widmach spolaryzowanych wraz ze zmianą kąta obrotu próbki (B) widma spolaryzowane zarejestrowane dla różnych kątów obrotu krystalitu, (C) stosunek intensywności pasma we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach [109]



Wykres 5.26: Zmiana intensywności pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunek intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego **7**; S - stator, R - rotator

cego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ wraz ze wzrostem wartości kąta obrotu próbki. Charakter przebiegu zmian intensywności pasma w polaryzacji prostopadłej (XY) jest skomplikowany, a jego przybliżenie funkcją sinus nie powiodło się ($R^2=0,76$). Celem ostatecznego potwierdzenia krystaliczności próbki wyznaczono stosunek intensywności pasma w obu polaryzacjach (wykres 5.25 (C)). Przebieg zmienności wykreślonej zależności jest wyraźnie sinusoidalny. Okres funkcji wynosi $191 \pm 6^\circ$. Minimum funkcji ulega przesunięciu w stosunku do maksimum obserwowanego dla zmian intensywności w polaryzacji XX, o 5° .

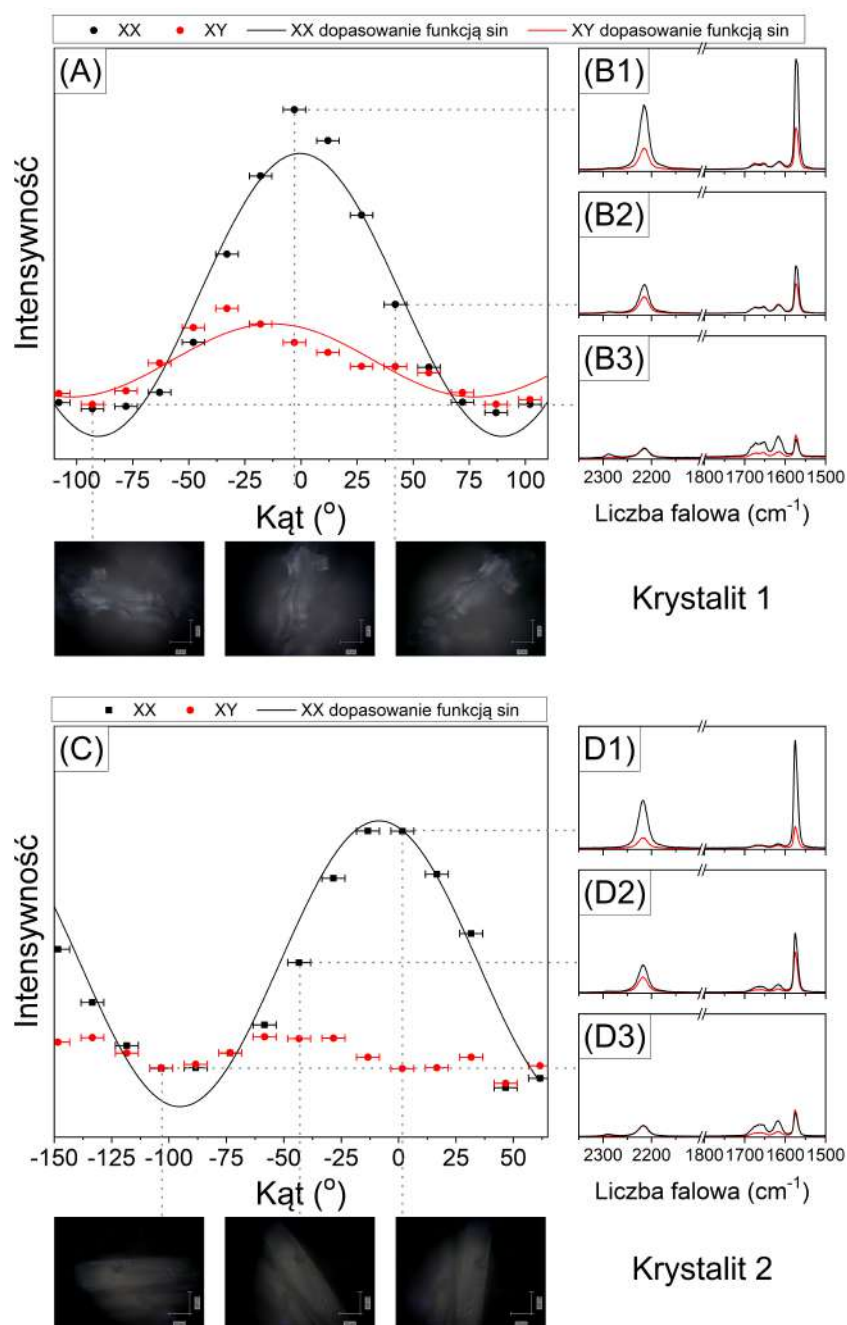
Na wykresie 5.26 zestawiono przebiegi zmian intensywności pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań podwójnych w pierścieniu rotatora oraz różnych drgań odpowiadających grupom funkcyjnym statorów. Dla wszystkich wykreślonych zależności przeprowadzono próby dopasowania funkcją okresową. W przypadku gdy współczynnik determinacji był mniejszy niż 0,8, aproksymacja nie została uwzględniona na wykresie. Przebieg zmian kątowych intensywności w przypadku drgania $\nu_{C=C}$ rotatora jest analogiczny do wcześniej przedstawionego przebiegu dla drgania $\nu_{C\equiv C}$. Ponownie obserwu-



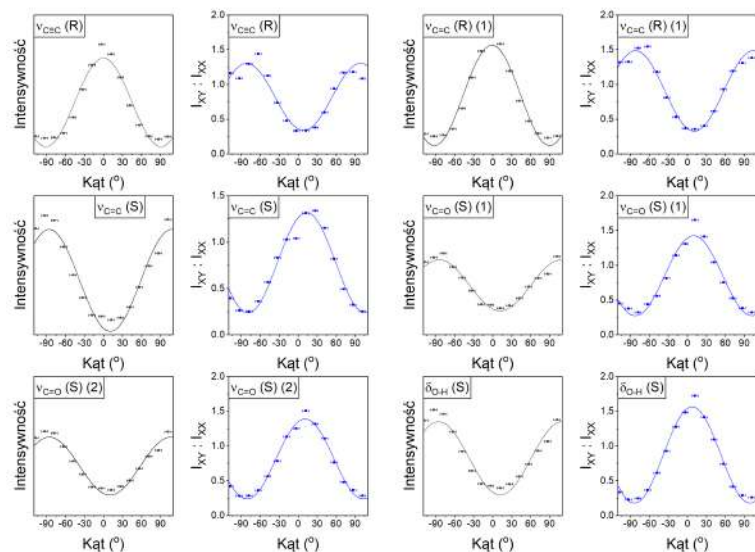
Rysunek 5.10: Potencjalne ułożenie cząsteczek w krystalicie żyroskopu molekularnego **7**

jemy przesunięcie minimum stosunku intensywności w porównaniu do maksimum w polaryzacji równoległej — tym razem różnica wynosi $12,5^\circ$ (równocześnie położenie maksimów pokrywa się gdy porównujemy zależność wykreśloną dla drgania $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$). Przebieg jest jednak odmienny dla drgań związanych z wiązaniami statorów. Wszystkie wyznaczone zależności mają podobny okres, wynoszący około 180° , i jest to ostatnie podobieństwo dla przebiegów wykreślonych dla dwóch poprzednio omawianych drgań. Wyniki dla wszystkich analizowanych drgań statora są zbieżne, dlatego wykonano porównanie tylko pomiędzy zależnościami wykreślonymi dla drgań $\nu_{C=C}$ rotatora oraz $\nu_{C=O}$ (1) statora. W tym drugim, maksimum intensywności w polaryzacji XX przypada w ok. 104° . Można więc spodziewać się odwróconego przebiegu (maksimum w zależności wykreślonej dla jednego drgania pokrywa się z minimum w zależności drgania drugiego). Jednak nie to obserwujemy. Tak jak maksimum w zależności wykreślonej dla drgania $\nu_{C=C}$ rotatora położone było około 0° tak minimum w zależności wykreślonej dla drgania $\nu_{C=O}$ (1) statora położone jest w około 15° . Równocześnie dla drgań związanych ze statorami nie obserwujemy przesunięcia pomiędzy maksimum intensywności obserwowanym dla polaryzacji XX a minimum stosunku intensywności obserwowanych dla polaryzacji wzajemnie prostopadłych. Na podstawie przedstawionych wyników można przypuszczać, że w badanym krystalicie statory są ułożone prostopadle do rotatora (wniosek ten jest zgodny z danymi strukturalnymi [118]), tak, że rzut cząsteczki na płaszczyznę obserwacji pokrywa się z tym przedstawionym na rysunku 5.10.

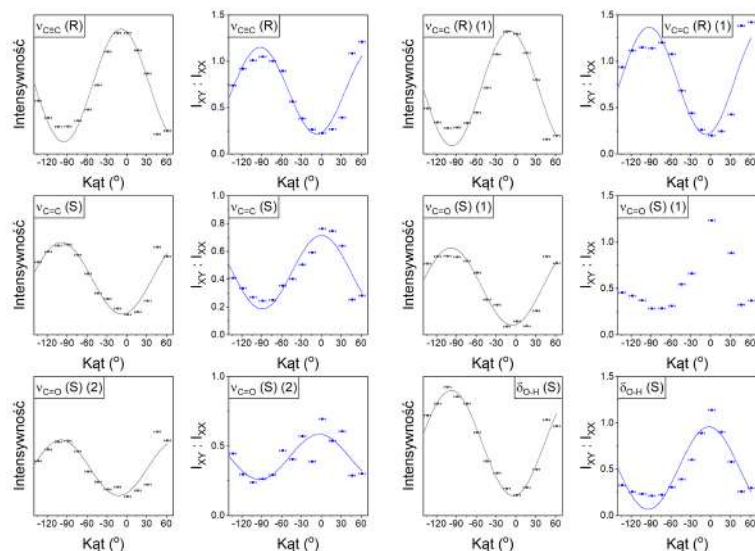
W przypadku próbki związku **7D** analizę widm spolaryzowanych w funkcji kąta obrotu próbki przeprowadzono dla dwóch różnych krystalitów celem



Wykres 5.27: Żyroskop molekularny **7D** drganie $\nu_{C\equiv C}$ (A,C) zmiana intensywności pasma w widmach spolaryzowanych wraz z kątem obrotu próbki (B,D) widma spolaryzowane zarejestrowane dla różnych kątów obrotu krystalitu [109]



Wykres 5.28: Zmiana intensywności wybranych pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunku intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego **7D** - krystalit 1; S- stator, R - rotator

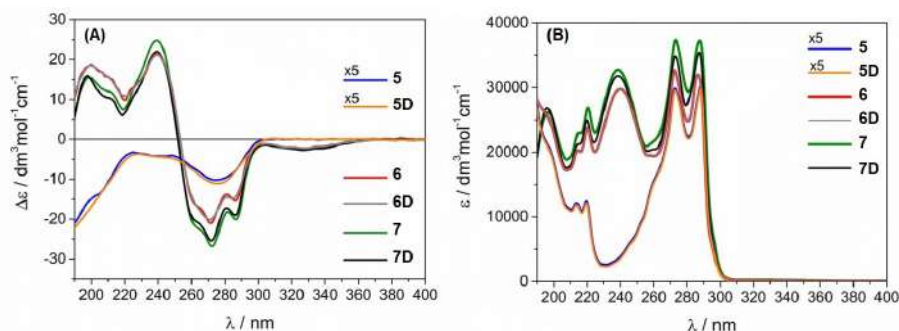


Wykres 5.29: Zmiana intensywności wybranych pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunku intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego **7D** - krystalit 2; S- stator, R - rotator

sprawdzenia powtarzalności uzyskanych wyników. Wyniki badania, wykreślone dla pasma odpowiadającego rozciąganiu wiązań potrójnych CC zestawiono na wykresie 5.27. Zależności przedstawione na wykresie 5.27 (A) i (C) mają analogiczny przebieg. W obu maksimum w polaryzacji XX pokrywa się z grubsza z osią długą badanego krystalitu. Dopasowanie obu zależności funkcją sinus pozwoliło na wyznaczenie ich okresów, które wynoszą odpowiednio $173,6 \pm 5,2^\circ$ oraz $182,2 \pm 2,2^\circ$. Na obu wykresach obserwujemy również zakłócony (niesinusoidalny) przebieg zmian w polaryzacji XY. Przebiegi obserwowane dla obu krystalitów, w obu polaryzacjach, są podobne do zależności wykreślonych wcześniej dla żyroskopu molekularnego **7**.

Kontynuując analizę, dla obu badanych krystalitów wyznaczono przebieg zmian intensywności i stosunek intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach dla drgań charakterystycznych dla rotatora i satorów (wykres 5.28 i 5.29). Ponownie dostrzegamy tu podobieństwo do wyników prezentowanych wcześniej w przypadku żyroskopu molekularnego **7**. Zależności wykreślane dla drgań satorów są przeciwne względem tych wykreślonych dla rotatora — gdy intensywność pasm przypisanych do drgań rotatora rośnie, intensywność pasm przypisanych do drgań odpowiadających wiązaniom satorów maleje (i na odwrót). Równocześnie obserwujemy przesunięcie minimum stosunku intensywności $I_{XY} : I_{XX}$ w stosunku do położenia maksimum intensywności w polaryzacji XX dla drgań charakterystycznych dla rotatora i osi rotacji. Przesunięcie obserwowane w przypadku drgań wiązań satorów jest znacznie mniejsze, a jego wartość znajduje się w przedziale wyznaczanym przez niepewność pomiarową. Porównując amplitudę zmian stosunku intensywności w przypadku drgań obserwowanych dla obu badanych krystalitów, można zauważyć, że jest ona około dwukrotnie mniejsza w przypadku krystalitu **2**. Może to być związane z nachyleniem samego krystalitu w stosunku do płaszczyzny obserwacji i/lub nachyleniem płaszczyzny, w której występują badane cząsteczki w stosunku do powierzchni krystalitu i płaszczyzny obserwacji.

Powtarzalność pomiarów w przypadku różnych krystalitów związku **7D** świadczy o dalekozasięgowym uporządkowaniu krystalicznym. Równocześnie, podobny przebieg zależności intensywności pasm od kąta obrotu krystalitu w przypadku związków **7** i **7D** może wynikać z podobnej struktury cząsteczek i analogicznego ich upakowania w obrębie krystalitów.



Wykres 5.30: Widma (A) ECD i (B) UV żyroskopów molekularnych **5-7** oraz **5D-7D** [109]

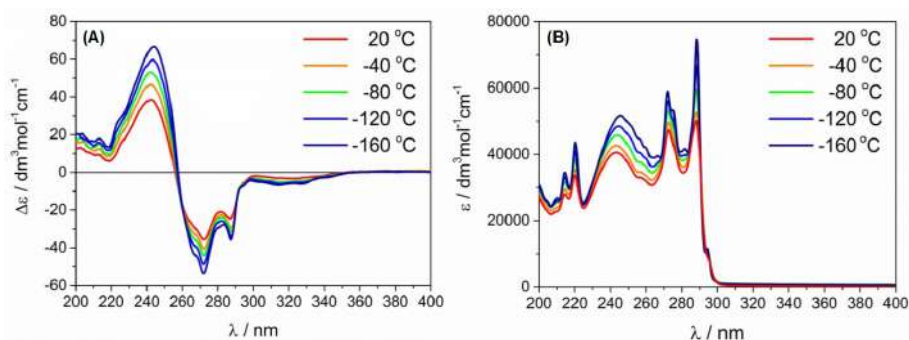
5.3.2 Wyznaczenie preferowanej konformacji żyroskopu molekularnego **7** w roztworze

Badania spektroskopowe VCD i ECD zostały zastosowane, aby zbadać właściwości elektronowe i vibracyjne roztworów badanych związków oraz uzyskać wiedzę dotyczącą ich konformacyjnej stabilności. W pierwszej kolejności badane związki zostały rozpuszczone w acetonitrylu (CH_3CN). Stężenia badanych roztworów wynosiły od 0,28 do 0,30 mM. Następnie wykonano pomiar ich widm ECD oraz widm UV w temperaturze pokojowej. Zestawienie zarejestrowanych sygnałów przedstawiono na wykresie 5.30. Dla zwiększenia czytelności wykresów, zarówno w przypadku widm ECD, jak i w przypadku widm UV, intensywność sygnału pochodzącego od rotorów **5** oraz **5D** została zwiększona 5-krotnie. Jak można zauważyć na obu prezentowanych wykresach, odpowiadające sobie pary przebiegów (**5** i **5D**, **6** i **6D**, **7** i **7D**) są identyczne (należy podkreślić, że nie spodziewano się tutaj znaczących różnic, ze względu na znaczną elastyczność osi i samego rotatora).

Porównując między sobą przebiegi zmian intensywności zaprezentowane na wykresie 5.30 (A) możemy stwierdzić występowanie dwóch rodzajów profili, różniących się od siebie pozycją oraz intensywnością zarejestrowanych efektów Cottona (dalej określanych jako CE — od angielskiego *Cotton effect*). Pierwszy rodzaj przebiegu obserwujemy dla próbek rotorów **5** i **5D**. W widmie tych dwóch związków widoczny jest pojedynczy CE około 275 nm, wraz z ramionami położonymi około 250, 220 i 210 nm. Te pasma można przypisać przejściu $\pi - \pi^*$ chromoforu dietylofenylenowego. W analogicznym obszarze widma UV (wykres 5.30 (B)) obserwujemy pasma około 325, 290, 270 i 220 nm.

Inny rodzaj zmian intensywności obserwujemy w widmie żyroskopów molekularnych **6**, **6D**, **7**, **7D**. Około 330 nm obserwujemy szerokie pasmo od-

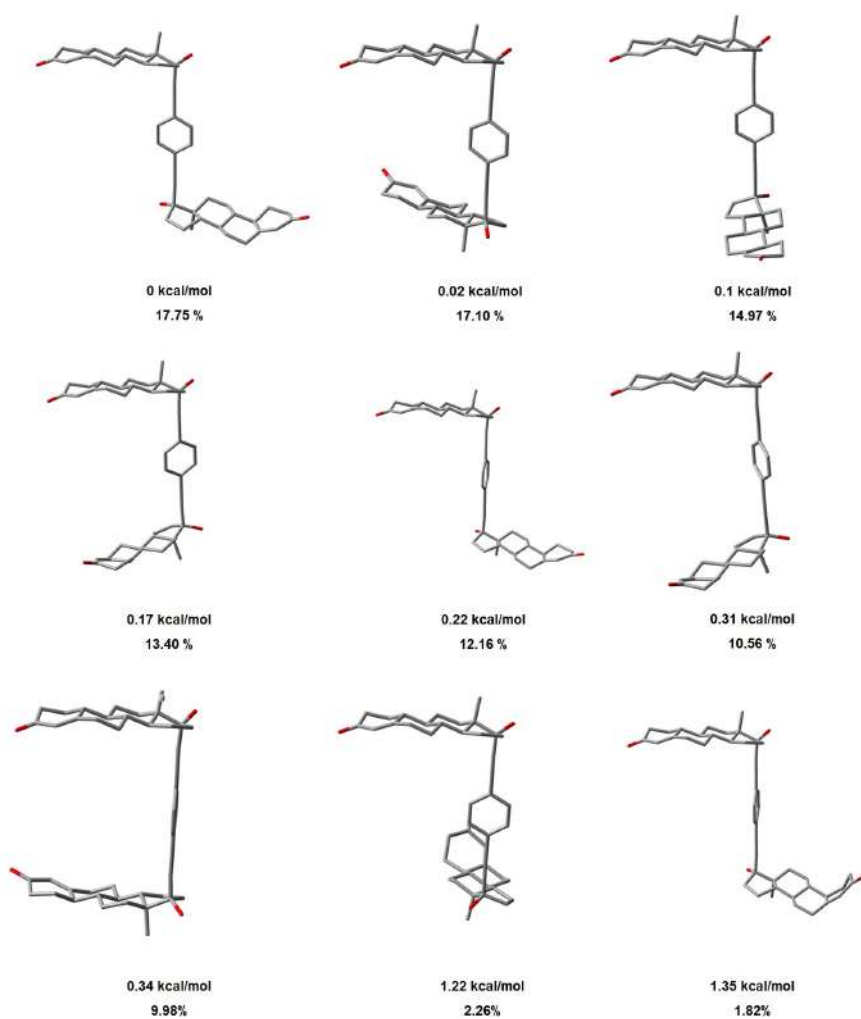
powiadające przejściu $n-\pi^*$ chromoforu enonowego, zlokalizowanego w statorach tych cząsteczek. Pasma położone około 240 nm odpowiada przejściu $\pi-\pi^*$ benzenu. Silny sygnał zarejestrowany około 215 nm ma swoje źródło zarówno w przejściu $\pi-\pi^*$ benzenu jak i enonu, co wynika z niewielkiej różnicy pomiędzy obydwoma wzbudzeniami. Kolejne pasmo o bogatej strukturze wibracyjnej obserwujemy około 270 nm.



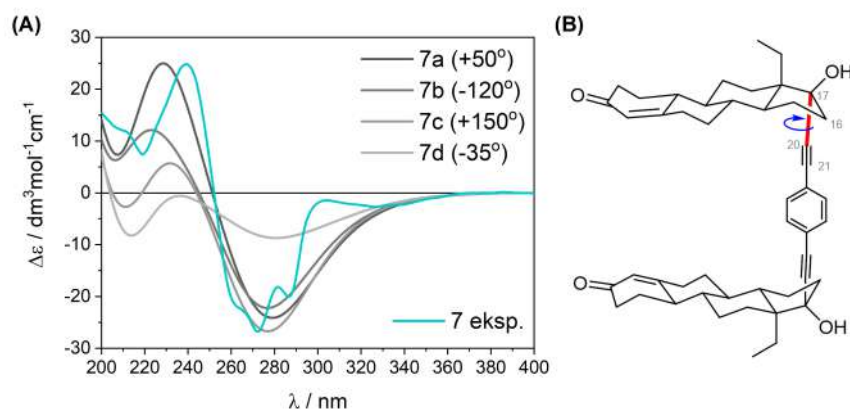
Wykres 5.31: Widmo (A) ECD i (B) UV zarejestrowane dla próbki związku **7** w funkcji zmian temperatury [109]

Do dalszych badań, mających potwierdzić stabilność termiczną badanych żyroskopów molekularnych wybrano próbkę związku **7**. Badania, polegające na rejestracji widma ECD i UV w funkcji temperatury (wykresy odpowiednio 5.31 (A) i (B)), w zakresie od $+20$ do -160°C , wykonywano w roztworze MeOH/EtOH (1:4). Badania prowadzono z użyciem kriostatu przeznaczanego do badań spektroskopii optycznej Optistat. Pozostałe parametry pomiarowe były identyczne z wcześniej opisanymi dla pomiarów prowadzonych w temperaturze pokojowej. Normalizacja wykonana została z użyciem widma uzyskanego w temperaturze 25°C . Na obu wykresach obserwujemy systematyczne zwiększanie intensywności poszczególnych pasm wraz z obniżaniem temperatury. Oznacza to przesunięcie równowagi termodynamicznej w stronę najbardziej stabilnej konformacji badanego związku. Obserwowane zmiany intensywności powiązane są ze znaczną elastycznością wiązań budujących oś rotacji cząsteczki, podczas gdy sztywniejsze statory nie wykazują znacznych zmian konformacyjnych.

Aby wyznaczyć dominującą konformację w roztworze, przeprowadzono symulację widm ECD korzystając z metody TDDFT. Konformery rotora **7** uzyskane poprzez symulację mechaniki molekularnej i optymalizację DFT zostały przedstawione na rysunku 5.11. Jak można zauważyć, rezultatem obliczeń było wiele struktur o zbliżonej energii i różnej konformacji. Aby uprościć proces, zdecydowano się na inną metodę analizy. Jako materiał wyjściowy do



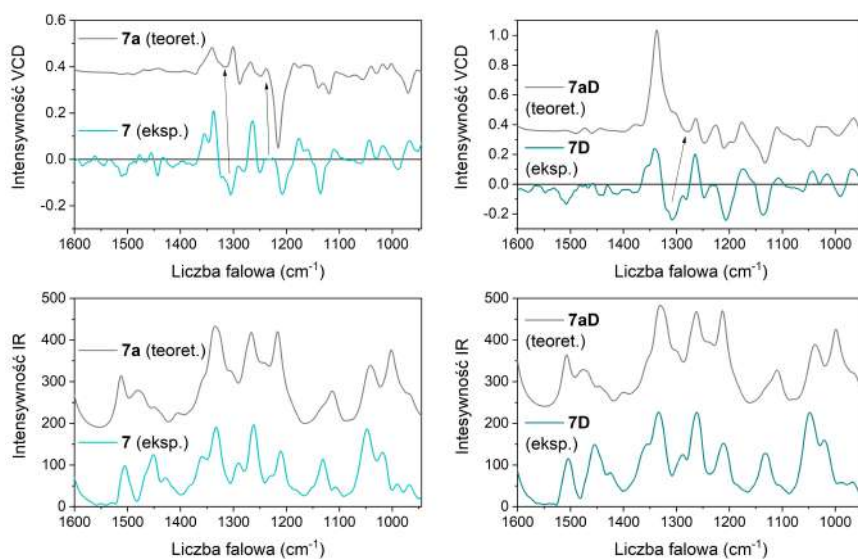
Rysunek 5.11: Konformery żyroskopu molekularnego **7** wyznaczone poprzez symulację mechaniki molekularnej i optymalizację DFT (pod strukturami zamieszczono informację o względnej energii i populacji konformeru) [109]



Wykres 5.32: Zestawienie widma eksperymentalnego rotora **7** oraz wybranych widm teoretycznych wyznaczonych metodą TDDFT z użyciem funkcjonału CAM-B3LYP/def2-TZVP [109]

symulacji przyjęto wcześniej opublikowaną strukturę z badań rentgenowskich podobnego związku [119]. W strukturze cząsteczki zmodyfikowano statory, tak, by odpowiadały budowie satorów związku **7**. Następnie zaimplementowano zmianę kąta torsyjnego wyznaczanego przez atomy węgla C16-C7-C20-C21 (wykres 5.32 (B)). Dla każdego wyznaczonego kąta torsyjnego wykonano symulację widma ECD, korzystając z metody TDDFT (CAM-B3LYP/def2-TZVP, z wykorzystaniem modelu PCM dla CH_3CN). Na wykresie 5.32 (A) przedstawiono zestawienie teoretycznych widm ECD, obliczonych dla 4 wybranych konformerów, z widmem eksperymentalnym. Konformer opisany na wykresie jako **7a**, odpowiadający zmianie kąta torsyjnego o $+50^\circ$, wykazał największą zbieżność z pomiarem eksperymentalnym. W jego wypadku pasmo położone około 230 nm charakteryzuje się najwyższą intensywnością spośród tych zarejestrowanych w widmach wszystkich badanych konformerów. W obszarze 380-300 nm możemy zauważyć wystąpienie drobnych różnic pomiędzy widmem teoretycznym konformera **7a** oraz widmem eksperymentalnym związku **7**. Są one jednak związane z użyciem stałej wartości szerokości połówkowej dla wszystkich pasm w symulowanym obszarze widmowym.

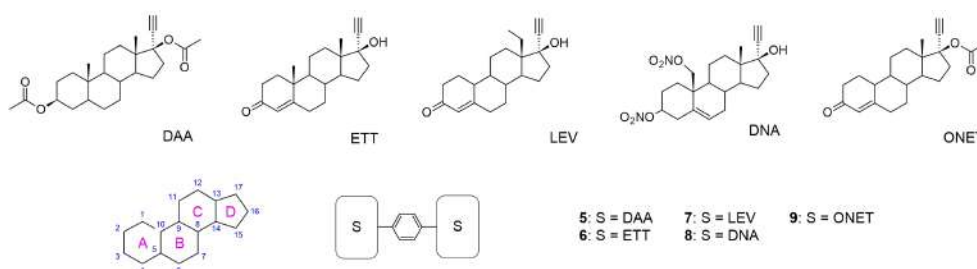
Aby dodatkowo potwierdzić poprawność wyznaczenia dominującej konformacji żyroskopu molekularnego **7** w roztworze wykonano pomiary widm VCD. W tym celu przygotowano roztwory związków **7** i **7D** w chloroformie. Pomiary widm VCD oraz widm IR były wykonywane równocześnie, przy użyciu spektrometru Chiral/R-2X (BioTools). Na wykresie 5.33 zestawiono wyniki pomiarów eksperymentalnych widm IR oraz VCD zarejestrowanych dla obu próbek roztworów, w zakresie od 1600



Wykres 5.33: Zestawienie widm eksperymentalnych IR oraz VCD zarejestrowanych dla żyroskopów molekularnych **7** i **7D** z widmami teoretycznymi wyznaczonymi metodą DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM(CHCl₃)) [109]

do 900 cm⁻¹, z wynikami teoretycznymi wyznaczonymi metodą DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM(CHCl₃)) dla konformera **7a** oraz jego deuterowanego odpowiednika **7aD**. Widma teoretyczne zostały przeskalowane z użyciem czynnika skalującego wynoszącego 0,983. Szerokość połówkowa pasm została ustawiona na 10 cm⁻¹. Porównując odpowiadające sobie pary widm teoretycznych oraz zarejestrowanych w trakcie eksperymentu możemy zauważyć, że wszystkie cechy widma zostały w nich właściwie odtworzone. To dodatkowo popiera słuszność wniosku wyciągniętego na podstawie pomiarów ECD co do preferowanej struktury przyjmowanej przez żyroskop molekularny **7** w roztworze.

5.4 Analiza wpływu satorów na dynamikę molekularną żyroskopu molekularnego z osią rotacji wprowadzoną w pozycji C17-C17' satorów steroidowych



Rysunek 5.12: Budowa żyroskopów molekularnych **5-9**

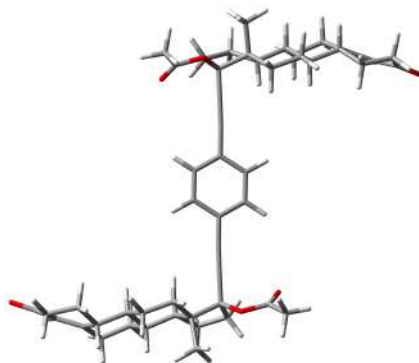
Celem określenia wpływu budowy statora na dynamikę molekularną żyroskopów molekularnych wybrano 5 związków (**5-9**) różniących się budową satorów (rysunek 5.12). Statory cząsteczek różnią się położeniem i rodzajem grup funkcyjnych, oraz położeniem wiązania podwójnego. Najważniejsze informacje dotyczące budowy żyroskopów molekularnych **5-9** podsumowano w tabeli 5.5. W przypadku związku **5** statory posiadają dwie duże grupy OAc (ang. *acetoxy*) przyłączone do pierścienia A i D steroidu. Oprócz tego w satorach występują też dwie grupy metylowe, przyłączone do węgla C(10) i C(13) satorów. W przypadku związku **6** prekursorem statora jest cząsteczka ety-steronu, również posiadająca dwie grupy metylowe, w pozycji C(10) i C(13). W pierścieniu A statora występuje wiązanie podwójne C(4)=C(5). Do pierścienia A przyłączona jest grupa karboksylowa, natomiast do pierścienia D hydroksylowa. Zgodnie ze strukturą opublikowaną przez Braulio Rodriguez Molina i in. [119] statory tej cząsteczki układają się nad sobą, przyjmując kształt litery C. Zgodnie z tymi samymi doniesieniami literaturowymi w strukturę związku wbudowuje się cząsteczka rozpuszczalnika, której jednak nie obserwowaliśmy w widmach Ramana badanych przez nas próbek związku. Rotator tej struktury jest statyczny w temperaturze pokojowej. W przypadku związku **7** prekursorem statora jest cząsteczka lewonorgestrelu. Obserwujemy tu podobną budowę jak w przypadku związku **6**, brak jest jednak grup metylowych. Zamiast tego w pozycji C(13) obserwujemy dłuższy łańcuch etylowy (-CH₂CH₃). Zgodnie z doniesieniami literaturowymi statory tej cząsteczki również przyjmują konformację w kształcie litery C [118]. W

Tabela 5.5: Podsumowanie informacji strukturalnych dotyczących żyroskopów molekularnych **5-9**

ŻM	Prekursor statora	Funkcjonalizacje statora	Informacje literaturowe:
5	17 α -etynylo-5 α -androstan-3 β -17 β -dioctan (DAA)	C(3)-OAc, C(17)-OAc, C(10)-CH ₃ , C(13)-CH ₃	
6	etysteron (ETT)	C(4)=C(5), C(3)=O, C(17)-OH, C(10)-CH ₃ , C(13)-CH ₃	konformacja satorów w kształcie litery C (syn), statyczny rotator [119]
7	lewonorgestrel (LEV)	C(13)-CH ₂ -CH ₃ , C(17)-OH, C(4)=C(5), C(3)=O	konformacja satorów w kształcie litery C (syn) [118]
8	17 α -etynylo-17 β -hydroksy-androst-5-en-3 β ,19-dinitro-ester (DNA)	C(3)-ONO ₂ , C(10)-CH ₂ -ONO ₂ , C(17)-OH, C(13)-CH ₃ , C(5)=C(6)	
9	octan noretysteronu (ONET)	C(3)=O, C(13)-CH ₃ , C(4)=C(5), C(17)-OAc	konformacja satorów w kształcie litery S (anty), cząsteczki upakowane w jednowymiarowe warstwy, ograniczona rotacja w temp. 350 K, brak rotacji w temp. pokojowej [119]

przypadku związku **8** pierścień A oraz grupa metylowa w pozycji C(10) zostały dodatkowo podstawione grupami -ONO₂, a wiązanie podwójne CC występuje w pierścieniu B. Związek **9** posiada jedną grupę OAc przyłączoną do pierścienia D, oraz jedną grupę karboksylową przyłączoną do pierścienia A, a także wiązanie podwójne C=C w pierścieniu A, oraz jedną grupę metylową przyłączoną w pozycji C13. Zgodnie z opublikowaną strukturą tego związku jego statory powinny przyjmować konformację antyrównoległą, ze satorami

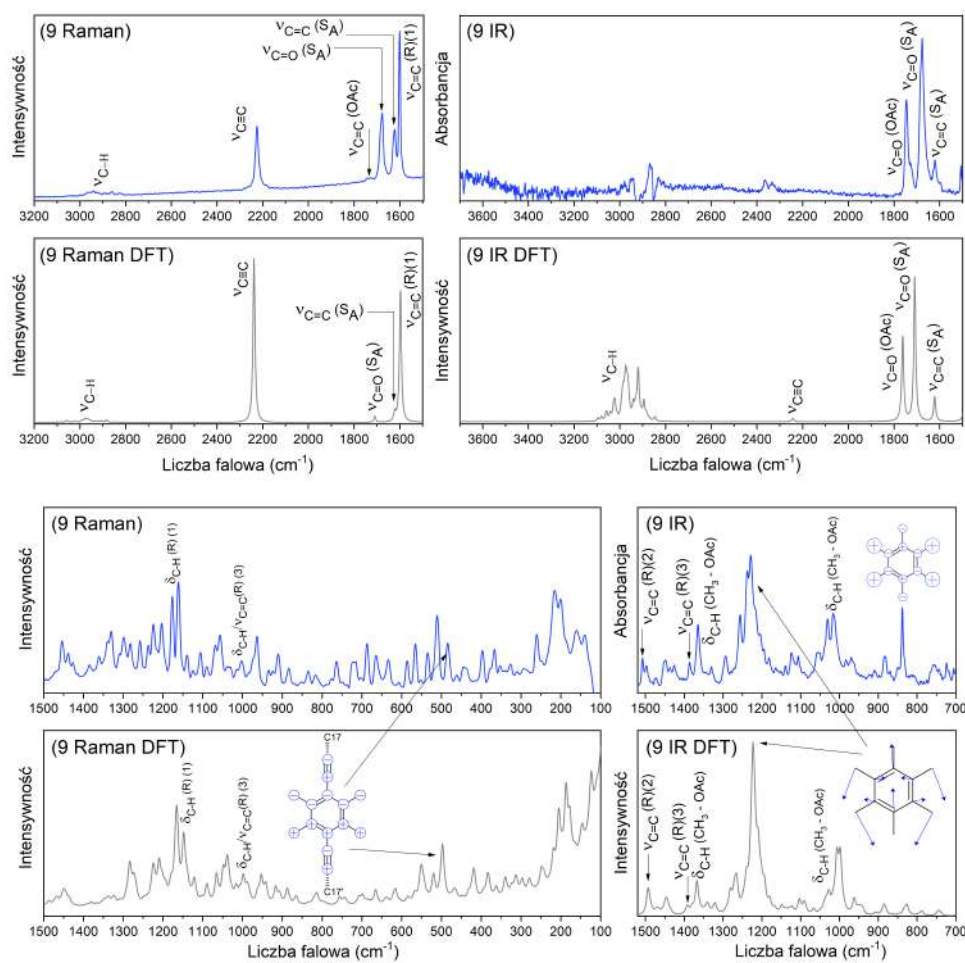
w kształcie litery S. Jak opisywano w rozdziale 2.4 konformacja ta często współwystępuje z ciasnym upakowaniem cząsteczek i zahamowaniem rotacji. W przypadku związku **9** cząsteczki są upakowane w jednowymiarowe warstwy, a rotator wykazuje ograniczoną rotację w podniesionej temperaturze [119].



Rysunek 5.13: Struktura cząsteczki żyroskopu molekularnego **9** wykorzystana w obliczeniach teoretycznych

Na wykresach 5.35, 5.36 zestawiono widma Ramana i IR związków **5-9**. Widma zostały podzielone na dwa zakresy liczb falowych celem przedstawienia bardziej subtelnych różnic, występujących zwykle w obszarze daktyloskopowym. W przypadku związków **7** oraz **9** na wykresie pokazano również widma teoretyczne wyznaczone na podstawie obliczeń wykonanych z użyciem metody DFT (B3LYP/6-31G(d)). Procedura zastosowana w przypadku żyroskopu molekularnego **7** została opisana we wcześniejszym rozdziale. Procedura zastosowana dla żyroskopu molekularnego **9** była analogiczna — w obliczeniach użyto znanej struktury [119], na podstawie której przygotowano model cząsteczki pokazany na rysunku 5.13.

Podobnie jak w przypadku związku **7**, teoretyczne widmo oscylacyjne związku **9** zostało wykorzystane do wykonania przypisania pasm w eksperymentalnym widmie Ramana i IR. Wykonane przypisanie przedstawiono na wykresie 5.34. W zakresie $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ obserwujemy grupę pasm o niskiej intensywności, które odpowiadają rozciąganiu wiązań C-H w pierścieniach statorów (ν_{CH}). Nie obserwujemy sygnałów pochodzących od wiązań CH rotatora, prawdopodobnie ze względu na ich zbyt niską intensywność. W 2225 cm^{-1} , w widmie Ramana, obserwujemy silne i dobrze wyizolowane pasmo odpowiadające rozciąganiu wiązań potrójnych CC znajdujących się w osi rotora ($\nu_{C\equiv C}$). Około 1743 i 1727 cm^{-1} znajdują się dwa pasma, o silnej intensywności w widmie IR, słabe w widmie Ramana, odpowiadające



Wykres 5.34: Przypisanie pasm odpowiadającym im drganiom w widmach oscylacyjnych żyroskopu molekularnego **9**

rozciąganiu wiązania C=O w grupie OAc przyłączonej w pierścieniu D steroidu ($\nu_{C=O}(OAc)$). Kolejne dwuskładnikowe pasmo odpowiadające drganiu wiązania C=O położone jest w 1686 oraz 1677 cm^{-1} i odpowiada ono rozciąganiu wiązania zlokalizowanego w pierścieniu A statora ($\nu_{C=O}(S_A)$). Pasma to charakteryzuje się znaczną intensywnością zarówno w widmie Ramana jak i IR, przy czym jego znaczna aktywność ramanowska jest nietypowa. Zwykle drgania rozciągające wiązań C=O, charakteryzują się słabą intensywnością w widmie Ramana i dużą intensywnością w widmie IR. Kolejne obserwowane pasmo zawiera dwie składowe (1628, 1621 cm^{-1}) i pochodzi od rozciągania wiązań podwójnych CC, zlokalizowanych w pierścieniu A ugrupowań steroidowych ($\nu_{C=C}(S_A)$), o średniej intensywności, zarówno w widmie Ramana jak i IR. W 1601 cm^{-1} obserwujemy w widmie Ramana bardzo silne pasmo, posiadające słabą asymetrię z maksimum około 1589 cm^{-1} , odpowiadające drganiu ćwiartkowemu pierścienia rotatora ($\nu_{C=C}(R)(1)$). Kolejne dwa pasma odpowiadające drganiom połówkowemu i sekstantowemu obserwujemy w widmie IR odpowiednio w 1508 i 1386 cm^{-1} .

Poniżej 1500 cm^{-1} obserwujemy analogiczne zakresy pasm jak te opisane w przypadku żyroskopu molekularnego **7**. Dodatkowo w obliczeniach teoretycznych przewidziana jest aktywność większej liczby drgań deformacyjnych pierścienia rotatora niż w przypadku widma Ramana żyroskopu molekularnego **7**. Około 1283 cm^{-1} położone jest w teoretycznym widmie Ramana pasmo odpowiadające asymetrycznemu drganiu deformacyjnemu pierścienia. W analogicznym rejonie eksperymentalnego widma Ramana obserwujemy kilka, dobrze odseparowanych pasm, nie można jednak jednoznacznie wskazać, które z nich odpowiada temu drganiu. W widmie eksperymentalnym IR ok. 1229 cm^{-1} obserwujemy bardzo silne pasmo, które odpowiada skomplikowanemu drganiu, w którym udział biorą zarówno rotator jak i grupy octanowe statorów. Obliczenia teoretyczne przewidują również rozdzielenie pasma odpowiadającego silnemu w widmie Ramana związku **7** drganiu $\delta_{CH}(R)(1)$ (1173 cm^{-1}), na dwie składowe (DFT **9**: 1164, 1147 cm^{-1}). Rzeczywiście pasmo to w eksperymentalnym widmie Ramana związku **9** występuje w postaci dwóch linii o zmniejszonej (w porównaniu do widma związku **7**) intensywności (1177, 1161 cm^{-1}). Drgania te ulegają sprzężeniu z drganiami pierścieni statorów. Rozdzielenie pasma może być związane z obniżeniem symetrii związanym z przyjmowaną konformacją statorów. Pasma to może więc stanowić indykator w próbach rozpoznawania konformacji statorów żyroskopów molekularnych na podstawie pomiaru widm Ramana. Około 1016 cm^{-1} w widmie eksperymentalnym IR położone jest silne pasmo odpowiadające drganiu deformacyjnemu grup CH_3 statorów (grupa octanowa). W 838 cm^{-1} w widmie eksperymentalnym IR obserwujemy kolejne silne pasmo odpowiadające drganiu deformacyjnemu pierścienia rotatora (γ_{CH}). Około 495 cm^{-1} w widmie

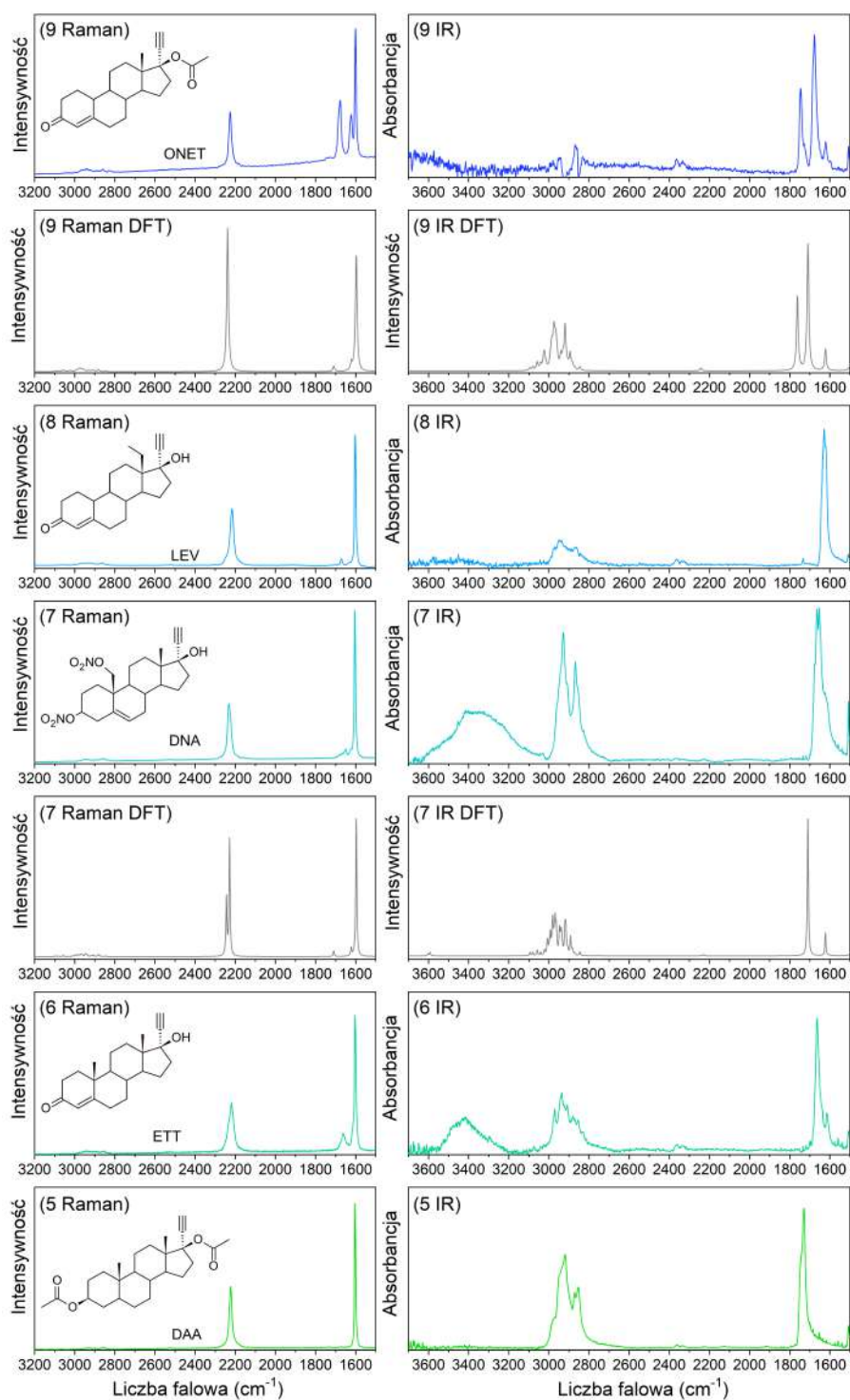
teoretycznym Ramana przewidywane jest występowanie pasma o średniej aktywności, odpowiadającego ciekawemu drganiu deformacyjnemu całego ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowego. Pasma to obserwujemy w widmie eksperymentalnym w 484 cm^{-1} .

Tabela 5.6: Przypisanie pasm występujących w widmach oscylacyjnych związków **5-9** w zakresie $2300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

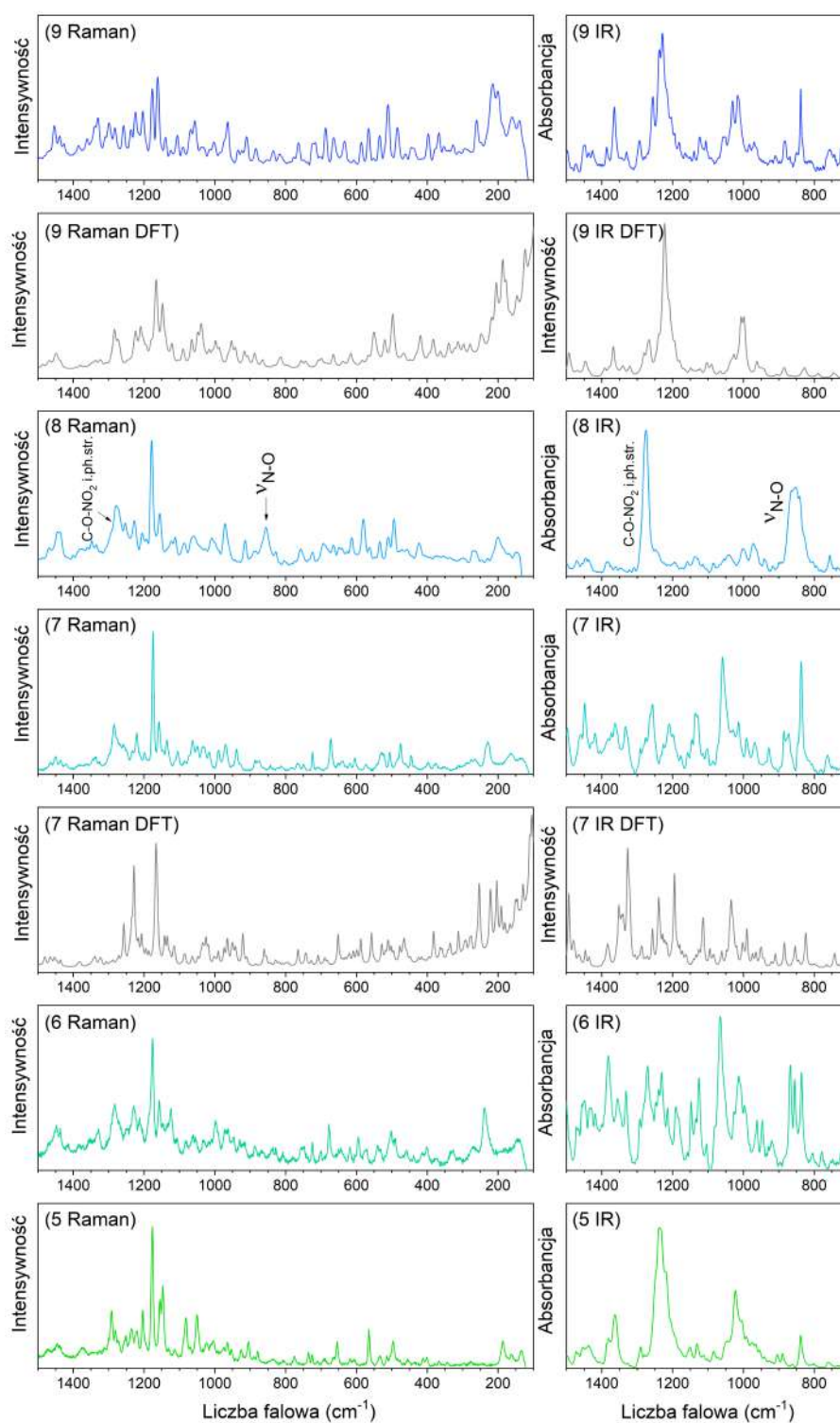
5		6		7		8		9		Przypi-
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	sanie
cm^{-1}										-
2223 s		2234 m 2219 s		2230 w 2220 s		2240 w 2217 s		2225 s		$\nu_{C\equiv C}$
1746 w	1746 m							1743 w	1743 s	$\nu_{C=O}$ (S)(OAc)
1727 w	1729 s							1727 w	1727 m	
			1684 w	1683 w				1686 m	1683 vs	$\nu_{C=O}$ (S _A)
					1677 s			1677 m	1677 vs	
		1662 m	1665 s	1666 w	1666 s					
			1656 s		1653 s				1653 w	
			1639 m	1647 w						
						1671 w				$\nu_{N=O}/$ $\nu_{C=C}$ (S)
							1643 m			
							1634 s			
							1628 s			
							1620 s			
		1614 m	1613 m	1623 w	1622 m			1628 m	1627 w	$\nu_{C=C}$ (S)
								1621 m	1621 w	
1603 s		1603 s		1603 s		1603 s		1601 s		$\nu_{C=C}$ (R)
1596 w		1597 m		1593 s		1597 w		1589 w		

Analizując wpływ satorów, oraz występujących w nich grup funkcyjnych na dynamikę molekularną całej cząsteczki należy pamiętać, że na aktywność i położenie pasm w widmach oscylacyjnych duży wpływ ma konformacja cząsteczki oraz jej upakowanie w strukturze krystalicznej. Jak wskazano w tabeli 5.5 spośród opisywanych tu żyroskopów molekularnych w przypadku dwóch (**6**, **7**) wiemy, że statory przyjmują konformację w kształcie litery C, układając się w przybliżeniu nad sobą. W przypadku cząsteczki związku **9** konformacja satorów przypomina literę S. Konformacja satorów w związkach **5** i **8** jest nieznana.

W tabeli 5.6 zestawiono położenia pasm zarejestrowanych w obszarze



Wykres 5.35: Widma oscylacyjne żyroskopów molekularnych **5-9** zakres liczb falowych powyżej 1500 cm^{-1}



Wykres 5.36: Widma oscylacyjne żyroskopów molekularnych **5-9** zakres liczb falowych poniżej 1500 cm^{-1}

2300-1500 cm^{-1} w widmach oscylacyjnych żyroskopów molekularnych **5-9**. Najbardziej zauważalne różnice dotyczą pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań C=O, w grupach karbonylowych, znajdujących się w statorach badanych związków. W przypadku statorów zawierających grupę OAc (związki: **5**, **9**) obserwujemy dwa pasma, słabe w widmie Ramana, silne w IR, położone powyżej 1700 cm^{-1} . W przypadku związków zawierających grupę karbonylową przyłączoną do pierścienia A ugrupowania steroidowego (**6**, **7**, **9**) obserwujemy w widmie IR szeroką grupę pasm o dużej intensywności umiejscowioną w przedziale 1690-1630 cm^{-1} . Liczba składowych pasm oraz ich położenie różni się w widmach poszczególnych rotorów, co, jak już wspomniano wcześniej, może wynikać z uczestnictwa grupy karbonylowej w wiązaniach wodorowych pomiędzy cząsteczkami. Należy zwrócić uwagę na to, że w widmie Ramana związków **6** oraz **9** również obserwujemy znaczną aktywność tego drgania, co nie jest typowe. W podobnym zakresie liczb falowych (1645-1620 cm^{-1}) obserwujemy silną grupę pasm w widmie IR żyroskopu molekularnego **8**. Pasma te odpowiadają asymetrycznemu (ang. *out of phase*) rozciąganiu wiązań podwójnych N=O, obecnych w grupach ONO₂ [86]. W tym samym zakresie liczb falowych obserwujemy również drganie $\nu_{C=C}$ obecne w pierścieniach B ugrupowań steroidowych tego związku, stąd przypisanie nie jest tu w pełni jednoznaczne. W statorach związków **6**, **7**, **9** również występuje wiązanie podwójne CC, umiejscowione jednak w pierścieniu A ugrupowania steroidowego. Średniej intensywności pasmo odpowiadające rozciąganiu tego wiązania obserwujemy w widmach IR związków **6**, **7**, gdzie położone jest odpowiednio w 1622 i 1613 cm^{-1} , oraz w widmie IR związku **9**, gdzie występuje w postaci pasma złożonego z dwóch składowych położonych ok. 1627 i 1621 cm^{-1} . W widmach Ramana tych samych związków obserwujemy słabe pasma w zbliżonej lokalizacji. Położenie pasma odpowiadającego drganiu rozciągającemu tego wiązania różni się więc w widmach oscylacyjnych tych związków. Najniższą energią charakteryzuje się ono w widmie związku **6**, co może być związane z sąsiedztwem grupy metylowej. Różnice w położeniu pasma mogą być również związane z konformacją i oddziaływaniami z sąsiednimi molekułami. W przypadku związku **9** obserwujemy rozdzielenie pasma na dwie składowe, co ponownie może być związane z antyrównoległą konformacją przyjmowaną przez statory tego związku.

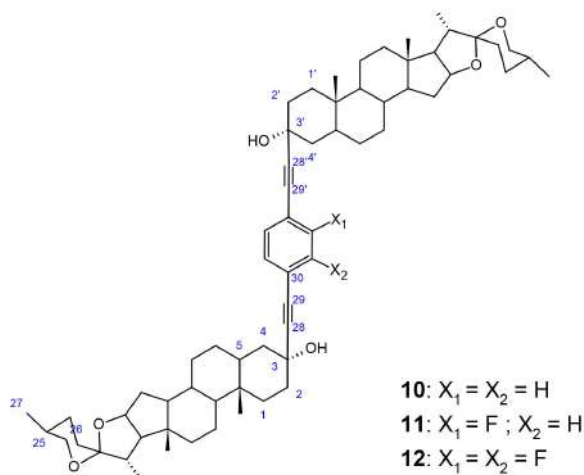
Ciekawym aspektem porównania widm badanych związków jest położenie i liczba składowych odpowiadających drganiu rozciągającemu wiązań potrójnych CC położonych w osi rotora ($\nu_{C\equiv C}$) oraz drgania ćwiartkowego pierścienia rotatora ($\nu_{C=C}$ (R)). Drganie $\nu_{C\equiv C}$ wydaje się być szczególnie wrażliwe na rodzaj steroidu użytego do syntezy, co prawdopodobnie powiązane jest z dwoma czynnikami: długością wiązań C $\equiv$ C, która z kolei może być związana z odchyleniem od liniowości osi rotatora, oraz z przyjmowaną konformacją

statorów. W przypadku związków **5** oraz **9** obserwujemy pojedyncze pasmo odpowiadające temu drganiu położone odpowiednio w 2223 i 2225 cm^{-1} . W widmach Ramana żyroskopów molekularnych **6-8** obserwujemy rozdzielenie pasma na dwie składowe. Obliczenia teoretyczne wykonywane dla różnych cząsteczek żyroskopów molekularnych wskazują na to, że pasmo odpowiadające drganiu $\nu_{C\equiv C}$ powinno mieć dwie składowe, odpowiednio dla drgań wiązań zachodzących zgodnie w fazie i w przeciwfazie (rysunek 5.9 (A)). Ułożenie statorów w kształcie litery C (rotory: **6** oraz **7**) może być związane z występowaniem większych naprężeń w osi rotatora oraz z nierównoważnością obu wiązań $C\equiv C$. Wskazuje na to rozdzielenie składowych pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ obserwowane w przypadku widm związków **6** i **7**. Podobne rozdzielenie składowych obserwowane jest również w przypadku rotora **8**, co może wskazywać, że w przypadku tego związku statory również przyjmują konformację w kształcie litery C. Należy jednak zwrócić uwagę, że inne czynniki również mogą powodować separację składowych pasma i/lub wystąpienie nierównoważności obu wiązań $C\equiv C$. W przypadku rotorów z rotatorem deuterowanym (**5-7D**), również obserwowaliśmy zwiększenie separacji pasm w porównaniu do ich położenia wyznaczonych dla ich niedeuterowanych odpowiedników (**5-7**), jak przedstawiono w tabeli 5.4, w rozdziale 5.3. Dodatkowo cząsteczki związków **5** i **9**, dla których obserwujemy podobne położenie pasm i brak separacji składowych, mają ten sam podstawnik w pozycji C17 i C17' (czyli w miejscu przyczepu osi do statora) - grupę -OAc.

Inny trend zauważamy w przypadku drgania $\nu_{C=C}$ (R), gdzie w widmach Ramana związków **5-8** obserwujemy bardzo silne pasmo położone w 1603 cm^{-1} , z asymetrią po stronie niższych liczb falowych. Jedynie w widmie związku **9** widzimy przesunięcie pasma do 1601 cm^{-1} , oraz zwiększenie separacji składowych pasma. Ponownie, odmiennie położenie składowych pasma w widmie związku **9** może być związane z odmienną konformacją statorów. Porównanie zachowania składowych pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C=C}$ (R) oraz $\nu_{C\equiv C}$ i zestawienie ich z zachowaniem składowych w widmach związków o znanej konformacji statorów może więc wskazywać na konkretne ułożenie statorów w danej cząsteczce, oraz na występowanie naprężeń w osi rotacji.

5.5 Analiza wpływu wprowadzenia fluoru jako podstawnika rotatora w żyroskopach molekularnych z osią wprowadzoną w pozycji C3-C3' statorów

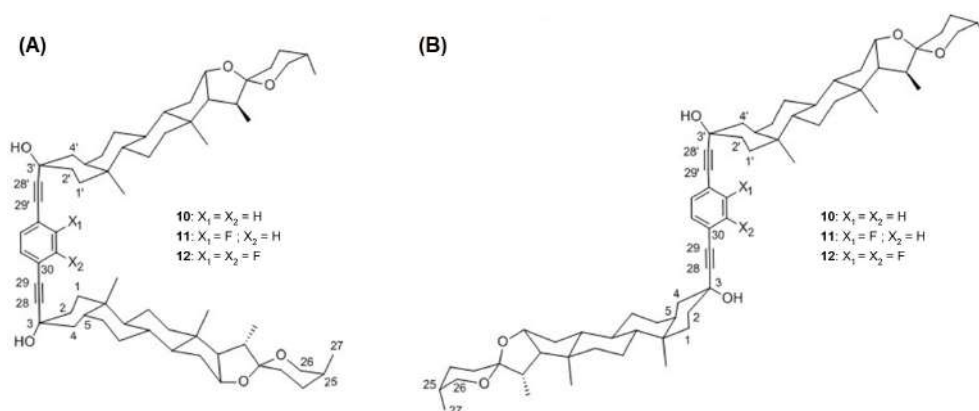
Kontynuując badania dotyczące wpływu wprowadzenia podstawników do pierścienia rotatora na dynamikę molekularną cząsteczki żyroskopu molekularnego, zsyntetyzowano próbkę żyroskopu molekularnego **10** oraz jego analogi, z rotatorami podstawionymi jednym lub dwoma atomami fluoru, położonymi po tej samej stronie pierścienia (odpowiednio żyroskop molekularny **11** i **12**). Związki **11** i **12** różnią się od wcześniej badanych związków deuterowanych tym, że posiadają rotujące ugrupowanie złożone z dipolarnej, asymetrycznie podstawionej fluorem grupy fenylenowej, oraz pozycją wprowadzenia osi rotacji (między atomy C3-C3' statorów, rysunek 5.14).



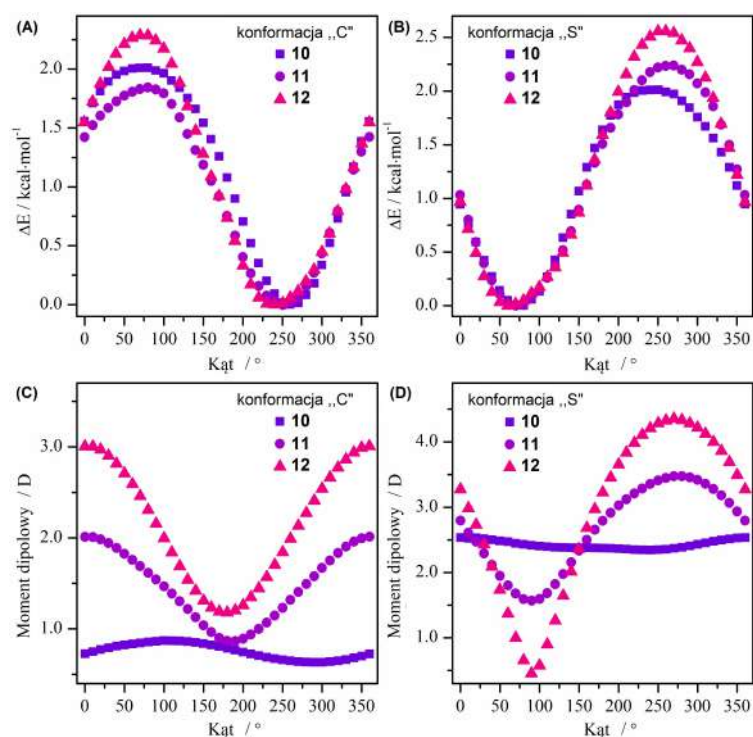
Rysunek 5.14: Wzory strukturalne cząsteczek żyroskopów molekularnych **10-12**

5.5.1 Obliczenia elektrycznego momentu dipolowego i energii aktywacji

Wyznaczenie elektrycznego momentu dipolowego cząsteczek jest szczególnie istotne z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania jako elementy tworzące funkcjonalne kryształy amfidynamiczne. Obliczenia teoretyczne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem programu Gaussian 09 [43]. Geometria badanych związków została w pełni zoptymalizowana z wykorzystaniem



Rysunek 5.15: Konformacja ze statorem w kształcie litery C (A) oraz S (B) żyroskopów molekularnych **10-12** [110]



Wykres 5.37: Elektryczny moment dipolowy oraz energia aktywacji obliczone dla modeli żyroskopów molekularnych **10-12** (wartość energii została znormalizowana poprzez przyjęcie minimalnej wyznaczonej wartości energii jako zerowej) [110]

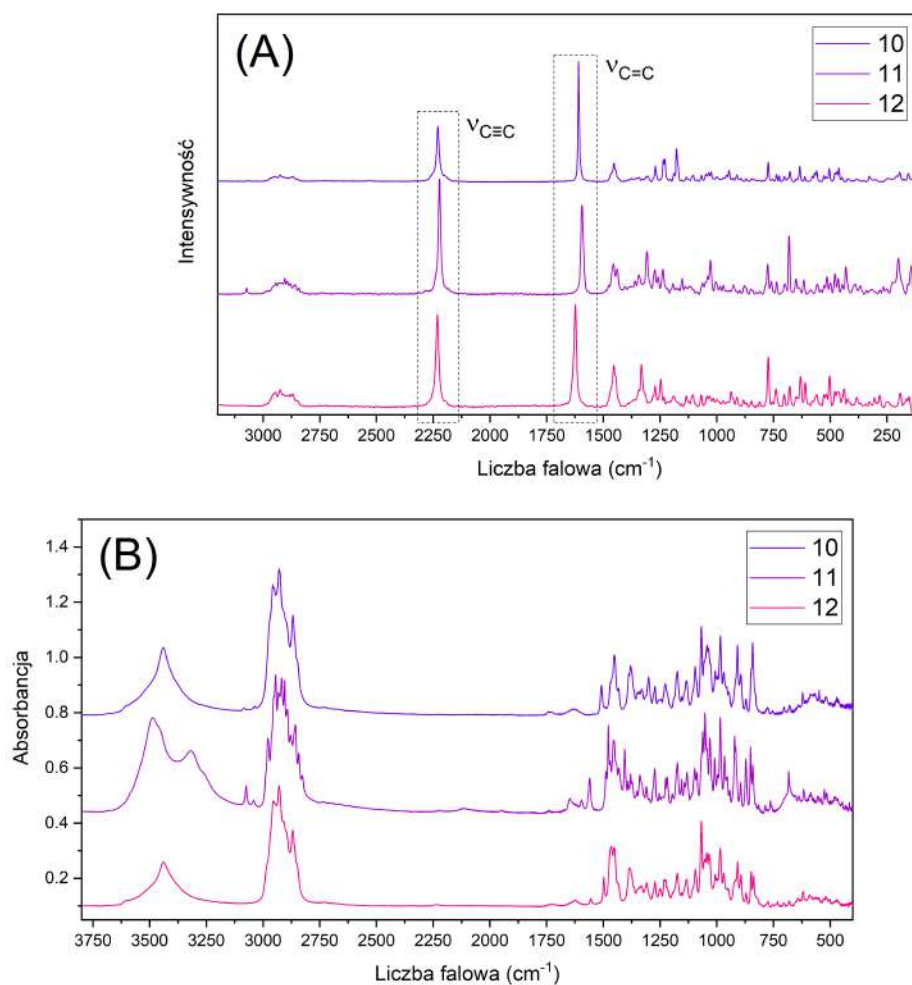
Tabela 5.7: Obliczone wartości bariery energetycznej związanej z rotacją dla żyroskopów molekularnych **10-12**

	konformacja „C”	konformacja „S”
10	2,0 kcal/mol	2,0 kcal/mol
11	1,8 kcal/mol	2,25 kcal/mol
12	2,3 kcal/mol	2,6 kcal/mol

hybrydowego funkcjonału gęstości B3LYP [32, 74, 150] oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d) [12]. W analizie strukturalnej wzięto pod uwagę dwie formy izomeryczne cząsteczek, w kształcie litery C, ze satorami ułożonymi nad sobą, i w kształcie litery S, ze satorami ułożonymi antyrównolegle. Obie formy zostały przedstawione na rysunku 5.15. Dla każdego z badanych żyroskopów molekularnych stworzono modele obu izomerów. Następnie obrócono rotator z krokiem wynoszącym 10° , dla każdej pozycji obliczając moment dipolowy cząsteczki. Wyniki wykonanego badania zestawiono na wykresie 5.37 (C-D). Zgodnie z oczekiwaniami, największą wartość elektrycznego momentu dipolowego wyznaczono w przypadku rotora **12**, wynosi ona 4,5 Debaya w przypadku konformacji „S” oraz 3,0 Debaye dla konformacji „C”. W przypadku struktury **10**, w obu formach izomerycznych, obserwujemy jedynie niewielkie zmiany momentu dipolowego. Dla konformacji „S” wartość momentu dipolowego oscyluje dokoła wartości wynoszącej 2,5 Debaya, a w przypadku konformacji „C” wynosi ona około 0,8 Debaya. W przypadku obu konformacji badanych dla żyroskopu molekularnego **11** obserwujemy przebieg analogiczny do przebiegu wyznaczonego dla związku **12** ale o niższej amplitudzie. Maksimum przypada tu na 3,5 Debaya (konformacja „S”) oraz 2,0 Debaye (konformacja „C”). W przypadku wszystkich trzech związków wyższym momentem dipolowym charakteryzuje się konformacja „S” cząsteczki.

Dla obu form izomerycznych wszystkich trzech rotorów obliczono również wartość bariery energetycznej związanej z rotacją. Wyniki tych obliczeń zestawiono na wykresie 5.37 (A-B). Wartości energii przedstawione na wykresie zostały znormalizowane z użyciem najmniejszej wyznaczonej wartości energii, którą przyjęto jako zerową. Najwyższą barierą energetyczną charakteryzuje się żyroskop molekularny **12**, dla którego wartość ΔE wynosi 2,3 kcal/mol (konformacja „C”) oraz 2,6 kcal/mol (konformacja „S”). Wszystkie wyznaczone wartości bariery energetycznej związane z rotacją zestawiono w tabeli 5.7. Wyniki te są zgodne z analogicznym trendem pokazanym przez Roberta D. Horansky i in. w przypadku żyroskopów molekularnych ze satorami trytylowymi [58, 59].

5.5.2 Analiza z wykorzystaniem spektroskopii oscylacyjnej



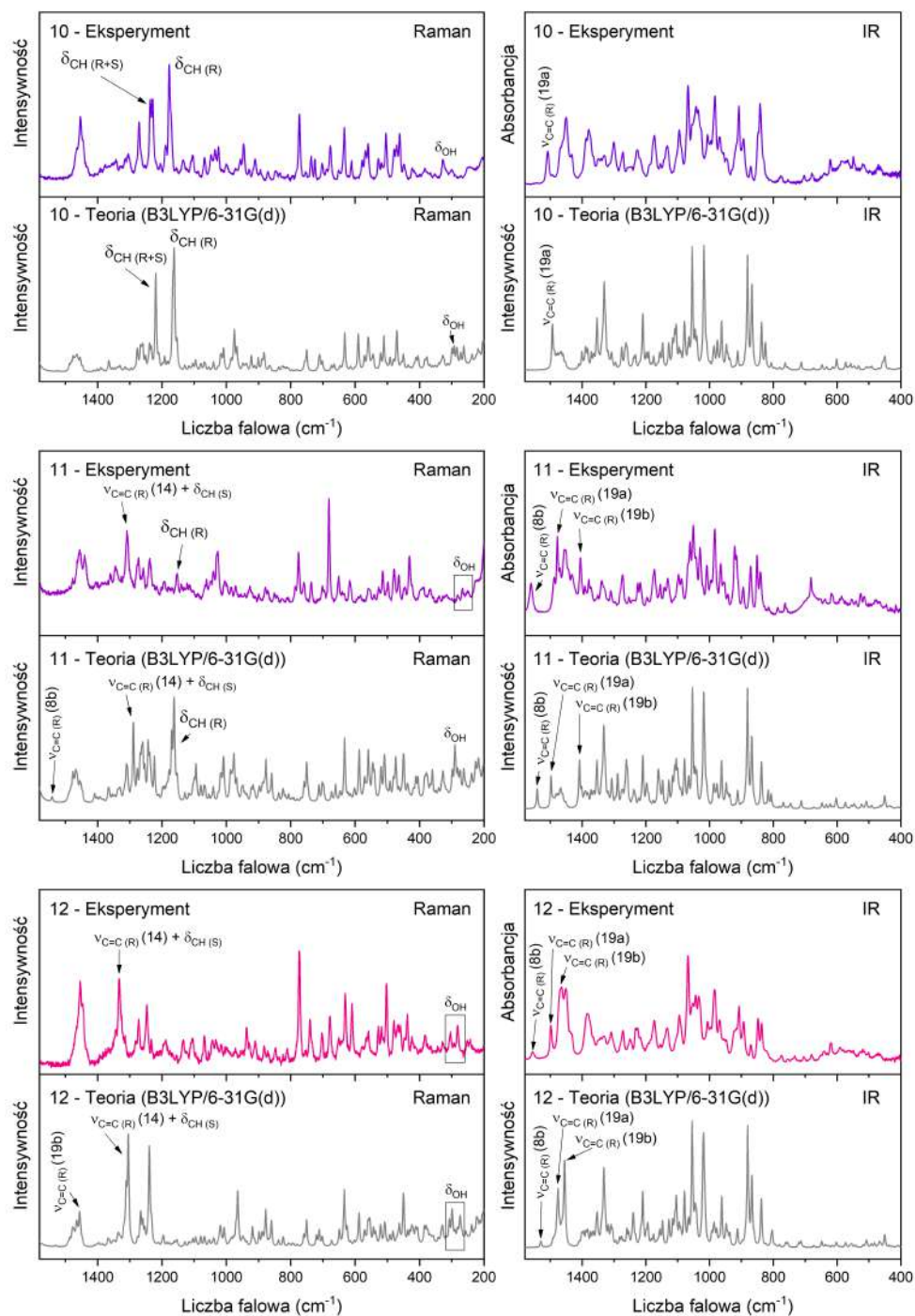
Wykres 5.38: Zestawienie widm oscylacyjnych: (A) Ramana (3200-100 cm^{-1}), (B) IR (3800-400 cm^{-1}), zarejestrowanych dla próbek żyroskopów molekularnych **10-12**

Podobnie jak w przypadku wcześniej badanych związków badania próbek żyroskopów molekularnych **10-12** rozpoczęto od analizy statystycznej widm Ramana. Pomiary widm Ramana wykonano w wybranych 10 miejscach każdej próbki, skupiając się na przebadaniu różnych krystalitów oraz innych zaobserwowanych różnicach morfologicznych. Widma rejestrowano z wyko-

rzystaniem podobnych parametrów jak te opisane dla wcześniej badanych związków (785 nm, 30s, 10 mW, 3200-100 cm⁻¹, temperatura pokojowa). Nie zarejestrowano różnic polegających na zmianie przebiegu widma, takich jak np. przesuwanie się pasm lub ich zanikanie. Zauważono jednak występowanie różnic we wzajemnych intensywnościach pasm w obrębie widm zarejestrowanych dla danej próbki. Na wykresie 5.38 (A) przedstawiono widma Ramana reprezentatywne dla poszczególnych rotorów. Położenia pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań potrójnych ($\nu_{C\equiv C}$, położone około 2200 cm⁻¹) jak i rozciąganiu wiązań podwójnych budujących rotator ($\nu_{C=C}$, położone około 1600 cm⁻¹) różnią się w widmach poszczególnych żyroskopów. Pasma odpowiadające drganiu $\nu_{C=C}$ składa się z dwóch składowych, podczas kiedy pasmo odpowiadające drganiu $\nu_{C\equiv C}$ jest pasmem pojedynczym. Na panelu (B) zestawiono widma IR tych samych próbek. W zakresie 3600-3200 cm⁻¹ obserwujemy szerokie pasmo odpowiadające drganiu ν_{OH} . W przypadku widma związku **11** ma ono wyraźnie podwójny charakter. W zakresie od 3000 do 2800 cm⁻¹ obserwujemy grupę pasm o znacznej intensywności w widmie IR i mniejszej intensywności w widmach Ramana, przypisanych do drgań ν_{CH} statorów. W przypadku widma związku **11** obserwujemy również pasma położone w 3073 oraz 3042 cm⁻¹, odpowiadające drganiom ν_{CH} rotatora. Zwiększenie aktywności tych pasm w widmach Ramana i IR może być związane z obniżeniem symetrii rotatora.

Aby wspomóc identyfikację i analizę położenia pasm obliczono teoretyczne widma Ramana i IR-ATR związków **10-12**. Dodatkowo wyznaczono również teoretyczne widma Ramana dla analogicznych związków z rotatorem podstawionym trzema (**3F**) oraz czterema (**4F**) atomami fluoru. Należy tu podkreślić, że obliczenia wykonywane są dla wyizolowanych molekuł. Nie zawierają więc informacji o oddziaływaniach międzymolekularnych, które mogą mieć wpływ na kształt widma eksperymentalnego. Drgania swobodne cząsteczek zostały wyznaczone z użyciem tej samej metody, którą wcześniej zastosowano do optymalizacji geometrii. Obliczenia wykonywano z użyciem programu Gaussian [43]. Aby uzyskać poprawne położenia pasm, wykorzystano czynnik skalujący wynoszący 0,9613 [131].

Analizie poddane zostaną głównie pasma odpowiadające drganiom rotatora i osi rotacji. Oznaczenia drgań (8a, 8b, 19a, 19b) są analogiczne do tych zastosowanych w rozdziale 3.3, w trakcie opisu drgań pierścienia benzenowego. W pierwszej kolejności opisane zostaną drgania rozciągające wiązań potrójnych ($\nu_{C\equiv C}$) oraz drganie ćwiartkowe pierścienia rotatora ($\nu_{C=C}$ (8a)), charakteryzujące się znaczną intensywnością w widmie Ramana. W tabelach 5.8, 5.9 zestawiono położenia pasm odpowiadających tym drganiom w widmach eksperymentalnych i teoretycznych. Dodatkowo przedstawiono również wizualizacje drgań, uwzględniając potencjalną deformację pierścienia wyni-



Wykres 5.39: Zestawienie eksperymentalnych i teoretycznych widm oscylacyjnych związków **10-12** w zakresie poniżej 1600 cm^{-1} [110]

Tabela 5.8: Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ osi żyroskopów molekularnych **10-12** w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych

10		11		12	
Położenie pasma (cm^{-1})					
Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.
2236	Raman	2241	Raman	2242	Raman
2231	2230 vs	2234	2223 vs	2237	2232 vs
	IR		IR		IR
	-		2223 vw		2235 vw

Intensywność pasm: vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe, vw - bardzo słabe.

Tabela 5.9: Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8a) rotatora żyroskopów molekularnych **10-12** w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych

10		11		12	
Położenie pasma (cm^{-1})					
Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.
1597	Raman	1601	Raman	1605	Raman
	1609 vs		1596 vs		1635 m
	1605 m/w		1587 m		1624 vs
	IR		IR		IR
	-		1595 w		-
	-		1587 vw		-

Intensywność pasm: vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe, vw - bardzo słabe.

kającą z jego rotacji. Kolorami różowym i niebieskim zaznaczono wiązania uczestniczące w drganiu. Wiazania tego samego koloru oscylują zgodnie w fazie, wiązania o różnych kolorach wykonują drgania w przeciwfazie.

Porównując położenia pasm w widmach eksperymentalnych żyroskopu molekularnego z rotatorem niepodstawionym (**10**) z ich położeniem w widmie żyroskopu molekularnego **11**, gdzie rotator został podstawiony jednym atomem fluoru, możemy zauważyć ich przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych. Równocześnie obserwujemy zwiększenie separacji obu składowych pasma przypisanego drganiu $\nu_{C=C}$ ($\Delta_{10} = 4 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{11} = 8 \text{ cm}^{-1}$). W przypadku widma zarejestrowanego dla próbki żyroskopu molekularnego **12** również obserwujemy zwiększenie się separacji składowych pasma ($\Delta_{12} = 11 \text{ cm}^{-1}$), ale przy równoczesnym ich przesunięciu w kierunku wyższych liczb falowych.

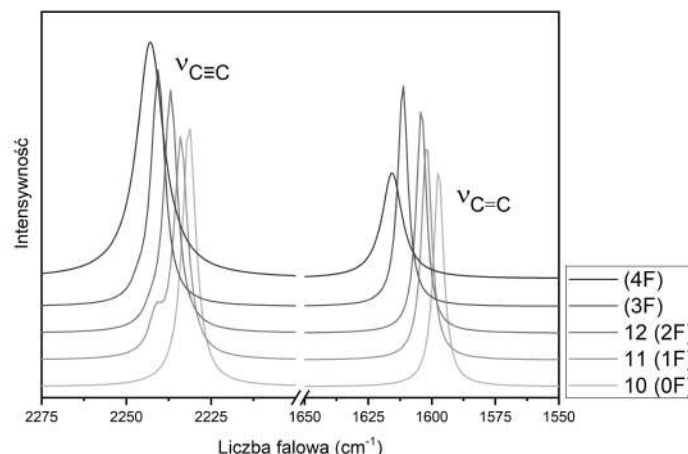
Warto również zwrócić uwagę na stosunek intensywności: pasma odpowiadającego rozciąganiu wiązań podwójnych pomiędzy atomami węgla w pierścieniu rotatora i pasma odpowiadającego rozciąganiu wiązań potrójnych węgiel-węgiel znajdujących się w osi rotacji ($I_{\nu_{C=C}}/I_{\nu_{C\equiv C}}$). Wyznaczone wartości stosunków intensywności wynoszą: 2,136, 0,778 oraz 1,113 odpowiednio dla rotorów **10**, **11** oraz **12**. Najwyższą wartość wyznaczono w przypadku widma żyroskopu molekularnego **10**, gdzie znacznie większą intensywność ma pasmo odpowiadające drganiu $\nu_{C=C}$. Prawie dwukrotnie niższą wartość obserwujemy w widmie żyroskopu molekularnego z rotatorem podstawionym 2 fluorami (**12**), gdzie intensywność obu pasm jest podobna. W przypadku widma żyroskopu molekularnego, którego rotator został podstawiony pojedynczym atomem fluoru (**11**) obserwujemy stosunek intensywności poniżej 1, co oznacza większą intensywność pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$. Zmiana stosunku intensywności może być w części związana z orientacją kryształitu próbki. Analiza widm zebranych w różnych miejscach próbki wskazuje rzeczywiście na pewne wahania wartości stosunku intensywności, jednak nie są one na tyle duże, żeby wytłumaczyć dwukrotną jego zmianę, lub wręcz odwrócenie intensywności względnej pasm. Kolejną przyczyną obserwowanych zmian może być zmiana symetrii rotatora wynikająca z podstawienia fluorowego. Biorąc pod uwagę brak bezpośredniego wpływu podstawienia fluorowego na potrójne wiązanie węgiel-węgiel w osi rotacji rotatora możemy założyć, że intensywność pasma ramanowskiego przypisanego do tego drgania może być traktowana jako wartość odniesienia dla pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań aromatycznych C=C. Stosunek intensywności $I_{\nu_{C=C}}/I_{\nu_{C\equiv C}}$ powinien więc odzwierciedlać zmianę aktywności ramanowskiej drgania $\nu_{C=C}$. Równocześnie, reguły wyboru dla spektroskopii oscylacyjnej są ściśle związane z symetrią cząsteczki. Zmiana symetrii cząsteczki może wywołać zmianę aktywności ramanowskiej drgania, co możemy zaobserwować

jako zmianę stosunku intensywności pasm. Rotatorem rotora **10** jest pierścień fenylenowy, posiadający molekularny środek inwersji. Ten element symetrii jest usuwany przez podstawienie fluorowe, stąd symetria rotatora jest niższa w cząsteczkach związków **11** i **12**. W widmie Ramana tych związków obserwujemy to w postaci obniżenia stosunku intensywności wspomnianych pasm. Równocześnie, gdy weźmiemy pod uwagę potencjalną rotację rotatora w postaci dwukrotnych przeskoków (o 180°) w zakresie MHz [34, 114, 120], możemy założyć, że deformacja rotującego pierścienia będzie największa w przypadku rotatora żyroskopu molekularnego **11**. I rzeczywiście wyznaczony przez nas stosunek intensywności pasm jest najniższy w przypadku widma tego związku.

Obserwowane przesunięcie pasm w widmie Ramana jest nietypowe. Zasadniczo trzy czynniki mają wpływ na położenie danego pasma (równanie 5.2): masa atomów tworzących oscylujące wiązanie, długość wiązania, która wpływa na stałą siłową wiązania, oraz gęstość elektronowa, również powiązana ze stałą wiązania. Rozważmy, jak te trzy czynniki mogą wpływać na zmiany obserwowane w widmach Ramana. W przypadku drgań wiązań, w których bezpośrednio uczestniczy atom fluoru (ν_{CF}) podstawienie fluorem zwiększa masę zredukowaną oscylatora, co za tym idzie, zmniejsza energię oscylacji oraz ich częstotliwość¹⁰. Jako że liczba falowa jest odwrotnością długości fali, jest ona proporcjonalna do częstotliwości i energii drgania. Zwiększenie masy zredukowanej oscylatora powinno więc powodować przesunięcie pasma w kierunku niższych liczb falowych. Przesunięcie to powinno być identyczne zarówno w przypadku podstawienia pojedynczego, jak i podwójnego. W przypadku analizowanych drgań ($\nu_{C\equiv C}$, $\nu_{C=C}$) fluor nie jest bezpośrednim uczestnikiem oscylacji, nie powinniśmy więc obserwować zmiany położenia pasma ze względu na brak zmiany masy zredukowanej oscylatora. Długość wiązań, lub ich zmiana, jest trudniejsza do przeanalizowania. W przypadku podstawienia pojedynczym atomem fluoru dochodzi do asymetrycznej deformacji pierścienia, a w przypadku podstawienia dwoma atomami fluoru do deformacji symetrycznej (wizualizację sposobu deformacji pierścienia przedstawiono na ilustracji do tabeli 5.9). Określenie realnego wpływu takich dwóch podstawień na położenie pasm jest więc trudne, możemy się jednak spodziewać różnic w wielkości i/lub kierunku przesunięcia. Ostatnim aspektem jest gęstość elektronowa. Fluor, jako podstawnik, jest akceptorem elektronów. Wykazuje on negatywny efekt indukcyjny, i dużo słabszy, pozytywny efekt mezomeryczny. W efekcie obniża on gęstość elektronową pierścienia benze-

¹⁰W halogenkach arylowych drganie rozciągające wiązań C-X ulega sprzężeniu z drganiami pierścienia, co skutkuje silnymi pasmami w widmach IR, i pasmami o średniej intensywności w widmach Ramana, w obszarze $1270\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ [86, str. 109].

nowego. Równocześnie badania eksperymentalne pokazują, że przyłączenie atomu fluoru w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania podwójnego powoduje przesunięcie pasm odpowiadających rozciąganiu wiązań C=C w stronę wyższych energii oscylacji (wyższych liczb falowych) [148, str. 198], co oznacza wzmocnienie wiązania podwójnego.



Wykres 5.40: Zestawienie teoretycznych widm Ramana związków **10-12** oraz hipotetycznych żyroskopów molekularnych z rotatorem podstawionym 3 i 4 atomami fluoru, w zakresie występowania pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$ [110]

Na wykresie 5.40 zestawiono teoretyczne widma Ramana związków **10-12** oraz hipotetycznych żyroskopów molekularnych z rotatorem podstawionym 3 i 4 atomami fluoru. Wykreślono jedynie zakres liczb falowych odpowiadający występowaniu pasm związanych z drganiami $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$. Jak można zauważyć, położenie maksimum w przypadku obu pasm przesunęło się w stronę wyższych liczb falowych wraz ze wzrostem liczby podstawionych fluorów. Obserwujemy więc zgodność wyznaczonego trendu teoretycznego z przesunięciami obserwowanymi w widmach eksperymentalnych żyroskopu **12** (choć skala przesunięcia jest wyraźnie większa w widmach eksperymentalnych). Pasma w widmie związku **11** wykazują przesunięcie w przeciwnym kierunku. Czynniki, które nie są uwzględniane w obliczeniach, są oddziaływanie międzymolekularne oraz rotacja rotatora¹¹. Można więc domniemywać, że nietypowy charakter widma związku **11** wynika z oddziaływania cząsteczki żyroskopu molekularnego z jej otoczeniem (innymi cząsteczkami) i/lub z ro-

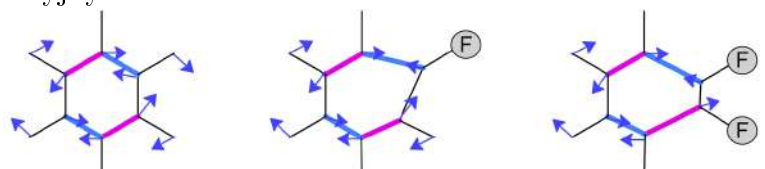
¹¹Wykonane symulacje widm teoretycznych Ramana w funkcji kąta obrotu rotatora wykazały przesuwanie pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C\equiv C}$, oraz $\nu_{C=C}$ o maksymalnie 2 cm^{-1} , co jest wartością porównywalną z błędem eksperymentalnym.

tacją pierścienia aromatycznego. Obserwowane w widmach zwiększenie separacji pasm w przypadku podstawienia fluorowego, potwierdza się w widmach teoretycznych. Równocześnie obserwowane zmiany intensywności nie są odzwierciedlone w widmach teoretycznych, co za tym idzie hipoteza o ich związku z deformacją pierścienia w wyniku rotacji i/lub ułożeniem krystalitu wydaje się być prawdopodobna.

Kolejnym, pośrednim dowodem na wpływ ruchu rotacyjnego na oscylacje wiązań CC w rotatorze i osi rotacji odnajdujemy w pracy opublikowanej w 2006 roku przez Horansky i in. [59]. W pracy tej opisane są badania żyroskopów molekularnych ze statorami trytylowymi, i rotatorami analogicznymi do opisywanych przez nas w tym rozdziale pracy: pierścieniem benzenowym, 2-fluorobenzenowym i 2,3-difluorobenzenowym. We wzmiankowanej pracy wykorzystano badania ^2H NMR oraz spektroskopię dielektryczną do zmapowania potencjału rotacyjnego pierścienia i oddziaływań rotor-rotor. W przypadku związków z rotatorem niepodstawionym oraz związku z rotatorem podstawionym dwoma atomami fluoru (odpowiedniki opisywanych przez nas związków **10** i **12**) wyznaczona krzywa potencjału jest symetryczna. W przypadku związku z rotatorem 2-fluorobenzenowym autorzy zaobserwowali asymetrię krzywej potencjału, co powiązali z występowaniem lokalnej zawady sterycznej. Jednakże, jeżeli asymetria jest usuwana dla związku z pierścieniem 2,3-difluorobenzenowym, efektywna asymetria powodująca obserwowaną redukcję siły sygnału może być związana z przestrzennie zależnym oddziaływaniem dipol-dipol. Przy założeniu, że ruch rotacyjny wpływa na wiibracje podwójnych i potrójnych wiązań CC, powinniśmy obserwować zmianę pozycji modów ramanowskich powiązanych z tymi drganiami w przypadku odmiennego przebiegu ruchu rotacyjnego ugrupowania aromatycznego. I rzeczywiście widmo eksperymentalne żyroskopu molekularnego **11** różni się od pozostałych związków szczególnie w obrębie pasm związanych z drganiami $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$.

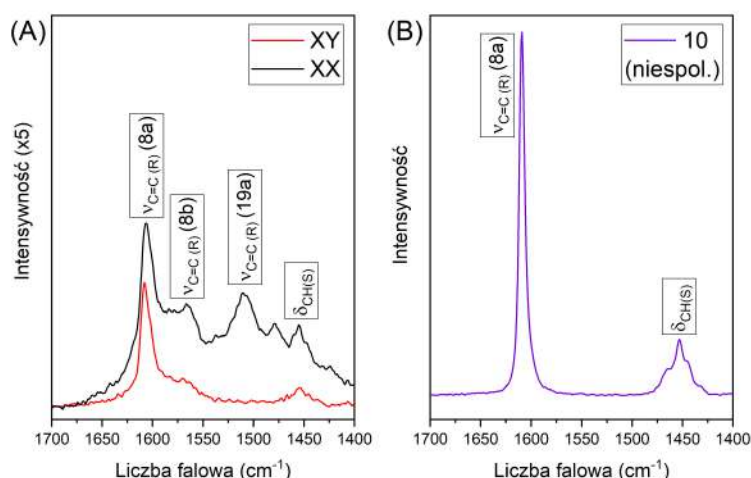
Podsumowując ewidentnym jest, że rotacja rotatora powinna wpływać na dynamikę molekularną, szczególnie w obrębie rotatora i osi rotacji. Podstawienie atomu(ów) wodoru fluorem zmienia rozkład masy. Inny rozkład masy wpływa na deformację pierścienia i co za tym idzie na długość wiązań chemicznych i ich stałe siłowe. W konsekwencji obserwujemy zmianę liczby falowej pasm przypisanych rozciąganiu wiązań podwójnych i potrójnych CC. Rotor **11** odstaje od pozostałych rotorów ze względu na redukcję symetrii rotatora na skutek podstawienia tylko jednym atomem fluoru. W tym rotatorze nie występuje dwukrotna oś symetrii. Niespodziewane przesunięcie ku czerwieni pasm tego rotora może być związane z nietypowym rozkładem ładunku w pierścieniu i osi, oraz specyficzną, asymetryczną deformacją pierścienia związaną z jego szybką rotacją.

Tabela 5.10: Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8b) rotatora żyroskopów molekularnych **10-12** w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych



10		11		12	
Położenie pasma (cm^{-1})					
Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.
1523	Raman 1565 p	1526	Raman -	1529	Raman -
	IR -		IR 1561 m/w		IR 1529 w
Intensywność pasm: vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe, vw - bardzo słabe, p - pasmo widoczne wyłącznie w widmach polaryzacyjnych.					

W widmach oscylacyjnych możemy również zaobserwować inne pasma związane z drganiami pierścienia rotatora. W tabeli 5.10 zestawiono eksperymentalne i teoretyczne położenia pasma odpowiadającego drugiemu drganiu ćwiartkowemu pierścienia rotatora ($\nu_{C=C}$ (8b)). Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi drganie to wykazuje znikomą aktywność zarówno w widmie Ramana jak i IR. Dodatkowo, pasma odpowiadające temu drganiu mogą być w widmie Ramana przekrywane przez zbocze bardzo intensywnego pasma odpowiadającego opisywanemu wyżej drganiu $\nu_{C=C}$ (8a). Szukając przejawów aktywności tego pasma, zdecydowano się dokładnie przeanalizować widma polaryzacyjne Ramana wykonane w funkcji obrotu próbki żyroskopu molekularnego **10**, które będą opisywane w dalszej części rozdziału. Wybrano kąt obrotu próbki, dla którego pasmo odpowiadające drganiu $\nu_{C=C}$ (8a) wykazywało najmniejszą aktywność. Jako że drgania $\nu_{C=C}$ (8a) i $\nu_{C=C}$ (8b) wykazują inny kierunek maksymalnego wzbudzenia, pasma odpowiadające tym drganiom nie ulegają równoczesnemu wygaszeniu. Na wykresie 5.41 zestawiono spolaryzowane (A) i niespolaryzowane (B) widma próbki żyroskopu **10**. Jak można zauważyć, wygaszenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8a), pozwala na identyfikację położenia pasm odpowiadających drganiu $\nu_{C=C}$ (8b) oraz drgania połówkowego pierścienia ($\nu_{C=C}$ (19a)). Podobne próby analizy przeprowadzono również w przypadku widm spolaryzowanych Ramana pró-

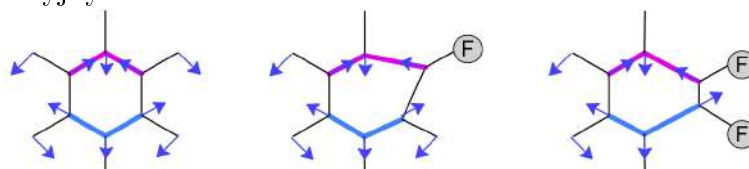


Wykres 5.41: Zestawienie spolaryzowanych (A) i niespolaryzowanych (B) widm Ramana związku **10**

bek związków **11** oraz **12** - bez efektu. W przypadku tych próbek obserwujemy jednak zwiększenie aktywności drgania w widmie IR, co można zauważyć na wykresach 5.39 i 5.38 (B). Zwiększenie aktywności tego drgania w widmie IR w przypadku związków **11** i **12** jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, i jest związane z obniżeniem symetrii rotatora, w efekcie podstawienia fluorem. Deformacja rotatora jest największa w przypadku cząsteczki żyroskopu **11**, i to w jego wypadku obserwujemy największą intensywność pasma odpowiadającego analizowanemu drganiu. Porównując położenie pasma w widmach teoretycznych i eksperymentalnych, zauważyć możemy znaczne rozbieżności (tabela 5.10). W widmach eksperymentalnych związków **10** i **11** drganie charakteryzuje się znacznie wyższą energią, niż przewidują to obliczenia teoretyczne ($\Delta_{10} = 42 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{11} = 35 \text{ cm}^{-1}$). Odwróceniu ulega również trend zmiany położenia pasma. W widmach teoretycznych obserwujemy nieznaczne przesunięcie w kierunku wyższych energii drgania (wyższych liczb falowych) wraz ze zwiększaniem się liczby atomów fluoru w rotatorze. W widmach eksperymentalnych pasmo przesunęło się skokowo w kierunku niższych energii drgania (niższych liczb falowych).

Na wykresie 5.41 (A) można zauważyć, jeszcze jedno drganie o zwiększonej aktywności — mowa tu o drganiu połówkowym pierścienia rotatora $\nu_{C=C}$ (19a). Można przypuszczać, że zarówno drganie $\nu_{C=C}$ (19a) jak i drganie $\nu_{C=C}$ (8b) charakteryzują się podobną relacją geometryczną pomiędzy kierunkiem wektora elektrycznego światła wzbudzającego a kierunkiem wektora

Tabela 5.11: Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (19a) rotatora żyroskopów molekularnych **10-12** w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych



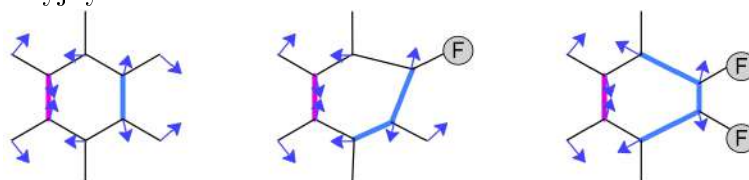
10		11		12	
Położenie pasma (cm^{-1})					
Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.
1493	Raman 1508 p IR 1508 m 1493 w	1487	Raman - IR 1478 m	1475	Raman - IR 1498 m/w
Intensywność pasm: vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe, vw - bardzo słabe, p - pasmo widoczne wyłącznie w widmach polaryzacyjnych.					

normalnego drgania¹². W tabeli 5.11 zestawiono położenia pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (19a) w teoretycznych i eksperymentalnych widmach oscylacyjnych. Zgodnie z obliczeniami teoretycznymi pasmo odpowiadające temu drganiu powinno być aktywne w widmie IR, a wraz ze zwiększaniem się liczby atomów fluoru w pierścieniu rotatora powinno się ono przesunąć w stronę niższych energii drgania (niższych liczb falowych). I rzeczywiście w widmach eksperymentalnych IR obserwujemy przesunięcie pasm ku czerwieni, jednak w przypadku widma związku **11** przesunięcie jest znacząco większe ($\Delta\tilde{\nu}_{10\rightarrow11} = 30 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\tilde{\nu}_{10\rightarrow12} = 10 \text{ cm}^{-1}$).

Ostatnim analizowanym drganiem jest drganie połówkowe pierścienia rotatora $\nu_{C=C}$ (19b). Położenia pasm odpowiadających temu drganiu w widmach eksperymentalnych i teoretycznych zestawiono w tabeli 5.12. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi pasmo to jest nieaktywne w widmie Ramana i IR w przypadku związku **10** (pasma nie zidentyfikowano również podczas analizy widm polaryzacyjnych). W przypadku związków **11** oraz **12**

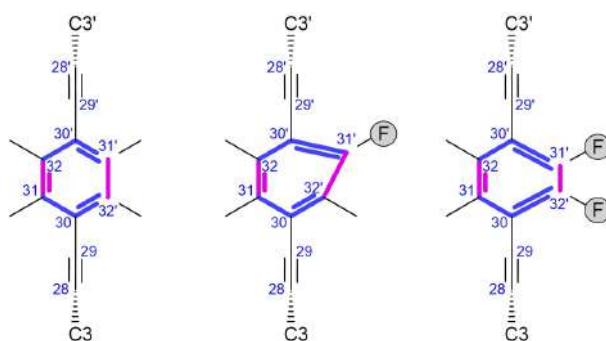
¹²Pośrednim dowodem na podobną geometrię zmian zachodzących w trakcie drgania może być podobny kierunek wektora zmian momentu dipolowego cząsteczki, wektory jednostkowe odpowiadające pochodnej momentu dipolowego, wyznaczone na podstawie obliczeń DFT, przedstawiono w suplemencie, na rysunku C1.

Tabela 5.12: Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (19b) rotatora żyroskopów molekularnych **10-12** w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych



10		11		12	
Położenie pasma (cm^{-1})					
Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.	Teoret.	Eksp.
1394	Raman -	1407	Raman -	1456/1454	Raman -
	IR -		IR 1406 m/w		IR 1454 1465 m/w
Intensywność pasm: vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe, vw - bardzo słabe.					

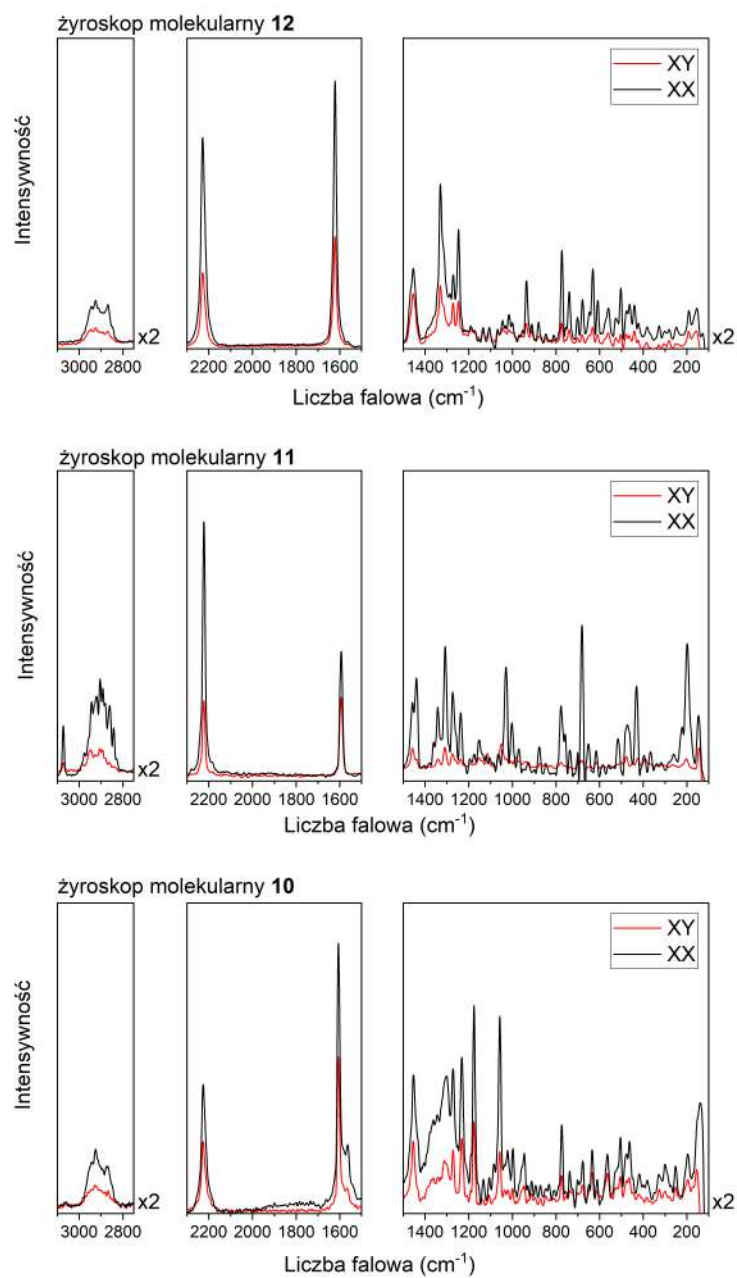
w symulacji drgania wykonanej na podstawie obliczeń teoretycznych możemy zauważyć zaangażowanie w oscylację dodatkowych wiązań, co zostało wskazane na ilustracji do tabeli 5.12. W efekcie energia drgania ulega zwiększeniu. Ten trend potwierdza się w widmach eksperymentalnych.



Rysunek 5.16: Potencjalna deformacja pierścienia rotatora związków **10-12** w wyniku ruchu rotacyjnego

Na rysunku 5.16 przedstawiono wizualizację rotatorów opisywanych żyroskopów molekularnych, wraz z numeracją atomów węgla cząsteczki. Wiązania zaznaczone kolorem granatowym (C30-C31, C30-C32', C30'-C31', C30'-C32') uczestniczą w drganiach ćwiartkowym pierścienia rotatora $\nu_{C=C}$ (8b) oraz po-

łówkowym pierścienia rotatora $\nu_{C=C}$ (19a). W przypadku obu tych drgań obserwujemy zmniejszenie energii drgania (przesuwanie się pasm w stronę niższych liczb falowych w widmach eksperymentalnych). Wiązania zaznaczone kolorem różowym (C31-C32, C31'-C32') uczestniczą wyłącznie w drganiach ćwiartkowym pierścienia rotatora $\nu_{C=C}$ (8a) oraz połówkowym pierścienia rotatora $\nu_{C=C}$ (19b). W przypadku obu tych drgań obserwujemy zwiększanie energii drgania (przesuwanie się pasm w stronę wyższych liczb falowych). W przypadku widm żyroskopu molekularnego **11** obserwujemy odstępstwa od opisanych tu reguł. Dla drgania $\nu_{C=C}$ (8a) energia ulega obniżeniu w stosunku do energii tego samego drgania wykonywanego przez niepodstawiony rotator. W przypadku drgania $\nu_{C=C}$ (19a) pasmo odpowiadające drganiu ulega większemu przesunięciu, niż jest to rejestrowane w przypadku tego samego pasma obserwowanego w widmie związku, którego rotator został podstawiony dwoma fluorami. Należy zwrócić uwagę na to, że odstępstwa od przewidywanych trendów następują tylko w przypadku rotatora podstawionego niesymetrycznie, i tylko w tych drganiach, w których uczestniczą wiązania oznaczone kolorem różowym. Dodatkowo należy podkreślić, że rotacja rotatora nie jest uwzględniona w obliczeniach teoretycznych. Asymetryczna deformacja pierścienia rotatora, postulowana na rysunku 5.16, w przypadku rotatora żyroskopu molekularnego **11** może prowadzić do wydłużenia wiązania C31'-C32', czyli zmniejszenia energii drgań, w które zaangażowane jest to wiązanie, co w widmach oscylacyjnych obserwowane jest w postaci przesunięcia w kierunku niższych liczb falowych. Analogicznie, symetryczna deformacja obserwowana w przypadku rotatora związku **12** prowadzi do skrócenia wiązania C31'-C32', co w widmach oscylacyjnych obserwowane jest jako przesunięcie w stronę wyższych liczb falowych. Deformacja pierścienia tłumaczy więc zarówno nietypowy charakter zmian widoczny w przypadku drgania $\nu_{C=C}$ (8a) związku **11**, oraz zwiększone (w stosunku do obliczeń teoretycznych) przesunięcie dla tego samego drgania obserwowanego w widmach związku **12**. Mimo, że w drganiu $\nu_{C=C}$ (19b) uczestniczy to samo wiązanie, to brak odstępstw od obliczeń teoretycznych można tu wytłumaczyć zmianą charakteru drgania, przedstawioną na ilustracji do tabeli 5.12. Zmiany obserwowane w przypadku pasm odpowiadających drganiu $\nu_{C=C}$ mogą wynikać ze zmiany rozkładu ładunku w obrębie całego ugrupowania 1,4-dietynylo,2,3-difluorofenylenowego, która również może być powiązana z deformacją pierścienia. Zmiany obserwowane w przypadku drgania $\nu_{C=C}$ (19a) mogą z kolei być związane z wydłużeniem wiązania C30'-C31'.

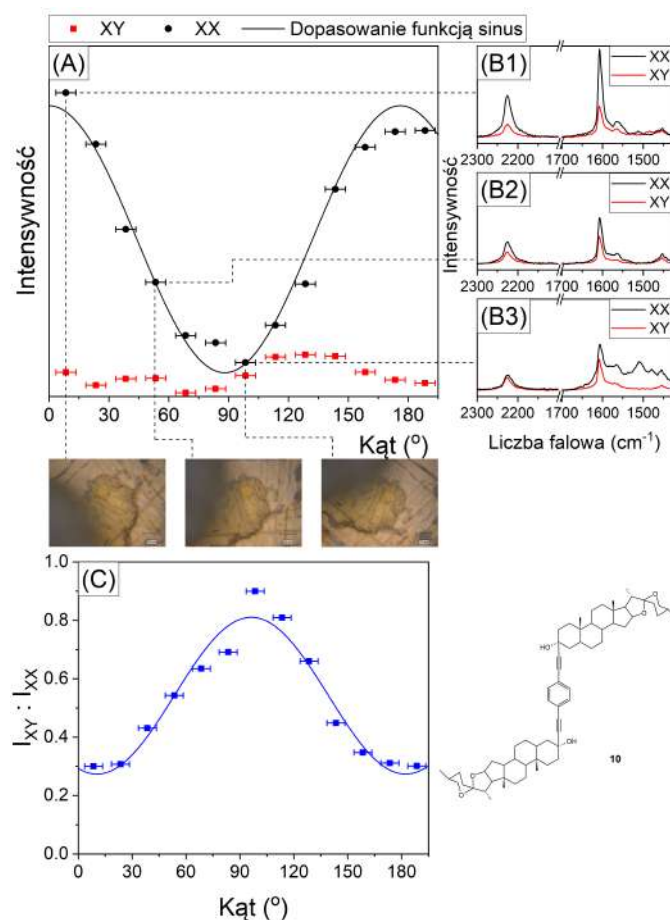


Wykres 5.42: Zestawienie spolaryzowanych widm Ramana związków **10-12** [110]

Analiza polaryzacyjnych widm Ramana w funkcji kąta obrotu próbki

W trakcie pomiarów statystycznych widm Ramana zauważono występowanie różnic w intensywnościach pasm mogących świadczyć o krystaliczności badanych próbek. Z tego powodu zdecydowano się na rejestrację spolaryzowanych widm Ramana, które zestawiono na wykresie 5.42. Widma zostały podzielone na trzy zakresy, a skalę intensywności dostosowano tak, aby jak najlepiej zobrazować zmiany w widmach. Zakres 3100-2750 cm^{-1} przedstawia pasma odpowiadające drganiu ν_{CH} . Zakres 2300-1500 cm^{-1} zawiera najbardziej intensywne pasma występujące w widmie Ramana tych związków, odpowiadające szeroko dyskutowanym wcześniej drganiom $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$. Trzeci zakres, rozciągający się poniżej 1500 cm^{-1} zawiera wiele pasm o średniej i niskiej częstotliwości. W zarejestrowanych widmach zauważamy przejawy domniemanego uporządkowania. Stosunki intensywności pasm (np. badane wcześniej $I_{\nu_{C=C}}/I_{\nu_{C\equiv C}}$) różnią się dla obu pomiarów polaryzacyjnych wykonanych dla tego samego żyroskopu molekularnego w przypadku próbki związku **11**. W widmie Ramana próbki tego związku w zakresie 1150-1050 cm^{-1} obserwujemy dwa pasma, których intensywność ulega zwiększeniu w polaryzacji XY, w stosunku do intensywności tego samego pasma w polaryzacji XX. W przypadku żyroskopów molekularnych **10** i **12** obserwowane różnice stosunku intensywności pasm są niewielkie. Na tej podstawie możemy wyciągnąć wniosek, że próbka żyroskopu molekularnego **11** jest krystaliczna. Natomiast w przypadku próbek związków **10** i **12** uporządkowanie nie występuje, lub krystality są znacznie mniejsze. Dalsze badania, opisane w następującej części rozdziału, potwierdziły krystaliczność próbki związku **11**, ale również związku **10**. W przypadku widm spolaryzowanych Ramana próbki **12** obserwowano nieokresowe zmiany intensywności pasm.

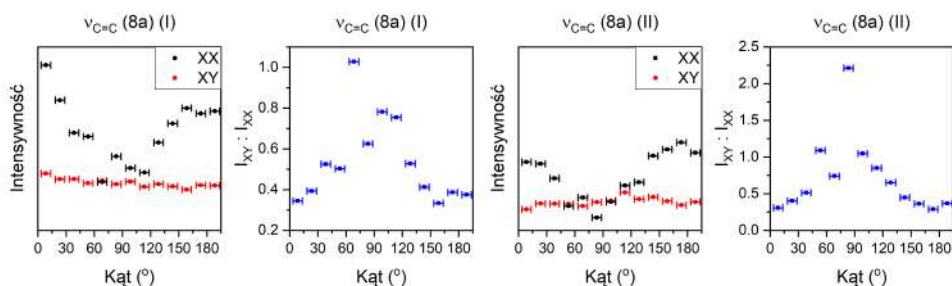
Na wykresie 5.43 (A) przedstawiono przebieg zmian intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ wraz z obrotem próbki żyroskopu molekularnego **10**. Jak wspomniano wcześniej, wstępne pomiary widm spolaryzowanych nie wskazywały na krystaliczność próbki. Również wstępne pomiary w funkcji obrotu próbki nie potwierdziły jej krystaliczności. Jednakże wszystkie próby pomiarów wskazujące na brak krystaliczności lub niewielki rozmiar krystalitów wykonywane były z wykorzystaniem krystalitów/zbiorów krystalitów o znacznej objętości. Jak można zauważyć na zdjęciach zaprezentowanych na wykresie 5.43 prezentowane tu wyniki zostały zebrane z krystalitu o powierzchni ok. $100 \times 100 \mu\text{m}$. Krystalit ten jest bardzo cienki i zasadniczo przezroczysty. Możliwym jest, że wykonując pomiary z objętościowego kryształu, rejestrowaliśmy sygnał z wielu takich warstw krystalitów o różnej orientacji rotorów — stąd niemożliwość zauważenia zmian w spolaryzo-



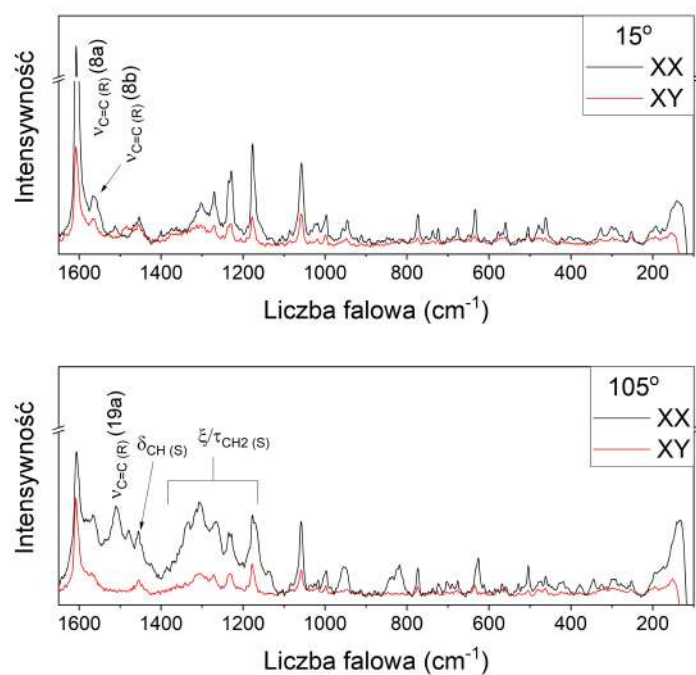
Wykres 5.43: Zmiana intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego **10** wraz ze zmianą kąta obrotu próbki

wanych widmach Ramana w poprzednich pomiarach. Dla przebiegu zmian intensywności pasma w polaryzacji XX, oraz dla zmian stosunku intensywności pasm wykonano dopasowanie funkcją sinus, którego parametry zostały zebrane w tabeli B9, zamieszczonej w suplemencie do pracy. Próby dopasowania przebiegu zmian intensywności w polaryzacji XY nie powiodły się ($R^2=0,507$). Wyznaczony okres funkcji wynosi odpowiednio $176,6 \pm 5,6$ oraz 174 ± 5 . Oś pozioma wykresu została przeskalowana tak by maksimum w polaryzacji XX przypadło na kąt 0° . W wykreślonym stosunku intensywności obserwujemy przesunięcie minimum funkcji, które przypada na kąt $10,4^\circ$.

Podobną analizę wykonano dla pasma odpowiadającego drganiu ćwiartkowemu rotatora $\nu_{C=C}$ (8a), które składa się z dwóch składowych o podobnej intensywności. Jak przedstawiono na wykresie 5.44 przebieg zmian ob-



Wykres 5.44: Zmiany intensywności pasma odpowiadającego drganiu ćwiartkowemu pierścienia rotatora związku **10** dla różnych kątów obrotu próbki

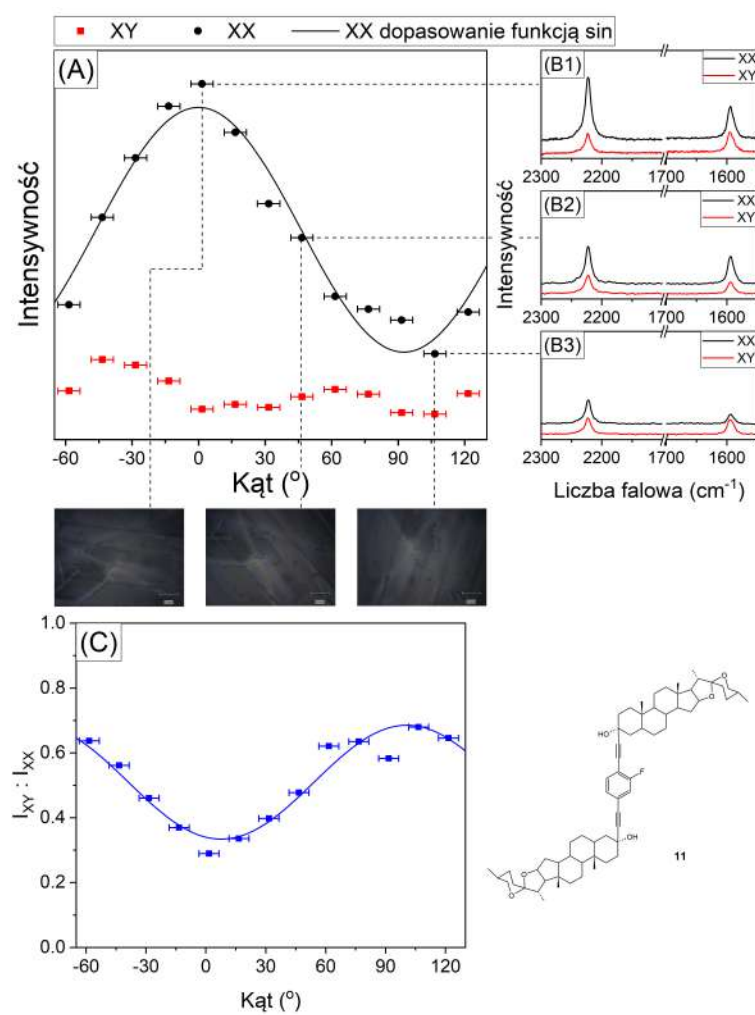


Wykres 5.45: Zestawienie widm Ramana żyroskopu molekularnego **10** dla różnych kątów obrotu próbki

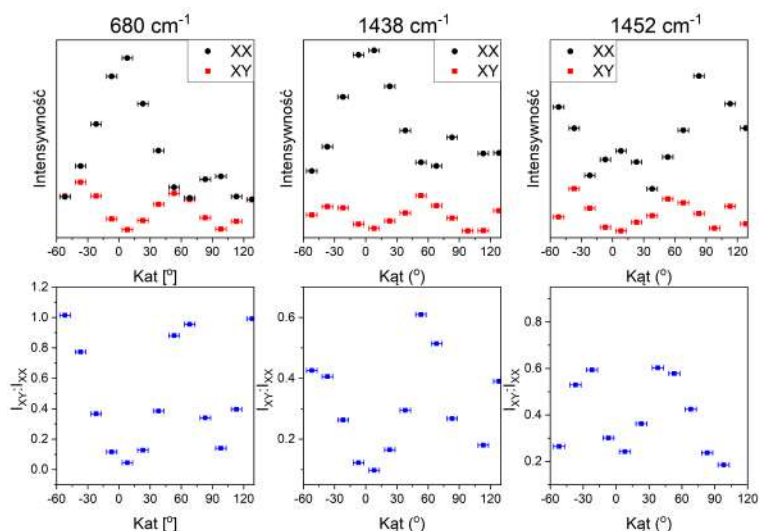
serwowany dla obu składowych jest analogiczny do tego opisanego w przypadku pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$. Na wykresie 5.45 zestawiono spolaryzowane widma Ramana zarejestrowane dla wybranych kątów obrotu próbki. Porównując intensywności pasm odpowiadających różnym drganiom statora (oznaczone na wykresie odpowiednimi symbolami) oraz drgania $\nu_{C=C}$ (8a) możemy zauważyć, że kiedy pasmo odpowiadające drganiu pierścienia ulega wygaszeniu (dla kąta 105°) pasma odpowiadające drganiom grup CH/CH₂/CH₃ statorów, oraz pasmo odpowiadające drganiu $\nu_{C=C}$ (19a) ulegają wzmocnieniu. Wykreślenie dokładnego przebiegu zmian intensywności tych pasm nie jest możliwe ze względu na ich relatywnie niewielką intensywność, różnice widzimy więc tylko przy obrocie próbki o 90° .

Na wykresie 5.46 (A) przedstawiono zależność intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w widmie Ramana żyroskopu molekularnego **11** w funkcji kąta obrotu badanego krystalitu. Jak już wcześniej wzmiankowano, intensywność pasm ramanowskich zależy od geometrycznej relacji pomiędzy polaryzacją wiązki lasera (kierunkiem wektora elektrycznego) a orientacją cząsteczki rotora. Dla kąta zero stopni wektor elektryczny światła wzbudzającego musi być równoległy lub prawie równoległy do osi rotatora, czyli: równoległy do potrójnych wiązań węgiel-węgiel (stosujemy tu pewne uproszczenie — zakładamy, że oba wiązania leżą w jednej linii), w rezultacie dając maksimum intensywności pasma powiązanego z drganiem rozciągającym tych wiązań. Dla kąta 90° wektor elektryczny jest prostopadły do osi cząsteczki, tak, że drganie nie może zostać wzbudzone, skutkując zanikiem pasma. Jako że początkowa orientacja krystalitu jest przypadkowa (gdyż niemożliwe jest przewidzenie orientacji krystalograficznej z morfologii krystalitu) oś pozioma wykresu 5.46 została przeskalowana, tak by kąt zera stopni przypadał na maksimum intensywności pasma. Zostało ono wyznaczone, podobnie jak w przypadku wcześniej badanych zależności kątowych, z użyciem aproksymacji funkcją sinus (równanie 5.1). Wyznaczone parametry funkcji zostały zestawione w tabeli B10 zamieszczonej w suplemencie. Okres wyznaczonej funkcji wynosi $185,0 \pm 4,2^\circ$. Na wykresie 5.46 przedstawiono zmianę stosunku intensywności pasma we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach. Zależność dopasowano funkcją sinus o okresie wynoszącym $186 \pm 7^\circ$. Minimum stosunku intensywności jest przesunięte w stosunku do maksimum intensywności pasma w polaryzacji XX o ok. 8° (co jest wartością nieznacznie większą od wyznaczonej niepewności pomiarowej wynoszącej 6°).

Na wykresie 5.47 przedstawiono przebieg zmian intensywności pasma związanego z drganiem ćwiartkowym pierścienia rotatora ($\nu_{C=C}$ (8a)) żyroskopu molekularnego **11**. Jak można zauważyć okres przebiegu zmian w polaryzacji XY (i co za tym idzie również okres zmian stosunku intensywności) zmniejszył się o połowę w stosunku do tego obserwowanego dla zmian



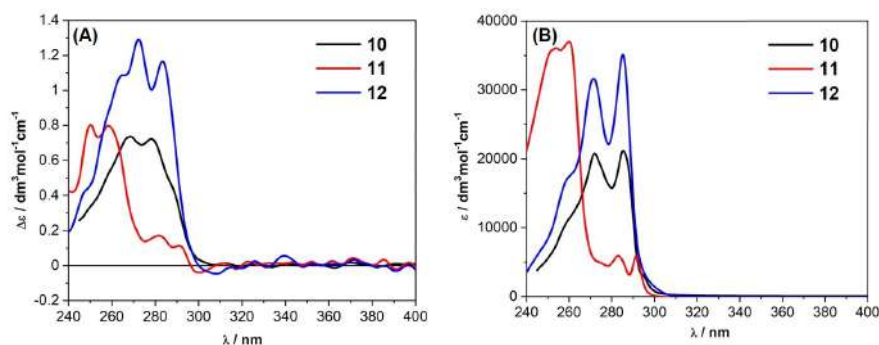
Wykres 5.46: Zmiana intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego **11** wraz ze zmianą kąta obrotu próbki [110]



Wykres 5.48: Zmiana intensywności pasm odpowiadających wybranym drganiom satorów w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego **11** wraz ze zmianą kąta obrotu próbki

intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$, co jest prawdopodobnie związane z obniżeniem symetrii rotatora i całej cząsteczki. Na wykresie 5.48 przedstawiono analogiczne przebiegi zmian intensywności dla wybranych drgań satorów ($1452, 1438\text{ cm}^{-1}$ - δ_{CH_3} , 680 cm^{-1} - drganie deformacyjne całej cząsteczki). Tu również obserwujemy przebieg zmian o dwukrotnie zmniejszonym okresie, ale odwróceniu ulega położenie minimum i maksimum, w porównaniu do położenia obserwowanych dla drgania ($\nu_{C=C}$ (8a)) w polaryzacji XY.

5.5.3 Analiza z wykorzystaniem spektroskopii ECD



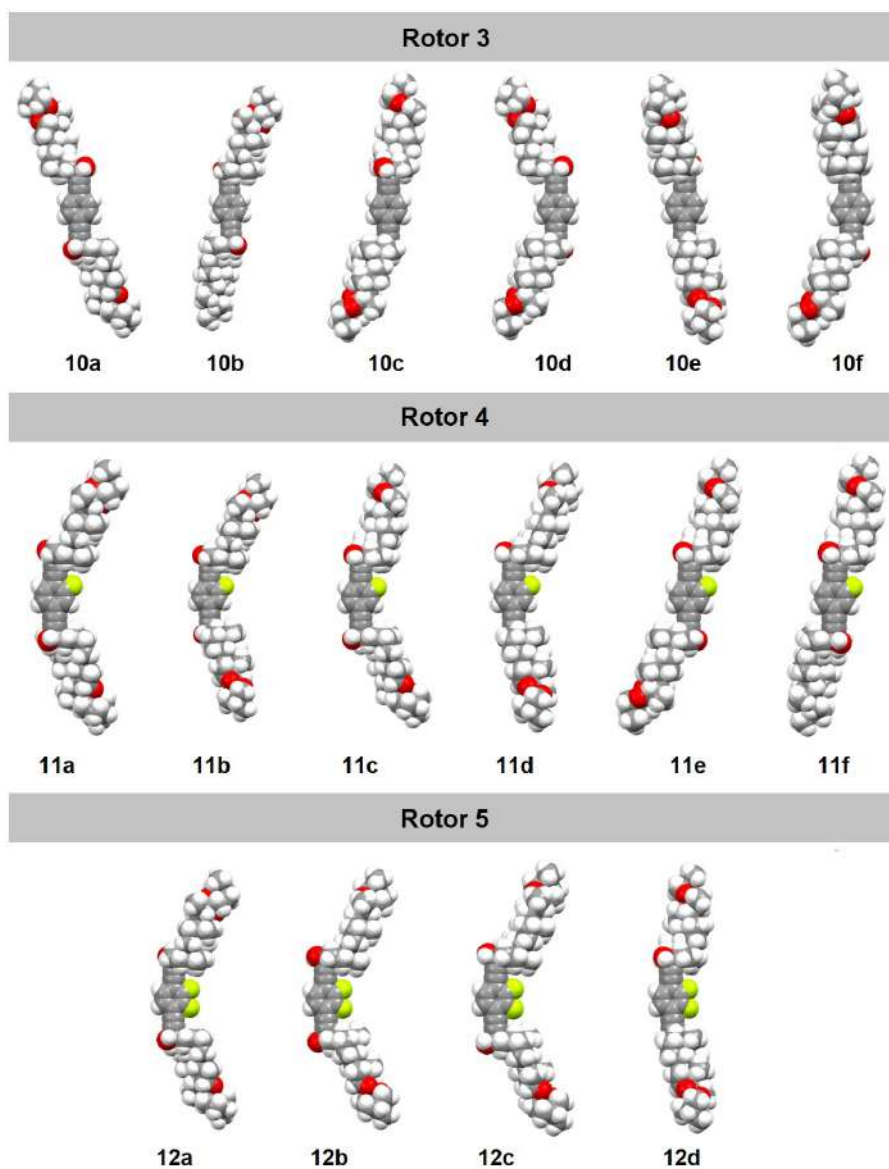
Wykres 5.49: Zestawienie widm eksperymentalnych ECD (A) oraz UV (B) zarejestrowanych dla żyroskopów molekularnych **10-12** [110]

Podobnie jak w przypadku związków **5-7** spektroskopia ECD została wybrana do badania żyroskopów molekularnych **10-12** celem uzyskania wglądu w ich konformacyjną stabilność. W pierwszym kroku badań zarejestrowano widma ECD oraz UV roztworów związków **10-12** w chloroformie ($CHCl_3$). Przebiegi zarejestrowanych sygnałów przedstawiono na wykresie 5.49. W przypadku związków **10** i **12**, zarówno w widmie ECD jak i UV obserwujemy zbieżność przebiegów widm. Szerokie pasmo obserwowane około 270 nm w widmie ECD, wykazujące bogatą strukturę subtelną, pochodzi od chromoforu benzenowego w sprzężeniu z dwoma potrójnymi wiązaniami w para-położeniu (przejście $\pi-\pi^*$). W przypadku obu wzmiankowanych rotorów pasmo to ma ten sam kształt, przy czym jego intensywność jest większa w widmie rotora **12**. W przypadku związku **11** w tym samym zakresie spektralnym (240-300 nm) obserwujemy dwa pasma. Mniej intensywne położone około 280 nm, oraz bardziej intensywne około 255 nm. Ten wyraźnie inny przebieg widma ECD ponownie może być wytłumaczony przy pomocy różnic w symetrii między rotatorami żyroskopów molekularnych **10** i **12** a rotatorem żyroskopu **11** (a co za tym idzie zmianą w symetrii samego chromoforu aromatycznego).

Czynnikiem, na który warto zwrócić uwagę jest niska wartość g_{abs} , która dla najbardziej intensywnego pasma ECD wynosi około $2 \cdot 10^{-5}$ (wartość około $1 \cdot 10^{-5}$ jest graniczną wartością, dla której pasma ECD mogą być wiarygodnie zmierzone). To implikuje, że zarejestrowane widma ECD mogą być zbiorem wzajemnie się znoszących sygnałów pochodzących od wielu różnych konformerów, których liczne występowanie przewidujemy ze względu na znaczną konformacyjną elastyczność badanych związków. W celu przewidzenia preferowanej konformacji przyjmowanej przez żyroskopy **10-12** w

Tabela 5.13: Konformery żyroskopów molekularnych **10-12** - względna energia, populacja w temperaturze 298 K, oraz wartości 4 wybranych kątów torsyjnych; parametry wyznaczone z użyciem metody DFT (ω B97X-D/6-311 +G(d,p), model PCM dla CHCl_3) [110]

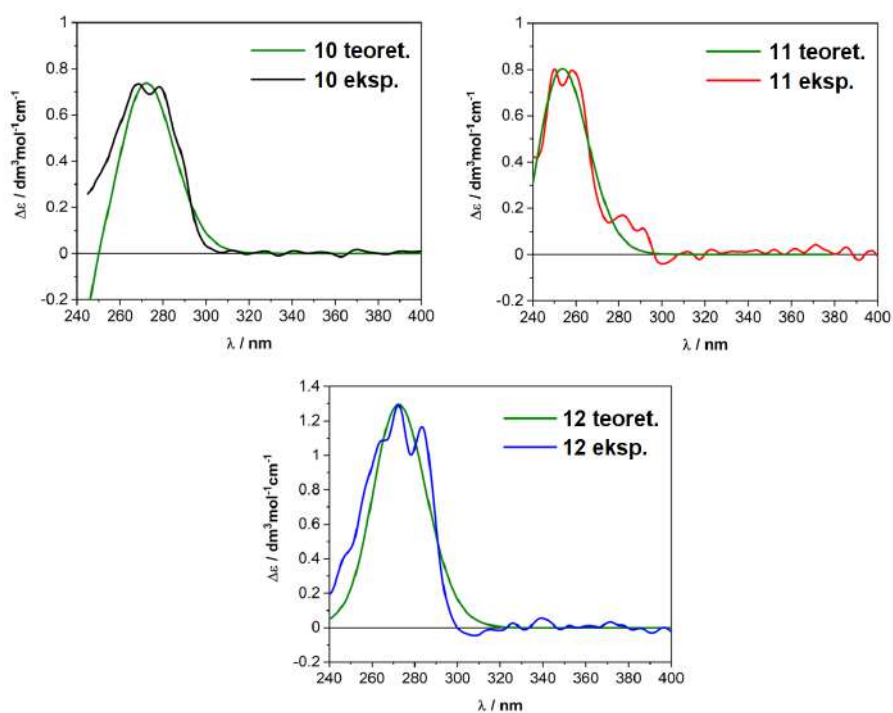
Lp.	ΔE [kcalmol ⁻¹]	Obsadzenie [%]	C29'-C28'- C3'-C2' [°]	C29'-C28'- C3'-C4' [°]	C29-C28-C3- C4 [°]	C29-C28-C3- C2 [°]
Żyroskop molekularny 10						
10a	0	17,78	+3,1	-118,0	-16,3	-137,4
10b	0,02	17,24	+134,1	+13,0	-24,0	-145,1
10c	0,03	16,96	+5,7	-115,3	-5,4	-126,5
10d	0,04	16,54	+129,3	+8,2	-3,5	-124,6
10e	0,05	16,33	+5,1	-116,0	+156,3	+35,1
10f	0,09	15,15	+103,9	-17,2	+111,2	-10,0
Żyroskop molekularny 11						
11a	0	18,68	+40,0	-80,9	-27,5	-148,6
11b	0,02	17,98	+17,0	-103,8	+120,3	-0,7
11c	0,07	16,62	+55,5	-65,3	+86,3	-34,7
11d	0,08	16,19	+113,8	-7,2	-3,5	-124,5
11e	0,08	16,34	+90,8	-30,2	-13,7	-134,8
11f	0,16	14,19	+85,2	-35,8	+104,8	-16,3
Żyroskop molekularny 12						
12a	0	28,23	+53,6	-67,1	+30,8	-90,0
12b	0,01	27,53	+23,9	-96,8	+70,1	-50,6
12c	0,07	25,08	+28,8	-92,1	-13,3	-134,3
12d	0,23	19,16	+48,0	-73,1	+113,5	-7,6



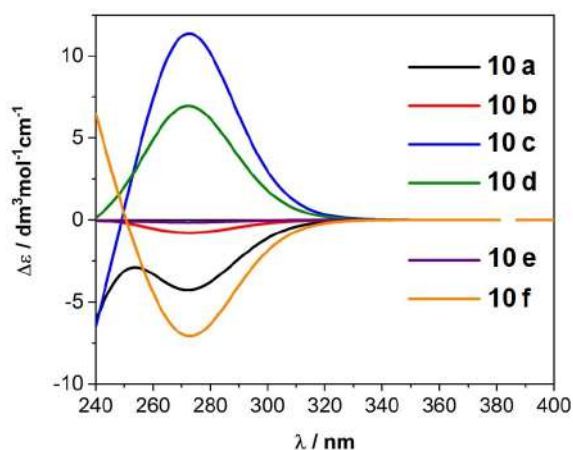
Rysunek 5.17: Wizualizacja struktur poszczególnych konformerów żyroskopów molekularnych **10-12** [110]

roztworze wykonano symulacje DFT ich widm ECD. W pierwszym kroku wykonano wstępne badanie konformacyjne z wykorzystaniem środowiska Conflex [2]. W obliczeniach wykorzystano pole siłowe MMFF94 s, oraz przedział energetyczny o szerokości 5 kcal mol^{-1} . Następnie wszystkie wyznaczone struktury związków **10-12** zostały poddane optymalizacji geometrii w programie Gaussian09 [43] ($\omega\text{B97X-D/6-311 +G(d,p)}$, dla rozpuszczalnika wykorzystano model PCM). W ramach obliczeń wyznaczone zostały struktury molekularne, częstotliwości wibracyjne oraz energie względne poszczególnych konformerów. W tabeli 5.13 przedstawiono wybrane wyniki obliczeń, wraz z wartościami 4 reprezentatywnych kątów dwuściennych: C29'-C28'-C3'-C2', C29'-C28'-C3'-C4', C29-C28-C3-C4, C29-C28-C3-C2 (zgodnie z numeracją przedstawioną na rysunku 5.14). Zastosowana metodologia pozwoliła nam wyznaczyć konformery badanych żyroskopów molekularnych, o największej populacji w roztworze (14-28%), które mają podobną do siebie energię (jako maksymalną dopuszczalną różnicę przyjęto $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$), ale różnią się od siebie strukturą. Dla związków **10** i **11** znaleziono po 6 konformerów spełniających zadane warunki (oznaczanych dalej literami **a-f**). Dla związku **12** wyznaczono jedynie 4 potencjalne struktury (**12a-12d**). Wizualizacje struktur poszczególnych konformerów przedstawiono na rysunku 5.17. W kolejnym kroku wyznaczone struktury zostały wykorzystane w symulacji metodą TDDFT (CAM-B3LYP/def2-TZVP, model PCM dla CHCl_3) widm ECD. Wyznaczone widma ECD zostały zestawione z ich eksperymentalnymi odpowiednikami na wykresie 5.50. W przypadku wszystkich trzech przedstawionych par widm obserwujemy znaczną zbieżność przebiegu widma teoretycznego oraz eksperymentalnego. Potwierdza to wcześniejszą hipotezę, iż obserwowane przez nas przebiegi widm eksperymentalnych są wynikiem nałożenia się sygnałów od wielu konformerów występujących w roztworze w stanie dynamicznej równowagi. Na wykresie 5.51 zestawiono widma ECD wygenerowane dla poszczególnych konformerów żyroskopu molekularnego **10**. Jak możemy zauważyć pasmo położone około 270 nm, odpowiadające przejściu $\pi - \pi^*$ chromoforu dietylnlofenylenowego, zmienia swój charakter w zależności od rodzaju analizowanego konformeru. W przypadku konformerów **10c** oraz **10d** obserwujemy efekt dodatni, natomiast w przypadku konformerów **10a**, **10b**, **10e** i **10f** obserwujemy efekt ujemny. Równocześnie intensywność pasma różni się w poszczególnych konformacjach. Obliczenia teoretyczne potwierdzają więc hipotezę tłumaczącą niską wartość zmierzonych sygnałów ECD wzajemnym znoszeniem się efektów ECD pochodzących od różnych struktur związku.

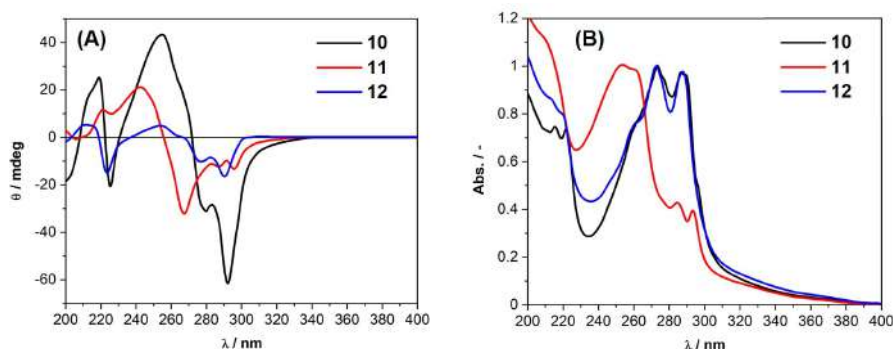
W ostatnim kroku analizy wykonano pomiary widma ECD dla próbek w fazie stałej. Metoda ta pozwala na zmierzenie widm ECD w większym za-



Wykres 5.50: Zestawienie eksperymentalnych i wyznaczonych na podstawie symulacji TDDFT widm ECD żyroskopów molekularnych **10-12** (dla widm teoretycznych przyjęto szerokość pasma wynoszącą 0,36 eV, dla związku **11** wykonano korektę UV o -21 nm) [110]



Wykres 5.51: Zestawienie teoretycznych widm ECD obliczonych na podstawie symulacji TDDFT dla poszczególnych konformerów żyroskopu molekularnego **10** (przyjęto szerokość pasma wynoszącą 0,36 eV) [110]

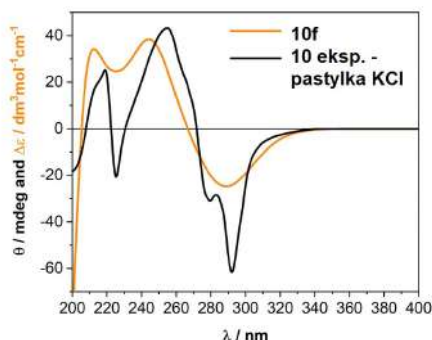


Wykres 5.52: Widma ECD (A) oraz UV (B) zarejestrowane w fazie stałej dla próbek związków **10-12** w postaci pastylek z KCl [110]

kresie, aż do 200 nm¹³. Dodatkowo pomiar w fazie stałej pozwala nam uzyskać częściową informację o strukturze przyjmowanej w postaci krystalicznej związku. W przypadku związków **10-12** nie dysponujemy kryształami o wymiarach pozwalających na wykonanie analizy rentgenowskiej. Równocześnie wiemy na podstawie pomiarów spolaryzowanych widm Ramana, że próbki związków **10** i **11** wykazują charakter krystaliczny. Zastosowanie metody pomiaru widm ECD w ciele stałym w połączeniu z wykonaną wcześniej analizą konformacyjną przy użyciu metody TDDFT może pozwolić przewidzieć preferowaną konformację cząsteczek w krystalitach.

Wykres 5.52 (A) przedstawia zestawienie widm ECD oraz (B) UV zarejestrowanych dla próbek badanych związków. Analizując obszar widma z zakresu od 200 do 240 nm, możemy zauważyć występowanie kilku, dobrze rozwiniętych pasm ECD. Podobnie jak w przypadku przebiegu widma zarejestrowanego dla roztworów badanych próbek, przebieg widma zarejestrowanego dla fazy stałej jest zbliżony w przypadku próbek żyroskopów molekularnych **10** i **12**. Jednak widma, w zakresie od 240 do 300 nm, znacznie różnią się od odpowiadających im widm zarejestrowanych dla roztworów próbek. Przykładem może tu być niskoenergetyczne pasmo położone około 290 nm. W przypadku pomiarów wykonanych w roztworze dla wszystkich badanych próbek pasmo to wykazuje dodatni efekt Cottona. W przypadku pomiarów wykonanych w fazie stałej analogiczne pasmo, w widmie wszystkich badanych próbek, jest ujemne. To implikuje, że struktury krystaliczne badanych związków różnią się od ich dominującej struktury równowagowej w roztworze.

¹³Zakres pomiaru widm w roztworze był ograniczony ze względu na utrudnioną rozpuszczalność badanych związków w rozpuszczalnikach organicznych. Spośród wszystkich wypróbowanych rozpuszczalników jedynym odpowiednim okazał się chloroform, dla którego widmo UV możliwe było do zmierzenia jedynie powyżej 240 nm.

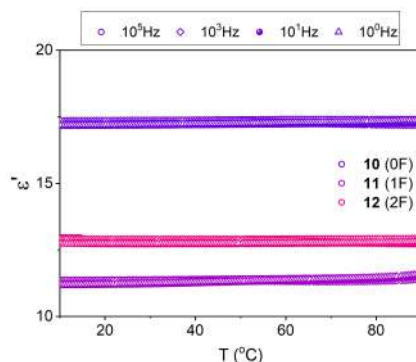


Wykres 5.53: Porównanie widma ECD zarejestrowanego w fazie stałej dla próbki **10** z widmem teoretycznym obliczonym dla konformera **10f** [110]

W przypadku żyroskopu molekularnego **10** podjęto się wykonania analizy porównawczej pomiędzy widmem eksperymentalnym a widmami teoretycznymi obliczonymi dla wcześniej wyznaczonych konformerów (**10a-f**, wykres 5.51). Na wykresie 5.53 przedstawiono zestawienie widma eksperymentalnego (kolor czarny) z widmem teoretycznym konformera **10f** (kolor pomarańczowy), które wykazywało największą zbieżność z przebiegiem widma eksperymentalnego. Na tej podstawie można wyciągnąć wniosek, że w strukturze krystalicznej żyroskop molekularny **10** przyjmuje strukturę zbliżoną do konformacji **10f**.

5.5.4 Badanie właściwości dielektrycznych rotorów 10-12

Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań badanych materiałów jako funkcjonalne kryształy amfidynamiczne istotnym aspektem jest zbadanie ich właściwości dielektrycznych. W pierwszej kolejności wykonane zostały pomiary wstępne wszystkich próbek w zakresie częstotliwości od 10^0 do 10^6 Hz. Na wykresie 5.54 przedstawiono zależność części rzeczywistej (ϵ') przenikalności zespolonej (ϵ^*) badanych próbek od temperatury dla 4 wybranych częstotliwości z tego zakresu (10^0 , 10^1 , 10^3 , oraz 10^5 Hz). Przebiegi dla tych 4 częstotliwości obrazują generalny trend obserwowany w widmach wszystkich badanych próbek dla każdej częstotliwości z tego zakresu, czyli praktyczną niezależność przenikalności od temperatury i częstotliwości. Ten wynik może sugerować, że reorientacja rotatorów cząsteczek zachodzi w bardzo wysokich częstotliwościach, powyżej możliwości pomiarowych użytej aparatury, podczas gdy ruchy libracyjne statorów zachodzą przy częstotliwościach niższych niż badane. Z tego powodu w dalszych badaniach zdecydowano się zastoso-

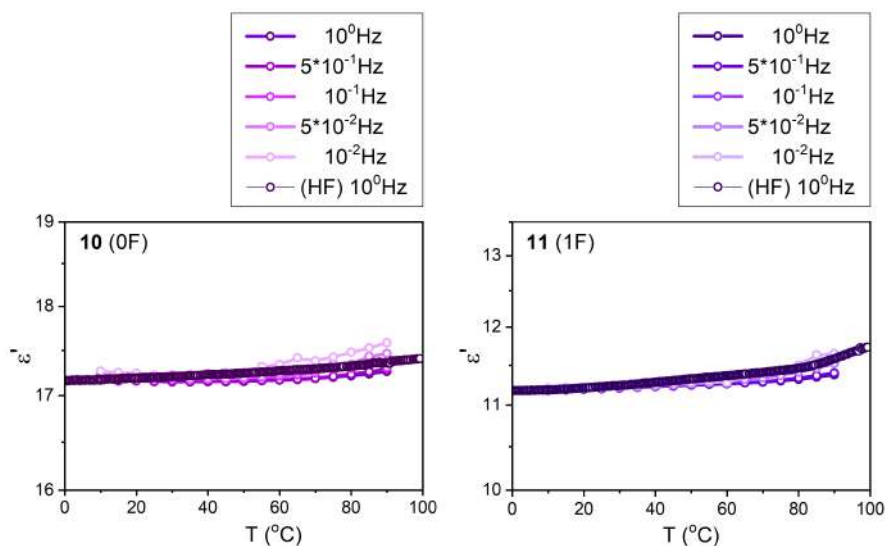


Wykres 5.54: Zależność części rzeczywistej (ϵ') przenikalności zespolonej (ϵ^*) próbek **10-12** od temperatury dla wybranych częstotliwości z zakresu $10\text{-}10^6$ Hz [110]

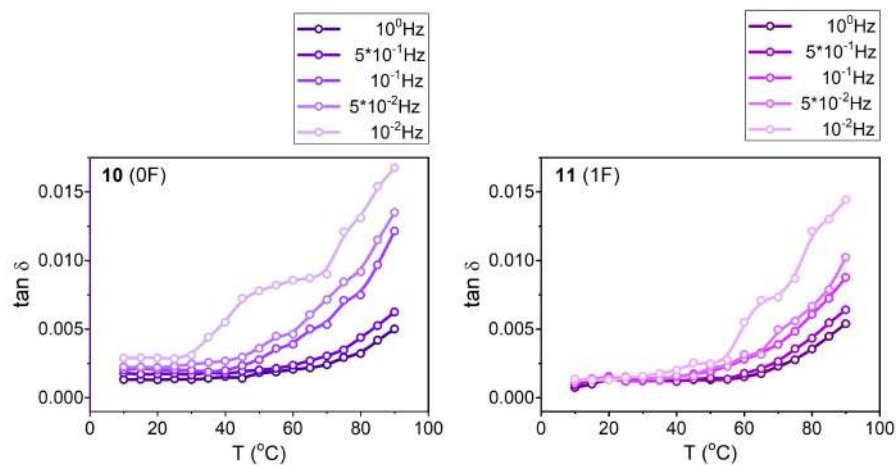
wał zakres niższych częstotliwości (1 Hz , $5 \cdot 10^{-1}\text{ Hz}$, 10^{-1} Hz , $5 \cdot 10^{-2}\text{ Hz}$ oraz 10^{-2} Hz).

Na wykresie 5.55 przedstawiono przebiegi temperaturowe zarejestrowane dla żyroskopów molekularnych **10** oraz **11** w niższych częstotliwościach. Dodatkowo na wykresie umieszczono pomiar wykonany przy częstotliwości 10^0 Hz z wcześniejszej serii pomiarowej. W ten sposób na wykresie 5.55 można zobaczyć dwa przebiegi zarejestrowane dla częstotliwości 10^0 Hz . Ponownie możemy zauważyć, że zmierzone wartości ϵ są w przybliżeniu niezależne od temperatury i częstotliwości.

Wykres 5.56 przedstawia zależność tangensa strat dielektrycznych ($\tan(\delta)$) od temperatury, zmierzoną w zakresie niższych częstotliwości, dla próbki związku **10** oraz **11**. Przy częstotliwości wynoszącej 10^0 Hz obserwujemy brak zmian wartości $\tan(\delta)$ w zakresie od 20°C do 70°C , a następnie nieznaczny wzrost w zakresie od 70°C do 90°C . Dla niższych częstotliwości obserwujemy podobną zależność, przy czym tempo przyrostu $\tan(\delta)$ w podwyższonej temperaturze jest większe dla niższych częstotliwości. Jak pokazano na wykresie 5.55 rzeczywista część przenikalności (ϵ') jest w przybliżeniu niezależna od temperatury i częstotliwości (w mierzonym zakresie temperatur i częstotliwości). Zmiana wartości $\tan(\delta)$ jest więc związana ze zmianą strat dielektrycznych (ϵ''). Straty dielektryczne mogą być spowodowane trzema odrębnymi czynnikami: migracją przestrzenną ładunku (wkład polaryzacji międzyfazowej), przewodnictwem prądu stałego (DC) oraz ruchem dipoli molekularnych (straty dipolowe). W przypadku badanych przez nas próbek straty dipolowe można powiązać ze strukturą materiału. Pastylki do badań dielektrycznych zostały przygotowane z materiału polikrystalicznego. Możemy założyć, że jego struktura złożona jest z relatywnie niewielkich



Wykres 5.55: Zależność części rzeczywistej (ϵ') przenikalności zespolonej (ϵ^*) próbek **10** oraz **11** od temperatury - pomiary wykonane dla niższych częstotliwości zestawione z wcześniejszym pomiarem wykonanym przy częstotliwości 10^0 Hz (oznaczonej jako HF - od angielskiego *high frequency*) [110]



Wykres 5.56: Zależność tangensa strat dielektrycznych od temperatury zmierzona dla próbek **10** oraz **11** - pomiary wykonane dla niższego zakresu częstotliwości [110]

rezystancyjnych ziaren, które odseparowane są przez granice ziaren o małej przewodności. W rezultacie przyłożenia pola elektrycznego do materiału o takiej strukturze osiągamy zlokalizowaną akumulację ładunku, co powoduje polaryzację międzyfazową. Dodatkowym poparciem tej hipotezy jest podobne zjawisko zaobserwowane dla materiałów polimerowych, gdzie w niskich częstotliwościach (ok. 10^{-2} Hz) obserwuje się wzrost tangensa strat dielektrycznych, co powiązane jest z polaryzacją międzyfazową lub jonową [171].

Dodatkowo warto zwrócić uwagę na wartości przewodności AC (ang. *alternating current*) zaobserwowane dla badanych żyroskopów molekularnych (**10-12**). Dla wszystkich badanych próbek przewodność wzrasta nieznacznie z temperaturą, nie przekracza jednak nigdy wartości $4 \cdot 10^{-12}$ S/cm. Tak niskie wartości przewodności są typowe dla materiałów dielektrycznych.

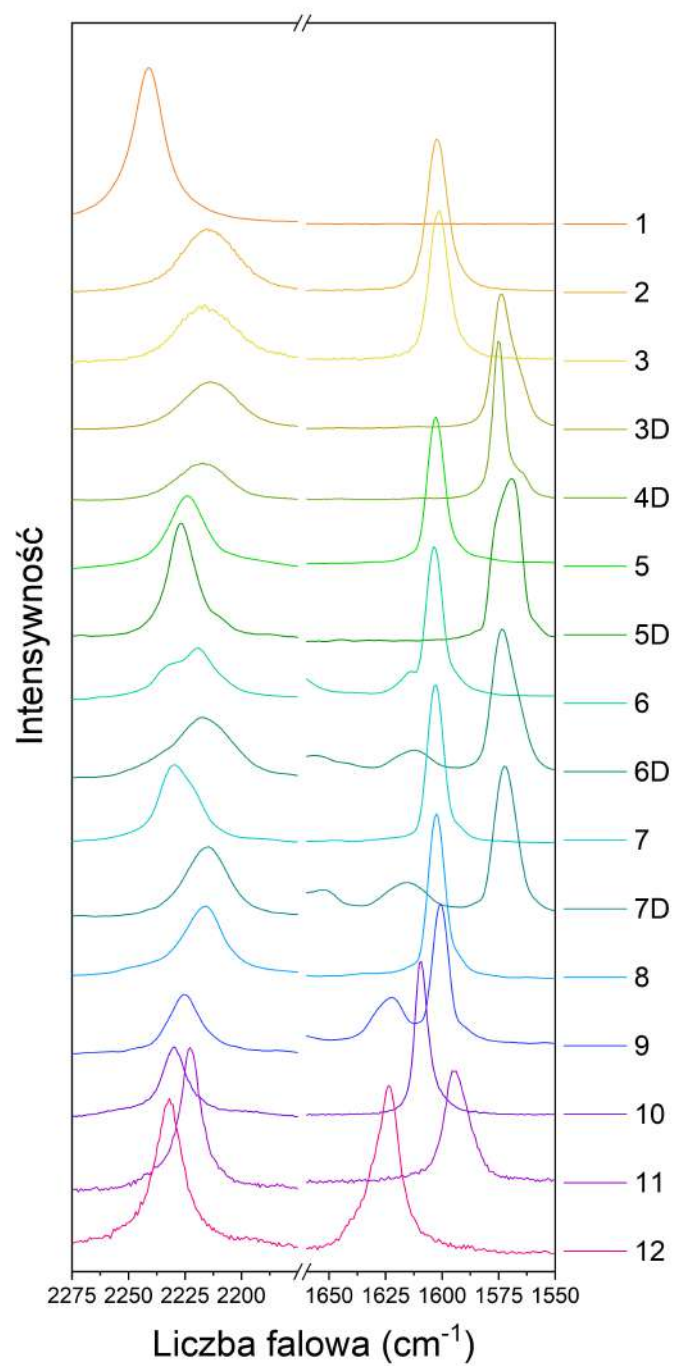
Rozdział 6

Podsumowanie i wnioski

Niniejsza praca opisano badania dotyczące różnych steroidowych żyroskopów molekularnych z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym wprowadzonym w pozycji C12-C12' (**2-3**, **3D-4D**), C17-C17' (**5-9**, **5D-7D**) oraz C3-C3' (**10-12**) satorów steroidowych. Analizę prowadzono z uwzględnieniem:

- wpływu konformacji satorów na położenia pasm w widmach oscylacyjnych (rotory **2** i **3**),
- spięcia satorów mostkiem wprowadzonym w pozycji C3-C3' (rotory **3D** i **4D**),
- wpływu wprowadzenia podstawników do pierścienia fenylenowego na dynamikę molekularną cząsteczki żyroskopu molekularnego (podstawienie deuterem — rotory **3**, **5-7** i **3D**, **5D-7D**, oraz fluorem — rotory **10-12**),
- wpływu funkcjonalizacji satorów na dynamikę molekularną cząsteczki żyroskopu molekularnego (rotory **5-9**),
- konformacji przyjmowanej przez badane rotory w roztworze i ciele stałym,
- oraz właściwości dielektrycznych (rotory **10-12**).

Na wykresie 6.1 zestawiono położenie pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$ (8a) w widmach Ramana wszystkich badanych próbek. Można wyróżnić kilka ogólnych czynników wpływających na położenie tych pasm w widmach Ramana żyroskopów molekularnych, które mogą w przyszłości posłużyć do identyfikacji podobnych struktur. W przypadku pasma



Wykres 6.1: Zestawienie widm Ramana badanych żyroskopów molekularnych w zakresie spektralnym charakterystycznym dla drgań $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$ (8a)

odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ (określanego dalej jako pasmo $\nu_{C\equiv C}$) pozycję i kształt pasma determinują następujące czynniki: miejsce przyczepu osi rotacji do statora steroidowego, konformacja cząsteczki, i związane z nią naprężenie osi, oraz, w mniejszym stopniu, podstawniki wprowadzone do pierścienia rotatora. W przypadku gdy ugrupowanie 1,4-dietynylofenylenowe jest wprowadzone w pozycji C12-C12' statorów steroidowych pasmo $\nu_{C\equiv C}$ położone jest ok. 2215 cm^{-1} (odpowiednio 2214, 2215, 2214, 2217 w przypadku rotorów **2**, **3**, **3D**, **4D**), i charakteryzuje się znaczną szerokością połówkową (odpowiednio 29, 31, 30, 27 cm^{-1} w przypadku rotorów **2**, **3**, **3D**, **4D**). Gdy ugrupowanie 1,4-dietynylofenylenowe wprowadzimy w pozycji C17-C17' główna składowa pasma $\nu_{C\equiv C}$ położona jest w zakresie $2225\text{--}2215\text{ cm}^{-1}$ (odpowiednio 2223, 2219, 2220, 2217, 2225 cm^{-1} dla rotorów **5**, **6**, **7**, **8**, **9**). Składowe pasma są wyraźnie odseparowane. Brak separacji składowych i przesunięcie w stronę wyższych liczb falowych (wyższych energii drgania) może wskazywać na to, że statory przyjmują konformację w kształcie litery S. W przypadku wprowadzenia ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowego w pozycji C3-C3' statorów obserwujemy pojedyncze pasmo $\nu_{C\equiv C}$ położone w zakresie $2235\text{--}2225\text{ cm}^{-1}$ (rotor **10**, 2230 cm^{-1}). Podstawienie rotatora fluorem powoduje przesunięcie pasma w stronę niższych liczb falowych w przypadku deformacji asymetrycznej pierścienia (rotor **11**: 2223 cm^{-1}), oraz wyższych liczb falowych w przypadku deformacji symetrycznej (rotor **12**: 2232 cm^{-1}).

Główny wpływ na położenie i kształt pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8a) (nazywanego dalej pasmem $\nu_{C=C}$ (8a)) ma podstawienie w rotatorze. W przypadku żyroskopów molekularnych **2-3** i **5-9**, z rotatorem w postaci ugrupowania 1,4-dietynylofenylenowego, obserwujemy pasmo złożone z dwóch składowych. Silniejsza składowa położona jest ok. 1600 cm^{-1} (położenie maksimum obserwowane w widmach eksperymentalnych: $1603\text{--}1601\text{ cm}^{-1}$). Konformacja cząsteczki, wykorzystany steroid, czy miejsce przyczepu osi rotacji wydaje się mieć znikomy wpływ na położenie głównej składowej pasma $\nu_{C=C}$ (8a). Druga składowa pasma położona jest zawsze po stronie niższych liczb falowych (położenie obserwowane w widmach eksperymentalnych: $1598\text{--}1589\text{ cm}^{-1}$). W przypadku żyroskopu molekularnego **10** pasmo $\nu_{C=C}$ (8a) przesunięte jest w stronę jeszcze wyższych liczb falowych ($1609, 1605\text{ cm}^{-1}$). Gdy rotatorem badanego żyroskopu molekularnego jest ugrupowanie 1,4-dietynylofenylenowe-d4 energia drgania $\nu_{C=C}$ (8a) ulega obniżeniu, a główną składową pasma $\nu_{C=C}$ (8a) obserwujemy około 1575 cm^{-1} . Druga składowa, podobnie jak w przypadku niedeuterowanych odpowiedników, obserwowana jest po stronie niższych liczb falowych ($1570\text{--}1567\text{ cm}^{-1}$). W przypadku podstawienia fluorowego obserwujemy przesunięcie pasma w kierunku niższych liczb falowych gdy rotator podstawiony jest pojedynczym atomem fluoru, co związane jest z asymetryczną deformacją

rotatora (**11**: 1595, 1587 cm^{-1}). W przypadku podstawienia rotatora dwoma atomami fluoru obserwujemy deformację symetryczną i zwiększenie energii drgania (**12**: 1635, 1624 cm^{-1}).

W przypadku widm Ramana związków **2** i **3** będących izomerami konformacyjnymi, różnice w położeniu wyżej opisywanych pasm są mniejsze niż rozdzielczość spektralna spektrometru wykorzystywanego do rejestracji widm (ok. 2 cm^{-1}). Do rozróżnienia obu izomerów może jednak posłużyć stosunek intensywności pasm ($I_{\nu_{C=C}}:I_{\nu_{C\equiv C}}$), który wynosi $2,39\pm 0,04$ oraz $2,79\pm 0,07$, odpowiednio dla żyroskopu molekularnego **2** i **3**. Jak pokazano w podrozdziale 5.2.1 (rysunek 5.7) konformery można od siebie również odróżnić dzięki analizie pasm znajdujących się w obszarze daktyloskopowym ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$).

Jak opisano w rozdziale 5.2.2, wprowadzenie mostka w pozycji C3-C3' statorów powoduje usztywnienie struktury cząsteczki, nie sprzyja jednak szybkiej rotacji rotatora, tak jak podejrzewano. Czynnikiem o decydującym wpływie na rotację rotatora jest motyw upakowania przyjmowany przez daną strukturę żyroskopu molekularnego w procesie krystalizacji. Ten natomiast wydaje się być silnie zależny od warunków krystalizacji i użytego rozpuszczalnika [122].

Porównanie położenia i ilości składowych pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań podwójnych $\nu_{C=C}$ (R) oraz potrójnych $\nu_{C\equiv C}$ z ich odpowiednikami w widmach związków o znanej konformacji statorów może również dostarczyć informacji o konkretnym ułożeniu statorów (w kształcie litery S lub litery C). Jak pokazano w rozdziale 5.4 do identyfikacji konformacji przyjmowanej przez cząsteczkę steroidowego żyroskopu molekularnego mogą również posłużyć wybrane drgania charakterystyczne dla statorów.

Kolejnym badanym czynnikiem był wpływ wprowadzenia podstawników do pierścienia rotatora. W pierwszej kolejności przeanalizowano podstawienie deuterem. W widmach oscylacyjnych związków deuterowanych obserwujemy trzy rodzaje zmian:

- przesunięcia pasm związanych z drganiami grup C-H rotatora, wynikające bezpośrednio z efektu izotopowego,
- przesunięcia pasm odpowiadających drganiom rotatora i osi rotacji,
- oraz zwiększenie aktywności ramanowskiej pasm związanych z funkcjonalizacjami pierścieni statorów (grupą hydroksylową, grupą karbonylową oraz wiązaniem C=C obecnym w pierścieniu A steroidów).

W przypadku związków **5**, **7** i **7D** analiza widm polaryzacyjnych Ramana potwierdziła krystaliczność badanych próbek, oraz umożliwiła określenie przybliżonej orientacji cząsteczek w obrębie badanych krystalitów. Orien-

tacja próbek była możliwa, dzięki znalezieniu relacji geometrycznych pomiędzy osią rotacji (wiązaniami $C\equiv C$), rotatorem a grupami funkcyjnymi statarów. Podobny przebieg zmian polaryzacyjnych rotorów **7** i **7D** potwierdza podobne upakowanie cząsteczek w obrębie badanych krystalitów. Równocześnie wyznaczono preferowaną konformację rotora **7** w roztworze dzięki wykorzystaniu metod VCD i ECD.

Ostatnim etapem analizy było zbadanie cząsteczek z rotatorem podstawionym fluorem **11-12**. Niesymetryczne podstawienie (**11** $\rightarrow$ 1F, **12** $\rightarrow$ 2F) zostało wykorzystane celem nadania cząsteczce momentu dipolowego. Obliczenia teoretyczne (B3LYP, 6-31 G (d)) wskazują, że cząsteczka żyroskopowa **11** powinna się charakteryzować momentem dipolowym wynoszącym do 2,0 D w przypadku konformacji „C” cząsteczki, lub do 3,5 D, w przypadku konformacji „S”. Dla żyroskopu molekularnego **12** wartości te są wyższe i wynoszą odpowiednio 3,0, i 4,5 D dla konformacji „C” i „S”. Wraz ze wzrostem liczby atomów fluoru w rotatorze badanych związków rośnie również energia aktywacji, co pokrywa się z trendem wyznaczonym w przypadku żyroskopów molekularnych z rotatorem, 2-fluorowym, i 2,3-difluorowym i statarami trytylowymi, które były badane przez Roberta D. Horansky i in. [58, 59].

Na podstawie wykonanych obliczeń teoretycznych wyznaczone zostały również teoretyczne widma Ramana i IR, które posłużyły do wykonania dokładnego przypisania pasm w widmach oscylacyjnych. Na podstawie analizy zmian położenia pasm związanych z drganiami rotatora i osi rotacji wyciągnięto wnioski dotyczące asymetrycznej (rotor **11**), i symetrycznej (rotor **12**) deformacji pierścienia, związanej z rotacją. W ten sposób analiza zmian pozycji i aktywności pasm w widmach Ramana dostarczyła pośrednich dowodów na rotację pierścienia rotatora. Analiza spolaryzowanych widm Ramana umożliwiła potwierdzenie krystaliczności próbek związków **10** i **11**, równocześnie wskazując na różnice w przebiegu trendu zmian intensywności pasm związanych z drganiami rotatora, co może wynikać z obniżenia symetrii w przypadku związku **11**. Jednocześnie pokazano, że związek **10** krystalizuje w strukturze warstwowej. Badania ramanowskie zostały uzupełnione poprzez pomiary widm ECD roztworów próbek **10-12** oraz próbek w postaci polikrystalicznego proszku. W przypadku próbek w fazie ciekłej udało się wyznaczyć dominujące konformacje w roztworze, oraz pokazać, że niska wartość zmierzonych sygnałów ECD wynika z wzajemnego znoszenia się efektów ECD pochodzących od różnych struktur związków. W przypadku pomiarów w fazie stałej możliwe było wyznaczenie dominującej struktury związku **10**, dzięki porównaniu z widmami teoretycznymi obliczonymi metodą TDDFT.

Ostatnim krokiem badań było przeprowadzenie pomiarów dielektrycznych dla polikrystalicznych próbek związków **10-12**. Na ich podstawie wykazano, że próbki charakteryzują się niską wartością przewodności AC, charak-

terystyczną dla materiałów dielektrycznych. Nie zaobserwowano zależności przenikalności elektrycznej od częstotliwości i temperatury, co może wskazywać na brak płynnej rotacji rotatora. Stoi to niejako w sprzeczności z wcześniejszymi wnioskami wyciągniętymi na podstawie analizy zmian w widmach Ramana. Jednakże, w pracy opublikowanej w 2011 roku przez Braulio Rodríguez Molina i in. [120] opisany został skomplikowany ruch rotacyjny rotora ze statorami steroidowymi i rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym, na który składały się dwa niezależne ruchy. Rotator wykonywał równocześnie wolne przeskoki o 85° ($A \rightarrow B$, $k_{85} = 10^3 - 10^6 \text{ s}^{-1}$) i szybką rotację w obrębie każdego z miejsc ($A \rightarrow A'$, $B \rightarrow B'$, $k_{180} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$). Badania te rozszerzono, na układy z rotatorem podstawionym fluorem uzyskując spójne wyniki [114]. Domniemywać można, że badane przez nas układy charakteryzują się podobną dynamiką rotacyjną. Częstotliwość dwukrotnych przeskoków mieści się poza zakresem pomiarowym wykorzystanej przez nas metody, dlatego nie zaobserwowaliśmy ich dynamiki. Obserwowana w widmach ECD próbek w fazie stałej subtelna struktura pasm potwierdza jednak ruchy rotacyjne pierścienia fenylenowego, postulowane również przy okazji analizy widm Ramana. Biorąc pod uwagę te obserwacje, potwierdzone uporządkowanie próbki związku **11**, oraz niezerowy moment dipolowy związków **11** i **12**, można postulować, że badane układy nadają się na kandydatów do stworzenia funkcjonalnego kryształu amfidynamicznego.

Spis rysunków

1.1	Różne rodzaje żyroskopów: (A) żyroskop mechaniczny, (B) żyroskop optyczny, (C) żyroskop wibracyjny; na podstawie: [28, 107, 129]	7
1.2	Wzory strukturalne żyroskopopodobnych porfiryn zsyntetyzowanych przez Rose; na podstawie: [145]	9
1.3	Cząsteczki żyroskopopodobne: kompleks difosfinowy Graya (A), kołowroty molekularne Moore'a (B), bispirydynowy kompleks Lamberta (C); na podstawie: [50, 13, 104]	9
1.4	Klasyfikacja maszyn molekularnych	12
1.5	Przykłady maszyn molekularnych występujących w przyrodzie: (A) syntaza ATP, (B) ukierunkowany ruch miozyny wzdłuż filamentu aktynowego - umożliwiający transport wewnątrzkomórkowy; zaadaptowano z: [1, 75]	13
1.6	Rodzaje rotorów molekularnych umocowanych do podłoża; na podstawie: [77]	17
1.7	Diagram porządku fazowego i ruchu molekularnego ilustrujący możliwe formy skondensowanej materii, na podstawie: [68, 69]	18
2.1	Wybrane cząsteczki żyroskopowe z rotatorem o kształcie bipyramidy trygonalnej zaproponowane przez grupę Gładysza	22
2.2	Modelowa synteza żyroskopowych kompleksów metali przejściowych, na podstawie: [57, 143]	23
2.3	Wybrane cząsteczki żyroskopowe z rotatorem o symetrii kwadratowej płaskiej zaproponowane przez grupę Gładysza	24
2.4	Wybrane cząsteczki żyroskopowe z rotatorem o symetrii oktaedrycznej zaproponowane przez grupę Gładysza	25
2.5	Ułożenie ligandów względem podstawników rotatora i sposób tworzenia wiązań (A) dla rotatorów o kształcie bipyramidy trygonalnej, (B) dla rotatorów o symetrii kwadratowej płaskiej; na podstawie: [103]	26

2.6	Gigantyczne molekuly żyroskopopodobne zaproponowane przez grupę Gladysza	27
2.7	Cząsteczki żyroskopopodobne z rotatorem Fe(CO)(NO)(X) zaproponowane przez Lang w 2016 roku	27
2.8	Metoda określania przestrzeni dostępnej do rotacji uwzględniająca wymiary wewnętrzne rotora oraz oddziaływanie między cząsteczkami; na podstawie: [83]	28
2.9	Konstrukcje cząsteczek żyroskopopodobnych, w których zastosowano elementy zapobiegające zapadaniu się łańcuchów statarów do wnętrza molekuly	30
2.10	Żyroskop molekularny G1_C14 : wzór strukturalny (A) oraz struktura krystaliczna (B) - widok wzdłuż osi b i (C) - rzut prostopadły do osi b; na podstawie: [84]	31
2.11	Kompleksy bimetaliczne ze sterycznie sprzężonymi rotatorami Fe(CO) ₃ zaproponowane przez Samuel R. Zarccone i współpracowników [168]	33
2.12	Żyroskopy molekularne zaproponowane przez grupę Setaki, ze statorem zbudowanym z łańcuchów karbosilanowych [138, 136]	34
2.13	Dwie postacie izomeryczne uzyskiwane w procesie syntezy żyroskopu molekularnego S1	35
2.14	Dwie postacie izomeryczne uzyskiwane w procesie syntezy żyroskopu molekularnego S2	36
2.15	Żyroskopy molekularne z rotatorem fenylenowym i statarami alkanowymi	38
2.16	Struktura molekularna związków S6_C14/16/18 wyznaczona na podstawie badań krystalograficznych: (A1-C1) model cząsteczki, (A2-C2) upakowanie; zaadaptowano z: [132]	39
2.17	Żyroskopy molekularne ze statorem zbudowanym z trzech łańcuchów alkanowych, oraz rotatorem w postaci pięcioczłonowego pierścienia aromatycznego	44
2.18	Żyroskopy molekularne z rotatorem w postaci cząsteczki nadtalenu (S15) oraz z dirotorem bifenylenowym (S16)	46
2.19	Żyroskopy molekularne o potencjalnych zastosowaniach jako materiały fluorescencyjne S17 , S19 , S20 i źródła spinu S18	48
2.20	1,4-bis[3,3,3-triarylopropynylo]-2,3-difluorobenzen	51
2.21	Żyroskop molekularny z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i: statorem trytylowym - GG1 , statorem tryptycylowym - GG2	52
2.22	Żyroskopy molekularne ze statorem opartym na cząsteczce tryptycyłu zaproponowane przez grupę García-Garibaya	53

2.23	Żyroskopy molekularne ze statorem opartym na cząsteczce trytylu, w których wykonano podstawienie rotatora 1,4-dietynylofenylenowego, zaproponowane przez grupę García-Garibaya	55
2.24	Szkielet węglowy steroidu z opisem literowym pierścieni i numeracją atomów	57
2.25	Żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4-dietynylofenylenowym i statorami steroidowymi zaproponowane przez Braulio Rodríguez-Molina i innych w 2010 roku [119]	58
2.26	(A1) Upakowanie przestrzenne cząsteczek SŻM_1 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej b, (A2) upakowanie cząsteczek SŻM_1 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej c [119], (B1) upakowanie cząsteczek SŻM_5 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej a, (B2) upakowanie cząsteczek SŻM_6 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej a, (B3) upakowanie cząsteczek SŻM_7 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej b, (B4) upakowanie cząsteczek SŻM_8 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej a, (B5) upakowanie cząsteczek SŻM_9 obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej a [108], (C1) upakowanie cząsteczek SŻM_3 (I) obserwowane wzdłuż osi krystalograficznej a oraz (C2) c [120], (D) supramolekularne warstwowe ułożenie cząsteczek związku SŻM_4 [4]	65
2.27	Wzory strukturalne żyroskopów molekularnych z fluoroaromatycznym rotatorem i mestranolowymi statorami [122]	67
2.28	Formy krystaliczne wyznaczone dla żyroskopów molekularnych z fluoroaromatycznym rotatorem i mestranolowymi statorami; zaadaptowano z: [122]	68
2.29	Wzory strukturalne SŻM_11-15 [5]	69
2.30	Wzory strukturalne SŻM_16E/Z [29]	71
2.31	Wzór strukturalny SŻM_17 [28]	73
2.32	Wzory strukturalne SŻM_18-21 [65]	75
2.33	Wzór strukturalny żyroskopu o statorach steroidowych i rotatorze zbudowanym na bazie cząsteczki BCO	77
2.34	Wzór strukturalny żyroskopu z dodatkowymi połączeniami w postaci ugrupowania CH ₂ -CH ₂ pomiędzy statorami a rotatorem	78
3.1	Schematy procesów (A) absorpcji, (B) spontanicznej emisji, (C) rozpraszania elastycznego, (D) rozpraszania nieelastycznego (kolor różowy - cząsteczka przed zajściem procesu, kolor niebieski - cząsteczka po zajściu procesu, kolor fioletowy - foton)	82

3.2	Diagram Jabłońskiego przedstawiający przejścia energetyczne występujące podczas absorpcji oraz rozpraszania: rayleighowskiego oraz stokesowskiego, antystokesowskiego, i rezonansowego Ramana; zaadaptowano z: [46]	83
3.3	Przystawka do wykonywania pomiarów katowych	87
3.4	Ilustracja wybranych drgań cząsteczek: HCl, H ₂ i CO ₂ , strzałkami zaznaczono zmianę momentu dipolowego cząsteczek, a przerywanymi liniami względną zmianę położenia atomów	89
3.5	Wizualizacja drgań rozciągających wiązań CH występujących w cząsteczce benzenu wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]	92
3.6	Wizualizacja drgań rozciągających pierścienia benzenowego wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]	93
3.7	Wizualizacja drgań deformacyjnych wykonywanych w płaszczyźnie pierścienia wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]	94
3.8	Wizualizacja drgań zginających poza płaszczyznę pierścienia wraz z odpowiadającymi im liczbami falowymi [7]	95
3.9	Wybrane rodzaje polaryzacji światła: (A) liniowa, kołowa: (B1) prawoskrętna, (B2) lewoskrętna	96
3.10	Enancjomery glukozy	97
3.11	Uproszczony schemat eksperymentu CD	98
4.1	Wzory strukturalne dimeru 1 oraz badanych rotorów molekularnych	103
5.1	Wzór strukturalny dimeru acyklicznego 1	106
5.2	Graficzna reprezentacja wyznaczanych parametrów funkcji	111
5.3	Wieloskładnikowe dopasowanie zarejestrowanego widma Ramana przedstawione dla wybranego zakresu liczb falowych.	112
5.4	Wzory strukturalne żyroskopów molekularnych 2 i 3	115
5.5	Wizualizacja i położenie drgań rozciągających wiązań grupy CH ₃ -CO-O-C- w widmie Ramana związku 1	120
5.6	Wzory strukturalne żyroskopów molekularnych 3D i 4D	121
5.7	Wzory strukturalne cząsteczek żyroskopów molekularnych 5-7 oraz 5D-7D	131
5.8	Wzór strukturalny (po lewej) oraz model cząsteczki 7 użyty w symulacji widm oscylacyjnych metodą DFT (B3LYP/6-31G(d)) (po prawej) [109]	135
5.9	Drgania wykonywane przez grupę 1,4-dietynylofenylenową żyroskopu molekularnego 7	137

5.10	Potencjalne ułożenie cząsteczek w krystaliczie żyroskopu molekularnego 7	151
5.11	Konformery żyroskopu molekularnego 7 wyznaczone poprzez symulację mechaniki molekularnej i optymalizację DFT (pod strukturami zamieszczono informację o względnej energii i populacji konformeru) [109]	157
5.12	Budowa żyroskopów molekularnych 5-9	160
5.13	Struktura cząsteczki żyroskopu molekularnego 9 wykorzystana w obliczeniach teoretycznych	162
5.14	Wzory strukturalne cząsteczek żyroskopów molekularnych 10-12	170
5.15	Konformacja ze statorami w kształcie litery C (A) oraz S (B) żyroskopów molekularnych 10-12 [110]	171
5.16	Potencjalna deformacja pierścienia rotatora związków 10-12 w wyniku ruchu rotacyjnego	184
5.17	Wizualizacja struktur poszczególnych konformerów żyroskopów molekularnych 10-12 [110]	196
C1	Wektor jednostkowy pochodnej momentu dipolowego dla wybranych drgań związków 10-12 wyznaczony na podstawie obliczeń DFT (na rzucie po prawej stronie rysunku usunięto atomy wodoru celem zwiększenia czytelności rysunku)	254

Spis wykresów

1.1	Liczba artykułów naukowych dotyczących żyroskopów molekularnych w latach 1985-2025; wg bazy Web of Science, dane za rok 2025 uwzględniają jedynie pierwszy kwartał roku	11
1.2	Liczba artykułów naukowych zawierających określenie „maszyna molekularna” w tytule pracy, w latach 1960-2025; wg bazy Web of Science, dane za rok 2025 uwzględniają jedynie pierwszy kwartał roku	14
2.1	Zmiana dwójłomności kryształów próbek S6_C14 i S9 ; zaadaptowano z: [140]	41
5.1	Widmo Ramana zmierzone w różnych miejscach próbki związku 1	107
5.2	Spolaryzowane widma Ramana zarejestrowane dla dwóch, wzajemnie prostopadłych, orientacji kryształitu próbki związku 1	107
5.3	Spolaryzowane widmo Ramana w funkcji kąta obrotu próbki. .	110
5.4	Zależność $I_{XX}(\alpha)$ pasm zestawionych w tabeli 5.1	113
5.5	Zestawienie pomiarów widm Ramana związków: 2 (A) i 3 (B)	116
5.6	Zestawienie pomiarów spolaryzowanych widm Ramana związków: 2 (A) i 3 (B)	117
5.7	Zestawienie widm Ramana związków 2 i 3	118
5.8	Zestawienie widm Ramana związków 1 , 2 i 3	119
5.9	Zestawienie widm Ramana (po lewej) oraz IR-ATR (po prawej) zarejestrowanych dla próbek żyroskopów molekularnych 3D (u góry) i 4D E (na dole) [125]	122
5.10	Zakresy drgań charakterystycznych dla grup funkcyjnych statorów i całej molekuly przedstawione na podstawie widm oscylacyjnych żyroskopu molekularnego 3D	124
5.11	Widma polaryzacyjne zarejestrowane dla żyroskopu molekularnego 3D (A1, A2) i 4D E (B1, B2)	126

5.12	Przebieg zmian intensywności pasm odpowiadających drganiom: $\nu_{C\equiv C}$ (A), $\nu_{C=C}$ (1) (C), $\nu_{C=C}$ (2) (E), oraz przebieg zmian stosunku intensywności $I_{XY}:I_{XX}$ tych samych pasm (B,D,F) wraz ze zmianą kąta obrotu próbki w spolaryzowanym widmie Ramana związku 3D	127
5.13	Przebieg zmian temperaturowych składowych pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ w widmie Ramana związku 3D (A1, A2) oraz 4D E (B1, B2) [125]	128
5.14	Przebieg zmian temperaturowych składowych pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ oraz $\nu_{C\equiv C}$ w widmie Ramana związku 4D E [125]	129
5.15	Zestawienie pomiarów widm Ramana próbek żyroskopów molekularnych 3 i 3D	130
5.16	Zestawienie pomiarów widm Ramana próbek żyroskopów molekularnych 5-7	132
5.17	Zestawienie pomiarów widm Ramana próbek żyroskopów molekularnych 5D-7D	133
5.18	Eksperymentalne i teoretyczne widma Ramana (A,C) oraz IR (B,D) żyroskopu molekularnego 7 , (S - stator, R - rotator) [109]	136
5.19	Eksperymentalne i teoretyczne widma Ramana (A,C) oraz IR (B,D) żyroskopu molekularnego 7 w zakresie poniżej 1500 cm^{-1} , (S - stator, R - rotator) [109]	138
5.20	Widma IR (A,B) i Ramana (C,D) zarejestrowane dla próbek związków 5-7 oraz 5D-7D , w zakresie spektralnym od 2400 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} (intensywność pasm została znormalizowana względem intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$, a absorbancja względem pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=O}$) [109]	141
5.21	Widma IR i Ramana zarejestrowane dla próbek związków 5-7 oraz 5D-7D , w zakresie spektralnym poniżej 1500 cm^{-1}	144
5.22	Spolaryzowane widma Ramana zarejestrowane dla próbek związków 5-7 oraz 5D-7D (S - stator, R-rotator) [109]	146
5.23	Żyroskop molekularny 5 drganie $\nu_{C\equiv C}$ (A) zmiana intensywności pasma w widmach spolaryzowanych wraz z kątem obrotu próbki (B) widma spolaryzowane zarejestrowane dla różnych kątów obrotu krystalitu, (C) położenie krystalitu [109]	147
5.24	Zmiana intensywności wybranych pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunku intensywności pasm w wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego 5 , oznaczenia: S - stator, R-rotator	147

5.25	Żyroskop molekularny 7 drganie $\nu_{C\equiv C}$ (A) zmiana intensywności pasma w widmach spolaryzowanych wraz ze zmianą kąta obrotu próbki (B) widma spolaryzowane zarejestrowane dla różnych kątów obrotu krystalitu, (C) stosunek intensywności pasma we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach [109]	149
5.26	Zmiana intensywności pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunek intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego 7 ; S - stator, R - rotator	150
5.27	Żyroskop molekularny 7D drganie $\nu_{C\equiv C}$ (A,C) zmiana intensywności pasma w widmach spolaryzowanych wraz z kątem obrotu próbki (B,D) widma spolaryzowane zarejestrowane dla różnych kątów obrotu krystalitu [109]	152
5.28	Zmiana intensywności wybranych pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunku intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego 7D - krystalit 1; S- stator, R - rotator	153
5.29	Zmiana intensywności wybranych pasm w polaryzacji XX (kolor czarny) oraz stosunku intensywności pasm we wzajemnie prostopadłych polaryzacjach (kolor niebieski) dla różnych drgań żyroskopu molekularnego 7D - krystalit 2; S- stator, R - rotator	153
5.30	Widma (A) ECD i (B) UV żyroskopów molekularnych 5-7 oraz 5D-7D [109]	155
5.31	Widmo (A) ECD i (B) UV zarejestrowane dla próbki związku 7 w funkcji zmian temperatury [109]	156
5.32	Zestawienie widma eksperymentalnego rotora 7 oraz wybranych widm teoretycznych wyznaczonych metodą TDDFT z użyciem funkcjonału CAM-B3LYP/def2-TZVP [109]	158
5.33	Zestawienie widm eksperymentalnych IR oraz VCD zarejestrowanych dla żyroskopów molekularnych 7 i 7D z widmami teoretycznymi wyznaczonymi metodą DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)/PCM(CHCl ₃)) [109]	159
5.34	Przypisanie pasm odpowiadającym im drganiom w widmach oscylacyjnych żyroskopu molekularnego 9	163
5.35	Widma oscylacyjne żyroskopów molekularnych 5-9 zakres liczb falowych powyżej 1500 cm ⁻¹	166
5.36	Widma oscylacyjne żyroskopów molekularnych 5-9 zakres liczb falowych poniżej 1500 cm ⁻¹	167

5.37	Elektryczny moment dipolowy oraz energia aktywacji obliczone dla modeli żyroskopów molekularnych 10-12 (wartość energii została znormalizowana poprzez przyjęcie minimalnej wyznaczonej wartości energii jako zerowej) [110]	171
5.38	Zestawienie widm oscylacyjnych: (A) Ramana (3200-100 cm ⁻¹), (B) IR (3800-400 cm ⁻¹), zarejestrowanych dla próbek żyroskopów molekularnych 10-12	173
5.39	Zestawienie eksperymentalnych i teoretycznych widm oscylacyjnych związków 10-12 w zakresie poniżej 1600 cm ⁻¹ [110] .	175
5.40	Zestawienie teoretycznych widm Ramana związków 10-12 oraz hipotetycznych żyroskopów molekularnych z rotatorem podstawionym 3 i 4 atomami fluoru, w zakresie występowania pasm odpowiadających drganiom $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$ [110]	179
5.41	Zestawienie spolaryzowanych (A) i niespolaryzowanych (B) widm Ramana związku 10	182
5.42	Zestawienie spolaryzowanych widm Ramana związków 10-12 [110]	186
5.43	Zmiana intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego 10 wraz ze zmianą kąta obrotu próbki	188
5.44	Zmiany intensywności pasma odpowiadającego drganiu ćwiartkowemu pierścienia rotatora związku 10 dla różnych kątów obrotu próbki	189
5.45	Zestawienie widm Ramana żyroskopu molekularnego 10 dla różnych kątów obrotu próbki	189
5.46	Zmiana intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego 11 wraz ze zmianą kąta obrotu próbki [110]	191
5.47	Zmiana intensywności pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8a) w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego 11 wraz ze zmianą kąta obrotu próbki	192
5.48	Zmiana intensywności pasm odpowiadających wybranym drganiom statorów w spolaryzowanych widmach Ramana żyroskopu molekularnego 11 wraz ze zmianą kąta obrotu próbki	193
5.49	Zestawienie widm eksperymentalnych ECD (A) oraz UV (B) zarejestrowanych dla żyroskopów molekularnych 10-12 [110] .	194
5.50	Zestawienie eksperymentalnych i wyznaczonych na podstawie symulacji TDDFT widm ECD żyroskopów molekularnych 10-12 (dla widm teoretycznych przyjęto szerokość pasma wynoszącą 0,36 eV, dla związku 11 wykonano korektę UV o -21 nm) [110]	198

5.51	Zestawienie teoretycznych widm ECD obliczonych na podstawie symulacji TDDFT dla poszczególnych konformerów żyroskopu molekularnego 10 (przyjęto szerokość pasma wynoszącą 0,36 eV) [110]	198
5.52	Widma ECD (A) oraz UV (B) zarejestrowane w fazie stałej dla próbek związków 10-12 w postaci pastylek z KCl [110] . . .	199
5.53	Porównanie widma ECD zarejestrowanego w fazie stałej dla próbki 10 z widmem teoretycznym obliczonym dla konformera 10f [110]	200
5.54	Zależność części rzeczywistej (ϵ') przenikalności zespolonej (ϵ^*) próbek 10-12 od temperatury dla wybranych częstotliwości z zakresu 10-10 ⁶ Hz [110]	201
5.55	Zależność części rzeczywistej (ϵ') przenikalności zespolonej (ϵ^*) próbek 10 oraz 11 od temperatury - pomiary wykonane dla niższych częstotliwości zestawione z wcześniejszym pomiarem wykonanym przy częstotliwości 10 ⁰ Hz (oznaczonej jako HF - od angielskiego <i>high frequency</i>) [110]	202
5.56	Zależność tangensa strat dielektrycznych od temperatury zmierzona dla próbek 10 oraz 11 - pomiary wykonane dla niższego zakresu częstotliwości [110]	202
6.1	Zestawienie widm Ramana badanych żyroskopów molekularnych w zakresie spektralnym charakterystycznym dla drgań $\nu_{C\equiv C}$ oraz $\nu_{C=C}$ (8a)	205

Spis tabel

1.1	Definicje dotyczące rotorów molekularnych; na podstawie: [77]	16
2.1	Wydajność syntezy żyroskopów molekularnych z podstawio- nym halogenem rotatorem p-fenylenowym [137]	37
2.2	Wartość energii aktywacji rotacji dla żyroskopu molekularnego S6 w zależności od długości łańcuchów statorów [139, 132]	40
2.3	Wartość bariery rotacji dla żyroskopu molekularnego S15 w zależności od długości łańcuchów statorów [135, 105]	47
2.4	SŻM_1 i SŻM_2 - przejścia fazowe i temperatura topnienia; na podstawie: [119]	59
2.5	Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4- dietynylofenylenowym - konformacja i podstawowe informacje strukturalne	61
2.6	Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4- dietynylofenylenowym - upakowanie, dominujące oddzia- ływania i dynamika rotacyjna	63
2.6	(c.d.) Steroidowe żyroskopy molekularne z rotatorem 1,4- dietynylofenylenowym - upakowanie, dominujące oddziaływa- nia i dynamika rotacyjna	64
2.7	Porównanie struktury i upakowania SŻM_12 i SŻM_15	70
2.8	Porównanie struktury i upakowania izomerów SŻM_16E i SŻM_16Z	72
2.9	Porównanie struktury i upakowania związków SŻM_18 i SŻM_21E	76
4.1	Budowa badanych związków	104
5.1	Przypisanie wybranych pasm odpowiadającym im drganiom w widmie Ramana dimeru 1	109
5.2	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.3 (A,B)	111

5.3	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.4	114
5.4	Przypisanie pasm występujących w widmach oscylacyjnych związków 5-7 oraz 5D-7D w zakresie 2300-1400 cm ⁻¹ [109] .	142
5.5	Podsumowanie informacji strukturalnych dotyczących żyroskopów molekularnych 5-9	161
5.6	Przypisanie pasm występujących w widmach oscylacyjnych związków 5-9 w zakresie 2300-1500 cm ⁻¹	165
5.7	Obliczone wartości bariery energetycznej związanej z rotacją dla żyroskopów molekularnych 10-12	172
5.8	Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C\equiv C}$ osi żyroskopów molekularnych 10-12 w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych	176
5.9	Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8a) rotatora żyroskopów molekularnych 10-12 w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych	176
5.10	Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (8b) rotatora żyroskopów molekularnych 10-12 w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych	181
5.11	Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (19a) rotatora żyroskopów molekularnych 10-12 w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych	183
5.12	Położenie pasma odpowiadającego drganiu $\nu_{C=C}$ (19b) rotatora żyroskopów molekularnych 10-12 w eksperymentalnych i teoretycznych widmach oscylacyjnych	184
5.13	Konformery żyroskopów molekularnych 10-12 - względna energia, populacja w temperaturze 298 K, oraz wartości 4 wybranych kątów torsyjnych; parametry wyznaczone z użyciem metody DFT (ω B97X-D/6-311 +G(d,p), model PCM dla CHCl ₃) [110]	195
A1	Przypisanie pasm w widmie Ramana dimeru 1	243
B1	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.3 (A,B)	246
B2	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.4	247
B3	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.12 (A,C,E)	248
B4	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.12 (B,D,F)	248

B5	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.23 oraz 5.24	249
B6	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.25 oraz 5.26	250
B7	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.27(A) oraz 5.28	251
B8	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.27(C) oraz 5.29	252
B9	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.43	253
B10	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.46	253
B11	Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.47	253

Bibliografia

- [1] Komunikat prasowy komitetu noblowskiego dotyczący przyznania nagrody nobla z chemii w 1997 roku. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1997/press-release/> [dostęp: 11 maja 2025 roku].
- [2] CONFLEX 8. Conflex Corp. Japan, 2019.
- [3] John M. Abendroth, Oleksandr S. Bushuyev, Paul S. Weiss, Christopher J. Barrett. Controlling motion at the nanoscale: Rise of the molecular machines. *ACS Nano*, 9(8):7746–7768, 2015.
- [4] Nancy Aguilar-Valdez, Nuria Esturau-Escofet, Oscar González-Antonio, Margarita Romero-Ávila, Blas Flores-Pérez, Marco A. Leyva, David Díaz, Rosa Santillan, Norberto Farfán. Synthesis, complete NMR assignment and structural study of a steroidal dimer of 17 α -ethynyl-5 α ,10 α -estran-17 β -ol with diethynylbenzene spacer. *Steroids*, 157:108606, 2020.
- [5] Nancy Aguilar-Valdez, Mauricio Maldonado-Domínguez, Rafael Arcos-Ramos, Margarita Romero-Ávila, Rosa Santillan, Norberto Farfán. Synthesis of steroidal molecular compasses: exploration of the controlled assembly of solid organic materials. *CrystEngComm*, 19(13):1771–1777, 2017.
- [6] Anne Marie Albrecht-Gary, Zeinab Saad, Christiane O. Dietrich-Buchecker, Jean Pierre Sauvage. Interlocked macrocyclic ligands: a kinetic catenand effect in copper (I) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 107(11):3205–3209, 1985.
- [7] Mauricio Alcolea Palafox. Scaling factors for the prediction of vibrational spectra. I. benzene molecule. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77(3):661–684, 2000.

- [8] Diletta Ami, Antonino Natalello, Silvia Maria Doglia. *Fourier Transform Infrared Microspectroscopy of Complex Biological Systems: From Intact Cells to Whole Organisms*, strony 85–100. Humana Press, 2012.
- [9] Mario Armenise. *Advances in gyroscope technologies*. Springer, Berlin Heidelberg, 2011.
- [10] Jovica D. Badjic', Vincenzo Balzani, Alberto Credi, Serena Silvi, J. Fraser Stoddart. A molecular elevator. *Science*, 303(5665):1845–1849, 2004.
- [11] Jonathan C. Barnes, Chad A. Mirkin. Profile of Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart, and Bernard L. Feringa, 2016 Nobel Laureates in Chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(4):620–625, 2017.
- [12] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [13] Thomas C. Bedard, Jeffrey S. Moore. Design and synthesis of molecular turnstiles. *Journal of the American Chemical Society*, 117(43):10662–10671, 1995.
- [14] L. V. Bel'skaya. Use of IR Spectroscopy in Cancer Diagnosis. A Review. *Journal of Applied Spectroscopy*, 86(2):187–205, 2019.
- [15] Nina Berova, Lorenzo Di Bari, Gennaro Pescitelli. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. *Chemical Society Reviews*, 36(6):914, 2007.
- [16] Richard A Bissell, Emilio Córdova, Angel E. Kaifer, J. Fraser Stoddart. A chemically and electrochemically switchable molecular shuttle. *Nature*, 369(6476):133–137, 1994.
- [17] Bernard Boitrel, Alexandra Lecas, Zafiarisoa Renko, Eric Rose. Synthesis of 'gyroscope-like' porphyrins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (24):1820–1821, 1985.
- [18] Max Born. *Principles of optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [19] Paul D. Boyer. The binding change mechanism for ATP synthase — some probabilities and possibilities. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1140(3):215–250, 1993.

- [20] Léon Brillouin. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. *Annales de Physique*, 9(17):88–122, 1922.
- [21] Carson J. Bruns, J. Fraser Stoddart. Rotaxane-Based Molecular Muscles. *Accounts of Chemical Research*, 47(7):2186–2199, 2014.
- [22] J. Cabannes. Degradation of light frequencies by molecular scattering. *Transactions of the Faraday Society*, 25:800, 1929.
- [23] Enrica Caló, Joao Barros, Lucy Ballamy, Vitaliy V. Khutoryanskiy. Poly(vinyl alcohol)–gantrez® AN cryogels for wound care applications. *RSC Advances*, 6(107):105487–105494, 2016.
- [24] N. J. Carter, R. A. Cross. Mechanics of the kinesin step. *Nature*, 435(7040):308–312, 2005.
- [25] Chuyang Cheng, J. Fraser Stoddart. Wholly Synthetic Molecular Machines. *ChemPhysChem*, 17(12):1780–1793, 2016.
- [26] Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberly. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Academic Press, San Diego, Calif. [u.a.], wydanie 3, 1998.
- [27] Dorota Czajkowska-Szczykowska, Andrés Aguilar-Granda, Jadwiga Maj, Agnieszka Z. Wilczewska, Stanisław Witkowski, Rosa Santillan, Miguel A. Garcia-Garibay, Jacek W. Morzycki, Braulio Rodríguez-Molina. Solid State Characterization of Bridged Steroidal Molecular Rotors: Effect of the Rotator Fluorination on Their Crystallization. *Crystal Growth & Design*, 16(3):1599–1605, 2016.
- [28] Dorota Czajkowska-Szczykowska, Izabella Jastrzebska, Rosa Santillan, Jacek W. Morzycki. The synthesis of disteroidal macrocyclic molecular rotors by an RCM approach. *Tetrahedron*, 70(49):9427–9435, 2014.
- [29] Dorota Czajkowska-Szczykowska, Braulio Rodríguez-Molina, Nancy E. Magaña-Vergara, Rosa Santillan, Jacek W. Morzycki, Miguel A. Garcia-Garibay. Macrocyclic Molecular Rotors with Bridged Steroidal Frameworks. *The Journal of Organic Chemistry*, 77(22):9970–9978, 2012.
- [30] Roy Dennington, Todd A. Keith, John M. Millam. Gaussview Version 6, 2019. Semichem Inc. Shawnee Mission KS.

- [31] C.O Dietrich-Buchecker, J.P Sauvage, J.P Kintzinger. Une nouvelle famille de molecules : les metallo-catenanes. *Tetrahedron Letters*, 24(46):5095–5098, 1983.
- [32] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2):724–728, 1971.
- [33] Zaira Dominguez, Hung Dang, M. Jane Strouse, Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular ‘Compasses’ and ‘Gyroscopes.’ I. Expedient Synthesis and Solid State Dynamics of an Open Rotor with a Bis(triarylmethyl) Frame. *Journal of the American Chemical Society*, 124(11):2398–2399, 2002.
- [34] Zaira Dominguez, Hung Dang, M. Jane Strouse, Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular ‘Compasses’ and ‘Gyroscopes.’ III. Dynamics of a Phenylene Rotor and Clathrated Benzene in a Slipping-Gear Crystal Lattice. *Journal of the American Chemical Society*, 124(26):7719–7727, 2002.
- [35] Zaira Dominguez, Tinh-A. V. Khuong, Hung Dang, Carlos N. Sarrame, Jose E. Nuñez, Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular Compasses and Gyroscopes with Polar Rotors: Synthesis and Characterization of Crystalline Forms. *Journal of the American Chemical Society*, 125(29):8827–8837, 2003.
- [36] Bing-Guang Du, Jian-She Hu, Bao-Yan Zhang, Lin-Jiu Xiao, Ke-Qi Wei. Synthesis and mesomorphic properties of side-chain cholesteric liquid-crystalline polymers containing menthyl groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(6):5559–5565, 2006.
- [37] Rienk Eelkema, Michael M. Pollard, Javier Vicario, Nathalie Katsonis, Blanca Serrano Ramon, Cees W. M. Bastiaansen, Dirk J. Broer, Ben L. Feringa. Nanomotor rotates microscale objects. *Nature*, 440(7081):163–163, 2006.
- [38] Alexander L. Estrada, Tiezheng Jia, Nattamai Bhuvanesh, Janet Blümel, John A. Gladysz. Substitution and Catalytic Chemistry of Gyroscope-Like Complexes Derived from Cl-Rh-CO Rotators and Triply trans-Spanning Di(trialkylphosphine) Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(32):5318–5321, 2015.

- [39] Alexander L. Estrada, Leyong Wang, Nattamai Bhuvanesh, Frank Hampel, John A. Gladysz. Syntheses, Structures, Reactivities, and Dynamic Properties of Gyroscope-like Complexes Consisting of $\text{Rh}(\text{CO})(\text{X})$ or $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{I})$ Rotators and Cage-like Aliphatic Dibridgehead Diphosphine Stators. *Organometallics*, 41(6):733–749, 2022.
- [40] Alexander L. Estrada, Leyong Wang, Gisela Hess, Frank Hampel, John A. Gladysz. Square-Planar and Octahedral Gyroscope-Like Metal Complexes Consisting of Dipolar Rotators Encased in Dibridgehead Di(triaryl)phosphine Stators: Syntheses, Structures, Dynamic Properties, and Reactivity. *Inorganic Chemistry*, 61(43):17012–17025, 2022.
- [41] Tobias Fiedler, Nattamai Bhuvanesh, Frank Hampel, Joseph H. Reibenspies, John A. Gladysz. Gyroscope like molecules consisting of trigonal or square planar osmium rotators within three-spoked dibridgehead diphosphine stators: syntheses, substitution reactions, structures, and dynamic properties. *Dalton Transactions*, 45(16):7131–7147, 2016.
- [42] Tobias Fiedler, Liuxi Chen, Nicole D. Wagner, David H. Russell, John A. Gladysz. Gas and Liquid Phase Diffusivities of Isomeric Metal Complexes Derived from Multifold Ring-Closing Metatheses: Ion Mobility Mass Spectrometry Trumps DOSY NMR. *Organometallics*, 35(12):2071–2075, 2016.
- [43] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox. Gaussian 09 gaussian inc. wallingford ct, 2009.

- [44] Atsushi Fujiwara, Yusuke Inagaki, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Kentaro Yamaguchi, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Wataru Setaka. A crystalline molecular gyrotop with a biphenylene dirotor and its temperature-dependent birefringence. *CrystEngComm*, 19(40):6049–6056, 2017.
- [45] Miguel A. Garcia-Garibay, Carlos E. Godinez. Engineering crystal packing and internal dynamics in molecular gyroscopes by refining their components. fast exchange of a phenylene rotator by ^2H NMR. *Crystal Growth & Design*, 9(7):3124–3128, 2009.
- [46] Carlos F. G. C. Geraldles. Introduction to infrared and raman-based biomedical molecular imaging and comparison with other modalities. *Molecules*, 25(23):5547, 2020.
- [47] Carlos E. Godinez, Gerardo Zepeda, Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular compasses and gyroscopes. II. synthesis and characterization of molecular rotors with axially substituted bis[2-(9-triptycyl)ethynyl]arenes. *Journal of the American Chemical Society*, 124(17):4701–4707, 2002.
- [48] Carlos E. Godinez, Gerardo Zepeda, Christopher J. Mortko, Hung Dang, Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular crystals with moving parts: synthesis, characterization, and crystal packing of molecular gyroscopes with methyl-substituted triptycyl frames. *The Journal of Organic Chemistry*, 69(5):1652–1662, 2004.
- [49] Jeanette G. Grasselli, Marcia K. Snavely, Bernard J. Bulkin. Applications of raman spectroscopy. *Physics Reports*, 65(4):231–344, 1980.
- [50] Gary M. Gray, Christina H. Duffey. Synthesis and X-ray crystal structure of trans- $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-P,P'}$, a molecular gyroscope formed by trans coordination of a bis(phosphine) ligand in an octahedral metal complex. *Organometallics*, 13(5):1542–1544, 1994.
- [51] Vandna K. Gupta, Alka A. Ingale, R. Aggarwal. Novel use of selectivity of resonance raman spectroscopy to study polytypism and mixed to pure phase conversion in individual InAs NWs on laser irradiation. *Applied Surface Science*, 600:154091, 2022.
- [52] David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker. *Halliday and Resnick’s Principles of Physics*. John Wiley and Sons Inc, 2020.

- [53] Hikaru Hashimoto, Yusuke Inagaki, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Wataru Setaka. Kinetic stabilization of carbazole nitroxides by inclusion in a macrocage and their electron spin resonance characterization. *The Journal of Organic Chemistry*, 84(18):11783–11789, 2019.
- [54] Hikaru Hashimoto, Yusuke Inagaki, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Kentaro Yamaguchi, Wataru Setaka. Polarized fluorescence of a crystal having uniaxially oriented molecules by a carbazole-diyl-bridged macrocage. *CrystEngComm*, 21(26):3910–3914, 2019.
- [55] Daiki Hayashi, Yusuke Inagaki, Wataru Setaka. Crystalline thieno[3,2-b]thiophene-dioxide-diylbridged molecular gyrotops as fluorescent dielectric materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(26):8220–8225, 2021.
- [56] Gisela D. Hess, Tobias Fiedler, Frank Hampel, John A. Gladysz. Octahedral gyroscope-like molecules consisting of rhenium rotators within cage-like dibridgehead diphosphine stators: Syntheses, substitution reactions, structures, and dynamic properties. *Inorganic Chemistry*, 56(13):7454–7469, 2017.
- [57] Gisela D. Hess, Frank Hampel, John A. Gladysz. Octahedral gyroscope-like molecules with MCO_3X rotators encased in three-spoked diphosphine stators: Syntheses by alkene metathesis/hydrogenation sequences, structures, dynamic properties, and reactivities. *Organometallics*, 26(21):5129–5131, 2007.
- [58] Robert D. Horansky, Laura I. Clarke, John C. Price, Tinh-Alfredo V. Khuong, Peter D. Jarowski, Miguel A. Garcia-Garibay. Dielectric response of a dipolar molecular rotor crystal. *Physical Review B*, 72(1):014302, 2005.
- [59] Robert D. Horansky, Laura I. Clarke, Erick B. Winston, John C. Price, Steven D. Karlen, Peter D. Jarowski, Rosa Santillan, Miguel A. Garcia-Garibay. Dipolar rotor-rotor interactions in a difluorobenzene molecular rotor crystal. *Physical Review B*, 74(5):054306, 2006.
- [60] L. Claron. Hoskins, Vera. Alexander. Determination of carotenoid concentrations in marine phytoplankton by resonance raman spectrometry. *Analytical Chemistry*, 49(6):695–697, 1977.
- [61] Neil T. Hunt. 2D-IR spectroscopy: ultrafast insights into biomolecule structure and function. *Chemical Society Reviews*, 38(7):1837, 2009.

- [62] Yusuke Inagaki, Satsuki Ueda, Kentaro Yamaguchi, Wataru Setaka. A furan-2,5-diyl bridged macrocage as a highly distorted molecular gyrotop. *Chemistry Letters*, 49(11):1291–1293, 2020.
- [63] Yusuke Inagaki, Kentaro Yamaguchi, Wataru Setaka. A crystalline molecular gyrotop with germanium junctions between a phenylene rotor and alkyl spokes. *RSC Adv.*, 4(102):58624–58630, 2014.
- [64] Peter D. Jarowski, K. N. Houk, Miguel A. Garcia-Garibay. Importance of correlated motions on the low barrier rotational potentials of crystalline molecular gyroscopes. *Journal of the American Chemical Society*, 129(11):3110–3117, 2007. PMID: 17315991.
- [65] Izabella Jastrzebska, Tomasz Pawlak, Rafael Arcos-Ramos, Edwin Florez-Lopez, Norberto Farfán, Dorota Czajkowska-Szczykowska, Jadwiga Maj, Rosa Santillan, Jacek W. Morzycki, Marek J. Potrzebowski. Synthesis, Structure, and Local Molecular Dynamics for Crystalline Rotors Based on Hecogenin/Botogenin Steroidal Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 16(10):5698–5709, 2016.
- [66] Christian Joachim, James Kazimierz Gimzewski. Single molecular rotor at the nanoscale. *Molecular Machines and Motors*, strony 1–18. Springer Berlin Heidelberg.
- [67] Kwan-Chi Kao. *Dielectric phenomena in solids*. Academic Press, Amsterdam ;, 2004. Includes bibliographical references and index. - Print version record.
- [68] Steven D. Karlen, Miguel A. Garcia-Garibay. *Amphidynamic Crystals: Structural Blueprints for Molecular Machines*, strony 179–227. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [69] Steven D. Karlen, Horacio Reyes, R. E. Taylor, Saeed I. Khan, M. Frederick Hawthorne, Miguel A. Garcia-Garibay. Symmetry and dynamics of molecular rotors in amphidynamic molecular crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(34):14973–14977, 2010.
- [70] Euan R. Kay, David A. Leigh. Rise of the molecular machines. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(35):10080–10088, 2015.
- [71] Euan R. Kay, David A. Leigh, Francesco Zerbetto. Synthetic molecular motors and mechanical machines. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(1-2):72–191, 2007.

- [72] Sugam Kharel, Hemant Joshi, Nattamai Bhuvanesh, John A. Gladysz. Syntheses, structures, and thermal properties of gyroscope-like complexes consisting of PtCl_2 rotators encased in macrocyclic dibridge-head diphosphines $\text{P}((\text{CH}_2)_n)_3\text{P}$ with extended methylene chains ($n = 20/22/30$) and isomers thereof. *Organometallics*, 37(18):2991–3000, 2018.
- [73] Tinh-Alfredo V. Khuong, Gerardo Zepeda, Rebecca Ruiz, Saeed I. Khan, Miguel A. Garcia-Garibay. Molecular compasses and gyroscopes: Engineering molecular crystals with fast internal rotation. *Crystal Growth & Design*, 4(1):15–18, 2003.
- [74] K. Kim, K. D. Jordan. Comparison of density functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(40):10089–10094, 1994.
- [75] Kazushi Kinbara, Takuzo Aida. Toward intelligent molecular machines: directed motions of biological and artificial molecules and assemblies. *Chemical Reviews*, 105(4):1377–1400, 2005.
- [76] Anna Klys. *Slownik polsko-lacinski lacinsko-polski*. Level Trading, 2013.
- [77] Gregg S. Kottas, Laura I. Clarke, Dominik Horinek, Josef Michl. Artificial molecular rotors. *Chemical Reviews*, 105(4):1281–1376, 2005.
- [78] Nagatoshi Koumura, Robert W. J. Zijlstra, Richard A. van Delden, Nobuyuki Harada, Ben L. Feringa. Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature*, 401(6749):152–155, 1999.
- [79] C. Krafft, V. Sergo. Biomedical applications of raman and infrared spectroscopy to diagnose tissues. *Spectroscopy*, 20(5–6):195–218, 2006.
- [80] Samuel Krimm, Jagdeesh Bandekar. *Vibrational Spectroscopy and Conformation of Peptides, Polypeptides, and Proteins*, strony 181–364. Elsevier, 1986.
- [81] Andrzej Kudelski. Analytical applications of raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1):1–8, 2008.
- [82] Tibor Kudernac, Nopporn Ruangsapichat, Manfred Parschau, Beatriz Maciá, Nathalie Katsonis, Syuzanna R. Harutyunyan, Karl-Heinz Ernst, Ben L. Feringa. Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface. *Nature*, 479(7372):208–211, 2011.

- [83] Georgette M. Lang, Nattamai Bhuvanesh, Joseph H. Reibenspies, John A. Gladysz. Syntheses, reactivity, structures, and dynamic properties of gyroscope-like iron carbonyl complexes based on dibridgehead diarsine cages. *Organometallics*, 35(17):2873–2889, 2016.
- [84] Georgette M. Lang, Takanori Shima, Leyong Wang, Kyle J. Cluff, Katrin Skopek, Frank Hampel, Janet Blümel, John A. Gladysz. Gyroscope-like complexes based on dibridgehead diphosphine cages that are accessed by three-fold intramolecular ring closing metatheses and encase $\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}^+$, and $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}_2\text{H}^+$ rotators. *Journal of the American Chemical Society*, 138(24):7649–7663, 2016.
- [85] Georgette M. Lang, Dirk Skaper, Frank Hampel, John A. Gladysz. Synthesis, reactivity, structures, and dynamic properties of gyroscope like iron complexes with dibridgehead diphosphine cages: pre- vs. post-metathesis substitutions as routes to adducts with neutral dipolar $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{X})$ rotors. *Dalton Transactions*, 45(41):16190–16204, 2016.
- [86] Peter Larkin, redaktor. *Infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam, 2011. Includes bibliographical references and index. - Description based on print version record.
- [87] Hervé C. Lefèvre. Fundamentals of the interferometric fiber-optic gyroscope. *Optical Review*, 4(1):A20–A27, 1997.
- [88] R.P. Leland. Adaptive mode tuning for vibrational gyroscopes. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 11(2):242–247, 2003.
- [89] Grigory Samuilovich Landsberg Leonid Isaakovich Mandelstam. Eine neue erscheinung bei der lichtzerstreuung in krystallen. *Naturwissenschaften*, 16:557–558, 1928.
- [90] Bingxu Lu, Feng Tian, Cheng Chen, Wei Wu, Xuecong Tian, Chen Chen, Xiaoyi Lv. Identification of chinese red wine origins based on raman spectroscopy and deep learning. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 291:122355, 2023.
- [91] Ruihao Luo, Juergen Popp, Thomas Bocklitz. Deep learning for Raman spectroscopy: A review. *Analytica*, 3(3):287–301, 2022.
- [92] Yinlong Luo, Wei Su, Xiaobin Xu, Dewen Xu, Zhenfeng Wang, Hong Wu, Bingyan Chen, Jian Wu. Raman spectroscopy and machine learning for microplastics identification and classification in water environ-

- ments. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 29(4: Biophotonics):1–8, 2023.
- [93] Anant Babu Marahatta, Manabu Kanno, Kunihito Hoki, Wataru Setaka, Stephan Irle, Hirohiko Kono. Theoretical investigation of the structures and dynamics of crystalline molecular gyroscopes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46):24845–24854, 2012.
- [94] Toshiyuki Masuda, Junko Arase, Yusuke Inagaki, Masatoshi Kawahata, Kentaro Yamaguchi, Takashi Ohhara, Akiko Nakao, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Wataru Setaka. Molecular gyrotops with a five-membered heteroaromatic ring: Synthesis, temperature-dependent orientation of dipolar rotors inside the crystal, and its birefringence change. *Crystal Growth & Design*, 16(8):4392–4401, 2016.
- [95] Martha C. Mayorquín-Torres, Abraham Colin-Molina, Salvador Pérez-Estrada, Annia Galano, Braulio Rodríguez-Molina, Martín A. Iglesias-Arteaga. Synthesis, characterization, and solid state dynamic studies of a hydrogen bond-hindered steroidal molecular rotor with a flexible axis. *The Journal of Organic Chemistry*, 83(7):3768–3779, 2018.
- [96] Elisabetta Mezzina, Roberta Manoni, Francesco Romano, Marco Lucarini. Spin-labelling of host-guest assemblies with nitroxide radicals. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 4(4):296–310, 2015.
- [97] Danuta Michalska, Rafał Wysokiński. The prediction of Raman spectra of platinum (II) anticancer drugs by density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 403(1–3):211–217, 2005.
- [98] Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 11(3):33–35, 2006.
- [99] Ian K. M. Morton, Judith M. Hall. *Concise Dictionary of Pharmacological Agents*. Springer Netherlands, 1999.
- [100] Ghizlane Moutaoukil, Isabel Sobrados, Saliha Alehyen. Study of thermomechanical properties of foamed and unfoamed fly ash-based geopolymer using FT Raman spectroscopy and ^{29}Si MAS NMR. *Materials Letters*, 330:133261, 2023.
- [101] Dušan Mrđenović, Zhen-Feng Cai, Yashashwa Pandey, Giovanni Luca Bartolomeo, Renato Zenobi, Naresh Kumar. Nanoscale chemical analysis of 2D molecular materials using tip-enhanced Raman spectroscopy. *Nanoscale*, 15(3):963–974, 2023.

- [102] Agnieszka J. Nawara, Takanori Shima, Frank Hampel, J. A. Gladysz. Gyroscope-like molecules consisting of PdX₂/PtX₂ rotators encased in three-spoke stators: Synthesis via alkene metathesis, and facile substitution and demetalation. *Journal of the American Chemical Society*, 128(15):4962–4963, 2006.
- [103] Agnieszka J. Nawara-Hultzs, Michael Stollenz, Michał Barbasiewicz, Sławomir Szafert, Tadeusz Lis, Frank Hampel, Nattamai Bhuvanesh, John A. Gladysz. Gyroscope-like molecules consisting of PdX₂/PtX₂ rotators within three-spoke dibridgehead diphosphine stators: Syntheses, substitution reactions, structures, and dynamic properties. *Chemistry - A European Journal*, 20(16):4617–4637, 2014.
- [104] Po Ling Ng, John N. Lambert. Synthesis of macrocyclic inclusion complexes using olefin metathesis. *Synlett*, 1999(11):1749–1750, 1999.
- [105] Yohei Nishiyama, Yusuke Inagaki, Kentaro Yamaguchi, Wataru Setaka. 1,4-naphthalenediyl-bridged molecular gyrotops: Rotation of the rotor and fluorescence in solution. *The Journal of Organic Chemistry*, 80(20):9959–9966, 2015.
- [106] Jose E. Nuñez, Arunkumar Natarajan, Saeed I. Khan, Miguel A. Garcia-Garibay. Synthesis of a triply-bridged molecular gyroscope by a directed meridional cyclization strategy. *Organic Letters*, 9(18):3559–3561, 2007.
- [107] R. Oboe, R. Antonello, E. Lasalandra, G. Spinola Durante, L. Prandi. Control of a Z-axis MEMS vibrational gyroscope. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 10(4):364–370, 2005.
- [108] María Eugenia Ochoa, Rafael Arcos-Ramos, Pedro I. Ramirez-Montes, Herbert Höpfl, Marco A. Leyva, Norberto Farfán, Rosa Santillan. Asymmetric molecular rotors based on steroidal fragments. organic building blocks displaying versatile supramolecular steroid-stacking interactions. *Crystal Growth & Design*, 19(11):6114–6126, 2019.
- [109] Karolina Olszewska, Izabella Jastrzebska, Andrzej Łapiński, Marcin Górecki, Rosa Santillan, Norberto Farfán, Tomasz Runka. Steroidal molecular rotors with 1,4-diethynylphenylene rotators: Experimental and theoretical investigations toward seeking efficient properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(43):9625–9635, 2020.

- [110] Karolina Olszewska, Adam Mizera, Paweł Ławniczak, Anna Kamińska, Rosa Santillan, Maricela Morales-Chamorro, Ma. Eugenia Ochoa, Norberto Farfán, Andrzej Łapiński, Marcin Górecki, Izabella Jastrzebska, Tomasz Runka. Molecular dynamics of steroidal rotors probed by theoretical, spectroscopic and dielectric methods. *Chemistry – A European Journal*, 30(20), 2024.
- [111] Vittorio M. N. Passaro, Antonello Cuccovillo, Lorenzo Vaiani, Martino De Carlo, Carlo Edoardo Campanella. Gyroscope technology and applications: A review in the industrial perspective. *Sensors*, 17(10):2284, 2017.
- [112] Pilleriin Peets, Karl Kaupmees, Signe Vahur, Ivo Leito. Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification. *Heritage Science*, 7(1), 2019.
- [113] IUrii Mikhailovich Poplavko. *Dielectric spectroscopy of electronic materials*. Woodhead Publishing series in electronic and optical materials. Woodhead Publishing, Duxford, 2021.
- [114] Salvador Pérez-Estrada, Braulio Rodríguez-Molina, Emily F. Maverick, Saeed I. Khan, Miguel A. Garcia-Garibay. Throwing in a monkey wrench to test and determine geared motion in the dynamics of a crystalline one-dimensional (1D) columnar rotor array. *Journal of the American Chemical Society*, 141(6):2413–2420, 2019.
- [115] Chandrasekhara Venkata Raman. A new radiation. *Indian Journal of Physics*, 2:387–398, 1928. <http://hdl.handle.net/2289/2135>.
- [116] Chandrasekhara Venkata Raman, Kariamanikkam Srinivasa Krishna. The negative absorption of radiation. *Nature*, 122(3062):12–13, 1928.
- [117] Chandrasekhara Venkata Raman, Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. The production of new radiations by light scattering. —part I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 122(789):23–35, 1929.
- [118] Pedro I. Ramirez-Montes, María E. Ochoa, Rosa Santillan, Daniel J. Ramírez, Norberto Farfán. Steroidal wheel-and-axle host type molecules: Insights from awkward shape, conformation, $Z' > 1$ and packing. *Cryst. Growth Des.*, 2014.

- [119] Braulio Rodríguez-Molina, Arturo Pozos, Ricardo Cruz, Margarita Romero, Blas Flores, Norberto Farfán, Rosa Santillan, Miguel A. Garcia-Garibay. Synthesis and solid state characterization of molecular rotors with steroidal staters: ethisterone and norethisterone. *Organic Biomolecular Chemistry*, 8(13):2993, 2010.
- [120] Braulio Rodríguez-Molina, Norberto Farfán, Margarita Romero, J. Manuel Méndez-Stivalet, Rosa Santillan, Miguel A. Garcia-Garibay. Anisochronous dynamics in a crystalline array of steroidal molecular rotors: Evidence of correlated motion within 1D helical domains. *Journal of the American Chemical Society*, 133(19):7280–7283, 2011.
- [121] Braulio Rodríguez-Molina, Ma. Eugenia Ochoa, Norberto Farfán, Rosa Santillan, Miguel A. García-Garibay. Synthesis, characterization, and rotational dynamics of crystalline molecular compasses with N-heterocyclic rotators. *The Journal of Organic Chemistry*, 74(22):8554–8565, 2009.
- [122] Braulio Rodríguez-Molina, Ma. Eugenia Ochoa, Margarita Romero, Saeed I. Khan, Norberto Farfán, Rosa Santillan, Miguel A. Garcia-Garibay. Conformational polymorphism and isomorphism of molecular rotors with fluoroaromatic rotators and mestranol staters. *Crystal Growth & Design*, 13(11):5107–5115, 2013.
- [123] Braulio Rodríguez-Molina, Salvador Pérez-Estrada, Miguel A. Garcia-Garibay. Amphidynamic crystals of a steroidal bicyclo[2.2.2]octane rotor: A high symmetry group that rotates faster than smaller methyl and methoxy groups. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28):10388–10395, 2013.
- [124] Fernando Rull, Sylvestre Maurice, Ian Hutchinson, Andoni Moral, Carlos Perez, Carlos Diaz, Maria Colombo, Tomas Belenguer, Guillermo Lopez-Reyes, Antonio Sansano, Olivier Forni, Yann Parot, Nicolas Striebig, Simon Woodward, Chris Howe, Nicolau Tarcea, Pablo Rodriguez, Laura Seoane, Amaia Santiago, Jose A. Rodriguez-Prieto, Jesús Medina, Paloma Gallego, Rosario Canchal, Pilar Santamaría, Gonzalo Ramos, Jorge L. Vago, on behalf of the RLS Team. The Raman laser spectrometer for the ExoMars rover mission to mars. *Astrobiology*, 17(6-7):627–654, 2017.
- [125] Tomasz Runka, Karolina Olszewska, Piotr Fertsch, Andrzej Łapiński, Izabella Jastrzebska, Rosa Santillan, Norberto Farfán. Vibrational spectroscopic characterization of cyclic and acyclic molecular rotors

- with 1,4-diethynylphenylene-d4 rotators. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 192:393–400, 2018.
- [126] Janusz Ryczkowski. *ADSORBENTY I KATALIZATORY WYBRANE TECHNOLOGIE A ŚRODOWISKO*. Uniwersytet Rzeszowski, 2012.
- [127] Rosa Santillan Baca, Steven Karlen, Hung Dang, Miguel Garcia-Garibay. Synthesis and characterization of natural abundance and isotopically labeled 1,4-bis(3,3,3-triphenylpropynyl)-2,3-difluorobenzene: A molecular gyroscope with a polar rotator. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52:125–129, 2008.
- [128] James B. Scarborough. *The Gyroscope Theory and Applications*. FRANKLIN CLASSICS TRADE PR, 2018.
- [129] Jacob Scheuer. Fiber microcoil optical gyroscope. *Optics Letters*, 34(11):1630, 2009.
- [130] Manfred Schliwa, Günther Woehlke. Molecular motors. *Nature*, 422(6933):759–765, 2003.
- [131] Anthony P. Scott, Leo Radom. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of hartree-fock, moller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(41):16502–16513, 1996.
- [132] Wataru Setaka, Sayaka Higa, Kentaro Yamaguchi. Ring-closing metathesis for the synthesis of a molecular gyrotop. *Org. Biomol. Chem.*, 12(21):3354–3357, 2014.
- [133] Wataru Setaka, Kazuyuki Inoue, Sayaka Higa, Seiki Yoshigai, Hirohiko Kono, Kentaro Yamaguchi. Synthesis of crystalline molecular gyrotops and phenylene rotation inside the cage. *The Journal of Organic Chemistry*, 79(17):8288–8295, 2014.
- [134] Wataru Setaka, Kazuki Kajiyama, Yusuke Inagaki. Structures and oxidation properties of phenylene-bridged diazacycloalkanes: Ring size effects on structures and properties. *The Journal of Organic Chemistry*, 87(16):10869–10875, 2022.
- [135] Wataru Setaka, Akiko Koyama, Kentaro Yamaguchi. Cage size effects on the rotation of molecular gyrotops with 1,4-naphthalenediyl rotor in solution. *Organic Letters*, 15(19):5092–5095, 2013.

- [136] Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, Chizuko Kabuto, Mitsuo Kira. A molecular gyroscope having phenylene rotator encased in three-spoke silicon-based stator. *Chemistry Letters*, 36(8):1076–1077, 2007.
- [137] Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, Mitsuo Kira. Molecular gyroscope having a halogen-substituted p-phenylene rotator and silaalkane chain stators. *Chemistry Letters*, 39(5):468–469, 2010.
- [138] Wataru Setaka, Keisuke Sato, Atsushi Ohkubo, Chizuko Kabuto, Mitsuo Kira. Phenylene-bridged polysilaalkane macrocycles as framed molecular rotor. *Chemistry Letters*, 35(6):596–597, 2006.
- [139] Wataru Setaka, Kentaro Yamaguchi. A molecular balloon: Expansion of a molecular gyrotop cage due to rotation of the phenylene rotor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(30):12458–12461, 2012.
- [140] Wataru Setaka, Kentaro Yamaguchi. Thermal modulation of birefringence observed in a crystalline molecular gyrotop. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(24):9271–9275, 2012.
- [141] Wataru Setaka, Kentaro Yamaguchi. Order–disorder transition of dipolar rotor in a crystalline molecular gyrotop and its optical change. *Journal of the American Chemical Society*, 135(39):14560–14563, 2013.
- [142] Kashvi C. Shah, Maitri B. Shah, Sakshi J. Solanki, Vikas D. Makwana, Dipen K. Sureja, Anuradha K. Gajjar, Kunjan B. Bodiwala, Tejas M. Dhameliya. Recent advancements and applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1278:134914, 2023.
- [143] Takanori Shima, Frank Hampel, J. A. Gladysz. Molecular gyroscopes: $\text{Fe}(\text{CO})_3$ and $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})^+$ rotators encased in three-spoke stators facile assembly by alkene metatheses. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(41):5537–5540, 2004.
- [144] Rajinder Singh. The 90th anniversary of the Raman effect. *Indian Journal of History of Science*, 53(1), 2018.
- [145] Katrin Skopek, Mark C. Hersherberger, John A. Gladysz. Gyroscopes and the chemical literature: 1852–2002. *Coordination Chemistry Reviews*, 251(13–14):1723–1733, 2007.
- [146] Adolf Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. *Die Naturwissenschaften*, 11(43):873–875, 1923.

- [147] Ewen Smith, Geoffrey Dent. *Modern Raman Spectroscopy*. Wiley, 2005.
- [148] George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition*. John Wiley and Sons Ltd, 2004.
- [149] Esther Steigleder, Takanori Shima, Georgette M. Lang, Andreas Ehnbohm, Frank Hampel, John A. Gladysz. Partially shielded $\text{Fe}(\text{CO})_3$ rotors: Syntheses, structures, and dynamic properties of complexes with doubly trans spanning diphosphines, trans- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PhP}((\text{CH}_2)_n)_2\text{PPh})$. *Organometallics*, 36(15):2891–2901, 2017.
- [150] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [151] Daniela Stock, Andrew G. W. Leslie, John E. Walker. Molecular architecture of the rotary motor in ATP synthase. *Science*, 286(5445):1700–1705, 1999.
- [152] Ru Sun, Jianlin Yao, Shujin Li, Renao Gu. Raman spectroscopic and density functional theory studies on a benzothiazole-2-thione derivative. *Vibrational Spectroscopy*, 47(1):38–43, 2008.
- [153] Deeb Taher, Agnieszka J. Nawara-Hultzs, Nattamai Bhuvanesh, Frank Hampel, John A. Gladysz. Mono- and disubstitution reactions of gyroscope like complexes derived from Cl Pt Cl rotators within cage like dibridgehead diphosphine ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 821:136–141, 2016.
- [154] Mohammad Talib, Samrah Manzoor, Davit A. Ghazaryan, Aleksey V. Arsenin, Valentyn S. Volkov, Prabhash Mishra. Temperature-dependent Raman spectroscopy and thermal conductivity of TiS_2 hexagonal nanodiscs. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 152:107084, 2022.
- [155] P. Terech, A. Geyer, B. Struth, Y. Talmon. Self-assembled monodisperse steroid nanotubes in water. *Advanced Materials*, 14:495 – 498, 2002.
- [156] Taro Tsuchiya, Yusuke Inagaki, Kentaro Yamaguchi, Wataru Setaka. Structure and dynamics of crystalline molecular gyrotops with a difluorophenylene rotor. *The Journal of Organic Chemistry*, 86(3):2423–2430, 2021.

- [157] Miyako Tsurunaga, Yusuke Inagaki, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Kentaro Yamaguchi, Kenji Yoza, Wataru Setaka. Dielectric relaxation of powdered molecular gyrotops having a thiophene dioxide-diyl as a dipolar rotor. *Organic Letters*, 20(21):6934–6937, 2018.
- [158] Georges Turrell. *Raman Microscopy*. Academic Press, 1996.
- [159] Richard A. van Delden, Nagatoshi Koumura, Nobuyuki Harada, Ben L. Feringa. Unidirectional rotary motion in a liquid crystalline environment: Color tuning by a molecular motor. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(8):4945–4949, 2002.
- [160] Katherine Vargas-Romero, Fátima C. Martínez-Torres, Andrés Aguilar-Granda, Salvador Pérez-Estrada, Marcos Flores-Alamo, Braulio Rodríguez-Molina, Martín A. Iglesias-Arteaga. Synthesis and solid-state dynamics of a crystalline steroid molecular rotor without the alkyne axle: Steroid dimers based on a 1,4-di(1,3-dioxan-2-yl)benzene moiety. *The Journal of Organic Chemistry*, 85(13):8501–8509, 2020.
- [161] Josué Vazquez-Chavez, Fátima C. Martínez-Torres, Armando Navarro-Huerta, Marcos Flores-Alamo, Mauricio Maldonado-Domínguez, Jan Blahut, Jakub Radek Štoček, Martin Dračinský, Braulio Rodríguez-Molina, Martín A. Iglesias-Arteaga. A crystalline dimeric steroidal diboronate with electronically impeded rotation. *The Journal of Organic Chemistry*, 88(1):49–59, 2022.
- [162] Leyong Wang, Frank Hampel, John A. Gladysz. Giant gyroscope-like molecules consisting of dipolar Cl-Rh-CO rotators encased in three-spoke stators that define 25-27-membered macrocycles. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(26):4372–4375, 2006.
- [163] Leyong Wang, Takanori Shima, Frank Hampel, J. A. Gladysz. Gyroscope-like molecules consisting of three-spoke stators that enclose “switchable” neutral dipolar rhodium rotators; reversible cycling between faster and slower rotating Rh(CO)I and Rh(CO)₂I species. *Chem. Commun.*, (39):4075–4077, 2006.
- [164] S. Wartewig. *IR and Raman spectroscopy*. Wiley-VCH, 2003.
- [165] Joanna Wysocka, Marta Malinowska, Tomasz Pawlak, Bożena Zgardzińska, Karolina H. Markiewicz, Paweł Misiak, Agnieszka Z. Wilczewska, Marek Potrzebowski, Rosa Santillan, Edwin Flórez-López, Norberto Farfán, Izabella Jastrzebska. Polymer network comprised of ste-

- roidal rotors as promising storage material. *ChemPhysChem*, 25(6), 2024.
- [166] Reina Yoshizawa, Yusuke Inagaki, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Kazuaki Ohara, Kentaro Yamaguchi, Wataru Setaka. Synthesis and fluorescence properties of 9,9-dimethylfluorene-diyl bridged molecular gyrotops: effects of slight fluorophore motion on fluorescence efficiency in the solid state. *New Journal of Chemistry*, 47(12):5946–5952, 2023.
- [167] David C. Young. *Computational chemistry*. Wiley, New York, 2001. Includes bibliographical references and index.
- [168] Samuel R. Zarcone, Gong M. Chu, Andreas Ehnborn, Ashley Cardinal, Tobias Fiedler, Nattamai Bhuvanesh, Michael B. Hall, John A. Gladysz. Toward frameworks with multiple aligned and interactive $\text{Fe}(\text{CO})_3$ rotators: Syntheses and structures of diiron complexes linked by two trans-diaxial alpha,omega-diphosphine ligands $\text{Ar}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PAr}_2$. *Inorganic Chemistry*, 60(5):3314–3330, 2021.
- [169] Rui Zhang, Peng Wang, Jiansheng Chen, Yubing Tian, Jing Gao. Age estimation of bloodstains based on Raman spectroscopy and chemometrics. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 290:122284, 2023.
- [170] Wen Zhang, Heng-Yun Ye, Robert Graf, Hans W. Spiess, Ye-Feng Yao, Run-Qiang Zhu, Ren-Gen Xiong. Tunable and switchable dielectric constant in an amphidynamic crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 135(14):5230–5233, 2013.
- [171] Lei Zhu. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(21):3677–3687, 2014.

Supplement

Tabela A1: Przypisanie pasm w widmie Ramana dimeru **1**

Lp.	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Przypisanie
1	176 vi	δ_{OH}
2	208 vw/w	drganie szkieletowe
3	216 vw/w	drganie szkieletowe
4	229 vw/w	drganie szkieletowe
5	246 vw/w	drganie szkieletowe
6	252 vw	drganie szkieletowe
7	268 vw	drganie szkieletowe
8	274 vw	drganie szkieletowe
9	295 vw/w	drganie szkieletowe
10	307 vw	drganie szkieletowe
11	312 vw	drganie szkieletowe
12	330 vw	drganie szkieletowe
13	354 w	drganie szkieletowe
14	370 w	drganie szkieletowe
15	380 vw	drganie szkieletowe
16	397 vw	drganie szkieletowe
17	412 m	drganie szkieletowe
18	425 w	drganie szkieletowe
19	444 vw	drganie szkieletowe
20	456 vw	drganie szkieletowe
21	469 m/s	drganie szkieletowe
22	483 w/m	drganie szkieletowe
23	496 w	drganie szkieletowe
24	507 w	drganie szkieletowe
25	519 w	drganie szkieletowe
26	538 w/m	drganie szkieletowe
27	552 w	drganie szkieletowe
28	570 m	drganie szkieletowe
29	582 m	drganie szkieletowe
30	593 w/m	drganie szkieletowe
31	605 vi	drganie szkieletowe
32	616 w	ν_{C-C}
33	625 w	ν_{C-C}
34	650 vw/w	ν_{C-C}

Lp.	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Przypisanie
35	666 w/m	ν_{C-C}
36	677 vw	ν_{C-C}
37	693 vw	ν_{C-C}
38	715 vi	ν_{C-C}
39	724 vi	ν_{C-C}
40	755 vi	ν_{C-C}
41	772 vi	ν_{C-C}
42	778 w	ν_{C-C}
43	789 vi	ν_{C-C}
44	797 w	ν_{C-C}
45	801 w	ν_{C-C}
46	839 w	ν_{C-C}
47	853 w	ν_{C-C}
48	864 w	ν_{C-C}
49	883 w	ν_{C-C}
50	897 vi	ν_{C-C}
51	906 vi	ν_{C-C}
52	915 w	ν_{C-C}
53	925 w	ν_{C-C}
54	941 w	ν_{C-C}
55	954 vw/w	ν_{C-C}
56	974 vw	ν_{C-C}
57	990 vi	ν_{C-C}
58	1003 vi	ν_{C-C}
59	1015 w/m	ν_{C-C}
60	1030 vi	ν_{C-C}
61	1049 w	ν_{C-C}
62	1058 w	ν_{C-C}
63	1069 w/m	ν_{C-C}
64	1083 w/m	ν_{C-C}
65	1091 w	ν_{C-C}
66	1105 w	τ_{CH_2}
67	1117 w/m	τ_{CH_2}
68	1125 vw	τ_{CH_2}
69	1133 w/m	τ_{CH_2}
70	1142 w	τ_{CH_2}
71	1153 w	τ_{CH_2}
72	1164 vw	τ_{CH_2}
73	1175 vi	-
74	1184 vi	-

Lp.	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Przypisanie
75	1192 vi	$\nu_{C-O-C(sym.)}$
76	1204 vi	τ_{CH_2}
77	1213 vw/w	τ_{CH_2}
78	1238 w/m	ζ_{CH_2}
79	1248 w	ζ_{CH_2}
80	1263 w/m	ζ_{CH_2}
81	1282 w/m	$\nu_{C-O-C(asym.)}$
82	1296 w	ζ_{CH_2}
83	1299 vw/w	ζ_{CH_2}
84	1318 w/m	ζ_{CH_2}
85	1328 w/m	ζ_{CH_2}
86	1341 w/m	ζ_{CH_2}
87	1353 m	ζ_{CH_2}
88	1368 m	ζ_{CH_2}
89	1386 w/m	ζ_{CH_2}
90	1405 vw	ζ_{CH_2}
91	1433 w/m	$\delta_{(CH_2 \text{ i } CH_3)}$
92	1448 m	$\delta_{(CH_2 \text{ i } CH_3)}$
93	1459 m	$\delta_{(CH_2 \text{ i } CH_3)}$
94	1475 w/m	$\delta_{(CH_2 \text{ i } CH_3)}$
95	1710 w	$\nu_{C=O}$
96	1732 w	$\nu_{C=O}$
97	2241 vs	$\nu_{C\equiv C}$
98	2848 vw	ν_{C-H}
99	2863 w/m	ν_{C-H}
100	2878 w	ν_{C-H}
101	2886 w	ν_{C-H}
102	2892 vw	ν_{C-H}
103	2903 vw	ν_{C-H}
104	2913 w	ν_{C-H}
105	2921 w/m	ν_{C-H}
106	2928 w/m	ν_{C-H}
107	2940 w/m	ν_{C-H}
108	2955 w/m	ν_{C-H}
109	2966 vw	ν_{C-H}
110	2973 w	ν_{C-H}
111	2987 vw	ν_{C-H}
112	3020 vw	ν_{C-H}
Legenda: vw - bardzo słabe, w - słabe, m - średnie, s - silne, vs - bardzo silne, vi - zmienna intensywność, sym. - drganie symetryczne.		

Tabela B1: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.3 (A,B)

	I_{XX}		I_{XY}		$I_{XY} : I_{XX}$	
parametr:	wartość	odchylenie standar- dowe	wartość	odchylenie standar- dowe	wartość	odchylenie standar- dowe
y_0 [j.u.]	16760	1140	8540	360	1,1	0,1
x_c [°]	-50,5	3,8	110,8	5,6	46,4	3,2
w [°]	92,8	2,9	92,1	4,4	92,9	3,8
A [j.u.]	18800	1700	3900	500	1,22	0,14
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne						

Tabela B2: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.4

	parametr	y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
715 cm ⁻¹	wartość:	2120	-49	90,6	1400
	odchylenie standardowe:	140	6	4,6	200
725 cm ⁻¹	wartość:	528	-46	90,9	253
	odchylenie standardowe:	34	8	6,2	47
772 cm ⁻¹	wartość:	1492	-48	90	660
	odchylenie standardowe:	85	8	6	120
789 cm ⁻¹	wartość:	807	-48	90,8	652
	odchylenie standardowe:	51	5	3,6	71
1263 cm ⁻¹	wartość:	540	-50,0	90,7	328
	odchylenie standardowe:	20	3,6	2,8	28
1282 cm ⁻¹	wartość:	328	36,8	94,3	150
	odchylenie standardowe:	21	5,7	6,6	30
1433 cm ⁻¹	wartość:	161	-55,4	86	98
	odchylenie standardowe:	9	5,6	14	13
1710 cm ⁻¹	wartość:	371	-52,1	87	381
	odchylenie standardowe:	22	3,5	6	31
1732 cm ⁻¹	wartość:	400	-50,6	85	286
	odchylenie standardowe:	20	4,1	7	28
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B3: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.12 (A,C,E)

		I_{XX}		I_{XY}	
drganie:	parametr:	wartość	odchylenie standardowe	wartość	odchylenie standardowe
$\nu_{C \equiv C}$	y_0 [j.u.]	34160	540	17140	160
$\nu_{C \equiv C}$	x_c [°]	-40,6	2,1	96,4	3,2
$\nu_{C \equiv C}$	w [°]	81,7	3,3	91,8	2,4
$\nu_{C \equiv C}$	A [j.u.]	11100	600	4120	230
$\nu_{C=C(1)}$	y_0 [j.u.]	73300	3200	41870	650
$\nu_{C=C(1)}$	x_c [°]	-47,5	7,1	95,7	6,1
$\nu_{C=C(1)}$	w [°]	95	13	88,2	4,4
$\nu_{C=C(1)}$	A [j.u.]	21500	2600	8380	930
$\nu_{C=C(2)}$	y_0 [j.u.]	33300	630	18200	200
$\nu_{C=C(2)}$	x_c [°]	-41,5	2,2	95,7	4,5
$\nu_{C=C(2)}$	w [°]	81,3	3,3	89,0	3,2
$\nu_{C=C(2)}$	A [j.u.]	12800	700	3270	270
Uwagi: Wartości odchylen standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B4: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.12 (B,D,F)

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C \equiv C}$	wartość:	0,5426	63,3	89,2	0,203
	od. standardowe:	0,0044	1,2	1,4	0,006
$\nu_{C=C(1)}$	wartość:	0,594	64,5	95	0,176
	od. standardowe:	0,024	7,5	11	0,027
$\nu_{C=C(2)}$	wartość:	0,615	58	92,8	0,241
	od. standardowe:	0,018	4	5,5	0,019
Uwagi: Wartości odchylen standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B5: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.23 oraz 5.24

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C \equiv C}$ (XX)	wartość:	2590	135,1	90,0	2440
	od. standardowe:	170	5,4	3,1	240
$\nu_{C \equiv C}$ (XY)	wartość:	2500	83,1	92,0	2500
	od. standardowe:	200	3,3	3,5	300
$\nu_{C \equiv C} : I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,727	38,3	89,6	0,45
	od. standardowe:	0,035	3,2	3,6	0,05
$\nu_{C=C}(R)$ (XX)	wartość:	5830	135,5	90,4	5670
	od. standardowe:	370	5,2	3,1	520
$\nu_{C=C}(R): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,855	43,8	89,6	0,53
	od. standardowe:	0,052	4,4	4,5	0,08
$\nu_{C=O}(S)(1)$ (XX)	wartość:	757	37,0	92,5	567
	od. standardowe:	23	1,7	2,1	31
$\nu_{C=O}(S)(1): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,686	133	90,1	0,69
	od. standardowe:	0,033	4	2,3	0,05
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B6: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.25 oraz 5.26

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C\equiv C}$ (XX)	wartość:	5200	147,0	99	5960
	od. standardowe:	230	2,5	2	330
$\nu_{C\equiv C} : I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,952	52,5	96	0,97
	od. standardowe:	0,006	2,4	3	0,08
$\nu_{C=C(R)}(1)$ (XX)	wartość:	13320	147,0	98,2	14790
	od. standardowe:	660	3	2,3	950
$\nu_{C=C(R)}(1): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,82	59,6	94,7	0,72
	od. standardowe:	0,05	2,6	3,1	0,07
$\nu_{C=C(S)}$ (XX)	wartość:	1101	60,8	89	1010
	od. standardowe:	42	1,6	2	60
$\nu_{C=O(S)}(1)$ (XX)	wartość:	1670	59,5	88,4	1450
	od. standardowe:	42	1,2	1,3	60
$\nu_{C=O(S)}(1): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,98	-31	92	1,14
	od. standardowe:	0,17	9	7	0,24
$\nu_{C=O(S)}(2)$ (XX)	wartość:	657	58	83,3	410
	od. standardowe:	21	2	2,2	28
$\nu_{C=O(S)}(2): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,611	-29	87,0	0,35
	od. standardowe:	0,035	6	4,5	0,05
$\delta_{OH(S)}$ (XX)	wartość:	1073	61,6	88,6	750
	od. standardowe:	35	1,8	2,1	50
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B7: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.27(A) oraz 5.28

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C\equiv C}$ (XX)	wartość:	7600	136	91,1	6500
	odchylenie standardowe:	300	4	2,1	400
$\nu_{C\equiv C} : I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,82	53,6	90	0,483
	od. standardowe:	0,03	3,4	3	0,041
$\nu_{C=C(R)}(1)$ (XX)	wartość:	13700	135,7	91	11700
	od. standardowe:	500	3,7	2	700
$\nu_{C=C(R)}(1): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,91	58	93,1	0,578
	od. standardowe:	0,02	2	1,7	0,027
$\nu_{C=C(S)}$ (XX)	wartość:	2760	59,2	97	1650
	od. standardowe:	90	3,4	3	120
$\nu_{C=C(S)}: I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,78	-33,1	92,8	0,541
	od. standardowe:	0,02	1,5	1,8	0,027
$\nu_{C=O(S)}(1)$ (XX)	wartość:	1780	60,2	96,8	919
	od. standardowe:	40	2,7	2,2	53
$\nu_{C=O(S)}(1): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,849	-36,2	92,3	0,58
	od. standardowe:	0,022	1,6	1,8	0,03
$\nu_{C=O(S)}(2)$ (XX)	wartość:	1180	58	96,0	1039
	od. standardowe:	50	3	2,4	65
$\nu_{C=O(S)}(2): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,814	-35	92,1	0,58
	od. standardowe:	0,014	1	1,2	0,02
$\delta_{OH(S)}$ (XX)	wartość:	2058	60,8	98	1300
	od. standardowe:	71	3,5	3	100
$\nu_{OH(S)}: I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,871	-38	91,5	0,692
	od. standardowe:	0,017	1	1,2	0,024
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B8: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresach: 5.27(C) oraz 5.29

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C\equiv C}$ (XX)	wartość:	8860	122	86,7	7300
	od. standardowe:	430	6	2,6	600
$\nu_{C\equiv C} : I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,68	36,2	85,7	0,467
	od. standardowe:	0,03	3,6	2,5	0,037
$\nu_{C=C(R)}(1)$ (XX)	wartość:	18900	121,4	87	16500
	od. standardowe:	1100	6,4	3	1500
$\nu_{C=C(R)}(1): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,789	36,2	86,1	0,58
	od. standardowe:	0,041	4,3	3,1	0,06
$\nu_{C=C(S)}$ (XX)	wartość:	3047	38,9	91,7	1930
	od. standardowe:	105	3,5	2,6	150
$\nu_{C=C(S)}: I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,45	-45	89,5	0,265
	od. standardowe:	0,02	3	3,4	0,027
$\nu_{C=O(S)}(1)$ (XX)	wartość:	1730	40,8	92,7	1390
	od. standardowe:	80	3,6	2,8	110
$\nu_{C=O(S)}(2)$ (XX)	wartość:	1720	32	87,5	1000
	od. standardowe:	80	5	3,6	110
$\nu_{C=O(S)}(2): I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,421	-48,2	90,5	0,16
	od. standardowe:	0,021	5,2	6	0,03
$\delta_{OH(S)}$ (XX)	wartość:	2605	43,5	94,3	1893
	od. standardowe:	65	2,3	1,7	91
$\nu_{OH(S)}: I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,51	-48,4	92	0,445
	od. standardowe:	0,04	3,5	4	0,052
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B9: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.43

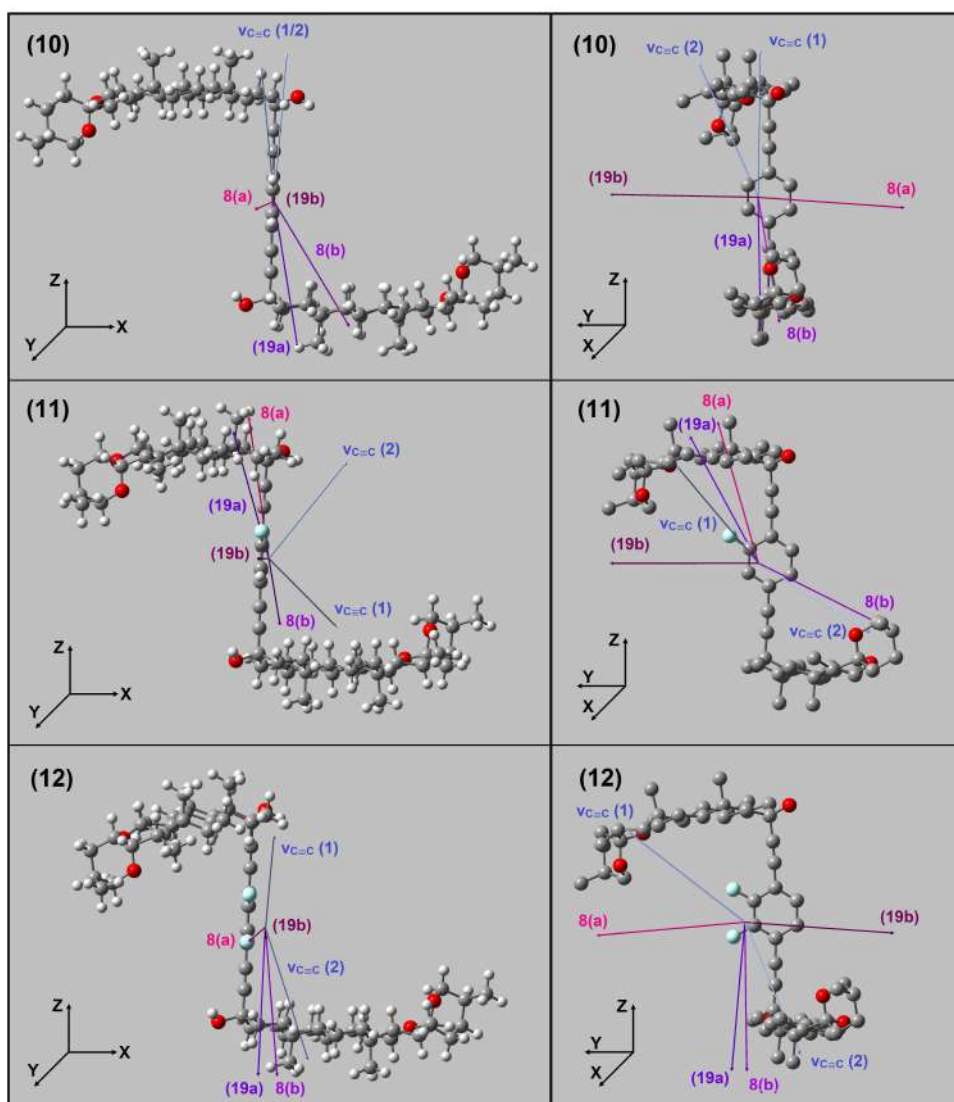
parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C\equiv C}$ (XX)	wartość:	4000	132,0	88,0	2100
	od. standardowe:	120	2,2	2,8	160
$\nu_{C\equiv C} : I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,542	53,4	86,0	0,27
	od. standardowe:	0,014	2,6	2,5	0,02
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B10: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.46

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C\equiv C}$ (XX)	wartość:	3810	-46,3	92,5	1500
	od. standardowe:	65	2,6	2,1	100
$\nu_{C\equiv C} : I_{XY}/I_{XX}$	wartość:	0,510	54	93,0	0,176
	od. standardowe:	0,013	3	3,6	0,018
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					

Tabela B11: Wartości parametrów dopasowania funkcją sinus zależności przedstawionych na wykresie 5.47

parametr		y_0 [j.u.]	x_c [°]	w [°]	A [j.u.]
$\nu_{C=C}$ (XX)	wartość:	2290	141	93,9	1450
	od. standardowe:	120	7	5,2	180
$\nu_{C=C}$ (XY)	wartość:	1453	71	47,0	243
	od. standardowe:	22	2	1,3	32
Uwagi: Wartości odchyłeń standardowych zostały zaokrąglone tak aby błąd zaokrąglenia nie przekraczał 5%, wartości parametrów zaokrąglono z dokładnością odpowiadającą ich odchyleniom standardowym. ; j.u. - jednostki umowne					



Rysunek C1: Wektor jednostkowy pochodnej momentu dipolowego dla wybranych drgań związków **10-12** wyznaczony na podstawie obliczeń DFT (na rzucie po prawej stronie rysunku usunięto atomy wodoru celem zwiększenia czytelności rysunku)