

Hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne: od struktury do wyznaczania eksperymentalnych rozkładów gęstości elektronowej i ich analizy.

Moja rozprawa doktorska składa się z czterech części. Pierwsza z nich dotyczy rozwoju metodologii rentgenowskich pomiarów wysokorozdzielczych. W tej części prezentuję przydatność samej metody pomiaru, uwzględniając wyniki spowodowane różnicą próbek i instrumentów badawczych. W tej części projektu przedstawiam także nowy autorski program komputerowy, który może mieć zastosowanie w krystalografii do łatwego przygotowania plików wejściowych do obliczeń z wykorzystaniem programów chemii kwantowej. Druga część mojej dysertacji dotyczy badania rozkładu gęstości elektronowej związanej z oddziaływaniem nikiel...nikiel. Wykazuję, że analiza topologiczna pozwala na wyznaczenie natury tego wiązania. W tej części pracy wnioski z badań potwierdziłem również za pomocą obliczeń metodą DFT. Trzecia część projektu dotyczy badań układów hybrydowych opartych na związkach boru, a dokładnie na solach trifluoroboranów. Zawiera ona analizę struktur krystalicznych nowych układów hybrydowych, a także szczegółowy opis danych uzyskanych w wyniku pomiaru wysokorozdzielczego dla związku podstawowego. Ten opis jest próbą opisanie w sposób ilościowy rozkładu gęstości elektronowej w kryształach tego typu związków. Czwarta część mojej dysertacji jest poświęcona badaniom nad związkami cynku. Pierwszy z nich stanowi układ hybrydowy o wysokim stopniu jonowości. Dla tego układu dokładnie przeanalizowałem dyfrakcyjne dane wysokorozdzielcze, a następnie dokonałem wnikliwej analizy strukturalnej. W tej części rozprawy prezentuję także obliczeniowe podejście do określenia struktury stanu wzbudzonego w kryształach molekularnym kompleksu cynku posiadającego ligandy, pozwalające na występowanie wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku. Dalej kolejno prezentuję szczegółowy opis prac w poszczególnych częściach rozprawy.

W części pierwszej mojej dysertacji doktorskiej zająłem się analizą statystyczną serii pomiarów wysokorozdzielczych kwasu szczawiowego. Kwas szczawiowy jest związkiem, który, łatwo krystalizując, nadaje się doskonale na wzorzec w pomiarach gęstości elektronowej. W grupie Prof. Krzysztofa Woźniaka wielokrotnie dokonywano

kalibracji dyfraktometru, używając kryształów tego związku w charakterze referencji (również i ja uczestniczyłem w takich pomiarach). Na podstawie uzyskanego zbioru trzynastu pomiarów wysokorozdzielczych kwasu szczawiowego dokonałem analizy statystycznej. Z racji tego, że każdy pomiar jest akceptowalny pod względem przyjętych kryteriów obecnych w literaturze, interesującym było sprawdzenie, jaka jest precyzja wyznaczania parametrów strukturalnych i rozkładu gęstości elektronowej, otrzymanych dzięki zastosowaniu modelu multipolowego Hansena-Coppensa. W tej części pracy prezentuję zatem udokładnienia multipolowe i analizę wielu różnych właściwości otrzymanych na ich podstawie. W wyniku tych analiz wykazałem, że średnie odchylenia gęstości resztkowych mają rozkład normalny, jednakże może nastąpić również kumulacja błędów systematycznych wprowadzanych przez zastosowanie samego modelu multipolowego. Wykazałem także, że błędy wynikające z zaprezentowanych danych statystycznych pozwalają na świadomą analizę geometrii cząsteczek w kryształach i ich drgań termicznych. Z tych badań wyłania się ważny wniosek, mianowicie taki, że statystyczna zmienność parametrów drgań termicznych jest znacznie mniejsza od efektów, które można ewentualnie obserwować w badaniach fotokrystalograficznych. Kolejnym ważnym wnioskiem z analizy statystycznej zbioru kwasów szczawiowych jest to, że spełniony jest warunek lokalnej symetrii atomów. Wynik ten uzasadnia wprowadzanie więzów w udokładnieniach multipolowych.

W tej części rozprawy dokonałem również analizy ładunków zintegrowanych. Przeprowadzone badania wskazują, że należy być bardzo ostrożnym w interpretowaniu wyników związanych z tzw. przepływem ładunku między cząsteczkami w kryształach (błąd jest rzędu obserwowalnego efektu). Ostatnim elementem tej części rozprawy jest analiza właściwości elektrostatycznych cząsteczek w kryształach. Na podstawie analizy stopnia precyzji wyznaczonych wielkości stwierdzam, że do wyników związanych z momentami dipolowymi lub potencjałem elektrostatycznym należy podchodzić z rozwagą i mają one raczej charakter jakościowy. Całość rozważań poparta jest obliczeniami kwantowo-mechanicznymi na różnych poziomach teorii.

Podczas realizacji pracy doktorskiej stworzyłem własne narzędzie obliczeniowe. Efektem tych działań jest program *CLUSTERGEN*, który w początkowej fazie miał służyć głównie do tworzenia klastrów cząsteczek na podstawie danych krystalograficznych, z biegiem czasu okazało się, że przydatne są też inne funkcje, które udało się łatwo w programie zaimplementować. Ostatecznie program może służyć do prostej

manipulacji formatami danych krystalograficznych, jest w stanie automatycznie rozpoznawać fragmenty molekularne, standaryzować wiązania X-H (X = atom niewodorowy), i oczywiście, tworzyć klastry cząsteczek. Ostatnia funkcjonalność tego programu związana jest z możliwością tworzenia plików wejściowych do programów *GAUSSIAN* lub *ADF*, i późniejszych obliczeń metodą QM/MM (ang. quantum mechanics / molecular mechanics).

W drugiej części doktoratu prezentuję teoretyczne i eksperymentalne badania rozkładu gęstości elektronowej w metaloorganicznym kompleksie niklu. Wykazałem, że wyznaczenie takiego rozkładu jest możliwe i stanowi podstawę do dalszej analizy wiązań chemicznych. Dokładnie zbadałem oddziaływanie Ni...Ni z punktu widzenia analizy topologicznej. Okazało się, że stabilność kompleksu wiązania jest z „naprzemianległą” konformacją koncentracji ładunku na atomach niklu. Jest to wynik oddziaływania orbitali *d* i ich przestrzennej anizotropii. Wnioski te zostały potwierdzone za pomocą obliczeń metodą DFT, w której zastosowano podejście tzw. naturalnych orbitali molekularnych. Na podstawie teorii oddziaływanie Ni...Ni jest związane z uwspólnieniem elektronów w obszarze między atomami niklu. Ponadto obecność tego oddziaływania tworzy swoisty „kanał wymiany”, co powoduje, że w układzie nie obserwuje się niesparowanych elektronów.

W części trzeciej rozprawy doktorskiej przechodzę do analizy struktur nowych układów hybrydowych opartych na kwasach aryloborowych. Struktury potasowe soli trifluoroboronowych wykazują w ciele stałym architektury warstwowe. Stwarza to możliwości do ich ciekawych potencjalnych zastosowań poprzez zmianę podstawników w części aromatycznej związku. Zachęcony obiecującymi wstępnymi wynikami przeprowadziłem krystalizację kolejnych nowych układów. W efekcie wyznaczyłem za pomocą rozpraszania rentgenowskiego ich struktury krystaliczne. Warto tutaj wspomnieć, że w celu uzyskania dokładnych i precyzyjnych wyników zastosowałem metodę opartą na bazach pseudoatomów. Wykorzystałem bank UBDB i zrzeszony z nim program LSDB, które pozwoliły na przeniesie teoretycznych parametrów multipolowych na wyznaczone wstępne struktury związków, dzięki czemu możliwe stało się udokładnienie parametrów geometrycznych z asferycznymi czynnikami struktury (a w efekcie uzyskanie „lepszey” geometrii). Typy atomowe, których nie było w UBDB (np. bor) przeliczyłem samodzielnie i dodałem do istniejącego banku. Dopiero na tak wyznaczonych geometriach przeprowadziłem analizę

strukturalną. Zdefiniowałem w tym celu szereg parametrów charakteryzujących tworzoną architekturę kryształu. Analiza strukturalna ujawniła szereg ciekawych zależności związanych z obecnością różnych podstawników w pierścieniach aromatycznych. Z tego rodzą się potencjalne możliwości wykorzystania. W ten sposób można np. sterować naturą oddziaływań pomiędzy warstwami, od oddziaływań dyspersyjnych (C–H... π) do interakcji halogenowych (I...I). Analizę strukturalną wsparłem dużą liczbą obliczeń periodycznych, dzięki którym zbadana została energetyka tworzonych oddziaływań. Analiza ta jest powiązaniem analizy jakościowej (architektura kryształu) i ilościowej (energia oddziaływania). Wyniki tej analizy rzucają nowe światło na możliwe bogactwo i świadome projektowanie układów warstwowych.

W tej samej części dysertacji prezentuję eksperymentalne i teoretyczne badania wysokorozdzielcze jednego z powyżej opisanych kompleksów. Jest to układ modelowy (PhBF₃K), którego kryształy przybierają formę płytek. Poprzez dokładną analizę danych wysokorozdzielczych pokazuję, że jest to układ problematyczny. Stanowi o tym wysoka jonowość układu (anion organiczny i kation nieorganiczny). Mimo pewnej niezgodności wyników z obliczeniami periodycznymi udaje się wyciągnąć interesujące wnioski na temat architektury kryształu. Pokazuję, że możliwość odtworzenia energii oddziaływania warstw w kryształce jest rzędu ok. 1 kcal, co mieści się w granicach błędu przyjętej metody eksperymentalnej. Oddziaływania warstw w kryształce pokazane są również w kontekście morfologii zewnętrznej kryształu.

W kolejnej części rozprawy prezentuję swoje zmagania z kompleksami cynku. Pierwszym badanym układem jest jonowy układ sprotonowanej *para*-acetyloaniliny z anionem ZnCl₄²⁻. Kryształy tego związku hybrydowego nadawały się na badania wysokorozdzielcze. Badania dyfrakcji zostały wykonane w dwóch temperaturach (90 K i 10 K). Początkowo pomiar zrobiony był w 90 K, ale gdy okazało się, że udokładniony model wykazuje znaczne odstępstwa od przewidywanego (niefizyczne parametry na niektórych atomach, błędy systematyczne), w związku z tym podjąłem próbę pomiaru w 10 K w celu wyeliminowania tych trudności. Niestety, efekty objawiające się na mapach resztkowej gęstości, które pierwotnie przypisałem anharmoniczności drgań w kryształce, nie ulegają zmniejszeniu w bardzo niskiej temperaturze. Dodatkowo obecność ok. 12% wody w kryształce sprawiła kolejne trudności w modelowaniu i tak złożonej już struktury jonowej. Stwierdziłem, że modelowanie rozkładu gęstości na atomie cynku na podstawie wysokorozdzielczych

danych nie jest zadowalające. W celu uzyskania precyzyjnych wyników posłużyłem się narzędziami teoretycznymi i wymodelowałem gęstość elektronową anionu ZnCl_4^{2-} , w oparciu o procedury stosowane w banku UBDB. Stwierdziłem, że użycie jonowych czynników rozpraszania dla atomów cynku i chloru daje lepsze wyniki. Tak uzyskane parametry wraz z tymi z oryginalnego UBDB przenieśliem na badany układ i dokonałem udokładnienia geometrii kompleksu. Otrzymane dane geometryczne posłużyły mi jako punkt startowy do wnikliwej analizy strukturalnej. Wykazałem, że związek ten tworzy oddzielne warstwy anionów i kationów. W strukturze związku obecne są też „puste” przestrzenie, w których może lokować się woda. Stwierdziłem obecność ok. 12% cząsteczek wody (przypadających na jeden atom cynku) w tych lukach strukturalnych. Niezwykle interesujące jest to, że aniony w warstwach umieszczone są w taki sposób, iż możliwe są oddziaływania magnetyczne pomiędzy centrami metalicznymi. Oczywiście, takie oddziaływanie nie wystąpi w przypadku cynku, ale stwarza możliwość do projektowania nowych układów (opartych np. na kobaltie), które będą wykazywały efekty magnetyczne.

W tej samej części pracy wybiegam w przyszłość i analizie poddaję także inny kompleksowy związek cynku, w którym stwierdzono, że w stanie wzbudzonym następuje przeniesienie ładunku z jednego ligandu do drugiego. Badania spektroskopowe sugerowały znaczne zmiany strukturalne. W tym celu podjąłem się próby oszacowania geometrii wzbudzonego stanu trypletowego w ciele stałym. Zastosowałem tutaj metodę QM/MM, która obecnie jako jedyna może posłużyć do modelowania nieuporządkowanego dynamicznie kryształu. Metoda ta jako pierwsza uwzględniła wpływ otoczenia innych cząsteczek na optymalizowaną geometrię centralnej molekuly. Zastosowałem program *ADF*, przetestowałem trzy funkcjonały gęstości i stwierdziłem powtarzalność wyników. Pliki wejściowe były stworzone za pomocą programu *CLUSTERGEN*. W efekcie analizy wyników obliczeniowych stwierdziłem, że stan wzbudzony nie wykazuje znacznych zmian strukturalnych, co jednak nie wyklucza tego, że małe przesunięcia atomów siarki nie mogą być zaobserwowane w przyszłości. Wykazałem również, że dla tak labilnego układu geometria stanu wzbudzonego może być bardzo różna w ciele stałym (w którym obecne są „sztywne” cząsteczki otoczenia) i w roztworze.

Podsumowując powyższe, mogę stwierdzić, że moja rozprawa doktorska dostarczyła pełniejszego oglądu na zmienność parametrów w pomiarach

wysokorozdzielczych. Udało mi się wykazać ograniczenia w stosowaniu metody badawczej związane z precyzją i powtarzalnością pomiarów tego samego związku. Posiłkując się danymi strukturalnymi dla różnych kompleksów, wskazuję na ograniczenia metody, które leżą również w samej jej stosowalności dla układów jonowych. Przeprowadzone przeze mnie analizy uzasadniają jednak zastosowanie pomiarów wysokorozdzielczych służących jako źródło wielu ciekawych i ważnych informacji na temat ciała stałego (oddziaływania między warstwami, precyzyjne geometrie, wykrycie małego udziału wody w pustych przestrzeniach itp.). W pracy doktorskiej prezentuję też nowe narzędzia krystalograficzne i ich potencjalne zastosowanie do szacowania geometrii stanów wzbudzonych w kryształach, które mogą być możliwe do zaobserwowania metodami fotokrystalografii.