

mgr Hubert Cybulski  
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
Pracownia Oddziaływań Międzymolekularnych

Autoreferat rozprawy doktorskiej:

## **Właściwości molekularne jako parametr diagnostyczny oddziaływań międzymolekularnych**

Promotor: prof. dr hab. Joanna Sadlej

Właściwości molekularne, używane przez chemików do charakteryzowania układów molekularnych, to odpowiedź molekuł na zewnętrzne zaburzenie, takie jak zmiana położenia atomów, czy przyłożone pole elektryczne bądź magnetyczne. Właściwości molekularne są obecnie bardzo intensywnie badane, ponieważ różne efekty, począwszy od silnych wiązań chemicznych, aż po słabe oddziaływania międzymolekularne odpowiadają za strukturę i właściwości układów oddziałujących.

Używanie przewidzianych teoretycznie parametrów do interpretacji wyników otrzymanych eksperymentalnie, jak również do projektowania przyszłych doświadczeń staje się coraz popularniejszą metodą otrzymywania informacji o strukturze molekularnej. Programy z zaimplementowanymi metodami chemii kwantowej stają się coraz powszechniej dostępne, a liczba prac, w których testowane są różne metody teoretyczne, rośnie z każdym rokiem.

Charakterystyka oddziaływań międzymolekularnych to jeden z najważniejszych i najbardziej interesujących tematów zarówno chemii eksperymentalnej, jak i teoretycznej.

W niniejszej pracy doktorskiej starałem się scharakteryzować trzy klasy oddziaływań międzymolekularnych. Pierwszą rozpatrywaną grupą było wiązanie wodorowe w swojej typowej formie, tj. w małych klastrach wody. Druga grupa to atypowe wiązanie dwuwodorowe, które można zapisać jako  $D-H \cdots H-A$ , gdzie A oznacza pierwiastek mniej elektrododatni, niż wodór (np. metal przejściowy, Li, Be, B), a D jest konwencjonalnym elektroujemnym pierwiastkiem, bądź elektroujemną grupą. Trzeci układ to molekuly porfiryne i porficyne z silnym wewnątrz-molekularnym wiązaniem  $H \cdots H$ , w obrębie którego następuje przeniesienie protonu. Różnorodność rozpatrywanych systemów umożliwiła staranną analizę liczonych teoretycznie właściwości jako potencjalnych parametrów oddziaływań międzymolekularnych. Uzyskane rezultaty zostały opublikowane w sześciu artykułach.

Pierwszą grupę składającą się z trzech publikacji można potraktować jako serię komplementarnych prac, opisujących właściwości małych klastrów wody. Obliczone teoretycznie stałe ekranowania i sprzężenia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz intensywności ramanowskie analizowano pod względem korelacji ze strukturą klastra, a także jak otoczenie molekuly, określone jako jej liczba koordynacyjna determinuje obserwowane właściwości molekularne.

Klastry wody z licznymi wiązaniami wodorowymi stanowiły również atrakcyjny model do badania zależności geometrycznych liczonych właściwości, a także wpływu wiązań wielokrotnych na ich wartości.

Temat drugi, który stanowią badania wiązań dwuwodorowych został podjęty w dwóch kolejnych pracach. Najważniejszym celem tych prac była próba odpowiedzi na pytanie, czy istnieje wyraźna i dobrze zdefiniowana różnica między wiązaniem dwuwodorowym a konwencjonalnym wiązaniem wodorowym. Szereg dimerów z molekułą  $\text{BeH}_2$  jako akceptorem protonu został wybrany do analizy zmian różnych właściwości molekularnych wraz ze wzrastającą mocą wiązania.

Ostatni artykuł dotyczy badań układów z przeniesieniem protonu. Głównym zadaniem była analiza obliczonych stałych sprzężenia i ekranowania w funkcji postępu procesu wymiany wewnętrznych protonów w molekułach porfiryny i porficyny.

Najważniejsze obserwacje dla klastrów wody odpowiadają korelacji, zarówno parametrów NMR, jak i spektroskopii Ramana z topologią wiązań w klastrze. Można zauważyć wyraźną różnicę we właściwościach molekuł wody o charakterze pojedynczego donora-podwójnego akceptora (DAA) protonu i podwójnego donora-pojedynczego akceptora (DDA) protonu. Jądra tlenu w molekułach DAA są mniej odekranowane, niż w molekułach DDA. W molekułach DAA zmiany w stałych sprzężenia  $^2J_{\text{HH}}$  wywołane tworzeniem klastra mają znak dodatni i absolutna wartość sprzężenia wzrasta. W molekułach DDA zmiany te są ujemne i absolutna wartość sprzężenia maleje. Co więcej, drganiu rozciągającemu OH molekuł DAA odpowiadają zwykle wyższe intensywności ramanowskie, niż molekułom DDA.

Podobne rozróżnienie dla molekuł DAA i DDA było już wcześniej obserwowane dla ich drgań zginających. Drgania molekuł DAA miały niższe częstotliwości, niż drgania molekuł DDA.

Najbardziej interesujące wyniki dla serii związanych dwuwodorowo dimerów uzyskano przy użyciu rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT) pozwalającego na obliczenie wkładów do energii oddziaływania mających prostą interpretację fizyczną. W słabo związanych dimerach główny wkład wiążący pochodzi od energii dyspersyjnej, ponieważ odpychająca energia wymienna dominuje nad przyciągającą energią elektrostatyczną. Dimery z wiązaniem o sile porównywalnej z konwencjonalnymi wiązaniami wodorowymi są związane głównie przez silne oddziaływania elektrostatyczne i dyspersyjne, a podział energii oddziaływania jest porównywalnym z tym dla dimeru wody. W najsilniej związanym kompleksie najważniejszym wkładem do energii jest wkład energii indukcyjnej odpowiedzialny za stabilizację dimeru.

Właściwości molekularne nie wykazują zdecydowanych różnic, które mogłyby służyć za kryteria dzielące wiązania dwuwodorowe na różne klasy. Również SAPT nie może posłużyć do tego celu, ponieważ proporcje poszczególnych wkładów w całkowitej energii oddziaływania są zdeterminowane przez ich specyficzną zależność od odległości międzymolekularnej.

W pracy poświęconej obliczeniom dla molekuł porfiryny i porficyny znalezione zostało siedem ścieżek możliwej wymiany protonu. Najbardziej interesującymi wynikami są zmiany parametrów NMR przy przeniesieniu protonu. Jak można było przypuszczać, największe zmiany obserwuje się dla stałych

sprężenia  $J_{\text{NH}}$ , między migrującym protonem a macierzystym atomem azotu. Gdy proton migruje i odległość między atomami rośnie, wartość  $J_{\text{NH}}$  maleje gwałtownie do zera, następnie przyjmuje wartości dodatnie, aby na koniec znowu zmaleć. Mimo że stałe sprzężenia  $J_{\text{NH}}$  między wewnętrznymi protonami podczas procesów przeniesienia zmieniają się niewiele, wykazują jednak płytkie minimum odpowiadające strukturalnym stanom przejściowym, co może je czynić interesującymi potencjalnymi parametrami strukturalnymi.

Stałe ekranowania wewnętrznych protonów i jąder azotu zaangażowanych w przeniesienie protonu zmieniają się znacząco w czasie migracji. Macierzyste jądra azotu ulegają odekranowaniu, podczas gdy ekranowanie terminalnych jąder wzrasta. Zmiany w ekranowaniu migrujących protonów są duże i pokrywają prawie całą skalę  $^1\text{H}$ . Przenoszony proton początkowo ulega odekranowaniu, aby następnie, zbliżając się do końcowego atomu azotu, stać się ponownie ekranowanym.

Zmiany w stałych ekranowania dla związanych wodorowo protonów w klastrach wody i migrujących protonów w porfirynach wykazują sporo podobieństwa. Protony, gdy rośnie odległość międzyjądrowa ulegają odekranowaniu. Mimo że dla dużych odległości w porfirynach efekt ten jest kompensowany przez ekranowanie pochodzące od innego atomu, dla średnich odległości proton doznaje silnego odekranowania porównywalnego z tym dla rozciągniętych wiązań w wiązaniach wodorowych klastrów wody. Podobna tendencja była obserwowana w wiązaniach dwuwodorowych dla donorów protonu, w przypadku akceptorów protonu zmiany miały przeciwny kierunek. Jakkolwiek, w obu przypadkach wyraźnie korelowały z energią oddziaływania, czy długością wiązań.

Podobne zależności obserwowano w przypadku stałych sprzężenia, które malały wraz ze wzrostem odległości międzyjądrowej, a ich zachowanie było określone zachowaniem dominującego wkładu. Stałe sprzężenia o dużych wartościach, gdzie największym wkładem jest kontakt Fermiego, zanikają szybko ze wzrostem odległości. Zanik małych stałych sprzężenia, w których dominują wkłady typu spin-orbita jest zwykle mniej gwałtowny. Obserwacje te są słuszne zarówno dla międzymolekularnych sprzężeń w klastrach wody, jak i w dwuwodorowo związanych dimerach oraz w wewnątrz-molekularnych sprzężeniach w molekułach porfiryn.

Po raz kolejny stałe sprzężenia spin-spin okazały się doskonałymi parametrami do opisu oddziaływań wewnątrz- i międzymolekularnych. Po pierwsze, istnienie międzymolekularnych stałych sprzężenia jest bezpośrednim dowodem na utworzenie wiązania. Po drugie, obserwowane korelacje z różnymi parametrami, takimi jak odległość międzyjądrowa, czy energia oddziaływania, pośrednio odzwierciedlają ich olbrzymią czułość na zmiany w strukturze molekularnej, niezależnie od tego, czy są transmitowane wewnątrz molekuł, czy między nimi. W licznych przypadkach sprzężenia mogą służyć jako indyktor siły oddziaływania międzymolekularnego.