

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Fizycznej



Rozprawa doktorska

KOMPLEKSY MOLEKULARNE
I SOLWATACJA JONU KOBALTU (II)
W ROZPUSZCZALNIKACH MIESZANYCH AMID–METANOL

mgr inż. Kamila Dziewulska

Promotor:
dr hab. inż. Ewa Kamińska-Piotrowicz

Gdańsk 2012

*Niniejszą pracę dedykuję
moim Rodzicom
Krzyśkowi
Dominikowi
i Babci*

*Składam serdeczne podziękowania
Pani dr hab. inż. Ewie Kamieńskiej-Piotrowicz
za życzliwość, miłą atmosferę współpracy, opiekę
i wszelką pomoc w redagowaniu niniejszej rozprawy doktorskiej.*

Spis treści

1.	Wstęp.....	1
2.	Cel i zakres pracy	4
3.	Część literaturowa.....	5
3.1.	Charakterystyka rozpuszczalników czystych	5
3.1.1.	<i>N</i> -metyloformamid	6
3.1.2.	Metanol	9
3.2.	Charakterystyka rozpuszczalników dwuskładnikowych	11
3.2.1.	Rozpuszczalnik mieszany formamid – metanol.....	12
3.2.2.	Rozpuszczalnik mieszany <i>N</i> -metyloformamid – metanol.....	13
3.2.3.	Rozpuszczalnik mieszany <i>N,N</i> -dimetyloformamid – metanol.....	14
3.3.	Badania solwatacji dwuwartościowych jonów metali przejściowych w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych	15
3.4.	Metody badawcze.....	19
3.4.1.	Badania termochemiczne	20
3.4.1.1.	Wyznaczanie entalpii przeniesienia.....	20
3.4.1.2.	Założenie TATB.....	21
3.4.1.3.	Teoria solwatacji Waghorne’a.....	24
3.4.1.4.	Różniczkowe ciepła rozpuszczania	27
3.4.2.	Spektroskopia w podczerwieni	28
3.4.2.1.	Metoda widm różnicowych	28
3.4.2.2.	Analiza faktorowa	29
3.4.3.	Obliczenia kwantowomechaniczne	30
3.4.3.1.	Metoda Hartree–Focka	30
3.4.3.2.	Metody oparte na teorii funkcjonału gęstości.....	32
3.4.3.3.	Kwantowomechaniczne modele kontinuum rozpuszczalnika...	33
4.	Część eksperymentalna.....	35
4.1.	Odczynniki	35
4.2.	Przygotowanie roztworów.....	36
4.2.1.	Roztwory do pomiarów spektroskopowych.....	36
4.2.2.	Roztwory do pomiarów kalorymetrycznych	37
4.3.	Aparatura pomiarowa.....	37
4.3.1.	Pomiary spektroskopowe	37
4.3.2.	Pomiary kalorymetryczne	38
4.3.3.	Pomiary pomocnicze	41
4.4.	Obliczenia kwantowomechaniczne.....	41
4.5.	Programy komputerowe	42

5.	Struktura rozpuszczalników mieszanych	43
5.1.	Badania układu <i>N</i> -metyloformamid – metanol na podstawie widm FTIR ...	43
5.1.1.	Opracowanie widm.....	43
5.1.2.	Analiza faktorowa	45
5.1.3.	Metoda widm różnicowych.....	48
5.2.	Badania układu formamid – metanol na podstawie widm FTIR	50
5.2.1.	Opracowanie widm.....	50
5.2.2.	Analiza faktorowa	50
5.2.3.	Metoda widm różnicowych.....	55
5.3.	Obliczenia kwantowomechaniczne kompleksów molekularnych	58
5.3.1.	Kompleksy molekularne w układzie formamid – metanol	60
5.3.2.	Kompleksy molekularne w układzie <i>N</i> -metyloformamid – metanol....	69
5.3.3.	Kompleksy molekularne w układzie <i>N,N</i> -dimetyloformamid – metanol	81
5.3.4.	Kompleksy molekularne w czystych składnikach	87
5.4.	Kompleksy molekularne w ciekłych mieszaninach amid – metanol w świetle wyników spektroskopowych i kwantowomechanicznych.....	92
6.	Solvatacja jonu kobaltu (II) w rozpuszczalnikach mieszanych.....	98
6.1.	Badania roztworów trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w rozpuszczalniku mieszanym formamid – metanol na podstawie widm FTIR	98
6.2.	Badania roztworów trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w rozpuszczalniku mieszanym <i>N</i> -metyloformamid – metanol na podstawie widm FTIR	103
6.3.	Badania termochemiczne solwatacji jonu kobaltu (II) w układzie <i>N</i> -metyloformamid – metanol	109
6.3.1.	Entalpie przeniesienia jonów biorących udział w założeniu TPTB	109
6.3.2.	Entalpie przeniesienia jonu kobaltu (II)	115
6.3.3.	Analiza entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II)	118
6.3.3.1.	Wyznaczenie względnych cząstkowych molowych entalpii <i>N</i> -metyloformamidu i metanolu	118
6.3.3.2.	Wyznaczanie parametrów solwatacji preferencyjnej	119
6.4.	Porównanie entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) w mieszaninach metanolu z formamidem, <i>N</i> -metyloformamidem i <i>N,N</i> -dimetyloformamidem.....	123
6.5.	Skład pierwszej sfery solwatacji jonu kobaltu (II) w mieszaninach metanolu z formamidem, <i>N</i> -metyloformamidem i <i>N,N</i> -dimetyloformamidem	126
7.	Podsumowanie i wnioski	129
8.	Streszczenie.....	132
9.	Dorobek naukowy	136
10.	Literatura	137
11.	Załączniki	152

1. Wstęp

W ostatnich dekadach proste amidy stanowią częsty obiekt badań ze względu na występowanie w nich ugrupowania, które jest podstawowym elementem wiązania peptydowego. Z tego powodu są one traktowane jako związki modelowe do badania oddziaływania białek z różnymi czynnikami, zwłaszcza zdolnymi do tworzenia wiązań wodorowych.

Szerokie spektrum takich oddziaływań ma miejsce w mieszaninach najprostszego z amidów – formamidu (FA) i jego *N*-podstawionych pochodnych metyloowych z metanolem (MeOH). Występują w nich wiązania wodorowe między cząsteczkami tego samego oraz różnego rodzaju. Autoasocjacja cząsteczek amidu jest zróżnicowana w zależności od rodzaju amidu. Najślabiej zaznaczona jest w *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF), gdzie źródłem protonu tworzącego wiązanie wodorowe z tlenem karbonylowym może być wodór formylowy. W pozostałych amidach silnym czynnikiem elektrofilowym są jeden lub dwa protony z grupy amidowej. Podobnie cząsteczka metanolu jest zdolna do tworzenia wiązań wodorowych jako donor i akceptor protonu. We wszystkich trzech rozpuszczalnikach mieszanych występują silne wiązania wodorowe między protonem hydroksylowym metanolu a tlenem karbonylowym amidu. W mieszaninach formamidu i *N*-metyloformamidu (NMF) z metanolem ten ostatni może ponadto występować jako akceptor protonu amidowego. Efektem tych oddziaływań jest powstawanie zdefiniowanych stechiometrycznie i strukturalnie kompleksów molekularnych, których liczba i wielkość zmienia się wraz ze składem mieszaniny.

Solvatacja elektrolitów (jonów) w omawianych rozpuszczalnikach mieszanych jest zjawiskiem złożonym, ponieważ wymienione wyżej oddziaływania międzycząsteczkowe w dużym stopniu modyfikują właściwości solwatacyjne mieszanin. Ponieważ oba składniki rozpuszczalnika solwatuja kationy poprzez parę elektronową na tlenie, odpowiednio karbonylowym i hydroksylowym, zaangażowanie tej pary w wiązanie wodorowe z innymi cząsteczkami rozpuszczalnika osłabia właściwości solwatacyjne danego rozpuszczalnika względem kationu, podczas gdy udział protonu amidowego w oddziaływaniach międzycząsteczkowych może te właściwości wzmocnić. Z kolei solwatacja anionów zachodzi poprzez stosunkowo

słabe wiązania wodorowe z protonem hydroksylowym lub amidowym lub przez oddziaływania niespecyficzne typu jon – dipol rozpuszczalnika. Dla obu przypadków oddziaływania międzycząsteczkowe w rozpuszczalniku stanowią silną konkurencję, w wyniku czego aniony są na ogół słabiej solwatowane w porównaniu z towarzyszącymi im kationami.

Ze względu na różnorodność oddziaływań w roztworach elektrolitów w mieszaninach amid – metanol celowe wydaje się badanie solwatacji na podstawie funkcji termodynamicznych, w których te oddziaływania znajdują odbicie, takich jak entalpie przeniesienia. Z powodu odmiennego sposobu oddziaływania kationów i anionów z cząsteczkami rozpuszczalnika wskazane jest ponadto przeprowadzenie podziału efektu entalpowego soli na udziały jonowe. Najpowszechniej stosowanym sposobem osiągnięcia tego celu jest wykorzystanie tzw. założenia TATB, czyli założenia o równości entalpii solwatacji dużych jednowartościowych jonów o podobnej budowie, jak jony tetrafenyloarsoniowy i tetrafenyloboranowy.

Liczne badania roztworów zawierających kationy dwuwartościowych metali przejściowych szeregu Mn–Zn wykazały, że charakteryzują się one ściśle określoną pod względem stechiometrii i struktury sferą solwatacyjną, zbudowaną z sześciu cząsteczek rozpuszczalnika w pierwszej sferze solwatacji, rozmieszczonych w symetrii oktaedrycznej lub nieznacznie odkształconej. W przypadku rozpuszczalników o silnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych można też mówić o drugiej sferze solwatacji tych kationów, różniącej się uporządkowaniem zarówno od pierwszej sfery, jak i rozpuszczalnika w głębi roztworu (tzw. rozpuszczalnika „bulk” o strukturze czystego rozpuszczalnika).

W poprzednich pracach zespołu Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej zostały wyznaczone i przeanalizowane entalpie przeniesienia jonu kobaltu (II) w mieszaninach metanolu z *N,N*-dimetyloformamidem i formamidem [1,2]. Mając na uwadze znaczący wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych w rozpuszczalniku na solwatację jonów, przeprowadzono badania tych oddziaływań za pomocą widm IR z transformacją Fouriera (FTIR). W wyniku zastosowania ilościowej analizy widm uzyskano wszechstronną charakterystykę kompleksów molekularnych w układzie *N,N*-dimetyloformamid – metanol [3]. Na podstawie widm

FTIR roztworów trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w tym samym rozpuszczalniku mieszanym wyznaczono także skład sfery solwatacyjnej kationu [4]. Połączenie obu metod: termodynamicznej i spektroskopowej okazało się na tyle owocne, że zdecydowano rozszerzyć badania spektroskopowe w zakresie oddziaływań międzycząsteczkowych i solwatacji jonu kobaltu (II) na mieszaninę formamid – metanol oraz objąć badaniami termochemicznym i spektroskopowymi mieszaninę metanolu z kolejną pochodną formamidu, *N*-metyloformamidem. Komplet wyników dla trzech układów pozwoliłby w pełni prześledzić wpływ podstawienia protonu amidowego przez grupę metylową zarówno na oddziaływania międzycząsteczkowe, jak i solwatacyjne.

Postanowiono również wzbogacić informacje na temat struktury rozpuszczalnika przez zastosowanie obliczeń kwantowomechanicznych do scharakteryzowania kompleksów molekularnych w mieszaninach metanolu z formamidem i jego *N*-podstawionymi pochodnymi metylowymi.

Dobór metod badawczych miał zapewnić uzyskanie wszechstronnego obrazu oddziaływań międzycząsteczkowych i solwatacji elektrolitów w mieszaninach amid – metanol, a jednocześnie umożliwić weryfikację zastosowanych metod.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było uzyskanie charakterystyki oddziaływań międzycząsteczkowych (kompleksów molekularnych) w rozpuszczalnikach mieszanych: formamid – metanol (FA–MeOH), *N*-metyloformamid – metanol (NMF–MeOH) i *N,N*-dimetyloformamid – metanol (DMF–MeOH) oraz zbadanie solwatacji jonu kobaltu (II) w tych mieszaninach.

Szczegółowe zadania badawcze były następujące:

1. Uzyskanie strukturalnej i termodynamicznej charakterystyki kompleksów molekularnych w trzech wymienionych wyżej rozpuszczalnikach mieszanych za pomocą obliczeń kwantowomechanicznych.
2. Zbadanie kompleksów molekularnych (oddziaływań międzycząsteczkowych) w mieszaninach FA–MeOH i NMF–MeOH na podstawie widm FTIR.
3. Zbadanie solwatacji jonu kobaltu (II) w mieszaninach FA–MeOH i NMF–MeOH na podstawie widm FTIR.
4. Wyznaczenie i analiza entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH.
5. Porównanie wyników eksperymentalnych i obliczeniowych uzyskanych dla kompleksów molekularnych w mieszaninach metanolu z amidami.
6. Porównanie właściwości solwatacyjnych mieszanin metanol – amid względem jonu kobaltu (II) na podstawie wyników spektroskopowych i termochemicznych.

3. Część literaturowa

3.1. Charakterystyka rozpuszczalników czystych

Metanol jest popularnym rozpuszczalnikiem wykorzystywanym w licznych reakcjach chemicznych oraz w procesach fizykochemicznych. Charakteryzuje go niska temperatura wrzenia, niewielka gęstość, znaczna lotność oraz mieszalność z wodą i wieloma innymi rozpuszczalnikami. Z kolei proste amidy stanowią ważną grupę rozpuszczalników cechujących się niską lotnością, wysoką polarnością i dużą zdolnością do solwatowania. Właściwości fizykochemiczne stosowanych w niniejszej pracy związków zestawiałam dla porównania w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Właściwości fizykochemiczne formamidu, *N*-metyloformamidu, *N,N*-dimetyloformamidu i metanolu, 25 °C [5]

	jednostka	FA	NMF	DMF	MeOH
M		45,04	59,07	73,09	32,04
d	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,1288 ^a	0,9995 ^a	0,9433 ^a	0,7872 ^a
T _{topn}	°C	2,55	-3,8	-60,4	-97,6
T _{wrz}	°C	220	199,5	153	64,6
p ²⁵	kPa	0,009 ^a	0,034 ^a	0,53 ^a	16,9 ^a
$\Delta_{\text{par}}H$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	60,15	56,19	46,89	37,43
C _p	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	107,6 ^a	123,8 ^a	148,3 ^a	81,4 ^a
DN		24 ^a	27 ^a	26,6 ^a	19 ^b
μ	D	3,73	3,83	3,82	1,70
ϵ		111	189	38,25	33
n _D		1,4472	1,4319	1,4305	1,3288
η	mPa · s	3,343	1,678	0,794	0,544

^a [6]; ^b [7]

Cząsteczki omawianych związków mogą być akceptorem protonu dzięki obecności jednej lub dwóch wolnych par elektronowych na atomie tlenu, ale również jego donorem (proton hydroksylowy metanolu oraz protony grupy amidowej formamidu i *N*-metyloformamidu). Liczne badania wykazują także udział protonu

formylowego w tworzeniu wiązań wodorowych [8-11]. W rezultacie wiązania te są dominującą formą oddziaływań międzycząsteczkowych w ciekłych rozpuszczalnikach.

Ponieważ głównym obiektem moich badań jest rozpuszczalnik mieszany *N*-metyloformamid – metanol, niżej przedstawiam badania literaturowe dotyczące struktury jego składników.

3.1.1. *N*-metyloformamid

Cząsteczka *N*-metyloformamidu charakteryzuje się strukturą płaską, stabilizowaną częściowo podwójnym charakterem wiązania C–N, w wyniku czego występuje bariera wewnętrznej rotacji. W konsekwencji cząsteczka ta może przyjmować dwie konformacje: *cis* i *trans*, które określają wzajemne położenie pozostałych wiązań względem wiązania C–N [12,13]. W mojej pracy przyjąłem konwencję, że *trans*-NMF oznacza położenie wiązań C=O i N–H w pozycji *trans* względem wiązania C–N, natomiast część autorów uwzględnia konwencję odwrotną, w której decyduje wzajemne położenie wiązań C=O i N–CH₃ [14,15].

We wczesnych latach siedemdziesiątych Kitano i Kuchitsu na podstawie badań dyfrakcji elektronów stwierdzili obecność głównie cząsteczek *trans*-NMF w fazie gazowej [12]. Udział izomeru *cis* oszacowali na około 17±10%. Potwierdziły one wcześniejsze badania IR oraz NMR, według których izomer *trans* stanowią około 90% wszystkich cząsteczek [13,16,17].

Z wykorzystaniem techniki ultradźwiękowej z detekcją FTIR oraz obliczeń kwantowomechanicznych dowiedziono, że konformer *trans* w fazie gazowej jest o około 5–8 kJ · mol⁻¹ bardziej stabilny energetycznie [18]. Barię rotacji określono na około 89 kJ · mol⁻¹, zatem praktycznie nie ma możliwości przejścia formy *trans* w *cis*. W tej pracy stwierdzono również, że spośród dimerów *trans*–*trans* i *cis*–*cis* ten ostatni jest o około 28 kJ · mol⁻¹ bardziej stabilny energetycznie.

Oddziaływania międzycząsteczkowe w fazie gazowej były badane także za pomocą spektroskopii mikrofalowej [19] oraz obliczeń kwantowomechanicznych [14,20-24].

Ciekawy aspekt tych badań stanowią obliczenia kooperatywnego efektu wiązań wodorowych w oligomerach *trans*-NMF w fazie gazowej, od dimeru do pentameru, z zastosowaniem obliczeń *ab initio* [14]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem oligomeru maleje długość wiązań wodorowych, a rośnie długość wiązań N–H i C=O. Ponadto wykazano, że wiązania wodorowe ułożone wewnątrz struktury oligomeru są silniejsze od tych umieszczonych na ich końcach oraz że wraz ze wzrostem oligomeru wzrasta zdolność terminalnej grupy N–H do przyjmowania ładunku, czyli do tworzenia kolejnego wiązania wodorowego. Wynika stąd, że większy oligomer tworzy silniejsze wiązania wodorowe z nowym akceptorem, a zatem większe oligomery są jednocześnie silniejszymi akceptorami wiązań wodorowych. Potwierdzeniem tego jest również fakt, że różnica pomiędzy orbitalem HOMO a LUMO jest mniejsza w przypadku większych oligomerów.

Krystaliczna struktura NMF została wyznaczona przez Neufeinda z zastosowaniem dyfrakcji promieni X [25]. Badania te wykazały, że w fazie krystalicznej NMF tworzy helikalne łańcuchy złożone z cząsteczek formy *trans* połączonych wiązaniami wodorowymi. Wzajemna orientacja sąsiednich cząsteczek NMF w tych łańcuchach powoduje powstanie dwóch rodzajów wiązań wodorowych, których długość różni się o około 0,05 Å. Badania te dowiodły również, że w fazie krystalicznej wiązanie C=O jest dłuższe, a C–N krótsze w porównaniu z fazą gazową.

Technika dyfrakcji neutronów została wykorzystana do badania struktury krystalicznego NMF [26]. Wyniki wskazują na obecność trimerów pierścieniowych izomeru *cis* oraz liniowych izomeru *trans*.

Struktura ciekłego NMF była tematem badań zarówno eksperymentalnych [27-36], jak i teoretycznych [33,36,37-43]. Pierwsze badania struktury ciekłego NMF przeprowadził Ohtaki z wykorzystaniem dyfrakcji promieni X [28]. Uzyskane przez niego wyniki wskazały na obecność w strukturze NMF łańcuchów formy *trans* połączonych wiązaniami wodorowymi. Badania Neufeinda wykonane również z zastosowaniem dyfrakcji promieni X dowiodły, że wewnątrzcząsteczkowa struktura ciekłego NMF jest bliższa strukturze krystalicznej niż gazowej [30]. Wykazały też, że izomer *trans* jest bardziej stabilny energetycznie, a jego udział w temperaturze pokojowej wynosi 90–95%.

Russell i Thomson badali pasma N–H amidu w widmie IR rozcieńczonego roztworu CCl_4 i na podstawie względnych intensywności oszacowali, że forma *cis*-NMF stanowi zaledwie 5% wszystkich cząsteczek [27]. Fantoni i Caminati dokonali optymalizacji geometrii z wykorzystaniem obliczeń *ab initio*. Wyniki ich obliczeń wskazują, że forma *cis*-NMF stanowi 10–15%, oraz że konformer *trans* jest o około $4,2\text{--}5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bardziej stabilny energetycznie [37]. Wyniki obliczeń uzyskane przez Shina, za pomocą obliczeń *ab initio*, wskazują na stosunek formy *trans* do *cis* równy 9:1 w temperaturze 298 K. Cząsteczki formy *trans* wykazują tendencję do tworzenia długich łańcuchów połączonych wiązaniami wodorowymi. Wzrost łańcucha jest zablokowany w momencie przyłączenia cząsteczek formy *cis*, które występują w postaci dimerów lub krótkich oligomerów [34].

Na podstawie obliczeń kwantowomechanicznych Cordeiro stwierdził, że dimery *trans–trans* są o około $2,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bardziej stabilne energetycznie niż dimery *cis–cis*, oraz że dimer *cis–trans* jest najmniej stabilny ze wszystkich rozważanych [43]. Większa stabilność dimerów *trans–trans* w porównaniu z *cis–trans* została również potwierdzona metodami dynamiki molekularnej przez Skarmoutsosa i Samiosa [42].

Badania ciekłego NMF za pomocą dyfrakcji neutronów w połączeniu z symulacją komputerową dowiodły obecności dimerów i trimerów połączonych w małe klastery o promieniu do 5 \AA . Wykazano również znaczącą rolę słabych wiązań wodorowych O–H(C) w stabilizacji ciekłego NMF poprzez tworzenie pewnego rodzaju cząsteczkowego szkieletu [36].

Hammami badał strukturę ciekłego NMF z zastosowaniem rozproszenia promieni X [31]. Stwierdził występowanie łańcuchów utworzonych przez trzy cząsteczki *trans*, w których średnia liczba wiązań wodorowych przypadających na monomer wynosi dwa. Za pomocą obliczeń kwantowomechanicznych Hammami wyznaczył również strukturę dimerów i trimerów w ciekłym NMF [33], biorąc pod uwagę formy łańcuchowe złożone z cząsteczek *trans* oraz pierścieniowe utworzone przez cząsteczki *cis*. Obliczenia wykazały, że wiązania wodorowe występujące w trimerach pierścieniowych są silniejsze w porównaniu z wiązaniami w dimerach

oraz że trimer pierścieniowy jest korzystniejszy energetycznie niż trimer łańcuchowy. Sugeruje to obecności trimerów cyklicznych w ciekłym NMF.

Jedna z ostatnich prac obejmuje badanie różnych form łańcuchowych i cyklicznych utworzonych przez cząsteczki *trans*-NMF za pomocą cienkowarstwowej spektroskopii IR [35]. Badania te wykazały, że największą stabilność spośród badanych oligomerów wykazuje cykliczny heksametr.

3.1.2. Metanol

Ze względu na to, że polarna cząsteczka metanolu może być zarówno donorem, jak i akceptorem protonu, we wszystkich pracach począwszy od badań Franka i Ivesa brane są pod uwagę struktury połączone wiązaniami wodorowymi [44,45]. Jeszcze wcześniej, bo w roku 1960 Pauling postawił tezę, że dominującą strukturą w ciekłym metanolu są pierścieniowe heksamery [46].

Struktura metanolu w fazie gazowej badana była głównie za pomocą spektroskopii IR, dynamiki molekularnej oraz obliczeń *ab initio*. Widma oscylacyjne wskazały na obecność klastrów zawierających od dwóch do sześciu cząsteczek metanolu [47-54]. Obliczenia dynamiki molekularnej oraz *ab initio* dowodzą szczególnej stabilności dimeru łańcuchowego oraz form cyklicznych zawierających od trzech do dziesięciu cząsteczek metanolu [52,55-57]. Stwierdzono, że kooperacyjny efekt wiązań wodorowych w formach cyklicznych wzrasta wraz ze wzrostem rozmiarów klastru [58].

Liczne badania dotyczące struktury ciekłego metanolu, eksperymentalne i teoretyczne, zarówno potwierdzają, jak i zaprzeczają twierdzeniu Paulinga.

Najbardziej znaczące wyniki pochodzą z badań dyfrakcji neutronów i dyfrakcji promieni X [59-63], rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej oraz emisyjnej [64-66], spektroskopii oscylacyjnej [45,67], spektroskopii Ramana [67,68,69] oraz obliczeń teoretycznych [70-76]. Rezultaty tych badań wykazują istnienie w ciekłym metanolu różnorodnych form łańcuchowych i cyklicznych, zawierających od dwóch do nawet dwunastu cząsteczek.

Wyniki uzyskane przez Sakara na podstawie badań dyfrakcji promieni Rentgena oraz dyfrakcji neutronów potwierdzają obecność przewidywanych przez

Paulinga cyklicznych heksamerów [61]. Z kolei badania Yamaguchi wskazują na obecność łańcuchów zawierających do dziesięciu cząsteczek metanolu, przy czym średnia długość łańcucha wynosi 5,5 cząsteczek, a na jedną cząsteczkę przypada około 1,8 wiązania wodorowego [62,63]. Cennych informacji dostarczyły wyniki otrzymane technikami spektroskopii rentgenowskiej. Badania Guo wykazały obecność heksamerów oraz oktamerów zarówno łańcuchowych, jak i pierścieniowych, co zostało potwierdzone przez Kashtanova tą samą techniką eksperymentalną [64,65]. Na podstawie ciepła parowania Benson wykazał obecność w ciekłym metanolu małych form pierścieniowych, zawierających przeciętnie cztery cząsteczki metanolu [77].

Dużą grupę badań stanowią obliczenia teoretyczne, wykonane metodami dynamiki molekularnej, Monte Carlo oraz z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości. W większości przypadków wskazują one na występowanie w ciekłym metanolu klasterów zawierających od czterech do dwunastu cząsteczek.

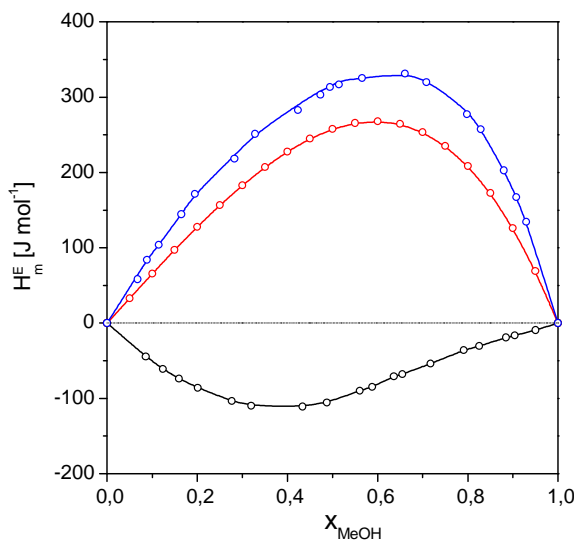
Wyniki dynamiki molekularnej, uzyskane przez Jorgensena dowodzą obecności długich liniowych łańcuchów. Wskazują też, że na 56% cząsteczek przypadają dwa wiązania wodorowe, na 24% jedno wiązanie, na 17% trzy wiązania, a zaledwie 2,5% stanowią monomery [70,71]. Symulacje wykonane przez Pagliai wskazują na obecność w ciekłym metanolu form łańcuchowych zawierających około dziesięciu cząsteczek [75]. Są one potwierdzeniem wyników uzyskanych wcześniej przez Haughney'a tą samą metodą [72]. Według obliczeń Monte Carlo około 20% cząsteczek w ciekłym metanolu występuje w postaci monomerów, a około 1/3 klasterów stanowi struktury cykliczne z trzema lub czterema cząsteczkami [78].

W jednej z ostatnich prac dotyczących struktury ciekłego metanolu wykorzystano widma Ramana w zakresie temperatur 15–55°C, a rezultaty zestawiono z obliczeniami teoretycznymi [68]. Stwierdzono, że w badanym zakresie temperatur dominującymi strukturami w ciekłym metanolu są cykliczne i łańcuchowe trimery oraz łańcuchowe tetramery i pentamery. Dowiedziono również, że stężenie tych klasterów jest zależne od temperatury. Wzrost temperatury powoduje zrywanie wiązań wodorowych pomiędzy dużymi klasterami, co skutkuje wzrostem stężenia dimerów.

3.2. Charakterystyka rozpuszczalników dwuskładnikowych

W rozpuszczalnikach mieszanych amid (FA, NMF, DMF) – metanol obok oddziaływań między cząsteczkami danego składnika występują silne oddziaływania między cząsteczkami obu składników. Są to przede wszystkim wiązania wodorowe z udziałem protonu hydroksylowego i pary elektronowej na tlenie karbonylowym, a w przypadku FA i NMF także wiązania tworzone przez protony z grupy amidowej i tlen hydroksylowy. Wypadkowy efekt wszystkich oddziaływań w rozpuszczalniku mieszanym przejawia się w entalpiach mieszania, które były wyznaczone przez różnych autorów w 298,15 K dla układu FA–MeOH [79] i DMF–MeOH [80, 81] oraz w 313,15 K dla wszystkich trzech omawianych układów [82]. Te ostatnie przedstawiłam na rysunku 1.

Rysunek 1. Molowe ciepła mieszania [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]: FA–MeOH (\circ); NMF–MeOH (\circ); DMF–MeOH (\circ) w 313,15 K [82].



Jak widać na rysunku, entalpie mieszania mają zróżnicowany charakter. W mieszaninach formamidu z metanolem proces mieszania jest endotermiczny w całym zakresie składu, co wskazuje na słabsze oddziaływania pomiędzy cząsteczkami FA i MeOH w porównaniu z oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami tego samego rodzaju [79,82]. Ze względu na występowanie w cząsteczce formamidu dwóch protonów amidowych, możliwe jest tworzenie przez nią dwóch wiązań

wodorowych N–H···O z cząsteczkami metanolu, przy czym tworzenie drugiego wiązania jest mniej korzystne energetycznie [82]. W mieszaninie *N*-metyloformamidu z metanolem może powstać tylko jedno takie wiązanie, lecz nadal oddziaływania homocząsteczkowe przeważają nad heterocząsteczkowymi. Odmienna sytuacja ma miejsce w mieszaninie *N,N*-dimetyloformamidu z metanolem, w której egzotermiczny charakter mieszania świadczy o silniejszych oddziaływaniach między cząsteczkami DMF i MeOH niż między cząsteczkami tego samego rodzaju.

W kolejnych rozdziałach przedstawię przegląd literatury dotyczącej badań strukturalnych w omawianych mieszaninach.

3.2.1. Rozpuszczalnik mieszany formamid – metanol

Za pomocą spektroskopii mikrofalowej wykazano szczególną stabilność w fazie gazowej struktury cyklicznej, zawierającej dwa wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami metanolu i formamidu [83].

Badano również zmiany położenia oraz intensywności poszczególnych drgań wraz ze zmianą składu mieszaniny z zastosowaniem spektroskopii Ramana [84,85]. Na podstawie analizy pasma CO wykazano powstawanie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami FA i MeOH oraz stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia metanolu coraz mniej cząsteczek formamidu pozostaje w postaci niezwiązanej. Natomiast analiza pasma CN dowiodła, że przy wyższym stężeniu metanolu w mieszaninie cząsteczka formamidu tworzy dwa wiązania wodorowe: jedno pomiędzy atomem tlenu grupy karbonylowej i atomem wodoru cząsteczki metanolu oraz drugie pomiędzy atomem wodoru grupy amidowej i atomem tlenu drugiej cząsteczki metanolu. Uzyskane wyniki w kolejnym etapie porównano z obliczeniami *ab initio* wykonanymi w fazie gazowej. Dokonano w nich optymalizacji geometrii kompleksów $(FA)_1(MeOH)_1$ oraz $(FA)_1(MeOH)_2$. W przypadku kompleksu $(FA)_1(MeOH)_1$ zaproponowano dwie struktury: łańcuchową, zawierającą wiązanie wodorowe pomiędzy atomem tlenu grupy karbonylowej i atomem wodoru grupy hydroksylowej oraz strukturę cykliczną z dwoma wiązaniami wodorowymi: jednym poprzez atom tlenu grupy CO i drugim poprzez atom wodoru grupy amidowej. W przypadku kompleksu $(FA)_1(MeOH)_2$ zoptymalizowano strukturę, w której

cząsteczka amidu wiąże jedną cząsteczkę metanolu jak wyżej, a drugą cząsteczkę metanolu poprzez drugi wodór grupy amidowej.

Struktury kompleksu $(FA)_1(MeOH)_1$ w fazie gazowej wyznaczone zostały również w innych pracach z zastosowaniem obliczeń kwantowomechanicznych z użyciem różnych baz [86-89]. Wszystkie wyniki wskazują na szczególną trwałość formy cyklicznej z dwoma wiązaniami wodorowymi, z których wiązanie pomiędzy atomem tlenu grupy CO amidu i atomem wodoru grupy OH metanolu jest silniejsze.

Oddziaływania pomiędzy formamidem a metanolem w fazie ciekłej badane były z wykorzystaniem obliczeń *ab initio* [89]. Dokonano optymalizacji geometrii czterech struktur kompleksu $(FA)_1(MeOH)_1$ w ciekłym metanolu. Wyniki dowodzą, że wiązanie wodorowe z cząsteczką metanolu poprzez atom azotu grupy NH jest korzystniejsze energetycznie w porównaniu z wiązaniem za pomocą atomu tlenu grupy karbonylowej.

3.2.2. Rozpuszczalnik mieszany *N*-metyloformamid – metanol

Na podstawie pomiarów prężności pary wyznaczono nadmiarowe objętości oraz nadmiarowe entalpie swobodne w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego [90-92]. Uzyskane wyniki w kolejnym etapie zostały wykorzystane do zbadania solwatacji NMF przez metanol za pomocą teorii Kirkwooda–Buffa [93]. Zasugerowano, że cząsteczka NMF wbudowuje się w polimeryczną strukturę metanolu, co prowadzi do utworzenia kompleksu pomiędzy cząsteczkami obu składników.

Obecność stabilnych kompleksów potwierdzają symulacje dynamiki molekularnej [94] oraz obliczenia kwantowomechaniczne [95-97]. Za pomocą tych ostatnich dokonano optymalizacji geometrii kompleksu $(NMF)_1(MeOH)_1$ w ciekłym metanolu z zastosowaniem modelu polaryzowalnego kontinuum (PCM). W wyniku obliczeń otrzymano strukturę kompleksu, w której cząsteczka NMF tworzy wiązanie wodorowe poprzez atom tlenu grupy karbonylowej z atomem wodoru grupy hydroksylowej cząsteczki metanolu.

Ponadto badano solwatację *N*-metyloformamidu w rozcieńczonych roztworach metanolu na podstawie przesunięcia pasma (C–O) w podczerwieni oraz badań NMR

[98]. Wyniki wskazują, że grupa karbonylowa może tworzyć wiązania wodorowe z jedną lub dwiema cząsteczkami metanolu.

Na podstawie widm NMR badano wpływ metanolu na izotropowe przesunięcie ^{17}O *N*-metyloformamidu [99]. Dokonano również optymalizacji geometrii kompleksu $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_1$ w fazie gazowej oraz w metanolu ciekłym z wykorzystaniem obliczeń kwantowomechanicznych.

3.2.3. Rozpuszczalnik mieszany *N,N*-dimetyloformamid – metanol

Obecność kompleksu o stosunku cząsteczek 1:1 w mieszaninie DMF–MeOH była sugerowana nie tylko przez entalpie mieszania [80-82,100], lecz także objętości nadmiarowe [101-103], pojemność cieplną [104] i prędkość rozchodzenia się dźwięku [105]. Natomiast stosunkowo mało jest informacji na temat struktury kompleksów obecnych w tym rozpuszczalniku dwuskładnikowym.

Wyniki symulacji metodą dynamiki molekularnej oraz analizy nadmiarowych objętości i nadmiarowych entalpii swobodnych za pomocą teorii Kirkwooda–Buffa sugerują, że cząsteczka DMF wbudowuje się w istniejącą strukturę metanolu, a następnie tworzy z nią wiązania wodorowe [93,94].

Wyniki badań NMR układu DMF–MeOH wskazały na silne oddziaływania pomiędzy składnikami mieszaniny [103]. Ponadto dowiedziono, że cząsteczki DMF są preferencyjnie otaczane przez cząsteczki MeOH.

Kompleks $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$ badany był za pomocą spektrometrii masowej oraz obliczeń kwantowomechanicznych [106]. Wykazały one wzrost energii wiązań wodorowych pomiędzy obiema cząsteczkami w kompleksie wraz ze wzrostem stężenia metanolu w mieszaninie gazowej. Badania te potwierdziły fakt, że cząsteczki DMF są preferencyjnie otaczane przez cząsteczki metanolu. Dokonano również optymalizacji geometrii badanego kompleksu $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$ w fazie gazowej. Autorzy zaproponowali trzy struktury tego kompleksu.

Widma FTIR rozpuszczalnika mieszanego DMF–MeOH, zmierzone w całym zakresie jego składu, poddane zostały analizie faktorowej oraz analizie metodą widm różnicowych [2]. Wyniki wskazały obecność jednego kompleksu DMF–MeOH,

którego średni skład zmienia się wraz ze składem rozpuszczalnika. Zaproponowano struktury odpowiadające różnym zakresom składu mieszaniny.

W jednej z ostatnich prac badano widma FTIR metanolu z różnymi rozpuszczalnikami, w tym również z DMF [107]. Uzyskane dane zestawiono z obliczeniami kwantowomechanicznymi, które potwierdzają obecność w fazie gazowej kompleksu $(DMF)_1(MeOH)_1$.

3.3. Badanie solwatacji dwuwartościowych jonów metali przejściowych w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych

Solvatacja polega na gromadzeniu się cząsteczek rozpuszczalnika wokół cząsteczki lub jonu substancji rozpuszczonej, w wyniku czego powstaje otoczka solwatacyjna. Przyczyną tego zjawiska są najczęściej słabe oddziaływania elektrostatyczne między polarnymi cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. Oddziaływania te są na ogół silniejsze w przypadku solwatacji jonów. W niektórych układach oddziaływania solwatacyjne mogą mieć charakter wiązań wodorowych lub nawet częściowo wiązań kowalencyjnych.

W przypadku rozpuszczalników wieloskładnikowych cząsteczki substancji rozpuszczonej mogą być wybiórczo solwatowane przez którykolwiek ze składników mieszaniny, w wyniku czego skład sfery solwatacyjnej różni się od składu rozpuszczalnika w głębi roztworu. Zjawisko to określa się mianem solwatacji preferencyjnej lub wybiórczej [108-110]. Jej zewnętrznym przejawem jest odchylenie niektórych właściwości roztworu od liniowego przebiegu ze składem rozpuszczalnika.

Gdy solwatacja dotyczy elektrolitów, oba jony mogą być solwatowane preferencyjnie przez ten sam składnik rozpuszczalnika mieszanego i zjawisko to nazywa się solwatacją homoselektywną, natomiast jeżeli kation solwatowany jest preferencyjnie przez jeden ze składników, a anion przez drugi, to taką sytuację nosi nazwę solwatacji heteroselektywnej [108].

Dwuwartościowe kationy szeregu Mn–Zn stanowią interesującą grupę jonów z punktu widzenia badania solwatacji preferencyjnej. Pierwsza sfera solwatacji tych

jonów jest zdefiniowana zarówno pod względem stechiometrycznym, jak i geometrycznym. Zgodnie z teorią pola ligandów sześć cząsteczek rozpuszczalnika otacza jon centralny, lokując się w narożach oktaedru. Taka geometria kompleksów wymuszona jest przez oddziaływania między ligandami i elektronami *d* jonu oraz przez wzajemne oddziaływania ligandów.

Liczba cząsteczek rozpuszczalnika w najbliższym otoczeniu omawianych jonów, wynosząca sześć, została wyznaczona eksperymentalnie za pomocą spektroskopii NMR w wodzie [2], metanolu (MeOH) [111], *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF) [112] i acetonitrylu (AN) [113], a także za pomocą spektroskopii IR i Ramana w DMF i *N,N*-dimetyloacetamidzie (DMA) [114]. Oktaedryczne otoczenie cząsteczek rozpuszczalnika wokół jonu centralnego zostało potwierdzone metodą dyfrakcji promieni X w wodzie [115] oraz metodą spektroskopii absorpcyjnej promieni Rentgena w DMF [116,117], DMA [117], metanolu [118], acetonitrylu [119], dimetylosulfotlenku (DMSO) [118] i wodzie [120].

Warto zauważyć, że powyższe ustalenia dotyczą kompleksów solwatacyjnych w rozpuszczalnikach, których cząsteczki mają stosunkowo małe rozmiary. Niedawne badania roztworów jonu Co(II) w *N,N*-dimetyloakrylamidzie (DMAA) i *N,N*-dimetylopropionamidzie (DMPA) technikami IR oraz Ramana z transformacją Fouriera wykazały, że w sferze solwatacji mieszczą się tylko cztery cząsteczki tych rozbudowanych amidów [121].

Badania kompleksów koordynacyjnych jonów metali przejściowych w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych sięgają lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Do najstarszych należą badania wymiany cząsteczek wody ze sfery solwatacyjnej jonu Cu(II) na cząsteczki acetonu i etanolu za pomocą widm w zakresie widzialnym [122,123] oraz wyznaczanie stałych powstawania kolejnych kompleksów hydratacyjnych jonu Cu(II) w nitrometanie [124] za pomocą widm IR oraz pomiarów voltametrycznych. Na podstawie widm NMR obliczono również stałą równowagi wymiany pierwszej cząsteczki metanolu na cząsteczkę wody z kompleksu solwatacyjnego jonu Co(II) [111] oraz wyznaczono skład sfery

solwatacyjnej tego jonu w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych DMF–H₂O i dioksan–H₂O [125].

Kompleksy koordynacyjne o wzorze $[\text{Co}(\text{L}_1)_n(\text{L}_2)_{6-n}]^{2+}$, gdzie L₁ i L₂ oznaczają cząsteczki składników rozpuszczalnika mieszanego, były obserwowane w widmach NMR roztworów jonu Co (II) w mieszaninach MeOH–H₂O [111] i MeOH–DMF [126].

Na podstawie widm NMR wyznaczono skład sfery solwatacyjnej jonu niklu (II) w mieszaninach wody z dimetylosulfotlenkiem, metanolem, etanolem (EtOH) oraz propanolem (PrOH). Badania wykazały, że w przypadku układu DMSO–H₂O jon Ni (II) jest preferencyjnie solwatowany przez DMSO, natomiast w wodnych roztworach alkoholi ma miejsce preferencyjna hydratacja [127]. Badano również wymianę cząsteczek rozpuszczalnika w sferze solwatacji jonu Ni (II) w mieszaninie DMF–MeOH. Stwierdzono, że następuje zrywanie wiązań pomiędzy jonem Ni (II) a cząsteczkami metanolu i zastępowanie ich przez cząsteczki DMF wraz ze wzrostem stężenia amidu w roztworze [128]. Na podstawie widm absorpcyjnych jonu Ni (II) w mieszaninie AN–H₂O wykazano preferencję wody względem tego jonu [129].

Skład sfery solwatacyjnej jonu miedzi (II) wyznaczono w mieszaninach DMSO–H₂O i AN–H₂O na podstawie widm NMR [130], a w tej ostatniej także na podstawie widm VIS i IR [131]. Analiza przewodnictwa elektrycznego roztworów Cu (II) w rozpuszczalniku mieszanym AN–H₂O wykazała preferencyjną hydratację tego jonu [132].

W dużej grupie prac dotyczących solwatacji jonu Cu (II) wyznaczano entalpie swobodne przeniesienia jonu z wody do rozpuszczalnika wodno-organicznego na podstawie pomiarów SEM [130,133-136]. Stwierdzono, że w mieszaninach amid – woda jon Cu (II) jest preferencyjnie solwatowany przez cząsteczki amidu, a w mieszaninie dimetylosulfotlenek – woda przez cząsteczki DMSO [134-136]. Sugerowano preferencyjną solwatację tego jonu przez cząsteczki AN w mieszaninie acetonitryl – woda [133]. Ostatnio solwatację jonu Cu (II) w mieszaninie DMF–H₂O badano również za pomocą pomiarów elektrochemicznych w połączeniu ze

spektrometrią masową [137]. Wyniki potwierdziły preferencyjną solwatację jonu przez cząsteczki *N,N*-dimetyloformamidu.

Za pomocą spektroskopii VIS oraz IR wykazano, że jony Co (II), Ni (II), Cu (II) i Zn (II) są preferencyjnie hydratowane w mieszaninie AN–H₂O [138]. Analizę faktorową widm VIS zastosowano do badania solwatacji preferencyjnej jonu Co (II) w mieszaninach acetonitrylu z metanolem, dimetylosulfotlenkiem i wodą oraz w wodnych roztworach MeOH i DMSO [139].

Pomiary konduktometryczne posłużyły do wyznaczenia przewodnictwa granicznego jonu Co (II) w mieszaninie AN–H₂O oraz stałych asocjacji zewnątrzferowej przy różnych składach rozpuszczalnika [140]. Badania wykazały preferencyjną hydratację jonu w analizowanej mieszaninie.

Znaczna część badań solwatacji jonu Co (II) polega na wyznaczaniu entalpii przeniesienia jonu z rozpuszczalnika czystego do mieszanego na podstawie pomiarów kalorymetrycznych. Badania takie zostały przeprowadzone w mieszaninach AN–DMSO [141], DMA–DMSO [142] i AN–MeOH [143], a ponadto w wodnych roztworach AN [144,145], DMSO, DMF, DMA [146] oraz MeOH [146,147]. W mieszaninie AN–H₂O badaniami objęto również jony Ni (II) i Cu (II) [145]. Do analizy entalpii przeniesienia zastosowano, po raz pierwszy w odniesieniu do jonów, teorię solwatacji preferencyjnej Waghorne'a [148]. W przypadku mieszanin AN–DMSO, AN–MeOH i AN–H₂O o dużej zawartości acetonitrylu wyniki wskazały na preferencyjną solwatację składnikiem będącym w niedomiarze. W układzie MeOH–H₂O preferencja wody występuje w całym zakresie składu mieszaniny. Natomiast badania mieszanin wody z silnym donorem organicznym (DMF, DMA, DMSO) dowiodły niewielkiej preferencji wody w zakresie wysokiej zawartości składnika organicznego oraz preferencji składnika organicznego w zakresie wysokiej zawartości wody.

Solvatacja jonu Co (II) była badana na podstawie entalpii przeniesienia również w mieszaninach metanolu z prostymi amidami [1,2]. W zakresie wysokiej zawartości metanolu w układzie DMF–MeOH jon Co (II) jest preferencyjnie solwatowany przez cząsteczki amidu, natomiast w zakresie o wysokim stężeniu DMF zdolność solwatacyjna cząsteczek metanolu i amidu jest porównywalna [1].

W układzie FA–MeOH jon Co (II) jest preferencyjnie solwatowany przez cząsteczki metanolu w zakresie wysokiej zawartości formamidu, natomiast w obszarze wysokiego stężenia metanolu ma miejsce wyraźna preferencja cząsteczek formamidu [2].

Do badania solwatacji jonu Co(II) w układzie DMF–MeOH zastosowano również spektroskopię FTIR [4]. Uzyskane dane spektralne poddane zostały analizie faktorowej oraz analizie metodą widm różnicowych. Na tej podstawie wyznaczono liczbę cząsteczek MeOH i DMF w pierwszej i drugiej sferze solwatacji jonu Co (II). Wyniki wykazały obecność sześciu cząsteczek rozpuszczalnika w najbliższym otoczeniu jonu w czystym metanolu oraz w czystym DMF. W zakresie wysokiej zawartości metanolu zaobserwowano preferencję DMF, co potwierdza wniosek uzyskany za pomocą metody termodynamicznej [1].

3.4. Metody badawcze

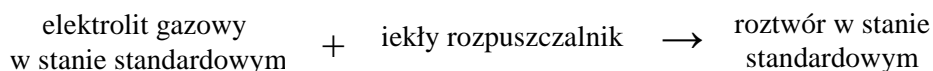
Widma oscylacyjne stanowią czułą sondę oddziaływań w układach, w których występują wiązania wodorowe. Z tego powodu wykorzystałam spektroskopię FTIR do badania zarówno kompleksów molekularnych w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych amid – metanol, jak i solwatacji jonów w tych rozpuszczalnikach. Do badania zjawiska solwatacji zastosowałam ponadto pomiary termochemiczne, które dostarczają informacji na temat energii oddziaływań między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. Drugą metodą badawczą w odniesieniu do oddziaływań międzycząsteczkowych w rozpuszczalnikach mieszanych były obliczenia kwantowomechaniczne, prowadzące do uzyskania struktury geometrycznej kompleksów oraz ich charakterystyki termodynamicznej. Dobór metod badawczych miał na celu uzyskanie wzajemnie uzupełniających się wyników w zakresie oddziaływań międzycząsteczkowych i solwatacyjnych w mieszaninach amid – metanol, a jednocześnie pozwolił na zweryfikowanie zastosowanych metod poprzez znajdowanie korelacji i przeprowadzanie porównań między wynikami otrzymanymi w odmienny sposób.

Poniżej przedstawiłam termodynamiczne podstawy wyznaczania entalpii przeniesienia elektrolitu z rozpuszczalnika czystego do mieszanego oraz omówiłam założenie umożliwiające podział tej wielkości na udziały jonowe. Zaprezentowałam teorię, za pomocą której z efektów energetycznych można uzyskać informacje o składzie i strukturze sfery solwatacyjnej jonu. Omówiłam dwie metody ilościowej analizy widm FTIR, które nie tylko prowadzą do wyznaczenia składu sfery solwatacyjnej substancji rozpuszczonej oraz kompleksów molekularnych w rozpuszczalniku, lecz pozwalają również wyciągać wnioski odnośnie energii oddziaływań w tych układach. Przedstawiłam podstawowe metody chemii kwantowej wykorzystywane w przeprowadzonych przeze mnie obliczeniach.

3.4.1. Badania termochemiczne

3.4.1.1. Wyznaczanie entalpii przeniesienia

Oddziaływania jonów elektrolitu z rozpuszczalnikiem charakteryzuje entalpia ΔH_{solw} , entropia ΔS_{solw} oraz entalpia swobodna solwatacji ΔG_{solw} . Są to zmiany odpowiednich funkcji termodynamicznych, które odpowiadają przejściu:



W przypadku rozpuszczalnika mieszanego standardowa entalpia przeniesienia elektrolitu z rozpuszczalnika czystego do mieszanego, $\Delta_{tr} H_{L \rightarrow x_L}^{\circ}$, jest różnicą standardowych entalpii solwatacji jednego mola elektrolitu $M^+ A^-$ w rozpuszczalniku czystym L i mieszanym o składzie x_L :

$$\Delta_{tr} H_{L \rightarrow x_L}^{\circ} = \Delta_{solw} H_{x_L}^{\circ} - \Delta_{solw} H_L^{\circ} \quad (1)$$

$\Delta_{solw} H^{\circ}$ elektrolitu odpowiada procesowi przeniesienia jednego mola kationów M^+ oraz jednego mola anionów A^- z nieskończenie rozrzedzonego stanu gazowego do nieskończenie rozcieńczonego roztworu w danym rozpuszczalniku. Odpowiada to sumie wszystkich oddziaływań między jonami a rozpuszczalnikiem w tym roztworze.

Standardową entalpię solwatacji wyznacza się doświadczalnie, korzystając z entalpii sieci krystalicznej, $\Delta_{\text{sk}}H^\circ$ oraz standardowej entalpii rozpuszczania, $\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$, elektrolitu:

$$\Delta_{\text{solw}}H^\circ = \Delta_{\text{sk}}H^\circ + \Delta_{\text{rozp}}H^\circ \quad (2)$$

Trudnością podczas wyznaczania $\Delta_{\text{solw}}H^\circ$ jest uzyskanie dokładnej wartości entalpii sieci krystalicznej, dlatego w praktyce entalpię przeniesienia soli między dwoma rozpuszczalnikami uzyskuje się z entalpii rozpuszczania tej samej substancji krystalicznej w obu rozpuszczalnikach:

$$\Delta_{\text{tr}}H_{\text{L} \rightarrow \text{x}_\text{L}}^\circ = \Delta_{\text{rozp}}H_{\text{x}_\text{L}}^\circ - \Delta_{\text{rozp}}H_{\text{L}}^\circ \quad (3)$$

Dokładność wyznaczenia entalpii przeniesienia wiąże się zatem z dokładnością pomiarów entalpii rozpuszczania, które wykonuje się za pomocą kalorymetru. Polegają one na rozpuszczaniu takiej ilości stałej soli w mieszaninie rozpuszczalników o określonym składzie, aby oddziaływania między jonami w powstałym roztworze były do zaniedbania [149].

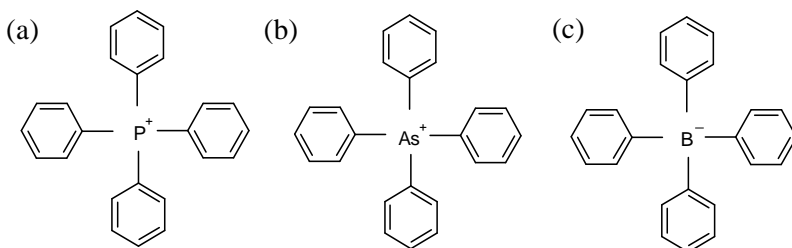
3.4.1.2. Założenie TATB

Termodynamika przeniesienia elektrolitu z jednego rozpuszczalnika do drugiego badana jest za pomocą pomiarów takich jak potencjometryczne, kalorymetryczne, rozpuszczalności czy gęstości. Na podstawie tych pomiarów wyznacza się standardowe molowe wielkości przeniesienia, jak entalpia swobodna, entalpia, entropia, pojemność cieplna, objętość [147,150-153]. Powyższe wielkości termodynamiczne odzwierciedlają różnice w oddziaływaniach pomiędzy jonami a rozpuszczalnikiem w dwóch rozpatrywanych rozpuszczalnikach.

W celu uzyskania udziałów jonowych w omawianych wielkościach termodynamicznych należy przyjąć jedno z założeń pozatermodynamicznych, z których najczęściej stosuje się tzw. założenie TATB (TPTB) [154,155]. W założeniu tym wykorzystywany jest elektrolit wzorcowy, którym jest tetrafenyloarsonian lub tetrafenylofosfonian tetrafenyloboranowy, $\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4$ (TATB) lub Ph_4PBPh_4 (TPTB) [156,157]. Według tego założenia oddziaływania

kationów TA i TP oraz anionu TB z otaczającym je rozpuszczalnikiem są takie same i nie zależą od znaku ładunku jonu, ani od rodzaju atomu centralnego. Uzasadnieniem jest fakt, że zarówno oba kationy, jak i anion są sferyczne, mają znaczne i podobne rozmiary oraz wykazują niewielką powierzchniową gęstość ładunku, a atom centralny jest praktycznie niedostępny dla cząsteczek rozpuszczalnika [147,154,155].

Rysunek 2. Struktury jonów: (a) Ph_4P^+ , (b) Ph_4As^+ , (c) Ph_4B^- [154].



Wykorzystanie założenia TATB (TPTB) opiera się na równaniu 4, które oznacza, że standardowe molowe wielkości termodynamiczne przeniesienia $\Delta_{\text{tr}}Y^0$ (gdzie $Y = G, H, S, V, C_p$) jonów Ph_4As^+ , Ph_4P^+ i Ph_4B^- pomiędzy dwoma dowolnymi rozpuszczalnikami są jednakowe [154,158,159]:

$$\Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) = \Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{P}^+) = \Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) \quad (4)$$

Sole $\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}$ (TATB) oraz $\text{Ph}_4\text{PPh}_4\text{B}$ (TPTB) są bardzo słabo rozpuszczalne w większości rozpuszczalników ze względu na ich niewielką solwatację, co jest spowodowane rozmyciem ładunku w tak dużej cząsteczce [150,154,160,161]. Z tego powodu nie można ich wykorzystać do bezpośredniego wyznaczenia funkcji termodynamicznych przeniesienia pojedynczych jonów, opisanego równaniem 5:

$$\Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) = \Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = \frac{1}{2}\Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}) \quad (5a)$$

$$\Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{P}^+) = \Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = \frac{1}{2}\Delta_{\text{tr}}Y^0(\text{Ph}_4\text{PPh}_4\text{B}) \quad (5b)$$

Do wyznaczenia udziałów jonowych niezbędna jest znajomość funkcji przeniesienia co najmniej trzech soli, np.:

$$\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Ph}_4\text{AsCl}) + \Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{NaBPh}_4) - \Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{NaCl}) = 2\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) = 2\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^-) \quad (6)$$

W przypadku zbyt niskiej rozpuszczalności soli złożonej z małych jonów można zastąpić ją trzema innymi solami, co przykładowo pokazuje równanie 7:

$$\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Ph}_4\text{AsCl}) + \Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{NaBPh}_4) - \Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{NaClO}_4) + \Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Et}_4\text{NClO}_4) - \Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Et}_4\text{NCl}) = 2\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) = 2\Delta_{\text{tr}}Y^{\circ}(\text{Ph}_4\text{B}^-) \quad (7)$$

Założenie TATB lub TPTB było stosowane w odniesieniu do wielu jonów i par rozpuszczalników [1,2,140-146,149,150,161,162]. Wyznaczone na tej podstawie różne funkcje termodynamiczne przeniesienia jonów (głównie entalpie swobodne i entalpie) między dwoma dowolnymi rozpuszczalnikami są na ogół zgodne w granicach $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, co stanowi praktyczne potwierdzenie słuszności stosowanego założenia. Teoretyczne potwierdzenie tego założenia uzyskał J. I. Kim, który obliczył standardową entalpię swobodną przeniesienia jonów TA i TB z wody do siedemnastu rozpuszczalników organicznych [158], uzyskując dla obu jonów zbliżone wartości.

Podstawą założenia TATB jest stwierdzenie, że ładunek jonów TA i TB nie odgrywa znaczącej roli, a więc różnice w elektrostatycznych oddziaływaniach kationu i anionu z cząsteczkami rozpuszczalnika są małe, a solwatacja tych jonów jest wyznaczana głównie przez ich rozmiar i kształt. Takie stwierdzenie zostało skrytykowane m. in. przez Coetzee i Sharpe'a, którzy przedstawili wyniki protonowego rezonansu magnetycznego i badań IR [163]. Na ich podstawie wynika, że orientacja cząsteczek rozpuszczalnika wokół jonu TA jest inna niż wokół jonu TB. Oznacza to istnienie specyficznych oddziaływań tych jonów, a różnice w ich energiach mogą być znaczące. Wyniki uzyskane przez M. Booijsa i G. Somsena wskazują na podobne właściwości solwatacyjne jonów TA i TB, mimo to autorzy uważają, że dwa zdelokalizowane elektrony w jonie TB mogą powodować większą

polaryzację tego jonu w porównaniu z jonem TP. Może to wpływać na silniejsze oddziaływania tego jonu, a tym samym na jego lepszą solwatację [164].

R. Schurhammer i G. Wipff przedstawili wyniki symulacji dynamiki molekularnej jonów TA i TB w wodzie i roztworach chloroformu [165,166]. Na ich podstawie stwierdzili, że znak ładunku jonowego prowadzi do znaczących różnic we właściwościach solwatacyjnych tych jonów. Największe różnice występują w wodzie, gdzie jon TB jest lepiej hydratowany niż jon TA. Podobnych wyników dostarczyły badania Luzhkova i Warshela [167]. Hummer i współpracownicy wykazali, że jony ujemne są silniej solwatowane w porównaniu z jonami dodatnimi o tych samych rozmiarach [168]. Natomiast Girault dowiódł, że jon TA jest łatwiej przenoszony z wody do 1,2-dichloroetanu niż jon TB [169]. Dokładniejszych informacji na temat oddziaływań dostarczyły wyniki badań widm IR wody HDO [170]. Na ich podstawie wynika, że jony TP i TB w odmienny sposób zaburzają strukturę wody. Anion TB niszczy wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami otaczającej go wody, podczas gdy wpływ kationu TP na strukturę wody jest nieznaczący. Uzyskana różnica energii wiązań wodorowych wody otaczającej jon TP i TB wynosi około $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Według autorów różnica ta może być częściowo kompensowana przez oddziaływania van der Waalsa, które nie znajdują odzwierciedlenia w widmach IR.

3.4.1.3. Teoria solwatacji Waghorne'a

Przedstawiona po raz pierwszy w 1983 r. przez Waghorne'a teoria solwatacji uwzględnia dwa główne udziały w entalpiach przeniesienia z rozpuszczalnika czystego do mieszanego [171,172]. Jeden z nich pochodzi od oddziaływań solwatacyjnych substancja rozpuszczona – rozpuszczalnik, drugi zaś od oddziaływań między-cząsteczkowych w rozpuszczalniku. Podstawą teorii jest model zakładający, że cząsteczka substancji rozpuszczonej, lokując się we wnęce wytworzonej w strukturze rozpuszczalnika, powoduje zerwanie części wiązań między n

cząsteczkami rozpuszczalnika, występującymi w jej najbliższym sąsiedztwie. Ponadto modyfikuje oddziaływania dalszych N cząsteczek rozpuszczalnika, gdzie $N \geq n$. W procesie tym zachodzi zmiana entalpii określona przez wyrażenie $-(n + N)\Delta H^*$, gdzie ΔH^* jest średnią entalpią wiązań w rozpuszczalniku, α oznacza ułamek tej entalpii związany z rozerwaniem wiązań i jest dodatni, natomiast β jest średnim współczynnikiem proporcjonalności dla entalpii wiązań zmodyfikowanych i może być dodatni lub ujemny (gdy wiązania te są odpowiednio osłabione lub wzmocnione). Entalpowy efekt oddziaływania substancji rozpuszczonej z rozpatrywanym w ten sposób rozpuszczalnikiem określony jest jako ΔH_{12}^o .

Kolejne założenia modelu są następujące:

- oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika mieszanego A + B są reprezentowane przez entalpie kondensacji czystych składników, ΔH_A^* , ΔH_B^* oraz względne cząstkowe molowe entalpie składników w mieszaninie, L_A , L_B ;
- wartości n ($= n_A + n_B$), N ($= N_A + N_B$), α i β są w całym lub częściowym zakresie składu rozpuszczalnika stałe;
- ΔH_{12}^o wykazuje liniową zależność ze składem rozpuszczalnika w najbliższym sąsiedztwie substancji rozpuszczonej.

Biorąc powyższe pod uwagę, Waghorne wyprowadził następujące wyrażenie na entalpię przeniesienia substancji rozpuszczonej z rozpuszczalnika czystego do mieszanego:

$$\Delta_{tr} H^o = \frac{px_B}{x_A + px_B} \Delta H_{12}^o - \frac{\alpha n + \beta N}{x_A + px_B} (x_A L_A + px_B L_B) + \frac{px_B}{x_A + px_B} (\alpha n + \beta N) (\Delta H_A^* - \Delta H_B^*) \quad (8)$$

W równaniu tym występują trzy parametry, których sens fizyczny jest ściśle określony:

1) wskaźnik solwatacji preferencyjnej, p , oznaczający stosunek liczby cząsteczek obu składników rozpuszczalnika w pierwszej sferze solwatacyjnej substancji rozpuszczonej podzielony przez taki sam stosunek w rozpuszczalniku, w którym ułamki molowe składników A i B wynoszą odpowiednio x_A oraz x_B :

$$p = \frac{n_B \cdot x_A}{n_A \cdot x_B} \quad (9)$$

$p > 1$, gdy substancja rozpuszczona jest preferencyjnie solwatowana przez składnik B;

$p < 1$, gdy preferowany jest składnik A;

$p = 1$, gdy solwatacja jest statystyczna, czyli w sferze solwatacji nie występuje preferencja któregoś z składników.

2) wskaźnik wpływu substancji rozpuszczonej na strukturę rozpuszczalnika, $\alpha n + \beta N$:

$\alpha n + \beta N > 0$, gdy substancja rozpuszczona powoduje osłabienie wiązań w rozpuszczalniku;

$\alpha n + \beta N < 0$, gdy substancja rozpuszczona wzmacnia strukturę rozpuszczalnika.

3) różnica oddziaływań między substancją rozpuszczoną a zmodyfikowanymi składnikami rozpuszczalnika mieszanego, $\Delta\Delta H_{12}^{\circ} = (\Delta H_{12}^{\circ})_B - (\Delta H_{12}^{\circ})_A$.

$\Delta\Delta H_{12}^{\circ} > 0$, gdy oddziaływania ze składnikiem A są silniejsze;

$\Delta\Delta H_{12}^{\circ} < 0$, gdy oddziaływania ze składnikiem B są silniejsze.

Jak widać, różne rodzaje oddziaływań składające się na entalpie przeniesienia zostały w równaniu 8 rozdzielone: pierwszy człon opisuje oddziaływania między cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnikiem w sferze solwatacji, natomiast dwa kolejne określają zmiany w oddziaływaniach między cząsteczkami rozpuszczalnika.

Wykorzystanie równania 8 polega na wyznaczeniu takich wartości jego parametrów, przy których obliczona zależność entalpii przeniesienia od składu rozpuszczalnika najlepiej opisuje zależność eksperymentalną. W celu uzyskania parametrów solwatacyjnych należy korzystać z przekształconej formy tego równania:

$$\frac{(x_A + x_B)\Delta_t H^{\circ}}{px_B} = [\Delta\Delta H_{12}^{\circ} + (n + N)(\Delta H_A^* - \Delta H_B^*)] - (n + N)\left(\frac{x_A}{px_B}L_A + L_B\right) \quad (10)$$

Przy odpowiednio dobranej wartości parametru p lewa strona równania 10, $(x_A+x_B)\Delta_t H^0/p x_B$, przedstawia zależność liniową od wyrażenia $(x_A/p x_B)L_A+L_B$. Zmienne te obliczane są z eksperymentalnych wartości $\Delta_t H^0$ oraz L_A i L_B dla różnych składów rozpuszczalnika. Współczynnikiem kierunkowym prostej jest wówczas $-(n+N)$, a wyrazem wolnym $\Delta\Delta H^0_{12}+(n+N)(\Delta H^*_A-\Delta H^*_B)$. Parametr p dobierany jest tak, aby zależność 10 miała charakter liniowy w możliwie szerokim zakresie składu rozpuszczalnika. W ostatnim etapie z równania 9 obliczane są entalpie przeniesienia i uzyskane wartości porównywane z wartościami eksperymentalnymi.

3.4.1.4. Różniczkowe ciepła rozpuszczania

Analiza entalpii przeniesienia za pomocą teorii solwatacji Waghorne'a wymaga znajomości względnych cząstkowych molowych entalpii obu składników rozpuszczalnika mieszanego, L_A i L_B . Wielkości te są z definicji równe różnicy cząstkowej molowej entalpii danego składnika w mieszaninie i molowej entalpii czystego składnika:

$$L_A = \bar{H}_A - H_A^o \qquad L_B = \bar{H}_B - H_B^o \qquad (11)$$

Można je wyznaczyć eksperymentalnie jako różniczkowe ciepła rozpuszczania składnika w rozpuszczalniku mieszanym o danym składzie, czyli jako ciepło procesu polegającego na wprowadzeniu takiej (odpowiednio małej) ilości tego składnika do roztworu, aby nie nastąpiła zmiana stężenia roztworu.

Innym sposobem wyznaczenia względnych cząstkowych molowych entalpii składników rozpuszczalnika mieszanego jest wykorzystanie molowych ciepł mieszania, H_m^E .

Względną cząstkową molową entalpię składnika A oblicza się z zależności:

$$L_A = H_m^E - \frac{\partial H_m^E}{\partial x_B} x_B \qquad (12)$$

a względną cząstkową molową entalpię składnika B z zależności:

$$L_B = H_m^E + \frac{\partial H_m^E}{\partial x_B} x_A \qquad (13)$$

gdzie x_A i x_B są ułamkami molowymi składników A i B w mieszaninie.

3.4.2. Spektroskopia w podczerwieni

3.4.2.1. Metoda widm różnicowych

Opracowana w 1988 roku przez Stangreta metoda analizy widm IR opiera się na podziale rozpuszczalnika w roztworze na dwie części: na rozpuszczalnik zaburzony, *a* (*affected*), zaangażowany w oddziaływania z substancją rozpuszczoną oraz na rozpuszczalnik niezaburzony, *b* (*bulk*), posiadający strukturę czystego rozpuszczalnika [173,174]. Dzięki tej metodzie możliwe jest, na podstawie serii widm danego układu mierzonych dla różnych stężeń substancji rozpuszczonej, wyodrębnienie widma rozpuszczalnika zaburzonego. Metoda obejmuje normalizację zmierzonych widm, pozwalającą na ekstrapolację danych widmowych do warunków roztworu nieskończenie rozcieńczonego oraz komputerową analizę konturów pasm.

Zgodnie z założeniem metody średni molowy współczynnik absorpcji rozpuszczalnika w roztworze przy każdej częstotliwości składa się z dwóch udziałów:

$$\varepsilon = (\varepsilon_a c_a + \varepsilon_b c_b) / c \quad (14)$$

gdzie c_a oznacza stężenie rozpuszczalnika zaburzonego, c_b stężenie rozpuszczalnika niezaburzonego oraz $c = c_a + c_b$ całkowite stężenie rozpuszczalnika w roztworze. Po przekształceniu równania 14 otrzymuje się wzór na średni molowy współczynnik absorpcji widma zaburzonego:

$$\varepsilon_a = \frac{c}{c_a} (\varepsilon - \varepsilon_b) + \varepsilon_b \quad (15)$$

Podstawiając do równania (15) następujące zależności:

$$c = \frac{1}{MV} \quad \text{oraz} \quad c_a = \frac{Nm}{V} \quad (16)$$

gdzie m oznacza molalność roztworu [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$], M masę molową rozpuszczalnika, V objętość roztworu zawierającego m moli substancji rozpuszczonej oraz 1 kg rozpuszczalnika [$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$], N liczbę cząsteczek rozpuszczalnika zaburzonych przez jedną cząsteczkę substancji rozpuszczonej, tzw. *affected number*, otrzymuje się:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{NM} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_b)}{m} + \varepsilon_b \quad (17)$$

Wyrażenie $(\varepsilon - \varepsilon_b)/m$ określane jest jako różnica widmowa, czyli różnica pomiędzy widmem roztworu badanego rozpuszczalnika a widmem czystego rozpuszczalnika w jednakowych warunkach, podzielona przez molalność roztworu. Powyższe równanie spełnione jest tym lepiej, im molalność roztworu jest niższa. Gdy $m \rightarrow 0$, równanie 17 przybiera postać:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{NM} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial m} \right)_{m=0} + \varepsilon_b \quad (18)$$

Pochodna w równaniu 18 uzyskiwana jest poprzez aproksymację wartości $\varepsilon(v_i)$ przy każdej częstotliwości v_i względem molalności w zakresie całej serii widmowej, czyli widm mierzonych przy różnych stężeniach substancji zaburzającej [175]. Aproksymacji dokonuje się metodą najmniejszych kwadratów, przy czym zwykle najbardziej odpowiednia okazuje się regresja liniowa lub kwadratowa.

Równania 17 lub 18 pozwalają na wyznaczenie widma rozpuszczalnika zaburzonego przez substancję rozpuszczoną przy założonej wartości parametru N . Prawa strona tych równań określana jest jako *ważone widmo różnicowe*. W równaniach występują dwie niewiadome: widmo rozpuszczalnika zaburzonego $\varepsilon(v_i)$ oraz parametr N . Wyznacza się je równocześnie w procedurze komputerowej analizy konturów pasm serii próbnych ważonych widm różnicowych, przy różnych próbnych wartościach parametru N . Widma aproksymuje się za pomocą sumy analitycznych pasm składowych, pasma rozpuszczalnika niezaburzonego i linii bazowej. Obniżanie parametru N prowadzi do rozkładu, w którym udział pasma pochodzącego od rozpuszczalnika niezaburzonego praktycznie zanika (spada poniżej 0,5%). Otrzymuje się w ten sposób tzw. *prawdziwe widmo różnicowe*, czyli widmo rozpuszczalnika zaburzonego i związaną z nim wartość parametru N [3,170,176].

3.4.2.2. Analiza faktorowa

W analizie widm IR rozpuszczalników mieszanych amid – metanol została wykorzystana analiza faktorowa w wersji Malinowskiego [177]. Polega ona na zastąpieniu odpowiednio dużego zbioru widm eksperymentalnych przez niewielką liczbę niezależnych liniowo „widm matematycznych” (faktorów), a następnie na

określeniu udziału każdego z nich w widmie eksperymentalnym. Dane eksperymentalne do analizy wprowadza się w postaci macierzy absorbancji przy danej długości fali \times ułamek molowy metanolu w mieszaninie.

Główną metodą analizy faktorowej, która znalazła zastosowanie w niniejszej pracy, była tzw. *window factor analysis* (WFA), oparta na założeniu, że widmo eksperymentalne jest liniową sumą widm składników roztworu. Metoda ta nie wymaga konstruowania modelu układu, co jest jej ważną zaletą. WFA prowadzi do określenia liczby indywidualów absorbujących oraz ich względnych stężeń w funkcji składu mieszaniny, tzw. profilów stężeniowych [177,178]. Każdy profil otrzymywany jest niezależnie, a dodatkowy algorytm AUTOWFA pozwala umiejscowić poszczególne profile na osi składu mieszaniny. Kolejny algorytm, tzw. *principal factor analysis* (PFA) służy do ustalenia prawidłowej liczby faktorów poprzez odtwarzanie danych widmowych i obliczanie ich różnic z widmami eksperymentalnymi. W przypadku „prawdziwej” liczby faktorów różnice te nie przekraczają błędu eksperymentalnego. Liczbę faktorów odpowiadającą najlepszemu dopasowaniu tych wyników można traktować jako liczbę indywidualów absorbujących w układzie.

3.4.3. Obliczenia kwantowomechaniczne

3.4.3.1. Metoda Hartree-Focka

Podstawą chemii kwantowej jest równanie Schrödingera, które w przypadku stanu stacjonarnego przyjmuje postać:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (19)$$

Jest to równanie własne, co oznacza, że jego rozwiązaniem są funkcje własne ψ oraz wartości własne E operatora Hamiltona \hat{H} , w skład którego wchodzi operator energii kinetycznej oraz potencjalnej cząstek, natomiast E oznacza całkowitą energię układu.

Obliczenie energii cząsteczki chemicznej sprowadza się przede wszystkim do obliczenia jej energii elektronowej. Podstawą tego podejścia jest rozdzielenie ruchu jąder atomowych i elektronów, noszące nazwę przybliżenia Borna-Oppenheimera,

które pozwala rozpatrywać stany elektronowe przy ustalonych położeniach jąder, traktowanych jako nieskończenie ciężkie w porównaniu z elektronami. Funkcja falowa cząsteczki z N elektronami jest wówczas funkcją $3N$ współrzędnych kartezyjskich i N współrzędnych spinowych elektronów, czyli jest funkcją w przestrzeni $4N$ -wymiarowej [179].

Rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera w przypadku układów z większą niż jeden liczbą elektronów może być jedynie przybliżone. Sposobem na osiągnięcie tego rozwiązania jest tzw. przybliżenie jednoelektronowe. Polega ono na przyporządkowaniu każdemu elektronowi funkcji falowej zależnej wyłącznie od jego współrzędnych, zwanej spinorbitalem. Cząsteczce zawierającej N elektronów przyporządkowuje się funkcję falową zbudowaną z N spinorbitali.

Spinorbitale są otrzymywane metodą Hartree-Focka (HF), zgodnie z którą elektron porusza się w uśrednionym polu nieruchomych jąder atomowych oraz w polu pochodzącym od wszystkich pozostałych elektronów. Próbnym spinorbitalem poddaje się zmianom za pomocą metody wariacyjnej, a uzyskane na drodze iteracyjnego minimalizowania energii układu funkcje nazywają się orbitalami pola samo-uzgodnionego (SCF – *Self Consistent Field*). Ponieważ spinorbitale cząsteczek (MO – *Molecular Orbitals*) budowane są najczęściej jako liniowa kombinacja orbitali atomowych (LCAO – *Linear Combination of Atomic Orbitals*), cała metodyka obliczeń w metodzie Hartree-Focka określana jest skrótem SCF LCAO MO [180].

Ze względu na sposób budowy funkcji falowej cząsteczki w metodzie Hartree-Focka jest w pełni uwzględniona energia wymienna, natomiast zaniedbana jest energia korelacyjna [179].

Metoda Hartree-Focka jest podstawową metodą obliczeniową *ab initio*, który to termin obejmuje metody obliczeniowe niewymagające wartości doświadczalnych z wyjątkiem uniwersalnych stałych fizycznych.

3.4.3.2. Metody oparte na teorii funkcjonału gęstości

Punktem wyjścia w metodach wywodzących się z teorii funkcjonału gęstości (DFT – *Density Functional Theory*) jest, podobnie jak w metodzie Hartree-Focka, przybliżenie Borna–Oppenheimera. Natomiast podstawę tych metod stanowi twierdzenie Hohenberga–Kohna, które mówi o równoważności funkcji falowej i gęstości elektronowej stanu podstawowego. Ci sami autorzy udowodnili również analogiczne do zasady wariacyjnej twierdzenie, że rzeczywista (minimalna) energia układu odpowiada idealnej gęstości elektronowej w stanie podstawowym [179].

W metodach obliczeniowych DFT nieoddziałujące wzajemnie elektrony poruszają się w efektywnym potencjale pola zewnętrznego tak dobranym, aby gęstość elektronowa układu była równa rzeczywistej gęstości stanu podstawowego. Dokładność obliczeń wynika w praktyce ze sposobu uwzględnienia w tym potencjale oddziaływań korelacyjno-wymiennych elektronów, który to sposób ma zawsze charakter przybliżony. Najpowszechniej stosowane przybliżenie nosi nazwę B3LYP od nazwisk Beckego (energia wymienna) oraz Lee–Younga–Parra (człon korelacyjny). Do obliczenia energii korelacyjno-wymiennej stosuje się tu potencjał hybrydowy, zawierający elementy różnych metod, m.in. metody Hartree-Focka.

Ponieważ gęstość elektronowa jest opisana przez trzy współrzędne, metody DFT posługują się niezależnie od liczby elektronów w układzie przestrzeni trójwymiarową, wskutek czego wzrost wielkości układu nie komplikuje aparatu matematycznego. Zaletą metod DFT jest stosunkowo krótki czas, a więc niewielki koszt obliczeń przy dokładności porównywalnej z dokładnością metody HF, a także w wielu wypadkach bardzo dobra zgodność z eksperymentem. Obecnie są one stosowane do cząsteczek nawet z kilkuset atomami.

Część autorów ma wątpliwości, czy metody oparte na teorii funkcjonału gęstości zaliczają się jeszcze do metod *ab initio*, ponieważ składowe potencjały korelacyjno-wymiennego dobiera się tak, aby wynik jak najlepiej oddawał rzeczywistą (eksperymentalną) gęstość elektronową cząsteczki. Można jednak wykazać, że wykorzystywane w tych metodach przybliżenia mają uzasadnienie teoretyczne [179].

3.4.3.3. Kwantowomechaniczne modele kontinuum rozpuszczalnika

Obliczenia kwantowomechaniczne wykonane dla układu w fazie gazowej nie zawsze odzwierciedlają sytuację tego układu w fazie ciekłej, gdy znajduje się on w otoczeniu rozpuszczalnika. W tym przypadku równanie Schrödingera przyjmuje postać:

$$(\hat{H} + V_R) \psi = E\psi \quad (20)$$

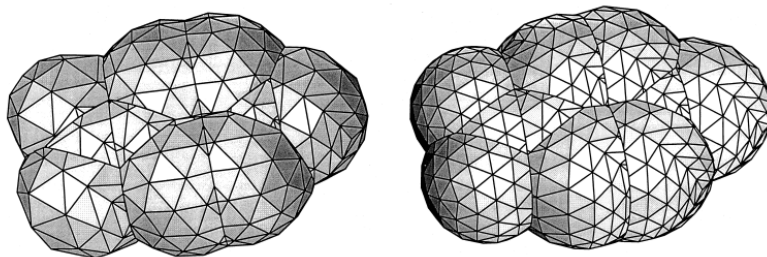
Równanie to różni się od równania 19 obecnością dodatkowego operatora V_R , który zawiera oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną [182–184]. W celu uwzględnienia tych oddziaływań możliwe jest włączenie rozpuszczalnika do obliczeń w postaci oddzielnych cząsteczek, solwujących badany układ, ale ten sposób jest ograniczony wielkością układu i związanymi z tym możliwościami obliczeniowymi. Podejściem, które pozwala na przybliżone ujęcie efektów solwacyjnych w obliczeniach kwantowo-mechanicznych jest samouzgodnione pole reakcji (SCRF – *Self-Consistent Reaction Field*). W modelu tym rozpuszczalnik jest traktowany jako faza ciągła charakteryzującą się stałą dielektryczną, natomiast substancja rozpuszczona umieszczona jest w jamie (wnęce) wewnątrz rozpuszczalnika [185,186].

Istnieją różne wersje metody SCRF, różniące się sposobem definiowania jamy oraz uwzględniania oddziaływań pomiędzy cząsteczką a rozpuszczalnikiem. Najprostszym podejściem jest model Onsagera, w którym zakłada się, że cząsteczka umieszczona jest we wnęce, najczęściej sferycznej, o stałym promieniu wewnątrz jednorodnego pola rozpuszczalnika. Moment dipolowy molekuly indukuje przeciwnie skierowany moment dipolowy rozpuszczalnika, a ich oddziaływanie stabilizuje cały układ [187]. Metoda ta nie ma zatem zastosowania do cząsteczek pozbawionych momentu dipolowego. Natomiast ze względu na brak ujęcia struktury rozpuszczalnika w tym modelu nie może on być wykorzystany do rozpuszczalników oddziałujących specyficznie z substancją rozpuszczoną, na przykład za pomocą wiązań wodorowych.

Model polaryzowalnego kontinuum (PCM – *Polarizable Continuum Model*), opracowany przez Tomasi'ego zakłada, że wnęka rozpuszczalnika zbudowana jest ze

sfer składowych o środkach w jądrach atomowych cząsteczki i promieniach równych w przybliżeniu 1,2 wartości promieni van der Waalsa atomów (np. $R_H = 1,44\text{\AA}$, $R_C = 1,92\text{\AA}$, $R_O = 1,68\text{\AA}$) [188-190]. Kształt wnęki jest nałożeniem kształtów przenikających się sfer atomowych, a jej powierzchnia jest dzielona na małe zakrzywione wieloboki o różnych wymiarach, w zależności od wymagań obliczeniowych, tworząc tzw. „kostkę mozaikową”. Liczba sfer i wartości promieni to parametry empiryczne umieszczone w procedurze obliczeniowej [191]. Przykładowe jamy przedstawione są na rysunku 3.

Rysunek 3. Wnęki uzyskane w modelu PCM dla cząsteczki nitroaniliny w postaci „kostki mozaikowej” złożone z elementów o powierzchni 0,4 and 0,2 \AA^2 [191].



Model PCM pozwala obliczyć entalpię swobodną cząsteczki w badanym rozpuszczalniku, definiowaną jako praca potrzebna do utworzenia wnęki o odpowiednim kształcie w otoczeniu rozpuszczalnika, a następnie osadzenia w niej badanej cząsteczki substancji rozpuszczonej [183,191,192]. Jest ona wyrażona jako suma trzech składowych:

$$G = G_{\text{cav}} + G_{\text{dis-rep}} + G_{\text{el}} \quad (21)$$

G_{cav} to praca potrzebna do utworzenia wnęki, która obliczana jest z wykorzystaniem uogólnienia założenia cząstek skalowanych. $G_{\text{dis-rep}}$ to energia swobodna związana z siłami dyspersyjnymi i odpychającymi, obliczana na podstawie parametrów otrzymanych z badań krystalograficznych. Natomiast G_{el} to entalpia swobodna oddziaływań elektrostatycznych, zawarta w operatorze V_R w równaniu 21.

4. Część eksperymentalna

4.1. Odczynniki

Metanol (Aldrich, HPLC grade, 99,9+%), N-metyloformamid (Fluka, $\geq 99,0\%$) oraz formamid (Fluka, $\geq 99,0\%$) suszyłam wstępnie z użyciem sit molekularnych o średnicy 3Å. Następnie metanol destylowałam pod ciśnieniem atmosferycznym, a N-metyloformamid i formamid pod obniżonym ciśnieniem, wszystkie destylacje przy użyciu kolumny Vigreux. Tak przygotowane rozpuszczalniki przechowywałam w komorze osuszonej żelazem krzemionkowym.

Trifluorometanosulfonian kobaltu(II), $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, otrzymałam przez rozpuszczenie węglanu kobaltu(II) (POCh) w kwasie trifluorometanosulfonowym (Fluka, $>98,0\%$). Uzyskany roztwór zagęściłam do wykrystalizowania surowego produktu, który następnie oczyściłam przez dwukrotną krystalizację z wody redestylowanej. Otrzymany w ten sposób hydrat suszyłam w temperaturze 120°C pod obniżonym ciśnieniem do stałej wagi, a następnie przechowywałam w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Trifluorometanosulfonian sodu, NaCF_3SO_3 , (Fluka, $>97\%$) suszyłam w 100°C pod obniżonym ciśnieniem do stałej wagi, a następnie przechowywałam w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Tetrafenyloboran sodu, Ph_4BNa , (Sigma-Aldrich, $>99,5\%$) suszyłam w 100°C pod obniżonym ciśnieniem do stałej wagi, a następnie przechowywałam w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Bromek tetrafenylofosfoniowy, Ph_4PBr , (Merck, $>98\%$) suszyłam w 100°C pod obniżonym ciśnieniem do stałej wagi, a następnie przechowywałam w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

Bromek sodu, NaBr , (Fluka, $>99,5\%$) suszyłam w 100°C w pod obniżonym ciśnieniem do stałej wagi, a następnie przechowywałam w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

4.2. Przygotowanie roztworów

4.2.1. Roztwory do pomiarów spektroskopowych

Rozpuszczalniki dwuskładnikowe

Mieszanki metanolu z formamidem i *N*-metyloformamidem przygotowałam przez zważenie odpowiednich ilości rozpuszczalników z dokładnością $1 \cdot 10^{-4}$ g. W celu wyznaczenia stężenia objętościowego obu składników dokonałam pomiaru gęstości roztworów różniących się wartością ułamka molowego metanolu o około 0,1 a w poniższych wzorach wykorzystałam wartości gęstości obliczone z prostych regresji:

$$c_{FA/NMF} = \frac{m_{FA/NMF} \cdot d}{M_{FA/NMF} \cdot (m_{FA/NMF} + m_{MeOH})} \quad (22)$$

$$c_{MeOH} = \frac{m_{MeOH} \cdot d}{M_{MeOH} \cdot (m_{FA/NMF} + m_{MeOH})} \quad (23)$$

gdzie $m_{FA/NMF}$ i m_{MeOH} oznaczają masy użytych rozpuszczalników, $M_{FA/NMF}$ i M_{MeOH} ich masy molowe, a d gęstość roztworu.

Stężenia i gęstości rozpuszczalników mieszanych FA–MeOH oraz NMF–MeOH, jak również proste regresji umieszczone są w załączniku nr 1.

Roztwory soli

Roztwory trifluorometanosulfonianu kobaltu(II) w mieszaninach FA–MeOH i NMF–MeOH sporządziłam wagowo z dokładnością $1 \cdot 10^{-5}$ g (sól) oraz $1 \cdot 10^{-4}$ g (przygotowany uprzednio rozpuszczalnik).

Stężenia i gęstości roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ –FA–MeOH i $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ –NMF–MeOH, jak również proste regresji umieszczone są w załączniku nr 2.

4.2.2. Roztwory do pomiarów kalorymetrycznych

Roztwory do pomiarów kalorymetrycznych przygotowałam przez zważenie odpowiednich ilości $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ oraz soli biorących udział w założeniu TPTB (tabela 4.1) do naczynka teflonowego z dokładnością $1 \cdot 10^{-5}$ g oraz około 120 ml NMF i MeOH do naczynia szklanego z dokładnością $1 \cdot 10^{-2}$ g w ilościach zależnych od założonego ułamka molowego metanolu. Pomiaru entalpii rozpuszczania wykonałam w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego.

Odrębną grupę stanowiły pomiary różniczkowych ciepł rozpuszczania NMF i MeOH w rozpuszczalniku dwuskładnikowym NMF–MeOH. W tym celu w naczyniu szklanym umieszczałam mieszaninę o założonym ułamku molowym, natomiast w naczynku teflonowym umieszczałam odpowiedni rozpuszczalnik w takiej ilości, aby nie zmieniał on znacząco składu mieszaniny (ok. 0,5 g).

Tabela 4.1. Naważki oraz końcowe stężenia soli w pomiarach kalorymetrycznych

sól	naważka (g)	stężenie ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ r-ru)
$\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	0,018 – 0,022	0,0004 – 0,0006
NaCF_3SO_3	0,017 – 0,023	0,0010 – 0,0013
Ph_4BNa	0,022 – 0,047	0,0007 – 0,0014
Ph_4PBr	0,036 – 0,080	0,0009 – 0,0016
NaBr	0,035 – 0,056	0,0030 – 0,0060

Wszystkie manipulacje z solami i rozpuszczalnikami wykonywałam w komorze osuszonej żelem krzemionkowym.

4.3. Aparatura pomiarowa

4.3.1. Pomiary spektroskopowe

Widma oscylacyjne zmierzyłam przy użyciu spektrometru FTIR firmy Nicolet, model 8700, z przystawką HATR. Rozdzielczość widm wynosiła 4 cm^{-1} , każde widmo było uśrednieniem 128 niezależnych skanów. Komora aparatu była przedmuchiwana azotem w celu wyeliminowania CO_2 i pary wodnej, które mają

ogromny wpływ na kształt widma. Kuweta pomiarowa zawierała kryształ germanu umieszczony w obudowie, przez którą przepływała termostatowana woda. Temperatura podczas pomiarów wynosiła $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Widma mierzone były techniką ATR (Attenuated Total Reflection), stosowaną do próbek silnie absorbujących promieniowanie. Jest to technika osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia. Głównym elementem przystawki HATR jest pryzmat charakteryzujący się wysokim współczynnikiem załamania światła, w moim przypadku był to kryształ germanu (liczba odbić = 6). Aby widma wykonane powyższą techniką były porównywalne z widmami wykonanymi techniką transmisyjną, należało zastosować korekcję ATR. Korekcja ta uwzględnia zależność głębokości penetracji promieniowania od liczby falowej, przesunięcie pasm w kierunku niższych liczb falowych, jak również odchylenia od prawa Beera. W celu przeprowadzenia korekcji ATR zmierzyłam współczynniki załamania światła badanych roztworów.

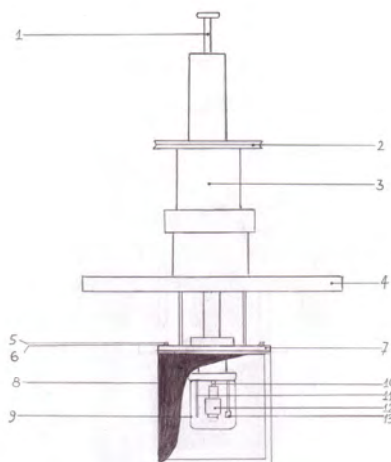
4.3.2. Pomiary kalorymetryczne

Entalpie rozpuszczania poszczególnych soli w mieszaninie NMF–MeOH w całym zakresie jej składu wykonałam za pomocą kalorymetru diatermicznego, zaprojektowanego przez Męcika (rysunek 4). Kalorymetr umieszczony był w łaźni wodnej i poprzez pasek klinowy połączony z silnikiem napędzającym wał mieszadła, wewnątrz którego znajdował się szklany tłuczek. Naczynko teflonowe o pojemności 1 cm^3 , zamknięte z obu stron szklanymi szybkami, zawierające zważoną substancję rozpuszczoną było przykręcane do wału mieszadła, natomiast naczynko szklane z rozpuszczalnikiem było przykręcane do kalorymetru w sposób przedstawiony na rysunku. Temperatura podczas pomiaru była rejestrowana z dokładnością $5 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$ przez czujnik kwarcowy, w dwudziestosekundowych odstępach czasu.

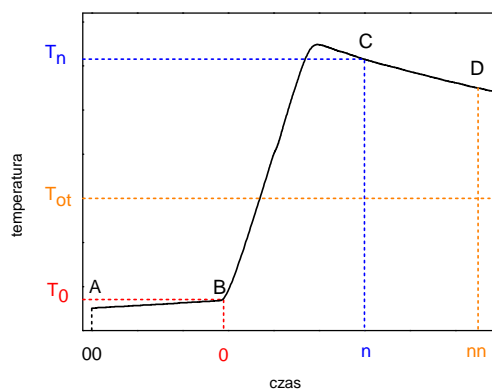
Gdy zmiany temperatury w kalorymetrze stawały się ustabilizowane, wówczas za pomocą tłuczka zbijałam szybki zamykające naczynko teflonowe, uwalniając stałą substancję do naczynia z rozpuszczalnikiem. Okres początkowy pomiaru wynosił 30 dwudziestosekundowych odstępów czasu, okres główny i końcowy łącznie 70 odstępów. Po każdym pomiarze przeprowadzałam kalibrowanie kalorymetru za

pomocą grzałki umieszczonej w naczyniu szklanym. Natężenie prądu i czas przepływu były dobrane tak, aby przyrosty temperatury podczas kalibrowania i reakcji były porównywalne. Typowy bieg kalorymetru przedstawia rysunek 5.

Rysunek 4. Schemat budowy kalorymetru: 1-tłuczek, 2-pasek klinowy, 3-korpus, 4-pokrywa, 5-śruba, 6-nakładka, 7-pokrywa, 8-naczynie metalowe, 9-naczynie szklane, 10-element obrotowy, 11-grzałka, 12-naczyńko teflonowe, 13-czujnik kwarcowy.



Rysunek 5. Bieg kalorymetru.



W punkcie (00) temperatura reagentów jest niższa od temperatury otoczenia (T_{ot}), stąd następuje przepływ ciepła z otoczenia do kalorymetru, co prowadzi do wzrostu temperatury na odcinku AB (okres początkowy). Punkt (0) oznacza początek reakcji (zmieszanie reagentów) lub początek przepływu prądu przez grzałkę

(w przypadku kalibracji). Wydzielone ciepło powoduje wzrost temperatury wewnątrz kalorymetru, co przedstawia odcinek BC (okres główny). Gdy temperatura przekroczy temperaturę otoczenia, następuje wówczas przepływ ciepła od kalorymetru do otoczenia, co przedstawia spadek temperatury na odcinku CD (okres końcowy). Punkt, od którego bieg temperatury staje się liniowy, oznacza początek okresu końcowego (n).

Praca kalorymetru była sterowana za pomocą programu komputerowego, który ponadto obliczał następujące wielkości:

q – ciepło wymieniane podczas pomiaru

K – stała kalorymetru

ΔT_R , ΔT_K – różnica temperatury kalorymetru przed i po procesie (reakcja, kalibracja),
uwzględniająca poprawkę na wymianę ciepła z otoczeniem (Σv)

$\Delta_s H$ – ciepło przeliczone na 1 mol soli.

Obliczenia wymagały wprowadzenia następujących parametrów:

I – natężenie prądu płynącego przez grzałkę podczas reakcji kalibracji

R – opór grzałki

M – masa molowa soli

m – naważka soli

Powyższe wielkości obliczane były z następujących wzorów:

$$q = K \cdot \Delta T_R$$

$$\Delta T = T_n - T_0 + \Sigma v$$

$$\Sigma v = n \cdot v_0 + \frac{V_n - V_0}{T'_n - T'_0} \left(\sum_{i=1}^{n-1} T_i + \frac{T_0 + T_n}{2} - nT'_0 \right) \quad (24)$$

$$K = \frac{I^2 R \tau}{\Delta T_K}$$

$$\Delta_s H = q \cdot \frac{M}{m}$$

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów sprawdziłam działanie termostatów. W tym celu rejestrowałam zmiany temperatury w termostatach, otrzymując następujące odczyty:

termostat I : $25,071 \pm 0,0008$ °C

termostat II : $25,074 \pm 0,0009$ °C

Temperatura mierzona była przez kilka godzin. Odczyty wykonywane były na podstawie 16 pomiarów w półminutowych odstępach czasu, zatem odchylenie standardowe średniej temperatury wynosiło $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ °C w termostacie I oraz $\pm 2,5 \cdot 10^{-4}$ °C w termostacie II.

W celu sprawdzenia poprawnego działania kalorymetrów oraz sposobu wykonywania pomiarów zmierzyłam entalpie rozpuszczania około 0,5 g tris(hydroksymetylo)-aminometanu (TRIS) w 100 g 0,1 molowego roztworu kwasu solnego, których wartości służą jako wzorzec pomiarów kalorymetrycznych. Wartość średnia uzyskanych przez mnie pięciu pomiarów wynosiła $-29,677 \pm 0,017$ kJ·mol⁻¹ i była bliska wartości literaturowej wynoszącej $-29,723$ kJ·mol⁻¹ [193].

4.3.3. Pomiary pomocnicze

Gęstość mierzona była aparatem Anton Paar DMA 5000 z dokładnością $5 \cdot 10^{-5}$ g·cm⁻³ w temperaturze $25,0 \pm 0,001$ °C.

Współczynniki załamania światła mierzone były refraktometrem SL6 z dokładnością $1 \cdot 10^{-4}$. Pomiary wykonywane były w pomieszczeniu termostatowanym w temperaturze około 25 °C.

4.4. Obliczenia kwantowomechaniczne

Do obliczeń kwantowomechanicznych zastosowałam pakiet Gaussian 03 [194]. Obliczenia kompleksów w fazie gazowej wykonałam w ramach teorii funkcyjna gęstości (DFT – Density Functional Theory), z użyciem hybrydowego funkcyjna korelacyjno-wymiennego B3LYP oraz standardowej bazy Pople'a 6-311++G(d,p). W celu przygotowania wejściowych struktur badanych kompleksów, jak również pojedynczych cząsteczek, zastosowałam pakiet HyperChem 6.0 (Hypercube, Inc., Gainesville, FL). Programu tego używałam także do wizualizacji otrzymanych wyników. Budowanie kompleksów rozpocząłam od zoptymalizowania struktur pojedynczych cząsteczek, do których dodawałam kolejną cząsteczkę. Taka

zoptymalizowana struktura złożona z dwóch cząsteczek stanowiła podstawę do dodania kolejnej cząsteczki.

Optymalizacja geometrii prowadzona była z zastosowaniem ścisłego kryterium zbieżności (*Tight*). W celu przyspieszenia zbieżności zastosowałam algorytm GDIIS. W obliczeniach DFT zastosowałam siatkę całkowania o powiększonej liczbie węzłów (*UltraFine*).

W celu przybliżenia sytuacji, jaka ma miejsce w ciekłym rozpuszczalniku, izolowane struktury poddałam optymalizacji w fazie ciekłej z zastosowaniem modelu polaryzowalnego kontinuum (PCM – Polarizable Continuum Model). Model ten uwzględnia między innymi stałą dielektryczną, gęstość oraz promień cząsteczki rozpuszczalnika, z którego zbudowana jest wnęka.

Obliczenia wykonałam za pomocą komputerów Centrum Informatycznego Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (TASK), przy wykorzystaniu klasterów *Holk* i *Galeon*.

4.5. Programy komputerowe

Zmierzone widma oscylacyjne poddałam korekcji ATR za pomocą programu Omnic 6.2. Pozostałe opracowania widm wykonałam stosując program GRAMS/32 4,0 (Galactic Industries Corporation, Salem) oraz z współpracujący z nim program RAZOR (Spektrum Square Associates, Ithaca). Analizę faktorową przeprowadził prof. dr hab. inż. Janusz Stangret przy pomocy programu Factor Analysis Toolbox, działającego we współpracy z programem MATLAB (The Matworks, Inc.Natick.). Analizę metodą widm różnicowych wykonałam przy użyciu programów GRAMS/32 4,0 oraz RAZOR.

Obliczenia wykonywałam przy użyciu programu Microsoft Excel 2000 (Microsoft Corporation, Redmont, USA), natomiast wykresy za pomocą programu Microcal Origin 6.0 (Microcal Software, Inc. Northampton, USA). Struktury kompleksów uzyskałam za pomocą programu HyperChem 6.0 (Hypercube, Inc., Gainessville, FL).

5. Struktura rozpuszczalników mieszanych

5.1. Badania układu *N*-metyloformamid – metanol na podstawie widm FTIR *

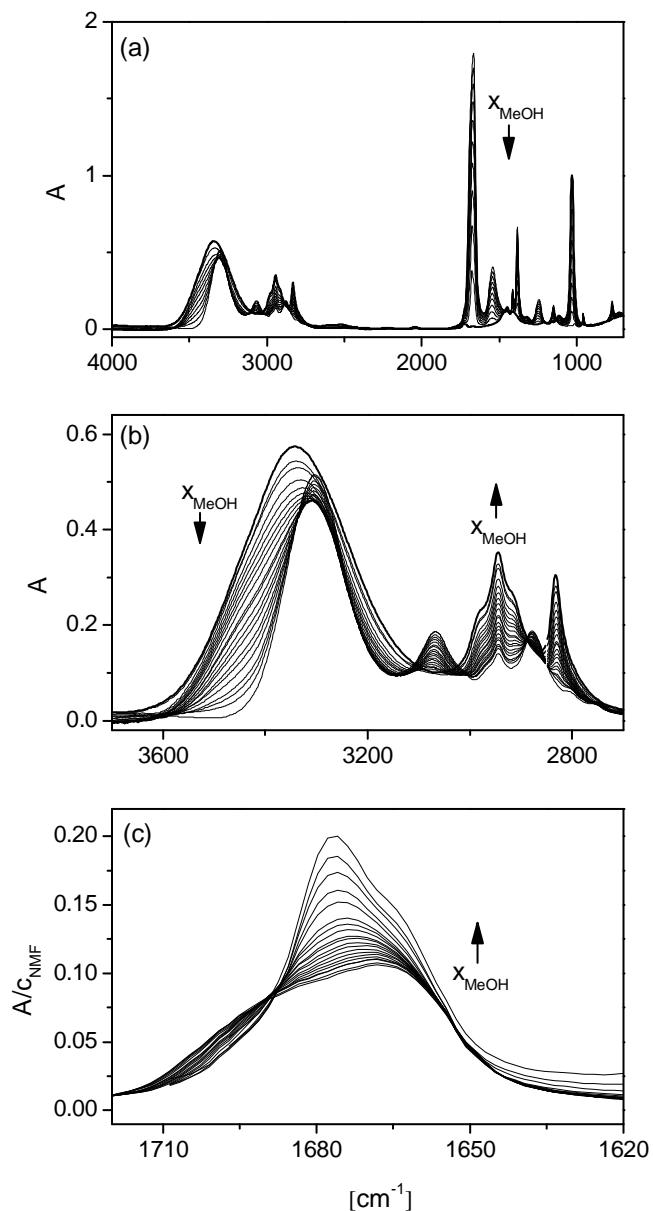
5.1.1. Opracowanie widm

Opracowanie widm w pierwszej kolejności polegało na zastosowaniu korekcji ATR, przez wprowadzenie współczynnika załamania światła odpowiedniego roztworu. Miało to na celu usunięcie czynników wpływających na jakość widma ATR, takich jak zależność głębokości penetracji próbki przez wiązkę promieniowania IR od liczby falowej czy też przesunięcie pasm w kierunku niższych liczb falowych, spowodowane dyspersją współczynnika załamania światła. Następnie zastosowałam korekcję atmosferyczną w celu odjęcia sygnałów pochodzących od CO₂ i pary wodnej. Ostatnim krokiem było wyrównanie wszystkich widm do wspólnej linii bazowej przez odjęcie lub dodanie odpowiedniej wartości skalującej.

Otrzymane w ten sposób widma mieszaniny NMF–MeOH w skali absorbancji, *A*, zostały przedstawione na rysunku 6a w całym mierzonym zakresie (4000–700 cm⁻¹), a na rysunku 6b w zakresie 3700–2700 cm⁻¹, który odpowiada absorpcji grup OH i CH₃ metanolu oraz grup NH, CH i CH₃ amidu [195,196]. Jak widać, pasma tych grup nakładają się, co uniemożliwia wykorzystanie ich do oddzielnej analizy (chodzi tu zwłaszcza o pasmo grupy OH, biorącej bezpośredni udział w oddziaływaniach międzycząsteczkowych). Natomiast dobrze wyodrębnione jest pasmo grupy karbonylowej, odpowiadające drganiu rozciągającemu C–O, leżące w zakresie 1720–1620 cm⁻¹. Pasma to przedstawiłam na rysunku 6c w postaci widma amidu w mieszaninie, tj. w skali *A*/*c*_{NMF}. Pozostałe pasma, leżące w zakresie 1600–1100 cm⁻¹, odpowiadają drganiom zginającym NH i CH oraz rozciągającym CN amidu, a pasmo leżące ok. 1000 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym CO metanolu.

* Omówienie badań spektroskopowych rozpoczęłam od układu, w którym stopień skomplikowania analizy faktorowej widm FTIR był mniejszy.

Rysunek 6. Widma FTIR roztworów NMF–MeOH w całym zakresie składu mieszaniny. (a) Widmo w skali absorbancji. (b) Pasma $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$ w skali absorbancji. (c) Pasmo $\nu(\text{CO})$ NMF w skali A/c_{NMF} . Strzałki oznaczają wzrost zawartości metanolu.



5.1.2. Analiza faktorowa

Analiza faktorowa została przeprowadzona w odniesieniu do widm w skali absorpcji w zakresie 4000–700 cm^{-1} oraz osobno do pasma drgań grupy karbonylowej. W pierwszym przypadku liczba faktorów wyznaczonych metodą PFA wynosi trzy, co wskazuje na obecność trzech indywiduów absorbujących w mieszaninie NMF–MeOH. Uzyskane metodą WFA profile stężeniowe tych indywiduów w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego zostały przedstawione na rysunku 7a.

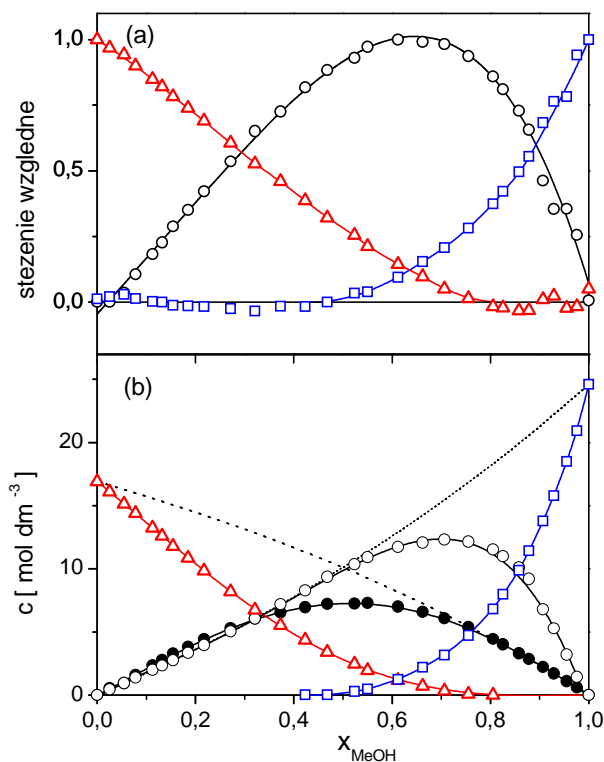
Ponieważ dwa z trzech profilów stężeniowych osiągają wartość 1 (maksymalną) przy ułamkach molowych metanolu wynoszących 0 oraz 1, odpowiadające im indywidua muszą być odpowiednio czystym *N*-metyloformamidem (NMF typu *bulk*) oraz czystym metanolem (MeOH typu *bulk*). Indywiduum z maksimum występowania przy $x_{\text{MeOH}} \approx 0,64$ odpowiada kompleksowi molekularnemu NMF z MeOH.

Wartości profilów stężeniowych czystych rozpuszczalników pomnożyłam przez całkowite stężenie odpowiedniego składnika w mieszaninie, otrzymując w ten sposób stężenia NMF typu *bulk* i MeOH typu *bulk* w roztworach o różnych składach. Różnice pomiędzy całkowitymi stężeniami NMF i MeOH a stężeniami formy *bulk* stanowią stężenia NMF i MeOH w kompleksie. Uzyskane wyniki przedstawiłam na rysunku 7b.

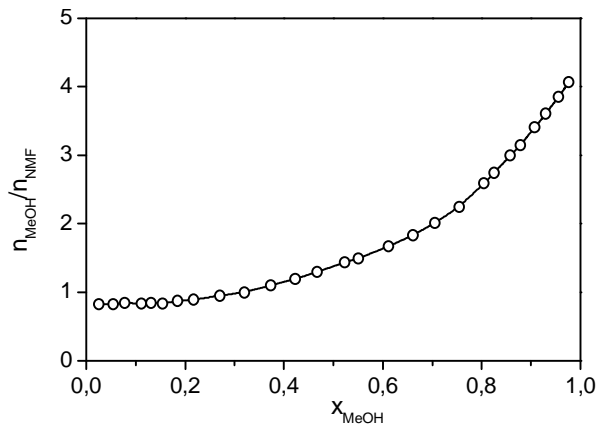
Stężenia *N*-metyloformamidu i metanolu w kompleksie posłużyły mi następnie do wyznaczenia średniego składu kompleksu molekularnego w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 8.

Jak widać, średni skład kompleksu $(\text{NMF})_m(\text{MeOH})_n$ zmienia się w granicach od około 0,8 do około 4 wraz ze wzrostem zawartości metanolu w mieszaninie. W zakresie do $x_{\text{MeOH}} = 0,4$ stosunek $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NMF}}$ jest bliski 1, co wskazuje na duży udział kompleksu 1:1. Wartość stosunku przy najniższych zawartościach metanolu sugeruje również obecność kompleksu, w którym na jedną cząsteczkę metanolu przypadają dwie cząsteczki NMF. Natomiast wraz ze wzrostem zawartości metanolu w mieszaninie pojawiają się kompleksy, w których na jedną cząsteczkę NMF przypadają dwie do czterech cząsteczek metanolu.

Rysunek 7. Analiza faktorowa widm FTIR w skali absorbancji ($4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$). (a) Względne stężenia różnych indywiduów w zależności od ułamka molowego metanolu: NMF niezwiązany z MeOH (Δ); MeOH niezwiązany z NMF (\square); kompleks NMF i MeOH (\circ). (b) Stężenia molowe: niezwiązanego NMF (Δ); niezwiązanego MeOH (\square); NMF w kompleksie z MeOH (\bullet); MeOH w kompleksie z NMF (\circ); całkowite stężenie odpowiednio NMF (---) i MeOH (\cdots).

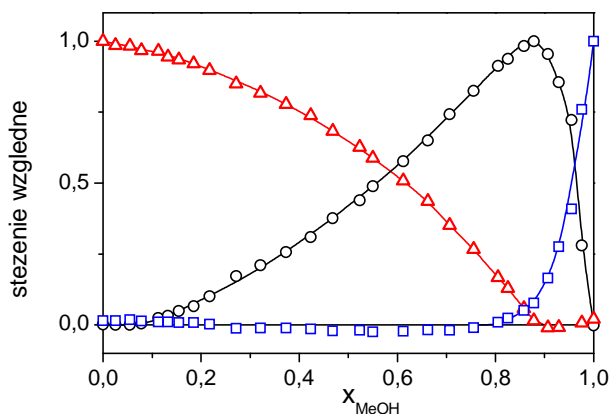


Rysunek 8. Stosunek liczby cząsteczek MeOH i NMF w kompleksie w zależności od ułamka molowego metanolu w mieszaninie.



Wynikiem analizy faktorowej, zastosowanej do pasma drgań grupy karbonylowej, są profile stężeniowe przedstawione na rysunku 9, które odzwierciedlają trzy otoczenia grupy CO. Na podstawie położenia ich maksimum można stwierdzić, że są to: niezaburzony NMF (*bulk*), NMF w kompleksie z MeOH oraz, w zakresie wysokiej zawartości metanolu, NMF oddziałujący z MeOH typu *bulk* w sposób inny niż przez wiązania wodorowe (niespecyficznie).

Rysunek 9. Analiza faktorowa widm FTIR w zakresie drgań grupy CO ($1720\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$). Względne stężenia różnych indywiduów w zależności od ułamka molowego metanolu: NMF niezwiązany z MeOH (Δ); NMF w kompleksie z MeOH (\circ); NMF oddziałujący niespecyficznie z MeOH typu *bulk* (\square).



Położenie maksimum kompleksu NMF z MeOH odpowiada wyższemu ułankowi molowemu metanolu w porównaniu z wynikiem uzyskanym z analizy faktorowej przeprowadzonej dla całego widma (odpowiednio 0,88 i 0,64). Można to wytłumaczyć wzrostem udziału oddziaływań cząsteczek NMF poprzez grupę karbonylową wraz ze wzrostem zawartości metanolu w mieszaninie. Z kolei NMF oddziałujący niespecyficznie z MeOH, ujawniony w analizie pasma grupy karbonylowej, nie został wykryty na podstawie analizy całego widma. Przypuszczalnie powodem jest bardzo niskie stężenie tej formy, wynikające z faktu, że występuje ona w zakresie niskiej zawartości amidu w mieszaninie.

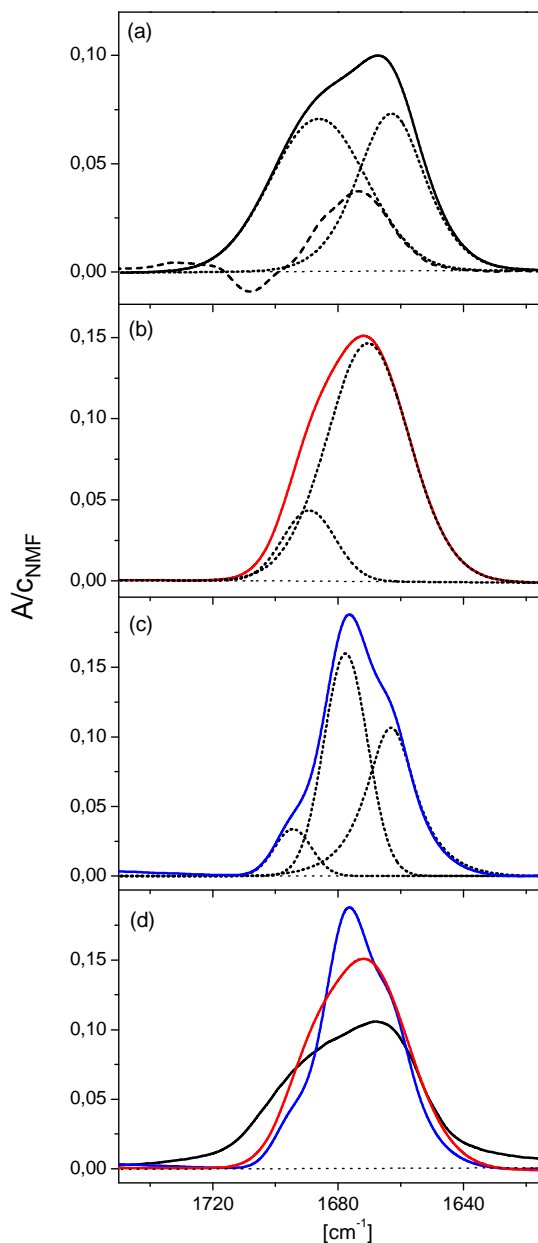
5.1.3. Metoda widm różnicowych

Metodę widm różnicowych zastosowałam do pasma CO w zakresie wysokiej zawartości *N*-metyloformamidu. Na rysunku 10a przedstawione zostało widmo NMF *bulk* rozłożone na składowe analityczne oraz pochodna widma przy molalności metanolu równej zero, uzyskana przez aproksymację widm eksperymentalnych w zakresie $0 \leq x_{\text{MeOH}} \leq 0,3$ (za pomocą równania trzeciego stopnia, $R^2 > 0,999$). Położenie maksimum pasma CO pochodzącego od NMF *bulk* wynosi 1668 cm^{-1} , a położenia składowych analitycznych wynoszą odpowiednio: 1663 cm^{-1} i 1685 cm^{-1} .

Widmo NMF zaburzone przez składnik będący w niedomiarze, w tym przypadku metanol, zostało obliczone na podstawie równania 18 i przedstawione na rysunku 10b. Można je rozłożyć na dwie składowe (1671 cm^{-1} i 1691 cm^{-1}), co wskazuje na obecność dwóch indywiduów oddziałujących z cząsteczką metanolu, różniących się polaryzacją wiązania CO. Średnia liczba cząsteczek NMF zaburzonych przez jedną cząsteczkę MeOH, uzyskana w procedurze wyznaczania widma zaburzonego, wynosi 0,55.

Na rysunku 10c zostało przedstawione widmo NMF ekstrapolowane do $x_{\text{MeOH}} = 1$. Ekstrapolację przeprowadziłam w zakresie $0,55 \leq x_{\text{MeOH}} \leq 0,95$ za pomocą równania trzeciego stopnia ($R^2 > 0,999$). Położenie maksimum tego widma występuje przy 1676 cm^{-1} , a położenie jego składowych przy 1664 cm^{-1} , 1678 cm^{-1} i 1694 cm^{-1} . Widmo zaburzone różni się położeniem i kształtem zarówno od widma NMF *bulk*, jak i widma NMF ekstrapolowanego do $x_{\text{MeOH}} = 1$ (rysunek 10d). Jest ono przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości w porównaniu z widmem NMF *bulk*, co sugeruje, że średnie oddziaływania cząsteczek NMF przez grupę karbonylową z cząsteczkami MeOH są słabsze niż z cząsteczkami NMF.

Rysunek 10. Metoda widm różnicowych zastosowana do pasma $\nu(\text{CO})$ w zakresie wysokiej zawartości *N*-metyloformamidu w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH. (a) Rozkład widma NMF bulk oraz pochodna ($\partial\varepsilon/\partial m$) przy molalności MeOH równej zero (---). (b) Rozkład widma zaburzonego. (c) Rozkład widma NMF ekstrapolowanego do $x_{\text{MeOH}} = 1$. (d) Porównanie kształtu pasm: NMF zaburzony przez MeOH (—), NMF ekstrapolowany do $x_{\text{MeOH}} = 1$ (—), czysty NMF (—).



5.2. Badania układu formamid – metanol na podstawie widm FTIR

5.2.1. Opracowanie widm

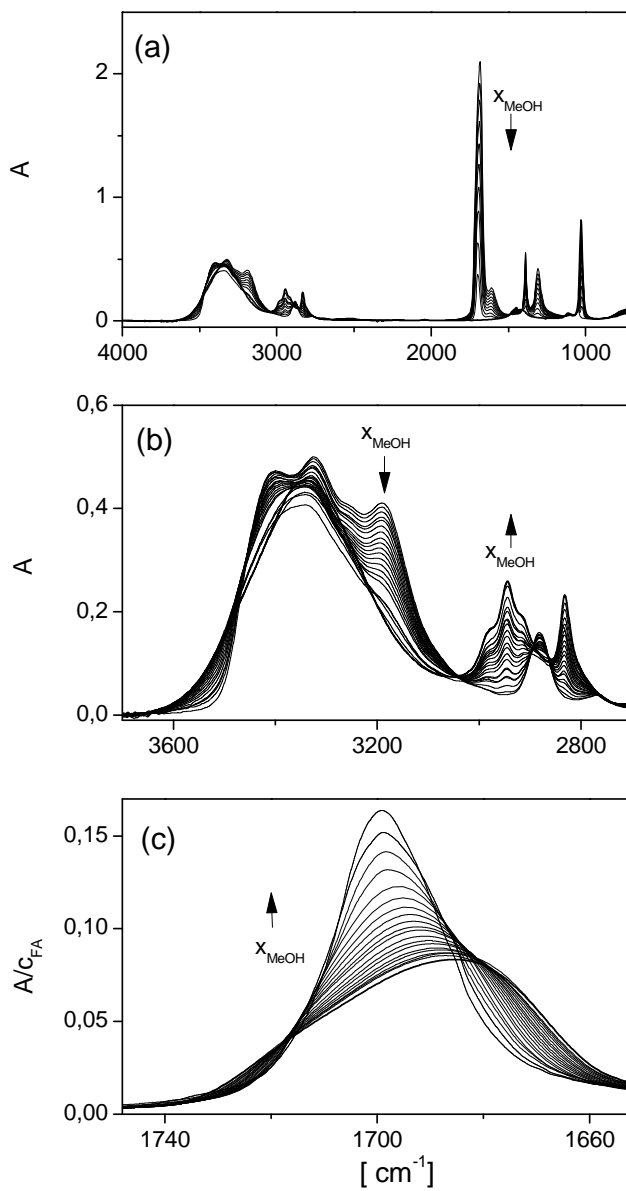
Wstępne opracowanie widm było identyczne jak w przypadku widm rozpuszczalnika dwuskładnikowego NMF–MeOH (p. 4.1.1.). Na rysunku 11a przedstawiłam widma mieszaniny FA–MeOH w skali absorbancji w zakresie 4000–700 cm^{-1} , a na rysunku 11b w zakresie absorpcji grup OH i CH₃ metanolu oraz NH₂ i CH formamidu. Pasma tych grup nakładają się podobnie jak w poprzednim układzie, co uniemożliwia oddzielną analizę drgania OH metanolu. Pasma drgania rozciągającego grupy CO wyodrębniłam w skali A/c_{FA} , w zakresie 1750–1650 cm^{-1} (rysunek 11c). Pozostałe pasma, leżące w zakresie 1650–1100 cm^{-1} , odpowiadają drganiom zginającym NH i CH i rozciągającym CN formamidu, a pasmo leżące ok. 1000 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym CO metanolu [79,181,182]. Do analizy faktorowej wykorzystałam, jak poprzednio, całe widmo oraz pasmo grupy CO, które zanalizowałam również metodą widm różnicowych.

5.2.2. Analiza faktorowa

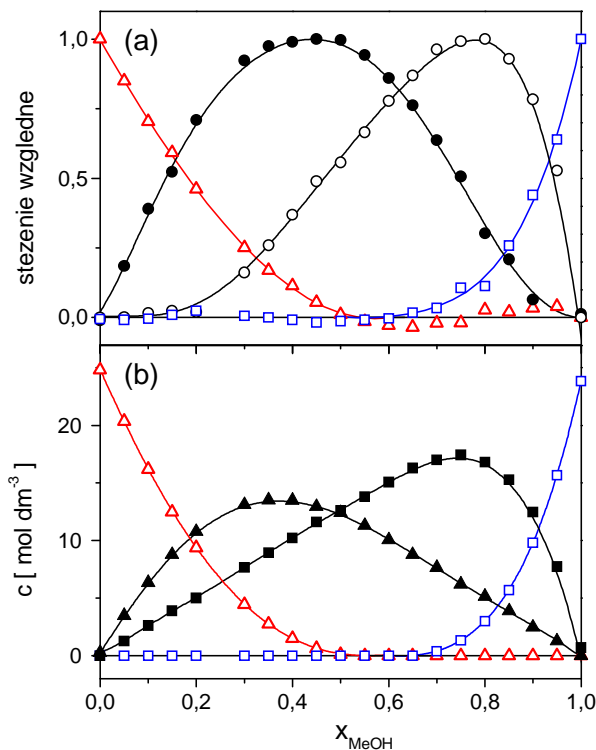
Analiza faktorowa została przeprowadzona w odniesieniu do widm w skali absorbancji w zakresie 4000–700 cm^{-1} . Liczba wyznaczonych metodą PFA faktorów wynosiła cztery, co wskazuje na obecność czterech indywiduów absorbujących w roztworach. Dzięki metodzie WFA uzyskano profile stężeniowe tych indywiduów w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego, przedstawione na rysunku 12a.

Na podstawie uzyskanych wyników mogłam jednoznacznie stwierdzić, że w zakresie dużej zawartości formamidu występuje FA typu *bulk*, w zakresie bogatym w metanol występuje MeOH typu *bulk*, a przy składach pośrednich znajdują się dwa kompleksy molekularne FA z MeOH, o maksymalnych stężeniach przy x_{MeOH} wynoszącym około 0,45 oraz 0,77. Korzystając z profilów stężeniowych w sposób analogiczny jak w układzie NMF–MeOH, obliczyłam stężenia rozpuszczalników typu *bulk* oraz stężenia każdego ze składników w obu kompleksach łącznie. Wyniki przedstawiłam na rysunku 12b.

Rysunek 11. Widmo FTIR mieszaniny FA–MeOH w całym zakresie składu mieszaniny. (a) Widmo w skali absorbancji. (b) Pasma $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH})$ i $\nu(\text{CH})$ w skali absorbancji. (c) Pasmo $\nu(\text{CO})$ FA w skali A/c_{FA} . Strzałki oznaczają wzrost zawartości metanolu.



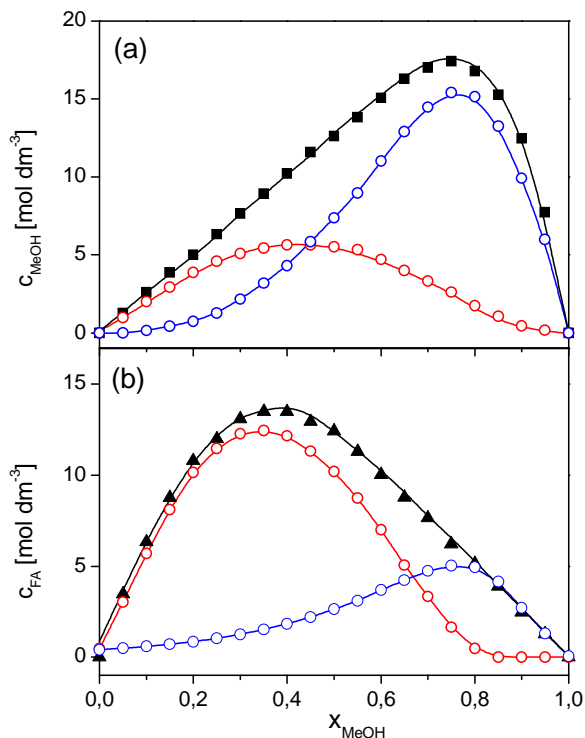
Rysunek 12. Analiza faktorowa widm FTIR w skali absorbancji ($4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$). (a) Względne stężenia różnych indywiduów w zależności od ułamka molowego metanolu: FA niezwiązany z MeOH (Δ); MeOH niezwiązany z FA (\square); kompleksy FA i MeOH: pierwszy kompleks (\bullet) i drugi kompleks (\circ). (b) Stężenia molowe: niezwiązanego FA (Δ); niezwiązanego MeOH (\square); FA w kompleksach z MeOH (\blacktriangle); MeOH w kompleksach z FA (\blacksquare).



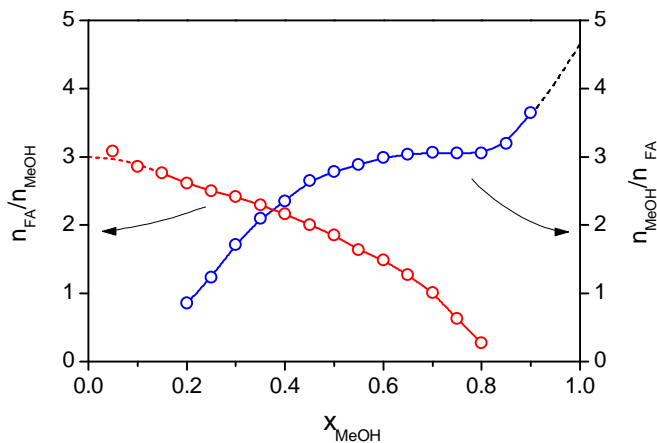
Oddzielny problem stanowiło wyznaczenie stężeń FA i MeOH w poszczególnych kompleksach. Aby go rozwiązać założyłam, że profile stężeniowe FA i MeOH w danym kompleksie charakteryzują się podobnym położeniem, szerokością i kształtem, jak profil tego kompleksu. Po narzuceniu powyższych warunków w programie Grams, uzyskałam wyniki przedstawione na rysunku 13.

Stężenia formamidu i metanolu w poszczególnych kompleksach posłużyły następnie do wyznaczenia średniego składu tych kompleksów w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego. Skład kompleksu pierwszego został przedstawiony jako liczba cząsteczek formamidu związanych z jedną cząsteczką metanolu, a skład kompleksu drugiego jako liczba cząsteczek metanolu przypadająca na jedną cząsteczkę formamidu. Wyniki przedstawiałam na rysunku 14.

Rysunek 13. Molowe stężenia MeOH i FA w poszczególnych kompleksach w funkcji ułamka molowego metanolu. (a) MeOH w kompleksie z FA (■); MeOH w pierwszym kompleksie (○); MeOH w drugim kompleksie (○). (b) FA w kompleksie z MeOH (▲); FA w pierwszym kompleksie (○); FA w drugim kompleksie (○).



Rysunek 14. Stosunek liczby cząsteczek FA i MeOH w kompleksach w zależności od ułamka molowego metanolu w mieszaninie: $n_{\text{FA}} / n_{\text{MeOH}}$ w pierwszym kompleksie (○); $n_{\text{MeOH}} / n_{\text{FA}}$ w drugim kompleksie (○).



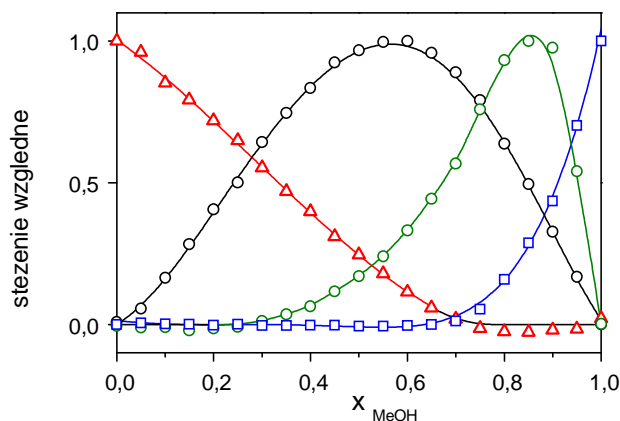
W przypadku pierwszego kompleksu stosunek $n_{\text{FA}}/n_{\text{MeOH}}$ wynosi około 3 przy najniższej zawartości metanolu w mieszaninie, co odpowiada maksymalnej liczbie wiązań wodorowych, które może utworzyć cząsteczka metanolu. Ze wzrostem zawartości metanolu w mieszaninie stosunek $n_{\text{FA}}/n_{\text{MeOH}}$ maleje i wynosi 2 przy $x_{\text{MeOH}} = 0,45$, przy którym stężenie kompleksu jest maksymalne. Taki skład kompleksu wiąże się z typową zdolnością cząsteczki metanolu do tworzenia dwóch wiązań wodorowych. Dalszy przebieg zależności $n_{\text{FA}}/n_{\text{MeOH}}$ sugeruje obecność połączenia o składzie $(\text{FA})_1(\text{MeOH})_1$ w mieszaninie o wysokiej zawartości metanolu.

W przypadku kompleksu drugiego, o maksymalnym stężeniu przy $x_{\text{MeOH}} = 0,77$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{FA}}$ wynosi 3, co odpowiada strukturze, w której jedna cząsteczka formamidu wiąże trzy cząsteczki metanolu. Jest to zgodne z najbardziej typową zdolnością cząsteczki formamidu do tworzenia trzech wiązań wodorowych. Wraz ze spadkiem zawartości metanolu w mieszaninie stosunek cząsteczek metanolu do formamidu w kompleksie maleje do około 0,9 przy $x_{\text{MeOH}} = 0,2$. Na tej podstawie można przypuszczać, że połączenie $(\text{FA})_1(\text{MeOH})_1$ występuje w szerokim zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego. Natomiast w zakresie wysokiej zawartości metanolu stosunek $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{FA}}$ wzrasta powyżej 4, co może oznaczać obecność struktur, w których cząsteczka formamidu tworzy dwa wiązania wodorowe poprzez grupę karbonylową lub w których cząsteczka formamidu połączona jest z łańcuchem cząsteczek metanolu.

W krańcowych zakresach składu mieszaniny, tj. przy $x_{\text{MeOH}} > 0,8$ dla kompleksu pierwszego oraz przy $x_{\text{MeOH}} < 0,2$ dla kompleksu drugiego, dokładne wyznaczenie wartości $n_{\text{FA}}/n_{\text{MeOH}}$ oraz $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{FA}}$ nie jest możliwe ze względu na zbyt niskie stężenie samych kompleksów, jak i poszczególnych składników.

Wynikiem analizy faktorowej, zastosowanej do pasma drgań grupy karbonylowej, są profile stężeniowe przedstawione na rysunku 15, które odzwierciedlają cztery otoczenia grupy CO. Na podstawie położenia ich maksimum można stwierdzić, że są to: niezaburzony FA (*bulk*), FA oddziałujący z MeOH poprzez jedną parę elektronową na atomie tlenu grupy karbonylowej oraz FA oddziałujący z MeOH poprzez dwie pary elektronowe oraz FA oddziałujący z MeOH typu *bulk* w sposób inny niż przez wiązania wodorowe (niespecyficznie).

Rysunek 15. Analiza faktorowa widm FTIR w zakresie drgań grupy CO ($1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$). Względne stężenia różnych indywiduów w zależności od ułamka molowego metanolu: FA niezwiązany z MeOH (Δ); FA oddziałujący z MeOH poprzez jedną parę elektronów na atomie tlenu (\circ); FA oddziałujący z MeOH poprzez dwie pary elektronów na atomie tlenu (\odot); FA oddziałujący niespecyficznie z MeOH typu *bulk* (\square).



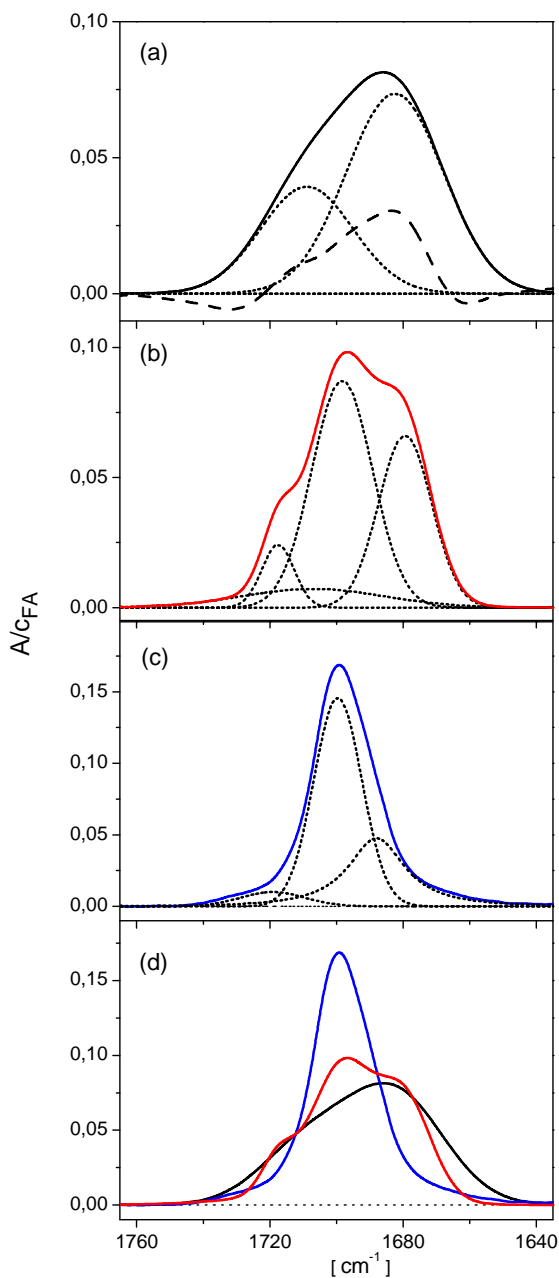
5.2.3. Metoda widm różnicowych

Metodę widm różnicowych zastosowałam do pasma CO w zakresie wysokiej zawartości formamidu. Na rysunku 16a przedstawiłam widmo FA *bulk* rozłożone na składowe analityczne oraz pochodną widma przy molalności metanolu równej zero, uzyskaną przez aproksymację widm eksperymentalnych w zakresie $0 \leq x_{\text{MeOH}} \leq 0,3$ (za pomocą równania trzeciego stopnia, $R^2 > 0,999$). Położenie maksimum pasma CO pochodzącego od FA *bulk* wynosi 1687 cm^{-1} , a położenia składowych analitycznych wynoszą: 1682 cm^{-1} oraz 1709 cm^{-1} .

Widmo FA zaburzone przez metanol przedstawione zostało na rysunku 16b. Można rozłożyć je na trzy składowe (1680 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} i 1718 cm^{-1}), odpowiadające obecności trzech indywiduów oddziałujących z cząsteczką metanolu. Średnia liczba cząsteczek FA zaburzonych przez jedną cząsteczkę MeOH wynosi 1,5.

Na rysunku 16c przedstawiłam widmo FA ekstrapolowane do $x_{\text{MeOH}} = 1$. Ekstrapolacja została przeprowadzona w zakresie $0,55 \leq x_{\text{MeOH}} \leq 0,95$ za pomocą równania trzeciego stopnia ($R^2 > 0,999$). Położenie maksimum tego widma występuje przy 1699 cm^{-1} , a położenia jego składowych analitycznych przy 1688 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} oraz 1719 cm^{-1} .

Rysunek 16. Metoda widm różnicowych zastosowana do pasma $\nu(\text{CO})$ w zakresie wysokiej zawartości formamidu w rozpuszczalniku mieszanym FA–MeOH. (a) Rozkład widma FA bulk oraz pochodna ($\partial\varepsilon/\partial m$) przy molalności MeOH równej zero (---). (b) Rozkład widma zaburzonego. (c) Rozkład widma FA ekstrapolowanego do $x_{\text{MeOH}} = 1$. (d) Porównanie kształtu pasm: FA zaburzony przez MeOH (—), FA ekstrapolowany do $x_{\text{MeOH}} = 1$ (—), czysty FA (—).

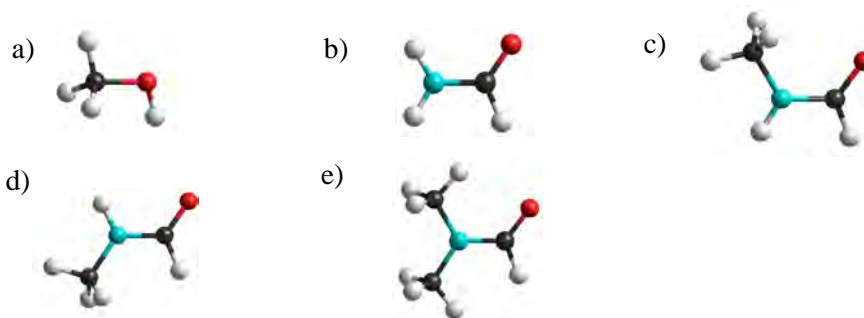


Widmo zaburzone różni się położeniem i kształtem zarówno od widma FA *bulk*, jak i widma FA ekstrapolowanego do $x_{\text{MeOH}} = 1$ (rysunek 16d). Widmo to jest przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości w porównaniu z widmem FA *bulk*, co wskazuje, że średnie oddziaływania FA–MeOH przez grupę karbonylową są słabsze niż oddziaływania pomiędzy cząsteczkami formamidu.

5.3. Obliczenia kwantowomechaniczne kompleksów molekularnych

W pierwszej kolejności dokonałam optymalizacji geometrii pojedynczych cząsteczek amidów oraz metanolu, które przedstawiłam na rysunku 17. Kolor czerwony oznacza atom tlenu, kolor czarny – atom węgla, kolor niebieski – atom azotu, kolor biały – atom wodoru.

Rysunek 17. Zoptymalizowane struktury cząsteczek: (a) metanolu; (b) formamidu; (c) *N*-metyloformamidu izomer *trans*; (d) izomer *cis*; (e) *N,N*-dimetyloformamidu.



Powyższe cząsteczki stanowiły podstawę do budowy struktur kompleksów o założonej stechiometrii. Postępowanie polegało na dodawaniu kolejnych cząsteczek amidu do pojedynczej cząsteczki metanolu lub na dodawaniu kolejnych cząsteczek metanolu do pojedynczej cząsteczki amidu z uwzględnieniem wszystkich możliwych połączeń między cząsteczkami. W celu dokonania porównań zbudowane zostały również kompleksy utworzone przez cząsteczki tego samego rodzaju: każdego z amidów oraz metanolu.

W wyniku obliczeń kwantowomechanicznych DFT uzyskałam następujące informacje o strukturach:

- 1) współrzędne położenia wszystkich atomów w danej strukturze, z których wyznaczyłam zoptymalizowane struktury kompleksów, określone przez długości i kierunki wiązań oraz kąty między cząsteczkami;
- 2) charakterystykę termodynamiczną poszczególnych struktur, w skład której wchodzi:
 - energia elektronowa wraz z energią drgań zerowych, E_0 (wartości ujemne)

- poprawki termiczne do energii, entalpii i entalpii swobodnej, uwzględniające energię translacyjną, rotacyjną i oscylacyjną w 298 K pod ciśnieniem 1 atm
- entropia w 298 K, S_{298} .

Poprawki termiczne zsumowane z energią elektronową (równą entalpii i entalpii swobodnej elektronów) dają odpowiednie funkcje w 298 K: E_{298} , H_{298} i G_{298} .

Na podstawie wartości funkcji termodynamicznych uzyskanych dla poszczególnych struktur obliczyłam zmiany tych funkcji towarzyszące powstawaniu kompleksów z cząsteczek, czyli energię, entalpię i entalpię swobodną oddziaływań. Energia oddziaływań, odniesiona do 0 K, została zdefiniowana jako różnica pomiędzy energią kompleksu a sumą energii poszczególnych cząsteczek:

$$\Delta E_0 = E_{\text{kompleksu}} - n_{NMF} E_{NMF} - n_{MeOH} E_{MeOH} \quad (25)$$

Analogicznie obliczyłam entalpię oddziaływań w 298 K:

$$\Delta H_{298} = H_{\text{kompleksu}} - n_{NMF} H_{NMF} - n_{MeOH} H_{MeOH} \quad (26)$$

Natomiast entalpię swobodną oddziaływań zdefiniowałam jako zmianę entalpii swobodnej zachodzącą w mieszaninie cząsteczek w wyniku powstawania kompleksu, tzn. po uwzględnieniu entropii mieszania cząsteczek składowych w liczbie odpowiadającej kompleksowi o danym składzie:

$$\Delta G_{298} = G_{\text{kompleksu}} - n_{NMF} G_{NMF} - n_{MeOH} G_{MeOH} + T\Delta S_{\text{mieszania}} \quad (27)$$

$$\Delta S_{\text{mieszania}} = -R(n_{NMF} \ln x_{NMF} + n_{MeOH} \ln x_{MeOH}) \quad (28)$$

Konsekwentnie entropię oddziaływań w kompleksie obliczyłam ze wzoru:

$$T\Delta S_{298} = T(S_{\text{kompleksu}} - n_{NMF} S_{NMF} - n_{MeOH} S_{MeOH}) - T\Delta S_{\text{mieszania}} \quad (29)$$

Między tak obliczonymi zmianami funkcji termodynamicznych zachodzi oczywista zależność:

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} \quad (30)$$

W celu zobrazowania sytuacji w fazie ciekłej, struktury kompleksów uzyskane w fazie gazowej poddałam ponownej optymalizacji, stosując model PCM do każdego z czystych rozpuszczalników. W wyniku otrzymałam geometrię poszczególnych struktur w fazie ciekłej oraz ich charakterystykę termodynamiczną. Wykorzystując tę ostatnią, obliczyłam zmiany funkcji termodynamicznych towarzyszące powstaniu kompleksów w fazie ciekłej. Całkowitą energię oddziaływań dla struktury

umieszczonej w ciekłym metanolu lub amidzie obliczyłam jako różnicę pomiędzy energią struktury w tym rozpuszczalniku a energią izolowanych cząsteczek składowych:

$$\Delta E_{0(\text{amid} / \text{MeOH})} = E_{\text{kompleksu}(\text{amid} / \text{MeOH})} - n_{\text{amid}} E_{\text{amid}} - n_{\text{MeOH}} E_{\text{MeOH}} \quad (31)$$

Analogicznie wyznaczyłam zmiany pozostałych funkcji termodynamicznych, uwzględniając w przypadku zmian entalpii swobodnej i entropii także entropię mieszania składników w fazie gazowej.

Obliczenia zoptymalizowanych struktur zostały uznane za prawidłowe, jeżeli nie występowały w nich ujemne częstości drgań normalnych, których obecność sugerowała, że struktura znajduje się w przejściowym, a nie rzeczywistym minimum energetycznym. Ujemne częstości pojedynczych drgań pojawiały się wyłącznie w strukturach zoptymalizowanych w fazie ciekłej.

W kolejnych rozdziałach przedstawiłam zoptymalizowane struktury oraz wartości funkcji termodynamicznych oddziaływań międzycząsteczkowych w kompleksach każdego z trzech amidów z metanolem w obu fazach. W celach porównawczych wyznaczyłam również charakterystykę kompleksów utworzonych przez cząsteczki tego samego rodzaju w każdym z czystych rozpuszczalników. We wszystkich układach zaobserwowałam oczywiste prawidłowości:

- 1) Wraz ze wzrostem liczby cząsteczek w kompleksie wartości E_0 stają się bardziej ujemne, co oznacza wzrost energii oddziaływań międzycząsteczkowych.
- 2) Kompleksy w fazie ciekłej charakteryzują się znacznie niższą energią w porównaniu z kompleksami izolowanymi, a w konsekwencji znacznie silniejszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które obejmują oprócz oddziaływań wewnątrz kompleksu również jego oddziaływania z wnęką rozpuszczalnika.

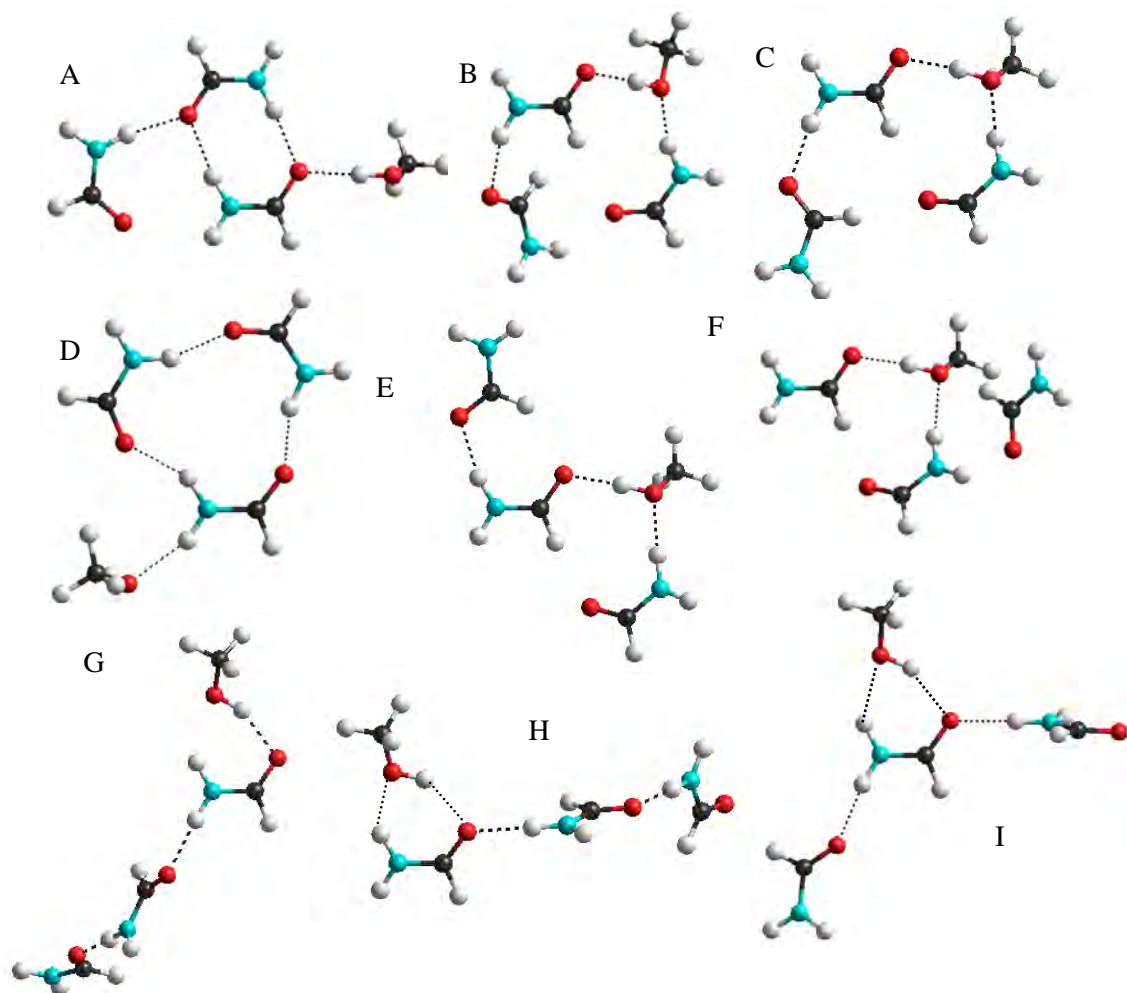
5.3.1. Kompleksy molekularne w układzie formamid – metanol

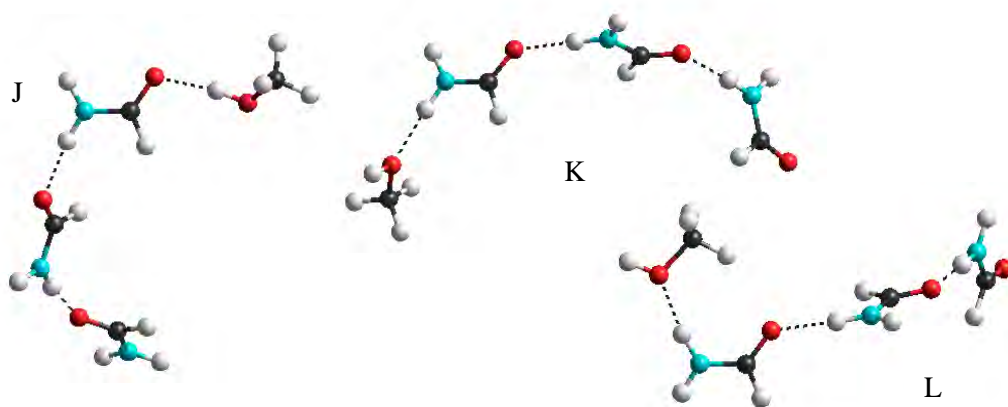
W optymalizacji geometrii izolowanych kompleksów $(\text{FA})_m(\text{MeOH})_n$ („w fazie gazowej”) uwzględniłam $m = 1-3$ oraz $n = 1-3$. Jak wynika z obliczeń, cząsteczka formamidu może utworzyć dwa wiązania wodorowe poprzez atom tlenu grupy

karbonylowej, które można określić jako równoległe i antyrównoległe względem wiązania formylowego C–H, oraz dwa poprzez atomy wodoru grupy NH₂, określane jako *cis* i *trans* względem wiązania C=O. To ostatnie rozróżnienie wskazuje na zahamowanie rotacji wokół wiązania C–N na skutek jego częściowo podwójnego charakteru.

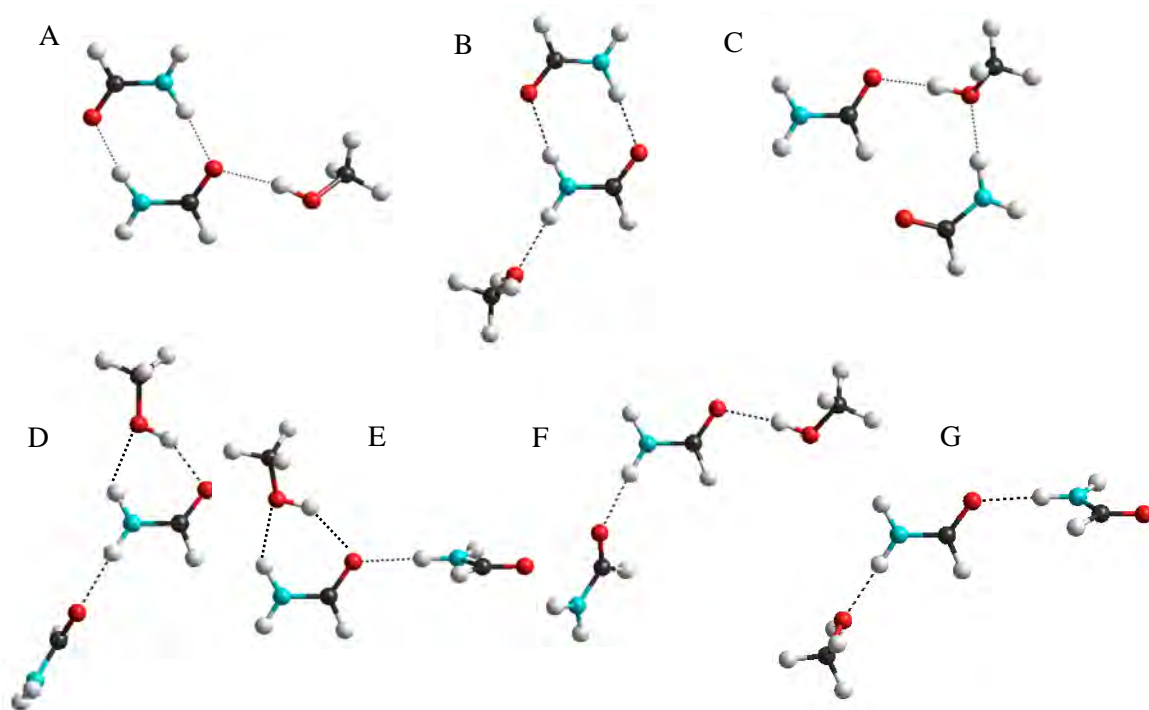
Wyznaczone struktury przedstawiałam na rysunkach 18–22, oddzielnie dla każdego składu kompleksu. Kolejność struktur w ramach kompleksu o danym składzie odpowiada rosnącym wartościom (malejącym wartościom bezwzględnym) E_0 . Uzyskane wartości funkcji termodynamicznych poszczególnych struktur umieściłam w załączniku nr 3. Na ich podstawie z równań 27–31 obliczyłam odpowiednie funkcje oddziaływań, a wyniki zestawiałam w tabeli 5.1, w tej samej kolejności, jak na rysunkach, czyli według malejącej wartości oddziaływań międzycząsteczkowych w kolejnych strukturach kompleksu o danym składzie.

Rysunek 18. Zoptymalizowane struktury kompleksu (FA)₃(MeOH)₁

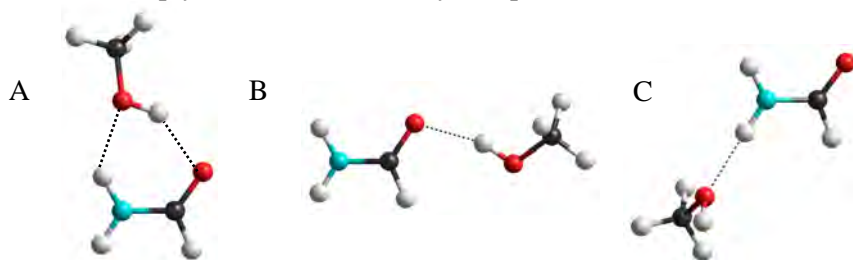




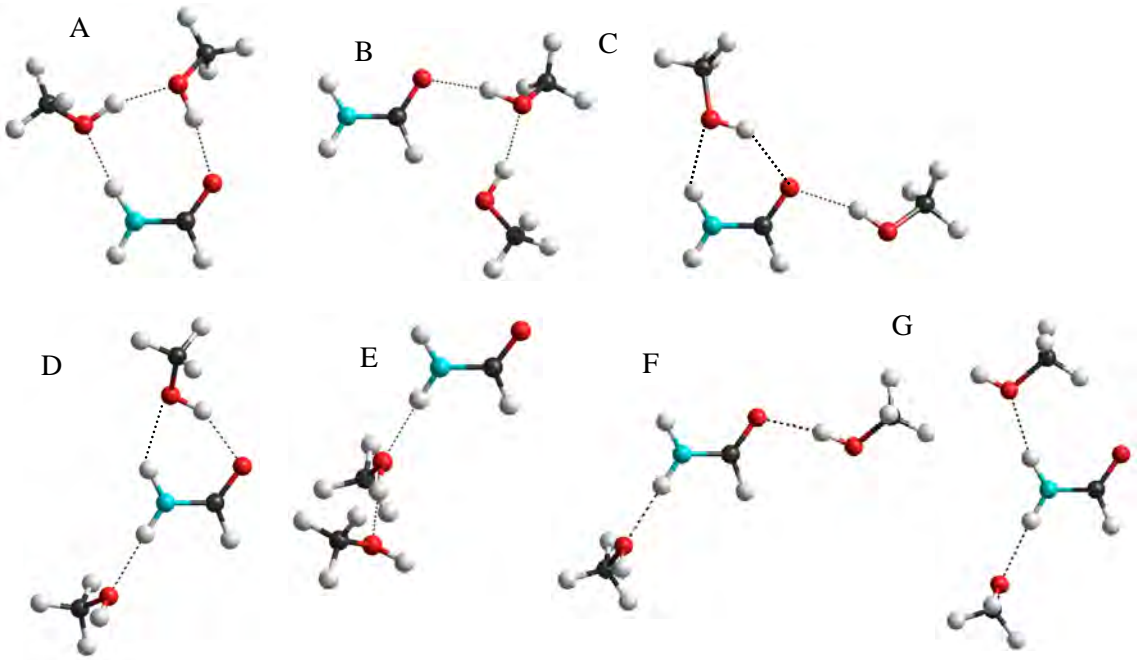
Rysunek 19. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(FA)_2(MeOH)_1$



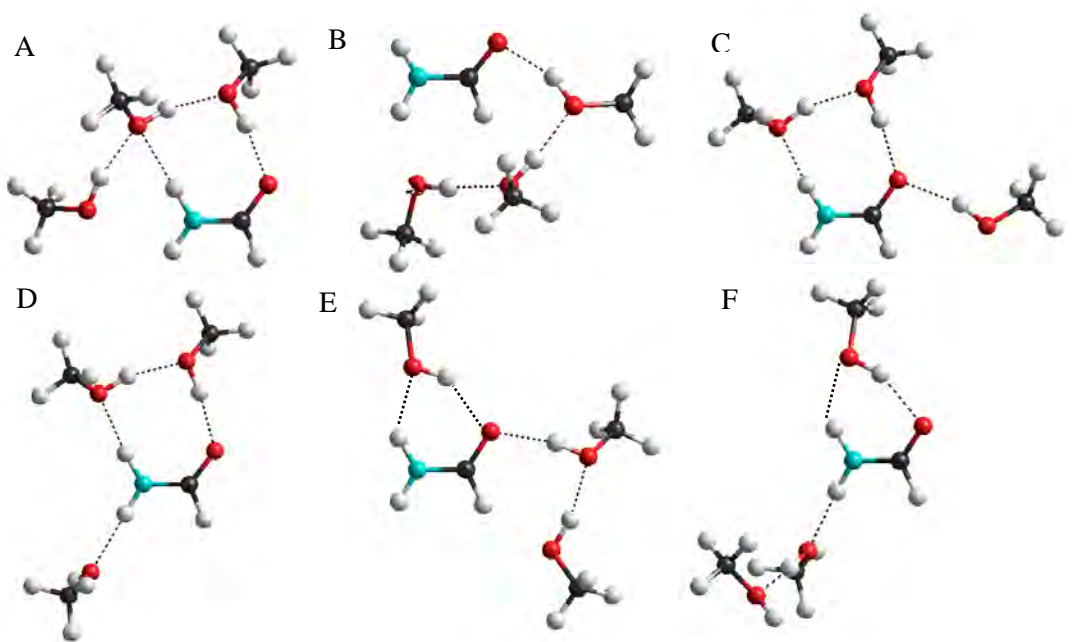
Rysunek 20. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(FA)_1(MeOH)_1$



Rysunek 21. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(FA)_1(MeOH)_2$



Rysunek 22. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(FA)_1(MeOH)_3$



G

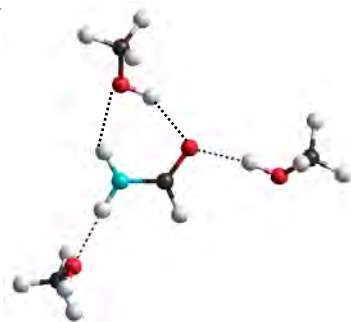


Tabela 5.1. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{FA})_m(\text{MeOH})_n$ w fazie gazowej

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(\text{FA})_3(\text{MeOH})_1$	A	-102,81	-102,14	22,44	-124,58
	B	-96,92	-96,31	28,59	-124,90
	C	-96,54	-95,20	28,67	-123,86
	D	-94,85	-93,49	27,25	-120,73
	E	-90,16	-89,02	34,24	-123,26
	F	-81,32	-79,33	43,04	-122,37
	G	-79,92	-77,04	28,59	-105,62
	H	-78,20	-75,43	30,98	-106,40
	I	-78,12	-74,98	28,53	-103,50
	J	-74,90	-70,91	27,35	-98,26
	K	-74,74	-70,37	28,57	-98,94
	L	-73,80	-70,05	33,73	-103,78
$(\text{FA})_2(\text{MeOH})_1$	A	-65,85	-65,99	14,79	-80,78
	B	-64,44	-64,03	15,42	-79,46
	C	-61,99	-61,42	20,47	-81,89
	D	-52,24	-50,94	22,72	-73,66
	E	-51,19	-50,04	24,50	-74,54
	F	-45,83	-43,12	22,15	-65,27
	G	-45,42	-42,44	23,25	-65,69
$(\text{FA})_1(\text{MeOH})_1$	A	-30,55	-31,25	11,47	-42,72
	B	-20,10	-19,03	15,05	-34,09
	C	-19,39	-17,91	15,03	-32,93

(FA) ₁ (MeOH) ₂	A	-72,64	-73,78	11,89	-85,67
	B	-54,50	-53,81	25,82	-79,63
	C	-50,51	-49,74	24,75	-74,48
	D	-50,38	-49,18	24,70	-73,88
	E	-45,35	-42,96	23,98	-66,94
	F	-43,12	-40,49	24,83	-65,32
	G	-36,78	-34,08	35,10	-69,17
(FA) ₁ (MeOH) ₃	A	-95,55	-95,26	26,03	-121,29
	B	-93,59	-93,12	28,57	-121,69
	C	-91,91	-91,50	25,98	-117,48
	D	-91,59	-90,54	25,38	-115,92
	E	-84,59	-83,95	35,65	-119,60
	F	-76,90	-74,68	32,77	-107,46
	G	-73,20	-70,41	34,46	-104,87

Porównanie budowy poszczególnych struktur z odpowiadającymi im wartościami funkcji termodynamicznych oddziaływań pozwala zauważyć następujące prawidłowości:

- 1) W przypadku kompleksów (FA)₃(MeOH)₁ i (FA)₂(MeOH)₁ najsilniejsze oddziaływania występują w strukturach, w których cząsteczki formamidu tworzą dimer cykliczny, natomiast najsłabsze oddziaływania występują w strukturach łańcuchowych, w których cząsteczka metanolu przyłączona jest na końcu łańcucha.
- 2) Najsilniejsze oddziaływania w kompleksie (FA)₁(MeOH)₁ występują w przypadku cyklicznej struktury utworzonej przez obie cząsteczki.
- 3) W kompleksach (FA)₁(MeOH)₂ i (FA)₁(MeOH)₃ najsilniejsze oddziaływania wykazują struktury, w których cząsteczka formamidu tworzy wiązanie wodorowe poprzez atom tlenu grupy CO z łańcuchem odpowiednio dwóch i trzech cząsteczek metanolu.

Obliczone na podstawie równania 27 wartości entalpii swobodnej oddziaływań są dla wszystkich struktur dodatnie, co oznacza, że w warunkach standardowych kompleksy molekularne w fazie gazowej praktycznie nie powstają.

W następnym etapie struktury zoptymalizowane w fazie gazowej poddałam ponownej optymalizacji w fazie ciekłej, z wykorzystaniem modelu PCM. Maksymalna liczba cząsteczek, która mogła być umieszczona we wnętrzu rozpuszczalnika, wynosiła cztery. Obliczenia wykonałam dla kompleksów, których obecności można było oczekiwać w krańcowych obszarach składu rozpuszczalnika mieszanego, np. na podstawie analizy faktorowej widm FTIR. W ciekłym formamidzie dokonałam optymalizacji kompleksów 3:1, 2:1 oraz 1:1, natomiast w ciekłym metanolu – kompleksów 1:1, 1:2 i 1:3 (oznaczonych skrótowo za pomocą stosunku liczby cząsteczek FA do MeOH w kompleksie). Obliczenia dla większości struktur kompleksów 3:1 i 1:3, czyli kompleksów obejmujących dużą liczbę cząsteczek, nie zakończyły się powodzeniem: nie uzyskano zbieżności (minimum energetycznego) lub wystąpiły częstości ujemne.

W wyniku obliczeń otrzymałam, analogicznie jak w fazie gazowej, geometrię struktur oraz ich charakterystykę termodynamiczną. Otrzymane wartości funkcji termodynamicznych przedstawiłam w załączniku nr 3. Na podstawie równania 32 obliczyłam wartości funkcji termodynamicznych oddziaływań w kompleksach w fazie ciekłej. Uzyskane wyniki przestawiłam w tabelach 5.2 i 5.3.

Tabela 5.2. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{FA})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym formamidzie

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(\text{FA})_3(\text{MeOH})_1$	A	-184,02	-182,65	-66,87	-115,78
	B	-188,19	-185,83	-75,23	-110,60
	C	-184,21	-182,91	-60,76	-122,14
	G	-192,10	-188,94	-84,45	-104,49
$(\text{FA})_2(\text{MeOH})_1$	A	-134,88	-135,63	-49,23	-86,39
	B	-137,90	-137,74	-55,31	-82,44
	C	-133,01	-133,11	-47,51	-85,60
	D	-135,27	-134,28	-55,54	-78,74
	E	-132,39	-130,92	-59,46	-71,46
	F	-137,64	-136,62	-58,17	-78,45
	G	-140,44	-138,74	-63,74	-75,00

(FA) ₁ (MeOH) ₁	A	-79,31	-7939	-39,07	-40,32
	B	-82,05	-81,94	-42,41	-39,53
	C	-85,06	-84,23	-48,39	-35,84

Tabela 5.3. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach (FA)_m(MeOH)_n w ciekłym metanolu

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
(FA) ₁ (MeOH) ₁	A	-77,84	-77,60	-39,08	-38,52
	B	-80,30	-79,97	-41,83	-38,14
	C	-83,21	-82,15	-50,52	-31,62
(FA) ₁ (MeOH) ₂	A	-110,56	-112,36	-22,63	-89,72
	B	-111,42	-110,44	-34,29	-76,15
	C	-104,96	-103,52	-29,26	-74,27
	D	-109,83	-108,24	-33,62	-74,61
	E	-113,37	-112,43	-35,54	-76,89
	F	-112,08	-110,70	-34,96	-75,74
	G	-109,37	-107,61	-31,95	-75,66
(FA) ₁ (MeOH) ₃	A	-140,69	-140,47	-21,28	-119,19
	B	-130,56	-129,42	-10,67	-118,76
	C	-139,64	-139,40	-20,55	-118,85

Na podstawie geometrycznej i termodynamicznej charakterystyki kompleksów w fazie ciekłej można stwierdzić:

- 1) Struktury zoptymalizowane w fazie ciekłej są w większości przypadków podobne do struktur izolowanych. Najbardziej widoczne zmiany zaszły w strukturze A kompleksu 1:1 oraz strukturze B kompleksu 1:2, w których nastąpiło otwarcie pierścienia sześciocząłowego, utworzonego przez cząsteczki FA i MeOH. Pozostałe zmiany polegają na obrocie zewnętrznych cząsteczek w kompleksie wokół osi wiązania wodorowego lub zmianie kąta tego wiązania.
- 2) Zróżnicowanie energii oddziaływań w poszczególnych strukturach danego kompleksu w fazie ciekłej jest mniejsze niż w fazie gazowej, a kolejność struktur

pod względem energii oddziaływań w obu fazach jest różna. Najwyraźniej widać to w przypadku kompleksu $(FA)_1(MeOH)_1$, dla którego uszeregowanie struktur w ciekłym formamidzie, jak i ciekłym metanolu jest odwrotne niż w fazie gazowej.

- 3) Wartości ΔG_{298} oddziaływań wszystkich kompleksów w ciekłym amidzie i metanolu są silnie ujemne, co pokazuje wysoki stopień skompleksowania składników mieszaniny ciekłej.

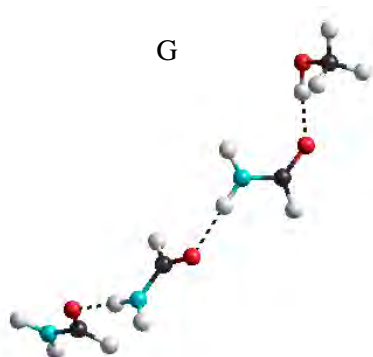
Na rysunku 23 przedstawiłam struktury o najniższych wartościach ΔG w ramach kompleksu o danym składzie, czyli struktury najbardziej prawdopodobne w fazie ciekłej. Z lewej strony przedstawiłam zoptymalizowane struktury w ciekłym formamidzie, a z prawej – w ciekłym metanolu. Na podstawie tego zestawienia można zauważyć następujące prawidłowości:

- 1) W kompleksach 1:1 w obu rozpuszczalnikach oraz kompleksach 2:1 i 1:2 dominują struktury, w których cząsteczki formamidu łączą się z cząsteczką/cząsteczkami metanolu poprzez proton amidowy w położeniu *trans* względem grupy karbonylowej.
- 2) W dużych, czterocząsteczkowych kompleksach połączenie cząsteczki amidu z cząsteczką lub łańcuchem cząsteczek metanolu odbywa się poprzez tlen grupy karbonylowej „antyrównoległe” do wiązania formylowego.

Rysunek 23. Najbardziej trwałe struktury kompleksów $(FA)_m(MeOH)_n$ w fazie ciekłej

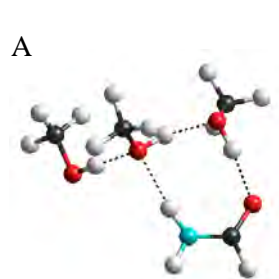
w ciekłym formamidzie

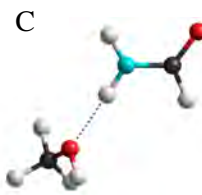
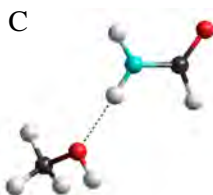
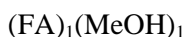
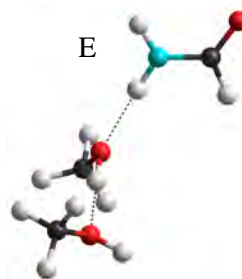
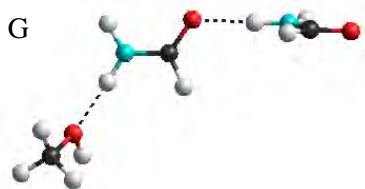
$(FA)_3(MeOH)_1$



w ciekłym metanolu

$(FA)_1(MeOH)_3$





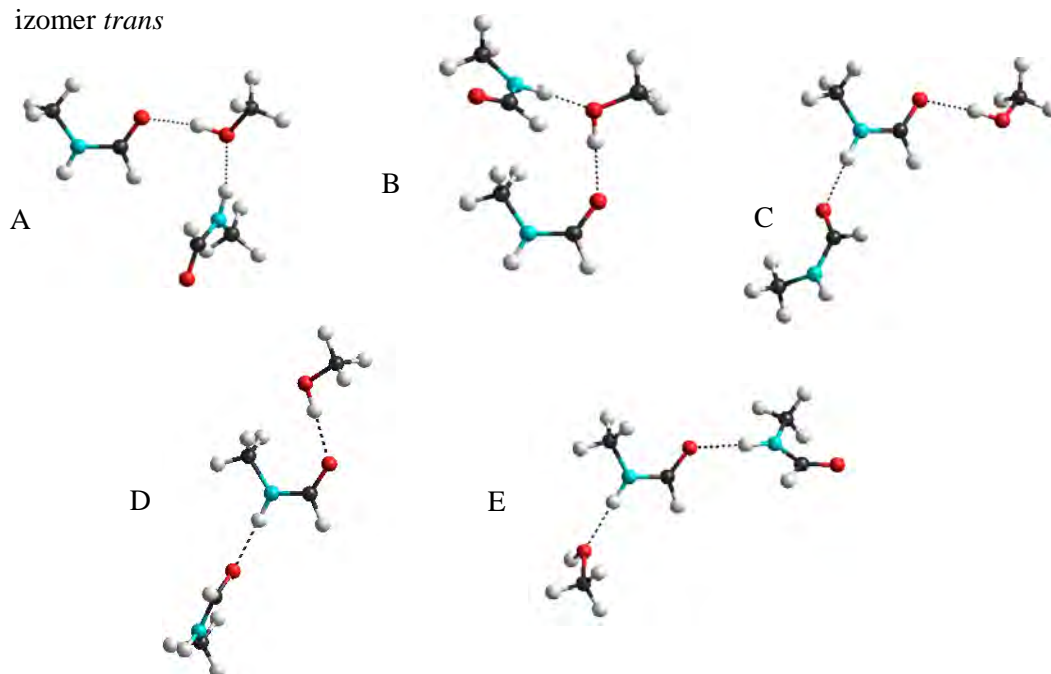
5.3.2. Kompleksy molekularne w układzie *N*-metyloformamid – metanol

W optymalizacji geometrii kompleksów $(\text{NMF})_m(\text{MeOH})_n$ uwzględniłam izomery *trans* i *cis* cząsteczki *N*-metyloformamidu. Obliczenia dotyczące izolowanych kompleksów zostały wykonane dla $m = 1-2$ oraz $n = 1-4$, a uzyskane struktury przedstawione na rysunkach 24–28, oddzielnie dla każdej stechiometrii i z podziałem na struktury zawierające różne izomery NMF. Kolejność struktur w ramach kompleksu o danym składzie odpowiada rosnącym wartościom (malejącym wartościom bezwzględny) E_0 . Jak widać na rysunkach, cząsteczka NMF może tworzyć dwa wiązania wodorowe przez atom tlenu, określane jako równoległe i antyrównoległe względem wiązania formylowego C–H.

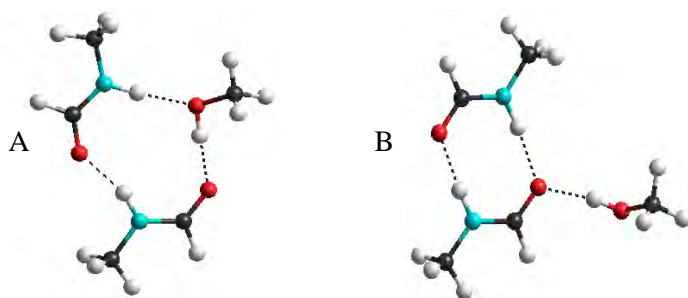
Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane dla zoptymalizowanych struktur umieściłam w załączniku nr 4. Obliczoną na ich podstawie charakterystykę termodynamiczną oddziaływań międzycząsteczkowych w kompleksach zestawiałam w tabelach 5.4 i 5.5, według malejącej wartości oddziaływań międzycząsteczkowych w ramach kompleksu o danym składzie.

Rysunek 24. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{NMF})_2(\text{MeOH})_1$.

izomer *trans*

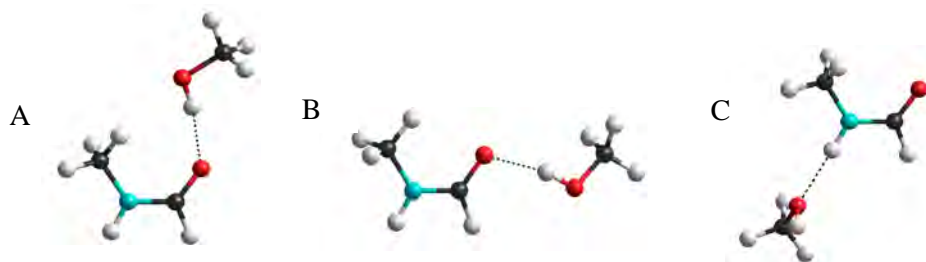


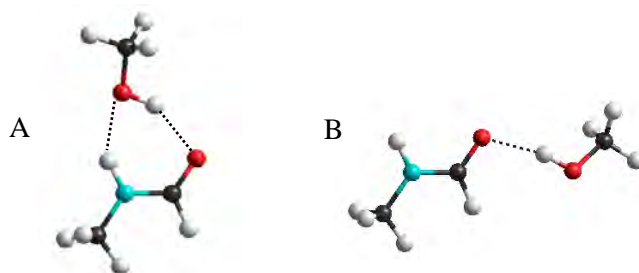
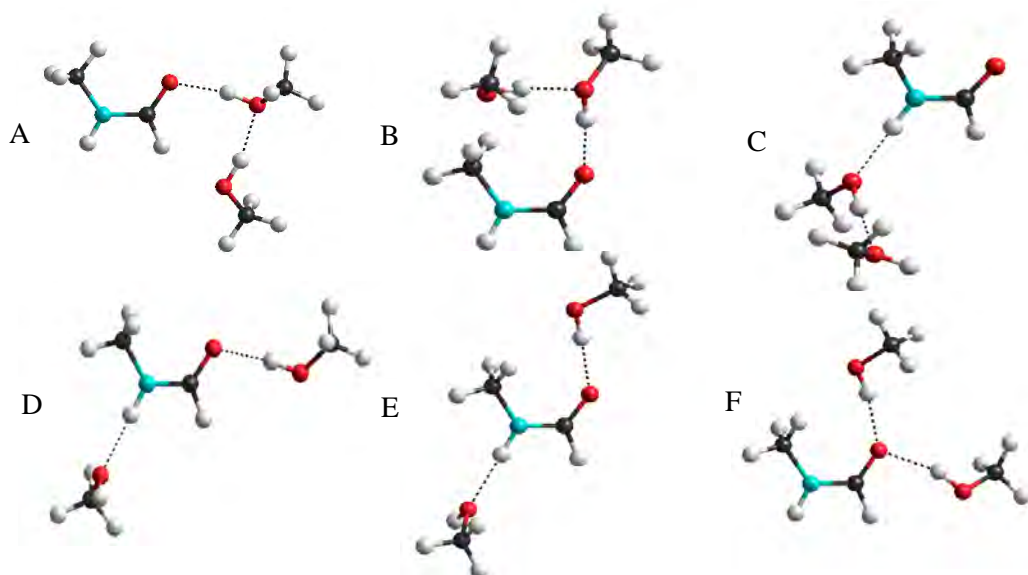
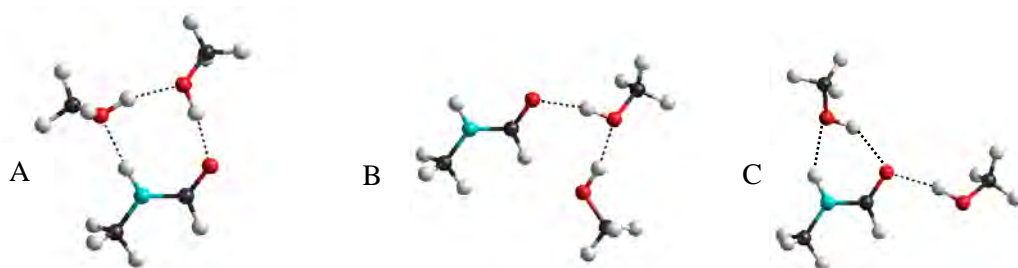
izomer *cis*



Rysunek 25. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_1$.

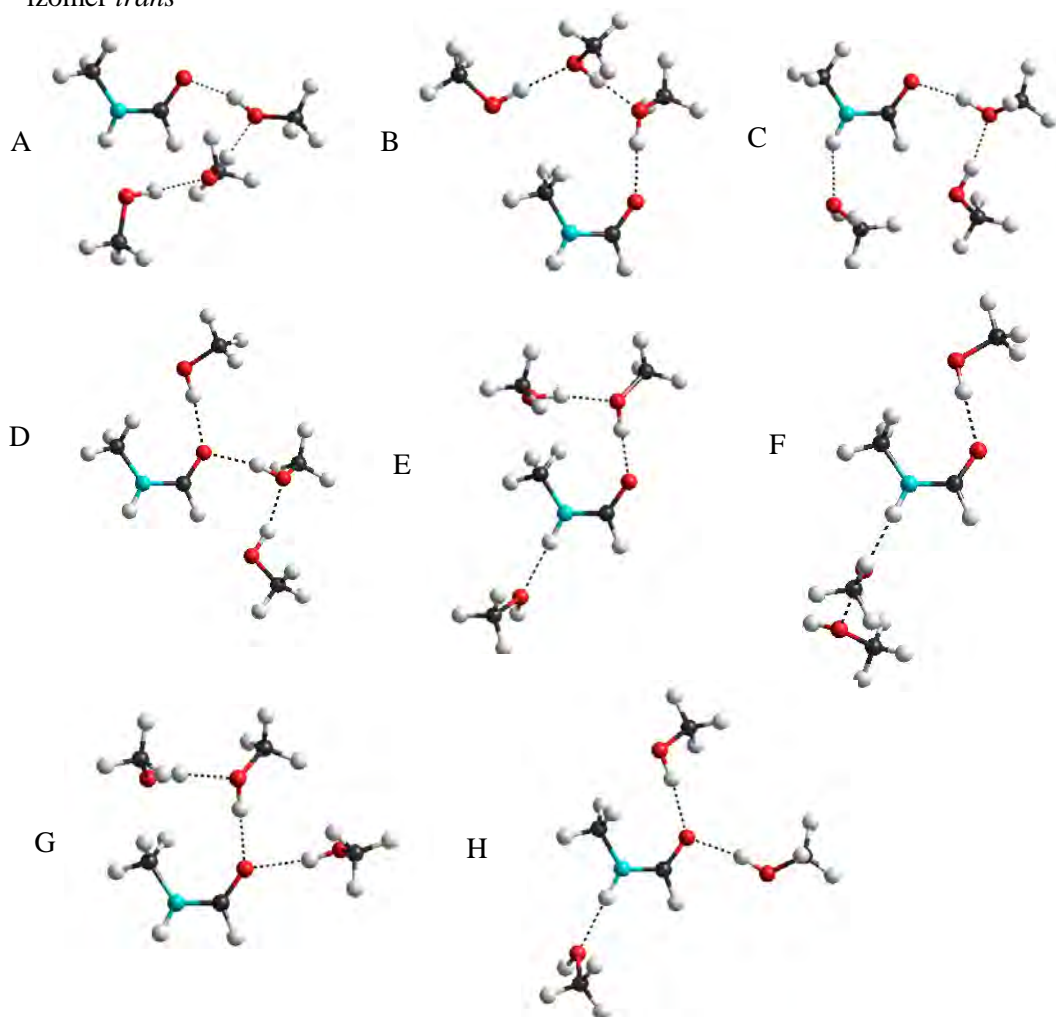
izomer *trans*



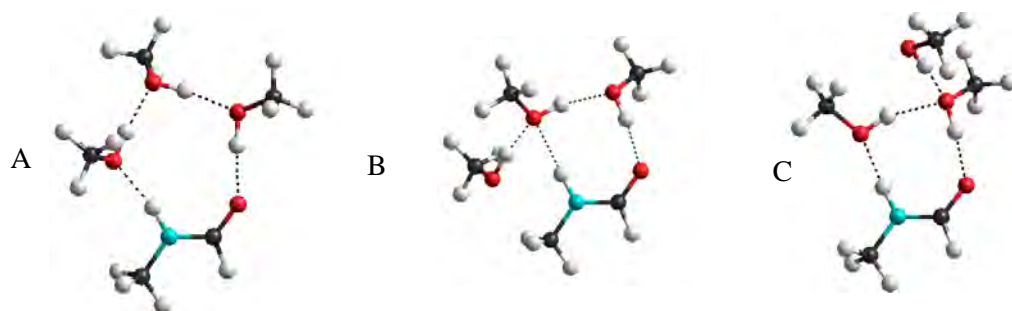
izomer *cis***Rysunek 26.** Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_2$.izomer *trans*izomer *cis*

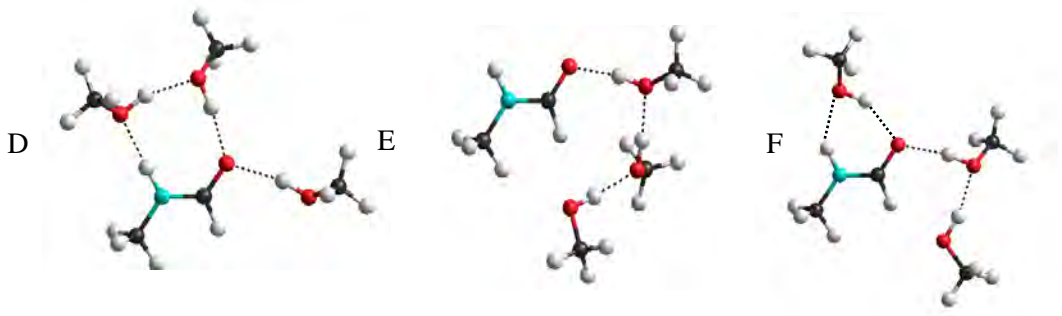
Rysunek 27. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_3$.

izomer *trans*



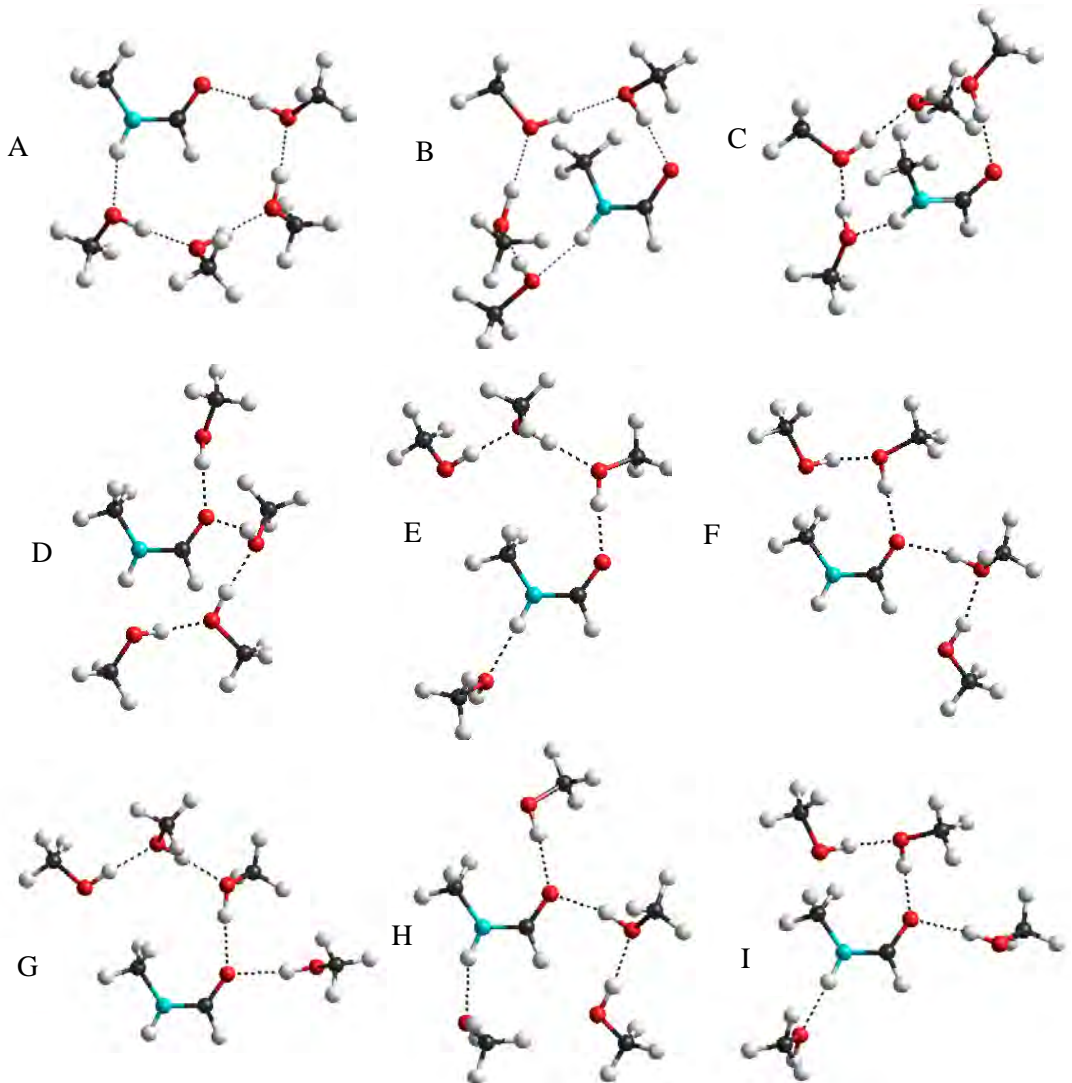
izomer *cis*





Rysunek 28. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_4$.

izomer *trans*



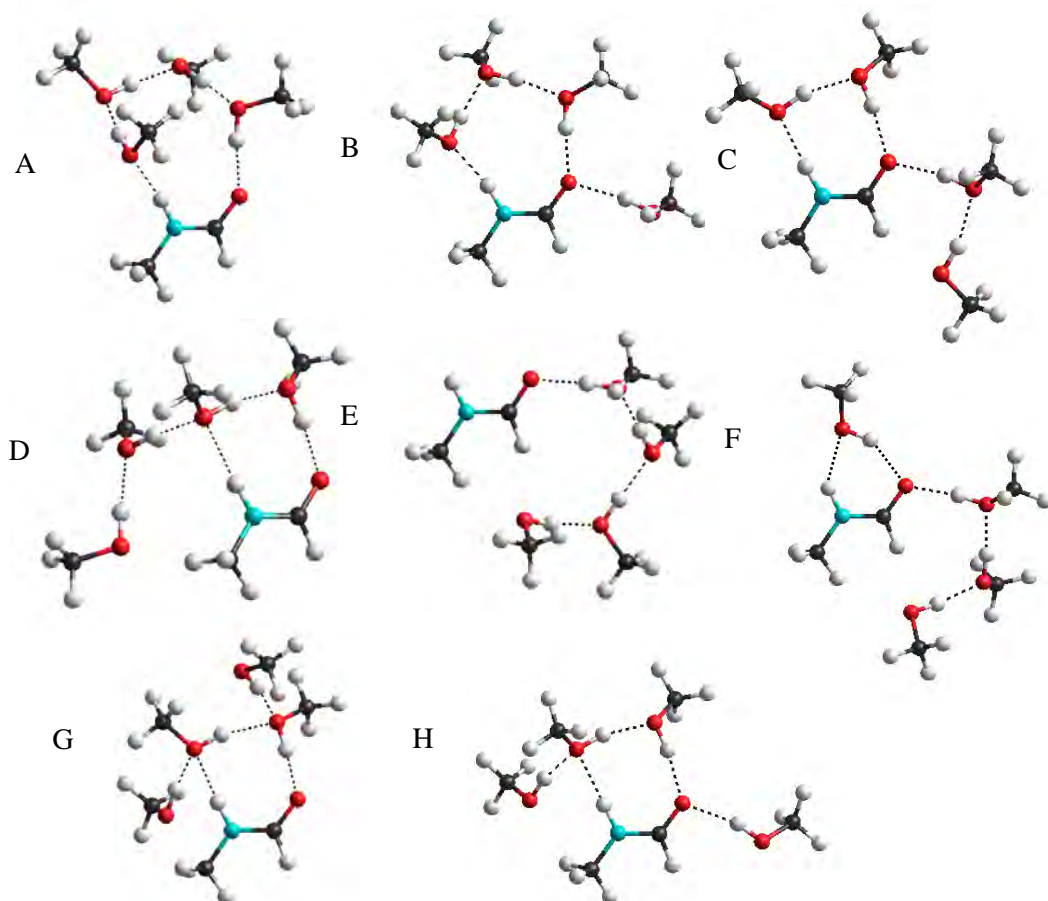
izomer *cis*

Tabela 5.4. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(t\text{-NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w fazie gazowej

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(t\text{-NMF})_2(\text{MeOH})_1$	A	-51,65	-44,29	14,88	-59,17
	B	-49,76	-42,41	18,35	-60,75
	C	-48,81	-40,86	10,16	-51,02
	D	-48,42	-40,70	13,72	-54,42
	E	-46,08	-37,32	13,32	-50,64
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-22,22	-19,28	12,84	-32,12
	B	-21,50	-18,02	8,44	-26,46
	C	-18,75	-14,55	11,48	-26,03

$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-55,69	-52,43	20,36	-72,79
	B	-52,47	-49,02	23,35	-72,37
	C	-44,77	-39,50	19,86	-59,36
	D	-44,10	-38,55	19,25	-57,80
	E	-44,06	-38,78	22,97	-61,76
	F	-41,40	-36,95	28,17	-65,12
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_3$	A	-95,54	-92,28	23,94	-116,21
	B	-84,14	-79,06	26,33	-105,39
	C	-79,35	-74,73	35,34	-110,07
	D	-75,76	-71,32	37,75	-109,07
	E	-74,22	-68,66	34,62	-103,28
	F	-71,48	-67,34	36,35	-103,68
	G	-69,69	-64,75	42,33	-107,08
	H	-65,87	-59,30	36,50	-95,80
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_4$	A	-141,33	-137,63	16,62	-154,25
	B	-134,47	-130,79	25,42	-156,21
	C	-133,64	-129,74	24,82	-154,55
	D	-117,24	-112,66	38,16	-150,82
	E	-106,02	-98,97	37,85	-136,82
	F	-103,43	-98,59	50,51	-149,10
	G	-101,82	-95,46	46,06	-141,52
	H	-100,81	-95,03	51,28	-146,31
	I	-95,62	-88,68	46,25	-134,93

Tabela 5.5. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(c\text{-NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w fazie gazowej

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(c\text{-NMF})_2(\text{MeOH})_1$	A	-88,03	-84,01	-5,43	-73,85
	B	-78,13	-73,57	0,29	-69,13
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-35,21	-33,85	5,66	-39,51
	B	-24,74	-21,84	8,52	-30,36
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-77,60	-76,28	5,57	-81,86
	B	-59,60	-56,88	19,24	-76,12
	C	-56,79	-53,88	18,17	-72,06

$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_3$	D	-112,52	-110,27	8,71	-118,99
	E	-102,19	-99,76	19,98	-119,74
	F	-99,00	-96,59	23,05	-119,65
	G	-98,58	-95,70	18,74	-114,45
	H	-96,97	-93,64	21,15	-114,79
	I	-91,27	-88,34	28,32	-116,66
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_4$	A	-143,13	-140,61	20,66	-161,27
	B	-132,59	-128,70	21,02	-149,73
	C	-132,38	-129,36	28,87	-158,24
	D	-132,31	-129,31	28,85	-158,17
	E	-129,40	-125,39	27,28	-152,68
	F	-127,85	-124,26	30,55	-154,81
	G	-122,53	-119,18	38,95	-158,14
	H	-122,32	-118,32	33,47	-151,79

Porównanie budowy poszczególnych struktur z odpowiadającymi im wartościami funkcji termodynamicznych pozwala zauważyć następujące prawidłowości:

- 1) Kompleksy z udziałem *cis*-NMF wykazują średnio silniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe niż analogiczne kompleksy *trans*-NMF.
- 2) W przypadku kompleksu $(\text{NMF})_2(\text{MeOH})_1$ najsilniejsze oddziaływania występują w strukturach, w których cząsteczka metanolu tworzy z cząsteczkami *N*-metyloformamidu dwa wiązania wodorowe, tj. przez atom wodoru i atom tlenu.
- 3) W przypadku kompleksów $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_n$ dla $n = 2-4$ najsilniejsze oddziaływania występują w strukturach, w których wszystkie cząsteczki metanolu umieszczone są w pierścieniu (*cis*-NMF) lub w łańcuchu (*trans*-NMF). W tych ostatnich dodawanie kolejnej cząsteczki MeOH do istniejącego łańcucha jest korzystne energetycznie i związane z kooperatywnym efektem wiązań wodorowych. W przypadku czterech cząsteczek metanolu następuje zamknięcie struktury i utworzenie najtrwalszej energetycznie struktury cyklicznej.
- 4) Wspólną cechą najsłabszych energetycznie struktur kompleksów $(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_n$ dla $n = 2-4$ jest tworzenie dwóch wiązań wodorowych przez atom tlenu grupy

karbonylowej z cząsteczkami MeOH. Dotyczy to struktur tworzonych przez oba izomery NMF, a przyczyną jest najprawdopodobniej zawada przestrzenna.

- 5) Wartości ΔG_{298} oddziaływań w kompleksach w fazie gazowej są z jednym wyjątkiem dodatnie i wskazują, że poza pojedynczymi strukturami tworzonymi przez *cis*-NMF kompleksy te w warunkach standardowych praktycznie nie występują.
- 6) Uszeregowanie struktur według wartości ΔG_{298} nie pokrywa się z ich uszeregowaniem według wartości ΔE_0 . Jest to szczególnie widoczne w kompleksach 2:1, 1:1 i 1:2 z udziałem *trans*-NMF: najbardziej prawdopodobne struktury tych kompleksów (odpowiednio A, C i E) nie charakteryzują się najsilniejszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Struktury te wykazują podobny schemat połączeń za pomocą wiązań wodorowych, związany z wysoką entropią. Z kolei stabilność kompleksów zawierających trzy i cztery cząsteczki metanolu jest kontrolowana głównie przez czynnik entalpowy. Czynnik entropowy odgrywa również mniejszą rolę w przypadku kompleksów tworzonych przez *cis*-NMF. Wszystkie najtrwalsze struktury są jednocześnie najkorzystniejsze energetycznie. Mniejszy wpływ entropii na stabilność kompleksów *cis*-NMF można wytłumaczyć mniejszym stopniem zróżnicowania ich geometrii, która w większości przypadków ma charakter cykliczny.

W celu zobrazowania sytuacji w mieszaninie ciekłej, struktury kompleksów uzyskane w fazie gazowej poddałam ponownej optymalizacji z wykorzystaniem modelu PCM. Maksymalna liczba cząsteczek, która mogła być umieszczona wewnątrz rozpuszczalnika, wynosiła cztery. Obliczenia wykonałam dla kompleksów o składzie przewidywanym w krańcowych obszarach składu rozpuszczalnika mieszanego. I tak w ciekłym *N*-metyloformamidzie dokonałam optymalizacji kompleksów 2:1 oraz 1:1, natomiast w ciekłym metanolu kompleksów 1:1, 1:2 i 1:3. Części struktur występujących w fazie gazowej nie udało się zoptymalizować w fazie ciekłej z dwóch powodów: nie zostało osiągnięte minimum energii lub pojawiły się ujemne częstości drgań. W wyniku obliczeń otrzymałam geometrie struktur oraz ich charakterystykę termodynamiczną (załącznik nr 4). Korzystając

z równania 31, obliczyłam funkcje termodynamiczne oddziaływań w poszczególnych strukturach w fazie ciekłej. Otrzymane wyniki przedstawiłam w tabelach 5.6–5.9.

Tabela 5.6. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(t\text{-NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym *N*-metyloformamidzie

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(t\text{-NMF})_2(\text{MeOH})_1$	A	-122,83	-116,06	-55,00	-61,05
	D	-119,59	-112,61	-50,85	-61,76
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-73,73	-70,94	-37,46	-33,49
	B	-76,68	-73,74	-42,88	-30,86
	C	-73,73	-70,79	-37,14	-33,65

Tabela 5.7. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(t\text{-NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym metanolu

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-72,63	-69,82	-36,51	-33,31
	B	-75,43	-74,60	-38,20	-36,40
	C	-73,20	-71,97	-34,22	-37,75
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-107,10	-105,41	-33,08	-72,33
	B	-102,90	-99,51	-28,66	-70,85
	F	-100,65	-96,44	-28,89	-67,55
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_3$	A	-120,37	-116,85	-1,19	-115,66
	B	-134,65	-130,41	-21,77	-108,64
	E	-132,30	-129,04	-19,46	-109,58
	G	-130,29	-127,54	-17,14	-110,40

Tabela 5.8. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(c\text{-NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym *N*-metyloformamidzie

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(c\text{-NMF})_2(\text{MeOH})_1$	A	-125,18	-121,38	-40,78	-80,60
	B	-123,09	-118,59	-42,92	-75,68
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	B	-80,38	-77,91	-44,83	-33,08

Tabela 5.9. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(c\text{-NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym metanolu

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-75,09	-72,69	-38,66	-34,04
	B	-78,20	-75,98	-40,18	-35,81
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-105,03	-104,26	-19,15	-85,12
	B	-110,29	-109,28	-31,57	-77,71
	C	-103,09	-101,76	-25,06	-76,70
$(c\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_3$	A	-140,49	-138,42	-18,04	-120,38
	D	-134,41	-131,62	-19,37	-112,26
	E	-138,84	-135,65	-19,75	-115,91

Na podstawie geometrycznej i termodynamicznej charakterystyki uzyskanej dla kompleksów w fazie ciekłej można stwierdzić:

- 1) Struktury zoptymalizowane w fazie ciekłej są w większości przypadków podobne do struktur izolowanych. Najbardziej widoczne zmiany zaszły w kompleksach 1:1 oraz 1:2, tworzonych przez *cis*-NMF w ciekłym metanolu: w obu przypadkach nastąpiło otworzenie struktury pierścieniowej. Mniej znaczące zmiany polegały na zgięciu łańcucha cząsteczek przyłączonych do centralnej cząsteczki NMF oraz na obrocie zewnętrznych cząsteczek wokół osi wiązania wodorowego.
- 2) Energie oddziaływań międzycząsteczkowych w kompleksach o danej stechiometrii, tworzonych przez izomery *cis* i *trans* NMF są mniej zróżnicowane niż w fazie gazowej.
- 3) Kolejność struktur pod względem energii oddziaływań w fazie ciekłej nie odpowiada kolejności w fazie gazowej.
- 4) Wartości ΔG_{298} tworzenia kompleksów w ciekłym amidzie i metanolu są silnie ujemne, sugerując wysoki stopień skompleksowania składników mieszaniny ciekłej.
- 5) Uszeregowanie struktur w fazie ciekłej ze względu na energię jest inne niż ze względu na entalpię swobodną oddziaływań. W kilku przypadkach o trwałości struktury decyduje efekt entropowy.

Na rysunku 29 przedstawione zostały struktury badanych kompleksów, charakteryzujące się najniższymi wartościami entalpii swobodnej w ramach danej stechiometrii, z podziałem na izomery *trans* i *cis* *N*-metyloformamidu. Jak widać z rysunku, najbardziej prawdopodobne struktury kompleksów w fazie ciekłej wykazują podobny schemat połączeń składników za pomocą wiązań wodorowych: poza jednym przypadkiem cząsteczka lub łańcuch cząsteczek metanolu połączone są z grupą karbonylową cząsteczki amidu wiązaniem wodorowym skierowanym „równolegle” do wiązania C–H (formylowego). Ten łańcuch wyjątkowo skierowany jest „antyrównolegle” do wiązania formylowego w kompleksie 1:3, utworzonym przez *trans*-NMF w ciekłym metanolu.

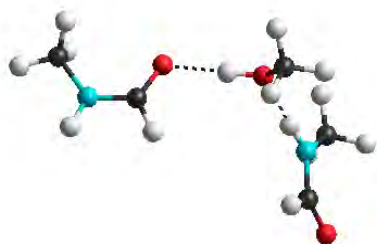
Porównując wartości entalpii swobodnej oddziaływań (związane ze stałymi równowagi kompleksowania) można zauważyć, że niektóre z pozostałych struktur, których obecność została wykazana za pomocą obliczeń kwantowomechanicznych w fazach ciekłych, występują w ilościach porównywalnych ze strukturą najbardziej prawdopodobną.

Rysunek 29. Najbardziej trwałe struktury kompleksów $(\text{NMF})_m(\text{MeOH})_n$ w fazie ciekłej. Struktury zawierające *trans*-NMF znajdują się po lewej stronie, a zawierające *cis*-NMF po prawej.

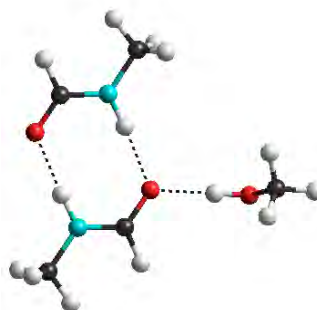
w ciekłym *N*-metyloformamidzie

$(\text{NMF})_2(\text{MeOH})_1$

A

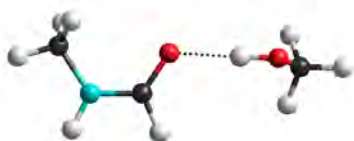


B

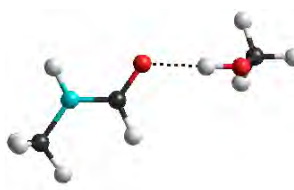


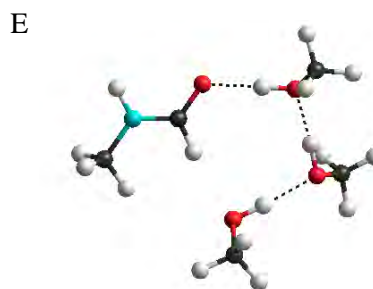
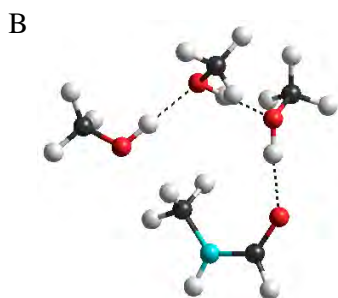
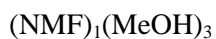
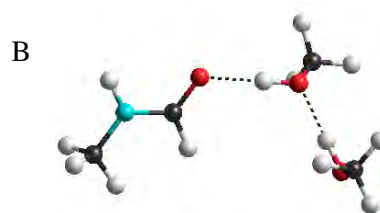
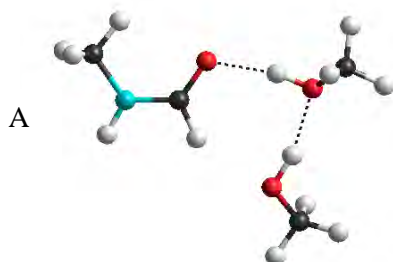
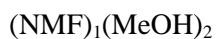
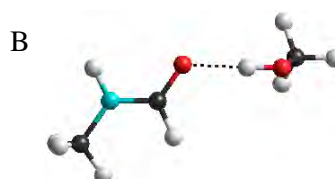
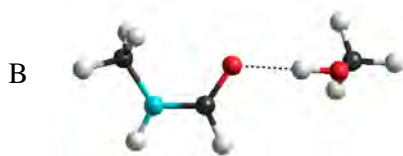
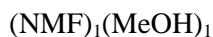
$(\text{NMF})_1(\text{MeOH})_1$

B



B

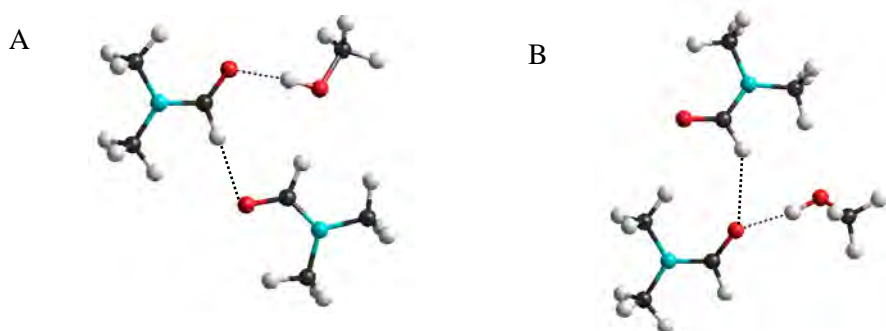


w ciekłym metanolu**5.3.3. Kompleksy molekularne w układzie *N,N*-dimetyloformamid – metanol**

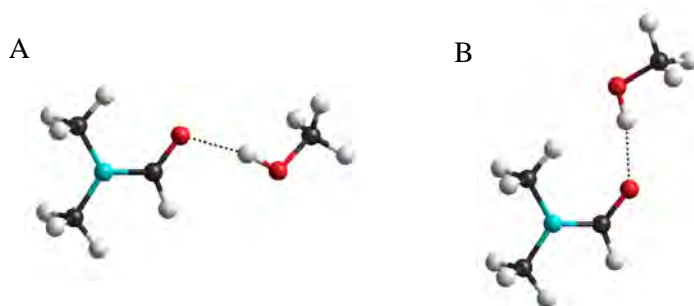
Obliczenia dotyczące izolowanych kompleksów wykonałam dla $m = 1-2$ oraz $n = 1-4$. Jak wynika z obliczeń, cząsteczka *N,N*-dimetyloformamidu może tworzyć dwa krótkie wiązania wodorowe poprzez atom tlenu grupy karbonylowej: równoległe i antyrównoległe względem wiązania C–H (formylowego) oraz dłuższe poprzez wodór formylowy. Analogicznie jak w przypadku poprzednich układów, uzyskałam

struktury kompleksów zoptymalizowane w fazie gazowej i przedstawiałam je na rysunkach 30–34, uszeregowane według rosnących wartości energii elektronowej (czyli malejących wartości bezwzględnych E_0). Uzyskaną jednocześnie charakterystykę termodynamiczną umieściłam w załączniku nr 5. Na jej podstawie obliczyłam zmiany funkcji termodynamicznych towarzyszące powstawaniu kompleksów w fazie gazowej, które zestawiałam w tabeli 5.10.

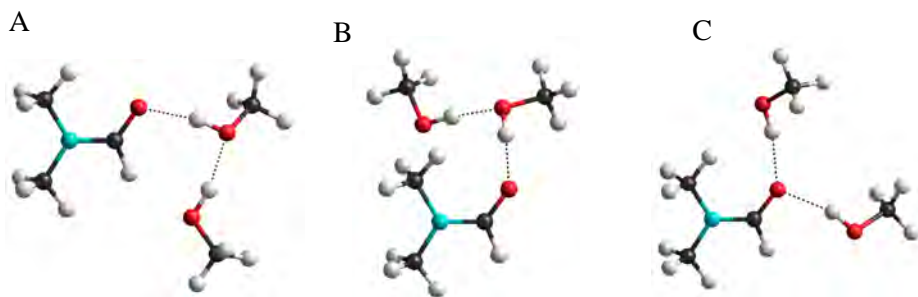
Rysunek 30. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_1$



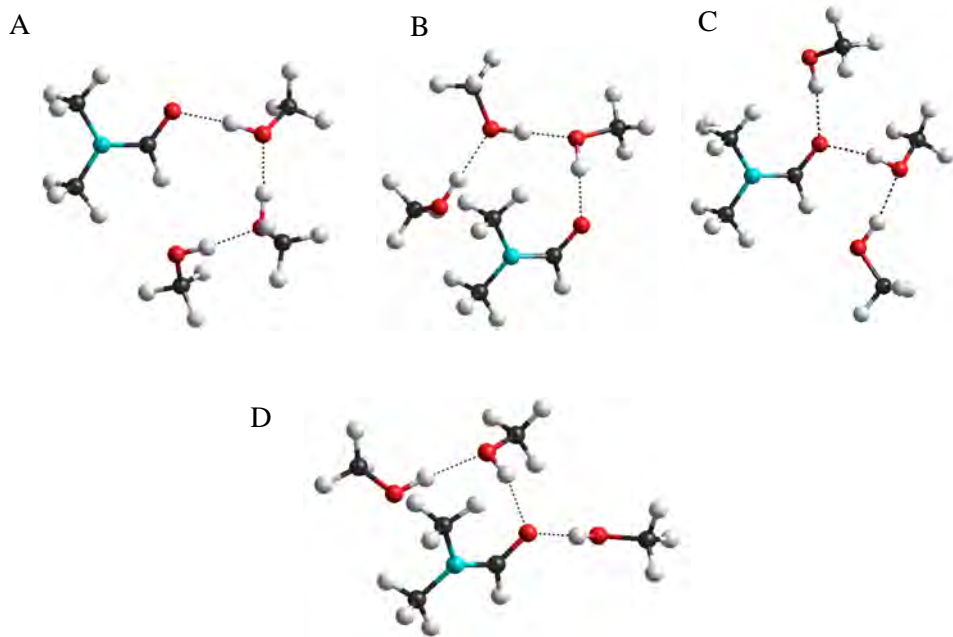
Rysunek 31. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$



Rysunek 32. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_2$



Rysunek 33. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_3$



Rysunek 34. Zoptymalizowane struktury kompleksu $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_4$

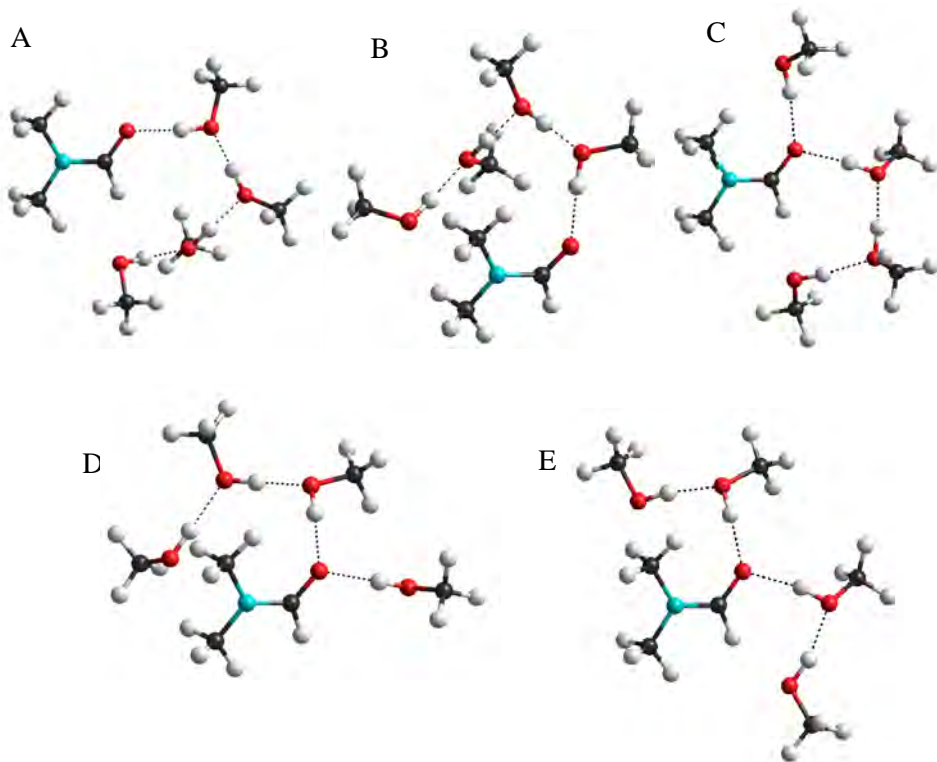


Tabela 5.10. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{DMF})_m(\text{MeOH})_n$ w fazie gazowej

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_1$	A	-48,59	-44,53	29,14	-73,68
	B	-40,49	-36,31	37,08	-73,40
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-22,89	-21,34	12,03	-33,37
	B	-22,40	-21,00	14,88	-35,89
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-57,64	-56,12	23,14	-79,27
	B	-52,27	-50,70	26,76	-77,48
	C	-42,39	-39,50	30,29	-69,81
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_3$	A	-95,28	-93,12	24,69	-117,83
	B	-87,41	-85,03	31,33	-116,38
	C	-77,17	-74,16	38,98	-113,15
	D	-73,00	-69,82	43,48	-113,31
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_4$	A	-128,96	-126,11	29,85	-155,97
	B	-121,64	-118,56	36,72	-155,30
	C	-114,67	-111,07	41,36	-152,45
	D	-108,00	-104,00	45,93	-149,95
	E	-105,07	-101,76	51,13	-152,91

Porównując budowę poszczególnych struktur z odpowiadającymi im wartościami funkcji termodynamicznych, można zauważyć następujące prawidłowości:

- 1) Najsilniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe występują w tych strukturach kompleksów $(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_n$ ($n = 1-4$), w których cząsteczki metanolu tworzą łańcuch połączony z grupą karbonylową amidu wiązaniem wodorowym „równoległym” względem wiązania C–H.
- 2) W najstąbszych pod względem energii oddziaływań strukturach kompleksów 1:2 i 1:3 atom tlenu grupy karbonylowej tworzy dwa wiązania wodorowe z cząsteczkami metanolu.

Dodatknie wartości entalpii swobodnej oddziaływań dla wszystkich struktur wskazują, że w warunkach standardowych w gazowej mieszaninie DMF–MeOH kompleksy cząsteczkowe praktycznie nie występują.

Wykorzystując model PCM dokonałam optymalizacji geometrii kompleksów w fazie ciekłej. Maksymalna liczba cząsteczek, które mogłam umieścić we wnętrzu rozpuszczalnika, wynosiła cztery. W ciekłym DMF obliczenia przeprowadziłam dla kompleksów 2:1 i 1:1, natomiast w ciekłym MeOH dla kompleksów 1:1, 1:2 i 1:3. Podobnie jak w poprzednich układach, w przypadku kilku struktur optymalizacja w fazie ciekłej zakończyła się niepowodzeniem. W rezultacie otrzymałam geometrie struktur oraz ich charakterystykę termodynamiczną (załącznik nr 5), z której obliczyłam zmiany funkcji termodynamicznych towarzyszące powstaniu kompleksów w fazie ciekłej. Wyniki zestawiałam w tabelach 5.11 i 5.12.

Tabela 5.11. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{DMF})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym *N,N*-dimetyloformamidzie

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_1$	A	-79,73	-75,64	-0,58	-75,06
	B	-80,71	-76,18	-6,25	-69,94
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-58,29	-57,25	-19,18	-38,07
	B	-56,04	-54,77	-18,20	-36,57

Tabela 5.12. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{DMF})_m(\text{MeOH})_n$ w ciekłym metanolu

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-59,99	-58,76	-22,57	-36,20
	B	-55,52	-55,21	-12,23	-42,98
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-91,62	-91,788	-11,56	-80,23
	B	-87,56	-90,05	-0,52	-89,53
$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_3$	A	-120,93	-118,70	-1,51	-117,20
	B	-118,40	-115,94	-0,65	-115,29
	C	-110,39	-106,93	1,33	-108,27

Struktury obliczone w fazie ciekłej są bardzo podobne do analogicznych struktur w fazie gazowej. Zmiany polegają na skróceniu wiązań wodorowych oraz ewentualnym obrocie cząsteczek metanolu względem osi wiązania wodorowego.

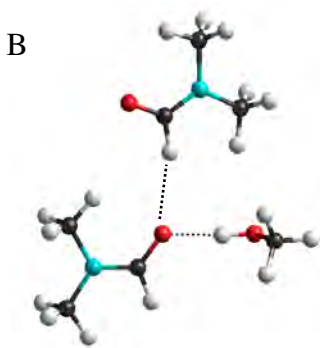
Uzyskane wartości entalpii swobodnej oddziaływań wskazują na znaczącą przewagę w fazie ciekłej kompleksu o stechiometrii 1:1. Kompleksy zbudowane z większej liczby cząsteczek, ze stałą równowagi rzędu jedności, odgrywają w rozpuszczalniku mieszanym DMF–MeOH niewielką rolę.

Dla każdej stechiometrii kompleksu wytypowałam struktury charakteryzujące się najniższą wartością entalpii swobodnej i przedstawiłam je na rysunku 35. Jak widać, we wszystkich najtrwalszych strukturach (z wyjątkiem kompleksu 1:2) pojedyncza cząsteczka metanolu lub ich łańcuch są połączone z cząsteczką DMF przez atom tlenu grupy karbonylowej wiązaniem „równoległym” do wiązania C–H (formylowego). Należy jednak zauważyć, że w przypadku dwóch kompleksów przewaga wytypowanej struktury jest nieznacząca.

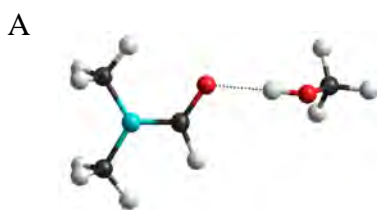
Rysunek 35. Najbardziej trwałe struktury kompleksów $(\text{DMF})_m(\text{MeOH})_n$ w fazie ciekłej.

w ciekłym *N,N*-dimetyloformamidzie

$(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_1$

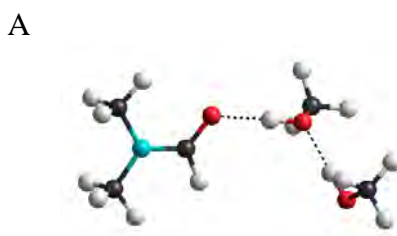


$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$

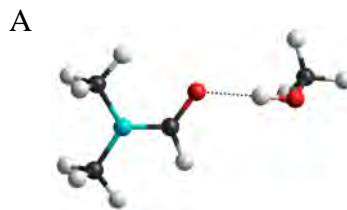


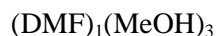
w ciekłym metanolu

$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_2$

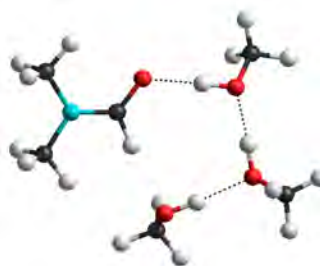


$(\text{DMF})_1(\text{MeOH})_1$





A

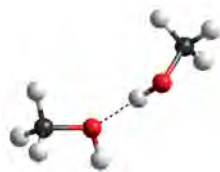


5.3.4. Kompleksy molekularne w czystych amidach i metanolu

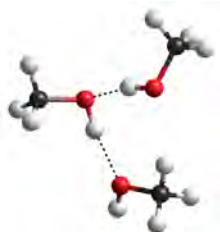
W optymalizacji geometrii kompleksów w czystych rozpuszczalnikach uwzględniałam dwie oraz trzy cząsteczki tego samego składnika. Wyjątek stanowił *N,N*-dimetyloformamid, w przypadku którego było możliwe połączenie tylko dwóch cząsteczek. Zoptymalizowane struktury poszczególnych kompleksów umieściłam na rysunkach 36–40. Kolejność struktur w ramach kompleksu o danym składzie odpowiada rosnącym wartościom (malejącym wartościom bezwzględny) E_0 . Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane dla tych struktur umieściłam w załączniku nr 6, a obliczoną na ich podstawie charakterystykę termodynamiczną oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie gazowej i ciekłej w tabelach 5.13–5.17.

Rysunek 36. Zoptymalizowane struktury kompleksów $(\text{MeOH})_2$ i $(\text{MeOH})_3$

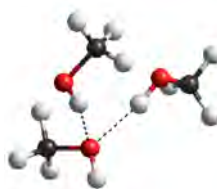
A



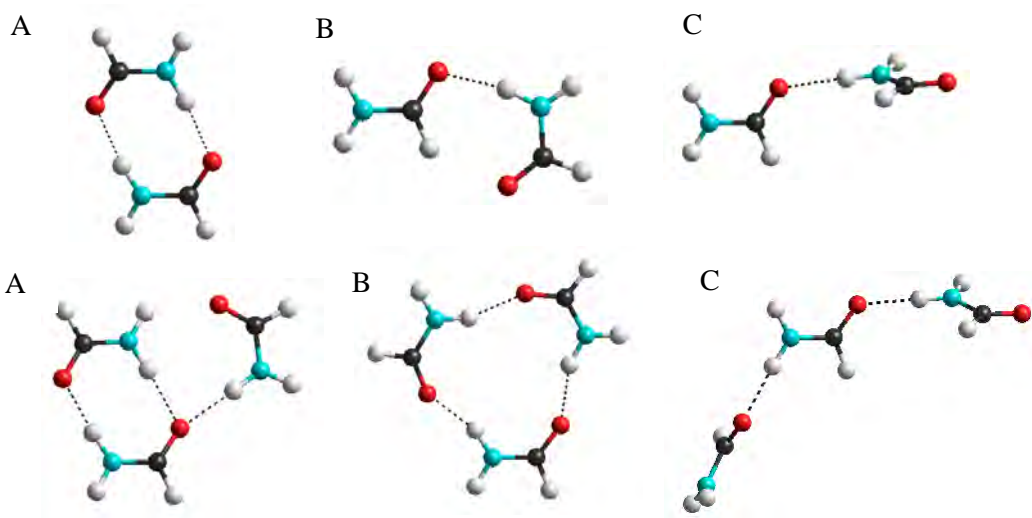
A



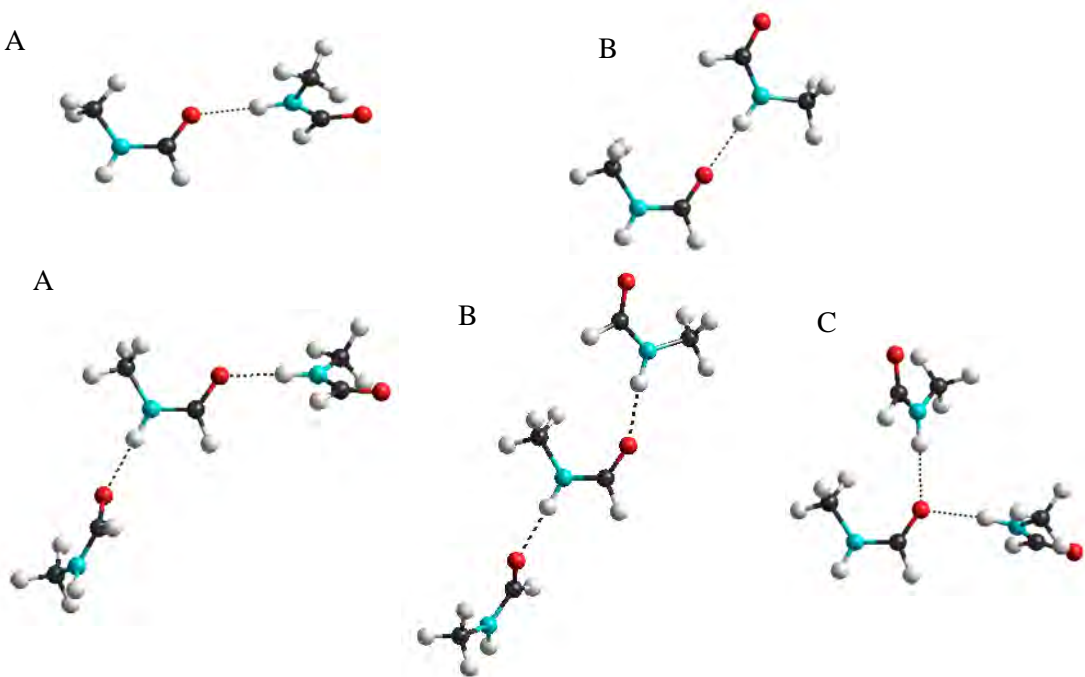
B

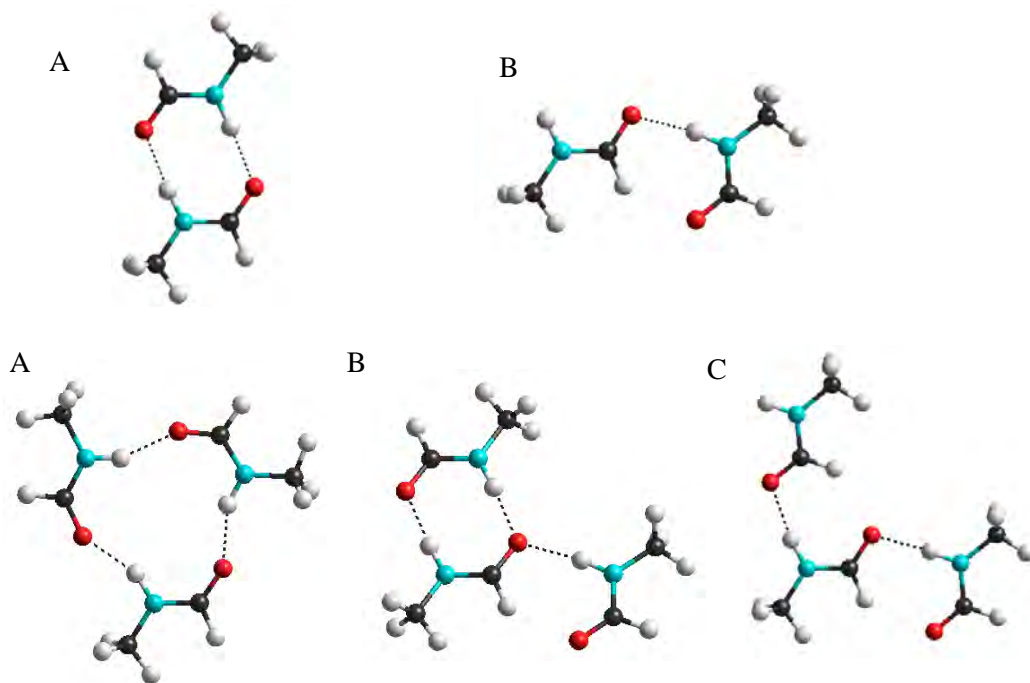
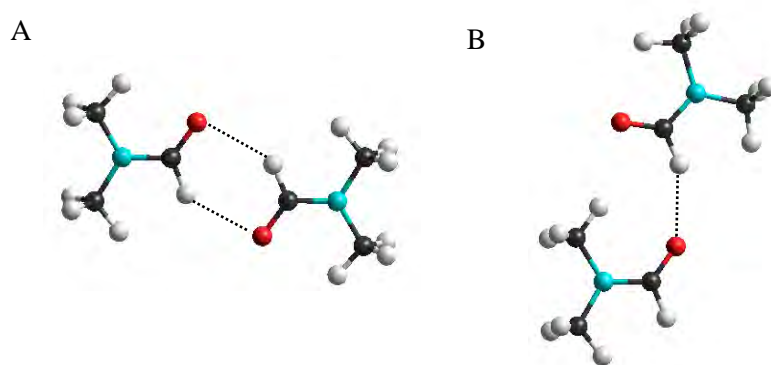


Rysunek 37. Zoptymalizowane struktury kompleksów $(FA)_2$ i $(FA)_3$



Rysunek 38. Zoptymalizowane struktury kompleksów $(t\text{-NMF})_2$ i $(t\text{-NMF})_3$



Rysunek 39. Zoptymalizowane struktury kompleksów $(c\text{-NMF})_2$ i $(c\text{-NMF})_3$ **Rysunek 40.** Zoptymalizowane struktury kompleksów $(\text{DMF})_2$ **Tabela 5.13.** Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{MeOH})_n$, $(t\text{-NMF})_n$, $(c\text{-NMF})_n$, $(\text{FA})_n$ i $(\text{DMF})_n$ w fazie gazowej

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
$(\text{MeOH})_2$	A	-18,41	-17,38	12,36	-29,742
$(\text{MeOH})_3$	A	-46,05	-44,72	24,88	-69,61
	B	-30,58	-27,73	31,82	-59,56

(FA) ₂	A	-45,96	-47,60	-2,44	-45,16
	B	-29,04	-29,14	11,54	-40,68
	C	-21,07	-19,52	9,95	-29,46
(FA) ₃	A	-78,24	-79,00	5,40	-84,40
	B	-77,49	-77,60	2,31	-79,91
	C	-48,57	-45,46	14,25	-59,71
(t-NMF) ₂	A	-22,25	-15,56	-0,80	-14,76
	B	-21,90	-21,71	14,11	-35,82
(t-NMF) ₃	A	-51,51	-40,35	-1,94	-38,41
	B	-49,67	-38,42	-0,54	-37,87
	C	-35,79	-24,38	18,29	-42,67
(c-NMF) ₂	A	-56,38	-53,39	-15,11	-38,28
	B	-37,32	-33,13	0,60	-33,73
(c-NMF) ₃	A	-92,90	-85,75	-16,61	-69,14
	B	-87,62	-81,47	-6,63	-74,84
	C	-70,19	-62,87	7,15	-70,02
(DMF) ₂	A	-13,99	-10,81	21,32	-32,14
	B	-12,76	-9,56	21,96	-31,53

Tabela 5.14. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{MeOH})_n$ w ciekłym metanolu

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
(MeOH) ₂	A	-57,25	-56,83	-22,99	-33,85
(MeOH) ₃	A	-88,35	-89,57	-12,54	-77,04
	B	-80,67	-80,31	-6,07	-74,25

Tabela 5.15. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach $(\text{FA})_n$ w ciekłym formamidzie

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
(FA) ₂	A	-106,76	-108,18	-64,25	-43,93
	B	-105,33	-104,96	-69,35	-35,61
	C	-106,21	-109,15	-63,34	-45,81

(FA) ₃	A	-160,78	-160,77	-83,61	-77,16
	B	-157,36	-159,41	-75,63	-83,77
	C	-164,19	-162,69	-91,05	-71,64

Tabela 5.16. Funkcje termodynamiczne oddziaływań ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) w kompleksach (*trans*-NMF)_n i (*cis*-NMF)_n w ciekłym *N*-metyloformamidzie

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
<i>(t</i> -NMF) ₂	A	-92,38	-86,55	-63,69	-22,86
	B	-91,61	-88,61	-55,16	-33,45
<i>(t</i> -NMF) ₃	A	-137,58	-130,42	-64,85	-65,57
	B	-136,48	-126,52	-75,67	-50,84
	C	-134,51	-126,91	-65,18	-61,73
<i>(c</i> -NMF) ₂	A	-93,93	-90,77	-53,14	-37,63
	B	-93,20	-88,77	-57,16	-31,61
<i>(c</i> -NMF) ₃	A	-136,21	-129,21	-57,80	-71,41
	B	-136,39	-129,87	-56,70	-73,17
	C	-138,80	-130,73	-66,99	-63,73

Tabela 5.17. Funkcje termodynamiczne oddziaływań w kompleksach (DMF)_n w ciekłym *N,N*-dimetyloformamidzie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

kompleks	struktura	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}	$T\Delta S_{298}$
(DMF) ₂	A	-51,94	-50,68	-15,55	-35,14
	B	-50,38	-46,81	-18,34	-28,48

5.4. Kompleksy molekularne w ciekłych mieszaninach amid – metanol w świetle wyników spektroskopowych i kwantowomechanicznych

Głównym efektem analizy faktorowej widm FTIR rozpuszczalników mieszanych amid – metanol jest średni skład kompleksu molekularnego (jednego lub kilku), wyznaczony w szerokim zakresie składu rozpuszczalnika. W niniejszej pracy został on uzyskany w mieszaninach metanolu z formamidem (p. 5.1.2) i *N*-metyloformamidem (p. 5.2.2), a poprzednio otrzymano go w mieszaninie z *N,N*-dimetyloformamidem [3]. W tym ostatnim układzie liczba cząsteczek metanolu przypadająca na jedną cząsteczkę DMF w kompleksie zmieniała się od około 0,5 w zakresie dużej zawartości amidu do około 4 w zakresie metanolowym rozpuszczalnika mieszanego. Charakterystyczną cechą wyników uzyskanych za pomocą analizy faktorowej jest monotoniczna zmiana składu kompleksu wykrytego na drodze analizy faktorowej widm wraz ze składem mieszaniny. Można to interpretować w ten sposób, że kompleks reprezentowany w widmie przez jeden faktor jest w rzeczywistości zbiorem kilku indywiduów w równowadze, przesuwającej się stopniowo ze składem rozpuszczalnika mieszanego.

W mieszaninie FA–MeOH, jako jedynej spośród badanych, analiza faktorowa widm FTIR ujawniła obecność dwóch kompleksów. W zakresie amidowym dominuje kompleks z trzema cząsteczkami FA przypadającymi na jedną cząsteczkę metanolu, a w zakresie metanolowym kompleks z trzema cząsteczkami MeOH przypadającymi na jedną cząsteczkę formamidu. Najwyraźniej różnią się one na tyle sposobem polaryzacji cząsteczki amidu w kompleksie, że w procedurze analizy faktorowej zostały wyodrębnione jako osobne indywidua. Można to wytłumaczyć największą różnorodnością połączeń molekularnych tworzonych przez cząsteczki FA z cząsteczkami metanolu (przez tlen karbonylowy i protony amidowe), podczas gdy cząsteczki DMF wiążą się z nimi wyłącznie przez tlen karbonylowy, a dla cząsteczek NMF opcja ta jest najbardziej prawdopodobna (rysunek 29).

Warto zauważyć, że we wszystkich układach skład kompleksu otrzymany w wyniku analizy faktorowej odzwierciedla rzeczywistą zdolność poszczególnych cząsteczek do tworzenia określonej liczby wiązań wodorowych.

Za pomocą metody widm różnicowych uzyskuje się widma składnika w nadmiarze, czyli rozpuszczalnika, zaburzone przez obecność składnika w niedomiarze, czyli substancji rozpuszczonej. W omawianych mieszaninach rozpuszczalnikiem był amid, a substancją zaburzającą metanol; sytuacja odwrotna była również badana w układzie DMF–MeOH, ponieważ można w nim było wyodrębnić pasmo grupy hydroksylowej metanolu [3]. Na podstawie rozkładu widma zaburzonego na składowe analityczne została ujawniona liczba indywidualnych różniących się stanem energetycznym grupy karbonylowej, występujących w zakresie wysokiej zawartości amidu. Liczbę analogicznych kompleksów w zakresie nadmiaru metanolu można było otrzymać dzięki ekstrapolacji widm w tym zakresie i rozkładowi widma ekstrapolowanego.

Wynik analizy metodą widm różnicowych został następnie skonfrontowany ze średnim składem kompleksu uzyskanym z analizy faktorowej tych samych widm. Efektem tego było przypisanie poszczególnym składowym widma zaburzonego i ekstrapolowanego prawdopodobnych struktur, zgodnie z przewidywanym stopniem spolaryzowania grupy karbonylowej. Takie rozważania przeprowadzono w układach DMF–MeOH [3] oraz FA–MeOH [197].

Aby znaleźć głębsze uzasadnienie dla proponowanych struktur, do kompleksów w układzie NMF–MeOH zastosowano obliczenia kwantowo-mechaniczne, w których starano się uwzględnić wszystkie możliwe połączenia między cząsteczkami w ramach kompleksu o danej stechiometrii. Otrzymano opis dwójakiego rodzaju: ścisłą strukturę geometryczną kompleksów oraz ich charakterystykę termodynamiczną. W procesie optymalizacji geometrii okazało się, że niektóre struktury nie powstawały lub przechodziły wzajemnie jedna w drugą. Na podstawie wartości funkcji termodynamicznych poszczególnych struktur zostały obliczone odpowiednie funkcje oddziaływań w kompleksie, pozwalające na uszeregowanie struktur według różnych kryteriów.

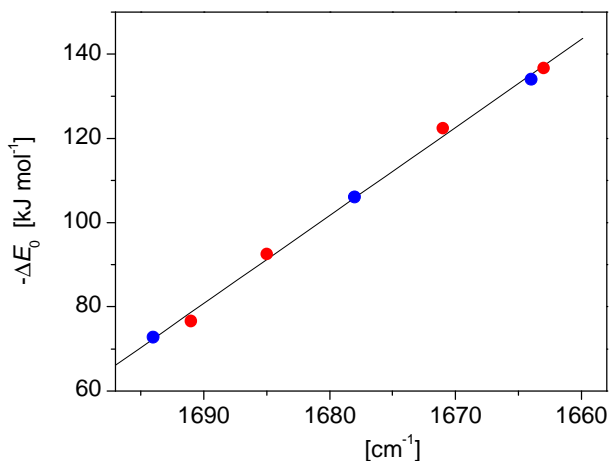
Obliczenia kompleksów izolowanych, czyli w fazie gazowej, posłużyły do przeprowadzenia kolejnych obliczeń, odnoszących się do tych samych struktur w fazie ciekłej, z zastosowaniem modelu PCM. Ciekłe środowisko stanowił *N*-metyloformamid oraz metanol, w których „umieszczono” kompleksy o odpowiednim

składzie, sugerowanym między innymi przez analizę faktorową widm FTIR. O ile geometria poszczególnych struktur nie uległa zasadniczym zmianom w wyniku przeniesienia kompleksu z fazy gazowej do ciekłej, o tyle ich charakterystyka termodynamiczna zmieniła się zasadniczo wskutek uwzględnienia dodatkowych oddziaływań kompleksu z rozpuszczalnikiem. Z charakterystyki termodynamicznej wykorzystano głównie dwa elementy: energię i entalpię swobodną oddziaływań. Ta ostatnia, bezpośrednio związana ze stałą równowagi kompleksowania, stała się podstawą wytypowania najbardziej prawdopodobnej struktury w ramach kompleksu o określonym składzie. Z kolei uszeregowanie kompleksów według energii oddziaływań pozwoliło na przypisanie ich do poszczególnych składowych widma zaburzonego i ekstrapolowanego.

Podstawą tego przypisania było położenie składowych w widmie grupy karbonylowej, które odzwierciedla różne stany energetyczne tej grupy w mieszaninach o wysokiej zawartości amidu (widmo zaburzone) i wysokiej zawartości metanolu (widmo ekstrapolowane). Składowe przy niższej częstotliwości odpowiadają silniejszym oddziaływaniom przez tę grupę, a w konsekwencji wyższej energii oddziaływań w kompleksie. Biorąc powyższe pod uwagę, poszczególnym składowym przyporządkowano kompleksy o zdefiniowanej stechiometrii. Kierowano się przy tym z jednej strony składem kompleksów, sugerowanym przez analizę faktorową, a z drugiej strony przewidywanym stopniem polaryzacji grupy karbonylowej. Dwóm składowym widma zaburzonego przypisano kompleksy 2:1 oraz 1:1, trzem składowym widma ekstrapolowanego kompleksy 1:1, 1:2 oraz 1:3, a dwóm składowym pasma *bulk* kompleksy (NMF)₂ i (NMF)₃. Następnie położenia składowych (podane w rozdziale 5.1.3.) skonfrontowano z energią oddziaływań w odpowiednich kompleksach w fazie ciekłej. Energię danego kompleksu obliczono na podstawie energii poszczególnych struktur, ΔE_0 , proporcjonalnie do ich udziału, wyznaczonego na podstawie wartości ΔG_{298} (tabele 5.6–5.9 i 5.16). Dodatkowo energia kompleksów utworzonych przez *trans*-NMF była uwzględniona z czynnikiem 0,9, a kompleksów utworzonych przez *cis*-NMF z czynnikiem 0,1, stosownie do zawartości obu izomerów w ciekłym NMF. Wyniki przedstawia rysunek 41. Jak widać, korelacja między wynikami otrzymanymi z widm FTIR w obu

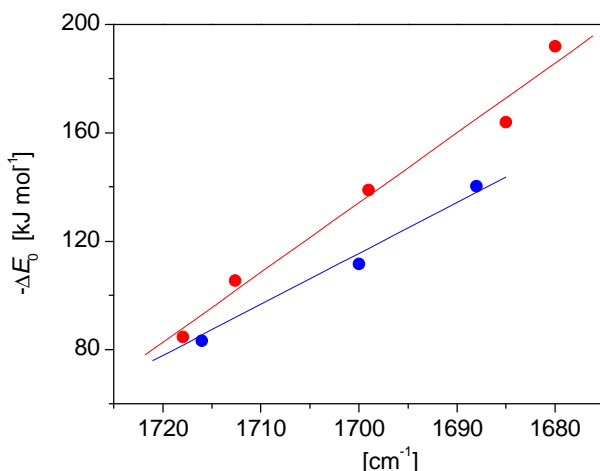
zakresach składu mieszaniny oraz obliczonymi teoretycznie jest bardzo dobra ($R^2 = 0,997$). Przemawia to na korzyść procedur stosowanych w obu metodach i za słuszością przyjętego rozumowania.

Rysunek 41. Korelacja między położeniem pasma grupy karbonylowej w różnych otoczeniach cząsteczek NMF i energią kompleksów przypisanych do poszczególnych pasm: kompleksy w ciekłym NMF (●); kompleksy w ciekłym MeOH (●).

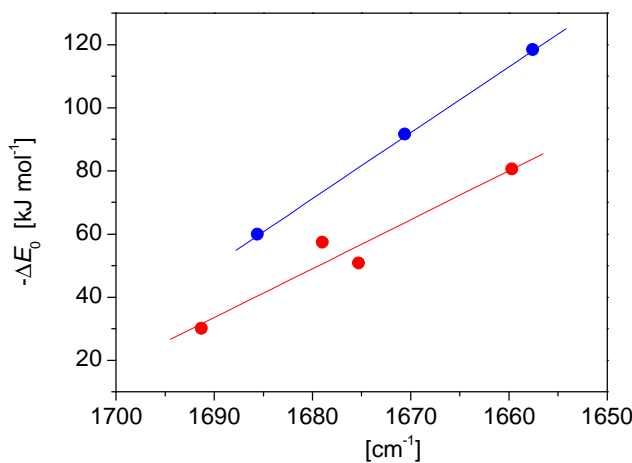


Powodzenie tego postępowania w układzie NMF–MeOH sprawiło, że obliczenia kwantowomechaniczne kompleksów molekularnych zostały przeprowadzone również w pozostałych mieszaninach amid – metanol. Końcowy efekt konfrontacji wyników spektroskopowych i obliczeniowych w postaci zależności energii oddziaływań w kompleksach od położenia składowych w widmie zaburzonym, ekstrapolowanym i *bulk* przedstawiają rysunki 42 i 43.

Rysunek 42. Korelacja między położeniem pasma grupy karbonylowej w różnych otoczeniach cząsteczek FA i energią kompleksów przypisanych do poszczególnych pasm: kompleksy w ciekłym FA (●); kompleksy w ciekłym MeOH (●).



Rysunek 43. Korelacja między położeniem pasma grupy karbonylowej w różnych otoczeniach cząsteczek DMF i energią kompleksów przypisanych do poszczególnych pasm: kompleksy w ciekłym DMF (●); kompleksy w ciekłym MeOH (●).



W układach FA–MeOH i DMF–MeOH prostoliniowe korelacje zostały znalezione w każdym zakresie składu mieszaniny z osobna. W zakresie metanolowym obu układów oraz w zakresie formamidowym korelacje wykazują $R^2 > 0,99$. W mieszaninach o dużej zawartości DMF korelacja między energią kompleksów a położeniem składowych jest gorsza ($R^2 > 0,97$). Porównując wykresy

dla obu układów można zauważyć, że w mieszaninie FA–MeOH energia oddziaływań w kompleksach w zakresie amidowym jest wyższa niż w zakresie metanolowym, podczas gdy w mieszaninie DMF–MeOH sytuacja jest odwrotna. Natomiast w mieszaninie NMF–MeOH związek funkcyjny między położeniem składowych grupy karbonylowej a energią oddziaływań w kompleksach jest taki sam w obu zakresach składu.

Rysunki 41–43 w sposób zbiorczy obrazują energię oddziaływań w badanych układach. Średnio energia ta rośnie w szeregu DMF–MeOH < NMF–MeOH < FA–MeOH.

6. Solwatacja jonu kobaltu (II) w rozpuszczalnikach mieszanych

6.1. Badania roztworów trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w rozpuszczalniku mieszanym formamid – metanol na podstawie widm FTIR

Wstępne opracowanie widm roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w rozpuszczalniku mieszanym FA–MeOH było takie samo, jak w przypadku widm rozpuszczalnika dwuskładnikowego NMF–MeOH, opisanym w rozdziale 5.1.1. Mimo że jon kobaltu (II) jest solwatowany przez atom tlenu grupy karbonylowej formamidu oraz grupy hydroksylowej metanolu, do analizy zostało wykorzystane tylko pasmo pierwszej grupy, ponieważ drgania grupy OH metanolu nakładają się z drganiami grupy CH formamidu. Uzyskane widma roztworów i rozpuszczalnika w zakresie absorpcji grupy karbonylowej zostały przedstawione na rysunku 44.

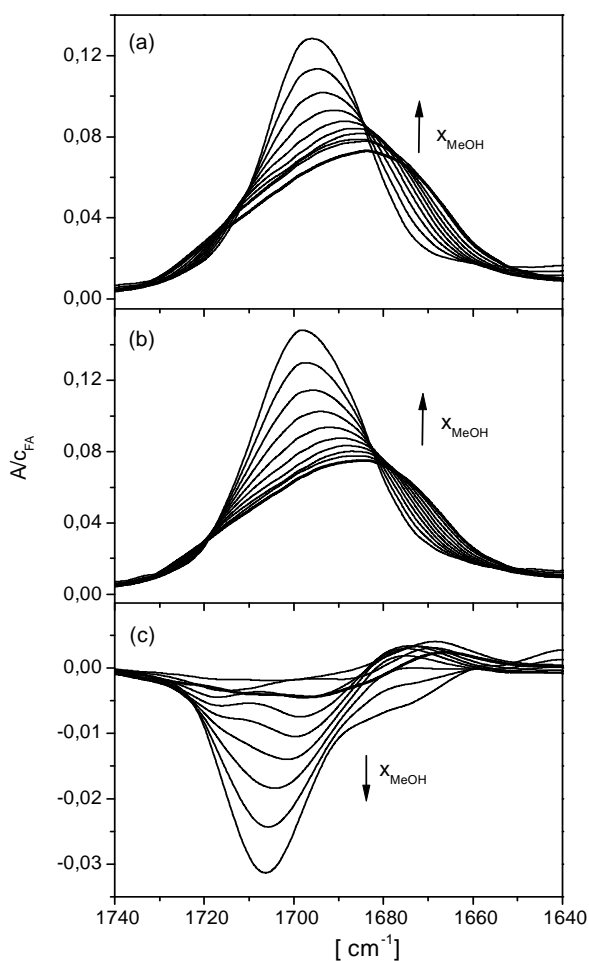
Do każdego z tych widm zastosowałam metodę widm różnicowych (w ujęciu równania 17), wyznaczając widma drgań grupy karbonylowej zaburzone przez $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Na rysunku 45 przedstawiłam te widma wraz z rozkładem na składowe analityczne dla kilku przykładowych składów rozpuszczalnika. Na tym samym wykresie zostały umieszczone widma grupy karbonylowej w rozpuszczalniku mieszanym o danym składzie, tzw. widma *bulk*.

Na rysunku 45 widać, że w paśmie CO zaburzonym przez sól można wyróżnić trzy składowe, których położenie i intensywność zmieniają się wraz ze składem rozpuszczalnika. Poszczególne składowe odpowiadają różnym stopniom polaryzacji grupy CO, a ich intensywność można powiązać z liczbą cząsteczek formamidu zaburzonych przez sól. Pasmo o liczbie falowej około 1600 cm^{-1} należy do drgania NH formamidu.

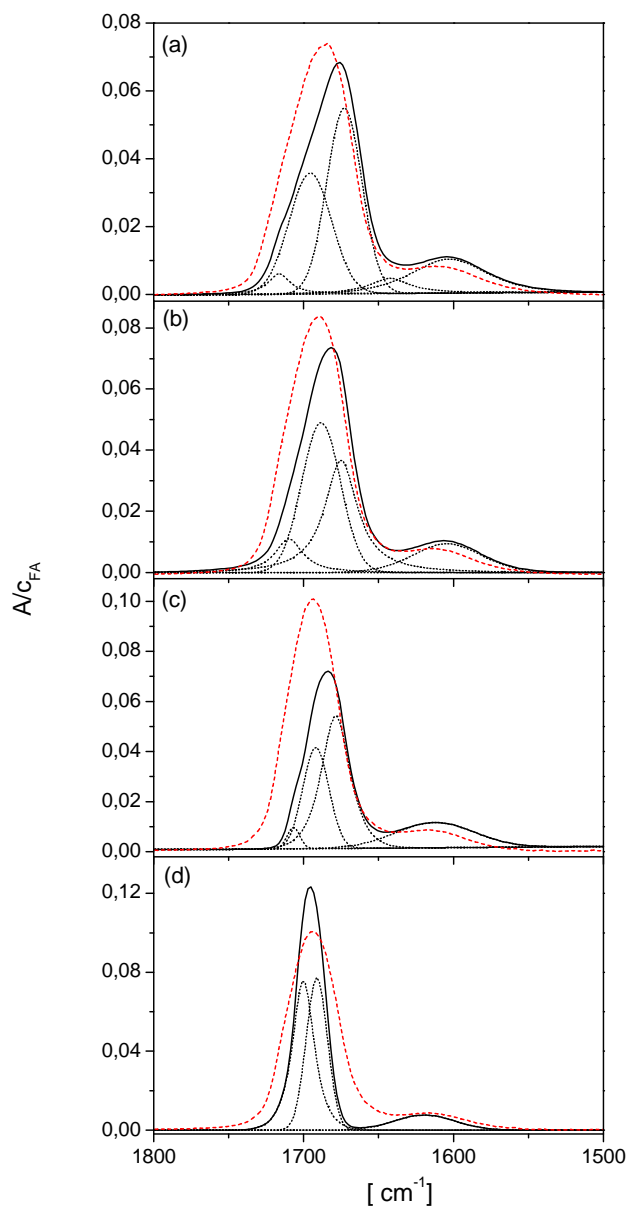
Najbardziej długofalowa składowa widma zaburzonego (około 1670 cm^{-1} w roztworze w czystym amidzie) reprezentuje cząsteczki formamidu z najsilniej spolaryzowaną grupą CO, czyli najsilniej oddziałujące z substancją rozpuszczoną. Są to zatem cząsteczki z pierwszej sfery solwatacji jonu kobaltu (II). Składową występującą przy około 1683 cm^{-1} można przypisać cząsteczkom formamidu z drugiej sfery solwatacji jonu kobaltu (II). Stopień polaryzacji grupy CO w tych cząsteczkach jest zbliżony do sytuacji w rozpuszczalniku *bulk*. Składowa najbardziej

krótkofalowa (około 1720 cm^{-1} w czystym formamidzie) odpowiada cząsteczkom oddziałującym przez grupę CO dużo słabiej niż w rozpuszczalniku *bulk* i prawdopodobnie reprezentuje cząsteczki zaburzone przez anion trifluorometanosulfonowy.

Rysunek 44. Pasma drgań CO w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego interpolowane co 0,1 ułamka molowego metanolu. a) Roztwory $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-FA-MeOH}$ w skali A/c_{FA} . b) Rozpuszczalnik mieszanym FA-MeOH. c) Różnica pomiędzy pasmem CO w roztworach $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-FA-MeOH}$ i FA-MeOH. Strzałki wskazują wzrost ułamka molowego metanolu.



Rysunek 45. Widmo zaburzone w zakresie pasma CO w roztworach $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-FA-MeOH}$: widmo zaburzone (—); rozkład widma zaburzonego (---); widmo bulk (---). Ułamek molowy metanolu wynosi: a) 0; b) 0,35, c) 0,61, d) 0,96.



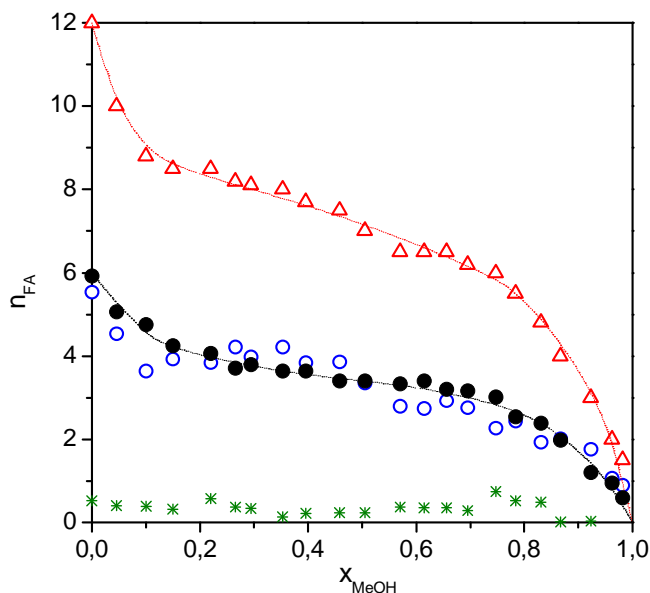
W procedurze wyznaczania widma zaburzonego uzyskałam parametr N , czyli liczbę cząsteczek amidu zaburzonych przez jedną cząsteczkę soli. Na podstawie wartości tego parametru oraz względnych intensywności poszczególnych składowych

widma zaburzonego wyznaczyłam średnią liczbę cząsteczek FA w pierwszej i drugiej sferze solwatacji jonu kobaltu (II) oraz liczbę cząsteczek FA zaburzonych przez anion (ściśle przez dwa aniony występujące w cząsteczce soli). Uzyskane wyniki przedstawiłam w tabeli 6.1 i na rysunku 46.

Tabela 6.1. Liczba cząsteczek FA zaburzonych przez jedną cząsteczkę $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie FA–MeOH, N , z podziałem na sfery solwatacji jonu $\text{Co}(\text{II})$ i jon CF_3SO_3^-

x_{MeOH}	N	I sfera $\text{Co}(\text{II})$	II sfera $\text{Co}(\text{II})$	$2 \times \text{CF}_3\text{SO}_3^-$
0,000	12,0	5,93	5,54	0,53
0,045	10,0	5,06	4,53	0,41
0,100	8,8	4,76	3,64	0,39
0,150	8,5	4,25	3,92	0,33
0,220	8,5	4,07	3,85	0,58
0,265	8,2	3,71	4,21	0,38
0,294	8,1	3,79	3,98	0,34
0,353	8,0	3,64	4,22	0,14
0,396	7,7	3,64	3,84	0,22
0,459	7,5	3,41	3,86	0,23
0,505	7,0	3,41	3,35	0,24
0,571	6,5	3,33	2,79	0,38
0,615	6,5	3,39	2,76	0,34
0,657	6,5	3,20	2,93	0,36
0,695	6,2	3,16	2,76	0,28
0,747	6,0	3,01	2,26	0,74
0,784	5,5	2,54	2,43	0,53
0,831	4,8	2,38	1,93	0,49
0,867	4,0	1,98	2,01	0,01
0,923	3,0	1,21	1,76	0,03
0,963	2,0	0,94	1,06	0,00
0,982	1,5	0,60	0,90	0,00

Rysunek 46. Liczba cząsteczek FA zaburzonych przez jedną cząsteczkę $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie FA–MeOH: w pierwszej sferze solwatacji $\text{Co}(\text{II})$ (\bullet); w drugiej sferze solwatacji $\text{Co}(\text{II})$ (\circ); zaburzonych przez $2\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ($*$); całkowita liczba cząsteczek zaburzonych (Δ).



Jak widać z rysunku, widmo zaburzone formamidu odzwierciedla głównie efekty związane z solwatacją kationu. Liczba cząsteczek w pierwszej sferze jonu kobaltu (II), uzyskana z widma zaburzonego, jest bliska sześciu w czystym formamidzie, zgodnie z dobrze znaną z badań eksperymentalnych i teoretycznych stechiometrią tej sfery. Zmiana tej liczby wraz ze składem rozpuszczalnika mieszanego wskazuje na preferencyjny charakter solwatacji jonu, co zostało omówione łącznie z wynikami badań kalorymetrycznych w rozdziałach 6.4 oraz 6.5. Liczba cząsteczek formamidu w drugiej sferze zmienia się podobnie jak w pierwszej sferze, z czego można wnioskować, że cząsteczki te przyłączają się przede wszystkim do cząsteczek formamidu z pierwszej sfery. To przypuszczenie jest zgodne z wynikiem obliczeń kwantowomechanicznych, które wykazały silniejsze oddziaływania między dwiema cząsteczkami formamidu niż między cząsteczką formamidu i metanolu. Liczba cząsteczek formamidu zaburzonych przez jeden anion trifluorometanosulfonowy oscyluje w granicach 0,1–0,2, co pośrednio wskazuje na solwatację tego jonu przez cząsteczki metanolu, stwierdzoną w badaniach roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie DMF–MeOH [4].

6.2. Badania roztworów trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w rozpuszczalniku mieszanym *N*-metyloformamid – metanol na podstawie widm FTIR

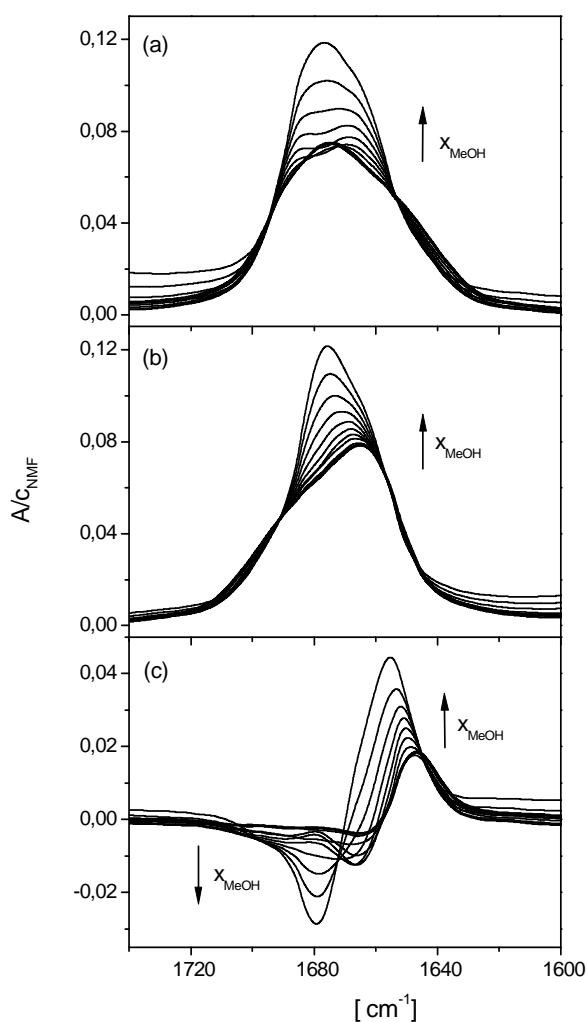
Widma oscylacyjne roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH w rejonie drgań grupy karbonylowej, przedstawione na rysunku 47, uzyskałam podobnie jak w poprzednim układzie. Również w tym przypadku do analizy metodą widm różnicowych zostało wykorzystane tylko pasmo grupy CO amidu, ponieważ drgania grupy OH metanolu, biorącej udział w solwatacji soli, nakładają się z drganiami grupy CH amidu. Widma zaburzone przy kilku składach rozpuszczalnika zostały przedstawione na rysunku 48 wraz z widmem *bulk*. Widoczne na rysunku pasmo o częstości ok. 1550 cm^{-1} reprezentuje drgania grupy NH amidu.

Składowe o najniższej liczbie falowej przypisuje się cząsteczkom NMF najsilniej oddziałującym z jonem kobaltu (II), czyli cząsteczkom z najbliższego otoczenia tego jonu. W widmach z zakresu ułamka molowego metanolu w rozpuszczalniku mieszanym poniżej 0,2 pierwsza sfera solwatacji jonu kobaltu (II) jest reprezentowana przez sumę dwóch składowych, położonych blisko siebie przy około 1643 cm^{-1} i 1648 cm^{-1} w czystym amidzie (rysunek 48a). Taki rozkład widma zaburzonego uzyskałam dążąc do jak najlepszego dopasowania sumy składowych analitycznych do konturu pasma. Natomiast w widmach roztworów o wyższej zawartości metanolu w rozpuszczalniku mieszanym za pierwszą sferę solwatacji kationu odpowiada pojedyncza składowa o pośredniej częstości. Obecność dwóch składowych odzwierciedla nierównocенność cząsteczek amidu oddziałujących bezpośrednio z kationem, co można wytłumaczyć zawadą przestrzenną asymetrycznych cząsteczek NMF w zakresie, w którym ich liczba w sferze solwatacji jest największa.

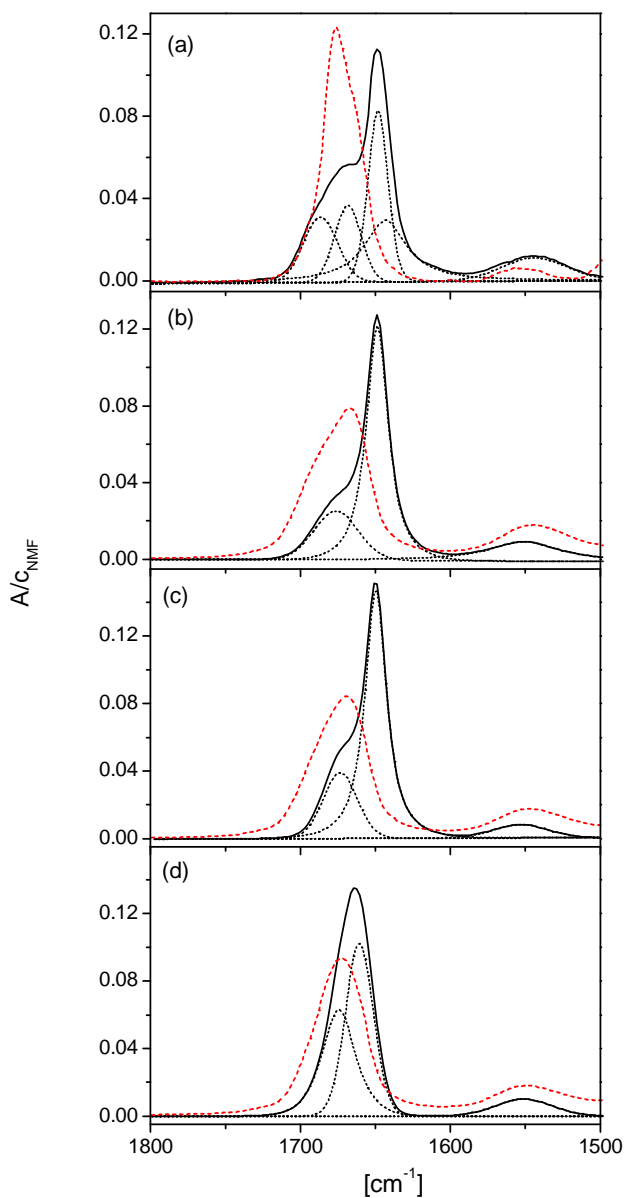
Składowa widma zaburzonego, występująca w rejonie pasma *bulk*, reprezentuje cząsteczki NMF słabiej związane z jonem kobaltu (II), czyli cząsteczki z drugiej sfery solwatacji tego jonu. W widmach roztworów o ułamku molowym metanolu poniżej 0,2 również w tym rejonie występują dwie składowe. Wydaje się zatem, że obie składowe można przypisać cząsteczkom NMF z drugiej sfery solwatacji,

a zróżnicowanie polaryzacji grupy karbonylowej w cząsteczkach z tej sfery uznać za konsekwencję nierównocенności cząsteczek NMF w pierwszej sferze.

Rysunek 47. Pasmo drgań CO w całym zakresie składu rozpuszczalnika mieszanego, interpolowane co 0,1 ułamka molowego metanolu w skali A/C_{NMF} . a) Roztwory $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-NMF-MeOH}$. b) Rozpuszczalnik mieszaný NMF-MeOH. c) Różnica pomiędzy pasmem CO w roztworach $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-NMF-MeOH}$ i NMF-MeOH. Strzałki wskazują wzrost ułamka molowego metanolu.



Rysunek 48. Widmo zaburzone w zakresie pasma CO w roztworach $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-NMF-MeOH}$: widmo zaburzone (—); rozkład widma zaburzonego (---); widmo bulk (---). Ułamek molowy metanolu wynosi: a) 0; b) 0,32, c) 0,61, d) 0,96.



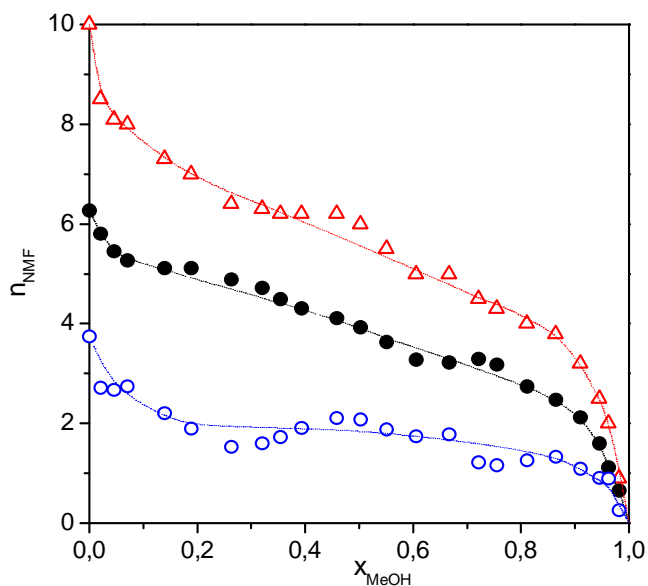
Ponieważ w widmach zaburzonych w rejonie pasma CO nie wyodrębniono składowych związanych z anionem, całkowita liczba cząsteczek amidu zaburzonych przez sól została przypisana jonowi kobaltu (II). Na podstawie względnych intensywności odpowiednich składowych widma zaburzonego oraz wartości parametru N wyznaczyłam liczbę cząsteczek N -metyloformamidu w każdej ze sfer solwacyjnych tego jonu, traktując łącznie podwójne składowe w widmach roztworów o wysokiej zawartości amidu. Uzyskane wyniki przedstawiłam w tabeli 6.2 i na rysunku 49.

Tabela 6.2. Liczba cząsteczek NMF zaburzonych przez jedną cząsteczkę $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie NMF–MeOH, N , z podziałem na sfery solwacji jonu Co(II)

x_{MeOH}	N_{NMF}	I sfera Co(II)	II sfera Co(II)
0,000	10,0	6,26	3,74
0,021	8,5	5,79	2,71
0,045	8,1	5,45	2,66
0,070	8,0	5,26	2,74
0,139	7,3	5,10	2,20
0,189	7,0	5,11	1,89
0,262	6,4	4,88	1,52
0,320	6,3	4,71	1,59
0,355	6,2	4,48	1,72
0,393	6,2	4,30	1,90
0,458	6,2	4,10	2,10
0,503	6,0	3,92	2,08
0,551	5,5	3,62	1,88
0,605	5,0	3,27	1,73
0,667	5,0	3,22	1,78
0,721	4,5	3,29	1,21
0,756	4,3	3,17	1,15
0,811	4,0	2,74	1,26
0,864	3,8	2,47	1,33
0,910	3,2	2,11	1,09

0,946	2,5	1,60	0,90
0,962	2,0	1,11	0,89
0,982	0,9	0,65	0,25

Rysunek 49. Liczba cząsteczek NMF zaburzonych przez jedną cząsteczkę $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie NMF–MeOH: w pierwszej sferze solwatacji Co(II) (●); w drugiej sferze solwatacji Co(II) (○); całkowita liczba cząsteczek zaburzonych (Δ).



Liczba cząsteczek amidu w pierwszej sferze solwatacji kationu, wynosząca w przybliżeniu sześć w czystym NMF, maleje nieliniowo ze wzrostem zawartości metanolu w rozpuszczalniku, wskazując na preferencyjny charakter solwatacji tego jonu w mieszaninie. Szczegółowa analiza składu pierwszej sfery została przeprowadzona na podstawie badań termochemicznych w rozdziale 6.3, a wyniki obu metod porównane w rozdziale 6.5. Liczba cząsteczek amidu w drugiej sferze solwatacji jest wyraźnie mniejsza niż w pierwszej, ale jej zmienność ze składem rozpuszczalnika w obu sferach wykazuje pewne podobieństwo. Na podstawie tej ostatniej obserwacji można przypuszczać, że w sferze solwatacji cząsteczki amidu preferują połączenia między sobą, a nie z cząsteczkami metanolu. Mniejsza liczba tych połączeń w porównaniu z sytuacją w mieszaninie FA–MeOH może być

spowodowana ogólnie słabszą sferą solwatacji, a w konsekwencji niepełną drugą sferą, z powodu słabszych oddziaływań między cząsteczkami NMF niż między cząsteczkami FA (co wykazały obliczenia kwantowomechaniczne). Z drugiej strony ten sam efekt może wywołać czynnik steryczny, który odgrywa większą rolę w przypadku cząsteczek NMF niż FA i sprzyja obecności cząsteczek metanolu w drugiej sferze solwatacji.

6.3. Badania termochemiczne solwatacji jonu kobaltu (II) w układzie *N*-metyloformamid – metanol

6.3.1. Entalpie przeniesienia jonów biorących udział w założeniu TPTB

W celu uzyskania udziałów jonowych w entalpiach przeniesienia $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie NMF–MeOH należało w pierwszej kolejności dokonać podziału entalpii przeniesienia soli biorących udział w założeniu typu TATB. Ze względu na odpowiednią do pomiarów kalorymetrycznych rozpuszczalność w badanej mieszaninie, użyłam soli: Ph_4PBr , NaBPh_4 i NaBr , zatem stosowane przeze mnie założenie nosi skrótową nazwę TPTB. Do uzyskania entalpii przeniesienia jonu trifluorometanosulfonowego posłużyła kolejna sól, czyli NaCF_3SO_3 .

Zmierzone kalorymetrycznie entalpie rozpuszczania Ph_4PBr , NaBPh_4 , NaBr oraz NaCF_3SO_3 w mieszaninie NMF–MeOH, w całym zakresie jej składu, zostały przedstawione w tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Entalpie rozpuszczania [kJ mol^{-1}] NaBPh_4 , NaBr , Ph_4PBr i NaCF_3SO_3 w mieszaninie NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K

Ph_4PBr		NaBPh_4		NaBr		NaCF_3SO_3	
x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$
0,000	11,39	0,000	-42,85	0,000	-16,56	0,000	-15,84
0,025	12,34	0,015	-44,25	0,049	-17,07	0,021	-16,09
0,049	13,24	0,053	-46,83	0,095	-17,48	0,054	-16,31
0,093	13,93	0,075	-48,25	0,198	-17,70	0,075	-16,39
0,144	13,75	0,111	-49,37	0,298	-17,83	0,112	-16,50
0,187	12,72	0,160	-50,06	0,404	-17,95	0,149	-16,60
0,223	11,48	0,201	-50,20	0,493	-18,00	0,208	-16,66
0,248	10,70	0,292	-50,27	0,588	-18,01	0,242	-16,76
0,296	10,29	0,402	-50,45	0,662	-17,98	0,300	-16,80
0,348	10,16	0,500	-50,42	0,700	-18,00	0,404	-16,90
0,398	10,19	0,599	-50,37	0,754	-18,01	0,502	-16,96
0,452	10,17	0,701	-50,26	0,834	-18,02	0,574	-16,99
0,498	10,37	0,799	-49,60	0,860	-18,08	0,656	-16,92

0,560	10,60	0,846	-49,11	0,907	-18,24	0,721	-16,80
0,608	10,81	0,912	-46,54	0,920	-18,28	0,748	-16,86
0,672	11,37	0,950	-44,48	0,938	-18,39	0,800	-16,70
0,742	11,98	0,976	-42,78	0,947	-18,46	0,816	-16,61
0,782	12,46	1,000	-41,06 ^b	0,968	-18,52	0,838	-16,41
0,804	12,67			0,977	-18,50	0,849	-16,26
0,819	12,96			0,988	-18,06	0,874	-15,90
0,849	13,34			1,000	-16,87 ^c	0,887	-15,67
0,870	14,04					0,909	-15,26
0,899	15,37					0,934	-14,89
0,913	16,14					0,940	-14,79
0,927	16,76					0,963	-14,81
0,940	16,96					0,989	-15,69
0,955	16,91					1,000	-16,74 ^d
0,965	16,54						
0,979	14,73						
1	12,84 ^a						

Wartości w rozpuszczalnikach czystych są średnią z trzech pomiarów, a w rozpuszczalnikach mieszanych z dwóch pomiarów, różniących się nie więcej niż 0,2 kJ·mol⁻¹.

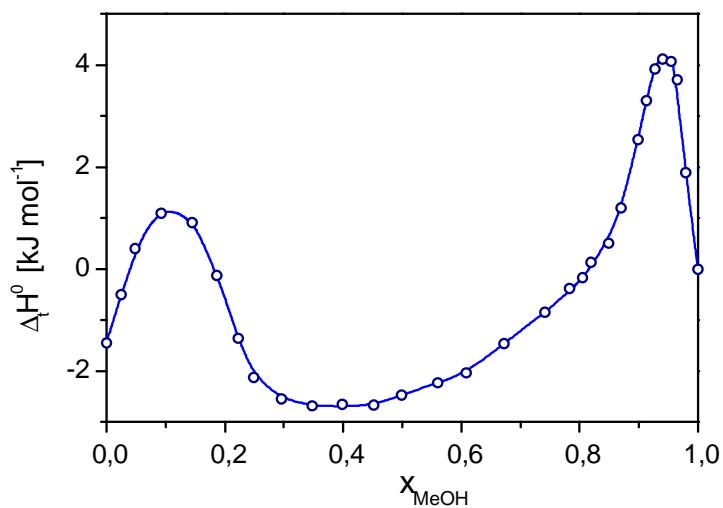
Porównanie z wartościami literaturowymi: ^a 12,9 [2], ^b -41,11 [2], -41,84 [198], -41,1 [199], ^c -16,78 [2], -16,95 [200], ^d -16,69 [2].

Na podstawie danych z tabeli obliczyłam wartości entalpii przeniesienia powyższych soli z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH, stosując równanie 3 zapisane poniżej dla badanego układu:

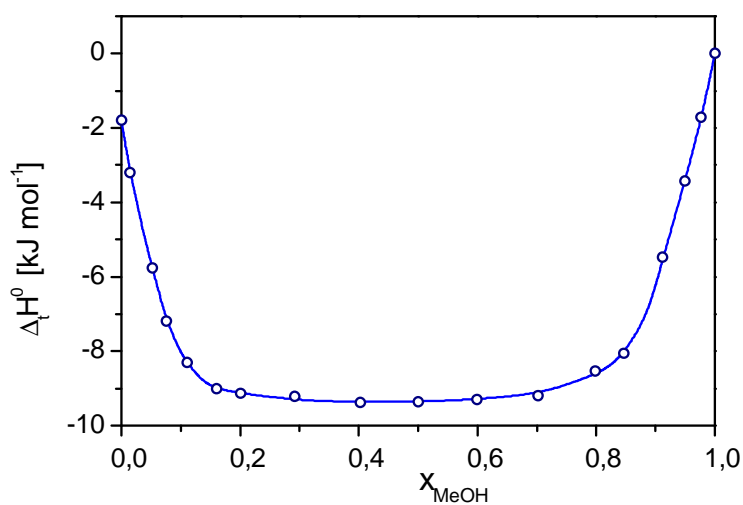
$$\Delta_{tr} H_{\text{MeOH} \rightarrow \text{NMF-MeOH}}^{\circ} = \Delta_{rozp} H_{\text{NMF-MeOH}}^{\circ} - \Delta_{rozp} H_{\text{MeOH}}^{\circ}$$

Następnie przez punkty eksperymentalne dla każdej soli przeprowadziłam krzywą interpolacyjną, a otrzymane wyniki przedstawiłam na rysunkach 50–53. Na podstawie krzywych interpolacyjnych wyznaczyłam wartości entalpii przeniesienia przy ułamkach molowych metanolu zmieniających się co 0,05. Do tego celu wykorzystałam procedurę interpolacyjną programu Origin.

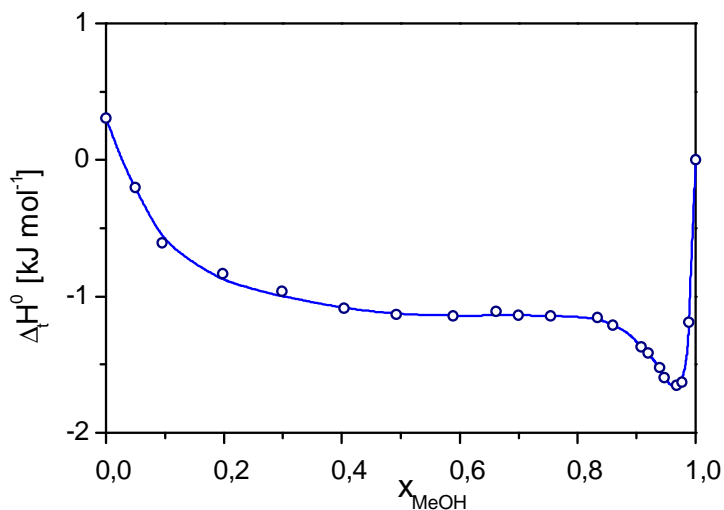
Rysunek 50. Entalpie przeniesienia [kJ mol^{-1}] Ph_4PBr z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH wyznaczone eksperymentalnie (\circ) oraz krzywa interpolacyjna (\square) w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



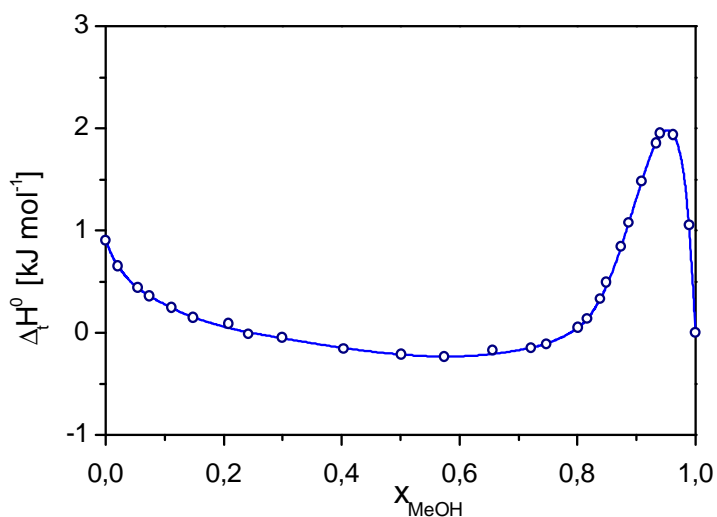
Rysunek 51. Entalpie przeniesienia [kJ mol^{-1}] NaBPh_4 z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH wyznaczone eksperymentalnie (\circ) oraz krzywa interpolacyjna (\square) w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



Rysunek 52. Entalpie przeniesienia NaBr [kJ mol^{-1}] z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH wyznaczone eksperymentalnie (\circ) oraz krzywa interpolacyjna ($\square\square$) w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



Rysunek 53. Entalpie przeniesienia NaCF_3SO_3 [kJ mol^{-1}] z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH wyznaczone eksperymentalnie (\circ) oraz krzywa interpolacyjna ($\square\square$) w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



Interpolowane wartości entalpii przeniesienia soli biorących udział w założeniu TPTB posłużyły do wyznaczenia entalpii przeniesienia jonów: tetrafenylofosfoniowego (tetrafenyloboranowego), bromkowego i sodowego, na podstawie wzorów 5a, 5b, 6 i 7, zapisanych poniżej dla badanych soli:

$$\Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Ph}_4\text{P}^+) = \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{BPh}_4^-) = \frac{1}{2}[\Delta_{tr}H^{\circ}(\text{NaBPh}_4) + \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Ph}_4\text{PBr}) - \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{NaBr})]$$

$$\Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Br}^-) = \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Ph}_4\text{PBr}) - \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Ph}_4\text{P}^+)$$

$$\Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Na}^+) = \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{NaBPh}_4) - \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{BPh}_4^-)$$

Następnie otrzymane wartości wykorzystałam do obliczenia entalpii przeniesienia jonu trifluorometanosulfonowego z następującej zależności:

$$\Delta_{tr}H^{\circ}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-) = \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{NaCF}_3\text{SO}_3) - \Delta_{tr}H^{\circ}(\text{Na}^+)$$

Uzyskane wyniki umieszczone zostały na rysunku 54 i w tabeli 6.4.

Rysunek 54. Interpolowane wartości entalpii przeniesienia [kJ mol^{-1}] jonów $\text{BPh}_4^- = \text{Ph}_4\text{P}^+$ (\circ), Na^+ (\circ), Br^- (\square) oraz CF_3SO_3^- (Δ) z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.

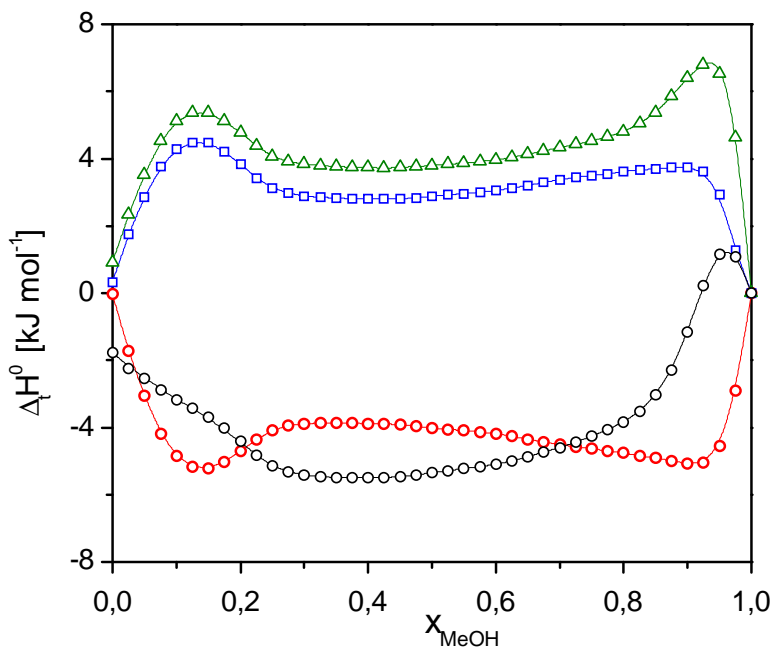


Tabela 6.4. Interpolowane wartości entalpii przeniesienia [kJ mol^{-1}] jonów $\text{BPh}_4^- = \text{Ph}_4\text{P}^+$, Na^+ , Br^- oraz CF_3SO_3^- z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.

x_{MeOH}	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$				x_{MeOH}	$\Delta_{\text{tr}}H^\circ$			
	$\text{BPh}_4^- = \text{Ph}_4\text{P}^+$	Br^-	Na^+	CF_3SO_3^-		$\text{BPh}_4^- = \text{Ph}_4\text{P}^+$	Br^-	Na^+	CF_3SO_3^-
0,000	-1,77	0,32	-0,02	0,92	0,525	-5,29	2,92	-4,05	3,83
0,025	-2,25	1,74	-1,71	2,33	0,550	-5,23	2,96	-4,10	3,87
0,050	-2,55	2,85	-3,06	3,51	0,575	-5,17	3,00	-4,14	3,91
0,075	-2,89	3,77	-4,18	4,53	0,600	-5,10	3,05	-4,19	3,96
0,100	-3,17	4,28	-4,85	5,13	0,625	-4,99	3,13	-4,27	4,04
0,125	-3,42	4,49	-5,17	5,37	0,650	-4,87	3,21	-4,35	4,14
0,150	-3,68	4,47	-5,22	5,37	0,675	-4,74	3,30	-4,44	4,24
0,175	-4,02	4,21	-5,03	5,13	0,700	-4,60	3,38	-4,51	4,34
0,200	-4,41	3,84	-4,71	4,77	0,725	-4,43	3,44	-4,58	4,43
0,225	-4,83	3,43	-4,35	4,37	0,750	-4,26	3,49	-4,64	4,53
0,250	-5,15	3,13	-4,08	4,07	0,775	-4,06	3,55	-4,70	4,65
0,275	-5,31	2,98	-3,95	3,92	0,800	-3,83	3,61	-4,76	4,81
0,300	-5,41	2,89	-3,89	3,83	0,825	-3,51	3,68	-4,84	5,04
0,325	-5,46	2,84	-3,86	3,79	0,850	-3,04	3,70	-4,89	5,36
0,350	-5,48	2,82	-3,86	3,76	0,875	-2,28	3,75	-4,99	5,85
0,375	-5,49	2,81	-3,87	3,74	0,900	-1,15	3,75	-5,08	6,40
0,400	-5,49	2,80	-3,88	3,73	0,925	0,23	3,61	-5,06	6,80
0,425	-5,48	2,80	-3,89	3,72	0,950	1,16	2,94	-4,55	6,53
0,450	-5,45	2,81	-3,92	3,73	0,975	1,08	1,28	-2,91	4,63
0,475	-5,40	2,84	-3,96	3,76	1,000	0,00	0,00	0,00	0,00
0,500	-5,35	2,88	-4,01	3,79					

6.3.2. Entalpie przeniesienia jonu kobaltu (II)

W tabeli 6.5 przedstawione zostały uzyskane kalorymetrycznie wartości entalpii rozpuszczania trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w rozpuszczalniku dwuskładnikowym NMF–MeOH w całym zakresie jego składu.

Tabela 6.5. Entalpie rozpuszczania [kJ mol^{-1}] $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15K.

x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$
0,0000	-101,73	0,3142	-106,21	0,8470	-99,44
0,0062	-101,98	0,3519	-106,39	0,8650	-97,84
0,0248	-102,59	0,4434	-106,34	0,8752	-97,11
0,0516	-103,68	0,4991	-106,05	0,8968	-95,67
0,0822	-104,57	0,5391	-106,14	0,9144	-94,93
0,0953	-104,87	0,5857	-106,35	0,9262	-95,05
0,1200	-105,29	0,6465	-106,77	0,9350	-95,33
0,1532	-105,60	0,7150	-106,84	0,9546	-97,31
0,1845	-105,94	0,7438	-106,45	0,9640	-98,63
0,2100	-106,09	0,7775	-105,42	0,9764	-103,49
0,2542	-106,27	0,7990	-104,26	0,9936	-111,50
0,3010	-106,19	0,8177	-102,03	1,0000	-115,49 ^a

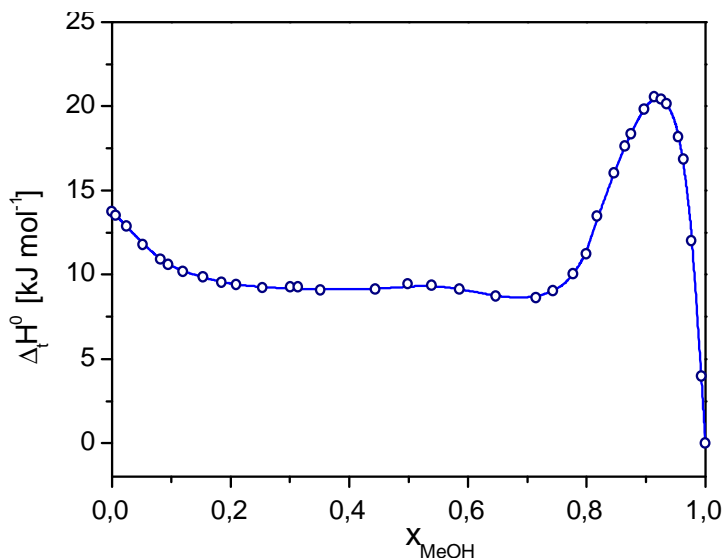
Wartości w rozpuszczalnikach czystych są średnią z trzech pomiarów, a w rozpuszczalnikach mieszanych z dwóch pomiarów, różniących się nie więcej niż $0,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ^a -115,62 [2]

Z uzyskanych danych obliczyłam standardowe molowe entalpie przeniesienia soli kobaltu (II) z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH, korzystając z następującej zależności:

$$\Delta_{\text{tr}}H^\circ_{\text{MeOH} \rightarrow \text{mix}} = \Delta_{\text{rozp}}H^\circ_{\text{mix}} - \Delta_{\text{rozp}}H^\circ_{\text{MeOH}}$$

Przez punkty eksperymentalne przeprowadzona została krzywa interpolacyjna, która analogicznie jak w punkcie 6.3.1 została otrzymana za pomocą programu Origin. Uzyskane wyniki entalpii przeniesienia trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH przedstawione zostały na rysunku 55.

Rysunek 55. Entalpie przeniesienia [kJ mol^{-1}] $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



Otrzymane wartości entalpii przeniesienia $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ posłużyły do wyznaczenia entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II), z wykorzystaniem wyznaczonej w punkcie 6.3.1 entalpii przeniesienia jonu CF_3SO_3^- , zgodnie ze wzorem:

$$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{Co}^{2+}) = \Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2) - 2 \cdot \Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$$

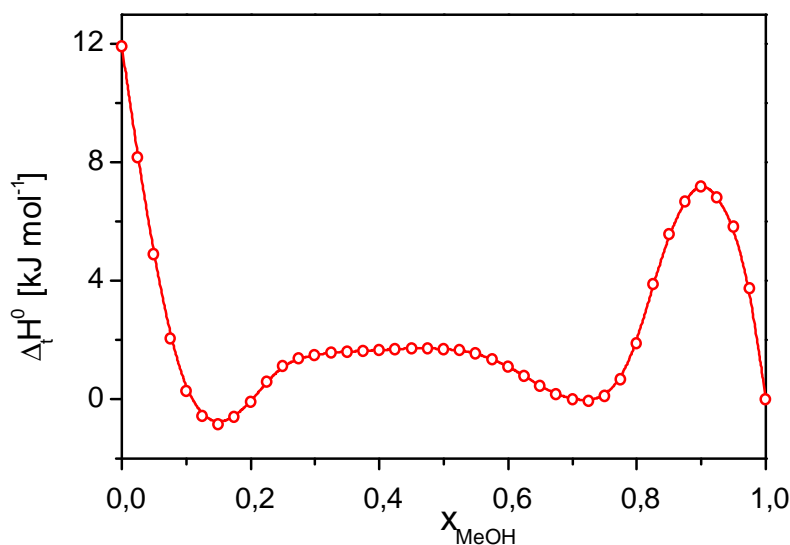
Uzyskane wyniki entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) zostały przedstawione w tabeli 6.6 oraz na rysunku 56.

Tabela 6.6. Interpolowane wartości entalpii przeniesienia [kJ mol^{-1}] jonu $\text{Co}(\text{II})$ z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.

x_{MeOH}	$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$	x_{MeOH}	$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$
0,000	11,92	0,350	1,61	0,700	-0,01
0,025	8,18	0,375	1,64	0,725	-0,06
0,050	4,91	0,400	1,67	0,750	0,12
0,075	2,05	0,425	1,70	0,775	0,68
0,100	0,29	0,450	1,72	0,800	1,88

0,125	-0,58	0,475	1,72	0,825	3,88
0,150	-0,86	0,500	1,71	0,850	5,59
0,175	-0,60	0,525	1,66	0,875	6,70
0,200	-0,08	0,550	1,56	0,900	7,19
0,225	0,60	0,575	1,36	0,925	6,84
0,250	1,13	0,600	1,11	0,950	5,84
0,275	1,37	0,625	0,79	0,975	3,74
0,300	1,50	0,650	0,46	1,000	0,00
0,325	1,58	0,675	0,18		

Rysunek 56. Interpolowane wartości entalpii przeniesienia [kJ mol^{-1}] jonu Co(II) z metanolu do mieszaniny NMF–MeOH w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



W analizie entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) należy uwzględnić dwa główne udziały: pierwszy związany z różnicą właściwości donorowych składników rozpuszczalnika i drugi związany z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w rozpuszczalniku. Biorąc pod uwagę liczby donorowe amidu i metanolu

(odpowiednio 27 i 19), należy przypuszczać, że oddziaływania solwatacyjne w amidzie powinny być silniejsze niż w metanolu. Dodatnia wartość entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) z metanolu do czystego *N*-metyloformamidu świadczy zatem, że oddziaływania między cząsteczkami amidu są znacznie silniejsze niż między cząsteczkami metanolu, a ich pokonanie przy przeniesieniu jonu z metanolu do amidu w procesie endotermicznym przewyższa spodziewany egzotermiczny efekt związany z różnicą oddziaływań solwatacyjnych jonu w obu rozpuszczalnikach.

Zmienność entalpii przeniesienia jonu ze składem rozpuszczalnika mieszanego wykazuje znaczny stopień skomplikowania. Silne zmiany entalpii przeniesienia w zakresach dużej zawartości każdego ze składników sugerują preferencyjną solwatację jonu przez składnik w niedomiarze, jednak kierunek tych zmian nie jest zgodny z właściwościami donorowymi odpowiednich składników. Wynika stąd, że efekt związany z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w rozpuszczalniku mieszanym ma decydujący wpływ w całym zakresie składu rozpuszczalnika. Z tego powodu jakościowa analiza zmienności entalpii przeniesienia nie może doprowadzić do rozstrzygających wniosków i niezbędna staje się analiza ilościowa, oparta na modelu oddziaływań. Do tego celu została wykorzystana teoria solwatacji preferencyjnej Waghorne'a.

6.3.3. Analiza entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II)

6.3.3.1. Wyznaczenie względnych cząstkowych molowych entalpii *N*-metyloformamidu i metanolu

Analiza jonowych entalpii przeniesienia wymaga znajomości względnych cząstkowych molowych entalpii obu składników rozpuszczalnika mieszanego. Wartości L_{NMF} i L_{MeOH} obliczyłam z dostępnych w literaturze molowych ciepł mieszania, H_m^E [71], korzystając z równań 11 i 12. Ponieważ ciepła mieszania odnosiły się do temperatury 303 K, dodatkowo zmierzyłam kalorymetrycznie różniczkowe ciepła rozpuszczania składników w niedomiarze, których wartości są istotne w analizie Waghorne'a (tabela 6.7). Na rysunku 57 umieściłam oba rodzaje danych. Jak widać, uzyskane przeze mnie wartości są nieznacznie wyższe od

obliczonych na podstawie danych literaturowych i zostały wykorzystane do ich skorygowania.

Rysunek 57. Różniczkowe ciepła rozpuszczania NMF (○) i MeOH (○) w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH wyznaczone kalorymetrycznie (298,15K) oraz względne cząstkowe molowe entalpie NMF (·····) i MeOH (·····) obliczone na podstawie ciepł mieszania (303,15 K) [82].

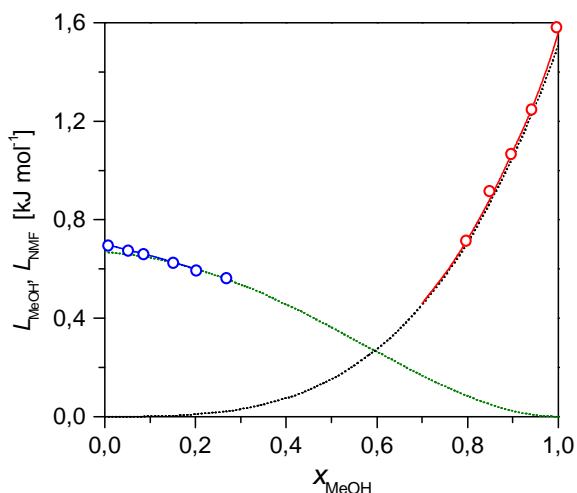


Tabela 6.7. Różniczkowe ciepła rozpuszczania [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] NMF i MeOH w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH; 298,15 K.

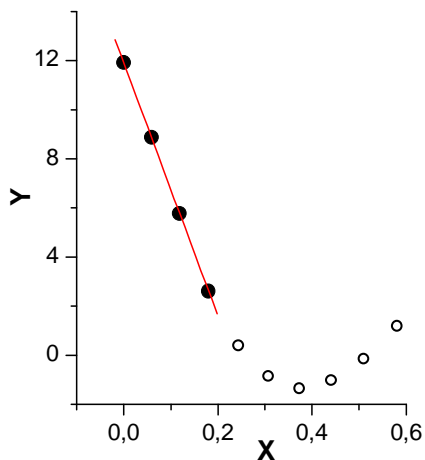
x_{MeOH}	L_{MeOH}	x_{MeOH}	L_{NMF}
0,0077	0,696	0,7967	0,714
0,0516	0,671	0,8485	0,917
0,0854	0,641	0,8967	1,066
0,1513	0,625	0,9409	1,248
0,2017	0,594	0,9966	1,581
0,2684	0,563		

6.3.3.2. Wyznaczenie parametrów solwatacji preferencyjnej

Eksperymentalne wartości entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) zostały zanalizowane za pomocą teorii solwatacji Waghorne'a, opisaną w punkcie 3.4.1.3.

Celem analizy było uzyskanie wartości trzech parametrów, charakteryzujących solwatację preferencyjną i mających sens fizyczny. Postępowanie polegało na stopniowej zmianie wartości parametru p w równaniu 10, aby zawierające entalpie przeniesienia wyrażenie po lewej stronie tego równania (Y) wykazywało możliwie najlepszą liniową zależność od wyrażenia po prawej stronie (X), które jest funkcją składu rozpuszczalnika mieszanego. Wówczas nachylenie prostej ma wartość parametru $(n + N)$ z przeciwnym znakiem, a z wyrazu wolnego $\Delta\Delta H_{12}^{\circ} + (n + N)(\Delta H_A^* - \Delta H_B^*)$ można wyznaczyć wartość parametru $\Delta\Delta H_{12}^{\circ}$. Stosując to postępowanie, należy dążyć do uzyskania liniowości równania 10 w jak najszerszym zakresie składu rozpuszczalnika. W przypadku jonu kobaltu (II) w mieszaninie NMF–MeOH okazało się, że równanie 10 jest spełniane w dość wąskim zakresie krańcowych składów rozpuszczalnika mieszanego, z kompletem różnych parametrów w każdym zakresie. Wyniki analizy przedstawiłam na rysunkach 58 i 59 oraz w tabeli 6.8. Błąd wyznaczenia parametru p został oszacowany zgodnie z sugestią autorów teorii jako taka zmiana wartości parametru, która powodowała wyraźne pogorszenie dopasowania wartości entalpii przeniesienia obliczonych i eksperymentalnych [201]. Błędy pozostałych parametrów wynikają ze zmiany wartości p .

Rysunek 58. Liniowa zależność zmiennych równania (10) dla jonu Co (II) w zakresie wysokiej zawartości NMF; $p = 0,30$; $R^2 = 1$.



Rysunek 59. Liniowa zależność zmiennych równania (10) dla jonu Co (II) w zakresie wysokiej zawartości MeOH; $p = 5,40$; $R^2 = 0,9996$.

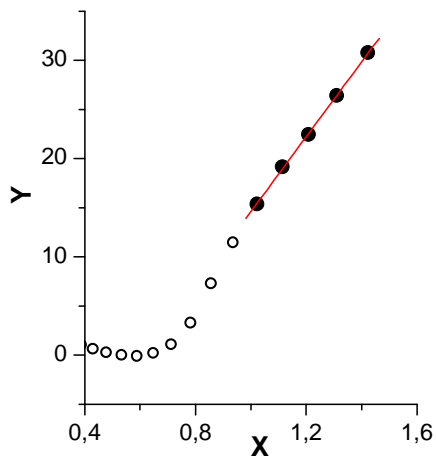


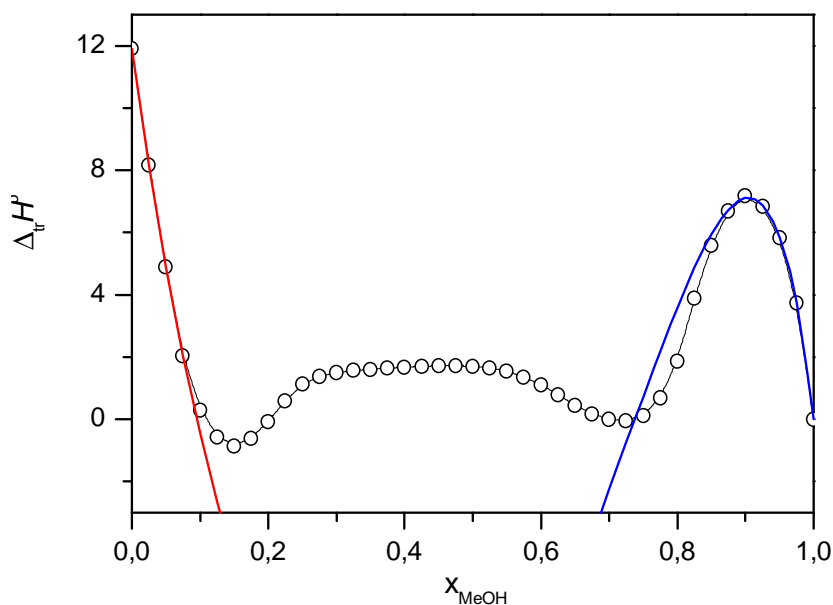
Tabela 6.8. Parametry solwatacyjne jonu Co(II) w rozpuszczalniku mieszanym *N*-metyloformamid (B) – metanol (A)*

	p	$n + N$	$\Delta\Delta H_{12}^0$
Zakres wysokiej zawartości amidu	$0,30 \pm 0,03$	$51,6 \pm 5$	-956 ± 100
Zakres wysokiej zawartości metanolu	$5,4 \pm 0,3$	$-38,2 \pm 3$	692 ± 50

* oznaczenia jak w równaniach 8–10

Dysponując wzajemnie uzgodnionymi wartościami parametrów solwatacyjnych, z równania 8 obliczyłam entalpie przeniesienia jonu kobaltu (II). Na rysunku 60 pokazane jest dopasowanie entalpii obliczonych do wartości eksperymentalnych.

Rysunek 60. Entalpie przeniesienia [kJ mol^{-1}] jonu Co(II) w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH wyznaczone eksperymentalne (\circ) oraz obliczone z równania 8: zakres wysokiej zawartości NMF(—), zakres wysokiej zawartości MeOH (—).



Wyniki analizy wykazują silną preferencję amidu w zakresie metanolowym ($p = 5,4$), zgodnie z gradacją właściwości donorowych składników rozpuszczalnika.

Ujawniają jednocześnie wyraźne wzmocnienie oddziaływań międzycząsteczkowych, spowodowane przez jon ($n + N < 0$), co oznacza silne oddziaływania między pierwszą i drugą sferą solwatacji, zwłaszcza jeśli są to wiązania wodorowe między cząsteczkami metanolu i amidu. Zjawisko to w konsekwencji prowadzi do silniejszych oddziaływań jonu z metanolem niż z amidem ($\Delta\Delta H^{\circ}_{12} > 0$), ponieważ wiązania wodorowe w większym stopniu modyfikują zdolność donorową cząsteczek metanolu niż amidu ze względu na większą odległość od centrum koordynacji w tych ostatnich. Wzmocnienie oddziaływań międzycząsteczkowych tłumaczy wzrost (a nie spadek) wartości entalpii przeniesienia w tym zakresie w miarę wzrostu zawartości amidu w rozpuszczalniku.

Wartość parametru p w zakresie amidowym wskazuje z kolei na znaczną preferencję metanolu w sferze solwatacji jonu kobaltu (II) mimo silniejszych oddziaływań tego jonu z amidem. Dzieje się tak dlatego, że wprowadzenie jonu powoduje osłabienie całkowitych oddziaływań międzycząsteczkowych w rozpuszczalniku ($n + N > 0$), co oznacza słabość drugiej sfery solwatacji jonu, zbudowanej głównie z cząsteczek amidu i sprzyja wnikaniu małych cząsteczek metanolu w bezpośrednie sąsiedztwo jonu. W rezultacie egzotermiczne przeniesienie jonu z czystego amidu do mieszaniny o niskiej zawartości metanolu jest skutkiem przewagi egzotermicznego udziału związanego z reorganizacją struktury rozpuszczalnika przez jon. Należy podkreślić, że preferencja metanolu ma miejsce tylko w wąskim zakresie składu rozpuszczalnika: $p = 0,3$ w zakresie 0–0,075 ułamka molowego metanolu. Stosunkowo mały udział cząsteczek amidu w drugiej sferze solwatacji jonu kobaltu (II) w tym zakresie został wykazany w analizie widm FTIR roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninie NMF–MeOH (rozdział 6.2.).

Preferencyjna solwatacja jonu kobaltu (II), ujawniona przez analizę na podstawie teorii Waghorne'a w obu zakresach składu, potwierdza przypuszczenia wynikające z jakościowej oceny zmienności entalpii przeniesienia ze składem rozpuszczalnika mieszanego. Jednocześnie wskazuje jako przyczynę preferencji w obu zakresach zmianę oddziaływań międzycząsteczkowych spowodowaną przez jon, a także dużą rolę tych oddziaływań.

Przebieg entalpii przeniesienia w pozostałym zakresie składu rozpuszczalnika jest konsekwencją zjawisk zachodzących w krańcowych obszarach jego składu; w przeważającym zakresie składów pośrednich wartości $\Delta_{tr}H^{\circ}$ zmieniają się nieznacznie, wskazując na zrównoważenie obu zasadniczych udziałów w entalpiach przeniesienia.

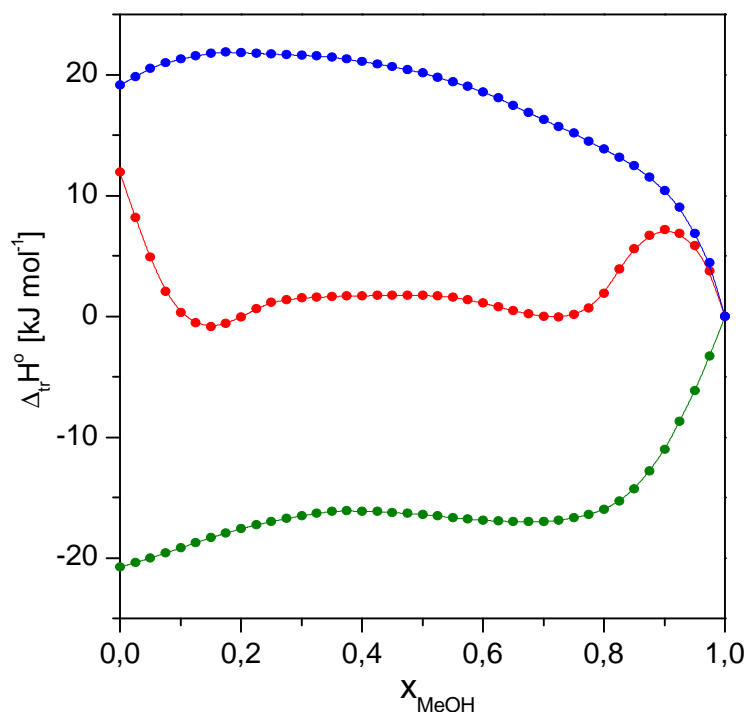
6.4. Porównanie entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) w mieszaninach metanolu (A) z formamidem, *N*-metyloformamidem i *N,N*-dimetyloformamidem (B)

Na rysunku 61 zostały przedstawione entalpie przeniesienia jonu kobaltu (II) z metanolu do trzech rozpuszczalników mieszanych amid – metanol. Dwie z tych zależności zostały uzyskane we wcześniejszych pracach zespołu [1,2]. Jak widać, zmienność entalpii przeniesienia ze składem rozpuszczalnika jest inna w każdym przypadku, a różnice entalpii przeniesienia między czystymi składnikami sięgają $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Biorąc pod uwagę, że rozważane trzy amidy różnią się pod względem właściwości donorowych stosunkowo nieznacznie (wartości liczby donorowej Gutmanna od 24 do 27, tabela 1), zasadnicze różnice między entalpiami przeniesienia należy przypisać różnicom w oddziaływaniach międzycząsteczkowych w każdym z rozpuszczalników oraz w ich mieszaninach. Przeniesienie jonu kobaltu (II) z metanolu do czystego DMF ma charakter egzotermiczny, na co składają się silniejsze właściwości donorowe amidu, a w mniejszym stopniu słabsze oddziaływania w tym rozpuszczalniku w porównaniu z metanolem. Z kolei endotermiczne przeniesienie do pozostałych amidów, które również wykazują silniejsze właściwości donorowe niż metanol, jest związane ze znacznie silniejszą strukturą tych rozpuszczalników w porównaniu z metanolem.

Przebieg entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) w całym zakresie składu mieszaniny DMF–MeOH, w której oddziaływania międzycząsteczkowe są stosunkowo najslabsze, odzwierciedla głównie różnice właściwości donorowych składników. Można z niego odczytać preferencję amidu w zakresie metanolemym oraz brak preferencji (solwatacja zbliżona do statystycznej) w zakresie amidowym.

Z kolei endotermiczne przeniesienie jonu w całym zakresie składu mieszaniny FA–MeOH skutecznie maskuje wszelkie efekty związane z ewentualnie preferencyjnym charakterem solwatacji w tej mieszaninie. Pośrednia sytuacja ma miejsce w mieszaninie NMF–MeOH, w której sumaryczne oddziaływania międzycząsteczkowe są nieco słabsze niż w mieszaninie z FA, a wyraźnie silniejsze niż w mieszaninie z DMF. Zmiany entalpii w krańcowych rejonach składu sugerują preferencję składnika w niedomiarze, jednak kierunek tych zmian nie odpowiada różnicy właściwości donorowych odpowiednich składników.

Rysunek 61. Interpolowane wartości entalpii przeniesienia jonu Co(II) [kJ mol^{-1}], z metanolu do rozpuszczalnika mieszanego: FA–MeOH (●); NMF–MeOH (●); DMF–MeOH (●), w zależności od ułamka molowego metanolu; 298,15 K.



Bardziej konkretne porównania można przeprowadzić na podstawie parametrów solwatacyjnych, uzyskanych w wyniku zastosowania teorii solwatacji

preferencyjnej Waghorne'a (tabela 6.9). We wszystkich układach występuje preferencja amidu w zakresie metanolowym. Jej rozmiar maleje w szeregu: DMF > NMF > FA. W tym ostatnim układzie różnica między liczbami donorowymi składników jest najmniejsza. W mieszaninie DMF–MeOH ma miejsce osłabienie oddziaływań w rozpuszczalniku, spowodowane przez jon, co oznacza słabość drugiej sfery solwatacji, do której cząsteczki DMF mają utrudniony dostęp. W mieszaninach metanolu z FA i NMF wpływ jonu wzmacnia te oddziaływania poprzez obecność cząsteczek amidu w drugiej sferze.

Wartości parametru p w zakresie amidowym potwierdzają solwatację statystyczną jonu w układzie DMF–MeOH i wykazują znaczącą preferencję metanolu w pozostałych mieszaninach. Biorąc pod uwagę słabsze właściwości donorowe metanolu niż amidów, oba zjawiska muszą mieć podłoże w oddziaływaniach między cząsteczkami metanolu i amidu. Oddziaływania te wzmacniają zdolności solwatacyjne cząsteczek metanolu, które dorównują właściwościom cząsteczek amidu w mieszaninie DMF–MeOH. W pozostałych mieszaninach efekt ten jest jeszcze większy (ponieważ oddziaływania amid – metanol są silniejsze), co doprowadza do preferencji metanolu w sferze solwatacji jonu.

Tabela 6.9. Parametry solwatacyjne jonu Co(II) w rozpuszczalnikach mieszanych amid (B) – metanol (A)*

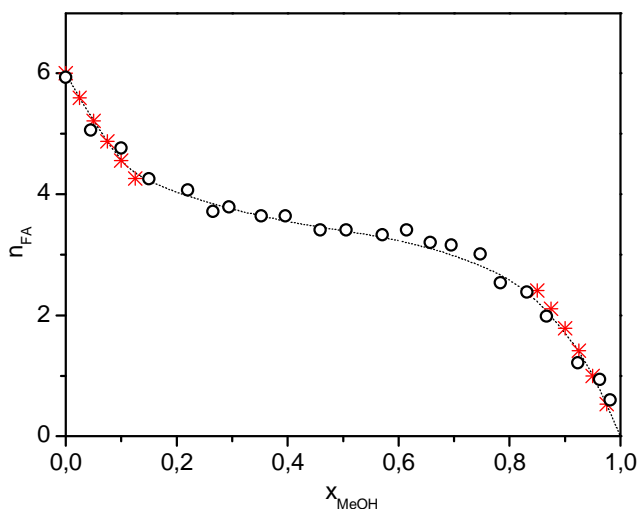
układ	p	$n+ N$	$\Delta\Delta H_{12}^0$
Zakres wysokiej zawartości amidu			
FA–MeOH	0,35	-17,1	394
NMF–MeOH	0,30	51,6	-956
DMF–MeOH	1,04	-8,6	61
Zakres wysokiej zawartości metanolu			
FA–MeOH	3,8	-16,2	381
NMF–MeOH	5,4	-38,2	692
DMF–MeOH	6,7	34,9	-364

* oznaczenia jak w równaniach 8–10

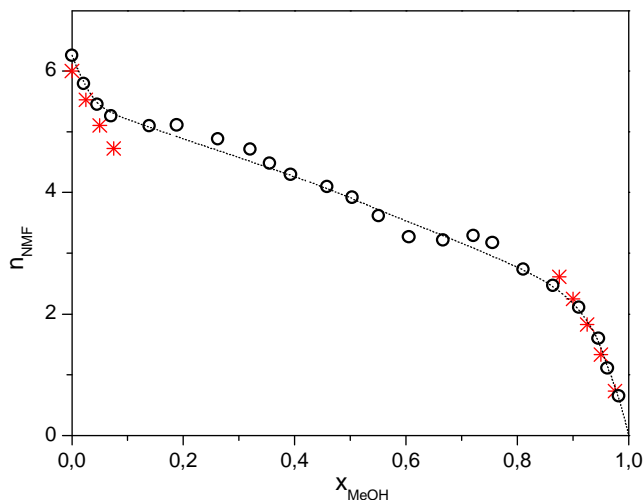
6.5. Skład pierwszej sfery solwatacji jonu kobaltu (II) w mieszaninach metanolu z formamidem, *N*-metyloformamidem i *N,N*-dimetyloformamidem

Na podstawie parametru solwatacji preferencyjnej, p , można z równania 9 obliczyć skład pierwszej sfery solwatacji jonu kobaltu (II) przy różnych składach rozpuszczalnika mieszanego. Na rysunkach 62–64 przedstawiłam liczbę cząsteczek odpowiedniego amidu w zależności od ułamka molowego metanolu w rozpuszczalniku, zakładając, że liczba cząsteczek rozpuszczalnika w pierwszej sferze solwatacji jonu jest stała i wynosi sześć. Na wykresach umieściłam też liczbę cząsteczek amidu, uzyskaną na podstawie widm FTIR. Wartość parametru p dla układu FA–MeOH zaczerpnęłam z pozycji literaturowej [2], a wszystkie dane dla układu DMF–MeOH z pozycji [1] i [4].

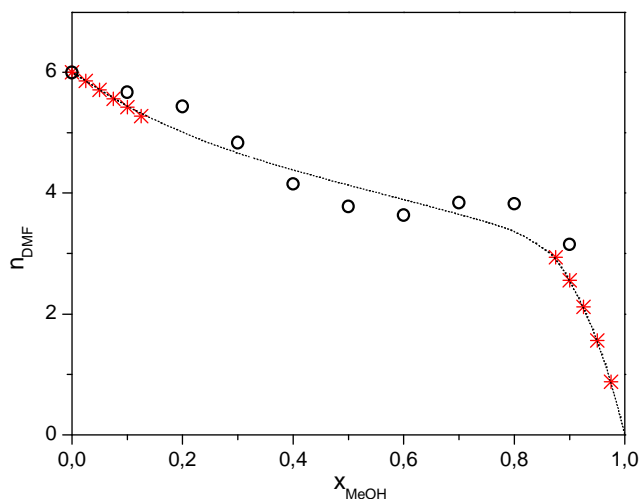
Rysunek 62. Liczba cząsteczek formamidu w pierwszej sferze solwatacji jonu Co(II) w rozpuszczalniku mieszanym FA–MeOH, wyznaczona na podstawie entalpii przeniesienia (*) [2] oraz widm FTIR (○).



Rysunek 63. Liczba cząsteczek *N*-metyloformamidu w pierwszej sferze solwatacji jonu Co(II) w rozpuszczalniku mieszanym NMF–MeOH, wyznaczona na podstawie entalpii przeniesienia (*) oraz widm FTIR (○).



Rysunek 64. Liczba cząsteczek *N,N*-dimetyloformamidu w pierwszej sferze solwatacji jonu Co(II) w rozpuszczalniku mieszanym DMF–MeOH, wyznaczona na podstawie entalpii przeniesienia (*) [1] oraz widm FTIR (○) [4].



Jak widać na rysunkach, skład pierwszej sfery solwatacji jonu kobaltu (II), otrzymany na podstawie pomiarów spektroskopowych i kalorymetrycznych jest zadziwiająco zgodny, co wskazuje na wiarygodność analizy obu rodzajów danych

eksperymentalnych. Zmiana liczby cząsteczek jednego ze składników w sferze solwatacji jonu wraz ze składem rozpuszczalnika mieszanego pozwala wyraźnie zaobserwować preferencyjny charakter solwatacji oraz zmianę preferencji w zależności od zakresu składu rozpuszczalnika.

7. Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem niniejszej pracy były badania oddziaływań międzycząsteczkowych (kompleksów molekularnych) w dwuskładnikowych mieszaninach metanolu z formamidem i jego *N*-podstawionymi pochodnymi metylowymi oraz badania solwatacji jonu kobaltu (II) w tych mieszaninach. Do osiągnięcia założonego celu zastosowałam spektroskopię oscylacyjną FTIR, obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT i pomiary kalorymetryczne. Pełny komplet wyników uzyskałam dla mieszaniny *N*-metyloformamid – metanol, w mieszaninie formamid – metanol przeprowadziłam wszystkie badania poza termodynamicznymi, a do mieszaniny *N,N*-dimetyloformamid – metanol zastosowałam obliczenia DFT. Wykorzystując poprzednie badania wykonane w zespole, dokonałam porównania wszystkich wyników w trzech układach.

Do widm FTIR w rejonie pasma grupy karbonylowej w rozpuszczalnikach mieszanych zastosowałam analizę faktorową w wersji Malinowskiego oraz analizę metodą widm różnicowych opracowaną przez Stangreta. Za pomocą tej pierwszej wyznaczyłam średni skład kompleksów molekularnych w układach FA–MeOH i NMF–MeOH w zależności od składu mieszaniny, za pomocą tej drugiej – liczbę indywiduów występujących w krańcowych obszarach składu, zróżnicowanych pod względem polaryzacji cząsteczek amidu. Obie metody analizy tych samych widm dostarczyły zatem wyników wzajemnie się uzupełniających, tworząc wszechstronny obraz oddziaływań międzycząsteczkowych. Wykorzystując obliczenia metodą DFT, wykazałam różnorodność budowy kompleksów molekularnych powstających w każdej z trzech mieszanin. Na podstawie uzyskanej w wyniku tych obliczeń charakterystyki termodynamicznej kompleksów obliczyłam funkcje termodynamiczne oddziaływań międzycząsteczkowych w poszczególnych strukturach, co pozwoliło uszeregować je według energii oddziaływań oraz wytypować struktury najbardziej prawdopodobne. Szczególnie istotne było przeprowadzenie obliczeń kwantowo-mechanicznych dla kompleksów w fazie ciekłej (model PCM), dzięki czemu mogłam dokonać porównań między wynikami eksperymentalnymi i obliczeniowymi. Przyjmując, że poszczególnym składowym widm uzyskanych w zakresie dużego nadmiaru jednego ze składników można

przyporządkować kompleksy o określonej stechiometrii, wykazałam w każdym z trzech układów liniową korelację między energią oddziaływań w tych kompleksach a położeniem składowych. Korelacje te uwiarygodniają zastosowane metody analizy danych oraz interpretację wyników.

Najbardziej prawdopodobne struktury kompleksów o różnym składzie, występujące w fazie ciekłej, wykazują we wszystkich układach zadziwiająco regularność. W układzie DMF–MeOH, w którym połączenie cząsteczek metanolu i amidu może zachodzić tylko przez tlen karbonylowy, najtrwalsze okazało się połączenie „równoległe” do wiązania C–H formylowego, niezależnie od liczby cząsteczek metanolu, które tworzą łańcuch. Połączenia o tej samej budowie wykazują największą trwałość także w układzie NMF–MeOH, mimo że różnorodność struktur w tym układzie jest znacznie większa i obejmuje wiązania wodorowe z udziałem protonu amidowego. W przeciwieństwie, w układzie FA–MeOH najczęściej spotykane są struktury, w których cząsteczki metanolu łączą się z cząsteczkami amidu przez proton amidowy w położeniu *trans* do grupy karbonylowej.

W świetle powyższego uprawnione jest stwierdzenie, że połączenie analizy widm FTIR oraz obliczeń kwantowomechanicznych stanowi efektywną metodę badania kompleksów molekularnych w układach, w których oddziaływania międzycząsteczkowe są zdominowane przez wiązania wodorowe [202].

Zjawisko solwatacji jonu kobaltu (II) w rozpuszczalnikach mieszanych jest ściśle związane z ich charakterystyką, omówioną powyżej. Badania kalorymetryczne, których efektem były entalpie przeniesienia jonu kobaltu (II), wykazały, że właściwości solwatacyjne trzech mieszanin względem jonu kobaltu (II) różnią się znacznie między sobą, mimo że zdolność pojedynczych cząsteczek badanych amidów do solwatowania kationów jest zbliżona. Oznacza to, że czynnikiem decydującym o różnicach są oddziaływania międzycząsteczkowe, które są inne w każdej z mieszanin. Nasuwa się wniosek, że w przypadku jonu kobaltu (II), który tworzy zdefiniowaną pod względem geometrycznym i stechiometrycznym sferę solwatacji, entalpie przeniesienia stanowią swoistą sondę oddziaływań międzycząsteczkowych w rozpuszczalniku mieszanym.

Analiza entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II), przeprowadzona na podstawie teorii solwatacji preferencyjnej Waghorne'a wykazała, że właściwości solwatacyjne wszystkich mieszanin amid – woda względem tego jonu silnie zmieniają się w zależności od składu rozpuszczalnika. Są one zasadniczo różne w krańcowych zakresach składu danej mieszaniny, co również jest konsekwencją zmian w oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Kończym efektem zastosowania teorii solwatacji preferencyjnej do wyników termodynamicznych było wyznaczenie składu pierwszej sfery solwatacyjnej jonu kobaltu (II). W tym samym celu wykorzystałam widma FTIR roztworów trifluorometanosulfonianu kobaltu (II) w mieszaninach FA–MeOH i NMF–MeOH, dokonując ich analizy metodą widm różnicowych. W efekcie uzyskałam skład pierwszej i drugiej sfery solwatacji jonu kobaltu (II) w zależności od składu rozpuszczalnika. Wyniki dotyczące pierwszej sfery solwatacji, uzyskane na podstawie obu metod okazały się wyjątkowo zgodne (w układzie FA–MeOH wykorzystałam dane kalorymetryczne otrzymane w poprzednich pracach zespołu). Co więcej, ujawnione za pomocą analizy entalpii przeniesienia jonu kobaltu (II) osłabienie oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworach o dużej zawartości amidu w układzie NMF–MeOH znalazło odzwierciedlenie w obniżeniu, w porównaniu z układem FA–MeOH, liczby cząsteczek amidu w drugiej sferze solwatacji, wykazanej za pomocą widm FTIR.

Zgodność wyników stanowi podstawę do stwierdzenia, że zastosowane metody stanowią skuteczne narzędzie badania sfery solwatacji jonów w rozpuszczalnikach mieszanych z silnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

8. Streszczenie

Za pomocą techniki ATR zmierzono widma FTIR ciekłych mieszanin formamid (FA) – metanol (MeOH) i *N*-metyloformamid (NMF) – metanol. Przeprowadzono analizę tych widm w rejonie częstości grupy karbonylowej, stosując metody analizy faktorowej i widm różnicowych. Wyznaczono średni skład kompleksu (kompleksów) molekularnego między cząsteczkami amidu i metanolu w całym zakresie składu mieszanin oraz liczbę indywiduów absorbujących w obu zakresach dużego nadmiaru jednego ze składników. Za pomocą obliczeń kwantowomechanicznych DFT i modelu PCM zoptymalizowano możliwe struktury kompleksów molekularnych o różnej stechiometrii w fazie gazowej i ciekłej trzech mieszanin amid – metanol (amid = FA, NMF, *N,N*-dimetyloformamid (DMF)). Na podstawie obliczonych funkcji termodynamicznych oddziaływań znaleziono najtrwalsze struktury kompleksów o określonym składzie. Indywiduom wykrytym przez analizę spektralną przypisano określoną stechiometrię i znaleziono liniową korelację między położeniem absorpcji grupy karbonylowej i całkowitą energią oddziaływań w kompleksie we wszystkich mieszaninach (w układzie DMF–MeOH wykorzystano wyniki spektralne uzyskane we wcześniejszej pracy zespołu). Połączenie analizy widm FTIR z obliczeniami DFT stworzyło efektywną metodę badania kompleksów molekularnych w ciekłych mieszaninach z wiązaniami wodorowymi.

Zmierzono widma FTIR-ATR roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ w mieszaninach FA–MeOH oraz NMF–MeOH w całym zakresie składu rozpuszczalnika. Przeprowadzono ich analizę za pomocą metody widm różnicowych w rejonie drgań grupy karbonylowej i uzyskano liczbę cząsteczek amidu w pierwszej i drugiej sferze solwatacji jonu kobaltu (II). Zmierzono również entalpie rozpuszczania $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ oraz kilku soli biorących udział w założeniu TPTB w mieszaninie NMF–MeOH w całym zakresie składu rozpuszczalnika. Wyznaczone na tej podstawie entalpie przeniesienia jonu $\text{Co}(\text{II})$ z metanolu do rozpuszczalnika mieszanego zanalizowano za pomocą teorii solwatacji preferencyjnej. Analiza ujawniła preferencję amidu w zakresie wysokiej zawartości metanolu oraz preferencję metanolu w zakresie wysokiej zawartości amidu w rozpuszczalniku. Na podstawie wyników analizy został

także wyznaczony średni skład pierwszej sfery solwatacyjnej jonu Co(II) w zależności od składu rozpuszczalnika (analogiczne dane dla układu FA–MeOH zostały uzyskane w poprzednich pracach zespołu). Stwierdzono, że wyniki otrzymane z danych termochemicznych oraz spektralnych są zgodne w obu układach.

Niniejsze streszczenie jest kompilacją abstraktów z publikacji [197], [202] i [1].

8. Abstract

FTIR spectra of liquid formamide (FA) – methanol (MeOH) and *N*-methylformamide (NMF) – methanol mixtures were measured by ATR technique. The data were analyzed in the region of CO stretching band using factor analysis and the difference spectra method. The mean composition of a complex (or complexes) between amide and methanol molecules over the whole range of mixture compositions was determined. Different absorbing species were recognized in both compositional regions with a marked excess of one component. Possible structures for complexes of various stoichiometries in binary mixtures of methanol with three amides (FA, NMF and *N,N*-dimethylformamide (DMF)) were optimized by DFT quantum mechanical calculations in the gas phase and both liquid amid and methanol using the PCM model. Thermodynamic functions calculated for the optimized structures were used to find the most stable structure for each stoichiometry. Individuals distinguished by the spectral analysis were assigned to the complexes of definite compositions, and a linear correlation between the positions of the carbonyl group absorption and the total interaction energies of the complexes in all three mixtures was found (spectral analysis of the DMF–MeOH mixtures was obtained in our laboratory previously). The combination of experimental and theoretical research yields an effective method for studying intermolecular interactions in binary liquids with hydrogen bonds.

FTIR-ATR spectra of $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ –FA–MeOH and $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ –NMF–MeOH solutions were measured over the whole range of solvent compositions. The data were analyzed using the difference spectra method in the region of CO band and the number of amide molecules in the first and second solvation spheres of Co(II) ion was determined. The enthalpies of solution of $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ and of salts needed for TPTB assumption in NMF–MeOH mixtures were measured over the whole range of solvent composition. From these data the enthalpies of transfer of Co(II) ion from methanol to mixed solvent were determined and the results were analyzed by means of the theory of preferential solvation. The analysis revealed the preference of NMF for solvating the Co(II) ion in the methanol-rich region and the preference of MeOH in the amide-rich region. The mean composition of the first solvation sphere of Co(II)

ion *versus* solvent composition was also determined. The results were found to be consistent with those obtained from FTIR spectra. Consistency of FTIR and calorimetric results for Co(II) ion in FA–MeOH mixtures (the latter were obtained in our laboratory previously) was also established.

10. Literatura

1. Szymańska-Cybulska J., Kamińska-Piotrowicz E., Solvation of cobalt(II) ion in *N,N*-dimethylformamide–methanol mixed solvent: calorimetry and VIS spectroscopy studies, *J. Sol. Chem.* **35** (2006) 1631
2. Szymańska-Cybulska J., *Preferencyjna solwatacja jonu kobaltu (II) w rozpuszczalnikach mieszanych N,N-dimetyloformamid–metanol i formamid–metanol*, Rozprawa doktorska, Gdańsk 2005
3. Stangret J., Kamińska-Piotrowicz E., Szymańska-Cybulska J., Analysis of spectral data by complementary methods. Inspection of the molecular complex in *N,N*-dimethylformamide–methanol mixtures, *Spectrochim. Acta Part A*, **61** (2005) 3043
4. Kamińska-Piotrowicz E., Stangret J., Szymańska-Cybulska J., Solvation of cobalt(II) and trifluoromethanesulfonate ions in *N,N*-dimethylformamide–methanol mixed solvent studied by means of FT-IR spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A* **66** (2007) 1
5. Lide D.R., *Handbook of chemistry and physics, 85th Edition*, 2004–2005, CRC Press LLC 2004
6. Marcus Y., *The properties of solvents*, Wiley, Chichester, 1998
7. Gutmann V., Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents, *Electrochim. Acta*, **21** (1960) 661
8. Borrmann H., Persson I., Sandström M., Stålhandske C.M.V., The crystal and liquid structures of *N,N*-dimethylthioformamide and *N,N*-dimethylformamide showing a stronger hydrogen bonding effect for C–H···S than for C–H···O, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2** (2000) 393
9. Vargas R., Garza J., Dixon D.A., Hay B.P., How strong is the C[□]–H···O=C hydrogen bond?, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 4750
10. Lei Y., Li H., Pan H., Han S., Structures and hydrogen bonding analysis of *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylformamide–water mixtures by molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 1574
11. Scheiner S., Kar T., Spectroscopic and structural signature of the CH–O hydrogen bond, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 11854
12. Kitano M., Kuchitsu K., Molecular structure of *N*-methylformamide as studied by gas elektron diffraction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47** (1974) 631
13. Suzuki I., Infrared spectra and normal vibrations of *N*-methylformamides HCONHCH₃, HCONDCH₃, DCONHCH₃ and DCONDCH₃, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35** (1962) 540

14. Tan H., Qu W., Chen G., Liu R., The role of charge transfer in the hydrogen bond cooperative effect of *cis-N*-methylformamide oligomers, *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 6303
15. Doan H.Q., Davis A.C., Francisco J.S., Primary steps in the reaction of OH radicals with peptide systems: Perspective from a study of model amides, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 5342
16. LaPlanche L.A., Rogers M.T., *Cis* and *trans* configurations of the peptide bond in *N*-monosubstituted amides by nuclear magnetic resonance, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 337
17. Pullman A., Berthod H., Giessner-Prette C., Hinton J. F., Harpool D., Hydrogen bonding in pure and aqueous formamide, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3991
18. Albrecht M., Rice C.A., Suhm M.A., Elementary peptide motifs in the gas phase: FTIR aggregation study of formamide, acetamide, *N*-methylformamide, and *N*-methylacetamide, *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 7530
19. Elzaro R.A., *Microwave spectrum of N-methylformamide*, Michigan State University, 1973
20. Pericaudet M., Pullman A., An *ab initio* quantum-mechanical investigation on the rotational isomerism in amides and esters, *Int. J. Peptide Protein Chem.*, **5** (1973) 99
21. Ottersen T., On the structure of the peptide linkage. The structures of formamide and acetamide at -165 degrees C and an *ab initio* study of formamide, acetamide, and *N*-methylformamide, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 939
22. Lifson S., Hagler A.T., Daubner P., Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 1. carboxylic acids, amides, and the C=O...H hydrogen bonds, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 5111
23. Sugawara Y., Hiawaka A.Y., Tsuboi M., Kato S., Morokuma K., Force constants of *trans* and *cis N*-methylformamide from *ab initio* SCF MO calculations, *Chem. Phys.*, **62** (1981) 339
24. Fogarasi G., Balázs A., A comparative *ab initio* study of amides: Part I. Force fields and vibrational assignments for formamide, acetamide and *N*-methylformamide, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **133** (1985) 105
25. Neufeind J., Dissertation, RWTH Aachen, 1994
26. Hammami F., Nasr S., Neutron scattering study of the H-bond network in amorphous *N*-methylformamide, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 064505
27. Russell R.A., Thompson H.W., Vibrational spectra and geometrical isomerism in amides, *Spectrochim. Acta*, **8** (1956) 138
28. Othaki H., Itoh S., Rode B.M., Measurements and *ab initio* modeling of the inelastic neutron scattering of solid *N*-methylformamide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59** (1986) 271

29. Neufeind J., Chieux P., Zeidler M.D., Geometry and intermolecular structure of *N*-methylformamide in the liquid phase as measured by neutron scattering, *Mol. Phys.*, **76** (1992) 43
30. Neufeind J., Zeidler M.D., The atomic and electronic structure of liquid *N*-methylformamide as determined from diffraction experiments, *Mol. Phys.*, **87** (1996) 189
31. Hammami F., Nasr S., Oumezzine M., Cortés R., H-bonding in liquid *N*-methylformamide as studied by X-ray scattering, *Biomolecular Engineering*, **19** (2002) 201
32. Barthel J., Buchner R., Wurm B., The dynamics of liquid formamide, *N*-methylformamide, *N,N*-dimethylformamide, and *N,N*-dimethylacetamide. A dielectric relaxation study, *J. Mol. Liquids*, **98-99** (2002) 51
33. Hammami F., Short-range order in liquid *N*-methylformamide HCONHCH₃, as studied by X-ray scattering and density functional theory calculations, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 4419
34. Shin S., Kurawaki A., Hamada Y., Shinya K., Ohno K., Tohara A., Sato M., Conformational behavior of *N*-methylformamide in the gas, matrix, and solution states as revealed by IR and NMR spectroscopic measurements and by theoretical calculations, *J. Mol. Struct.*, **791** (2006) 30
35. Kosower E.M., Markovich G., Borz G., *N*-methylformamide, a hyperplectic model for peptides in thin film infrared spectroscopy on planar AgX, *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 5622
36. Cordeiro J.M.M., Soper A.K., Neutron diffraction study of liquid *N*-methylformamide using EPRS simulations, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 6819
37. Fantoni A.C., Caminati W., Rotational spectrum and *ab initio* calculations of *N*-methylformamide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 343
38. Ludwig R., Weinhold F., Farrar C., Theoretical study of hydrogen bonding in liquid and gaseous *N*-methylformamide, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 499
39. Torri H., Tasumi M., Intermolecular hydrogen bonding and low-wave-number vibrational spectra of formamide, *N*-methylformamide, and *N*-methylacetamide in the liquid state, *Int. J. Quantum Chem.*, **70** (1998) 241
40. Chen L., Gross T., Lüdemann H.D., Krienke H., Fischer R., First observation of different diffusion coefficients for two conformers in a neat liquid, *Naturwissenschaften*, **87** (2000) 225
41. Nandini G., Sathyanarayana D.N., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, *Ab initio* studies on geometry and vibrational spectra of *N*-methylformamide and *N*-methylacetamide, **579** (2002) 1
42. Skarmoutsos J., Samios J., Molecular dynamics of cis/trans *N*-methylformamide liquid mixture using a new optimized all atom rigid force field, *Chem. Phys. Lett.*, **384** (2004) 108

43. Cordeiro J.M.M., Cordeiro M.A.M., Bosso A.R.S.A., Politi J.R.S., Theoretical studies on the stability of *N*-methylformamide in both liquid and gas phases, *Chem. Phys. Lett.*, **423** (2006) 67
44. Franks F., Ives D.J.G., The structural properties of alcohol–water mixtures, *Quart. Rev.*, **20** (1966) 1
45. Passchier W.F., Klompmaker E.R., Mandel M., Absorption spectra of liquid methanol from 1000 to 100 cm⁻¹, *Chem. Phys. Letters*, **4** (1970) 485
46. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3^{ed.}, Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, 1960
47. Buck U., Gu X., Lauenstein C., Rudolph A., Properties of neutral clusters from scattering experiments, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5561
48. Huisken F., Stemmler M., Infrared photodissociation of small methanol clusters, *Chem. Phys. Lett.*, **144** (1988) 391
49. Pugliano N., Saykally R. J., Measurement of quantum tunneling between chiral isomers of the cyclic water trimer, *J. Science*, **257** (1992) 1937
50. Liu K., Loeser J. G., Elrod M. J., Host B. C., Rzepiela J. A., Pugliano N., Saykally R.J., Dynamics of structural rearrangements in the water trimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3507
51. Huisken F., Kaloudis M., Koch M., Werhahn O., Experimental study of the O-H ring vibrations of the methanol trimer, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8965
52. Hagemester F.C., Gruenloh C.J., Zwier T.S., Density functional theory calculations of the structures, binding energies, and infrared spectra of methanol clusters, *J. Phys. Chem A*, **102** (1998) 82
53. Vener M. V., Sauer J., Vibrational spectra of the methanol tetramer in the OH stretch region. Two cyclic isomers and concerted proton tunneling, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001) 2623
54. Larsen R. W., Zielke P., Suhm M. A., Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study, *J. Chem. Phys.*, **126** (2007) 194307
55. Buck U., Schmitd B., Structure and photodissociation spectra of mixed ethene–acetone clusters, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 9410
56. Buck U., Siebers J.G., Structure and vibrational spectra of methanol clusters from a new potential model, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 20
57. Natkaniec I., Holderna-Natkaniec K., Majerz I., Parlinski K., Neutron spectroscopy of deuterated substitutes and DFT modeling vibrational spectra of methanol clusters, *Chem. Phys.*, **317** (2005) 171
58. Sum A. K., Sandler S. I., Ab Initio Calculations of Cooperativity Effects on Clusters of Methanol, Ethanol, 1-Propanol, and Methanethiol, *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 1121

59. Magini M., Paschina G., Piccaluga G., On the structure of methyl alcohol at room temperature, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 2051
60. Tanaka Y., Ohtomo N., Arakawa K., The structure of liquid alcohols by neutron and X-ray diffraction. III. Liquid structure of methanol, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58** (1985) 270
61. Sakar S., Joarder R. N., Molecular clusters and correlations in liquid methanol at room temperature, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 2032
62. Yamaguchi T., Hidaka K., Soper A. K., The structure of liquid methanol revisited: a neutron diffraction experiment at - 80°C and +25°C, *Mol. Phys.*, **96** (1999) 1159
63. Yamaguchi T., Hidaka K., Soper A. K., The structure of liquid methanol revisited: a neutron diffraction experiment at - 80°C and +25°C, *Mol. Phys.*, **97** (1999) 603
64. Guo J. H., Luo Y., Augustsson A., Kashtanov S., Rubensson J. E., Shuh D. K., Agren H., Nordgren J., Molecular structure of alcohol-water mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 157401
65. Kashtanov S., Augustsson A., Rubensson J. E., Nordgren J., Agren H., Guo J. H., Luo Y., Chemical and electronic structures of liquid methanol from x-ray emission spectroscopy and density functional theory, *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 104205
66. Wilson K. R., Cavalleri M., Rude B. S., Schaller R. D., Catalano T., Nilsson A., Saykally R. J., Pettersson L. G. M., X-ray absorption spectroscopy of liquid methanol microjets: Bulk electronic structure and hydrogen bonding network, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 10194
67. Schulman E.M., Dwyer D.W., Doetschman D.C., Temperature and pressure dependence of hydrogen bonding in liquid methanol studied by nuclear magnetic resonance, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 7308
68. Lin K., Zhou X., Luo Y., Liu S., The microscopic structure of liquid methanol from Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 3567
69. Wallen S.L., Palmer B.J., Garrett B.C., Yonker C.R., Density and temperature effects on the hydrogen bond structure of liquid methanol, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 3959
70. Jorgensen W.L., Structure and properties of liquid methanol, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 543
71. Jorgensen W.L., Internal rotation in liquid 1,2-dichloroethane and n-butane, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 341
72. Haughney M., Ferrario M., McDonald I. R., Molecular-dynamics simulation of liquid methanol, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 4934
73. Svishechev I. M., Kusalik P. G., Structure in liquid methanol from spatial distribution functions, *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 5165

74. Shilov I. Y., Rode B. M., Durov V. A., Long range order and hydrogen bonding in liquid methanol: A Monte Carlo simulation, *Chem. Phys.*, **241** (1999) 75
75. Pagiali M., Cardini G., Righini R., Schettino V., Hydrogen bond dynamics in liquid methanol, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 6655
76. Ludwig R., The Structure of Liquid Methanol, *Chem. Phys. Chem.*, **6** (2005) 1369
77. Benson S. W., Some observations on the structures of liquid alcohols and their heats of vaporization, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 10645
78. Bako I., Jedlovszky P., Palinkas G., Molecular clusters in liquid metanol: A reverse Monte Carlo study, *J. Mol. Liq.*, **87** (2000) 243
79. Zarei H. A., Iloukhani H., Excess molar enthalpies of formamide + some alkan-1-ols (C₁–C₆) and their correlations at 298.15 K, *Thermochim. Acta*, **405** (2003) 123
80. Chao J. P., Dai M., Wang Y. X., Studies of thermodynamic properties of binary mixtures containing an alcohol. XII. Excess molar enthalpies of an (alkan-ol + N,N-dimethylformamide or dimethyl sulfoxide) at 298,15K, *J. Chem. Thermodynamics*, **21** (1989) 1169
81. Iloukhani H., Zarei H. A., Excess molar enthalpies of N,N-dimethylformamide + alkan-1-ols (C₁–C₆) at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 195
82. Pikkarainen L., Excess enthalpies of binary solvent mixtures of methanol, ethanol and 1-propanol with formamide, N-methylformamide and N,N-dimethylformamide, *Thermochim. Acta*, **178** (1991) 311
83. Lovas F. J., Suentam R. D., Fraser G. T., The microwave spectrum of formamide–water and formamide–methanol complexes, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 722
84. Ojha A. K., Srivastava S. K., Koster J., Shukla M. K., Leszczyński J., Asthana B. P., Kiefer W., Investigation of hydrogen bonding and self-association in neat HCONH₂ and the binary mixture (HCONH₂ + CH₃OH) by concentration dependent Raman study and *ab initio* calculations, *J. Mol. Struct.*, **689** (2004) 127
85. Ojha A. K., Srivastava S. K., Singh R. K., Kiefer W., Asthana B. P., Complex formation of HCONH₂ in CH₃OH environment and investigation of linewidth changes of $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching and NH₂ bending modes, *Vib. Spectr.*, **43** (2007) 177
86. Jasien P. G., Stevens W. J., *Ab initio* study of the hydrogen bonding interactions of formamide with water and methanol, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 3271
87. Coitino E. L., Irving K., Rama J., Iglesias A., Pauling M., Ventura O. N., Theoretical studies of hydrogen-bonded complexes using semiempirical methods, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **210** (1990) 405

88. Fu A., Du D., Zhou Z., Density functional theory study of the hydrogen bonding interaction of 1:1 complexes of formamide with methanol, *Chem. Phys. Letters*, **377** (2003) 537
89. Fu A., Du D., Zhou Z., Study of the formamide–methanol dimer with *ab initio* and density functional theory methods, *J. Quantum Chem.*, **97** (2004) 865
90. Zielkiewicz J., Excess volumes in (*N*-methylformamide + methanol + water) at the temperature 313,15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, **27** (1995) 1275
91. Zielkiewicz J., Vapour + liquid equilibria in *N*-methylformamide + methanol + water at temperature 313,15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, **28** (1996) 887
92. Zielkiewicz J., Excess molar volumes and excess Gibbs energies in *N*-methylformamide + water, or + methanol, or + ethanol at the temperature 303.15 K *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 650
93. Zielkiewicz J., Solvation of amide group by water and alcohols investigated using the Kirkwood–Buff theory of solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94** (1998) 1713
94. Zielkiewicz J., Preferential solvation of *N*-methylformamide, *N,N*-dimethylformamide and *N*-methylacetamide by water and alcohols in the binary and ternary mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 2925
95. Cossi M., Crescenzi O., Solvent effects on ¹⁷O nuclear magnetic shielding: *N*-methylformamide in polar and apolar solutions, *Theor. Chem. Acc*, **111** (2004) 162
96. Diez E., San Fabian J., Gerothanassia I. P., Esteban A. L., Abboud J-L. M., Contreras R. H., de Kowalewski D. G., Solvent Effects on Oxygen-17 Chemical Shifts in Amides. Quantitative Linear Solvation Shift Relationships, *J. Magn. Reson.*, **124** (1997) 8
97. de Kowalewski D. G., Kowalewski V. J., Contreras R. H., Diez E., Casanueva J., San Fabian J., Esteban A. L., Galache M. P., Solvent Effects on Oxygen-17 Chemical Shifts in Methyl Formate: Linear Solvation Shift Relationships, *J. Magn. Reson.*, **148** (2001) 1
98. Eaton G., Symons M. C. R., Rastogi P. P., Spectroscopic studies of the solvation of amides with N–H groups, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **85** (1989) 3257
99. Gerothanassis I. P., Vakka C., ¹⁷O NMR chemical shifts as a tool to study specific hydration sites of amides and peptides: Correlation with the IR amide I stretching vibration, *J. Org. Chem.*, **59** (1994) 2341
100. Singh P. P., Verma D. V., Arora P. S., Thermodynamics of binary methanol solutions, *Thermochim. Acta*, **15** (1976) 267
101. Zielkiewicz J., Solvation of DMF in the *N,N*-dimethylformamide+alcohol+water mixtures investigated by means of the Kirkwood–Buff integrals, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 4787

102. Bai T.C., Yao J., Han S.J., Excess molar volumes for the ternary mixture *N,N*-dimethylformamide+methanol+water at the temperature 298,15K, *J. Chem. Eng. Data*, **44** (1999) 491
103. Wang C., Li H., Zhu L., Han S., NMR and excess volumes studies in DMF–alcohol mixtures, *J. Sol. Chem.*, **31** (2002) 109
104. Zegers H. C., Somsen G., Partial molar volumes and heat capacities in (dimethylformamide+an n-alkanol), *J. Chem. Thermodynamics*, **16** (1984) 225
105. Iloukhani H., Rostami Z., Measurement of some thermodynamic and acoustic properties of binary solutions of *N,N*-dimethylformamide with 1-alkanols at 30°C and comparison with theories, *J. Sol. Chem.*, **32** (2003) 451
106. Zhang B., Cai Y., Mou X., Lou N., Wang X., Density functional and multiphoton ionization studies of *N,N*-dimethylformamide–(methanol)_n clusters, *Chem. Phys.*, **280** (2002) 229
107. Koně M., Illien B., Laurence C., Graton J., Can quantum-mechanical calculations yield reasonable estimates of hydrogen-bonding acceptor strength? The case of hydrogen-bonded complexes of methanol, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011) 13975
108. Strehlow H., Schneider H., Solvation of ions in pure and mixed solvents, *Pure Appl. Chem.* **25** (1971) 327
109. Reichardt C., *Solvent and solvent effect in organic chemistry*, Chapter 2.3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988
110. Marcus Y., *Ion solvation*, Chapter 7, A Wiley–Interscience Publication 1985
111. Luz Z., Meiboom S., Nuclear magnetic resonance study of the solvation of Co⁺⁺ in methanol and methanol–water mixtures, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1058
112. Matwiyoff N.A., Proton magnetic resonance studies of the solvation of cations in *N,N*-dimethylformamide solutions of cobalt(II) and nickel(II) perchlorates and the direct determination of the solvation number of cobalt(II), *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 788
113. Matwiyoff N.A., Hooker S.V., Proton magnetic resonance studies of the acetonitrile complexes of cobalt(II) and nickel(II) in acetonitrile solutions, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1127
114. Ohtaki H., Ionic solvation in aqueous and nonaqueous solutions, *Monatsh. Chem.*, **132** (2001) 1237
115. Ohtaki H., Yamaguchi T., Maeda M., X-ray diffraction studies of the structures of hydrated divalent transition-metal ions in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 701
116. Ozutsumi K., Tohji K., Udagawa Y., Ishiguro S., Structure of cobalt(II) ion and tri- and tetrachlorocobaltate(II) complexes in *N,N*-dimethylformamide determined by the fluorescent EXAFS method, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 1528

117. Ozutsumi K., Koide M., Suzuki H., Ishiguro S., Solvation structure of divalent transition-metal ions in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 500
118. Inada Y., Hayashi H., Sugimoto K., Funahashi S., Solvation structures of manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), and gallium(III) ions in methanol, ethanol, dimethyl sulfoxide, and trimethyl phosphate as studied by EXAF and electronic spectroscopies, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 1401
119. Diaz-Moreno S., Muñoz-Páez A., Marcos E.S., X-ray absorption spectroscopy study of the in-solution structure of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Ag^+ solvates in acetonitrile including multiple scattering contributions, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 11794
120. D'Angelo P., Barone V., Chillemi G., Sanna N., Hydrogen and higher shell contributions in Zn^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} aqueous solutions: An X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 1958
121. Asada M., Mitsugi T., Ogura T., Fujii K., Umabayashi Y., Ishiguro S., Solvation number and conformation of *N,N*-dimethylacrylamide and *N,N*-dimethylpropionamide in the coordination sphere of the cobalt(II) ion in solution studied by FT-IR and FT-Raman spectroscopy, *Anal. Sciences*, **23** (2007) 8351
122. Jörgenson C.K., II. The first transition group in ethanol, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 175
123. Friedman N.J., Plane R.A., Solvation of copper(II) ion in acetone–water and ethanol–water solutions, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 11
124. Larson R.C., Iwamoto R.T., Electrochemical and infrared evaluation of the formation constants of aqua-copper(II) complexes in nitromethane, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 316
125. Frankel L.S., Stengle T.R., Langford C.H., Preferential solvation of Co^{2+} and Ni^{2+} ions in mixed solvents: n.m.r. methods, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 3183
126. Dickert F.L., Hellmann S.W., Mechanistic studies on the solvent exchange at Co(II)-ion in mixtures of weak and strong donors, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86** (1982) 153
127. Kobayashi K., Yokoi M., Kuroda E., Preferential solvation of Ni(II) in water–solvent mixtures from ^{13}C NMR paramagnetic relaxation rate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987) 2535
128. Dickert F.L., ^1H and ^{13}C NMR-spectroscopic studies on thermodynamics and kinetics of the solvation of nickel ions in dimethylformamide–methanol mixtures, *Z. Phys. Chem.*, **106** (1977) 155
129. Miyayi K., Nozawa K., Moninaga K., Preferential solvation of Ni (II) and Mg (II) ions in water–acetonitrile mixtures. Enthalpies of transfer and the electronic spectra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62** (1989) 1472

130. Cox B.G., Parker A.J., Waghorne W.E., Coordination and ionic solvation, *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 1731
131. Kleeberg H., Spectroscopic investigation of ternary solutions: H₂O–CH₃CN–Cu(ClO₄)₂, *J. Mol. Struct.*, **237** (1990) 187
132. Singh P., MacLeod I.D., Parker A.J., Solvation of ions. Part XXIX. Ionic conductances in acetonitrile–water and pyridine–water mixtures, *J. Solution. Chem.*, **13** (1984) 103
133. Coetzee J.F., Istone W.K., Copper ion-selective electrode for evaluation of free energies of transfer of copper(II) ion from water to other solvents, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 53
134. Lewandowski A., Ionic solvation – I. Free energies of transfer of copper(II) ion from water to alcohols and to their mixtures with water, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 547
135. Lewandowski A., Ionic solvation – II. Free energies of transfer of copper(II) ion from water to amides and to their mixtures with water, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 311
136. Lewandowski A., Ionic solvation – III Free energies of transfer of copper(II) ion from water to sulfolane, tetrahydrofuran, acetone, dioxin and dimethylsulfoxide and to their mixtures with water, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 59
137. Tsierekzos N.G., Roithova J., Schrolder D., Molinou I. E., Schwarz H., Solvation of copper(II) sulfate in binary water/*N,N*-dimethylformamide mixtures: From the solution to the gas phase, *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 4365
138. Kamińska-Piotrowicz E., Stangret J., Spectroscopy studies of preferential hydration of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions in acetonitrile–water mixtures, *J. Mol. Struct.*, **344** (1995) 69
139. Kamińska-Piotrowicz E., Stangret J., VIS spectroscopy studies of pseudooctahedral solvation complexes of cobalt(II) ion in mixed solvents, *J. Mol. Struct.*, **440** (1998) 131
140. Kamińska-Piotrowicz E., Conductometric studies of cobalt(II) perchlorate in acetonitrile–water mixtures, *Z. Phys. Chem.*, **210** (1999) 1
141. Inerowicz H., Kamińska-Piotrowicz E., Calorimetric study of the solvation of some ions in acetonitrile–dimethylsulfoxide mixtures, *Thermochim. Acta*, **145** (1989) 219
142. Kamińska-Piotrowicz E., Heats of transfer of cobalt(II) perchlorate from pure to mixed solvents, *Thermochim. Acta*, **143** (1989) 161
143. Kamińska-Piotrowicz E., Inerowicz H., Solvation of cobalt(II), trifluoromethanesulfonate and perchlorate ions in acetonitrile–methanol mixtures, *Z. Phys. Chem.* **199** (1997) 37

144. Kamińska-Piotrowicz E., Solvation of cobalt (II) ion in acetonitrile–water mixtures, *Bull. Polish Acad. Sci.Chem.* **37** (1989) 87
145. Kamińska-Piotrowicz, H. Inerowicz, Enthalpies of transfer of Co(II), Ni(II) and Cu(II) ions in acetonitrile–water mixtures, *Z. Phys. Chem.*, **189** (1995) 89
146. Kamińska-Piotrowicz E., Solvation of cobalt(II) and perchlorate ions in binary mixtures of donor solvents, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (1995) 71
147. Kamińska-Piotrowicz E., H. Inerowicz, M. Męcik, Enthalpies of transfer of cobalt(II) perchlorate from water to alcohol–water mixtures, *Thermochim. Acta*, **228** (1993) 23
148. Kamińska-Piotrowicz E., Analysis of the enthalpies of transfer of Co(II) ion in mixed solvents by means of the theory of preferential solvation, *Thermochim. Acta* **427** (2005) 1
149. Kamińska–Piotrowicz E., Solwatacja preferencyjna jonu kobaltu(II) w rozpuszczalnikach dwuskładnikowych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej*, Nr 574, Chemia XLII, 1999
150. Cox B. G., Hedwig G. R., Parker A. J., Watts D. W., Solvation of ions. XIX. Thermodynamic properties for transfer of single ions between protic and dipolar aprotic solvents, *Aust. J. Chem.*, **27** (1974) 477
151. Marcus Y., Some thermodynamic aspects of ion transfer, *Electrochim. Acta*, **44** (1998) 91
152. Marcus Y., Hefter G., Chen T., Application of the tetraphenylarsonium tetraphenylborate (TATB) assumption to the hydration entropies of ions, *J. Chem. Thermodynamics*, **32** (2000) 639
153. Marcus Y., The standard partial molar volumes of ions in solution: Part 1. The volumes in single non-aqueous solvents at 298.15 K, *J. Mol. Liquids*, **118** (2005) 3
154. Grunwald E., Baughman G., Kohnstam G., The solvation of electrolytes in dioxane–water mixtures, as deduced from the effect of solvent change on the standard partial molar free energy, *J. Am. Chem. Soc.*, **82** (1960) 5801
155. Marcus Y., Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 4 - The selection of extra thermodynamic assumptions, *Pure & Appl. Chem.*, **58** (1986) 1721
156. Krishnan C. V., Friedman H. L., *Solute-Solvent Interaction*, Marcel Dekker, New York, 1976
157. Abraham M. H., Hill T., Ling H. C., Schulz R. A., Watt R. A. C., Single-ion Gibbs energies, enthalpies and energies of transfer from water to aqueous methanol based on the $(\text{Ph}_4\text{P}^+, \text{Ph}_4\text{As}^+) = \text{Ph}_4\text{B}^-$ assumption, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80** (1984) 489

158. Kim J.I., Preferential solvation of single ions. A critical study of the $\text{Ph}_4\text{AsPh}_4\text{B}$ assumption for single ion thermodynamics in amphiprotic and dipolar-aprotic solvents, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 191
159. Catalan J., Diaz C., Garcia-Blanco F., Characterization of Binary Solvent Mixtures, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 9226–9229
160. Alexander R., Parker A. J., Sharp J. H., Waghorne W. E., Solvation of ions. XVI. Solvent activity coefficients of single ions. Recommended extrathermodynamic assumption, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1148
161. Choux G., Benoit R. L., Solvation in dipolar aprotic solvents. Ionic enthalpies of transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 6221
162. Smirnov P., Person I., Determination of the Gibbs energies of transfer for some monovalent ions from water to triethylphosphite, *J. Mol. Liquids*, **102/1-3** (2003) 241
163. Coetzee J. F., Sharpe W. R., Solute-solvent interactions. VI. Specific interactions of tetraphenylarsonium, tetraphenylphosphonium, and tetraphenylborate ions with water and other solvents, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 20
164. Booij M., Somsen G., Single ion enthalpies in a mixed solvent, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 1883
165. Schurhammer R., Wipff G., About the TATB assumption: effect on charge reversal on transfer of large spherical ions from aqueous to non-aqueous solvents and on their interfacial behaviour, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **500** (2000) 139
166. Schurhammer R., Wipff G., Are the hydrophobic AsPh_4^+ and BPh_4^- ions equally solvated? A theoretical investigation in aqueous and nonaqueous solutions using different charge distributions, *J. Phys. Chem.*, **104** (2000) 11159
167. Luzhkov V., Warshel A., Microscopic models for quantum mechanical calculations of chemical processes in solution: LD/AMPAC and SCAAS/AMPAC calculations of solvation energies, *J. Comput. Chem.*, **13** (1992) 199
168. Hummer G., Pratt R. L., Garcia A. E., Free energy of ionic hydration, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 1206
169. Shao Y., Steward A. A., Girault H. H., Determination on the half-wave potential of the species limiting the potential window, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87** (1991) 2593
170. Stangret J., Kamińska-Piotrowicz E., Effect of tetraphenylphosphonium and tetraphenylborate ions on the water structure in aqueous solutions; FTIR studies of HDO spectra, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 3463
171. de Valera E., Feakins D., Waghorne W.E., Relationship between the enthalpy of transfer of a solute and the thermodynamic mixing functions of mixed solvents, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **79** (1983) 1061

172. Cox B.G., Waghorne W.E., Free energies, enthalpies and entropies of transfer of electrolytes from propylene carbonate to dimethylsulphoxide + propylene carbonate mixtures from methanol to acetonitrile + methanol mixtures at 25°C, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **80** (1984) 1267
173. Stangret J., *Spectr. Letters*, Solute-affected vibrational spectra of water in $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ aqueous solutions, *Spectrosc. Lett.*, **21** (1988) 369
174. Stangret J., Libuś Z., Influence of Zn(II), Mn(II) and Mg(II) cations on the vibrational spectra of water in aqueous perchlorate solutions, *Spectr. Letters*, **21** (1988) 397
175. Libuś Z., Stangret J., *Interactions of Water in Ionic and Nonionic Hydrates*, Kleeberg (ed.), Springer Verlag, Berlin, **47** (1987)
176. Stangret J., *Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej*, Nr 578, *Chemia XLV*, 2000
177. Malinowski E.R., *Factor analysis in Chemistry*, Wiley, New York, 2002
178. Zhao Z., Malinowski R., Detection and identification of a methanol–water complex by factor analysis of infrared spectra, *Anal. Chem.* **71** (1999) 602–608
179. Pielą L., *Idee chemii kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
180. Kołos W., Sadlej J., *Atom i cząsteczka*, Wydawnictwa Naukowo–Techniczne, Warszawa 1998
181. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) 864
182. Fortunelli A., Tomasi J., The implementation of density functional theory within the polarizable continuum model for solvation, *Chem. Phys. Lett.*, **231** (1994) 34
183. Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J., *Ab initio* study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model, *Chem. Phys. Lett.*, **255** (1996) 327
184. Cossi M., Barone V., Mennucci B., Tomasi J., *Ab initio* study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model, *Chem. Phys. Lett.*, **286** (1998) 253
185. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J., Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of *ab initio* molecular potentials for the prevision of solvent effect, *Chem. Phys.*, **55** (1981) 117
186. Miertus S., Tomasi J., Approximate evaluations of the electrostatic free energy and changes in solution processes, *Chem. Phys.*, **65** (1982) 239
187. Onsager L., Electric moments of molecules of liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486
188. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frish M.J., Solvent effects. 5. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron

- correlation on *ab initio* reaction field calculations, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16098
189. Mennucci B., Tomasi J., Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 5151
190. Cammi R., Frediani L., Mennucci B., Tomasi J., Calculation of nonlinear optical susceptibilities of pure liquids within the polarizable continuum model: the effect of the macroscopic nonlinear polarization at the output frequency, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **633** (2003) 209
191. De Angelis F., Sgamelotti A., Cossi M., Rega N., Barone V., A plane wave implementation of the polarizable continuum model, *Chem. Phys. Lett.*, **328** (2000) 302
192. Barone V., Cossi M., Tomasi J., A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3210
193. Irving R.J., Wadsö I., Use of tris(hydroxymethyl)aminomethane as a test substance in reaction calorimetry, *Acta Chem. Scand.*, **18** (1964) 195
194. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr T. V., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O, Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian 03, revision B.05, Gaussian, Inc.: Wallingford 2004
195. Shimanouchi T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Vol. I, Natl. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand (U.S.)*, **39** (1972)
196. Shimanouchi T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Vol. II, J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6** (1977) 993
197. Stangret J., Kamieńska-Piotrowicz E., Laskowska K., FT-IR studies of molecular interactions in formamide–methanol mixtures, *Vib. Spectrosc.*, **44** (2007) 324

-
198. Cox B.G., Hedwig G.R., Parker A.J., Watts D.W., Solvation of ions. XIX. Thermodynamic properties for transfer of single ions between protic and dipolar aprotic solvents, *Aust. J. Chem.*, **27** (1974) 477
199. Piekarska A., Taniewska-Osińska S., Single-ion transfer enthalpies for $\text{Ph}_4\text{P}^+ = \text{BPh}_4$, Na^+ and Γ^- ions in methanol – *N,N*-dimethylformamide mixtures, *Termochim. Acta*, **170** (1990) 189
200. Krishnan C.V., Friedman H.L., Solvation enthalpies of electrolytes in methanol and dimethylformamide, *J. Phys. Chem.*, **76** (1971) 3607
201. Feakins D., Mullally J., Waghorne W.E., *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans, **87** (1991) 87
202. Kamińska-Piotrowicz E., Dziewulska K., Stangret J., An effective method for studying intermolecular interactions in binary liquids with hydrogen bonds; FTIR spectra and *ab initio* calculations in the *N*-methylformamide–methanol system, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 5810

11. Załączniki

Załącznik nr 1a

Gęstości ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), stężenia składników ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz współczynniki załamania światła roztworów NMF–MeOH, w zależności od ułamka molowego metanolu

x_{MeOH}	d_{eksp}	d_{obl}	c_{MeOH}	c_{NMF}	n_{eksp}	n_{obl}
0,0000	0,998441	0,998900	0,000	16,910	1,4292	1,4295
0,0255	–	0,995456	0,434	16,617	–	1,4278
0,0550	–	0,991429	0,947	16,270	–	1,4259
0,0784	–	0,988216	1,360	15,992	–	1,4244
0,1124	0,984049	0,983464	1,974	15,579	1,4224	1,4221
0,1320	–	0,980702	2,332	15,337	–	1,4208
0,1543	–	0,977513	2,748	15,058	–	1,4192
0,1851	–	0,973040	3,332	14,666	–	1,4171
0,2176	0,968513	0,968223	3,961	14,243	1,4150	1,4148
0,2714	–	0,959986	5,036	13,520	–	1,4109
0,3209	0,952226	0,952064	6,063	12,829	1,4070	1,4071
0,3733	–	0,943295	7,190	12,069	–	1,4029
0,4230	0,934381	0,934557	8,300	11,319	1,3989	1,3987
0,4678	–	0,926297	9,334	10,618	–	1,3947
0,5236	0,915085	0,915442	10,671	9,710	1,3887	1,3894
0,5503	–	0,910009	11,330	9,260	–	1,3867
0,6119	0,896195	0,896818	12,903	8,184	1,3800	1,3802
0,6618	–	0,885428	14,230	7,271	–	1,3746
0,7063	0,874988	0,874722	15,453	6,426	1,3696	1,3692
0,7550	–	0,862326	16,841	5,464	–	1,3630
0,8051	0,849245	0,848831	18,319	4,433	1,3560	1,3562
0,8256	–	0,843089	18,938	4,000	–	1,3533
0,8580	–	0,833710	19,938	3,300	–	1,3485
0,8784	–	0,827621	20,579	2,849	–	1,3454
0,9070	0,819890	0,818852	21,493	2,205	1,3418	1,3409
0,9293	–	0,811804	22,219	1,692	–	1,3373
0,9553	–	0,803326	23,083	1,079	–	1,3329
0,9760	–	0,796411	23,780	0,584	–	1,3294
1,0000	0,787580	0,788200	24,600	0,000	1,3246	1,3251

Gęstości (d_{obl}) i współczynniki załamania światła (n_{obl}) zostały uzyskane z następujących prostych regresji:

$$d_{obl} = -0,0607 x_{MeOH}^3 - 0,0152 x_{MeOH}^2 - 0,1348 x_{MeOH} + 0,9989 \quad R^2 = 0,9999$$

$$n_{obl} = -0,0365 x_{MeOH}^3 - 0,0027 x_{MeOH}^2 - 0,0652 x_{MeOH} + 1,4295 \quad R^2 = 0,9998$$

Załącznik nr 1b

Gęstości ($g \cdot cm^{-3}$), stężenia składników ($mol \cdot dm^{-3}$) oraz współczynniki załamania światła roztworów FA–MeOH, w zależności od ułamka molowego metanolu

x_{MeOH}	d_{eksp}	d_{obl}	c_{MeOH}	c_{FA}	n_{eksp}	n_{obl}
0,0000	1,128862	1,128600	0,000	25,064	1,4442	1,4443
0,0508	–	1,113443	1,274	23,815	–	1,4396
0,1037	1,097390	1,097418	2,603	22,513	1,4339	1,4345
0,1548	–	1,081675	3,891	21,248	–	1,4294
0,1991	1,067575	1,067857	5,006	20,142	1,4259	1,4250
0,2475	–	1,052531	6,228	18,938	–	1,4199
0,3036	1,034346	1,034506	7,642	17,529	1,4138	1,4140
0,3550	–	1,017744	8,938	16,238	–	1,4084
0,4057	1,001284	1,000981	10,215	14,964	1,4023	1,4027
0,4611	–	0,982404	11,601	13,559	–	1,3964
0,5017	0,968568	0,968601	12,615	12,531	1,3916	1,3916
0,5500	–	0,951996	13,818	11,307	–	1,3859
0,6001	0,934527	0,934509	15,061	10,035	1,3799	1,3798
0,6497	–	0,917011	16,282	8,778	–	1,3736
0,6944	0,900968	0,901065	17,371	7,646	1,3684	1,3679
0,7511	–	0,880532	18,748	6,213	–	1,3606
0,7935	0,865475	0,864981	19,779	5,146	1,3536	1,3550
0,8433	–	0,846539	20,949	3,893	–	1,3483
0,8998	0,825313	0,825342	22,271	2,481	1,3411	1,3406
0,9483	–	0,806886	23,392	1,275	–	1,3338
1,0000	0,786868	0,787000	24,559	0,000	1,3264	1,3264

Gęstości (d_{obl}) i współczynniki załamania światła (n_{obl}) zostały uzyskane z następujących prostych regresji:

$$d_{obl} = -0,0455 x_{MeOH}^2 - 0,2961 x_{MeOH} + 1,1286 \quad R^2 = 1,0000$$

$$n_{obl} = -0,0259 x_{MeOH}^2 - 0,092 x_{MeOH} + 1,4443 \quad R^2 = 0,9997$$

Załącznik nr 2a

Gęstości ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), stężenia składników ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz współczynniki załamania światła roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-NMF-MeOH}$, w zależności od ułamka molowego metanolu

x_{MeOH}	d_{eksp}	c	c_{NMF}	c_{MeOH}	n_{eksp}	n_{obl}
0,0000	1,073517	0,392	16,076	0,000	1,4317	1,4311
0,0213	1,083461	0,404	15,717	0,341	–	1,4301
0,0451	1,069363	0,353	15,572	0,735	–	1,4289
0,0700	1,060010	0,349	15,214	1,145	–	1,4276
0,1275	1,053924	0,331	14,677	2,144	1,4242	1,4245
0,1391	1,061795	0,372	14,457	2,337	–	1,4238
0,1889	1,050661	0,354	13,891	3,234	1,4200	1,4208
0,2624	1,032719	0,318	13,041	4,640	–	1,4159
0,3199	1,015661	0,285	12,326	5,798	1,4129	1,4118
0,3545	1,019558	0,326	11,782	6,470	–	1,4092
0,3928	1,015398	0,338	11,212	7,252	1,4047	1,4062
0,4582	1,008948	0,355	10,240	8,660	–	1,4007
0,5030	1,019530	0,437	9,436	9,551	1,3974	1,3967
0,5506	1,007677	0,424	8,709	10,672	–	1,3923
0,6054	0,986567	0,380	7,861	12,063	1,3870	1,3870
0,6673	0,971831	0,371	6,806	13,653	–	1,3807
0,7211	0,967302	0,402	5,805	15,009	1,3755	1,3749
0,7558	0,957520	0,404	5,138	15,908	–	1,3710
0,8107	0,949221	0,413	4,086	17,496	1,3646	1,3647
0,8641	0,926170	0,369	3,025	19,223	–	1,3583
0,9101	0,919760	0,393	2,033	20,578	1,3528	1,3526
0,9622	0,907002	0,397	0,876	22,270	1,3461	1,3459
0,9824	0,902890	0,377	0,415	23,210	1,3431	1,3432
1,0000	0,897429	0,463	0,000	23,655	1,3406	1,3409

Współczynniki załamania światła (n_{obl}) zostały uzyskane z następującej prostej regresji:

$$n_{\text{obl}} = -0,044 x_{\text{MeOH}}^2 - 0,0462 x_{\text{MeOH}} + 1,4311$$

$$R^2 = 0,9996$$

Załącznik nr 2b

Gęstości ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), stężenia składników ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) oraz współczynniki załamania światła roztworów $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-FA-MeOH}$, w zależności od ułamka molowego metanolu

x_{MeOH}	d_{eksp}	c	c_{FA}	c_{MeOH}	n_{eksp}	n_{obl}
0,0000	1,201854	0,374	23,715	0,000	1,4435	1,4445
0,0215	1,198428	0,395	23,117	0,508	–	1,4427
0,0450	1,183938	0,342	22,814	1,075	–	1,4408
0,0754	1,183540	0,388	21,926	1,787	–	1,4382
0,1255	1,167708	0,380	20,789	2,984	1,4348	1,4339
0,1712	1,157805	0,398	19,659	4,060	1,4323	1,4299
0,2653	1,126336	0,384	17,478	6,311	1,4216	1,4213
0,2941	1,115473	0,383	16,762	6,985	1,4161	1,4186
0,3525	1,102485	0,391	15,413	8,389	–	1,4130
0,3956	1,079889	0,346	14,488	9,485	1,4078	1,4088
0,4589	1,065292	0,365	12,945	10,979	1,4027	1,4025
0,5053	1,057062	0,397	11,767	12,021	–	1,3977
0,5706	1,031164	0,373	10,249	13,622	–	1,3909
0,6147	1,011184	0,340	9,253	14,760	1,3864	1,3862
0,6569	0,996688	0,337	8,238	15,769	–	1,3816
0,6948	0,997595	0,402	7,238	16,475	1,3770	1,3775
0,7474	0,971321	0,364	6,017	17,801	–	1,3716
0,7836	0,955883	0,351	5,157	18,673	1,3691	1,3674
0,8312	0,935740	0,334	4,026	19,819	–	1,3619
0,8668	0,917747	0,303	3,193	20,778	–	1,3577
0,9232	0,909016	0,343	1,828	21,974	–	1,3510
0,9626	0,909102	0,390	0,885	22,777	–	1,3462
1,0000	0,883793	0,342	0,000	23,777	1,3410	1,3416

Współczynniki załamania światła (n_{obl}) zostały uzyskane z następującej prostej regresji:

$$n_{\text{obl}} = -0,021 x_{\text{MeOH}}^2 - 0,0819 x_{\text{MeOH}} + 1,4445 \quad R^2 = 0,9981$$

Załącznik nr 3

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń DFT dla izolowanych kompleksów formamidu z metanolem
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(FA) ₃ (MeOH) ₁	A	-625,481980	-625,464291	-625,463347	-625,532771	146,116
	B	-625,479738	-625,462071	-625,461126	-625,530431	145,865
	C	-625,479591	-625,461646	-625,460702	-625,530401	146,694
	D	-625,478947	-625,460994	-625,460050	-625,530941	149,202
	E	-625,477164	-625,459297	-625,458348	-625,528278	147,181
	F	-625,473795	-625,455605	-625,454659	-625,524925	147,887
	G	-625,473261	-625,454731	-625,453786	-625,530432	161,314
	H	-625,472605	-625,454115	-625,453171	-625,529522	160,695
	I	-625,472578	-625,453945	-625,453001	-625,530454	163,014
	J	-625,471350	-625,452396	-625,451451	-625,530901	167,215
	K	-625,471288	-625,452189	-625,451245	-625,530438	166,676
	L	-625,470930	-625,452066	-625,451122	-625,528471	162,794
(FA) ₂ (MeOH) ₁	A	-455,558287	-455,545597	-455,544652	-455,601218	119,052
	B	-455,557748	-455,544852	-455,543908	-455,600976	120,110
	C	-455,556816	-455,543857	-455,542912	-455,599054	118,160
	D	-455,553103	-455,539865	-455,538921	-455,598197	124,758
	E	-455,552701	-455,539522	-455,538578	-455,597519	124,053

	F	-455,550659	-455,536885	-455,535941	-455,598413	131,484
	G	-455,550506	-455,536627	-455,535682	-455,597994	131,146
(FA) ₁ (MeOH) ₁	A	-285,635223	-285,627445	-285,626499	-285,667842	87,014
	B	-285,631243	-285,622791	-285,621845	-285,666475	93,933
	C	-285,630973	-285,622361	-285,621415	-285,666486	94,860
(FA) ₁ (MeOH) ₂	A	-401,365226	-401,353310	-401,352366	-401,404925	110,620
	B	-401,358316	-401,345705	-401,344761	-401,399619	115,460
	C	-401,356798	-401,344154	-401,343210	-401,400030	119,588
	D	-401,356749	-401,343942	-401,342998	-401,400047	120,071
	E	-401,354831	-401,341573	-401,340629	-401,400322	125,634
	F	-401,353981	-401,340631	-401,339687	-401,399999	126,937
	G	-401,351569	-401,338189	-401,337245	-401,396087	123,844
(FA) ₁ (MeOH) ₃	A	-517,087924	-517,071164	-517,070220	-517,136614	139,737
	B	-517,087177	-517,070349	-517,069404	-517,135647	139,420
	C	-517,086536	-517,069733	-517,068789	-517,136634	142,792
	D	-517,086414	-517,069367	-517,068423	-517,136862	144,042
	E	-517,083749	-517,066857	-517,065912	-517,132950	141,093
	F	-517,080818	-517,063327	-517,062383	-517,134046	150,829
	G	-517,079412	-517,061699	-517,060755	-517,133404	152,902

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów formamidu z metanolem w ciekłym formamidzie
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(FA) ₃ (MeOH) ₁	A	-625,512911	-625,494956	-625,494012	-625,566788	153,170
	B	-625,514499	-625,496165	-625,495221	-625,569972	157,326
	C	-625,512983	-625,495052	-625,494108	-625,564463	148,075
	G	-625,515988	-625,497351	-625,496407	-625,573485	162,225
(FA) ₂ (MeOH) ₁	A	-455,584579	-455,572120	-455,571176	-455,625602	114,548
	B	-455,583864	-455,571161	-455,570217	-455,624947	115,189
	C	-455,584728	-455,571606	-455,570662	-455,628004	120,686
	D	-455,583628	-455,570328	-455,569384	-455,629498	126,521
	E	-455,585631	-455,572500	-455,571556	-455,629008	120,918
	F	-455,586695	-455,573308	-455,572364	-455,631128	123,680
	G	-455,585730	-455,572927	-455,571983	-455,627916	117,721
(FA) ₁ (MeOH) ₁	A	-285,653794	-285,645776	-285,644832	-285,687088	88,934
	B	-285,654840	-285,654788	-285,645806	-285,688363	89,569
	C	-285,655984	-285,647622	-285,646678	-285,690641	92,529

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów formamidu z metanolem w ciekłym metanolu
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E_0	E_{298}	H_{298}	G_{298}	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(FA) ₁ (MeOH) ₁	A	-285,653234	-285,645098	-285,644153	-285,687095	90,378
	B	-285,654171	-285,646000	-285,645055	-285,688142	90,684
	C	-285,655280	-285,646827	-285,645883	-285,691452	95,909
(FA) ₁ (MeOH) ₂	A	-401,379670	-401,379670	-401,367060	-401,418076	107,373
	B	-401,379995	-401,367275	-401,366331	-401,422517	118,252
	C	-401,377536	-401,364641	-401,363696	-401,420599	119,763
	D	-401,379391	-401,3666435	-401,365491	-401,422262	119,485
	E	-401,380740	-401,380740	-401,367089	-401,422993	117,659
	F	-401,380247	-401,380247	-401,366430	-401,422771	118,578
	G	-401,379215	-401,366195	-401,365251	-401,421623	118,647
(FA) ₁ (MeOH) ₃	A	-517,105115	-517,088384	-517,087440	-517,154634	141,423
	B	-517,101258	-517,084176	-517,083232	-517,150590	141,767
	C	-517,104715	-517,087975	-517,087030	-517,154354	141,695

Załącznik nr 4

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń DFT dla izolowanych kompleksów *trans*-NMF z metanolem
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
<i>(t</i> -NMF) ₂ (MeOH) ₁	A	-534,131351	-534,114771	-534,113827	-534,183486	146,610
	B	-534,130628	-534,114055	-534,113111	-534,182166	145,339
	C	-534,130266	-534,113465	-534,112520	-534,185284	153,145
	D	-534,130121	-534,113404	-534,112460	-534,183929	150,419
	E	-534,129228	-534,129228	-534,111175	-534,184083	153,446
<i>(t</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₁	A	-324,921288	-324,911602	-324,910658	-324,958470	100,630
	B	-324,921013	-324,911124	-324,910180	-324,960145	105,162
	C	-324,919967	-324,909802	-324,908857	-324,958989	105,511
<i>(t</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₂	A	-440,648008	-440,633899	-440,632955	-440,692853	126,067
	B	-440,646778	-440,632600	-440,631656	-440,691715	126,404
	C	-440,643848	-440,628973	-440,628029	-440,693042	136,831
	D	-440,643593	-440,628614	-440,627669	-440,693277	138,083
	E	-440,643576	-440,628701	-440,627757	-440,691857	134,910
	F	-440,642562	-440,628004	-440,627060	-440,689878	132,211
<i>(t</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₃	A	-556,377157	-556,358748	-556,357803	-556,428564	148,929
	B	-556,372815	-556,353713	-556,352768	-556,427651	157,604

C	-556,370989	-556,352065	-556,351120	-556,424222	153,855	
D	-556,369623	-556,350765	-556,349821	-556,423304	154,658	
E	-556,369035	-556,349751	-556,348807	-556,424494	159,297	
F	-556,367991	-556,349248	-556,348304	-556,423838	158,974	
G	-556,367311	-556,348264	-556,347320	-556,421560	156,251	
H	-556,365856	-556,346188	-556,345244	-556,423780	165,292	
<hr/>						
A	-672,108568	-672,085692	-672,084748	-672,168340	175,936	
B	-672,105953	-672,085692	-672,082145	-672,164990	174,362	
C	-672,105637	-672,082686	-672,081742	-672,165219	175,693	
D	-672,099390	-672,076182	-672,075238	-672,160136	178,684	
(<i>t</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₄	E	-672,095118	-672,070968	-672,070024	-672,160256	189,909
	F	-672,094132	-672,070822	-672,069878	-672,155433	180,066
	G	-672,093518	-672,069631	-672,068687	-672,157128	186,142
	H	-672,093134	-672,069468	-672,068524	-672,155141	182,301
	I	-672,091156	-672,067048	-672,066104	-672,157055	191,422

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów *trans*-NMF z metanolem w ciekłym *N*-metyloformamidzie
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(t-NMF) ₂ (MeOH) ₁	A	-534,158459	-534,142106	-534,141162	-534,210105	145,103
	D	-534,157227	-534,140795	-534,139851	-534,208523	144,532

$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-324,940908	-324,931280	-324,930336	-324,977628	99,534
	B	-324,942028	-324,932346	-324,931402	-324,979693	101,638
	C	-324,940905	-324,931222	-324,930278	-324,977507	99,402

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów *trans*-NMF z metanolem w ciekłym metanolu (1Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_1$	A	-324,940489	-324,930850	-324,929906	-324,977265	99,674
	B	-324,941554	-324,932671	-324,931727	-324,977911	97,201
	C	-324,940703	-324,931671	-324,930726	-324,976393	96,114
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_2$	A	-440,667588	-440,654077	-440,653133	-440,713205	126,433
	B	-440,665986	-440,651831	-440,650886	-440,711523	127,620
	F	-440,665131	-440,650660	-440,649716	-440,711610	130,267
$(t\text{-NMF})_1(\text{MeOH})_3$	A	-556,386613	-556,368108	-556,367163	-556,438134	149,371
	B	-556,392050	-556,373273	-556,372329	-556,445973	154,998
	E	-556,391157	-556,372751	-556,371807	-556,445092	154,243
	G	-556,390392	-556,372179	-556,371235	-556,444208	153,586

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń DFT dla izolowanych kompleksów *cis*-NMF z metanolem
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(c-NMF) ₂ (MeOH) ₁	A	-534,139495	-534,124003	-534,123058	-534,185658	131,752
	B	-534,135726	-534,120028	-534,119083	-534,183482	135,538
(c-NMF) ₁ (MeOH) ₁	A	-324,923380	-324,914201	-324,913257	-324,958422	95,057
	B	-324,919393	-324,909629	-324,908684	-324,957335	102,395
(c-NMF) ₁ (MeOH) ₂	A	-440,653495	-440,640035	-440,639091	-440,695702	119,148
	B	-440,646641	-440,632644	-440,631700	-440,690497	123,748
	C	-440,645572	-440,631504	-440,630560	-440,690904	127,006
(c-NMF) ₁ (MeOH) ₃	A	-556,380766	-556,352652	-556,361708	-556,431579	147,056
	B	-556,376832	-556,358648	-556,357704	-556,427289	146,455
	C	-556,375618	-556,357443	-556,356499	-556,426120	146,529
	D	-556,375460	-556,357102	-556,356158	-556,427759	150,696
	E	-556,374846	-556,356317	-556,355373	-556,426844	150,423
	F	-556,372672	-556,354298	-556,353354	-556,424112	148,923
(c-NMF) ₁ (MeOH) ₄	A	-672,106396	-672,083877	-672,082933	-672,164020	170,662
	B	-672,102384	-672,079344	-672,078399	-672,163882	179,913
	C	-672,102301	-672,079595	-672,078651	-672,160894	173,095
	D	-672,102276	-672,079576	-672,078632	-672,160900	173,148
	E	-672,101168	-672,078083	-672,077139	-672,161497	177,546

F	-672,100578	-672,077651	-672,076707	-672,160253	175,838
G	-672,098550	-672,075717	-672,074773	-672,157054	173,175
H	-672,098470	-672,075387	-672,074443	-672,159139	178,258

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów *cis*-NMF z metanolem w ciekłym *N*-metyloformamidzie
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
<i>(c</i> -NMF) ₂ (MeOH) ₁	A	-534,153646	-534,138235	-534,137291	-534,199122	130,134
	B	-534,152848	-534,137175	-534,136231	-534,199938	134,083
<i>(c</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₁	B	-324,940583	-324,930983	-324,930039	-324,977654	100,215

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów *cis*-NMF z metanolem w ciekłym metanolu
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
<i>(c</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₁	A	-324,938571	-324,928998	-324,928053	-324,975303	99,445
	B	-324,939754	-324,930250	-324,929306	-324,975882	98,026
<i>(c</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₂	A	-440,663945	-440,650693	-440,649749	-440,705119	116,535
	B	-440,665948	-440,652604	-440,651659	-440,709849	122,470
	C	-440,663205	-440,649739	-440,648795	-440,707371	123,284

	A	-556,391422	-556,373373	-556,372429	-556,441770	145,942
(<i>c</i> -NMF) ₁ (MeOH) ₃	D	-556,389105	-556,370785	-556,369841	-556,442275	152,451
	E	-556,390791	-556,372319	-556,371375	-556,442420	149,528

Załącznik nr 5

Wartości funkcji termodynamiczne uzyskanych z obliczeń DFT dla izolowanych kompleksów *N,N*-dimetyloformamidu z metanolem (1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(DMF) ₂ (MeOH) ₁	A	-612,709492	-612,690401	-612,689457	-612,762911	154,597
	B	-612,706406	-612,687272	-612,686328	-612,759890	154,826
(DMF) ₁ (MeOH) ₁	A	-364,211196	-364,200154	-364,199210	-364,251206	109,435
	B	-364,211009	-364,200027	-364,199083	-364,250122	107,421
(DMF) ₁ (MeOH) ₂	A	-479,938401	-479,923074	-479,922129	-479,984220	130,682
	B	-479,936359	-479,921012	-479,920067	-479,982842	132,121
	C	-479,932595	-479,916745	-479,915801	-479,981497	138,269
(DMF) ₁ (MeOH) ₃	A	-595,666710	-595,646839	-595,645895	-595,720703	157,447
	B	-595,663713	-595,643758	-595,642813	-595,718175	158,612
	C	-595,659814	-595,639614	-595,638670	-595,715260	161,199
	D	-595,658224	-595,637962	-595,637017	-595,713549	161,074
(DMF) ₁ (MeOH) ₄	A	-711,393510	-711,369073	-711,368128	-711,455731	184,375
	B	-711,390720	-711,366197	-711,365253	-711,453114	184,919
	C	-711,388066	-711,363345	-711,362401	-711,451345	187,199
	D	-711,385525	-711,360653	-711,359708	-711,449605	189,204
	E	-711,384411	-711,359800	-711,358856	-711,447623	186,827

Wartości funkcji termodynamiczne uzyskanych z obliczeń PCM dla kompleksów *N,N*-dimetyloformamidu z metanolem w ciekłym DMF
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(DMF) ₂ (MeOH) ₁	A	-612,721726	-612,702458	-612,701514	-612,776390	157,591
	B	-612,721351	-612,702249	-612,701305	-612,774230	153,484
(DMF) ₁ (MeOH) ₁	A	-364,224680	-364,213833	-364,212889	-364,263096	105,671
	B	-364,223823	-364,212888	-364,211944	-364,262721	106,869

Wartości funkcji termodynamiczne uzyskanych z obliczeń PCM dla kompleksów *N,N*-dimetyloformamidu z metanolem w ciekłym MeOH
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(DMF) ₁ (MeOH) ₁	A	-364,225327	-364,214408	-364,213464	-364,264384	107,169
	B	-364,223626	-364,213056	-364,212112	-364,260447	101,730
(DMF) ₁ (MeOH) ₂	A	-479,951345	-479,936657	-479,935713	-479,997438	129,912
	B	-479,949800	-479,935999	-479,935054	-479,993234	122,450
(DMF) ₁ (MeOH) ₃	A	-595,676481	-595,656580	-595,655636	-595,730681	157,944
	B	-595,675516	-595,655529	-595,654585	-595,730357	159,475
	C	-595,672466	-595,652099	-595,651155	-595,729601	165,104

Załącznik nr 6

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń DFT dla izolowanych kompleksów (MeOH)_n, (*t*-NMF)_n, (*c*-NMF)_n, (FA)_n i (DMF)_n
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(MeOH) ₂	A	-231,434953	-231,426905	-231,425960	-231,468796	90,154
(MeOH) ₃	A	-347,159452	-347,146992	-347,146047	-347,200779	115,193
	B	-347,153560	-347,140520	-347,139576	-347,198135	123,249
(FA) ₂	A	-339,836740	-339,828922	-339,827978	-339,869225	86,811
	B	-339,830295	-339,821891	-339,820947	-339,863899	90,400
	C	-339,827259	-339,818225	-339,817281	-339,864507	99,396
(FA) ₃	A	-509,758650	-509,745805	-509,744861	-509,800386	116,863
	B	-509,758364	-509,745274	-509,744330	-509,801564	120,459
	C	-509,747349	-509,733032	-509,732088	-509,797016	136,653
<i>t</i> -NMF) ₂	A	-418,406180	-418,394159	-418,393215	-418,450904	121,416
	B	-418,406047	-418,396502	-418,395558	-418,445226	104,535
<i>t</i> -NMF) ₃	A	-627,616179	-627,597245	-627,596301	-627,676637	169,082
	B	-627,615477	-627,596509	-627,595565	-627,676105	169,511
	C	-627,610190	-627,591163	-627,590218	-627,668932	165,667
<i>c</i> -NMF) ₂	A	-418,413468	-418,402670	-418,401726	-418,450791	103,267
	B	-418,406210	-418,394952	-418,394008	-418,444808	106,917
<i>c</i> -NMF) ₃	A	-627,623376	-627,605690	-627,604746	-627,673882	145,509

	B	-627,621367	-627,604058	-627,603114	-627,670079	140,939
	C	-627,614727	-627,596976	-627,596031	-627,664829	144,798
(DMF) ₂	A	-496,982341	-496,967889	-496,966945	-497,027334	127,099
	B	-496,981874	-496,967412	-496,966468	-497,027091	127,593

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów (MeOH)_n w ciekłym metanolu
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(MeOH) ₂	A	-231,449749	-231,441932	-231,440988	-231,482259	86,862
(MeOH) ₃	A	-347,175562	-347,164072	-347,163128	-347,215031	109,239
	B	-347,172637	-347,160545	-347,159601	-347,212566	111,475

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów (FA)_n w ciekłym formamidzie
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(FA) ₂	A	-339,859895	-339,851994	-339,851050	-339,892766	87,799
	B	-339,859352	-339,850770	-339,849826	-339,894711	94,468
	C	-339,859688	-339,852266	-339,851422	-339,892420	86,286
(FA) ₃	A	-509,790089	-509,776951	-509,776006	-509,834288	122,664
	B	-509,788787	-509,776433	-509,775489	-509,831251	117,362
	C	-509,791388	-509,777682	-509,776738	-509,837124	127,092

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów (*t*-NMF)_n i (*c*-NMF)_n w ciekłym *N*-metyloformamidzie
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(t-NMF) ₂	A	-418,432891	-418,421197	-418,420253	-418,474858	114,926
	B	-418,432597	-418,421982	-418,421038	-418,471609	106,437
(t-NMF) ₃	A	-627,648959	-627,631550	-627,630606	-627,700598	147,311
	B	-627,648541	-627,630065	-627,629121	-627,704722	159,114
	C	-627,647790	-627,630215	-627,629271	-627,700726	150,391
(c-NMF) ₂	A	-418,427771	-418,416908	-418,415964	-418,465276	103,787
	B	-418,427493	-418,416143	-418,415199	-418,466806	108,617
(c-NMF) ₃	A	-627,639872	-627,622241	-627,621297	-627,689567	143,687
	B	-627,639942	-627,622494	-627,621550	-627,689149	142,276
	C	-627,640860	-627,622821	-627,621877	-627,693071	149,840

Wartości funkcji termodynamicznych uzyskane z obliczeń PCM dla kompleksów (DMF)_n w ciekłym *N,N*-dimetyloformamidzie
(1 Hartree/cząsteczka = 2625,5 kJ·mol⁻¹)

kompleks	struktura	E ₀	E ₂₉₈	H ₂₉₈	G ₂₉₈	S
		Hartree/cząsteczka				cal·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
(DMF) ₂	A	-496,996204	-496,981599	-496,980655	-497,042440	130,037
	B	-496,996798	-496,983074	-496,982130	-497,041378	124,699