

mgr Piotr Garbacz

Wydział Chemii UW

Pracownia Spektroskopii NMR

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„NMR studies of magnetic shielding in gaseous hydrogen and solid iridium hydrides”**

(tytuł w języku polskim: „Badania NMR magnetycznego ekranowania  
w gazowym wodorze i w stałych wodorkach irydu”)

Promotorzy: prof. Karol Jackowski i prof. Roderick E. Wasylshen

Magnetyczne ekranowanie jąder atomowych, charakteryzujące osłabienie lub wzmocnienia pola magnetycznego przez powłoki elektronowe, dostarcza cennych informacji o rozkładzie gęstości elektronowej w cząsteczkach. Ekranowanie jest parametrem niezwykle wrażliwym na lokalne otoczenie chemiczne danego atomu i wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych (np. z cząsteczkami rozpuszczalnika). Pomiary zarówno w fazie ciekłej i gazowej, gdzie ze względu na szybką reorientację molekuł obserwuje się tylko izotropową część tensora ekranowania, jak i w fazie stałej, dla której ekranowanie zależy także od kierunku pola magnetycznego, pozwalają na uzyskanie informacji o strukturze cząsteczek.

Porównanie wyników eksperymentalnych w fazie gazowej z obliczeniami *ab initio* jest znacznie łatwiejsze, gdy ekranowanie jest wyznaczone dla izolowanej cząsteczki np. poprzez ekstrapolację do zerowej gęstości badanego gazu. Ponieważ dokładne obliczenia dostępne są tylko dla stosunkowo małych cząsteczek, dlatego w pierwszej części swojej pracy skoncentrowałem się na doświadczalnym wyznaczeniu ekranowania w cząsteczce wodoru. Ponadto obecność form izotopowych wodoru ( $H_2$ , HD,  $D_2$ ) pozwala na obserwację niewielkich, ale istotnych z punktu widzenia teoretycznego efektów izotopowych. W drugiej części wykonałem pomiary i obliczenia ekranowanie protonu wodorkowego w kompleksach irydu(III), którego ekranowanie jest bardzo silnie zaburzone przez elektrony cząsteczki. Własność ta jest ważna z powodu dużego znaczenia tych kompleksów w reakcjach katalitycznego przeniesienia protonu.

Badania w fazie gazowej przeprowadziłem w zbudowanym w tym celu układzie do wysokociśnieniowych ( $p = 0 \div 1000$  bar) pomiarów NMR. Układ ten pozwolił mi na przygotowanie serii mieszanin zawierających izotopomer wodoru ( $H_2$ , HD lub  $D_2$ ) i gaz szlachetny (He, Ne lub Ar). Wyznaczone zostało absolutne ekranowanie  $^1H$  i  $^2H$  w wodorze, co pozwoliło porównać wyniki doświadczalne z obliczeniami teoretycznymi ekranowania jąder w badanych cząsteczkach. Używając wodoru jako wzorca, którego zmierzone ekranowanie równe jest  $\sigma(H_2) = 26.293(5)$  ppm ( $T = 300$  K), możliwe było wyznaczenie ekranowania protonów w serii prostych molekuł gazowych z ich przesunięć chemicznych. Wyniki te są bardzo dokładne i mogą być użyteczne w testowaniu kwantowo-mechanicznych obliczeń dla dużej liczny różnych cząsteczek.

Z badań w fazie stałej wynika, że tensor ekranowania protonu w kompleksach irydu (III) jest silnie anizotropowy ( $|\sigma_{11} - \sigma_{33}| \approx 100$  ppm) a przesunięcie chemiczne protonu wodorkowego osiąga skrajnie duże wartości ( $-50$  ppm względem tetrametylosilanu) ze względu na bardzo nietypowy (dodatni) wkład paramagnetyczny do tensora ekranowania oraz znaczący udział efektów relatywistycznych (nawet do 50%). Tensory ekranowania wodorków metali przejściowych zostały po raz pierwszy wiarogodnie wyznaczone doświadczalnie dzięki użyciu techniki MAS (ang. *Magic Angle Spinning*) oraz specjalnie zaprojektowanej sekwencji pulsów opartej na selektywnym nasyceniu sygnału protonu wodorkowego w polu magnetycznym 21.1 T.

W pracy doktorskiej zweryfikowałem trzy hipotezy:

- a) Czy w cząsteczce deuterku wodoru ekranowanie protonu różni się od ekranowania deuteronu? Efekt ten, choć jest niewielki (proton jest  $\approx 12$  ppb słabiej ekranowany niż deuteron), udało mi się zaobserwować.
- b) Czy postulowane (Ledbetter i in., 2012) oddziaływania zależne od spinu przenoszone np. przez hipotetyczne składniki ciemnej materii, axiony, wpływają na stałą sprzężenia spin-spin w wodorku deuteru,  $J(H, D)$ ? Widmo  $^2H$  NMR deuterku wodoru jest dubletem, jednak odległość pomiędzy jego składowymi jest mniejsza o  $\approx 1.5\%$  ( $p = 20$  bar) od  $J(H, D) \approx 43.2$  Hz – różnica wynika z procesów relaksacji jądrowej i oddziaływań międzycząsteczkowych. Analiza kształtu widm  $^2H$  NMR serii mieszanin HD/He pozwoliły na oszacowanie górnej granicy wpływu tych oddziaływań na 150 mHz.

c) Czy ograniczenie dynamiki cząsteczki wodoru do ruchu w jednej płaszczyźnie wpływa na jej widmo NMR? W celu odpowiedzi na to pytanie zsyntezowałem dwa kompleksy metali przejściowych w których wodór cząsteczkowy ( $D_2$ ) jest ligandem:  $Mo(CO)_3(\eta^2-D_2)(PCy_3)_2$ ,  $W(CO)_3(\eta^2-D_2)(PCy_3)_2$ . Co zaskakujące, mimo bardzo dużych podobieństw strukturalnych obu związków, widma  $^2H$  NMR w/w kompleksów są jakościowo różne. Analiza zmierzonych widm tych kompleksów i widm symulowanych (poprzez rozwiązanie równania Liouville'a-von Neumann dla  $\eta^2-D_2$  i obliczenia metodami teorii funkcjonału gęstości) wskazują na dominujący wpływ oddziaływania kwadrupolowego.

Przedstawione w pracy wyniki badań zostały opublikowane w sześciu oryginalnych pracach naukowych oraz w jednej pracy złożonej do druku, a także zaprezentowane na szesnastu konferencjach naukowych.